



TAMPEREEN TEKNILLINEN YLIOPISTO
TAMPERE UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

NIINA MÄKINEN
RAUDAN- JA MANGAANINPOISTO TEKOPOHJAVESILAITOK-
SELLA

Diplomityö

Tarkastaja: yliopisto-opettaja Marja
Palmroth
Tarkastaja ja aihe hyväksytty
1. marraskuuta 2017

TIIVISTELMÄ

NIINA MÄKINEN: Raudan- ja mangaaninpoisto tekopohjavesilaitoksella
Tampereen teknillinen yliopisto
Diplomityö, 73 sivua, 9 liitesivua
Marraskuu 2017
Ympäristö- ja energiatekniikan diplomi-insinöörin tutkinto-ohjelma
Pääaine: Ympäristötekniikka
Tarkastaja: yliopisto-opettaja Marja Palmroth

Avainsanat: tekopohjavesi, rauta, mangaani, ilmastus, pikahiekkasuodatus

Pohjavesivarojen käyttö juomavedenvalmistuksessa on lisääntynyt Suomessa, minkä takia tekopohjaveden muodostaminen on lisääntynyt. Tekopohjavesi on aina luonnollisen ja imeytetyn pohjaveden seos, jolloin sen laatuun vaikuttaa pohjavesiesiintymän geologisen rakenteen ja virtauskuvan lisäksi imeytettävän raakaveden laatu. Suomen pohjavedet ovat tyypillisesti pehmeitä ja happamia. Veden korkeat rauta- ja mangaanipitoisuudet ovat yleinen ongelma hyödynnettäessä pohjavettä raakavesilähteenä. Rautaa ja mangaania poistetaan tyypillisesti hapetuksen ja suodatuksen yhdistelmällä. Ne voidaan hapettaa ilman hapen tai muun voimakkaan hapettimen avulla. Suodatinmateriaalina voi toimia esimerkiksi hiekka, kalkkikivi, antrasiitti, kvartsihiekkä tai glaukoniittihiekka.

Työn kokeellisessa osassa selvitetään Ahveniston tekopohjavesilaitoksen raudan- ja mangaaninpoiston olosuhteiden optimointia. Laitoksen prosessi koostuu ilmastuksen ja pikahiekkasuodatuksen yhdistelmästä, jota edeltää kalkkimaidon syöttö. Laitokselle tulevan raakaveden rautapitoisuus vaihtelee välillä 47–261 µg/l ja mangaanipitoisuus välillä <1–53 µg/l. Laitoksen prosessin toimintaa tutkittiin ottamalla näytteitä tulevasta raakavedestä, ilmastetusta ja suodatetusta vedestä. Prosessi poistaa rautaa (76–96 %), mutta mangaani ei poistu ollenkaan. Olosuhteiden sopivuuden varmistamiseksi vedestä mitattiin pH, redox-potentiaali ja liuennut happi. Pilot-kokeilla selvitettiin ilmastuksen tehokkuuden vaikutusta raudan- ja mangaaninpoistoon. Raudanpoisto heikkeni suodatettavan veden happipitoisuuden kasvettua, mutta pysyi n. 90 %:ssa. Mangaaninpoisto käynnistyi molemmissa suodattimissa ilmastuksen tehostamisen ja mangaaninhapettajabakteerien lisäämisen jälkeen ollen tehokkaampaa hiekkasuodattimessa (vähemmän 74 %) kuin kalkkikivisuodattimessa (vähemmän 69 %). Kalkkikivisuodatuksen etuna on samanaikaisesti tapahtuva pH:n säätö. Huonona puolena kalkkikiven käytössä on tarve lisätä sitä kulumisen takia. Mangaanin poistumismekanismia sekä pilot-suodattimissa että laitoksen suodattimissa selvitettiin hyödyntämällä pyyhkäisyelektronimikroskooppikuvia (SEM) ja energiadiispersiivista alkuaineanalyysointia (EDS). Saatujen tulosten perusteella Ahveniston suodatinhiekan pinnalle oli saostunut raudan lisäksi myös vähän mangaania, mutta mekanismeja ei näiden tulosten perusteella voida todeta varmasti. SEM/EDS:n perusteella Lammin pohjavesilaitoksen suodatinhiekan pinnalla oli saostumia, jotka sisälsivät enemmän mangaania kuin rautaa.

Veden pH, E_h ja happipitoisuus ovat sopivat mangaaninpoistolle. Veden alkaliniteetti ja ammoniumpitoisuus sekä niiden vaikutus tulee selvittää. Mangaaninpoistoa voidaan yrittää tehostaa muuttamalla suodattimet kaksikerrossuodattimiksi (antrasiitti/hiekka) ja/tai lisäämällä suodattimiin mangaaninhapettajabakteereja toimivalta laitokselta. Kaksikerrossuodattimen toiminta ja kloorin vaikutus tulee selvittää pilot-kokeilla.

ABSTRACT

NIINA MÄKINEN: Iron and manganese removal at an artificial groundwater treatment plant

Master of Science Thesis, 73 pages, 9 Appendix pages

November 2017

Master's Degree Programme in Environmental and Energy Engineering

Major: Environmental Engineering

Examiner: University teacher Marja Palmroth

Keywords: artificial groundwater, iron, manganese, aeration, rapid sand filtration

The use of groundwater as a source of potable water has increased in Finland, which has led to the usage of artificial groundwater. Artificial groundwater is always a mixture of natural and infiltrated groundwater when its quality depends on the geological structure and flow characteristics of aquifer and the quality of infiltrated raw water. Groundwater in Finland is typically soft and acidic. Using groundwater as a raw water source, the high iron and manganese content of water is a common problem. Iron and manganese are usually removed by the combination of oxidation and filtration. They can be removed with the help of oxygen or another strong oxidant. The filter medium may be for example sand, limestone, anthracite, quartz sand or glauconite sand.

The experimental part focuses on optimizing the conditions of iron and manganese removal at Ahvenisto's artificial groundwater treatment plant. The plant consists of the combination of aeration and rapid sand filtration following the lime milk addition. The iron content of raw water entering the plant varies between 47–261 µg/l and manganese content between <1–53 µg/l. The operation of the process was investigated by taking samples of entering raw water, aerated water and filtered water. The process removes iron (76–96 %) but manganese is not removed at all. To make sure that conditions are suitable for biological manganese removal pH, redox potential and dissolved oxygen were measured. The effect of the intensification of aeration on iron and manganese removal was examined by using pilot tests. The iron removal declined as the dissolved oxygen content of water was increased but stayed at approx. 90 %. The manganese removal started in both sand and limestone filter after the intensification of aeration and adding of manganese oxidizing bacteria. It was more efficient in the sand filter (removal 74 %) than in the limestone filter (removal 69 %). The advantage of limestone filtration is simultaneously occurring adjustment of pH. The disadvantage is the adding of limestone because of its weathering. The removal mechanism of manganese in both pilot and the filters at the plant was investigated by using scanning electron microscopy (SEM) and energy dispersive spectroscopy (EDS). According to the results of SEM/EDS analysis, there were few manganese precipitates on the surface of filter sand at Ahvenisto's plant but the mechanisms cannot be identified with these results. Based on the results of SEM/EDS, there were precipitates containing more manganese than iron on the surface of Lammi's groundwater plant.

The pH, E_h and oxygen content of water are suitable for manganese removal. The alkalinity and ammonium content of the water and their impact need to be clarified. Manganese removal can be enhanced by changing the filters to double-layer filters (anthracite/sand) and/or adding manganese oxidizing bacteria from a working plant. The function of double-layer filter and the effect of chlorine must be examined by using pilot-tests.

ALKUSANAT

Tämä diplomityö on tehty Hämeenlinnan Seudun Vesi Oy:ssä. Työn aihe syntyi tarpeesta parantaa HS-Veden Ahveniston tekopohjavesilaitoksen prosessin mangaaninpoistoa. Työn ovat rahoittaneet Hämeenlinnan Seudun Vesi Oy, Maa- ja vesitekniikan tuki ry sekä Kansan Sivistysrahasto.

Työtä ei ole tehty yksin, joten nyt on kiitosten aika. Hämeenlinnan Seudun Vesi Oy:n toimitusjohtaja Jukka Meriluoto ja käyttöinsinööri Sanna Heinonen tarjosivat aiheen ja mahdollistivat tämän työn toteuttamisen. Sannalle suuri kiitos myös ideointiavusta ja ohjauksesta työn edetessä. Laitosmiehet Mikko ja Simo ovat auttaneet ja ideoineet kansani pilot-laitteiston parissa. Anne puolestaan luovutti valtakuntansa käyttöni ja antoi hyödyllisiä vinkkejä laboratorioanalyysien suorittamiseksi. Työn tarkastaja yliopisto-opettaja Marja Palmroth on auttanut työn rajaamisessa ja antanut hyviä näkökulmia työn tekemiseen. Mari Honkanen suoritti työssä hyödynnetyt SEM/EDS-analyysit. Allwatec Oy suunnitteli ja vuokrasi käyttöni pilot-laitteiston kokeiden suorittamista varten. Jorma Pääkkönen on ollut tiiviisti mukana työni ohjauksessa ja antanut matkan varrella hyödyllisiä, monien vuosien kokemuksen tuomia vinkkejä. Kiitos kaikille!

Opiskelutaival on ollut pitkä ja ajoittain kuoppainen, mutta myös todella antoisa. Nyt on aika päättää tämä osuus elämästä ja jatkaa eteenpäin kohti uusia haasteita. Lopuksi haluan vielä kiittää ystäviäni, jotka ovat olleet tukena sekä ylä- että alamäissä. Kiitos Antille, joka on jaksanut olla tukena diplomityön aikana ja huolehtinut jaksamisestani työn ulkopuolella. Suurin kiitos kuitenkin kuuluu vanhemmilleni, jotka ovat antaneet minun kulkea omia polkujani ja tukeneet minua koko pitkän koulutaipaleeni ajan mahdollistaen opiskeluni.

Hämeenlinnassa, 22.11.2017

Niina Mäkinen

SISÄLLYSLUETTELO

1.	JOHDANTO	1
2.	TEKOPOHJAVEDEN MUODOSTAMINEN	3
3.	POHJAVEDEN OMINAISUUDET	7
	3.1 Happamuus.....	7
	3.2 Redox-olosuhteet.....	8
	3.3 Rauta ja mangaani	10
4.	POISTOMENETELMÄT	14
	4.1 Ilmastus ja suodatus	17
	4.1.1 Ilmastus	18
	4.1.2 Suodatus	22
	4.1.3 Kalkkikivisuodatus.....	24
	4.2 Biologinen raudan- ja mangaaninpoisto.....	25
5.	AINEISTO JA MENETELMÄT	30
	5.1 Tutkimuskohde: Ahveniston tekopohjavesilaitos	30
	5.2 Laitosmittakaavan tutkimukset	33
	5.3 Pilot-kokeet	35
	5.3.1 Ajotavat ja aikataulu	37
	5.3.2 Näytteidenotto.....	37
	5.4 Laitosmittakaavan ja pilot-kokeiden analyysimenetelmät	38
6.	TULOKSET	40
	6.1 Käyttötarkkailu.....	40
	6.2 Laitosmittakaavan tutkimukset	41
	6.3 Pilot-kokeet	44
	6.3.1 Raakavesi	44
	6.3.2 Olosuhteet	44
	6.3.3 Raudan- ja mangaaninpoisto.....	45
	6.3.4 Suodattimien huuhtelu ja sameus.....	47
	6.4 SEM/EDS.....	48
7.	TULOSTEN TARKASTELU	52
	7.1 Olosuhteet.....	55
	7.2 Suodatinmateriaali.....	58
	7.3 Suodattimien huuhtelu.....	62
	7.4 Veden klooripitoisuus	64
8.	JOHTOPÄÄTÖKSET	66
	LÄHTEET.....	68

LIITE A: ARVIO RAAKAVEDEN RAUTA- JA MANGAANIPITOISUUKSISTA ERI VUOROKAUDEN AIKAINA LASKETTUNA KAIVOJEN K1-K8 PUMPPAUSMÄÄRIEN JA RAUTA- SEKÄ MANGAANIPITOISUUKSIEN AVULLA TOUKOKUUSSA 2017

LIITE B: AHVENISTON LAITOKSEN PROSESSIN KÄYTTÖTARKKAILUTIEDOT VUOSINA 2014-2017

LIITE C: TULEVAN RAAKAVEDEN JA LÄHTEVÄN VEDEN MANGAANIPITOISUUDET SYYS-LOKAKUUSSA 2014. X-AKSELILLA AIKA (h), Y-AKSELILLA PITOISUUS ($\mu\text{g/l}$)

LIITE D: TULEVAN RAAKAVEDEN JA LÄHTEVÄN VEDEN MANGAANIPITOISUUDET VUONNA 2016. X-AKSELILLA AIKA (h), Y-AKSELILLA PITOISUUS ($\mu\text{g/l}$)

LIITE E: PILOT-KOKEIDEN SUODATTIMIEN HUUHTELU

KUVALUETTELO

Kuva 1.	<i>Karbonaattitasapainon ja pH:n yhteys. (Karttunen & Tuhkanen 2009, s.217).</i>	8
Kuva 2.	<i>Raudan olomuodot vedessä. Valkoisella pohjalla ovat saostuneet olomuodot, harmaalla pohjalla liukoiset tai hienojakoiset olomuodot (Muokattu lähteestä Karttunen et al. 2004, s.412).</i>	11
Kuva 3.	<i>E_h:n ja pH:n vaikutus raudan esiintymismuotoihin vedessä (Muokattu lähteestä Crittenden et al. 2012, s.1548).</i>	12
Kuva 4.	<i>E_h:n ja pH:n vaikutus mangaanin esiintymismuotoihin vedessä (Muokattu lähteestä Crittenden et al. 2012, s.1555).</i>	13
Kuva 5.	<i>Hapettuneen raudan määrä happipitoisessa vedessä ajan funktiona eri pH-arvoilla (Karttunen et al. 2004, s.411).</i>	20
Kuva 6.	<i>Rautasakan katalyyttinen vaikutus raudan hapettumisnopeuteen. y-akselilla kolmenarvoisen raudan määrä pH-arvoilla. Katkoviivat osoittavat tulokset ilman autokatalyysin vaikutusta ja ehyet viivat autokatalyysin vaikuttaessa (Karttunen et al. 2004, s.411).</i>	20
Kuva 7.	<i>Kahdenarvoisen mangaanin hapetus hapella ajan funktiona eri pH-arvoilla (muokattu lähteestä Stumm & Morgan 1996).</i>	21
Kuva 8.	<i>E_h-pH-diagrammi raudan ja mangaanin kemiallisesta ja biologisesta hapettumisesta (Muokattu lähteestä Mouchet 1992).</i>	27
Kuva 9.	<i>Biologisen raudan- ja mangaaninpoiston sekä nitrifikaation vaatimat pH- ja E_h sekä niiden välinen hapettumisjärjestys (Muokattu lähteestä Mouchet 1992).</i>	29
Kuva 10.	<i>Ahveniston tekopohjavesilaitoksen prosessikaavio.</i>	31
Kuva 11.	<i>Pilot-koelaitteisto. 1= raakavesi, 2= suodatettu vesi, 3=huuhteluvesi, näytevesi, 4= vedenpinnan säätö.</i>	36
Kuva 12.	<i>Rauta- ja mangaanipitoisuudet eri käsittelyvaiheissa Ahveniston laitoksella. Vasemmalla aamupäivän ja oikealla iltapäivän tilanne ennen huuhteluvälin pidennystä, n=1.</i>	42
Kuva 13.	<i>Rauta- ja mangaanipitoisuudet eri käsittelyvaiheissa Ahveniston laitoksella. Vasemmalla aamupäivän ja oikealla iltapäivän tilanne huuhteluvälin pidennyksen jälkeen, n=1.</i>	43
Kuva 14.	<i>Liunneen hapen määrä mitattuna pilot-kokeiden hiekka- ja kalkkikivisuodattimien päältä vesipatjasta.</i>	44
Kuva 15.	<i>Tulevan ja lähtevän veden a) rautapitoisuus b) mangaanipitoisuus pilot-kokeiden hiekka- ja kalkkikivisuodattimissa.</i>	46
Kuva 16.	<i>a) Raudan b) mangaanin vähenemä pilot-kokeiden hiekka- ja kalkkikivisuodattimissa.</i>	47

<i>Kuva 17.</i>	<i>SEM-kuvat (mittakaava 100 μm) Ahveniston laitoksen hiekasta (ylhäällä vas.), pilot-kokeiden hiekasta (ylhäällä oik.), pilot-kokeiden kalkkikivestä (alhaalla vas.) ja Lammin laitoksen hiekasta (alhaalla oik.). Kuvaaja Mari Honkanen.</i>	<i>49</i>
<i>Kuva 18.</i>	<i>SEM-kuvat tarkemmalla suurennoksella (mittakaava 1 μm) Ahveniston laitoksen suodatinhiekasta (ylhäällä vas.), pilot-kokeiden suodatinhiekasta (ylhäällä oik.), pilot-kokeiden suodattimen kalkkikivestä (alhaalla vas.) ja Lammin laitoksen suodatinhiekasta (alhaalla oik.). Kuvaaja Mari Honkanen.</i>	<i>50</i>
<i>Kuva 19.</i>	<i>SEM-kuva (mittakaava 1 μm) pilot-kokeiden hiekkasuodattimen toisen rakeen pinnasta. Kuvaaja Mari Honkanen.</i>	<i>51</i>
<i>Kuva 20.</i>	<i>a) Ahveniston laitoksen ilmastetun veden pH ja E_h molemmissa linjoissa aamu- ja iltapäivällä. b) Ilmastetun veden pH ja E_h pilot-kokeiden hiekka- ja kalkkikivisuodattimien päällä olleesta vesipatjasta mitattuna (Muokattu lähteestä Mouchet 1992).</i>	<i>56</i>

LYHENTEET JA MERKINNÄT

EDS	energy dispersive spectroscopy, energiadiispersiivinen alkuaineanalyysaattori
GAC	granular activated carbon, rakeinen aktiivihiili
SEM	scanning electron microscope, pyyhkäisyelektronimikroskooppi
A	pinta-ala [m^2]
A_{ox}	hapetusaktiivisuus
A_{red}	pelkistysaktiivisuus
c_{Fe}	veden rautapitoisuus [$\mu\text{g/l}$]
$c_{\text{x,i}}$	rauta- tai mangaanipitoisuus kaivossa [$\mu\text{g/l}$]
E_{h}	elektrodien tasapainopotentiaali [mV]
E_{h}^0	elektrodien tasapainopotentiaali standardiolosuhteissa [mV]
E_{Hg}	elohopeaelektrodin potentiaali [V]
F	Faradayn vakio [C/mol]
k	nopeusvakio
k_0	nopeusvakio
R	kaasuvakio [J/mol·K]
rH	redox-potentiaali [V]
t	aika [h]
T	lämpötila [K]
Q	virtaama [m^3/h]
Q_{i}	kaivolta pumpattu virtaama [m^3/h]
Q_{mit}	mitoitusvesimäärä [m^3/h]
Q_{tot}	kokonaisvirtaama [m^3/h]

1. JOHDANTO

Sosiaali- ja terveysministeriön asetuksessa talousveden laatuvaatimuksista ja valvontatutkimuksista on määritetty raudan ja mangaanin pitoisuuksille tavoitearvot. Raudan tavoitepitoisuus juomavedessä on alle 200 µg/l, kun taas mangaanin tavoitepitoisuus on alle 50 µg/l (Talousvesiasetus 2017). Raudalla ei todistetusti ole terveydellisiä haittavaikutuksia. Mangaani puolestaan on neurotoksinen metalli. Uusimpien tutkimustulosten mukaan se saattaa olla haitallinen erityisesti lapsille. Mangaanilla on mahdollisesti vaikutusta lasten oppimis- ja käyttäytymishäiriöihin, kun juomaveden pitoisuus on suurempi kuin 100 µg/l. Suuremmat pitoisuudet saattavat aiheuttaa terveyshaittaa myös aikuisille. (Talousvesiasetuksen soveltamisohje) Raudan ja mangaanin aiheuttamat haitat liittyvät pääsääntöisesti veden käytettävyyteen ja esteettisyyteen. Käyttöhaittoina voidaan pitää veden sameuden lisääntymistä ja vesikalusteiden sekä pyykin ja astioiden värjäytymistä. (Karttunen *et al.* 2004, s.347; Crittenden *et al.* 2012, s.1547) Raudan ja mangaanin saostuminen verkostossa saattaa aiheuttaa metalliputkien ja laitteiden korroosiota. Desinfiointin tehokkuus voi heikentyä sameuden kasvaessa, sillä sameuden kasvu voi johtua lisääntyneistä rauta- ja mangaanisakoista, jotka reagoivat desinfiointikemikaalien kanssa verkostossa. (Karttunen *et al.* 2004, s.347) Pohjavesissä on usein liikaa rautaa (3,0–4,0 mg/l, joskus jopa 10 mg/l) ja mangaania (0,1–1,0 mg/l.) verrattuna laatuvaatimuksiin, minkä takia näiden aineiden poistaminen vedestä on yleinen pohjaveden käsittelyyn liittyvä yksikköprosessi (Stumm & Morgan 1996; Ellis *et al.* 2000; Karttunen *et al.* 2004, s.410; Crittenden *et al.* 2012, s.1555).

Pohjavesivarojen käyttö vedenhankinnassa on lisääntynyt Suomessa, mikä on johtanut pohjaveden määrän keinotekoiseen lisäämiseen eli tekopohjaveden muodostamiseen (Kivimäki 1992, s.10). Tekopohjaveden muodostamisen tavoitteena on lisätä pohjavesiesiintymän antoisuutta ja tuottaa tasalaatuista vettä, joka on ominaisuuksiltaan lähes luonnollisen pohjaveden kaltaista (Isomäki *et al.* 2007). Suomen ensimmäiset tekopohjavesilaitokset on rakennettu 1970-luvulla (Kivimäki 1992). Suomessa oli vuonna 2007 25 tekopohjavettä hyödyntävää laitosta. Tilastotietojen mukaan n. 48 % Suomessa valmistetusta vedestä oli luonnollista pohjavettä, n. 12 % tekopohjavettä ja loput n. 40 % pintavettä. (Isomäki *et al.* 2007) Tekopohjavettä on muodostettu Englannissa, Ranskassa, Saksassa, Skotlannissa, Ruotsissa ja Yhdysvalloissa jo 1800-luvulla. Nykyään sitä valmistetaan vaihtelevissa määrissä myös useassa muussa Euroopan maassa, kuten Tšekissä ja Hollannissa. (Kivimäki 1996) Tekopohjavettä voidaan hyödyntää myös kehitysmaissa johtuen sen edullisesta hinnasta ja pintavettä paremmasta laadusta (Hofkes & Visscher 1986).

HS-Veden Ahveniston tekopohjavesilaitos ottaa raakavetensä kahdeksasta siiviläputkikaivosta. Laitos saneerattiin vuonna 2014, mikä mahdollistaa hyväntuottoisten, mutta

enemmän rautaa ja mangaania sisältävien, kaivojen hyödyntämisen. Nykyistä pikahiekkasuodatusta edeltää kalkkimaidon syöttö ja kaksi erillistä ilmastustornia, joihin vesi jaetaan tasaisesti. Mangaani ei poistu tarpeeksi tehokkaasti, ja ajoittain pitoisuudet saattavat jopa nousta suodatuksessa.

Tämän työn tavoitteena on selvittää suodatettavassa vedessä vallitsevien olosuhteiden vaikutus raudan- ja mangaaninpoistoon. Mangaaninpoiston tehostamista pyritään selvittämään pilot- ja laitosmittakaavan kokeilla. Tavoitteena on löytää sopiva ajotapa ja/tai prosessimuutos. Lisäksi tullaan selvittämään, onko mangaaninpoisto kemiallista vai biologista vertaamalla vallitsevia olosuhteita mangaaninpoiston kemiallisiin ja mikrobiologisiin toimintavaatimuksiin sekä hyödyntämällä pyyhkäisyelektronimikroskooppia (SEM) ja energiadiispersiivista alkuaineanalyyttoria (EDS) sakkujen koostumuksen tutkimiseksi. Työssä selvitetään myös raakaveden rauta- ja mangaanipitoisuuksien vuorokauden sisäinen vaihtelu, ja sen vaikutus käsitellyn veden laatuun.

Toisessa luvussa käsitellään tekopohjaveden muodostamista. *Pohjaveden ominaisuudet* -luvussa käsitellään raudan- ja mangaaninpoistoon vaikuttavia pohjaveden ominaisuuksia. Neljännessä luvussa esitellään raudan- ja mangaaninpoistoon sopivia menetelmiä sekä perehdytään tarkemmin raudan ja mangaanin kemialliseen sekä biologiseen poistoon. *Aineisto ja menetelmät* -luvussa kuvataan nykyinen Ahveniston tekopohjavesilaitoksen prosessi, pilot-kokeiden toteutus ajotapoineen ja variaatioineen sekä laitosmittakaavan kokeiden toteutus. Kokeissa saadut tulokset esitellään kuudennessa luvussa ja niitä käsitellään sekä verrataan muihin tutkimuksiin ja talousveden laatutavoitteisiin seitsemännessä luvussa. Viimeisessä luvussa esitetään tehdyt johtopäätökset.

2. TEKOPOHJAVEDEN MUODOSTAMINEN

Suomessa muodostuvan pohjaveden määrään vaikuttaa ensisijaisesti sade- ja sulamisvesien määrä. Noin puolet sateesta imeytyy maaperään ja vain pienestä osasta muodostuu pohjavettä. Veden imeytymiseen vaikuttaa maa- ja kallioperän vedenjohtavuus, sateen määrä ja kesto, maaston muoto ja kaltevuus, maanpinnan laatu (luonnontilainen vai ihmisen muokkaama), kasvillisuus, päällystäminen sekä viemärointi. Pohjavesialueen antoisuus ei aina ole riittävän suuri vedenottoa varten. Tällöin voidaan alueen esiintymään imeyttää lisää vettä. Tätä kutsutaan tekopohjaveden muodostamiseksi. Akviferin antoisuutta voidaan lisätä tekopohjavettä muodostamalla jopa 2–10-kertaiseksi. Tekopohjaveden imeytyksellä voidaan sekä lisätä pohjavesiesiintymän antoisuutta että puhdistaa pintavettä. (Korkka-Niemi & Salonen 1996, s.134)

Tekopohjaveden muodostus voidaan jakaa suoriin ja epäsuoriin menetelmiin. Suorassa menetelmässä pintavesi johdetaan pohjavesialueelle, jossa se imeytetään pohjavedeksi. (Korkka-Niemi & Salonen 1996, s.135; Boulware 2013) Suorat menetelmät jaetaan pintaimetyksen menetelmiin, joita ovat sadetus, allasimeytys, ojaimeytys, rinneimeytys ja uomaimetyks, sekä syväimeytyksen menetelmiin, joita ovat kuiluimeytys, kuoppaimetyks, kaivoimeytys ja monitoimikaivoimeytys (Korkka-Niemi & Salonen 1996, s.135; Michael *et al.* 2008). Suomessa yleisin käytetty pintaimetyksen menetelmä on allasimeytys (Korkka-Niemi & Salonen 1996, s.135), joka on myös maailmalla yleisesti käytetty menetelmä johtuen sen edullisista rakennus- ja käyttökustannuksista. Allasimeytyksen etuna on mahdollisuus säätää hydraulista painetta siten, että suodatusnopeutta voidaan kasvattaa. (Fetter 2001, s.459) Imeytysaltaat sijoitetaan hyvin vettä läpäisevään maaperään, mahdollisimman korkealla luonnollisen pohjavedenpinnan yläpuolelle, jotta imeytettävä vesi ehtii puhdistua ennen pohjaveteen sekoittumista. Tärkein tekijä allasimeytyksessä on tulevan veden ilmastaminen, joka voidaan suorittaa esimerkiksi kaskadi-ilmastuksella tai pumpaamalla vesi korkealle sijoitetun putken kautta. (Kivimäki 1992, s.15)

Muita suosittuja menetelmiä ovat sadetus ja kuoppaimetyks. Sadetuksessa raakavesi johdetaan lähes luonnontilaisen harjun laelle rei'itettyyn muoviputkeen, josta vesi joko valuu rinteeseen tai sadettuu kapeina suihkuina. Sadetus on halpa menetelmä eikä vaadi erityisiä huoltotoimenpiteitä, mutta tekopohjaveden muodostamisessa se ei ole yhtä tehokas menetelmä kuin allasimeytys. (Korkka-Niemi & Salonen 1996, s.135) Kun pohjavedenpinnan yläpuoliset maakerrokset ovat huonosti vettä läpäiseviä, pohjavettä muodostetaan syväimeytyksen menetelmillä (Korkka-Niemi & Salonen 1996, s.135; Michael *et al.* 2008), joihin kuuluu esimerkiksi kuoppaimetyks ja kaivoimeytys. Kuoppaimetykseksi kutsutaan menetelmää, jossa raakavesi johdetaan lähelle pohjavedenpintaa maahan kaivetuilla kuo-

pilla ja imeytetään siitä pohjaveteen. (Korkka-Niemi & Salonen 1996, s.135) Kaivoimeytys voidaan puolestaan toteuttaa käyttämällä joko putki- tai kuilukaivoa pintaveden imeytykseen (Karttunen *et al.* 2004, s.292).

Epäsuorassa menetelmässä vedenottoaivot sijoitetaan lähelle pintavesistöä, jolloin vedenoton lisäys kaivoista alentaa pohjaveden pintaa. Alentunut pohjaveden pinta aiheuttaa pintaveden imeytymisen maaperään. Menetelmää kutsutaan rantaimetykseksi. (Korkka-Niemi & Salonen 1996, s.135) Rantaimetyksen ongelmana allasimeytykseen verrattuna on vesistön pohjan liettyminen vettä huonosti läpäiseväksi ja maakerrosten hapettamisvaikeudet. Runsaasti rantaimetytettyä tekopohjavettä hyödynnettäessä on vesistön hapettamisvaikeuksien takia havaittu veden rautapitoisuuden nousua. (Karttunen *et al.* 2004, s.290)

Tekopohjavettä imeytettäessä pystysuoran suodattumismatkan tulisi olla vähintään 10 m, minkä takia tekopohjavesilaitoksia on rakennettu lähinnä pitkittäisharjuille ja muutama Salpausselkien alueelle (Korkka-Niemi & Salonen 1996, s.134). Imeytysveden viipymä kuvaa aikaa, joka kuluu veden suotautumiseen imeytysaltaasta tai pintavesistä pohjavesivyöhykkeeseen ja edelleen vedenottokaivoihin (Karttunen *et al.* 2004, s.220). Viipymän tulisi olla 30–60 d riittävän vedenpuhdistumisen varmistamiseksi (Korkka-Niemi & Salonen 1996, s.136). Veden puhdistuminen tapahtuu fysikaalisten, kemiallisten ja biologisten prosessien avulla. Vettä puhdistavia fysikaalisia tapahtumia ovat mekaaninen puhdistuminen, laskeutus ja adsorptio. (Karttunen *et al.* 2004, s.219) Raakaveden kiintoaines laskeutuu imeytysaltaiden pohjalle tai suodattuu maaperään. Imeytysaltaiden pohjalla kasvaa orgaanista ainesta hyödyntävää mikrobikasvustoa. (Mälkki 1999, s.138) Maaperässä olevien mikro-organismien ansiosta orgaaninen aines hajoaa mineraalien ainesosiksi ja epäorgaaninen aines muuttuu liukenemattomiksi yhdisteiksi. Imeytettävän veden sisältämät bakteerit sitoutuvat maahan siivilöitymällä hiukkasten väliin, sedimentoitumalla maan huokosiin tai adsorboitumalla hiukkasten pinnalle. Virukset puolestaan sitoutuvat maaperään pääsääntöisesti adsorptiolla. Haitalliset hivenaineet ja orgaaniset yhdisteet pidättymiseen liittyviä puhdistusprosesseja ovat muun muassa saostuminen, ioninvaihto ja sorptio. (Kivimäki 1992, s.30) Tärkeimmät tekopohjaveden muodostamisen kemialliset prosessit liittyvät typen, raudan, mangaanin ja rikin reaktioihin. Niiden tapahtuminen riippuu veden happipitoisuudesta ja aineiden hapetus-pelkistyspotentiaalista. Veden happipitoisuuden ja samalla hapetus-pelkistyspotentiaalilin laskiessa rauta ja mangaani pelkistyvät sekä liukenevat mineraaleista veteen. Nitraatti pelkistyy happipitoisuuden laskiessa alle 0,5 mg/l. Sulfaatti pelkistyy rikkivedyksi hapen loputtua täysin. (Karttunen *et al.* 2004, s.219)

Yleisin tekopohjaveden muodostamista rajoittava tekijä on keinotekoisien suodatinhiekkakerrosten tai luonnontilaisten maaperäkerrosten tukkeutuminen, joka johtuu imeytettävän veden mukana kulkevien hienorakeisen maa-aineksen ja kolloidien kasaantumisesta ja irtoamisesta, mikro-organismien kasvusta, imeytysveden sekä pohjaveden ja/tai maa-

perän aineksen välisistä kemiallisista saostumis-liukenemisreaktioista, imeytysveden mukana kulkeutuvasta vedestä, kaasujen muodostumisesta sekä suodatinhiekk- tai maaperäkerroksen tiivistymisestä. Tukkeutumista voidaan vähentää imeytysten etukäteissuunnittelulla ja riittävällä suodatinhiekkakerroksen paksuudella. Tukkeumia voidaan poistaa esimerkiksi imeytyksen keskeyttämisellä, altaiden ajoittaisella kuivattamisella ja altistamisella tuulelle, kuorimisella sekä huuhtelemisella. (Mays 1999; Illmer & Kivimäki 2003; Sharma & Amy 2011) Imeytysaltaita rakennetaan useita, jotta tukkeutuminen ja puhdistus eivät kokonaan keskeytä imeytystä (Kivimäki 1992, s.15). Myös kaivoimeytyksen ongelmana on maaperän tukkeutuminen imeytyskaivon ympärillä (Bouwer 1996) johtuen kiintoaineen kerääntymisestä ja bakteerikasvuston keskittymisestä lähelle kaivoa. Tukkeutumisen välttämiseksi imeytettävä vesi voidaan käsitellä suspendoituneen aineksen ja haitallisten bakteerien poistamiseksi. (Michael *et al.* 2008)

Tekopohjaveden muodostaminen asettaa vaatimuksia pohjavesialueelle. Muodostumisalueen koon ja vedenläpäisevyysominaisuuksien tulee olla riittävän suuret. Imeyttämisestä aiheutuvat pohjaveden pinnan vaihtelut eivät saa aiheuttaa haittaa ympäristössä. Saatavissa tulee olla riittävä määrä tarpeeksi hyvälaatuisia raakavettä (Korkka-Niemi & Salonen 1996, s.135), sillä tekopohjavesilaitokselle tulevan veden laatu on riippuvainen imeytettävän raakaveden laadusta (Kivimäki 1992, s.20). Suomessa ei kuitenkaan ole asetettu virallisia laatuvaatimuksia imeytettävälle raakavedelle (Korkka-Niemi & Salonen 1996, s.135), mutta raakavesilähdettä valittaessa on hyvä tietää vesistön valuma-alueen laajuus ja sen maankäyttömuodot, vesistön syvyys-suhteet, muut vesistöjen käyttäjät sekä mahdolliset vesistöä koskevat yleissuunnitelmat (Kivimäki 1992, s.20). Iiholan (1975) mukaan raakavesilähdettä valittaessa tulee ottaa huomioon veden fysikaaliset, kemialliset ja biologiset laatuominaisuudet. Fysikaalisilla laatuominaisuuksilla tarkoitetaan tässä veden kiintoainepitoisuutta, sameutta, väriä, orgaanisten ja epäorgaanisten partikkelien määrää, hajua, makua sekä lämpötilaa. Kemiallisista ominaisuuksista tulee ottaa huomioon, että kaliumpermanganaattiluku on suositusvälillä 20–40 mg/l (Korkka-Niemi & Salonen 1996, s.136)), hapen kyllästysaste on riittävän suuri, hiilidioksidin määrä on pieni, rauta- ja mangaanipitoisuudet ovat matalat, typpiyhdisteitä on vähän, fosfaattien ja sulfaattien määrä on pieni, kloridipitoisuus on matala, pH on riittävän korkea, alkaliniteetti on riittävän suuri ja että fenoliyhdisteiden sekä raskasmetallien määrä on pieni. Tärkeimpiä biologisia laatuominaisuuksia ovat biomassan määrä, perustuotantokyky ja bakteerien määrä. (katso Kivimäki 1992, s.20)

Tekopohjavesi on aina luonnollisen pohjaveden ja imeytetyn pintaveden seos. Sen laatu on osittain riippuvainen imeytettävän veden laadusta. Suomessa tekopohjaveden muodostamisen päätavoitteena on vähentää imeytettävän pintaveden luonnollisen orgaanisen aineksen määrää. Luonnollinen orgaaninen aines ei ole terveydelle haitallista, mutta se voi heikentää veden laatua esimerkiksi reagoiden desinfiointissa käytettyjen klooriyhdisteiden kanssa. (Miettinen & Illmer 2003) Imeytettävästä vedestä ei maaperän eri vyöhyk-

keissä poistu juurikaan epäorgaanista ainesta. Maaperästä saattaa enemmän liueta epäorgaanisia aineita tekopohjaveteen. Tekopohjaveden pH-arvo riippuu siihen liuenneista aineista. Tekopohjaveden typpiyhdisteet ovat suurimmaksi osaksi peräisin imeytettävästä pintavedestä, mutta niitä voi tulla veteen myös maaperän pintakerroksesta. Imeytettävät vedet sisältävät kuitenkin melko vähän typen eri yhdisteitä. Pintaveden kemialliseen käsitelyyn verrattuna tekopohjaveden muodostamisen etuna on korroosiota lisäävien sulfaatin ja kloridin vähäinen määrä käsitellyssä vedessä. (Pääkkönen 2003)

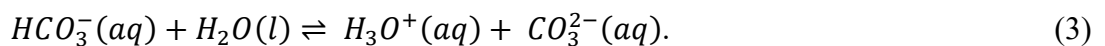
3. POHJAVEDEN OMINAISUUDET

Suomen pohjavesille on tyypillistä, että ne ovat pehmeitä ja happamia. Pohjaveden laatu on pääsääntöisesti riippuvainen esiintymän geologisesta rakenteesta ja virtauskuvasta. Pohjaveden laatuun vaikuttavia tekijöitä muodostuman rakenteen ohella ovat maa-aineksen raekoko ja mineraalikoostumus. Lisäksi merkittäviä tekijöitä ovat maan humus- ja savipitoisuus. Pohjaveden laatu on riippuvainen myös vallitsevasta ilmastosta ja ihmisen toiminnasta. (Sallanko 2003) Pohjaveden laatuun vaikuttaa veden kemialliset reaktiot ja sen viipymä maan alla. Mitä pidempään pohjavesi viipyy maa- ja kallioperässä, sitä enemmän siihen tavallisesti liukenee erilaisia aineita. (Korkka-Niemi & Salonen 1996, s.65) Pohjavesi on yleensä laadultaan parempaa kuin pintavesi, sillä se on maakerrosten alla suojassa pilaantumiselta.

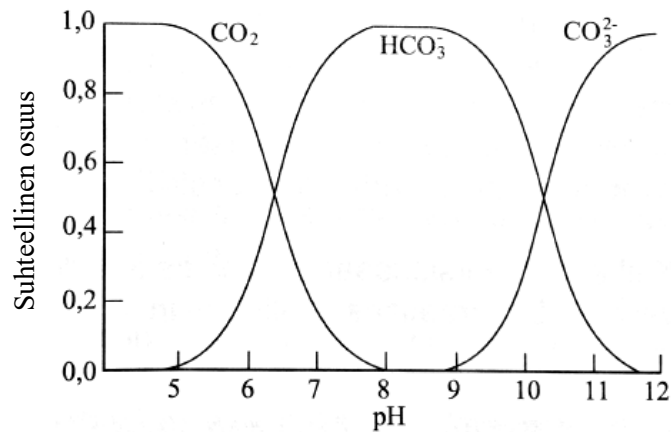
Tässä luvussa käsitellään raudan ja mangaanin esiintymistä pohjavesissä sekä niiden poistoon vaikuttavia pohjaveden ominaisuuksia, joita ovat happamuus, alkaliniteetti ja vallitsevat hapetus-pelkistys- eli redox-olosuhteet.

3.1 Happamuus

Suomen pohjavesien pH on keskimäärin 6,5 riippuen viipymästä maaperässä. (Korkka-Niemi & Salonen 1996, s.80) Pohjaveteen muodostuu hiilidioksidia maassa olevan orgaanisen aineksen hajotessa mikrobitoiminnan vaikutuksesta. Veden pH laskee, kun siihen liuennut hiilidioksidi (CO_2) reagoi veden kanssa muuttuen hiilihapoksi (H_2CO_3). Hiilihappo protolysoituu vedessä muodostaen oksonium- (H_3O^+) ja vetykarbonaatti-ioneja (HCO_3^-). Kyseiset reaktiot on esitetty reaktioyhtälöinä (1-3).



Edellä esitetyt reaktiot kuvaavat veden karbonaattitasapainoa eli vapaan ja sidotun hiilidioksidin määrää vedessä. Sidottu hiilidioksidi on vetykarbonaatin ja karbonaatin yhteenlaskettu määrä. (Fetter 2001, s.356) Kuvassa 1 on kuvattu pH:n ja karbonaattitasapainon välistä yhteyttä. Suhteellisten osuuksien määrää kuvataan y-akselilla ja veden pH-arvo on esitetty x-akselilla. Kuvan 1 perusteella veden pH-arvoa voidaan säädellä muuttamalla hiilidioksidin, vetykarbonaatin ja karbonaatin suhteellisia osuuksia vedessä. Kasvava hiilidioksidin määrä laskee veden pH-arvoa, mutta pH:ta saadaan nostettua kasvattamalla veden vetykarbonaatti- ja karbonaattipitoisuutta.



Kuva 1. Karbonaattitasapainon ja pH:n yhteys. (Karttunen & Tuhkanen 2009, s.217).

Veden pH-arvo on myös riippuvainen sen alkaliniteetista. Alkaliniteetti kuvaa veden puskurikykyä eli sen kykyä vastustaa pH-muutoksia. Alkaliniteetti aiheutuu veden sisältämisestä vetykarbonaateista (HCO₃⁻), karbonaateista (CO₃²⁻) ja hydroksideista (OH⁻) (Karttunen & Tuhkanen 2009, s.215). Suomen pohjavesille on tyypillisesti heikko puskurikyky johtuen niiden matalasta alkaliniteetista (n. 1,00 mmol/l). (Korkka-Niemi & Salonen 1996, s.81; Karttunen & Tuhkanen 2009, s.215) Suomessa alkaliniteetti on pääsääntöisesti riippuvainen veden sisältämän vetykarbonaatin määrästä. Vedellä on sitä parempi puskurikyky, mitä enemmän se sisältää vetykarbonaatteja. Veden alkaliniteetin ollessa pieni veden hiilidioksidipitoisuuden muutokset vaikuttavat selkeästi sen pH-arvoon. (Korkka-Niemi & Salonen 1996, s.81)

Pohjaveden pH-arvo tulee nostaa tasolle 7,0–8,8 veden aiheuttaman korroosion ehkäisemiseksi (Talousvesiasetuksen soveltamisohje). Veden pH:n nostaminen vaikuttaa myös edistävästi raudan- ja mangaaninpoistoon. Happamuutta voidaan säätää joko alkalointikemikaalien tai alkaloivien massojen avulla. (Rontu 1992)

3.2 Redox-olosuhteet

Hapetus-pelkistysreaktiot eli redox-reaktiot kuvaavat elektronien siirtoa atomien, molekyylien tai ionien välillä. Redox-potentiaali kuvaa vedessä olevien aineiden taipumusta luovuttaa tai vastaanottaa elektroneja. (Copeland & Darren 2014) Redox-potentiaalin arvo on positiivinen veden ollessa hapettavaa ja negatiivinen sen ollessa pelkistävää (Fetter 2001, s.363). Tärkeitä hapetus-pelkistyspareja juomavedessä ovat rauta Fe(II)-Fe(III), mangaani Mn(II)-Mn(IV), arseeni As(III)-As(V) ja lyijy Pb(II)-Pb(IV). Luontaisesti vesissä esiintyviä pelkistimiä ovat kahdenarvoiset rauta ja mangaani, kun taas luonnollinen hapetin vesissä on happi. Juomaveden redox-potentiaalia voidaan hallita elektronidonorien- ja akseptorien, kuten raudan, kloorin ja hapen, läsnäololla. Koska hapetus-pelkistysreaktiot kuvaavat kemiallisia ja biologisia systeemejä, ne ovat erityisen olennai-

nen osa juomaveden käsittelyä. Redox-potentiaalin avulla voidaan arvioida veden korrosio-ominaisuuksia ja olosuhteiden sopivuutta raudan- sekä mangaaninpoistoon. (Copeland & Darren 2014)

Nesteessä olevien aineiden välillä olevaa tasapainoa kuvataan Nernstin yhtälöllä:

$$E_h = E_h^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{A_{ox}}{A_{red}}, \quad (4)$$

jossa E_h on elektrodien tasapainopotentiaali [mV], E_h^0 elektrodien tasapainopotentiaali standardiolosuhteissa [mV], R kaasuvakio [J/mol·K], T absoluuttinen lämpötila [K], F Faradayn vakio [C/mol], n prosessiin osallistuvien elektronien määrä, A_{ox} hapetusaktiivisuus ja A_{red} pelkistysaktiivisuus. (Karttunen *et al.* 2004, s.151; Copeland & Darren 2014)

Redox-potentiaalin kaava saadaan johdettua Nernstin yhtälöstä muotoon

$$rH = \frac{E_h}{0,02} + 2pH = \frac{A_{\mp} E_{Hg}}{0,029} + 2pH, \quad (5)$$

jossa rH on redox-potentiaali [V], E_h on vetyelektrodin potentiaali [V] ja E_{Hg} elohopeaelektrodin potentiaali [V] (Karttunen *et al.* 2004, s.151).

Veden laatuparametrit, kuten pH ja lämpötila, vaikuttavat hapettimen redox-potentiaaliin. E_h -pH-diagrammeja voidaan käyttää työkaluna vedessä olevien aineiden hapetusasteen määrittämiseksi (Hem 1963, s.A4; Crittenden *et al.* 2012, s.482; Copeland & Darren 2014) ja vedessä tapahtuvia happo-emäs-, kompleksinmuodostus- ja saostusreaktioiden kuvaamiseksi (Crittenden *et al.* 2012, s.482). Nämä diagrammit eivät ota huomioon reaktioiden kineettisiä rajoituksia (Copeland & Darren 2014), mikä tulee ottaa huomioon niitä tulkittaessa. Diagrammeja käytettäessä tulee huomioida, että ne on esitetty lämpötilassa 25 °C eivätkä ne siten päde suoraan muille lämpötiloille. Eri lämpötilasta johtuva virhe ei kuitenkaan ole merkittävän suuri (Hem 1963, s.A4), joten diagrammeja voidaan käyttää suuntaa antavina muissakin lämpötiloissa. Lisäksi kuvaajissa oletetaan, että vedessä ei ole häiritseviä kelaatinmuodostajia (Tremblay 1997).

Korkea redox-potentiaali johtuu yleensä suoraan veteen liuenneesta hapesta (Fetter 2001, s.365). Copeland ja Darren (2014) tutkivat liuenneen hapen vaikutusta tasapainopotentiaaliin (E_h) karbonaattipuskuroidussa deionisoidussa vedessä. Kokeet suoritettiin 23 °C lämpötilassa. Taulukossa 1 on esitetty Copelandin ja Darrenin (2014) saamat tulokset.

Taulukko 1. *pH:n vaikutus liuenneen hapen tasapainopotentiaaliin (Muokattu lähteestä Copeland & Darren 2014).*

pH	Liuennut happi (mg/l)	E_h (mV)
7	8,0	582
8	7,8	552
9	8,1	508

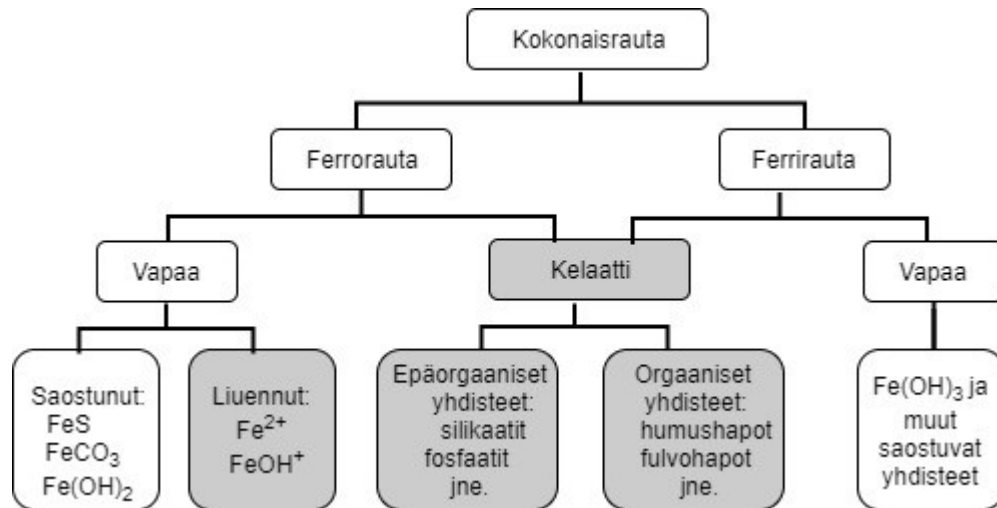
E_h laskettiin mitatun redox-potentiaalin avulla. Tasapainopotentiaali oli 421 mV, kun vedessä oli liuennutta happea 0,5 mg/l ja veden pH oli 7,0. Veden happipitoisuutta lisättiin saturaatiopisteen saavuttamiseksi. Kun happipitoisuus vedessä saavutti saturaatiopisteen, n. 8,0 mg/l, potentiaali oli 582 mV. Saturaatiopisteen saavuttamisen jälkeen he tutkivat pH:n vaikutusta liuenneen hapen tasapainopotentiaaliin. Taulukosta 1 nähdään, että pH:n nousu heikentää liuenneen hapen voimakkuutta hapettimena. (Copeland & Darren 2014)

Hatva (1989) selvitti tutkimuksissaan eri suomalaisten akviferien vedenlaatua. Tutkittujen pohjavesien E_h vaihteli pääsääntöisesti välillä $\pm 0-700$ mV, kun pH oli välillä 5,5–7,0. Pohjaveteen liuenneen hapen pitoisuus vaihteli eri akvifereissa 0,0–0,5 mg/l:sta 7,8 mg/l:an (Hatva 1989).

3.3 Rauta ja mangaani

Raudan kierto maaperässä on monimutkainen geo- ja biokemiasta riippuva prosessi. Siihen vaikuttavat muun muassa hiilidioksidipitoisuus sekä epäorgaaniset ja orgaaniset kompleksiyhdisteitä muodostavat aineet. Raudan esiintymismuoto vedessä on voimakkaasti riippuvainen vallitsevista hapetus-pelkistysolosuhteista ja pH:sta. (Sallanko & Lakso 2001)

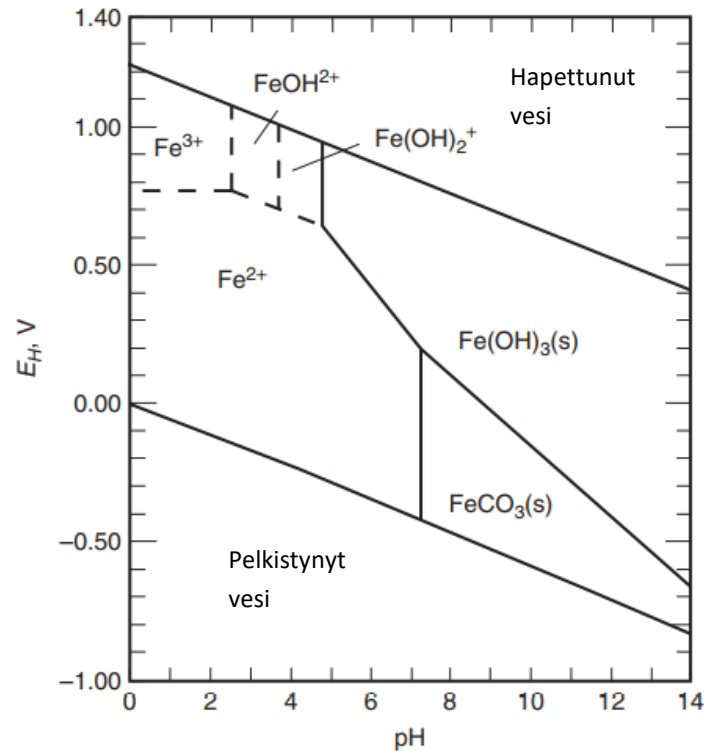
Rauta esiintyy pohjavesissä sekä kahdenarvoisena ferrorautana (Fe^{2+}) että kolmenarvoisena ferrirautana (Fe^{3+}). Kahdenarvoinen ferrorauta on liuenneessa muodossa, kun taas kolmenarvoinen ferrirauta on yleensä saostuneena. Kuvassa 2 on esitetty raudan esiintymismuodot vedessä. Kuvassa valkoisella pohjalla olevat raudan saostuneet muodot jäävät suodattimeen, kun taas harmaalla pohjalla esitetyt yhdisteet eivät poistu suodattimella johtuen niiden liukoisuudesta tai hienojakoisuudesta. Ferrorauta esiintyy pääsääntöisesti veteen liuenneena vetykarbonaattina ($Fe(HCO_3)_2$) (Sallanko & Lakso 2001). Kahdenarvoista ferrorautaa esiintyy myös rauta(II)karbonaattina ($FeCO_3$) (Montgomery 1985, s.338). Ferrirauta on liukoinen vain pH:n ollessa alle 3. Sen yleisin muoto luonnonvesissä on kolloidinen ferrihydroksidi ($Fe(OH)_3$) (Sallanko & Lakso 2001), joka on yleensä kiinteässä olomuodossa (Montgomery 1985, s.338). Ferrihydroksidin liukoisia muotoja ovat $Fe(OH)_2^-$, FeO^+ , $FeOH^{2+}$ ja Fe^{3+} . Ferrirauta voi muodostaa liukoisia kompleksiyhdisteitä epäorgaanisten ligandien kanssa. Näitä ligandeja ovat hydroksidi-, sulfaatti-, kloridi-, fluoridi- ja nitraatti-ionit. (Hem 1989, s.77) Ferrirauta voi muodostaa kompleksi yhdisteitä myös luonnollisen orgaanisen aineksen kanssa. Ferriraudan muodostamia kompleksiyhdisteitä ovat esimerkiksi $FeOH^{2+}$ - ja $Fe(OH)_2^+$ -muodot (Hem 1989, s.77).



Kuva 2. Raudan olomuodot vedessä. Valkoisella pohjalla ovat saostuneet olomuodot, harmaalla pohjalla liukoiset tai hienojakoiset olomuodot (Muokattu lähteestä Karttunen et al. 2004, s.412).

Merkittävimpiä raudan esiintymiseen vaikuttavia yhdisteitä ovat vetykarbonaatti- ja sulfaattiyhdisteet. Vetykarbonaatti vaikuttaa raudan liukoisuuteen puskuroimalla veden pH:ta. Rauta voi saostua sulfidina sellaisessa vedessä, jossa sulfaatti on pelkistynyt sulfidiksi. (Hem 1963, A26) Raudan kiinteä sulfidiyhdiste on rikkikiisu (FeS_2) (Montgomery 1985, s.20).

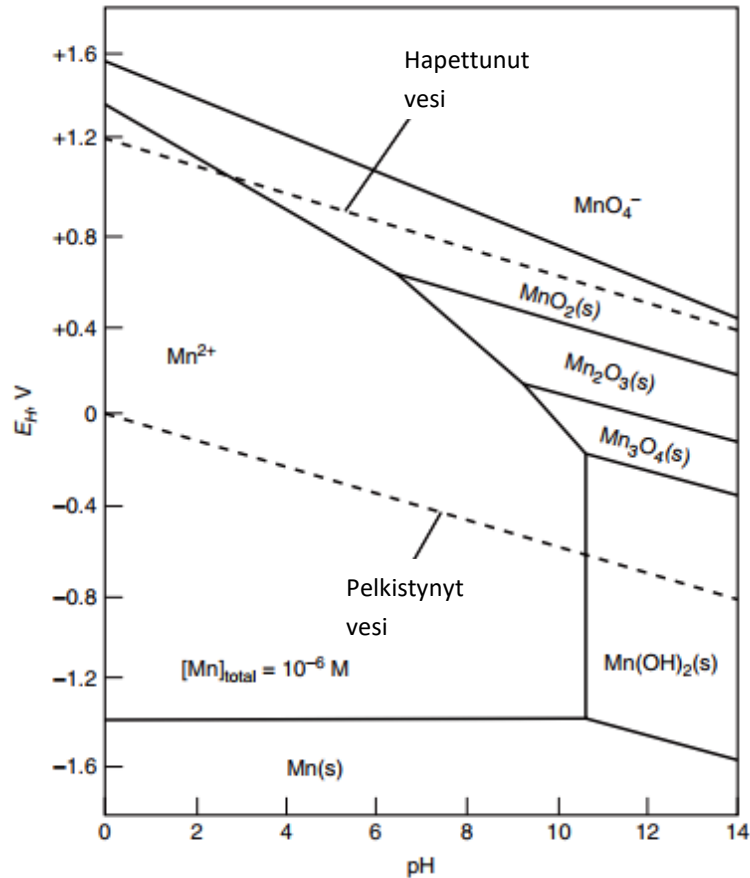
Kuvan 3 diagrammin mukaan pelkistävässä olosuhteissa ($E_h < 0$ V) raudan liukoisuus on pieni pH:n ollessa välillä 7,0–14,0. Rikkikiisu saostuu näissä olosuhteissa. Hapellisissa olosuhteissa ($E_h > 0$ V) pH-arvon ollessa yli 5,0 ferrihydroksidi saostuu. Näiden kahden alueen välissä rauta on suhteellisen liukoista. Tyypillisesti pohjavesissä vallitsevissa olosuhteissa (pH 5,0–9,0 ja E_h -100–200 mV) kahdenarvoinen rauta on melko liukoista. (Montgomery 1985, s.20)



Kuva 3. E_h :n ja pH :n vaikutus raudan esiintymismuotoihin vedessä (Muokattu lähteestä Crittenden et al. 2012, s.1548).

Mangaania esiintyy pohjavesissä usein yhdessä raudan kanssa (Montgomery 1985, s.21) johtuen niiden osittain samankaltaisista kemiallisista ominaisuuksista (Hem 1963, s. A2). Mangaani esiintyy luonnonvesissä yleensä joko kahden-, kolmen- tai neljänarvoisena. Kuten raudallakin, mangaanin olomuotoon pohjavedessä vaikuttaa pH ja vallitseva redox-potentiaali. (Sallanko & Lakso 2001) Kiinteitä kahdenarvoisia mangaaniyhdisteitä ovat mangaani(II)sulfidi (MnS), mangaani(II)karbonaatti ($MnCO_3$) ja mangaani(II)hydroksidi ($Mn(OH)_2$) (Laitinen & Toivonen 1990). Kahdenarvoinen mangaani esiintyy kuitenkin yleensä pohjavedessä liuenneessa muodossa (Sallanko & Lakso 2001). Saostuneita mangaaniyhdisteitä, joilla on korkeampi hapetusaste, ovat mangaanidioksidi (MnO_2), mangaani(III)oksidi (Mn_2O_3) ja mangaani(II,III)oksidi (Mn_3O_4) (Hem 1963, s.A8). Mangaani esiintyy hapetusluvulla VII vesiliukoisessa, purppuranpunaisessa permanganaatissa (MnO_4^-) (Laitinen & Toivonen 1997). Kuvassa 4 on esitetty mangaanin esiintymismuodon riippuvuus veden pH :sta ja E_h :sta.

Kuvan 4 perusteella pelkistyspotentiaalini ja pH :n kasvaessa mangaanin hapetusaste kasvaa ja mangaani saostuu. Kun pH :ta kasvatetaan arvoon 9,0–10,0 ja E_h on välillä 500–600 mV, kahden- ja kolmenarvoinen mangaani hapettuvat neljänarvoiseksi mangaaniksi, joka saostuu mangaanidioksidina. Pohjavedenkäsittelyprosessiin tulevan raakaveden pH :ta ja E_h :ta tulee nostaa mangaanin saostamiseksi.



Kuva 4. E_h :n ja pH :n vaikutus mangaanin esiintymismuotoihin vedessä (Muokattu lähteestä Crittenden et al. 2012, s.1555).

Kahdenarvoinen mangaani hapettuu hitaasti hapen kanssa reagoiden. Hapettunut mangaani on liuoksessa kolloidisena hydroksidina, joka saostuu pH :n ollessa yli 10,5 (kuva 4). Mangaani voi muodostaa liukoisia komplekseja vetykarbonaatin, sulfaatin (Hem 1963, s. A26) ja luonnollisen orgaanisen aineksen kanssa. Mangaanin liukoisuus pohjaveteen heikkenee veden sisältäessä vetykarbonaattia (Sallanko & Lakso 2001).

4. POISTOMENETELMÄT

Rautaa ja mangaania voidaan poistaa pohjavedestä usealla eri menetelmällä. Niiden poistoon liittyy erilaisia fysikaalisia, kemiallisia ja biologisia mekanismeja. Lähtökohtana prosessin suunnittelussa tulee aina olla käsiteltävä raakavesi ja sen ominaisuudet, sillä vedellä on yksilöllisiä raudan- ja mangaaninpoistoon vaikuttavia ominaisuuksia. (Karttunen *et al.* 2004, s.412) Prosessia suunniteltaessa on hyödyllistä tietää raakavedessä olevien raudan ja mangaanin olomuodot (Degremont 1991, s.1201), jotta voidaan valita sopivin menetelmä niiden poistoon. Reaktioajat ja poistotehokkuudet vaihtelevat eri raakavesien välillä (Montgomery 1985, s.568), joten suunnittelun tulisi perustua käytännön laboratorio-, pilot- tai laitosmittakaavan kokeisiin. Pelkät vesianalyysit antavat vain suuntaa antavia tuloksia poistomenetelmien toimivuudesta. (Karttunen *et al.* 2004, s.412) Pilot-kokeilla määritettäviä tekijöitä ovat hapettimen valinta (ilmastus vai kemikaali), vedessä olevien aineiden taipumus kompleksiyhdisteiden muodostamiseen, reaktio- ja kontaktiaikavaatimukset, sopivimman suodatinmateriaalin valinta, suodatusnopeus, suodatimen vastavirtahuuhtelun nopeus ja huuhteluväli (Montgomery 1985, s.568).

Perinteisiä raudan- ja mangaaninpoistoon käytettyjä menetelmiä ovat muun muassa ilmastus yhdistettynä hiekkasuodatukseen tai kahden suodatinmateriaalin yhdistelmään, kemiallinen hapetus yhdistettynä suodatukseen, suodatus ioninvaihtajana toimivan materiaalin läpi ja maaperässä tapahtuva poisto. Taulukkoon 2 on koottu pohjaveden raudan- ja mangaaninpoistoon käytettyjä menetelmiä ja niiden ominaisuuksia.

Taulukko 2. Raudan- ja mangaaninpoistomenetelmät ja niiden vertailu (Muokattu lähteestä Chaturvedi & Dave 2012. Päivitetty lähteistä ⁽¹⁾Montgomery 1985, s.569; ⁽²⁾Kouzbour et al. 2017; ⁽³⁾Sharma 2001; ⁽⁴⁾Lundquist 1999; ⁽⁵⁾Karttunen et al. 2004, s.416; ⁽⁶⁾Sallanko & Lakso 2000; ⁽⁷⁾Mouchet 1992; ⁽⁸⁾Meskus et al. 2000; ⁽⁹⁾Gage et al. 2001).

Menetelmä	Vähennemä	Käyttöolosuhteet	Hyödyt	Haitat	Hinta
Ilmastus ja suodatus	80–90 %	pH 7,5–8,5	Pienemmät kustannukset kuin muilla hapettimilla. Ei kemikaaliannostusta, joten voi toimia ilman valvontaa.	Mn ei hapetu hapella riittävän nopeasti alle 9 pH:ssa. Ei tehokas, jos rauta on kompleksoitunut orgaanisten yhdisteiden kanssa.	<3,70 €/m ³
Hapetus kloorilla ja suodatus	80–90 %	Vesi sisältää raudan ja mangaanin lisäksi orgaanista ainesta. ¹ pH 7,5–8,5.	Ilmastusta nopeampi vaihtoehto. Halvempi kuin kaliumpermanganaatti. ²	Vaatii tarkan käsittelyn ja varastoinnin. Reagoi muiden veden yhdisteiden kanssa muodostaen maku- ja hajuhaittoja. ³	~3,70 €/m ³ Kohtalainen ⁴
Hapetus kaliumpermanganaatilla ja suodatus	80–90 %	Tehokkaampi, kun pH >7,5 ³	Tehokas, nopea ja täydellinen reaktio. Pienemmät investointikustannukset verrattuna kloorin käyttöön. Reagoi rikkivedyn, syanidien, fenolien ja muita hajua aiheuttavien yhdisteiden kanssa. ³	Vaikea kontrolloida. Yliannostus (>0,05 mg/l) voi aiheuttaa veteen vaaleanpunaisen värin. Tehoton korkeilla rautapitoisuuksilla. Kalliimpi kuin kloori tai otsoni. ³	~3,70 €/m ³ Kohtalainen ⁴
Hapetus otsonilla ja suodatus	80–90 %	pH 7,5–8,5	Voimakas ja tehokas hapetin. Monikäyttöinen: desinfiointi, värinpoisto, maun- ja hajunpoisto. Ei muodosta trihalometaaneeja. ³	Korkeat hankinta- ja käyttökustannukset. Saattaa hapettaa mangaanin permanganaatiksi aiheuttaen vaaleanpunaisen värin. ³	Korkea ⁴
Hapetus vetyperoksidilla ja suodatus	80–90 %	Rauta orgaanisesti kompleksoitunut. ³	Nopeampi hapetus. Muodostaa tiheän, helposti laskeutuvan kiintoaineen. Halvempi kuin otsoni. ³		

Menetelmä	Vähennemä	Käyttöolosuhteet	Hyödyt	Haitat	Hinta
Ioninvaihto	~90 %	Vedessä vähemmän kuin 25 mg/l liuennutta Fe/Mn.	Orgaaniseen ainekseen sitoutuneen raudanpoisto. pH ja alkaliniteetti eivät vaikuta.	Nopean tukkeutumisen riski. Elvytys jää osittaiseksi. Kalsium ja magnesium erottuvat. ⁵ Soveltuu käytettäväksi pienessä mittakaavassa.	0,29-1,15 €/m ³
Adsorptio	84–92 %	Hapettomissa tai niukasti hapellisissa olosuhteissa.	Hitaampi painehäviön kasvu. Pidemmät suodatusajat.	Regeneroinnin tarve.	Matala
Elektrokoagulaatio	95–99 %	pH pitäisi olla n. 7,5. Rautaa matalista korkeisiin pitoisuuksiin.	Yksinkertaiset laitteet ja helppo operoida. Nopea. Vähemmän lietettä. ²	Elektrodien uusiminen. Investointikustannukset. Energiankulutus. ² Soveltuu käytettäväksi pienessä mittakaavassa.	~5,53 €/m ³
Kalkkikivisuodatus	95 % (raudanpoisto) ⁸	Suuret rautapitoisuudet. Mn <0,3 mg/l. ⁶ Esiilmastettu vesi. pH >9,5. ³	Ei tarvitse erillistä pH:n säätöä. ³ Ei ylisyöttöriskiä.	Kasvaneet lieteongelmat. Ei kustannustehokas, jos ei tarvita muuten, kuluu. ³	
Biosuodatus (biologinen hapettaminen)	85–95%	Bakteerien kasvun kannalta otolliset olosuhteet. pH 6,0–8,0. ⁷ Hapelliset olosuhteet.	Ei kemikaalien tarvetta. Suuremmat pinta-alueet. ⁷ Poistaa myös kompleksiyhdisteissä olevaa rautaa ja mangaania. ⁹	Mikrobitoiminnan käynnistyminen vie aikaa. Prosessiolosuhteiden optimointi. ³	Matala
Kalvosuodatus	80–90 %	Liukoinen ja liukeneamaton rauta sekä mangaani. ³	Ei kemikaalien tarvetta. Poistaa myös muita aineita.	Ei poista täysin liuennetta epäorgaanisia aineita. Soveltuu käytettäväksi pienessä mittakaavassa.	Suuret investointikustannukset

Hapetuksen ja suodatuksen yhdistelmän etuna on soveltuvuus suurien vesimäärien käsittelyyn ja kohtalaiset käyttökustannukset (n. 3,70 €/m³). Hapetus-suodatus-menetelmien toimivuutta heikentää raudan esiintyminen kompleksiyhdisteissä, liian alhainen pH hapetuksessa, biologisen poiston heikentyminen kloorauksen vaikutuksesta, hapettuneen raudan ja mangaanin flokkautumiseen liittyvät ongelmat johtuen liian lyhyestä hapetusajasta, happea kuluttavasta orgaanisesta aineksesta tai liian korkeasta happipitoisuudesta, suodatinhiekan liian suuri tehollinen koko, raakaveden laadun huononeminen ja reagenssien väärä annostus. (Mouchet 1992)

Pohjaveden raudan- ja mangaaninpoistossa voidaan käyttää myös useampaa hapetinta, jolloin niiden lisäysjärjestyksellä on vaikutus prosessin toimintaan. Kun vesi sisältää sekä rautaa että mangaania, on tyypillistä ensin hapettaa kahdenarvoinen rauta kloorilla ja tämän jälkeen lisätä kaliumpermanganaattia mangaanin hapettamiseksi (Crittenden *et al.* 2012, s.1562), sillä kaikilla hapettimilla raudan hapettamisen reaktiokinetiikka on nopeampi kuin mangaanin vastaava. Esimerkkinä voidaan pitää tapausta, jossa halutaan hapettaa rauta kloorilla ja mangaani puolestaan kaliumpermanganaatilla. Molempia hapettimia ei voida kuitenkaan syöttää samaan pisteeseen, sillä kaliumpermanganaatti hapettaisi rautaa johtuen raudan nopeammasta reaktiokinetiikasta. (Sallanko 2003)

Tarkempaan tarkasteluun valitaan ilmastuksen ja suodatuksen yhdistelmä, biologinen raudan- ja mangaaninpoisto sekä kalkkikivisuodatus johtuen niiden edullisuudesta, helpohoitaisuudesta ja korkeasta raudan- ja mangaanin vähenemästä. Lisäksi kaikki nämä menetelmät soveltuvat käytettäväksi laitosmittakaavassa.

4.1 Ilmastus ja suodatus

Hapetus-suodatus-yhdistelmä on yleisin käytetty raudan ja mangaanin poistomenetelmä, kun laitoksella käsiteltävä vesi sisältää liian paljon rautaa ja mangaania (Chaturvedi & Dave 2012). Ennen raudan ja mangaanin poistamista suodattamalla täytyy ne saostaa hapettamalla, joka voidaan suorittaa vettä ilmastamalla, mikäli ne ovat vedessä helposti hapettuvassa muodossa (Sallanko 2003). Ilmastuksen ja suodatuksen yhdistelmä sopii pohjavesille, joiden rautapitoisuus on maksimissaan 5 mg/l ja ne ovat vapaita muista ei-halutuista ominaisuuksista, kuten mangaanista, väristä, sameudesta ja humiinihapoista (Degremont 1991, s.1202). Toinen vaihtoehto raudan ja erityisesti mangaanin saostamiseksi on hapettimien käyttö. Kemiallisella koagulaatiolla ja sitä seuraavalla suodatuksella saadaan poistettua suurempia rautapitoisuuksia. (Karttunen *et al.* 2004, s.347) Koska kemiallista koagulaatiota käytetään humuksen poistossa, voidaan sillä poistaa samanaikaisesti myös humukseen sitoutunut rauta käsiteltävästä vedestä (Pääkkönen 2017). Raudan- ja mangaaninpoistossa voidaan käyttää myös kahta erillistä suodatinta, jolloin ensimmäisessä suodattimessa poistetaan rautaa ja toisessa mangaania (Sharma 2001; Pääkkönen 2017). Erilliset suodattimet mahdollistavat sopivien olosuhteiden luomisen raudan ja mangaanin hapettamiselle.

Suodattimella tapahtuvat biologiset prosessit edesauttavat raudan- ja mangaaninpoistoa vedestä. Veden viipymäaika suodattimessa voidaan pienentää hyödyntämällä biologista suodatusta ja kemiallisia katalyyttejä, kuten mangaanidioksidia. Jos katalyyttiä ei käytetä, tulee varautua pidempiin viipyymiin toivotun puhdistustuloksen saavuttamiseksi. (Karttunen *et al.* 2004, s.347)

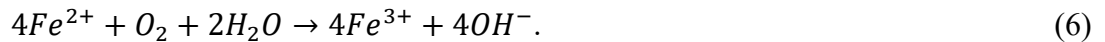
4.1.1 Ilmastus

Ilmastus on helposti hoidettava ja edullinen hapetusvaihtoehto raudan ja mangaanin poistamiseksi, sillä erillistä hapettavien kemikaalien annostusta ei tarvita. Ilmastuksessa vesi virtaa painovoimaisesti samalla sekoittuen ilman hapen kanssa (Chaturvedi & Dave 2012). Happea voidaan sekoittaa veteen myös erilaisten ilmastimien avulla. Ilmastuksella on kolme tarkoitusta rautaa ja mangaania sisältävässä vedessä. Ensimmäinen tarkoitus on siirtää happea veteen raudan ja mangaanin hapetusta varten. Toinen tarkoitus on poistaa haihtuvia orgaanisia aineita, joita saattaa olla vedessä ja jotka voivat vähentää haluttujen reaktioiden tehokkuutta. (Montgomery 1985, s.569) Ilmastuksella nostetaan myös veden pH-arvoa, koska se poistaa vedestä hiilidioksidia.

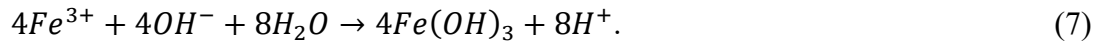
Ilmastimet voidaan jakaa painovoiman hyödyntämiseen perustuviin ilmastimiin, difuusioilmastimiin, mekaanisiin ilmastimiin, paineilmastimiin ja muihin ilmastimiin. Painovoimaisesti toimivat, täytekappaleilla varustetut ilmastustornit ovat yksi mahdollisuus poistaa pohjavesiin joutuneita haihtuvia orgaanisia yhdisteitä. (Karttunen *et al.* 2004, s.71) Ilmastustornilla voidaan myös nostaa veden happipitoisuutta raudan- ja mangaaninpoiston edistämiseksi. Tornit ovat yleensä sylinterinmuotoisia säiliöitä, joiden sisällä on täytekappaleita. (Montgomery 1985, s.246; Karttunen *et al.* 2004, s.71) Vesi virtaa tornissa ylhäältä alaspäin ja ilma puhalletaan alhaalta ylöspäin (Montgomery 1985, s.246; Karttunen *et al.* 2004, s.71). Veden happipitoisuuden lisääminen ilmastustornissa perustuu veden iskeytymiseen täytekappaleiden pintaan ja näin veden virtauksen häiriintymiseen, mikä mahdollistaa kontaktin ilman ja veden välillä (Montgomery 1985, s.246). Optimaalisen tornin toiminnan varmistamiseksi suositetaan tiiviisti pakkautuvia täytekappaleita, joilla on suuri ominaispinta-ala. Täytekappaleiden pinnalle voi saostua rautaa ja mangaania, jotka voivat huonontaa ilmastustornin toimivuutta. Aineiden saostumisesta johtuvia ongelmia voidaan vähentää täytekappaleiden suuremmalla koolla ja pienemmällä ominaispinta-alalla. (Crittenden *et al.* 2012, s.1092) Pohjaveden ilmastamiseen voidaan käyttää myös valutusilmastusta, jossa vesi juoksetetaan ohuena kerroksena esimerkiksi porrasmaisen ilmastimen eli kaskadin tasolta toiselle. Osa pohjavesilaitoksista käyttää prosessissaan paineilmastusta (Karttunen *et al.* 2004, s.72), jossa paineellista ilmaa syötetään vesisuihkun joukkoon.

Raudanpoiston pääperiaatteena on rautayhdisteiden muuttaminen ferrimuotoon. Ferrirauta on veteen erittäin heikosti liukeneva ja se voidaan poistaa vedestä fysikaalisilla menetelmillä, kuten suodattamalla, pH:n ollessa suurempi kuin 4,0. (Karttunen *et al.* 2004,

s.410) Raudan homogeeninen hapettuminen kahdenarvoisesta ferroionista kolmenarvoiseksi ferri-ioniksi tapahtuu yksinkertaistettuna yhtälön (6) mukaisesti



Reaktiossa (6) muodostunut ferrirauta hydrolysoituu ferrihydroksidihydraatiksi reaktioyhtälön (7) mukaisesti



Tästä saadaan kokonaisyhtälö



Reaktioyhtälön (6) mukaan happea tarvitaan noin 0,14 mg hapettamaan 1,0 mg kahdenarvoista rautaa. (Sharma 2001; Vries *et al.* 2016)

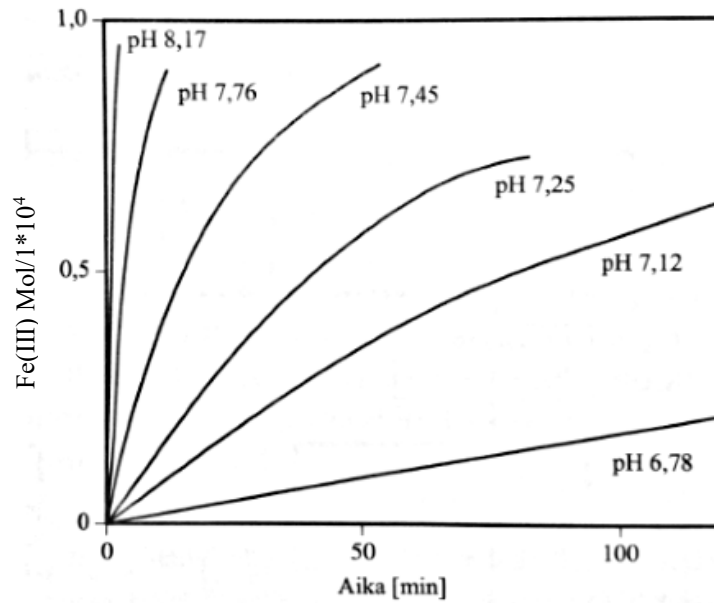
Raudan hapettumisnopeutta kuvaa yksinkertaistettu yhtälö (9)

$$-\frac{d[Fe(II)]}{dt} = k \cdot \frac{[Fe(II)][O_2]}{[H^+]^2} \quad (9)$$

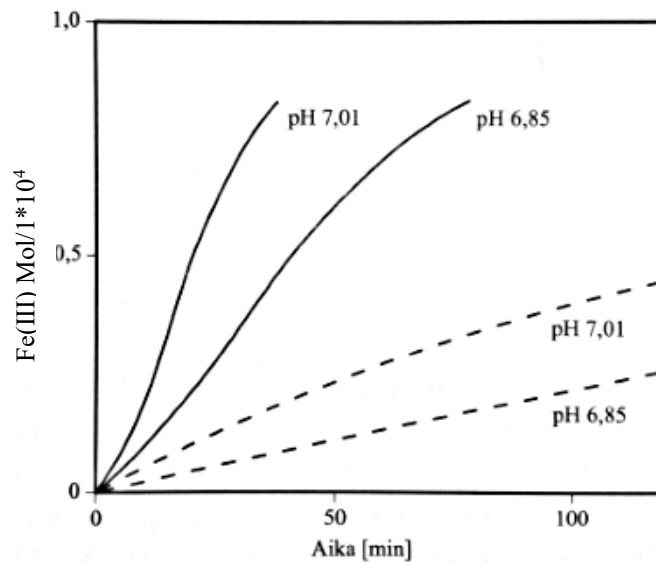
(Sharma 2001; Karttunen *et al.* 2004, s.411).

Kaavan (9) perusteella hapettumisnopeus on voimakkaasti riippuvainen pH:sta. Kun pH nousee yhden yksikön, hapettumisnopeus satakertaistuu (Sharma 2001; Karttunen *et al.* 2004, s.411). Kuvassa 5 on esitetty raudan hapettuminen happipitoisessa vedessä ajan ja pH:n funktiona.

Kuvasta 5 nähdään selkeästi, kuinka veden pH-arvo nousu vaikuttaa hapettumisnopeuteen suurentavasti. Rauta hapettuu n. 15 minuutissa, kun pH on 7,5–8,0 ja se ei ole muodostanut kompleksia orgaanisen aineksen kanssa (Crittenden *et al.* 2012, s.1560). Raudan kemiallinen hapettuminen on todella hidasta, kun pH on alle 7,0 (Sharma 2001). Systemiin jäävä rautasakka nopeuttaa huomattavasti hapettumisprosessia, sillä sakalla on katalyyttinen vaikutus hapettumisreaktion kannalta (Karttunen *et al.* 2004, s.411). Tätä ilmiötä kutsutaan raudan heterogeeniseksi hapettumiseksi (Vries *et al.* 2016). Suodattimessa olevan rautasakan autokatalyyttinen vaikutus raudan hapettumisnopeuteen on esitetty kuvassa 6. Kahdenarvoisen raudan hapettumisnopeuteen vaikuttaa myös lämpötilan nosto, korkeampi liuenneen raudan sekä hapen pitoisuus (Degremont 1991, s.1203).



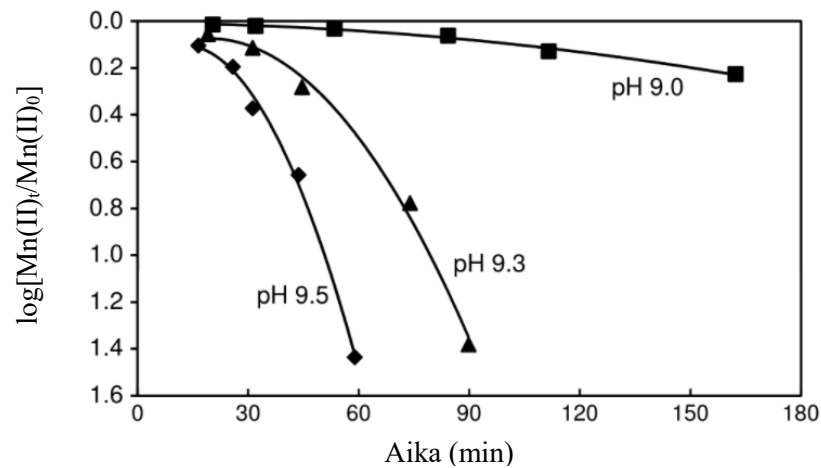
Kuva 5. Hapettuneen raudan määrä happipitoisessa vedessä ajan funktiona eri pH-arvoilla (Karttunen et al. 2004, s.411).



Kuva 6. Rautasakan katalyyttinen vaikutus raudan hapettumisnopeuteen. y-akselillä kolmenarvoisen raudan määrä pH-arvoilla. Katkoviivat osoittavat tulokset ilman autokatalyyysin vaikutusta ja ehyet viivat autokatalyyysin vaikuttaessa (Karttunen et al. 2004, s.411).

Hapettuneen raudan hydrolysoitumisen yhteydessä veden alkaliniteetti ja pH laskevat (kaava 6). Jos rautapitoisuus vedessä on suuri, voi lasku olla merkittävä vaikuttaen saostumiseen hidastavasti tai estävästi. Veden alkaliniteettia tulee lisätä neutralointikemikaaleilla, kuten lipeällä (NaOH) tai kalkilla (Ca(OH)₂). Veden pH:n ja alkaliniteetin lisäksi raudan hapettumisnopeuteen vaikuttaa lämpötila sekä muut hapettuvat yhdisteet vedessä. (Sharma 2001)

Mangaaninpoisto vedestä hapella hapettamalla ei ole yhtä helppoa kuin raudan poistaminen (Karttunen *et al.* 2004, s.413; Chaturvedi & Dave 2012). Se vaatii usein pH:n nostamista yli 9,0 sekä voimakkaan hapettavan aineen, kuten kloorin tai otsonin, käyttämistä (Karttunen *et al.* 2004, s.347). Mangaanin hapettuminen hapella on hidaski reaktio. Veden pH:n ollessa alle 9,5 ei mangaanin hapettaminen hapen avulla ole tarpeeksi nopeaa vedentuotantoprosessia ajatellen (Degremont 1991, s.1211), sillä hapettuminen vaatii yli 90 min viipymän (kuva 7). Vaikka veden pH olisi 9,5, vaatii mangaanin hapettuminen hapella jopa n. 1 h viipymän (Stumm & Morgan 1996; Crittenden *et al.* 2012, s.1560). Veden pH-arvo on palautettava lähemmäs neutraalia ennen sen käyttämistä. Tähän tarkoitukseen voidaan käyttää hiilidioksidia, suola- tai rikkihappoa. (Karttunen *et al.* 2004, s.413) Mangaanin hapettuminen hapella riippuu veden happamuuden lisäksi lämpötilasta. Reaktio on viisi kertaa nopeampi 22 °C:ssa kuin 11 °C:ssa (Degremont 1991, s. 1211).

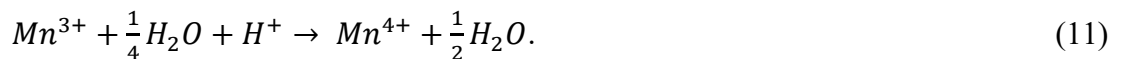


Kuva 7. Kahdenarvoisen mangaanin hapetus hapella ajan funktiona eri pH-arvoilla (muokattu lähteestä Stumm & Morgan 1996).

Kahdenarvoinen mangaani hapettuu hapen kanssa reagoitien kolmenarvoiseksi mangaaniksi yhtälön (10) reaktion mukaisesti



Mn(III) hapettuu vedessä edelleen neljänarvoiseksi:



Mangaani voi myös hapettua suoraan neljänarvoiseksi mangaaniksi hapen kanssa reagoitien:



Mn(IV) hydrolysoituu mangaanidioksidiksi seuraavasti



(Vries *et al.* 2016).

Mangaanin hapettumisnopeuden määrittämiseksi ei voida käyttää samaa kaavaa kuin raudan kohdalla, vaan mangaanin autokatalyyttisen hapettumisen johdosta sen reaktionopeutta kuvaa yhtälö (14)

$$-\frac{d[\text{Mn(II)}]}{dt} = k_0[\text{Mn(II)}] + k[\text{Mn(II)}][\text{MnO}_2], \quad (14)$$

jossa k_0 ja k ovat nopeusvakioita, jotka riippuvat pH:sta ja veden happipitoisuudesta. (Stumm & Morgan 1996; Edzwald 2011)

Suodatinhiukkasten pinnalle kertyvä mangaanioksidi toimii katalyyttinä mangaanin poistamisessa alhaisemmalla pH-arvolla (Karttunen *et al.* 2004, s.413). Tätä ilmiötä kutsutaan mangaanin heterogeeniseksi hapettumiseksi (Vries *et al.* 2016). Mangaanin saostumisen edistämiseksi katalyyttistä ainetta voidaan lisätä suodattimelle. Näin voidaan varmistaa myös saostuneen aineen poisto suodatuksen aikana. Ilman katalyytin käyttöä on varauduttava pidempiin viipyymiin, jotta saavutetaan tyydyttävä suodatustulos. (Karttunen *et al.* 2004, s.347)

4.1.2 Suodatus

Yksinkertaisin suodatin on yksikerrossuodatin, jossa vesi virtaa ylhäältä alas. Muita suodatintyyppejä ovat monikerrossuodatin ja käänteissuodatin. Suodatin voi olla avoin, jolloin virtaus tapahtuu painovoimaisesti tai suljettu paineellinen, jolloin virtaus tapahtuu pumpun aiheuttavan paineen voimalla. (Isomäki *et al.* 2007) Painovoiman avulla toimiva suodatin perustuu painovoimasta aiheutuvaan vetävään voimaan suodatinmateriaalin lävitse. Painovoimasuodattimien suodatinmateriaali on rakeista, esimerkiksi hiekkaa. Ne voidaan vielä jakaa hidas- ja pikasuodattimiin pintakuorman suuruuden mukaan. Hidas-suodattimet toimivat tyypillisesti 0,04–0,40 m/h pintakuormalla ja pikasuodattimet 4,0–8,0 m/h pintakuormalla. (Sincero & Sincero 2002, s.327)

Pikasuodatus soveltuu hapettuneiden rauta- ja mangaanisakkojen poistoon. Suodatin mitoitetaan sitä suuremmaksi mitä korkeampi rautapitoisuus on (Pääkkönen 2017). Korkeilla rautapitoisuuksilla voidaan käyttää myös selkeytyksen ja suodatuksen yhdistelmää (Degremont 1991, s.1205). Selkeytyksen ongelmana on sen tilantarve ja kasvavat rakennuskustannukset. Jatkuvasti huuhtelevat suodattimet eivät ole hyvä vaihtoehto raudan ja mangaanin poistamiseksi, koska niiden puhdistustulos on huonompi (Pääkkönen 2017). Tyypillisesti pikahiekkasuodattimet suunnitellaan toimimaan 5 m/h pintakuormalla. Nykyään suodattimet toimivat suuremmillakin pintakuormilla, jopa 22 m/h. (Davis 2011,

s.8-4) Sopiva pintakuorma määräytyy rautapitoisuuden ja halutun huuhteluvälin perusteella (Pääkkönen 2017). Suodattimella tapahtuu lisäksi raudan ja mangaanin poistumista edesauttavia biologisia prosesseja (Karttunen *et al.* 2004, s.347).

Raudan ja mangaanin poistomekanismit suodattimissa voidaan jakaa hapetus-flokinmuodostukseen, adsorptio-hapetukseen ja biologiseen poistoon. Raudan ja mangaanin biologista poistoa käsitellään tarkemmin luvussa 4.2. Hapetus-flokinmuodostus on tyypillisin raudan ja mangaanin poistomekanismi pohjavedestä. Tämä mekanismi perustuu raudan ja mangaanin kemialliseen hapettamiseen, jolloin muodostuu liukenematonta sakkaa. Kyseinen mekanismi on riippuvainen pH:sta, ja se on dominoiva pH:n ollessa yli 8,5. Hapetuksen ja flokinmuodostuksen haittana on, että hapettumaton rauta(II) ja kolloidinen rauta(III) voivat läpäistä suodattimen johtaen pienempään vähenemään. Mekanismi tarvitsee toimiakseen säännöllisen vastavirtahuuhtelun suodatinpedin tukkeutumisen välttämiseksi. (Sharma 2001)

Adsorptio-hapettamismekanismi perustuu raudan ja mangaanin adsorboitumiseen suodatinmateriaalin pinnalle. Mekanismia kutsutaan myös katalyyttiseksi poistoksi (Sharma 2001) ja se perustuu heterogeeniseen raudan ja mangaanin hapettamiseen (Vries *et al.* 2016). Mekanismi on riippuvainen raudan ja mangaanin adsorptiokapasiteetista materiaalin pinnalle. Adsorboituneet rauta ja mangaani hapettuvat hapellisissa olosuhteissa suodatinmateriaalin pinnalla. Jotta tämä olisi dominoiva mekanismi, täytyy esihapetuksen olla minimaalinen ennen suodatusta. Minimaalinen hapetus voidaan saavuttaa pienentämällä hapettimen konsentraatiota tai lyhentämällä hapettumisreaktioon käytettävissä olevaa aikaa. Käytännössä adsorboiva suodatus voidaan toteuttaa kahdella eri menetelmällä. Ensimmäisenä vaihtoehtona on suodattimen ajoittainen regenerointi, mikä tarkoittaa opeointia hapettomissa olosuhteissa ja suodattimen regenerointia vastavirtahuuhtelulla happirikkaalla vedellä tai kemiallisella hapettimella, kuten kaliumpermanganaatilla. Toinen vaihtoehto on jatkuva regenerointi, jolloin suodatinta operoidaan hapellisissa olosuhteissa, mutta kuitenkin rajoitetulla happipitoisuudella ja/tai esihapetusajalla rajoittamalla. (Sharma 2001)

Pikasuodattimen huuhtelu suoritetaan tyypillisesti vastavirtahuuhteluna. Suodatin voidaan huuhdella joko vedellä tai veden ja paineilman vuorottelulla. Yksi suurimmista ongelmia aiheuttavista tekijöistä on liian suuri tai pieni vastavirtahuuhtelun nopeus. (Crittenden *et al.* 2012, s.748) Pikahiekkasuodattimen huuhtelussa tavoitteena on saada hiekkapeti laajenemaan siten, että hiekkajyvät hiertyvät toisiaan vasten irrottaen niiden pinnalle kertyneen sakan. Liian pieni nopeus ei riitä laajentamaan hiekkapetiä tarpeeksi eikä huuhtelu tällöin poista kertynyttä sakkaa. Liian suuri huuhtelunopeus puolestaan saattaa huuhtoa kaiken sakan tai jopa itse suodatinmateriaalia pois suodattimesta. (Davis 2011, s.8-20).

Suodattimen toimivuutta voidaan seurata painehäviön mittauksella, jatkuvatoimisella sameusmittarilla ja suodattimen läpi pääsevien aineiden määrää seuraamalla. Suodattimien

huuhteluväli voi perustua painehäviön mittaukseen, käsitellyn veden määrään, kiinteään aikaväliin tai sameusmittaukseen riippuen laitoksen koosta. (Isomäki *et al.* 2007) Liian pitkä huuhteluväli tekee vastavirtahuuhtelusta hankalaa johtuen suodattimeen pakkautuneesta kiintoaineesta (Edzwald 2011). Huuhtelun jälkeen suodatin päästää jonkin verran aineita läpi, mutta lyhyen ajan kuluttua se saavuttaa jälleen parhaan puhdistustehonsa (Isomäki *et al.* 2007). Suodatetun veden laatu heikkenee jälleen suodattimen huuhteluvälin loppupuolella (Edzwald 2011), mikä näkyy suodatetun veden sameuden kasvuna (Crittenden *et al.* 2012, s.734).

Raudan poistamiseksi suodatinmateriaalin tehollinen koko voi olla 0,5–1,0 mm, kun suodatusnopeudet ovat 5–15 m/h (Degremont 1991, s.1204). Tehollinen koko kuvaa kokoa, jota pienempiä painoltaan olevia rakeita on 10 % (Davis 2011, s.8-5). Pikahiekkasuodattimissa raudan- ja mangaaninpoistoon käytetään tavallisesti hiekkaa joko pelkästään tai yhdessä antrasiitin kanssa. Myös kalkkikivisuodattimia käytetään. Adsorboivien ominaisuuksien johdosta myös aktiivihiili ja glaukoniitti (Chaturvedi & Dave 2012) voivat soveltua raudan- ja mangaaninpoistoon vedestä.

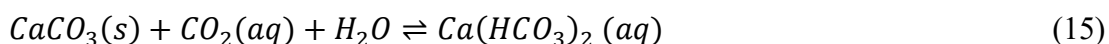
4.1.3 Kalkkikivisuodatus

Kalkkikiven käyttö pohjavesien alkaloinnissa on yleistynyt. Sen käyttö alkaloivana suodatuksena on hyvä vaihtoehto pohjaveden käsittelyprosessin ensimmäiseksi vaiheeksi, sillä se nostaa veden pH:ta. Kalkkikivirouhe soveltuu myös pikasuodatusmassaksi (Sallanko & Lakso 2001), sillä se on tehokas vaihtoehto haluttaessa poistaa sekä rautaa että mangaania vedestä (Montgomery 1985, s.570). Alkaloivalla suodatuksella voidaan erottaa sekä kahden- että kolmenarvoista rautaa joko saostamalla tai adsorptioperiaatteella toimivalla suodatuksella. Kalkkikivi voidaan jakaa magnesiumkarbonaattipitoisuuden mukaan kalsiittiseen ja dolomiittiseen kalkkikiveen. Magnesiumkarbonaatin osuus puhtaassa dolomiittikivessä on 46 %. Kalsiittinen kalkkikivi liukenee veteen nopeammin kuin dolomiittinen kalkkikivi. (Sallanko & Lakso 2001)

Raudan hapettaminen ilmastamalla on hidasta, jos vesi sisältää paljon happea kuluttavaa orgaanista ainesta. Tässä tilanteessa voimakas hapetinkin hapettaa vain pienen osan raudasta juuri ennen kalkkisuodatusta. (Sallanko & Lakso 2001) Toisaalta käsiteltävän veden happipitoisuudella (>5,0 mg/l) on heikentävä vaikutus raudan saostumiseen alkaloivassa suodattimessa (Meskus *et al.* 2000), sillä hapettumaton rauta adsorboituu kalkkikiven pinnalle ja hapettuu siinä. Usein parhaat puhdistustulokset saadaan lähes hapettomilla vesillä, jolloin rauta johdetaan liuenneessa muodossa suodattimeen (Meskus *et al.* 2000; Sallanko & Lakso 2001). Hyvin rautaa poistavissa kalkkikivisuodattimissa veden happipitoisuudet ovat olleet välillä 1,5–5,0 mg/l (Sallanko & Lakso 2001). Lähes hapettomilla vesillä on saavutettu noin 95 % raudanpoistoteho (Meskus *et al.* 2000).

Rautaa, mangaania ja orgaanista ainetta sisältäviä vesiä käsiteltäessä ei olla havaittu kalkkikiven passivoitumista eli sen toimintatehokkuuden heikentymistä. Suuret rautapitoisuudet eivät heikennä kalkkikivisuodatuksen tehoa ja sen toiminta on häiriötöntä alle 0,3 mg/l mangaanipitoisuuksilla. Tällaisia vesiä käsiteltäessä on kuitenkin otettava huomioon riittävä ilma/vesivastavirtahuuhtelu. Sallan ja Lakson (2001) tutkimusten perusteella liian tehokas huuhtelu poistaa suodatinväliaineen pinnalle kertyneen mangaanioksidin ja mahdollista mangaanibakteerikasvustoa. Vastavirtahuuhtelua käytettäessä tulee huomioida huuhtelun heikentävä vaikutus mangaaninpoistotehoon. (Sallan & Lakso 2001)

Kalkkivialkaloinnin selkeänä etuna on, että se ei tarvitse erillistä kemikaalisyöttöä, joten ei ole olemassa alkaloitkemikaalin ylisyöttöriskiä. Kalkkivialkaloinnin ansiosta prosessissa on jatkuvasti tasainen pH. Se on myös käyttökustannuksiltaan edullinen vaihtoehto. Nämä yhdessä hiilidioksidin määrän vähenemisen, karkeasuodatuksen ja sedimentaation, mikrobiologisten ja katalyyttisten vaikutusten kanssa suosivat raudan erottamista. (Sallan & Lakso 2001) Kalkkikivi kuluu reaktiossa veden sisältämän hiilidioksidin kanssa, joten sitä tulee ajoittain lisätä suodattimeen (Isomäki *et al.* 2007). Kalkkikivi reagoi hiilidioksidin kanssa seuraavan reaktioyhtälön mukaisesti



(Rontu 1992).

Teoreettinen kalsiumkarbonaattimassan kulutus on 2,3 g/g CO₂ ja puolipoltetun dolomiitin kulutus 1,1 g/g CO₂. Raudanpoistoa varten hiilidioksidipitoisuus voidaan säätää alkaloinnin vaatimalle tasolle (optimi 10–15 mg/l). (Sallan & Lakso 2001)

Kalkkivimassojen vaatimat viipymät ovat selkeästi puolipoltettuja dolomiitteja pidemmät. Puolipoltetulle dolomiittimassoille on tyypillistä nopeat reaktiot ja pH:n nousu lyhyelläkin viipymällä. Kalkkivimassoilla viipymät ovat puolestaan pidempiä, mutta haitallisen korkeita pH-arvoja (>9,5 (Talousvesiasetus 2017)) ei esiinny pitkälläkään viipymillä. (Sallan & Lakso 2001)

4.2 Biologinen raudan- ja mangaaninpoisto

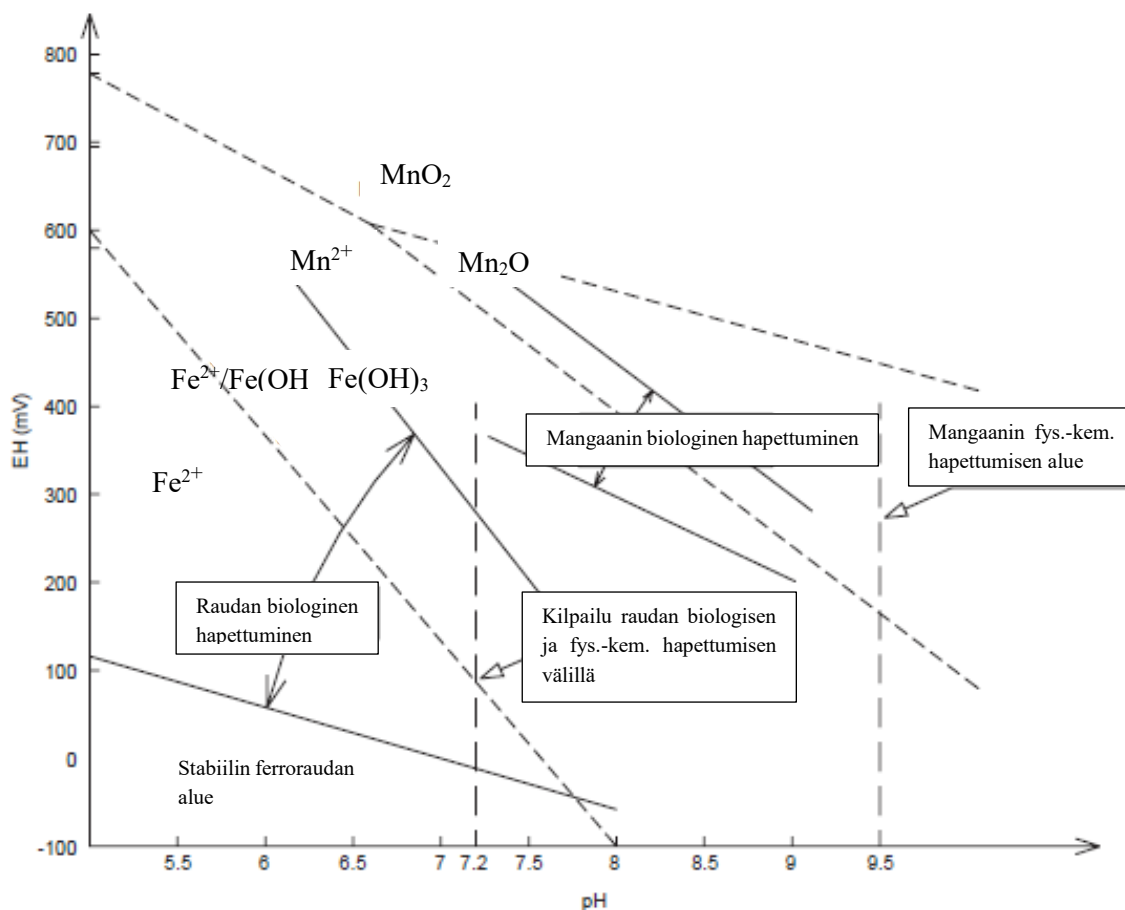
Mikrobit ovat osa raudan ja mangaanin kiertokulkua luonnossa. Pohjavesissä esiintyvät bakteerit pelkistävät rautaa ja mangaania liukenevaan muotoon joko suoraan entsymaattisesti tai epäsuoraan ympäristöolosuhteita muuttamalla. Epäsuoralla vaikutuksella tarkoitetaan anaerobisten, rautaa ja mangaania pelkistävien, olosuhteiden muodostumista johtuen bakteerien hapenkulutuksesta. (Sallan 2003) Osa bakteereista puolestaan hapettaa rautaa ja mangaania liukenemattomaan muotoon, mikä onkin haluttu tapahtuma biologisessa raudan- ja mangaaninpoistossa. Raudan ja mangaanin biologisessa hapetuk-

sessä voidaan erottaa kaksi päämekanismia. Ensimmäisessä mekanismissa mikrobi hyödyntää raudan tai mangaanin hapettamisesta saatua energiaa hiilen pelkistämiseksi ja assimiloimiseksi hiilidioksidista. Tällöin rauta saostuu. Toisessa mekanismissa bakteerit saostavat rautaa kemiallisesti soluihinsa, jolloin mikrobit eivät käytä saostunutta metallia hyväkseen. (Meloni 2007)

Biologisen raudan ja mangaanin käsittelyn etuna on, että se mahdollistaa suuremmat pintakuormat (10–70 m/h) suodattimilla kuin kemiallinen poisto (<10 m/h) (Degremont 1991, s.1209; Mouchet 1992). Mouchetin (1992) mukaan biologisilla suodattimien selkeänä etuna on raudan ja mangaanin korkea pidätyskapasiteetti, kemiallisten reagenssien tarpeettomuus, operoinnin joustavuus ja pienemmät hankinta sekä operointikustannukset. Biologisessa saostumisessa muodostuvat rauta- ja mangaanisakat ovat tiheämpiä ja raskaampia kuin kemiallisessa saostuksessa muodostuvat sakat, joten ne eivät tuki suodattimen pintaa yhtä helposti kuin hienojakoisemmat kemialliset saostumat. Tämän ansiosta suodatus on tehokkaampaa. Suodattimen pesuväli pitenee, joten puhdistettua vettä käytetään huuhteluun vähemmän. Biologisella saostamisella on paljon hyviä ominaisuuksia, jotka tekevät siitä kilpailukykyisen kemiallisen saostamisen kanssa niin teknisesti kuin taloudellisesti. (Degremont 1991, s.1208; Mouchet 1992; Meloni 2007) Toisaalta biologisen poiston riskinä on korkeat raudan ja mangaanin pitoisuudet, jotka voivat johtaa normaalisti pidättyvien aineiden pääsyyn suodattimen läpi, koska bakteerien absorptiokyky ei välttämättä ole riittävän suuri (Sharma 2001).

Monissa perinteisissä laitoksissa fysikaalis-kemiallinen käsittely on vaihdettu biologiseen käsittelyyn joko muuttamalla pH:ta ja/tai ilmastusta, poistamalla voimakas hapetin, siirtämällä klooraus viimeiseen käsittelyvaiheeseen ja/tai vaihtamalla suodatinmateriaali. Nämä yksinkertaiset muutokset ovat vaikuttaneet käsittelyprosessin tehokkuuteen kasvattavasti ja operointikustannuksiin laskevasti. Muutokset mahdollistavat pidemmät suodatusajat, vähemmän työvoiman käytön, huuhteluveden määrän pienentämisen ja reagensseista luopumisen. Operointikustannukset voivat laskea jopa 50–80 %. (Mouchet 1992)

Osa bakteereista voi hapettaa sekä rautaa että mangaania. Niiden toiminta joko rautaa tai mangaania hapettavina bakteereina on riippuvainen vallitsevista olosuhteista. Raudan biologisen hapettumisen käynnistyminen vie vain puolesta päivästä kolmeen päivään. Mangaanin biologisen hapettumisen käynnistyminen puolestaan vie kahdesta viikosta kahteen kuukauteen (Mouchet 1992), joskus jopa puolisen vuotta (Pääkkönen 2017). Suodattimen biologinen toiminta voi käynnistyä joko itsestään tai vaihtoehtoisesti siihen voidaan lisätä raudan- tai mangaaninhapettajabakteereita toimivasta biologisesti rautaa tai mangaania poistavasta suodattimesta. Bakteerien lisääminen suodattimeen nopeuttaa biologisen poiston käynnistymistä. (Gage *et al.* 2001)



Kuva 8. *E_h-pH-diagrammi raudan ja mangaanin kemiallisesta ja biologisesta hapettumisesta (Muokattu lähteestä Mouchet 1992).*

Kuvan 8 mukaisesti biologinen raudan hapettuminen kilpailee kemiallisen hapettumisen kanssa, kun pH on suurempi kuin 7,2. Yleisesti pohjavesissä vallitsevat olosuhteet (lämpötila, suolapitoisuus, rautapitoisuus, orgaanisten aineiden määrä) eivät todennäköisesti rajoita raudanhapettajabakteerien kasvua. Ainoastaan pH ja redox-potentiaali voivat vaikuttaa merkittävästi bakteerien aktiivisuuteen. Sopivan pH-E_h-suhteen saavuttaminen voi olla vaikeaa. Happamissa vesissä (pH<6,0 tai 6,5), joiden alkaliniteetti on pieni, edes voimakas ilmastus ei riitä nostamaan redox-potentiaalia tarpeeksi suureksi. Emäksisissä vesissä (pH>7,5) fysikaalis-kemiallinen hapettuminen on vallitseva raudanpoistoilmiö. Optimiarvoja ei todennäköisesti myöskään saavuteta vesissä, joiden luonnollinen redox-potentiaali on todella matala. (Mouchet 1992)

Raudan biologinen hapettuminen tapahtuu yleisesti olosuhteissa, joissa fysikaalis-kemiallinen hapettuminen ei tapahdu. Tällöin liuenneen hapen pitoisuus vedessä on 0,2–0,5 mg/l; pH 6,3; E_h 100 mV. Todellisuudessa raudan fysikaalis-kemiallisen ja biologisen poiston välillä oleva rajaa ei ole tarkoin määritetty. Kuvasta 8 nähdään laajempi alue, jossa biologinen raudanpoisto saattaa tapahtua. Fysikaalis-kemiallisella alueella inhiboivan aineen läsnäolo saattaa hidastaa hapettumisreaktiota siten, että biologisesta reaktiosta

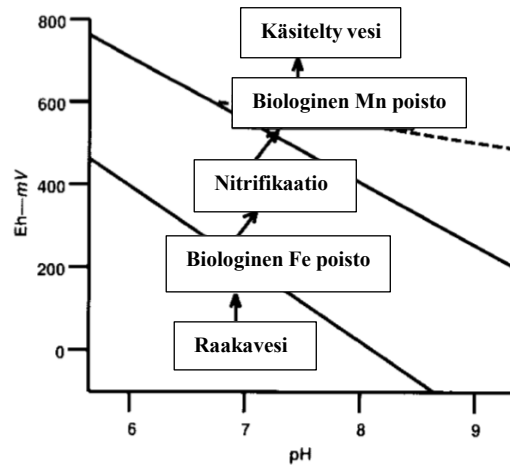
tulee vallitseva. Tämän vuoksi on hyvä käyttää pilot-kokeita parhaiden olosuhteiden löytämiseksi. (Degremont 1991, s.1208)

Raudan hapettumiseen liitetään usein suuri määrä erilaisia raudanhapettajabakteereja. Raudan hapettumisen jakaantuminen kemiallisten ja biokemiallisten reaktioiden välillä on kuitenkin monimutkaista. (Meskus *et al.* 2000) Vedenkäsittelyn kannalta tärkein rautaa poistava bakteeri on *Gallionella ferruginea*. Se pystyy saostamaan rautaa vesissä, joissa rautapitoisuus on yli 10 mg/l. (Meloni 2007) Luonnon vesien rautapitoisuuksien ei ole havaittu ylittävän maksimipitoisuutta raudanhapettajabakteereille (Mouchet 1992). *Gallionella* on kemoautotrofi eli se menestyy olosuhteissa, joissa orgaanista ainetta on läsnä vain vähän (Meloni 2007). Optimilämpötila *Gallionella ferruginealle* on välillä 10–15 °C (Mouchet 1992). Raudan biologinen hapettuminen *Gallionellan* toimesta on nopeampaa kuin kemiallinen raudan hapettuminen. Raudanhapettajabakteerit toiminta on tehokkainta siirtymätilassa hapettomien ja hapellisten olosuhteiden välissä. Pienikin hapen lisäys mahdollistaa siirtymätilan vaatiman redox-potentiaalin nousun. (Meloni 2007)

Mangaanin biologista hapettumista on tutkittu samanaikaisesti biologisen raudanpoiston kanssa, mutta tutkimus mangaanin osalta on edennyt hitaammin, sillä mangaaniin liittyvä prosessi on monimutkaisempi eikä pohjavedessä esiinny yhtä usein liian korkeaa mangaanipitoisuutta (Mouchet 1992). Tunnetuin mangaania saostava bakteeri on *Pseudomonas manganoxidans*, joka saostaa vain mangaania (Meloni 2007).

Mangaanin biologinen saostaminen bakteerien avulla vaatii korkeamman pH-arvon ja redox-potentiaalin kuin raudan saostaminen (Meloni 2007). Tämä voidaan nähdä myös kuvasta 8. Mangaaninhapettajabakteerien toiminta voi estyä pH-arvon ollessa yli 9,5 (Pääkkönen 2017). Mangaaninhapettajabakteerit vaativat täydellisesti hapellisen ympäristön. Ne toimivat vedessä, jossa liuenneen hapen määrä on suurempi kuin 5,0 mg/l ja E_h :n yli 300–400 mV riippuen veden happamuudesta. (Mouchet 1992)

Teoriassa ei ole siis mahdollista saavuttaa samanaikaista biologista raudan- ja mangaaninpoistoa samassa reaktorissa johtuen raudan- ja mangaaninhapettajabakteerien erilaisista olosuhdevaatimuksista. Mikäli molemmat halutaan poistaa biologisesti, tarvitaan kaksi erillistä suodatusvaihetta. (Degremont 1991, s.1215; Mouchet 1992)



Kuva 9. Biologisen raudan- ja mangaaninpoiston sekä nitrifikaation vaatimat pH- ja E_h sekä niiden välinen hapettumisjärjestys (Muokattu lähteestä Mouchet 1992).

Kuvan 9 perusteella voidaan todeta, että veden ammonium häiritsee biologista mangaaninpoistoa. Gouzinis *et al.* (1998) tutki raudan- ja ammoniuminpoiston kanssa samanaikaisesti tapahtuvaa mangaaninpoistoa biologisella valutussuodattimella. Tutkimustulosten perusteella pienet ammoniakkipitoisuudet (<2 mg/l) eivät merkittävästi vaikuta mangaanin poistotehoon. Raudan läsnäolo vaikuttaa negatiivisesti mangaaninpoistoon, mutta mangaanin läsnäolo ei puolestaan vaikuta raudanpoistoon vedestä. (Gouzinis *et al.* 1998)

Kloorin käyttö vedenkäsittelyprosessissa inhiboi rautaa ja mangaania poistavien bakteerien toimintaa heikentäen poistotehokkuutta (Mouchet 1992). Kun klooria käytetään raudan- ja mangaanin kemialliseen saostamiseen (Montgomery 1985, s.569), sen lisäys ei saa olla ennen suodatusta, mikäli pyritään biologiseen raudan- tai mangaaninpoistoon. Bakteerit voivat joutua kontaktiin kloorin kanssa myös esimerkiksi suodattimia huuhdeltaessa klooratulla vedellä.

5. AINEISTO JA MENETELMÄT

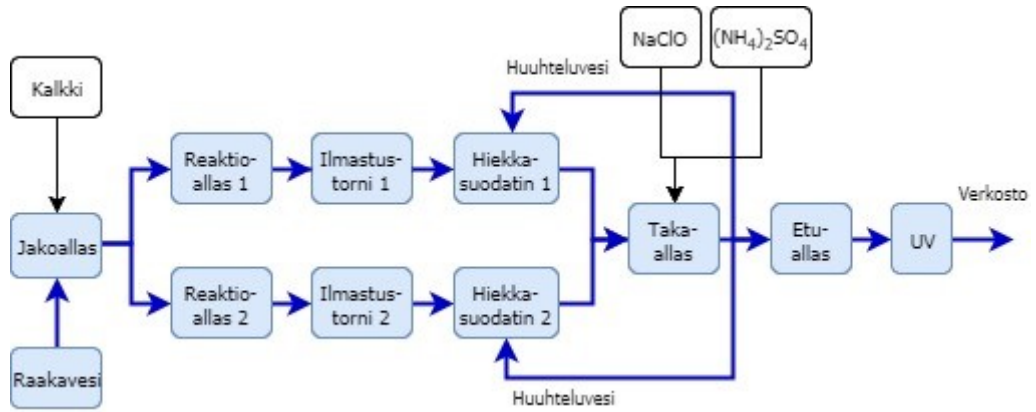
Tämän työn kohteena on HS-Veden Ahveniston tekopohjavesilaitos. Luvussa 5.1 esitellään laitoksen toiminta aina raakaveden imeytyksestä verkostoon pumpattavaan veteen asti. Tämän työn kokeellinen osuus keskittyy raudan- ja mangaaninpoiston kannalta olennaisten ilmastuksen ja pikahiekkasuodatuksen tehostamiseen. Työssä keskityttiin tutkimaan käsiteltävän veden määrän ja laadun, tulevan raakaveden mangaanipitoisuuden sekä klooratun huuhteluveden käytön vaikutusta mangaaninpoistoon.

Luvussa 5.2 käsitellään laitosmittakaavassa suoritettuja mittauksia ja kokeita, jotka suunniteltiin tukemaan pilot-kokeissa saatuja tuloksia. Luvussa 5.3 *Pilot-kokeet* käydään läpi kokeellisessa osuudessa hyödynnetyt menetelmät. Luvussa esitellään myös pilot-laitteisto ja työtä varten suunnitellut erilliset suodatusyksiköt ajotapoineen.

5.1 Tutkimuskohde: Ahveniston tekopohjavesilaitos

Ahveniston tekopohjavesilaitoksen raakavesilähteenä toimii luonnollisen pohjaveden lisäksi Alajärvi, josta pumpattu raakavesi imeytetään Ahveniston harjuun sekä sade-tusimeytyksellä että imeytysaltaiden kautta. Laitokselle tulevan veden määrä vaihtelee välillä 4400–7300 m³/d. Vuorokauden ajasta riippuen vettä tulee 110–532 m³/h. Vedenkäsittelylaitokselle otetaan vettä yhteensä kahdeksasta harjun alueella sijaitsevasta kaivosta. Pumppaus kaivoista ohjautuu tarvittavan vesimäärän eli vedenkulutuksen mukaan. Jokaisessa kaivossa on pinnankorkeusmittaus, jonka perusteella kaivoista pumpataan vettä siten, että mistään kaivosta ei oteta liikaa vettä. Aikaisemmin on pääsääntöisesti käytetty kaivoja 4,5,6,7 ja 8. Laitoksen saneeraus vuonna 2014 mahdollisti hyvätuottoisten, mutta enemmän rautaa ja mangaania sisältävien, kaivojen 1, 2 ja 3 palauttamisen käyttöön.

Kuvassa 10 on esitetty yksinkertaistettu prosessikaavio Ahveniston tekopohjavesilaitoksesta.



Kuva 10. Ahveniston tekopohjavesilaitoksen prosessikaavio.

Laitokselle tulevaan raakaveteen lisätään kalkkivettä, joka tehdään liuottamalla sammuuttua kalkkia veteen. Kalkki annostellaan ilmastusta edeltävään jakoaltaaseen virtaaman mukaisesti. Mikäli pH-arvo nousee asetettujen rajojen yläpuolelle, kalkin syöttö katkeaa. Vuoden 2017 aikana kalkkia on syötetty keskimäärin $5,7 \text{ g/m}^3$. Liuos pumpataan prosessiin vakiotuotolla $1,6 \text{ l/s}$.

Jakoaltaasta vesi jaetaan kahteen reaktioaltaaseen, josta vesi johdetaan kahteen täytekappaleilla täytettyyn ilmastustorniin. Tornien alaosasta syötettävä ilmavirta pidetään jatkuvasti vakiona. Tornien tuloilma suodatetaan, jotta veteen ei pääsisi bakteereja ilman kautta. Ilmastustornien jälkeen on sijoitettu poistopuhaltimet varmistamaan alipaineen säilyminen torneissa. Ilmastuksella pyritään poistamaan pohjavedessä olevaa radonia ja hiilidioksidia sekä hapettamaan rautaa ja mangaania. Vapautuva radon poistuu prosessitiloista poistopuhaltimien kautta. Ilmastustornien mitoitus on esitetty taulukossa 3.

Taulukko 3. Ilmastustornien mitoitus.

Ilmastustornit	Laatu	2 linjaa
Mitoitusvesimäärä q_{mit}	m^3/h	500
Ilmastustornien lukumäärä	kpl	2
Alkalointikemikaalin reaktioallas	kpl	2
-tilavuus yhteensä	m^3	20
- viipymä	min	2
Tilavuus/torni	m^3	6,8
-täytekappalekorkeus	m	1,5
-halkaisija	m	2,4
-pituus		
-pinta-ala	m^2	4,5
Pintakuorma	m/h	55
Täytekappalekorkeus	m	1,5
Täytekappaletilavuus, yhteensä	m^3	13,6
Täytekappaleiden maksimihalkaisija	mm	50
Täytekappaleiden tehollinen pinta-ala	m^2/m^3	100
Ilmastuspuhaltimien lukumäärä	kpl	2
Ilmamäärä, $q(ilma)_{mit}/suodatin$	m^3/h	2500

Ilmastuksen jälkeen vesi johdetaan pikahiekkasuodattimille. Vesi tulee suodatinkohtaista t-haaraista putkea pitkin suodattimille. Suodattimien mitoitus on esitetty taulukossa 4.

Taulukko 4. Pikahiekkasuodattimien mitoitus.

Pikahiekkasuodatus	Laatu	2 linjaa
Mitoitusvesimäärä q_{mit}	m^3/h	500
Suodatinten lukumäärä	kpl	2
Tilavuus/suodatin	m^3	102,5
-korkeus	m	4,1
-leveys	m	5
-pituus	m	5
-pinta-ala	m^2	25
Pintakuorma	m/h	10,0
Hiekkapatjan korkeus	m	1,2
Hiekkapatjan tilavuus, yhteensä	m^3	60
Hiekkamurskeen raekoko \emptyset	mm	0,8–1,2
Huuhteluvesivirtaama/suodatin	m^3/h	750
Huuhteluveden pintakuorma	m/h	30
Huuhtelun kesto	min	8
Huuhteluvesimäärä/huuhtelu/suodatin	m^3	100
Huuhteluvesien tasausallas	m^3	170
Ilmahuuhtelun virtaama/suodatin	m^3/h	1500
Ilmahuuhtelun pintakuorma	m/h	60

Suodattimet toimivat biologisina suotimina. Suodattimille tuleva rauta on kuitenkin osittain hapettunut kemiallisesti jo ennen suodatusta. Mangaani puolestaan hapettuu pääsääntöisesti biologisesti hiekkasuodattimissa. Suodattimiin kertyvä sakka poistetaan huuhtelemalla suodattimia vuorotellen vedellä ja ilmalla. Suodattimia huuhdellaan taulukon 5 mukaisesti. Huuhteluvesi otetaan taka-altaasta. Huuhteluvesi poistetaan kourua pitkin erilliseen lohkoon, josta vesi pumpataan vähitellen viemäriverkostoon. Huuhtelu suoritetaan molemmille suodattimille kerran vuorokaudessa kuusi kertaa viikossa.

Taulukko 5. *Huuhteluajat.*

	Aika-asetus	Asetusarvo
Lyhyt vesihuuhtelu	60 s	100,0 l/s
Pinnan lasku		35 %
		max. pinnan alenema 0,20 m
Ilmahuuhtelu	120 s	40 Hz
Ilmanpoisto	10 s	
Vesihuuhtelu	380 s	175,0 l/s
Esisuodatus	210 s	45 %

Suodatettu vesi johdetaan puhdasvesialtaisiin. Suodatuksen jälkeen veteen syötetään desinfiointikemikaaleina natriumhypokloriittia (NaClO) ja ammoniumsulfaattia ((NH₄)₂SO₄). Syöttö tapahtuu taka-altaaseen. Natriumhypokloriitti syötetään kalvopumpulla 10 % kaupallisena liuoksena. Haluttu natriumhypokloriittipitoisuus on 0,23 mg/l.

Käsitelty vesi pumpataan verkostoon kolmella taajuusmuuntajaohjatulla uppopumpulla. Kolmas pumpu toimii aina varapumpuna. Ennen ulospumppausta vesi desinfioidaan vielä UV-desinfiointilaitteilla. Ulospumppausta voidaan ohjata tornin pinnan tai paineen mukaan, vakiovirtaohjauksella, puhdasvesisäiliön mukaan tai varavoimakäytöllä, jolloin vain yksi pumpu on käytössä. Pumpkauksen jälkeen vesi lähtee kahteen suuntaan.

5.2 Laitosmittakaavan tutkimukset

Laitoksen automaatio kerää tietoa käytettyjen kaivojen pumppausmääristä ja verkostoon pumpattavan veden määrästä sekä paineesta. Jatkuvatoiminen mittari mittaa laitokselle tulevan raakaveden pH:ta. Ilmastusta edeltävistä reaktioaltaista mitataan veden pH. Suodatetusta vedestä mitataan sameus. Lähtevästä vedestä mitataan pH, kokonais- ja jään-nöskloori sekä johtokyky.

Kaivojen vedenlaatua seurataan kaivonäytteillä kolmen kuukauden välein normaalitilanteessa. Laitokselta lähtevästä vedestä otetaan näytteet kerran kahdessa viikossa. Lisätarkkailua tehdään tarvittaessa. Näytteet lähtevästä vedestä otetaan pääsääntöisesti aamuisin joitain poikkeuksia lukuun ottamatta. Kaivovedestä ja laitokselta lähtevästä vedestä suoritetaan analyysit taulukossa 6 ilmoitettujen standardien mukaisesti.

Taulukko 6. Kaivovesistä ja lähtevästä vedestä suoritettavia käyttötarkkailuanalyyssejä.

Parametri	Kaivovesi	Lähtevä	Standardi
Rauta	X	X	SFS-EN ISO 11885, 2009
Mangaani	X	X	SFS-EN ISO 11885, 2009
pH	X	X	SFS 3021:1979
Alkaliniteetti	X	X	SFS-EN ISO 9963-1:1996
Kovuus	X		SFS-EN ISO 11885:2009
Vapaa hiilidioksidi	X		SFS 3005; 1981
Orgaaninen kokonaishiili	X		SFS-EN 1484:1997
Nitraattityppi	X		SFS-EN ISO 13395:1997
Nitriittityppi	X	X	SFS-EN ISO 13395:1997
Sähkönjohtavuus	X	X	SFS-EN 27888:1994
Kokonaiskloori		X	SFS-EN ISO 7393-2; 2000
Sameus	X		SFS-EN ISO 7027:2000
Sulfaatti	X		SFS-EN ISO 10304-1:2009

Laitokselle tulevan raakaveden laatua eri vuorokauden aikoina arvioitiin laskemalla teoreettinen rauta- ja mangaanipitoisuus painottamalla kaivojen vedenlaatua tuntikohtaisilla pumppausmäärillä seuraavan kaavan mukaisesti

$$c_{x,raakavesi} = \sum_{i=1}^8 \frac{Q_i}{Q_{tot}} \cdot c_{x,i}, \quad (16)$$

jossa Q_i on kaivolta pumpattu virtaama (m^3/h), Q_{tot} raakaveden kokonaismäärä (m^3/h) ja $c_{x,i}$ kaivon rauta- tai mangaanipitoisuus ($\mu g/l$). Raakaveden laatua verrattiin myös käyttötarkkailusta saatuun lähtevän veden laatuun prosessin toiminnan määrittämiseksi ennen tätä tutkimusta (vuosina 2014 ja 2016).

Ahveniston tekopohjavesilaitoksen prosessin toimivuutta ja huuhteluvälin muutoksen vaikutusta tutkittiin ottamalla näytteitä laitokselle tulevasta raakavedestä, ilmastetusta vedestä ja suodatuksen jälkeen. Raakaveden ja suodatetun veden näytteet otettiin näytteenottohanoista. Ilmastetun veden näyte saatiin ilmastustornin tyhjennysputken kautta. Molemmista linjoista otettiin näytteet erikseen, jotta oli mahdollista huomata mahdolliset erot linjojen toimivuudessa. Vedestä tutkittiin kokonaisrauta ja mangaani.

Raudan ja mangaanin hapetusolosuhteiden tutkimiseksi suodattimille tulevasta vedestä mitattiin liunneen hapen pitoisuus, redox-potentiaali (E_h) ja pH. Mittaukset suoritettiin molemmista suodattimista. Hygieniasyistä vettä otettiin muovikäppiin mittausta varten, mikä saattaa vaikuttaa saatuihin tuloksiin. Mittaukset suoritettiin aamupäivällä, jolloin tulevan raakaveden rauta- ja mangaanipitoisuudet olivat pienemmät, ja iltapäivällä kun tulevan veden rauta- ja mangaanipitoisuudet olivat suuremmat.

Suodattimien huuhteluväliä pidennettiin yhdestä vuorokaudesta suunnilleen kahteen vuorokauteen sopivan huuhteluvälin määrittämiseksi. Taulukossa 7 on esitetty suodattimien huuhteluaikataulu.

Taulukko 7. Suodattimien huuhteluaikataulu.

	Ma	Ti	Ke	To	Pe	La	Su
Suodatin 1	X		X		X		X
Suodatin 2	X	X		X		X	

Suodattimien tukkeutumista seurattiin laitoksella olevien paine-ero- ja sameusmittarien avulla. Huuhteluvälin vaikutusta prosessin toimivuuteen tarkasteltiin ottamalla näytteet raakavedestä, ilmastetusta ja suodatetusta vedestä n. kuukauden päästä huuhteluvälin pidentämisestä. Näytteistä analysoitiin kokonaisrauta ja mangaani.

Suodattimien rautakuorma (kg/m^2) huuhteluiden välissä saadaan laskettua seuraavalla kaavalla

$$\text{rautakuorma} = \frac{Q \cdot t \cdot c_{\text{Fe}} \cdot 10^{-6}}{A}, \quad (17)$$

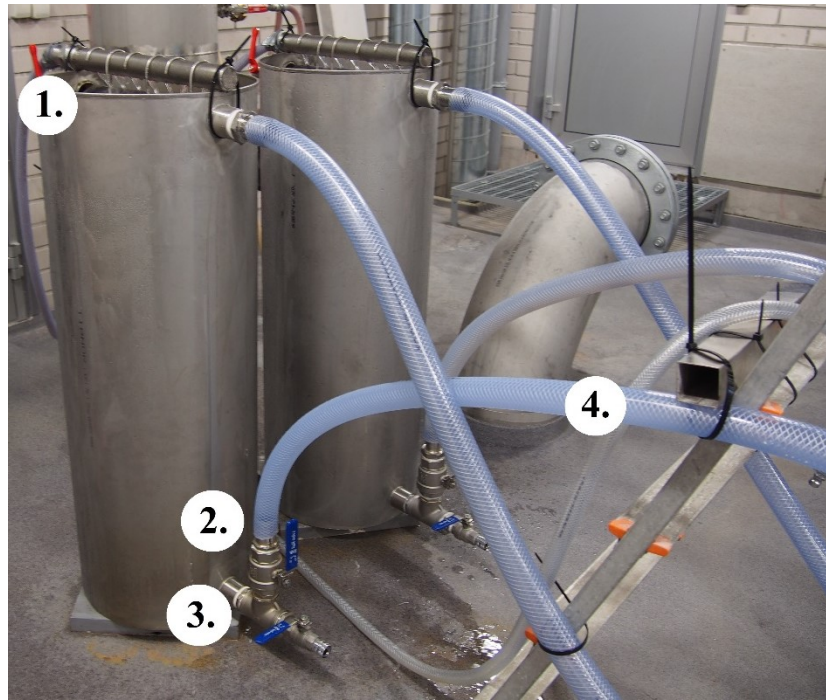
jossa Q on virtaama (m^3/h), t aika (h), c_{Fe} on rautapitoisuus tulevassa vedessä ($\mu\text{g/l}$) ja A suodattimen pinta-ala (m^2).

Huuhteluväliä mitattiin, jotta saatiin selville sen vaikutus mangaaninpoistoon. Mittaukset suoritettiin viitenä peräkkäisenä arkipäivänä ottamalla näyte huuhtelupesipumpun viereen asennetusta hanasta suodattimen vesihuuhtelun ollessa käynnissä.

5.3 Pilot-kokeet

Pilot-kokeiden tarkoituksena oli selvittää sopivat olosuhteet raudan- ja mangaaninpoistolle. Hiekkasuodatin valittiin, koska nykyään laitoksella rauta ja mangaani poistetaan pikahiekkasuodattimessa. Kokeissa käytettiin laitoksella käytössä olevaa hiekkaa pienirakeisempaa hiekkaa, jotta saatiin selville, onko laitoksella käytettävä hiekka liian karkearakeista. Kalkkikivisuodattimella testattiin tasaisen alkaloinnin vaikutusta poistotehokkuuteen, sillä nykyinen kalkinsyöttö ei pidä veden pH:ta tasaisena tulevan vesimäärän vaihtelun takia.

Pilot-koelaitteisto rakennettiin vesilaitoksen sisälle siten, että raakaveden ottaminen laitteistoon oli helppoa. Kokeet suoritettiin 23.5.–25.10.2017, ja ne kestivät yhteensä 23 viikkoa. Tutkimuksissa käytetty pilot-koelaitteisto osineen on esitetty kuvassa 11.



Kuva 11. Pilot-koelaitteisto. 1= raakavesi, 2= suodatettu vesi, 3=huuhteluvesi, näytevesi, 4= vedenpinnan säätö.

Pilot-laitteisto koostui kahdesta erillisestä yksikkönä toimineesta suodattimesta. Suodattimien tekniset tiedot on esitetty taulukossa 8.

Taulukko 8. Pilot-yksiköiden parametrit.

	Hiekka	Kalkkikivi
Raekoko (mm)	0,5–1,0	3,0
Halkaisija (cm)	40	40
Materiaalin korkeus (cm)	60	60
Vesipatjan korkeus (cm)	10	10

Molempien suodattimien pohjalla oli tiheä verkko, josta vain vesi pääsi läpi. Verkon päälle laitettiin n. 10 cm kerros karkeaa soraa (5–6 mm) vettä jakavaksi kerrokseksi. Soran päälle laitettiin toiseen suodatinyksikköön hiekkaa ja toiseen kalkkikiveä. Kalkkivirouheena käytettiin Nordkalkin toimittamaa Aito Kaivokalkkia. Kalkkikiveä lisättiin kulumisen takia suodattimeen viikolla 10. Molempiin suodatinyksiköihin lisättiin laitoksen omista suodattimista hiekkaa (n. 1 l) viikko pilot-kokeiden aloittamisen jälkeen mangaanin biologisen poiston käynnistymisen nopeuttamiseksi. Laitoksen suodattimissa käytetty hiekka on raekooltaan hieman suurempaa (0,8–1,2 mm) kuin pilot-kokeissa käytetty hiekkasuodattimen hiekka, mistä johtuen kyseinen hiekka laskeutui huuhtelun yhteydessä hienompijakoisen hiekan alle hiekkasuodattimessa. Kalkkivisuodattimessa lisätty suo-

datinhiekka pysyi suodattimen pintaosassa. HS-Veden Lammin pohjavesilaitoksen mangaaninhapettajabakteereja sisältävää suodatinhiekkaa (n. 8 l) lisättiin molempiin pilot-suodattimiin viikolla 12.

Suodattimien vesipinta säädettiin halutulle tasolle nostamalla lähtevän veden putkea (kuva 11). Suodatinmateriaalin päällä olleen vesipatjan korkeus oli n. 10 cm. Hiekkasuodatin alkoi padottaa kokeiden alusta alkaen, jolloin vesipatja suodattimen päällä oli selkeästi korkeampi (n. 5 cm) kuin kalkkikivisuodattimen päällä. Hiekkasuodattimen pintaa säädettiin laskemalla lähtevän veden putkea hieman alemmaksi viikolla 7.

Suodatinten huuhtelu toteutettiin vastavirtahuuhteluna käyttäen laitokselle tulevaa raakavettä, johon ei ollut lisätty mitään kemikaaleja. Vastavirtahuuhtelun pintakuormaa ei määritetty. Suodattimia huuhdeltiin niiden tukkeuduttua eli suodattimen pinnan noustua selkeästi, vähintään 5 cm. Niitä huuhdeltiin (n. 5–20 min hiekka, n. 10–60 min kalkkikivi), kunnes vesi oli lähes kirkasta ja irtoava sakka oli poistunut.

5.3.1 Ajotavat ja aikataulu

Ensimmäisen neljän viikon ajan tuleva raakavesi johdettiin suoraan suodattimen päällä olleeseen vesipatjaan, jolloin se ei päässyt ilmastumaan muuta kuin ilman ja vedenpinnan reagoidessa keskenään. Ilmastus aloitettiin viikolla 5 ja sitä tehostettiin vähitellen tavoitetasoon n. 10,0 mg/l. Lopullinen ja tehokkain ilmastus oli käytössä viikosta 11 eteenpäin. Ilmastus toteutettiin valutusilmastuksena. Vesi valui ilmastusputkesta metallilevyjen päälle ja siitä pudoten n. 60 cm väliesteiden kautta vesipatjaan.

Taulukko 9. Pilot-laitteistossa käytetyt pintakuormat ja niitä vastaavat virtaamat sekä viipymät suodattimissa.

Viikko	Pintakuorma	Virtaama (l/min)	Viipymä (min)
1–15	3,0	6,0	12,5
16	1,5	3,0	25,0
17–18, 22–23	4,0	8,0	9,0
19–21	5,0	10,5	7,2

Pintakuormaa säädettiin, jotta saatiin selvitettyä erityisesti mangaaninpoistotehon ja pintakuorman välinen riippuvuus (taulukko 9). Pintakuormalla 5 m/h ajettaessa viipymä suodattimessa oli 7,2 min, mikä vastaa laitoksen suodattimien viipymää mitoituspintakuormalla 10 m/h.

5.3.2 Näytteidenotto

Ensimmäiset näytteet suodattimista otettiin viikolla 3. Tämän jälkeen näytteitä otettiin viikoittain. Näytteidenotto ajoitettiin iltapäivään, jolloin kaivot, joiden vedenlaatu raudan

ja mangaanin suhteen on huonompi, olivat käytössä parempien kaivojen rinnalla. Se suoritettiin suodattimiin tulevasta raakavedestä ja suodatetusta vedestä ottamalla vettä muovipulloon. Näytteenotto suodatetusta vedestä toteutettiin irrotettavalla näytteenottoletkulla samasta kohdasta kuin huuhteluveden syöttäminen tapahtui (kuva 11). Laboratoriossa vesinäytteistä analysoitiin kokonais- ja kahdenarvoinen rauta sekä mangaani.

Pilot-laitteistossa vallinneita olosuhteita ja sen toimivuutta seurattiin mittaamalla veden happipitoisuus, pH ja redox-potentiaali (E_h) viikoittain viikosta 3 eteenpäin näytteenoton yhteydessä lukuun ottamatta viikkoa 9. Suodattimista lähteneen veden sameutta seurattiin viikoittain viikosta 5 kokeiden loppuun asti. Raakaveden sameutta mitattiin viikoittain viikosta 8 eteenpäin. Tulevan raakaveden mittaukset suoritettiin raakavedellä täytetystä muoviympäristä siten, että vettä virtasi ämpäriin ja siitä pois koko mittausten ajan. Ilmastetun veden mittaukset suoritettiin suodattimien päällä olleesta vesipatjasta. Vastaavat mittaukset lähtevästä vedestä toteutettiin laskemalla näytteenottohanasta vettä muoviympäriin samoin kuin raakaveden mittauksissa.

5.4 Laitosmittakaavan ja pilot-kokeiden analyysimenetelmät

Veteen liuenneen hapen, redox-potentiaalin ja pH:n mittaamiseen käytettiin Hachin HQ30d Portable Meter -mittaria, johon liitettiin jokaiseen mittaukseen erikseen soveltuva Hachin anturi. Happipitoisuus mitattiin käyttämällä LDO101-anturia, redox-potentiaali MTC101-anturilla ja pH PHC-301-anturilla. Redox-potentiaalimittauksen muuntamiseksi E_h -muotoon lukemaan lisättiin 217,4 mV, mikä vastaa lämpötilaa 10 °C (User manual 2014).

Sameus mitattiin Hachin 2100Qis Portable Turbidimeter -sameusmittarilla. Laitoksen suodattimien huuhteluveden klooripitoisuus mitattiin Hachin Pocket Colorimeter™ II -kloorimittarilla käyttämällä LCK310-kyvettä (Working procedure 2013).

Kokonaisraudan, kahdenarvoisen raudan ja mangaanin määrittämiseksi vesinäytteet valmisteltiin Hachin reagensseilla ja mitattiin Hachin DR 2800 -spektrofotometrillä. Kokonaisraudan mittaamiseksi käytettiin LCK521-reagenssia (Working procedure 2012). Kahdenarvoinen rauta mitattiin käyttämällä 103769 -reagenssia (Working procedure 2017). Mangaanin mittaamiseksi vesinäytteet valmisteltiin LCW532-reagensseilla (Working procedure 2011).

Pyyhkäisyelektronimikroskooppia (SEM) yhdistettynä energiadiispersiiviseen alkuaineanalysointilaiteeseen (EDS) hyödynnettiin mangaaninpoistomekanismin selvittämisessä. Näytteet otettiin Ahveniston tekopohjavesilaitoksen suodattimien, pilot-kokeiden suodattimien (hiekkä ja kalkkikivi) ja HS-Veden Lammin pohjavesilaitoksen hiekkasuodattimien pintaosasta. Lammin pohjavesilaitokselta otettiin näyte, jotta saatiin selville, millä mekanismeilla mangaani alkoi poistua pilot-suodattimissa Lammin hiekan lisäyksen jäl-

keen. Samalla saatiin vertailukohta muille näytteille mangaania hyvin poistavasta suodattimesta. Ahveniston laitoksen ja Lammin laitoksen suodatin oli huuhdeltu kaksi päivää sitten. Pilot-kokeiden sekä hiekka- että kalkkikivisuodatin oli puolestaan huuhdeltu 5 päivää sitten. Näytteet kuivattiin 125 °C:ssa uunissa. Näytteet päällystettiin hiilellä. Tarkempien kuvien saamiseksi ne päällystettiin vielä kullalla. Mittaukset suoritettiin pyyhkäisyelektronimikroskooppi Zeiss ULTRApplus:lla, jossa on UHR FEG-SEM varaustensoistojärjestelmä ja INCA Energy 350 energiadiispersiivinen alkuaineanalysointori (EDS) INCAx-act detektori.

6. TULOKSET

Tässä luvussa esitellään käyttötarkkailun mittaustuloksia ja laitosmittakaavan tutkimusten sekä pilot-kokeiden tulokset.

6.1 Käyttötarkkailu

Käytössä olevien kaivojen vedenlaatu vaihtelee kaivokohtaisesti (taulukko 10). Ero on selkeä erityisesti rauta- ja mangaanipitoisuuksien osalta. Viiden käytetyn kaivon rautapitoisuudet ylittävät talousveden laatutavoitteen (taulukko 10), joten laitoksella tulee varautua tehokkaaseen raudanpoistoon. Mangaanipitoisuus ylittää laatutavoitteen kahdessa käytetyssä kaivossa, joten se tulee myös ottaa huomioon käsittelyprosessia kehitettäessä.

Taulukko 10. Kaivojen vedenlaatu toukokuussa 2017.

Parametri	K1	K2	K3	K4	K5	K6	K7	K8	Talousvesiasetus 683/2017, Talousvesiasetuksen soveltamisohje
Nitriittityyppi (µg/l)	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<150
Nitraattityyppi (µg/l)	180	15	7	49	650	730	1900	11	<11 000
Kloridi (mg/l)	3,8	4,0	4,1	4,3	10,0	12,0	16,0	4,0	<100
Mangaani (µg/l)	42	100	77	16	15	<1	<1	64	<50
Rauta (µg/l)	820	400	550	330	140	<10	<10	820	<200
Sulfaatti (mg/l)	17	18	17	18	33	30	33	18	<250
pH	6,7	6,8	6,8	6,8	6,8	6,7	6,9	6,7	6,5–9,5
Alkaliniteetti (mmol/l)	0,53	0,63	0,58	0,60	1,0	0,69	0,90	0,63	>0,6
Vapaa hiilidioksidi (mg/l)	17	14	15	14	19	22	18	18	
Kovuus (mmol/l)	0,40	0,45	0,44	0,44	0,83	0,71	0,91	0,46	
Sameus (FNU)	<0,2	<0,2	3,7	2,4	<0,2	<0,2	<0,2	4,4	1,0 NTU
Sähkönjohtavuus (µS/cm)	10,5	11,7	11,4	11,6	21,4	18,7	23,0	11,8	<2500
Orgaaninen kokonaishiili (mg/l)	2,3	2,0	2,0	1,8	1,2	1,2	0,9	2,4	<4

Laitokselle tulleen raakaveden laatu vaihteli vuorokauden aikojen välillä toukokuussa 2017 (liite A). Aamupäivällä käytössä olivat kaivot 5,6, ja 7, joissa rauta- ja mangaanipitoisuudet ovat matalampia, mikä näkyi parempana raakaveden laatuna. Lisäksi käytössä

oli kaivo 8, mutta siitä pumpattu vesimäärä oli muita pienempi. Iltapäivällä vedentarpeen kasvaessa käyttöön otettiin myös kaivot 1,2 ja 3, joiden veden rauta- ja mangaanipitoisuudet ovat korkeammat, jolloin tuleva raakavesi sisälsi enemmän rautaa ja mangaania.

Käyttötarkkailun perusteella laadituista kuvaajista nähdään selkeästi, että lähtevän veden mangaanipitoisuus on ollut alhainen prosessin käyttöönoton jälkeen syys-lokakuussa 2014 ja helmi-syyskuussa 2016, kun sitä verrataan muihin ajanjaksoihin vuosina 2014–2016 (liite B). Nämä ajankohdat valittiin tarkempaan tuntitarkasteluun ja niitä verrattiin käyttötarkkailun perusteella saatuihin lähtevän veden mangaanipitoisuuksiin (liite C ja D). Syys-lokakuussa 2014 lähtevän veden mangaanipitoisuus on ollut yhtä suuri kuin tulevan raakaveden pitoisuus (liite C). Helmi-syyskuussa 2016 lähtevän veden mangaanipitoisuus on ollut välillä pienempi kuin tulevan raakaveden pitoisuus (liite D)

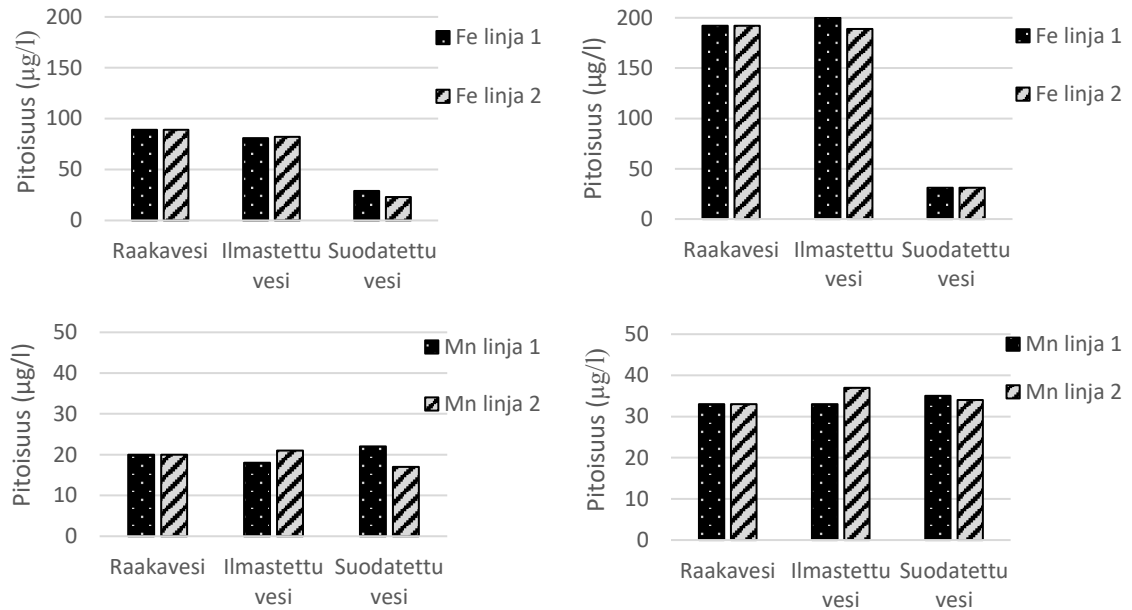
Ahveniston laitoksen suodattimille tulevan veden pH-arvo voidaan olettaa suunnilleen samaksi kuin laitokselta lähtevän veden pH, koska kalkkia ei lisätä enää suodatuksen jälkeen. Liitteen B kuvaajien perusteella suodatettavan veden pH:ssa ei ole tapahtunut merkittäviä muutoksia. Lähtevän veden pH-arvo on ollut 7,4–8,1 vuosina 2014–2017.

Laitoksella käsiteltävän veden määrä on ollut alhaisimmillaan n. 5800 m³/d (pintakuorman keskiarvo 4,8 m/h) vuonna 2014 (liite B). Tätä edelsi suuremmat vesimäärät, jopa 8400 m³/d (pintakuorman keskiarvo 7,0 m/h). Käsiteltävä vesimäärä on ollut n. 5500–6000 m³/d vuoden 2016 alun jälkeen. Vuonna 2014 Ahveniston laitoksen suodattimien huuhtelu suoritettiin kerran viikossa huuhteluvesimäärällä n. 80 m³/suodatin. Suodattimien huuhteluväli on muutettu jokapäiväiseksi, lukuun ottamatta sunnuntaita, syyskuussa 2015. Huuhteluvesimäärä on ollut n. 75 m³/suodatin.

Klooraus on aloitettu vuoden 2014 lopussa, minkä jälkeen klooripitoisuus on ollut 0,05–0,25 mg/l. Lähtevän veden klooripitoisuus laski helmikuussa 2016 (<0,12 mg/l), mistä eteenpäin lähtevän veden mangaanipitoisuudet olivat pienemmät. Käyttötarkkailun perusteella verkostoveden klooripitoisuus vaihtelee tällä hetkellä välillä 0,10–0,40 mg/l. Ajoittain se on n. 0,35 mg/l suodattimien huuhtelun aikaan, mutta pääsääntöisesti se on matalampi.

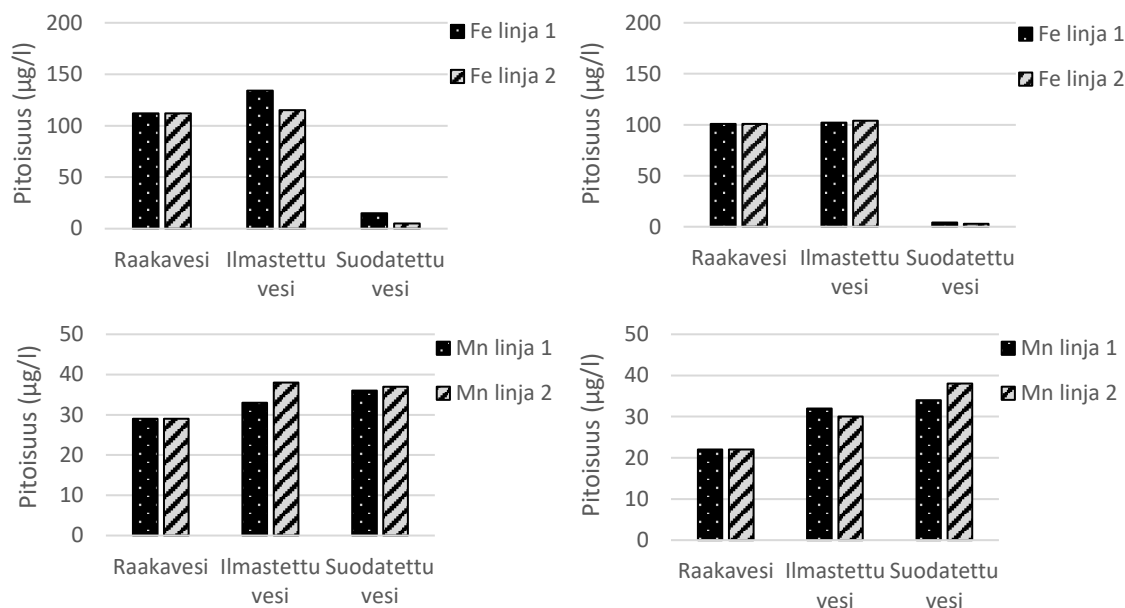
6.2 Laitosmittakaavan tutkimukset

Suodattimille tulevan veden E_h vaihteli välillä 350–450 mV. Ilmastetun veden pH oli 7,8–8,4, ja sen happipitoisuus oli 11,5–11,8 mg/l. Linjojen välillä ei ollut eroa ilmastetun veden happipitoisuudessa tai E_h :ssa. Linjan 1 pH oli n. 0,1–0,2 korkeampi kuin linjan 2 pH.



Kuva 12. Rauta- ja mangaanipitoisuudet eri käsittelyvaiheissa Ahveniston laitoksella. Vasemmalla aamupäivän ja oikealla iltapäivän tilanne ennen huuhteluvaiheen pidennystä, $n=1$.

Kuvasta 12 voidaan nähdä, että rauta poistui hyvin (vähemmän 74–84 %) ilmastuksen ja suodatuksen yhdistelmällä, mutta mangaania ei poistunut lainkaan prosessissa. Suodatetun veden rautapitoisuus aamulla oli 29 µg/l (linja 1) ja 23 µg/l (linja 2). Iltapäivällä molempien linjojen suodatetun veden rautapitoisuus oli 31 µg/l. Suodatetun veden rautapitoisuus ei kasvanut, vaikka tulevan raakaveden rautapitoisuus oli yli kaksinkertainen (192 µg/l) verrattuna aamun rautapitoisuuteen (89 µg/l). Suodatetun veden mangaanipitoisuus aamupäivällä oli 22 µg/l (linja 1) ja 17 µg/l (linja 2), kun tulevan raakaveden mangaanipitoisuus oli 20 µg/l. Iltapäivällä tulevan veden mangaanipitoisuus oli 33 µg/l, mikä vaikutti suoraan suodatetun veden mangaanipitoisuuksiin. Linjan 1 lähtevän veden mangaanipitoisuus oli 35 µg/l ja linjan 2 oli 34 µg/l. Linjojen raudan- ja mangaanipoistossa ei ollut huomattavissa keskinäisiä eroja.



Kuva 13. Rauta- ja mangaanipitoisuudet eri käsittelyvaiheissa Ahveniston laitoksella. Vasemmalla aamupäivän ja oikealla iltapäivän tilanne huuhteluvälin pidennyksen jälkeen, $n=1$.

Huuhteluvälin pidennyksellä ei ollut heikentävää vaikutusta raudanpoistoon prosessissa (vähemmän 87–96 %), kuten kuvasta 13 nähdään. Suodatetun veden rautapitoisuus oli matala molemmissa linjoissa sekä aamupäivällä (15 µg/l ja 4 µg/l) että iltapäivällä (5 µg/l ja 3 µg/l) tulevan raakaveden rautapitoisuus ollessa aamulla 112 µg/l ja iltapäivällä 101 µg/l. Kuvan 13 mukaan veden mangaanipitoisuus nousi ilmastuksessa ja suodatuksessa. Suodatetun veden mangaanipitoisuus aamupäivällä oli 36 µg/l linjalla 1 ja 37 µg/l linjalla 2, kun raakaveden pitoisuus oli 29 µg/l. Iltapäivällä lähtevän veden pitoisuudet olivat 34 µg/l (linja 1) ja 38 µg/l (linja 2) raakaveden pitoisuuden ollessa 22 µg/l. Vastaavaa ei tapahtunut ennen huuhteluvälin pidennystä (kuva 12). Käyttötarkkailun perusteella suodattimien paine-erojen keskiarvo toukokuussa 2017 oli 21 mbar (suodatin 1) ja 24 mbar (suodatin 2), kun lokakuussa 2017 ne olivat 17 mbar ja 20 mbar. Suodatetun veden sameuden keskiarvo toukokuussa ja lokakuussa 2017 oli 0,035 NTU. Huuhteluvälin pidennys ei vaikuttanut suodattimien paine-eroon tai suodatetun veden sameuteen.

Rautakuorma huuhteluiden välissä toukokuussa 2017 kaavalla 17 laskettuna oli 0,02 kg/m², kun suodattimia huuhdeltiin päivittäin, keskimääräinen virtaama oli 353 m³/h ja keskimääräinen tulevan veden rautapitoisuus 138 µg/l. Rautakuorma oli 0,05 kg/m², kun suodattimia huuhdeltiin joka toinen päivä.

Suodattimien huuhteluun käytettävän veden kokonaisklooripitoisuus oli 0,05–0,08 mg/l.

6.3 Pilot-kokeet

6.3.1 Raakavesi

Pilot-koelaitteistoon ja laitokselle tulleen raakaveden laatuparametrien vaihtelu iltapäivisin kokeen aikana on esitetty taulukossa 11.

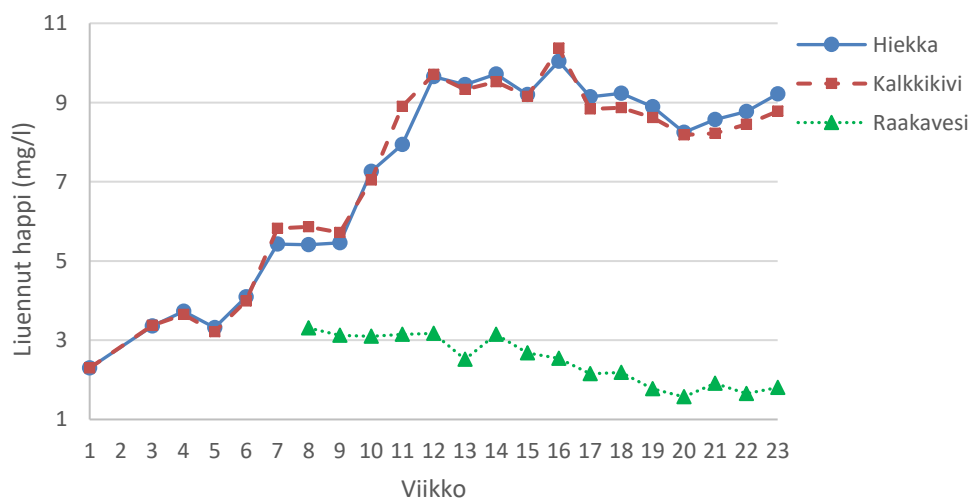
Taulukko 11. Raakaveden laadun vaihtelu pilot-kokeiden aikana ja talousvesiasetuksessa (683/2017) annetut laatuavoitteet.

Parametri	Vaihteluväli	Talousvesiasetus 683/2017
Rauta (µg/l)	73–206	<200
Mangaani (µg/l)	16–53	<50
Redox-potentiaali (mV)	341–450	
pH	7,1–7,4	6,5–9,5
Liuenut happi (mg/l)	1,6–3,3	
Sameus (FNU)	0,20–0,85	<1,0 NTU (pintavesi)

Laitokselle tuleva raakavesi alitti talousvesiasetuksen (683/2017) laatuavoitteet sekä rauta- että mangaanipitoisuuksien osalta lähes koko pilot-kokeiden ajan.

6.3.2 Olosuhteet

Suodatusta edelsi veden ilmastus, joka nostettiin tavoitetasolle viikolla 11. Pintakuorma suodattimissa oli 1,5–5,0 m/h kokeiden aikana (taulukko 9). Ilmastuksen tehostamisen vaikutus veden happipitoisuuteen on nähtävissä kuvassa 14.



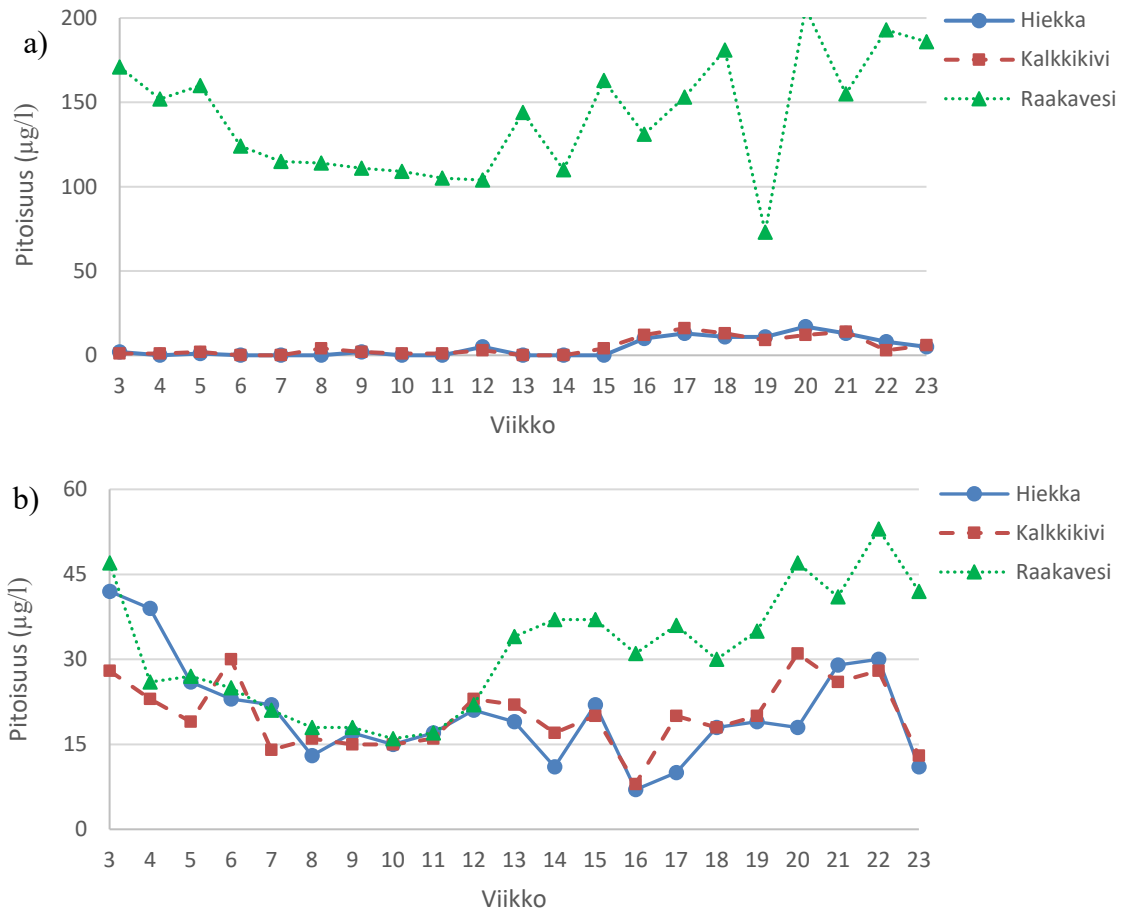
Kuva 14. Liuenneen hapen määrä mitattuna pilot-kokeiden hiekka- ja kalkkikivisuodattimien päältä vesipatjasta.

Kokeiden alussa vettä ei ilmastettu lainkaan, milloin happipitoisuus vedessä oli 2,3–3,7 mg/l. Haluttu liuenneen hapen määrä (n. 10,0 mg/l) saavutettiin viikolla 11 ilmastuksen tehostamisen myötä. Ilmastetun veden liuenneen hapen määrä vaihteli riippuen käytetystä pintakuormasta ollen sitä pienempi mitä suurempi pintakuorma on. Myös tulevan raakaveden laatu vaikutti ilmastetun veden liuenneen hapen pitoisuuteen. Kun raakaveden happipitoisuus on matalampi, on myös ilmastetun veden happipitoisuus matalampi. Viikolla 20 veden happipitoisuus oli vain 8,2 mg/l raakaveden happipitoisuuden ollessa 1,6 mg/l ja pintakuorman ollessa 5 m/h.

Pilot-kokeissa suodatettavan veden pH oli 6,8–7,7 ja E_h 300–490 mV eli matalammat kuin laitoksella suodatettavan veden vastaavat arvot. Veden pH ja E_h vaihtelivat riippuen sekä tulevan raakaveden laadusta että ilmastuksen tehokkuudesta.

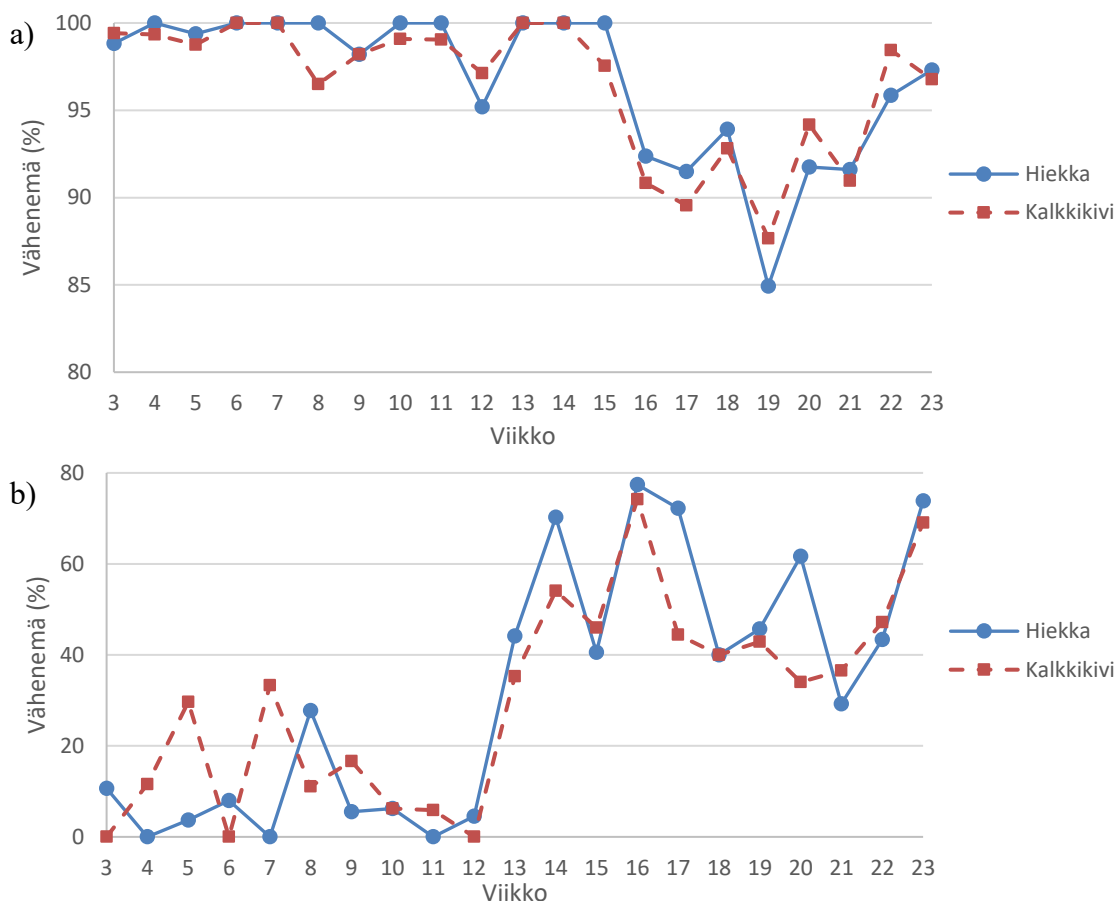
6.3.3 Raudan- ja mangaaninpoisto

Sekä hiekka- että kalkkikivisuodattimesta lähtevän veden rautapitoisuus oli selkeästi pienempi kuin tulevan raakaveden rautapitoisuus (kuva 15a). Suodatetun veden rautapitoisuus oli aina $<17 \mu\text{g/l}$ hiekkasuodattimessa ja $<16 \mu\text{g/l}$ kalkkikivisuodattimessa. Suodatetussa vedessä ollut rauta oli kolmenarvoista eli hapettunutta rautaa. Kokeiden alussa lähtevän veden mangaanipitoisuus noudatti tulevan raakaveden mangaanipitoisuutta (kuva 15b). Viikon 12 jälkeen mangaani alkoi poistua suodattimissa. Viikolla 16 päästiin alle $10 \mu\text{g/l}$ pitoisuuteen molemmissa suodattimissa, vaikka tulevan raakaveden mangaanipitoisuus oli $31 \mu\text{g/l}$. Viikolla 16 suodattimien pintakuorma oli kuitenkin pienempi (1,5 m/h) kuin muina viikkoina (3,0–5,0 m/h).



Kuva 15. Tulevan ja lähtevän veden a) rautapitoisuus b) mangaanipitoisuus pilot-kokeiden hiekka- ja kalkkikivisuodattimissa.

Raudan vähenemä molemmissa suodattimissa oli korkea (>95 %) viikosta 3 lähtien (kuva 16a). Raudanpoisto heikkeni ilmastuksen tehostamisen ja pintakuorman kasvattamisen yhteydessä, mutta pysyi n. 90 %:ssa lähes koko ajan. Mangaaninpoisto ei käynnistynyt kummassakaan suodattimessa ennen viikkoa 12 huolimatta siitä, että niihin lisättiin hiekkaa laitoksen suodattimista edistämään biologisen raudan- ja mangaaninpoiston käynnistymistä (kuva 16b). Viikon 11 ilmastuksen tehostus ei ainakaan välittömästi vaikuttanut edesauttavasti mangaaninpoistoon, jolloin mangaanin vähenemä oli alle 5 % molemmissa suodattimissa. Mangaaninpoistossa on nähtävissä nousua viikosta 12 eteenpäin mangaanibakteerien lisäyksen jälkeen. Viikolla 23 mangaanin vähenemä hiekkasuodattimessa oli 74 % ja kalkkikivisuodattimessa 69 % pintakuorman ollessa 4 m/h. Viikolla 16 päästiin korkeampiin vähenemiin, mutta pintakuorma oli vain 1,5 m/h. Mangaanin vähenemän ja pintakuorman välillä ei ollut korrelaatiota.



Kuva 16. a) Raudan b) mangaanin vähenemä pilot-kokeiden hiekka- ja kalkkikivisuodattimissa.

Tutkitut mangaanipitoisuudet vedessä olivat niin pieniä, että pienetkin virheet näytteenotossa tai analysoinnissa voivat vaikuttaa saatuihin tuloksiin. Tämä näkyy mangaanin vähenemän muutoksina pilot-kokeiden alussa (kuva 16b).

6.3.4 Suodattimien huuhtelu ja sameus

Pilot-kokeiden suodattimia huuhdeltiin niiden tukkeuduttua eli silloin, kun vesipatjan korkeus oli noussut vähintään 5 cm alkuperäisestä korkeudesta. Suodattimien huuhtelupäivät, huuhteluiden pituus ja vesimittareiden lukemat ennen huuhtelun aloitusta on esitetty liitteessä E.

Suodattimien huuhtelun tarve pienentyi viikosta 11 eteenpäin. Molempien suodattimien huuhteluväli oli pidempi ja huuhtelun kesto puolestaan lyhyempi ilmastuksen tehostamisen jälkeen. Suodattimien huuhtelua vähennettiin myös tarkoituksella viikon 12 jälkeen mangaanin hapettajabakteerien säilyttämiseksi suodattimissa. Suodattimien huuhtelun yhteydessä poistunut rautasakka oli silmämääräisesti hienojakoisempaa ilmastuksen tehostamisen jälkeen kuin ennen tehostamista muodostunut sakka. Ennen ilmastuksen tehostamista hiekkasuodattimen pinnalle kertyi rautasakkaa selkeästi enemmän kuin happipitoi-

suuden nousun jälkeen, mikä aiheutti suodattimen nopeamman tukkeutumisen. Kalkkikivisuodattimen pinnalle kertyi rautasakkaa sekä ennen että jälkeen ilmastuksen tehostamisen eikä sitä saatu poistettua kunnolla käytetyllä huuhtelulla.

Rautakuorma pilot-kokeiden suodattimien huuhteluiden välissä saadaan laskettua kaavalla 17. Taulukossa 12 on esitetty kaavaan sijoitetut parametrit ja laskettu hiekka- sekä kalkkikivisuodattimien rautakuorma.

Taulukko 12. Rautakuorma pilot-kokeiden suodattimien huuhteluiden välissä.

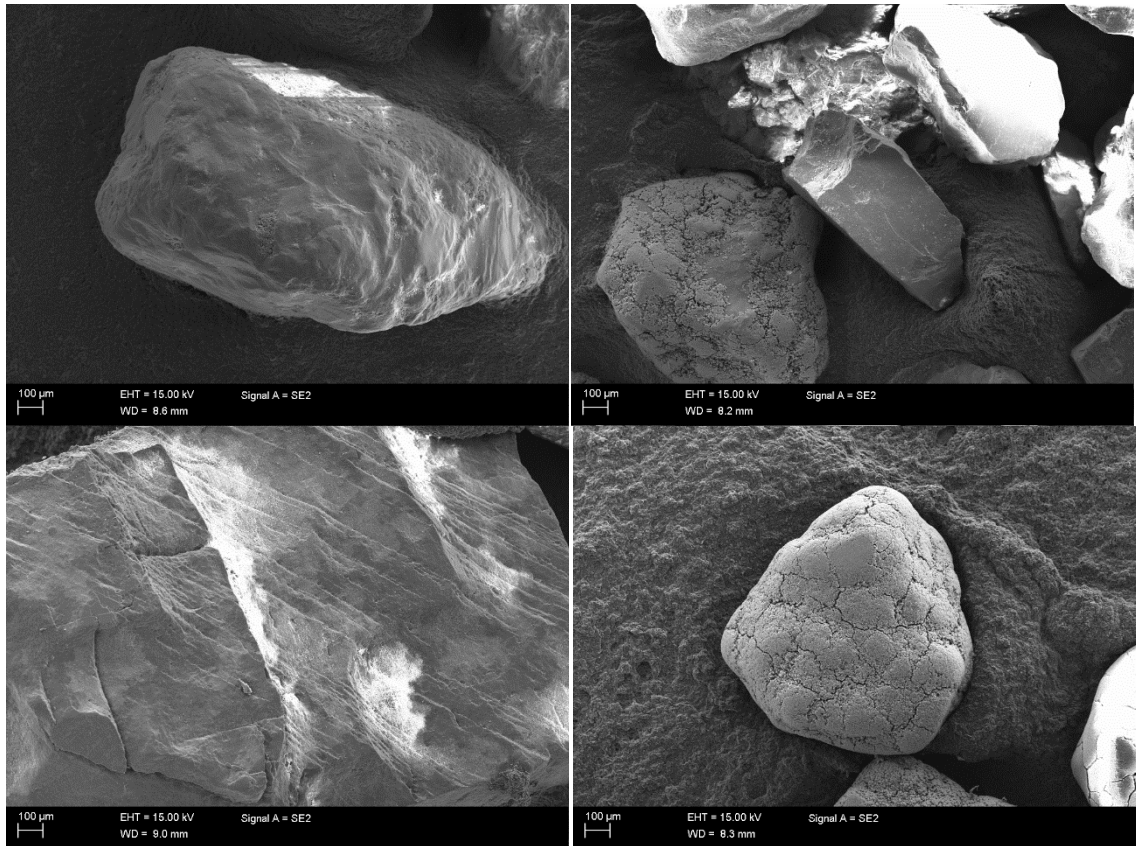
c_{Fe} ($\mu\text{g/l}$)	Q (l/min)	t (hiekk) (h)	t (kalkkikivi) (h)	Rautakuorma (hiekk) (kg/m^2)	Rautakuorma (kalkkikivi) (kg/m^2)
138	6,0	48–192	72–336	0,02–0,08	0,03–0,13
138	8,0	48–192	72–336	0,03–0,10	0,04–0,18
138	10,5	48–192	72–336	0,03–0,13	0,05–0,23

Pilot-kokeiden suodattimien rautakuorma huuhteluiden välissä oli ajoittain suurempi kuin Ahveniston tekopohjavesilaitoksen rautakuorma (0,02–0,05 kg/m^2).

Molempien suodattimien lähtevän veden sameus oli pääsääntöisesti <0,30 FNU viikosta 6 eteenpäin. Lähtevän veden sameudessa ei ole havaittavissa nousua, vaikka ilmastuksen tehokkuutta kasvatettiin. Lähtevän veden sameus oli riippuvainen tulevan raakaveden sameudesta ollen korkeampi silloin, kun raakaveden sameus oli korkeampi. Esimerkiksi viikolla 20 molempien suodattimien suodatetun veden sameus oli 0,37 FNU, kun raakaveden sameus oli 0,85 FNU.

6.4 SEM/EDS

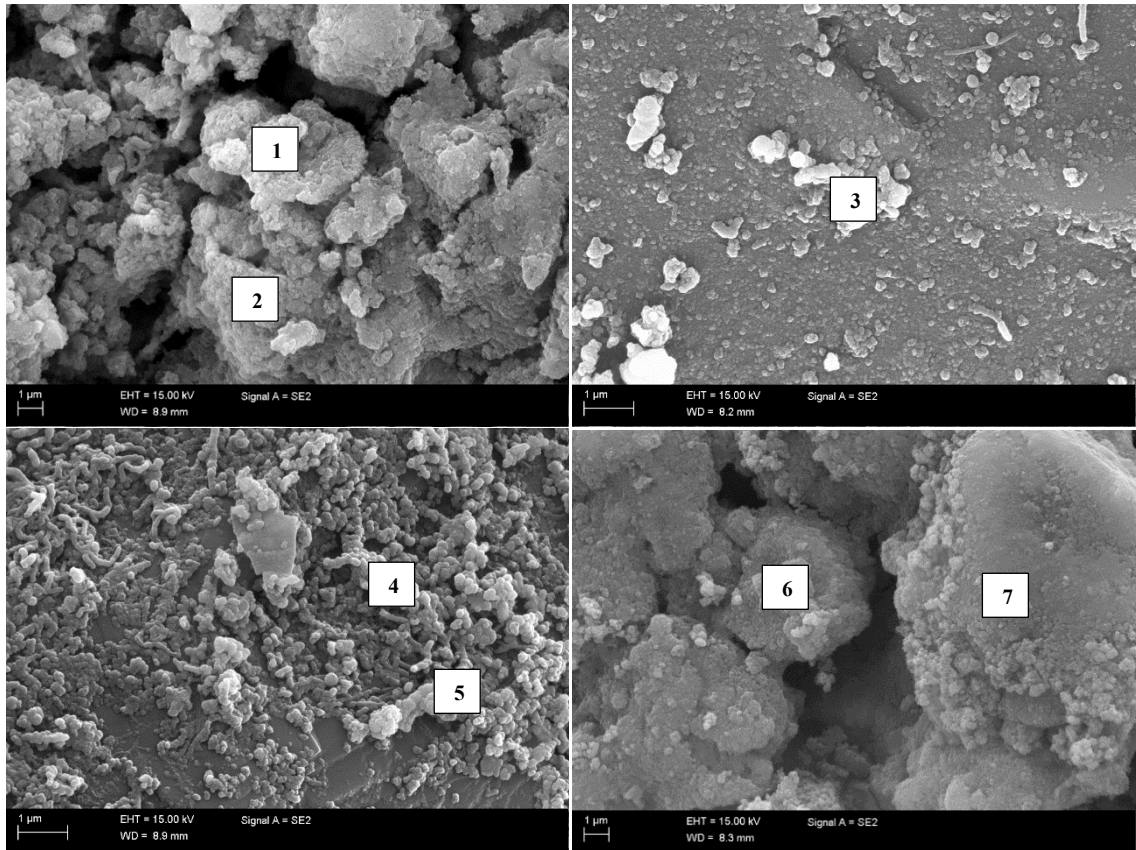
Pyyhkäisyelektronimikroskooppia ja energiadiispersiivista alkuaineanalyysointia hyödynnettiin Ahveniston tekopohjavesilaitoksen hiekan, pilot-kokeiden hiekan ja kalkin sekä Lammin pohjavesilaitoksen hiekan analysoimiseksi. Kuvia verrataan aikaisemmissa mangaaninpoistoa tutkivissa tutkimuksissa saatuihin kuviin saostuman muodostumismekanismien selvittämiseksi tulosten tarkastelun yhteydessä.



Kuva 17. SEM-kuvat (mittakaava 100 μm) Ahveniston laitoksen hiekasta (ylhällä vas.), pilot-kokeiden hiekasta (ylhällä oik.), pilot-kokeiden kalkkikivestä (alhaalla vas.) ja Lammin laitoksen hiekasta (alhaalla oik.). Kuvaaja Mari Honkanen.

Kuvasta 17 nähdään, että Lammin pohjavesilaitoksen hiekan pinnalle oli kauttaaltaan saostunut joko rautaa tai mangaania, tai molempia. Muiden suodatinmateriaalien päällä ei ollut yhtä paljon saostumaa. Ahveniston suodatinhiekan pinnalla (kuva 17 ylhällä vas.) on nähtävissä pieniä saostumiakohtia. Pilot-kokeiden hiekan SEM-kuvassa (kuva 17 ylhällä oik.) on toisessa rakeessa selkeä saostumakerros pinnalla, kun toisessa ei näyttäisi olevan mitään. Rae, joka on saostuman peitossa, on todennäköisesti suodattimeen lisättyä Lammin pohjavesilaitoksen hiekkaa, sillä se vastaa ulkonäöllisesti Lammin laitoksen hiekkaraetta (kuva 17 alhaalla oik.).

Tarkemmista SEM-kuvista (kuva 18) nähdään selkeämmin, että myös Ahveniston laitoksen suodatinhiekan ja pilot-suodattimien hiekan sekä kalkkikiven pinnalla oli saostumia tai esikäsittelystä selvinneitä bakteereita.

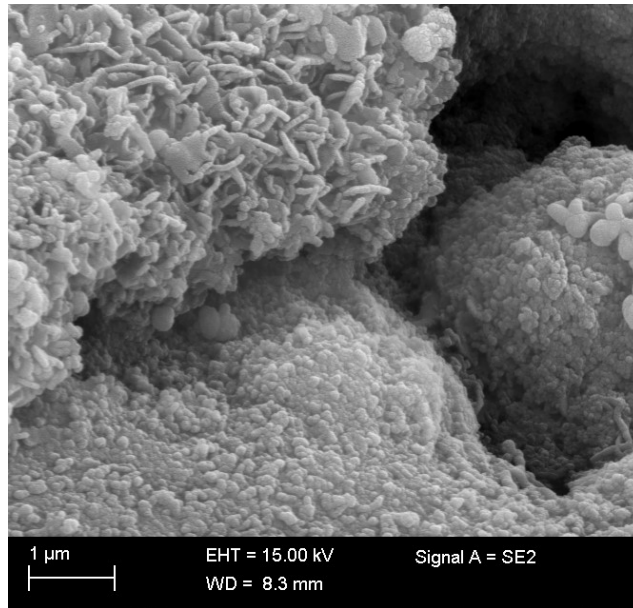


Kuva 18. SEM-kuvat tarkemmalla suurennoksella (mittakaava 1 µm) Ahveniston laitoksen suodatinhiekasta (ylhällä vas.), pilot-kokeiden suodatinhiekasta (ylhällä oik.), pilot-kokeiden suodattimen kalkkikivistä (alhaalla vas.) ja Lammin laitoksen suodatinhiekasta (alhaalla oik.). Kuvaaja Mari Honkanen.

Taulukko 13. EDS-analyysitulokset näytteistä. Analysoidut kohdat on numeroitu kuvaan 18. Kaikki luvut on ilmoitettu massaprosenttina (m-%).

Kohta	C	O	Al	Si	Ca	Mn	Fe	Cu	Mg
1	21,2	44,9	0,5	5,5	1,0	0,9	24,5	1,4	
2	20,2	41,2	0,5	6,1	1,2	1,7	29,1		
3	27,4	37,7		27,5			7,5		
4	21,8	52,1		1,3	16,7		8,1		
5	23,4	49,3		1,4	12,8		11,4	1,4	0,2
6	18,5	40,2		2,0	1,8	22,9	14,9		
7	17,9	38,5		1,2	2,1	30,1	10,1		

EDS-analyysi vahvistaa, että Ahveniston suodattimen hiekkarakeen pinnalla olleessa saostumassa oli selkeästi rautaa ja vain vähän mangaania (taulukko 13). EDS:n tulosten perusteella pilot-kokeiden suodatinmateriaalien pinnalla ei ollut mangaania. Lammin pohjavesilaitoksen suodatinhiekkan pinnalla olleessa saostumassa puolestaan on enemmän mangaania kuin rautaa.



Kuva 19. SEM-kuva (mittakaava 1 μm) pilot-kokeiden hiekkasuodattimen toisen rakeen pinnasta. Kuvaaja Mari Honkanen.

Kuvassa 19 on nähtävissä enemmän saostumaa pilot-kokeiden hiekkasuodattimen rakeen pinnalla kuin kuvassa 18 (ylhällä oik.)

7. TULOSTEN TARKASTELU

Laitokselta lähtevän veden rautapitoisuus on aina $<50 \mu\text{g/l}$. Myös pilot-kokeissa sekä hiekka- että kalkkikivisuodattimella saavutettiin alle $50 \mu\text{g/l}$ rautapitoisuus lähtevässä vedessä, mikä on talousvesiasetuksen soveltamisohjeessa esitetty tavoiterautapitoisuus (Talousvesiasetuksen soveltamisohje). Koska raudanpoisto toimii laitoksella hyvin, keskitytään tulosten tarkastelussa mangaaninpoistoon ja siihen vaikuttaviin tekijöihin. Tulosten tarkastelussa hyödynnetään laitoksen käyttötarkkailun tarjoamaa mittaustietoa ja muiden tutkimusten tuloksia.

Vesilaitoksen henkilökunnan mukaan mangaaninpoisto käynnistyi, kun nykyinen prosessi otettiin käyttöön portaittain vuoden 2014 aikana. Liitteen C tuntitarkastelun perusteella syys-lokakuussa 2014 olleet lähtevän veden matalat mangaanipitoisuudet johtuvat todennäköisesti tulevan veden pienistä mangaanipitoisuuksista näytteenottoajankohtana. Esimerkiksi 28.10.2014 (x-akselilla kohdassa 656 h) tulevan raakaveden laskennallinen mangaanipitoisuus on ollut $1 \mu\text{g/l}$ ja lähtevän veden pitoisuus $1,8 \mu\text{g/l}$. Vuonna 2016 lähtevän veden mangaanipitoisuudet ovat olleet välillä tulleen raakaveden pitoisuuksia pienempiä (liite D), mikä voisi kertoa mangaaninpoiston toiminnasta. Lähtevän veden mangaanipitoisuus on ollut $1,9 \mu\text{g/l}$ 6.4.2016 (x-akselilla kohdassa 128 h), kun tulevan raakaveden pitoisuus oli laskennallisesti n. $9,0 \mu\text{g/l}$. Toisaalta osa lähtevän veden mangaanipitoisuuksista puolestaan on yhtä suuria tulevan raakaveden mangaanipitoisuuden kanssa näytteenottoajankohtana tai näytteenottoa on edeltänyt hetki, jolloin laitokselle ei ole tullut raakavettä. Kaikki saadut lähtevän veden mangaanipitoisuudet ovat matalia kyseisellä ajanjaksolla, joten tarkastellaan tarkemmin biologiseen mangaaninpoiston käynnistymiseen ja toimintaan vaikuttavia tekijöitä. Lähtevän veden mangaanipitoisuus on noussut syyskuun 2016 alun jälkeen. Näytteenotto suoritetaan pääsääntöisesti aamuisin, mutta välillä näyte on saatettu ottaa iltapäivällä. Tulevan raakaveden mangaanipitoisuutta suuremmat lähtevän veden pitoisuudet saattavat johtua myöhäisemmästä näytteenottoajankohdasta. Koska tarkkoja näytteenottoaikoja eikä veden viipymää laitoksella ole saatavilla, on tulevan ja lähtevän veden välille vaikea laskea korrelaatiota eikä liitteen C arvoja voida täysin luotettavasti verrata keskenään.

Taulukossa 14 on esitetty tässä tutkimuksessa ja muissa tutkimuksissa saatuja raudan- ja mangaaninpoiston tuloksia sekä tutkimuksissa käytettyjä parametreja. Muihin tutkimustuloksiin verrattaessa täytyy huomioida, että Suomen pohjavesi eroaa muualla maailmalla olevista pohjavesistä ollen pehmeää ja happamaa, mikä johtuu Suomen erilaisesta maa- ja kallioperästä.

Taulukko 14. Raudan- ja mangaaninpoisto ilmastuksen ja suodatuksen yhdistelmällä ja siihen liittyvät parametrit.

Tutkimus	Materiaali	Pintakuorma (m/h)	Viipymä (min)	pH	Liennut happi (mg/l)	Fe _u leva (µg/l)	Fe _l ähtevä (µg/l)	Mn _u leva (µg/l)	Mn _l ähtevä (µg/l)	Lisätieto
Ahveniston teko-pohjavesilaitos	Hiekka, 0,8–1,2 mm	2,2–10,6	6,8–32,7	7,9–8,4	11,5–11,8	47–261	10–31	14–40	14–40	Laitosmittakaava. T=8 °C
Ahveniston pilot-kokeet, hiekkasuodatin	Hiekka, 0,5–1,0 mm	3,0	12,5	7,7	9,5	144	0	34	19	Pilot-mittakaava. T=8 °C
		4,0	9,0	7,7	9,2	186	5	42	11	
		5,0	7,2	7,3	8,6	155	13	41	29	
Ahveniston pilot-kokeet, kalkkikivisuodatin	Kalkkikivi, 3 mm	3,0	12,5	7,5	9,3	144	0	34	22	Pilot-mittakaava. T=8 °C
		4,0	9,0	7,6	8,8	186	6	42	13	
		5,0	7,2	7,3	8,2	155	14	41	26	
Hoyland <i>et al.</i> (2014)	Antrasiitti, 0,95–1,05 mm	4,9–9,8	~4,3–8,6	6,3	7,5–8,0			100	<2	Käsiteltävänä vetenä ravintorikkaampi pintavesi. T=20 °C
Burger <i>et al.</i> (2008)	Hiekka, ~1,25 mm	0,01		6,5		<200		300	<50	”Bench scale”. Pieni pintakuorma johtuen pienestä kolonnikoosta
		0,01		7,5		<200		300	100–120	
Štembal <i>et al.</i> (2005)	Luonnollisella mangaanioksidilla päällystetty kvartsihiekkä	10,0–22,0	5,2–11,4	7,5	11–13	2450	~100	224	~50	Pilot-mittakaava. T=11,2–14,6 °C. Vesi sisälsi ammoniakkia.
		10,0–24,0	4,7–11,4	7,3	7–9			1060	~30	
		10,0–12,0		7,0	13–15	1050	~100	1060	~50	
		10,0		8,1	16–17	980	<100	100	~25	
Katsoyiannis & Zouboulis (2004)	Mangaanioksidilla päällystetty polystyreenijyvä, 3 mm	7,0	~17,2	7,2	3,8	100		400	25	Laboratoriomittakaava. Kaksi suodatinyksikköä.

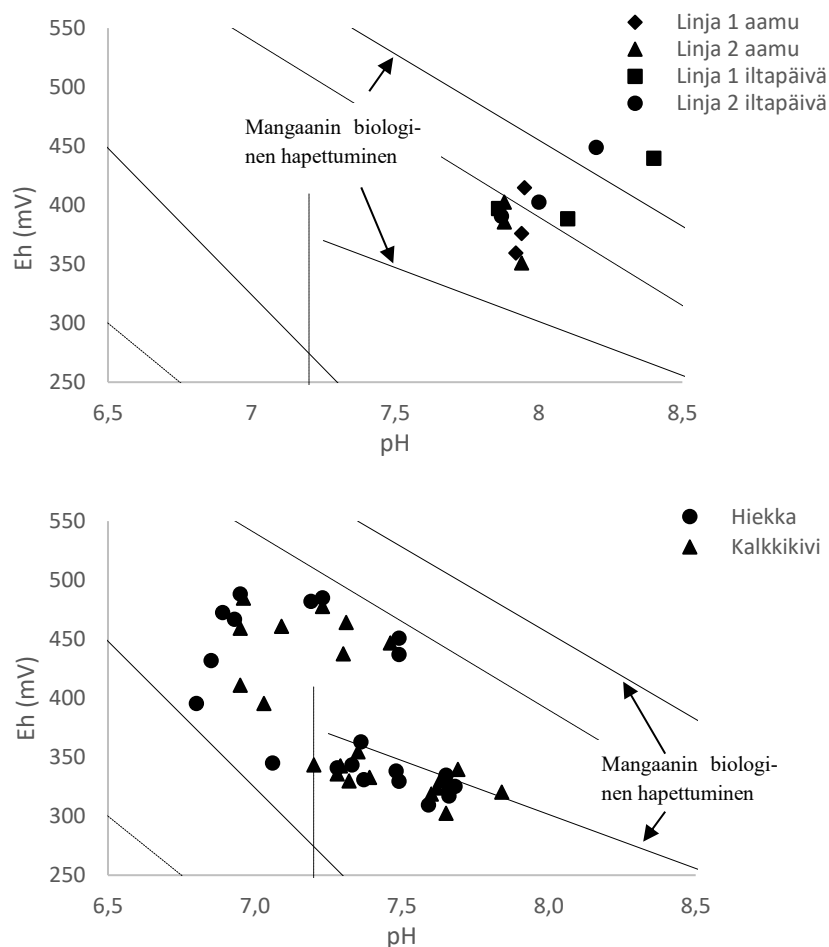
Tutkimus	Materiaali	Pintakuorma (m/h)	Viipymä (min)	pH	Liennut happi (mg/l)	Fe _{tuleva} (µg/l)	Fe _{lähtevä} (µg/l)	Mn _{tuleva} (µg/l)	Mn _{lähtevä} (µg/l)	Lisätietoa
Pacini <i>et al.</i> (2005)	Sora, 10–15 mm (15 cm), 2–5 mm (35 cm), 10–15 (50 cm) Kvartsihiekkä, 1,2 mm	2,0–12,5 (roughing filter) 12,0–16,0 (pikasuodatus)	24–30 3,8–5,0	7,7	8,5	290	12	240	13–19	Pilot-mittakaava. Kak- siosainen suodatus. T=15–24 °C
Bai <i>et al.</i> (2016)	Sora (3 cm), kvartsi- hiekkä, 2–5 mm (17 cm)	1,2	10,0	7,0–7,2	3,5	~4500– 6000	~0	2000	~0	Laboratoriomittakaava. T=18–33 °C
Du <i>et al.</i> (2017)	Antrasiitti (80 cm), glau- koniittihiekka (120 cm)	5,0	24,0	6,7–7,0	9,0	10000– 17000	150	800– 1400	50–120	Laboratoriomittakaava. T=7–9 °C. Vesi sisälsi ammoniakkia.
	Antrasiitti (80 cm), kvart- sihiekka (120 cm)	5,0	24,0	6,7–7,0	9,0	10000– 17000	100–300	800– 1400	<100	
Aziz & Smith (1996)	Dolomiitti, 4 mm	0,2	40,8	7,0				1000	180	Laboratoriomittakaava.
	Sora, 2 mm	0,2	40,8	7,0				1000	150	
Buamah <i>et al.</i> (2009)	Hiekka, 0,71–1,25 mm (75 cm)	2,8	16,1	8,0	9,6	400	~5	40	~0	Pilot-mittakaava
Qin <i>et al.</i> (2009)	Glaukoniittihiekka (800 mm)	3,9	11,0	7,2	9,0	3000– 6000	<300	600–900	154–231	Pilot-mittakaava
	Kvartsihiekkä (800 mm)	3,1	15,0	7,2	9,0	3000– 6000	<300	600–900	244–366	
Granger <i>et al.</i> (2014)	Antrasiitti (10 cm), hiekka (5 cm)	0,0059	15,0	6,0	8,0	908±751	~580	327±277	~32	”Bench scale”. Pieni pintakuorma johtuen pienestä kolonnikoosta. T=6–16 °C, nousi sisä- tiloissa 19 °C.
		0,0059	15,0	9,0	8,0	908±751	~360	327±277	~70	
	Rakeinen aktiivihiili (10 cm), hiekka (5 cm)	0,0059	15,0	6,0	8,0	908±751	~580	327±277	~16	
		0,0059	15,0	9,0	8,0	908±751	~480	327±277	~110	

Luvussa 7.1 *Olosuhteet* pohditaan veden pH-arvon, redox-potentiaalin (E_h) ja happipitoisuuden sekä muiden mahdollisten olosuhdetekijöiden vaikutusta mangaaninpoiston toimintaan. Lisäksi tarkastellaan tulevan raakaveden mangaanipitoisuuden vaikutusta mangaaninpoiston käynnistymiseen ja toimintaan. *Suodatinmateriaali*-luvussa pohditaan erilaisten materiaalien vaikutusta poistotehokkuuteen. Suodattimien huuhtelun vaikutusta niiden toimintaan tarkastellaan luvussa 7.3. Luvussa 7.4 pohditaan klooratun veden käytön vaikutusta biologiseen mangaaninpoistoon. Luvuissa sivutaan myös raudanpoistoa, koska sen tulee toimia mangaaninpoiston tehostamisen edellyttämistä muutoksista huolimatta.

7.1 Olosuhteet

Korkea pH edistää mangaanin adsorptiota (Buamah 2009), ja tukee heterogeenistä sekä autokatalyyttistä mangaanin hapettumista (Bruins *et al.* 2014b). Veden pH-arvon on havaittu vaikuttavan biologisen mangaaninpoiston käynnistymisen keston (Hoyland *et al.* 2014). Mouchetin (1992) ja Gagen *et al.* (2001) mukaan biologinen mangaanin hapettuminen ei voi tapahtua alle 7,4 pH:ssa. Hoylandin *et al.* (2014) ja Burgerin *et al.* (2008) kokeissa mangaaninpoisto toimi, kun pH oli alle 6,7. Hoyland *et al.* (2014) saavuttivat tutkimuksissaan yli 98 % mangaanin vähenemän biosuodattimissa, kun pH oli 6,3. Vaikka biologinen mangaaninpoisto n. 6,0 pH:lla on mahdollista, vain muutama tutkimus on onnistunut saavuttamaan hyvän mangaaninpoistotehon kyseisellä pH:lla (Burger *et al.* 2008; Hoyland 2013). Mikäli biofilmi on muodostunut vedessä, jonka pH-arvo on 6,0, voi tämä vaikuttaa siihen, että mangaani poistuu paremmin 6,0 kuin 9,0 pH:ssa (Granger *et al.* 2014).

Laitosmittakaavan tutkimusten perusteella laitoksen suodattimille tulevan veden E_h ja pH ovat mangaanin biologista hapettumista suosivat (kuva 20a). Ahveniston laitoksen linjojen välinen ero pH:ssa selittyy sillä, että kalkkimaito ei sekoitu tasaisesti raakave-teen jakoaltaassa. Ahveniston tekopohjavesilaitoksen pH:n säädön ongelmana on muuttuva käsiteltävän veden määrä. Kalkin annostelun suuruus ei muutu yhtä nopeasti kuin vesimäärät muuttuvat, mikä aiheuttaa hetkittäisiä veden pH:n vaihteluja. Liitteen B perusteella veden pH:ssa ei ole tapahtunut pysyvää muutosta, joka voisi vaikuttaa heikentävästi mangaaninpoistoon. E_h ja pH olivat pilot-kokeiden aikana ajoittain biologista mangaaninpoistoa suosivat (kuva 20b), mutta pH:ta olisi hyvä säätää, jotta se vastaisi Ahveniston prosessin pH:ta.



Kuva 20. a) Ahveniston laitoksen ilmastetun veden pH ja E_h molemmissa linjoissa aamu- ja iltapäivällä. b) Ilmastetun veden pH ja E_h pilot-kokeiden hiekka- ja kalkkikivisuodattimien päällä olleesta vesipatjasta mitattuna (Muokattu lähteestä Mouchet 1992).

Ahveniston tekopohjavesilaitoksen ilmastetun veden happipitoisuus on aina >11 mg/l. Biologinen mangaaninpoisto toimii matalammallakin liuenneen hapen pitoisuudella (n. 9,0 mg/l) (Mouchet 1992; Buamah *et al.* 2009; Hoyland *et al.* 2014), joten laitoksen ilmastuksen tehokkuutta voisi olla mahdollista pienentää energian säästämiseksi, mutta tulee ottaa huomioon, että raudan- ja hiilidioksidinpoisto säilyvät riittävinä. Syy mangaaninpoiston toimimattomuudessa ei todennäköisesti ole suodatettavan veden pH:ssa, redox-potentiaalissa (E_h :ssa) tai liuenneen hapen pitoisuudessa. Käyttötarkkailun perusteella nitriittityypen pitoisuus on alle 2 $\mu\text{g/l}$ ja nitraattityypen alle 1900 $\mu\text{g/l}$ kaivovedessä, joten ammoniumin määrä käsiteltävässä vedessä tuskin ylittää 2,0 mg/l pitoisuutta. Ammoniumin vähenemä Ahveniston laitoksen prosessissa tulisi kuitenkin selvittää, sillä ammoniumioninpoistotehokkuus vaikuttaa voimakkaasti mangaaninpoistoon. Täydellistä mangaaninpoistoa ei voida saavuttaa, mikäli ammoniumin vähenemä on <85 %. Osalla laitoksista ei saavuteta täydellistä mangaaninpoistoa, vaikka ammoniuminpoisto on tehokasta. Fosfori voi myös vaikuttaa mangaaninpoistoon ilmastuksen ja suodatuksen yhdistelmää käytettäessä, mikä voi johtua fosforin ja mangaanin kilpailusta samoista adsorptioaikoista. (Bruins *et al.* 2014b)

Ahveniston suodattimien pintakuorma on 2,2–10,6 m/h. Pintakuorman muutokset eivät selitä mangaaninpoiston tehon vaihtelua, sillä Hoylandin *et al.* (2014) tutkimusten perusteella bakterikanta kestää pintakuorman vaihtelut välillä 4,9–9,8 m/h. Štembal *et al.* (2005) puolestaan pääsivät alle 50 µg/l pintakuorman ollessa 22,0 m/h, mutta tuloksista tulee huomata, että suodatinmateriaalina toimi mangaanioksidilla päällystetty kvartsihiekkä. Bruinsin *et al.* (2014b) tulosten perusteella täydellinen mangaaninpoisto saavutetaan vain laitoksilla, joiden pintakuorma on <10,5 m/h. Pienempi pintakuorman takia kontaktaika on pidempi mahdollistaen tehokkaamman mangaanin adsorption ja hapettumisen. Viipymä suodattimessa on myös riippuvainen suodatinpatjan korkeudesta. (Bruins *et al.* 2014b)

Ahveniston laitokselle tulevan veden mangaanipitoisuus on <1–53 µg/l, mikä on pienempi pitoisuus kuin laitoksissa, joissa poistetaan mangaania biologisesti ilmastuksen ja suodatuksen yhdistelmällä (Štembal *et al.* 2005; Burger *et al.* 2008; Bruins *et al.* 2014a). Biologinen mangaaninpoisto ei välttämättä käynnisty itsestään, kun käsiteltävän veden mangaanipitoisuus on alhainen (Hoyland *et al.* 2014), sillä käsiteltävän veden mangaanipitoisuuden vaikutus mangaaninpoiston käynnistymiseen liittyy adsorboivan, katalyyttisen mangaanioksidin muodostumiseen, joka on riippuvainen suodattimeen tulevan mangaanin määrästä (Buamah *et al.* 2009). Raakaveden pieni mangaanipitoisuus voi olla syynä siihen, miksi laitoksen biologinen mangaaninpoisto ei ole käynnistynyt. Mikäli vedessä on vähän mangaania, voi siinä olla myös vähän tai ei ollenkaan mangaania hapettavia bakteereja (Vänskä 2017), minkä takia biologinen poisto ei käynnisty suodattimissa ilman erillistä mangaanin hapettajabakteereja sisältävän suodatinmateriaalin lisäystä. Hoylandin *et al.* (2014) kokeiden alussa mangaanipitoisuus oli 0,1 mg/l, mutta se nostettiin arvoon 0,5 mg/l mangaanin hapettajabakteerikannan vahvistamisen ajaksi. Useita eri tekijöitä säädettiin yhtä aikaa poiston kiihdyttämiseksi: kolonneihin lisättiin mangaanin hapettajabakteereja, tulevaa tyyppiä muutettiin ja mangaanipitoisuutta kasvatettiin. Useiden muutettujen tekijöiden takia ei voida sanoa varmaksi, mikä niistä nopeutti mangaaninpoiston käynnistymistä. Myös Buamah *et al.* (2009) tutkivat käsiteltävän veden mangaanipitoisuuden vaikutusta mangaaninpoiston käynnistymiseen. Referenssisuodattimeen (suodatin A) tulevan veden mangaanipitoisuus oli vain 40 µg/l, kun kahteen muuhun suodattimeen (suodattimet B ja C) tulleen veden pitoisuus oli 500 µg/l. Täydellisen mangaaninpoiston saavuttaminen kesti 100 päivää suodattimessa A. Suodattimet B ja C poistivat täydellisesti mangaania 79 ja 51 päivän toiminnan jälkeen. Ero B- ja C-suodattimien välillä johtui eri pintakuormasta, mikä johti B-suodattimen lyhyempään huuhteluväliin ja näin ollen hitaampaan mangaaninpoiston käynnistymiseen. (Buamah *et al.* 2009) Lammin pohjavesilaitoksen prosessi poistaa hyvin mangaania hiekkasuodatuksella. Siellä hiekkasuodattimelle tulevan veden mangaanipitoisuus on n. 200 µg/l ja lähtevän veden pitoisuus n. 5 µg/l. Hiekkasuodatusta edeltää ilmastus ja selkeytys. Selkeytyksen ansiosta raudalla ja mangaanilla on enemmän aikaa hapettua ilmastuksen jälkeen. Kalkki puolestaan

syötetään juuri ennen suodatinta, jolloin suodatettavan veden pH on n. 7,0. Rautaa vedessä on paljon, minkä takia suodattimia huuhdotaan lähes päivittäin. Suodattimien suurin pintakuorma on n. 1,5 m/h. Hope ja Bott (2004) suosittelevat tutkimustulostensa perusteella tulevan veden mangaanipitoisuudeksi jopa 2,5 mg/l nopean käynnistymisen aikaansaamiseksi.

Mangaaninpoisto ei käynnistynyt pilot-kokeiden alussa hiekka- eikä kalkkikivisuodattimessa, vaikka suodattimiin lisättiin hiekkaa laitoksen suodattimista. Todennäköisin syy tähän on, että laitoksen pikahiekkasuodattimissa ei ole riittävää biologista toimintaa. Osasyynä voi olla myös liian pieni pH ja happipitoisuus suodatettavassa vedessä sekä raakaveden matala mangaanipitoisuus. Toisaalta mangaaninpoiston käynnistymisen voi viedä useita kuukausiakin. (Mouchet 1992) Hoylandin *et al.* (2014) tutkimuksessa mangaaninpoistoa ei tapahtunut lainkaan ensimmäisen 50 päivän aikana, kun taas Burgerin *et al.* (2008) tutkimuksessa mangaaninpoiston käynnistyminen vei 45 päivää. Pilot-suodattimissa mangaaninpoisto käynnistyi Lammin hiekan lisäyksen jälkeen, mutta ei saavuttanut korkeaa tasoa kokeiden aikana, vaikka kokeet kestivät lisäyksen jälkeen yli 50 päivää.

Biologisen mangaaninpoiston käynnistyttyä kunnolla sen toimintaan eivät vaikuta lyhytaikaiset tulevan veden mangaanipitoisuuden vaihtelut (Hoyland *et al.* 2014). Hoylandin *et al.* (2014) kuormituskokeet osoittivat, että hyvä mangaaninhapettajabakteerikanta pystyy sietämään mangaanipitoisuuksien lyhytaikaisia (24 h) muutoksia, esimerkiksi välillä 0,1–0,2 mg/l. Burgerin *et al.* (2008) tulokset tukevat Hoylandin *et al.* (2014) tutkimuksissa saatuja tuloksia. Ahveniston laitoksen raakaveden mangaanipitoisuus saattaa ajoittain olla <1 µg/l, mikä on Burgerin *et al.* (2008) ja Hoylandin *et al.* (2014) tutkimusten pitoisuuksia selkeästi pienempi (taulukko 14).

7.2 Suodatinmateriaali

Useita eri suodatinmateriaaleja, kuten hiekkaa, murskattua antrasiittia, aktiivihiiltä, glaukoniittihiekkaa ja kalkkikiveä, voidaan hyödyntää vedenkäsittelyprosessissa. Hiekka on luonnollinen vaihtoehto suodatinmateriaaliksi. Sillä on hyvät kemialliset ominaisuudet ja tarkka sekä yhtäläinen raekoko (Chaturvedi & Dave 2012) eikä sitä tarvitse regeneroida kemikaalilla. Ahveniston laitoksen suodattimessa olevan hiekan raekoko (0,8–1,2 mm) saattaa olla liian suuri, eikä se näin ollen tarjoa tarpeeksi kiinnittymispinta-alaa mikrobeille (Crittenden *et al.* 2012, s.802; Bruins *et al.* 2014a). Rauta poistuu hyvin Ahveniston laitoksen prosessissa. Pilot-kokeissa käytetty suodatinhiekkä oli raekooltaan pienempää kuin laitoksen hiekka ja myös se toimi hyvin raudanpoistossa, mutta mangaaninpoistoa ei saatu kunnolla toimimaan pienemmällä raekoollaan. HS-Veden Lammin pohjavesilaitoksella on myös käytössä pienemmän raekoon kvartsihiekkä, joka poistaa tehokkaasti sekä rautaa että mangaania. Štembalin *et al.* (2005) tutkimuksissa mangaani saatiin poistettua talousvesiasetuksen mukaisille

pitoisuuksille poistaen samanaikaisesti myös rautaa ja ammoniakkia vedestä luonnollisella mangaanioksidilla päällystetyllä kvartsihiekalla, kun hiekan raekoko oli 0,6–1,5 mm.

Murskattu antrasiitti on muodoltaan kulmikasta, joten osa sakasta pääsee tunkeutumaan syvemmälle suodatinpetiin. Kun verrataan vastaavaan suodatinhiekkään, tämä tarkoittaa pidempiä suodatusaikoja ja pienempiä painohäviöitä. Lisäksi takaisvirtausnopeudet pienenevät. Antrasiitin alhaisesta tiheydestä johtuen sitä voidaan käyttää monikerrossuodattimessa. Koska antrasiitin tiheys on $0,81 \text{ kg/dm}^3$, se erottuu hydraulisesti ja pysyy painavamman, kuten suodatinhiekan tai glaukoniittihiekan päällä. (Chaturvedi & Dave 2012) Antrasiitin etuna on hyvä mekaaninen kestävyys, jota tarvitaan huuhtelussa (Pääkkönen 2017).

Aktiivihieiltä suositetaan vedenkäsittelyssä, koska sillä on monipuoliset ominaisuudet eikä siitä pääse veteen vaarallisia aineita. Rakeinen aktiivihie (GAC) on hyvä adsorbenttimateriaali johtuen sen suuresta pinta-ala/tilavuus-suhteesta. Suuri pinta-ala mahdollistaa haitallisten aineiden runsaan kertymisen aktiivihie pinnalle. Adsorptio riippuu aktiivihie ominaisuuksista, kuten huokoskokojakaumasta, hieänlähteen kemiallisesta luonteesta, veden pH:sta ja lämpötilasta sekä veden virtausnopeudesta ja kontaktiajasta aktiivihie kanssa. (Chaturvedi & Dave 2012) Grangerin *et al.* (2014) tutkimuksen mukaan mangaaninpoistotehossa ei ole eroa GAC-suodattimen ja antrasiittisuodattimen välillä. bin Jusoh *et al.* (2005) tutkivat rakeisen aktiivihie adsorptio-ominaisuuksia raudan- ja mangaaninpoiston osalta. Heidän tutkimuksensa koostui ”batch”-testeistä, joten varsinaista suodatusta ei testattu. Tutkimusten perusteella GAC:in raudan adsorptiokapasiteetti on korkeampi (3,6 mg/g) kuin mangaanin adsorptiokapasiteetti (2,5 mg/g). Pääsyyt eroon ovat metallien ionien säde ja elektronegatiivisuus. (bin Jusoh *et al.* 2005)

Glaukoniittihiekka (greensand) on erityisesti mangaaninpoistoon soveltuva suodatinmateriaali. Se on prosessoitu materiaali, joka koostuu nystyrämäisistä glaukoniittijyvistä. Materiaali on päällystetty mangaanioksidilla, joka katalysoi kemiallisia hapetus-pelkistysreaktioita. Liukoiset rauta ja mangaani hapettuvat sekä saostuvat korkeampien mangaanioksidien toimesta. Saostumat poistetaan vastavirtahuuhtelulla. Suodatinpetiä regeneroidaan heikolla kaliumpermanganaattiliuoksella hapetuskapasiteetin palauttamiseksi. Glaukoniittihiekasta koostuva suodatin vaatii toimiakseen pH-arvoksi vähintään 7,0, mieluummin 7,5 raudan ja mangaanin saostumisen varmistamiseksi. Jos käsiteltävä vesi sisältää paljon mangaania, on suositeltava pH-arvo yli 8,0. (Ellis *et al.* 2000) Qin *et al.* (2009) tutkivat glaukoniittihiekan ja kvartsihiekan sekä ilmastuksen vaikutusta raudan- ja mangaaninpoistoon. Molempiin suodattimiin istutettiin raudan- ja mangaanin hapettajakomponentteja ennen kokeiden aloitusta. Tulosten perusteella molemmat suodatinmateriaalit voivat poistaa rautaa ja mangaania tehokkaasti. Mangaaninpoisto tehostui 45 %:sta 74 %:iin glaukoniittihiekkasuodattimessa

ja 35 %:sta 59 %:iin kvartsihiekkasuodattimessa, kun liuennan hapen pitoisuus vedessä nousi 5,0 mg/l:sta 9,0 mg/l:aan. Qin *et al.* (2009) eivät kuitenkaan saavuttaneet <50 µg/l mangaanipitoisuutta. Happipitoisuuden nostolla ei ollut merkitystä raudanpoistoon suodattimissa, ja raudan vähenemä pysyikin 99 %:ssa kokeiden aikana. Suodatetun veden rautapitoisuus oli kuitenkin 300 µg/l johtuen osittain korkeasta tulevan veden rautapitoisuudesta. Glaukoniittihiikkasuodattimen parempi mangaaninpoistoteho johtuu suoraan sen pinnalla olevasta mangaanioksidikerroksesta. Suurin osa raudasta ja mangaanista poistui kuitenkin raudanhapettajabakteerien toimesta. (Qin *et al.* 2009)

Pilot-kokeiden kalkkikivisuodattimessa veden pH-arvo nousi parhaimmillaan arvosta 7,6 arvoon 8,3, joten kalkkikivi soveltuisi myös käsiteltävän veden pH:n säätämiseen samalla, kun se poistaa vedestä rautaa ja mangaania. Kalkkikivi kului selkeästi pilot-kokeiden aikana, joten voidaan olettaa sen kuluvan nopeasti myös laitosmittakaavassa. Kalkkikiveä tulisi ajoittain lisätä laitoksen suodattimiin, mikä lisäisi käyttökustannuksia. Tehokkaammalla ilmastuksella saadaan vedestä poistettua kalkkikiveä kuluttavaa hiilidioksidia, mutta kulumista ei voida täysin välttää.

Suodattimissa voidaan käyttää myös kahta eri suodatinmateriaalia, jolloin saadaan yhdistettyä molempien materiaalien hyvät puolet. Ongelmaksi tulee materiaalien paino, mikä tulee ottaa huomioon suodattimia suunniteltaessa. Samanpainoiset suodatinmateriaalit aiheuttavat ei-toivotun materiaalien sekoittumisen keskenään vastavirtahuuhtelun aikana. Rantamäki (2017) käytti käsittelykokeissaan pikahiekkasuodatuksessa mangaanioksidimassan ja kvartsihiekan yhdistelmää. Mangaaninpoisto oli tehokasta (vähenemä 81–99 %) pintakuorman ollessa 7,5–12 m/h. Raudan vähenemä ei ollut niin korkea, mutta se saattoi osittain johtua siitä, että rauta poistui tehokkaasti jo kalkkikivisuodattimessa. Kokeissa mangaanioksidimassa ja kvartsihiekkasekoittuivat huuhtelun yhteydessä, minkä jälkeen kvartsihiekkasekoitus vaihdettiin suurempirakeisempaan. (Rantamäki 2017) Mangaanioksidimassan käyttäminen ei kuitenkaan sovellu Ahveniston laitoksen mittakaavassa käytettäväksi suodatinmateriaaliksi ajoittaisen regenerointitarpeensa takia.

Aikaisempien julkaisujen perusteella mangaaninpoisto tyypillisessä pohjavedenkäsittelyprosessissa on biologinen prosessi (Tekerlekopoulou *et al.* 2006; Burger *et al.* 2008). Bruins *et al.* (2015) osoitti, että muodostunut mangaanioksidi on biologista suodattimen kypsymisvaiheessa, mutta pidemmän ajan kuluessa fyysikaalis-kemiallisesti muodostunut mangaanioksidi on vallitsevampi mangaanioksidin muoto. Huuhteluvädestä kerätty kiintoaines oli tutkimuksessa biologisesti muodostunutta osoittaen sen, että biologista mangaaninpoistoa tapahtuu jatkuvasti fyysikaalis-kemiallisen saostumisen rinnalla (Bruins *et al.* 2015). On yleisesti tiedossa, että pitkään toimineiden laitosten suodattimiin muodostuu stabiili biofilmi kvartsihiekan pinnalle, millä on suuri merkitys mangaanin-, ja myös raudanpoistossa (Mouchet 1992). Hyvin toimivaa suodatinmateriaalia voidaan siirtää vedenkäsittelylaitokselta toiseen (Štembal *et al.* 2005),

kuten pilot-kokeiden tulosten perusteella voidaan todeta. Suodatinta voidaan käyttää 3–4 viikon jälkeen. Tällä voidaan välttää usean kuukauden kestävä suodattimen toiminnan käynnistymisvaihe. (Štembal *et al.* 2005) Bain *et al.* (2016) tutkimusten mukaan mangaaninhapettajabakteerien lisäys nopeuttaa mangaanioksidien muodostumisen määrää. Kolonnit, joihin on lisätty mangaaninhapettajabakteereja, poistavat myös tehokkaammin rautaa ja mangaania sekä sopeutuvat paremmin kuormituksen vaihteluihin kuin ei-bioaugmentoidut kolonnit (Bai *et al.* 2016).

Mangaanin kemiallinen hapettuminen on todella hidasta pH:n ollessa alle 9,0, mikä tukee oletusta, että mangaanin hapettuminen pilot-suodattimissa hiekan lisäämisen jälkeen oli biologista. Kemiallista hapettumista ei voida kuitenkaan sulkea kokonaan pois, sillä mangaanioksidikerros toimii katalyyttinä kahdenarvoisen mangaanin hapettumisessa liuenneen hapen kanssa (Karttunen *et al.* 2004, s.413). Ahveniston laitoksen ja pilot-kokeiden suodattimien raudan- ja mangaaninpoistomekanismien selvittämiseksi suoritettiin SEM/EDS-analyyseja. SEM-kuvien perusteella saostumat Ahveniston suodatinhiekan, pilot-kokeiden suodatinmateriaalien ja Lammin suodatinhiekan pinoilla ovat pehmeämuotoisia, mikä viittaa biologisesti muodostuneeseen saostumaan. Biologisesti muodostuneella ”birnessite”-lla on pehmeä levyrakenne, kun taas fysikaalis-kemiallisesti muodostuneella ”birnessite”-lla on koralli- tai sienimäinen rakenne (Jiang *et al.* 2010; Bruins *et al.* 2015). Toisaalta Ahveniston suodatinhiekan pinnalla oleva saostuma muistuttaa myös rautasaostumaa (Pulišová *et al.* 2014). EDS-tulokset vahvistavat, että Ahveniston suodatinhiekan pinnalla oli mangaania minimaalaisesti verrattuna rautaan. Tulokset vahvistavat myös sen, että pilot-kokeiden suodatinmateriaalien (hiekkä ja kalkkikivi) pinnalle muodostuneissa saostumisissa ei ollut mangaania, joten suodattimissa saavutettu mangaanin vähenemä (74 % ja 69 %) johtui todennäköisesti joko adsorptiosta tai biologisesta saostumisesta Lammin pohjavesilaitokselta tuodun hiekan pinnalle. EDS-tuloksia tulkittaessa tulee huomioida, että ne kuvaavat tiettyä kohtaa suodatinmateriaalirakeen pinnalla eivätkä välttämättä koko suodatinmateriaalia.

Osa suodatinmateriaalien päällä olleista bakteereista saattoi selvitä esikäsittelystä, vaikka näytteitä ei käsitelty bakteerien säilyttämiseksi (kuva 19). Kuvassa 19 on nähtävissä sauvamaisia ja pyöreitä muodostumia, jotka voivat olla bakteereja (Bruins *et al.* 2016). Vaikka kuva on pilot-kokeiden hiekkasuodattimesta, hiekkarake on todennäköisesti peräisin Lammin pohjavesilaitoksen hiekasta, sillä se oli kauttaaltaan saostuman peittämä. Bakteerit voivat olla joko raudan- tai mangaaninhapettajabakteereita, sillä tutkimuksissa ei saatu selville onko raudan hapettuminen biologista vai kemiallista.

Burger *et al.* (2008) selvittivät tutkimuksissaan mangaaninhapettajabakteerien lisäyksen ja adsorption roolia mangaaninpoistossa ”batch”-kokeilla. Osaan ”batch”-kokeiden pulloista lisättiin vain laboratoriossa eristettyjä mangaaninhapettajabakteereja,

kun osaan pulloista taas lisättiin mangaaninhapettajabakteereja sisältävää suodatinmateriaalia, joka sisälsi myös mangaania adsorboivaa mangaanioksidia. Vertaamalla näitä kahta bakteerilisyystapaa voitiin selvittää adsorption merkitys mangaaninpoistossa. Pulloissa, johon oli istutuksen yhteydessä lisätty mangaanioksidia suodatinmateriaalin mukana, mangaaninpoisto oli paljon nopeampaa (2 h) kuin pelkästään mangaaninhapettajabakteereja sisältävässä pullossa (>8 h). Tulosten perusteella on mahdollista, että suurin osa mangaaninpoistosta biologisissa suodattimissa johtuu adsorptiosta katalyyttisten mangaanioksidien pinnalle. (Burger *et al.* 2008)

Ahveniston tekopohjavesilaitokselle parhaiten soveltuvia suodatinmateriaaleja ovat hiekka ja antrasiitti, koska ne ovat helppohoitoisia suuressakin mittakaavassa. Pilotkokeiden tulosten perusteella nykyisen suodatinhiekan raekokoa pienempi raekoko ei edistä raudan- ja mangaaninpoistoa, joten tarvetta hiekan vaihdolle ei tämän puolesta ole. Ahveniston tekopohjavesilaitoksen pikahiekkasuodattimet on toteutettu tarvittavaa korkeampina, jotta ne voidaan tarvittaessa muuttaa kaksikerrossuodattimiksi tai aktiivihiekkasuodattimiksi. Kaksikerrossuodatin voitaisiin toteuttaa esimerkiksi antrasiitin ja hiekan yhdistelmällä. Antrasiitti voisi toimia päällimmäisenä kerroksena raudan suodattamisessa ja mangaani poistuisi tällöin hiekkakerroksessa (Vänskä 2017). Koska Ahveniston laitokselle tulevassa raakavedessä ei välttämättä ole tarpeeksi mangaaninhapettajabakteereja, voidaan biologista mangaaninpoiston käynnistämistä edistää lisäämällä suodattimiin hiekkaa biologisesti mangaania tehokkaasti poistavalta laitokselta. Tässä tulee ottaa huomioon hygienia ja mahdollinen tarve seisottaa suodattimia lisäyksen jälkeen (Vänskä 2017).

7.3 Suodattimien huuhtelu

Lyhentynyt huuhteluväli Ahveniston tekopohjavesilaitoksella ei käyttötarkkailun perusteella ole heikentänyt mangaaninpoistoa vuosina 2015–2016. Laitoksen suodattimien huuhtelutiheyden muuttamisesta kuudesta kerrasta neljään kertaan viikossa ei ollut edistävää vaikutusta mangaaninpoiston toimintaan (kuva 13). Lähtevän veden mangaanipitoisuus oli suurempi kuin tulevan raakaveden pitoisuus huuhteluvälin pidennyksen jälkeen, mutta tämä saattoi johtua raakaveden laadun muutoksesta näytteidenoton aikana, sillä myös ilmastetun veden mangaanipitoisuus nousi. Biologisen mangaaninpoiston käynnistyminen voi viedä pidemmän ajan kuin yhden kuukauden (Mouchet 1992; Pääkkönen 2017), joten huuhteluvälin pidennyksen vaikutukset eivät välttämättä näy vielä näin lyhyellä tarkasteluvälillä. Toisaalta aikaisemmatkaan huuhteluvälin muutokset laitoksella eivät ole vaikuttaneet edistävästi mangaaninpoistoon. Laitoksen suodattimien pidennetty huuhteluväli aiheutti liukenemattoman kalkin kertymistä suodattimien päälle, mikä saattaa aiheuttaa verkostoon lähtevässä vedessä voimakkaita pH-muutoksia. Nopea ja suuri pH:n nousu pysäyttää laitoksen toiminnan kokonaan. Huuhteluvälin pidentäminen kahdesta päivästä useampaan päivään voisi kalkinkertymisiongelman takia olla ongelmallinen. Aikaisemmin pidempi suodattimien

huuhteluväli on johtanut pH:n heilahteluihin lähtevässä vedessä. Mitä suurempi pintakuorma, sitä useammin suodatinta tulee huuhdella. Lyhyemmästä huuhteluvälistä johtuen vasta muodostunutta adsorboivaa mangaanioksidia saattaa poistua enemmän suuremman pintakuorman suodattimesta. (Buamah *et al.* 2009) Toisaalta suodattimien liian vähäinen huuhtelevä ja tukkeutuminen voivat johtaa siihen, että rauta ja mangaani pääsevät suodattimen läpi (Crittenden *et al.* 2012, s.735).

Pilot-kokeiden suodattimien pinnat jäivät alkuperäistä tasoa korkeammalle tasolle ensimmäisen huuhtelun jälkeen, mikä saattaa johtui liian pienestä huuhtelun pintakuormasta. Optimaalista vastavirtahuuhtelun nopeutta ja kestoa ei määritetty pilot-kokeiden aikana. Bain *et al.* (2016) tutkimuksissa kvartsihiekkasuodattimia huuhdeltiin 48–72 tunnin välein pintakuormalla 28,8 m/h 3 min ajan. Pilot-kokeiden hiekkasuodattimien huuhteluun käytetty aika vaihteli aluksi 30–40 min välillä johtuen suodattimen pinnalle kertyneestä tukkivasta sakkakerroksesta. Ilmastuksen lisäyksen jälkeen huuhtelun riittävä kesto oli alle 10 min. Hiekkasuodattimen huuhtelu suoritettiin 2–4 päivän välein. Neljän päivän jälkeen suodatin oli jo todella tukossa (pinta noussut yli 15 cm), joten optimaalisempi huuhteluväli olisi 2–3 päivää.

Laitoksen suodattimien huuhtelun lyhyen vesihuhtelun pintakuorma on 14,4 m/h ja pidemmän vesihuhtelun pintakuorma 25,2 m/h. Kirjallisuudessa on ilmoitettu hiekkasuodattimen suositelluksi vesihuhtelun pintakuormaksi 30–60 m/h (kesto 10–20 min) (Davis 2011, s.8-20). Tämän perusteella käytetty pintakuorma ei ole liian suuri.

Pilot-kokeiden kalkkikivisuodattimen huuhteluun käytetty aika vaihteli kokeiden alussa 60–110 min. Ilmastuksen tehostamisen jälkeen suodattimia huuhdeltiin 5–20 min ajan. Sallanon ja Lakson (2001) tutkimusten perusteella huuhtelun tehokkuus vaikuttaa heikentävästi kalkkikivisuodattimen kykyyn poistaa mangaania. Pilot-kokeissa kalkkikivisuodattimen huuhtelu suoritettiin n. kerran viikossa, jolloin suodattimen vesipinta oli noussut vähintään 5 cm. Kalkkikivisuodattimen huuhtelussa käytetään usein ilman ja veden yhdistelmää riittävän huuhtelutehon varmistamiseksi. Pitkäaikaiskokeiden perusteella parhaaksi huuhtelukäytännöksi osoittautui huuhtelu kerran viikossa seuraavan laisella huuhtelulla:

Vaihe 1, kesto 10 min vesi 15 m/h, ilma 30 m/h

Vaihe 2, kesto 10 min vesi 15 m/h.

Tehokkaampaan huuhteluun tulee varautua. Mahdollisia kalkkikivirouheen toimittajan ohjeita on kuitenkin noudatettava. (Sallanko & Lakso 2001) Koska pilot-kokeiden kalkkikivisuodatinta ei huuhdeltu ollenkaan ilmalla, oli huuhtelun tehokkuus todennäköisesti riittämätön, mikä näkyi pidempänä vesihuhtelun kestonä.

Rautakuorma huuhteluiden välissä vaikuttaa voimakkaasti mangaaninpoistoon (Bruins *et al.* 2014b). Ahveniston laitoksen rautakuorma on selkeästi $<2,7 \text{ kg/m}^2$ huuhteluiden välissä. Täydellistä mangaaninpoistoa ei voida saavuttaa myöskään, mikäli rautakuorma huuhteluiden välissä on $>2,7 \text{ kg/m}^2$ (Bruins *et al.* 2014b). Muodostuneet rautaoksidit voivat adsorboida mangaania ja näin ollen toimia myös katalyyttisenä mangaaninpoistoa ajatellen (Buamah 2009). Liuennut rauta voi kuitenkin vaikuttaa mangaaninpoistoon, koska se voi kilpailla adsorptiopaikoista mangaanin kanssa (Hu *et al.* 2004). Taulukon 14 mukaan osassa tutkimuksista on korkeasta rautapitoisuudesta huolimatta onnistuttu saavuttamaan tehokas mangaaninpoisto ($>75 \%$).

7.4 Veden klooripitoisuus

Klooratulla vedellä huuhteltavan suodattimen biologinen aktiivisuus on heikompaa kuin klooraamattomalla vedellä huuhtellun suodattimen (Ahmad *et al.* 1998). Ahveniston laitoksen suodattimet huuhdellaan klooratulla vedellä, joten veden klooripitoisuudella saattaa olla vaikutusta biologiseen mangaaninpoistoon vähentäen mangaanin-hapettajabakteerien määrää. Veden klooraus on otettu käyttöön joulukuussa 2014. Huuhtelunveden kokonaisklooripitoisuus mittausten perusteella on kuitenkin pieni. Ahveniston laitokselta lähtevän veden klooripitoisuus on pysynyt samana, vaikka mangaaninpoisto on heikentynyt vuoden 2016 lopussa (liite B), joten sillä ei ole ollut vaikutusta mangaaninpoiston heikentymiseen. Kloorin syöttöpaikkaa siirrettiin etu- ja taka-altaan välissä olevaan putkeen keväällä 2016 huuhteluveden klooripitoisuuden pienentämiseksi. Kloorauksen paikka on siirretty takaisin vanhaan paikkaan joko syksyllä 2016 tai vasta vuoden 2016 lopussa. Lähtevän veden pienemmät mangaanipitoisuudet ajoittuvat vuodelle 2016, mutta kloorauksen paikan siirron tarkkaa vaikutusta ei voida todeta, sillä siirtoajankohdista ei ole täyttä varmuutta, koska sitä ei ole tarkemmin dokumentoitu.

Ahmadin *et al.* (1998) tutkimuksissa suodattimien huuhteluveden lisättiin klooria siten, että jäännöskloorin pitoisuus vedessä oli $1,0 \pm 0,3 \text{ mg/l}$. Myös kaksikerrossuodattimen biologinen aineidenpoisto oli heikompaa huuhdeltaessa vedellä, jonka jäännöskloori pitoisuus oli lähes $1,0 \text{ mg/l}$ (Miltner *et al.* 1995). Miltnerin *et al.* (1995) tutkimustulosten perusteella suodattimen pinnassa oleva biomassa vähenee keskimääräisesti 22 % suodattimen huuhtelun aikana, mutta palautuu ennalleen n. 40 h kuluessa. Ahmadin *et al.* (1998) tulosten mukaan klooratun huuhteluveden vaikutus biologisen suodattimen toimintaan olisi lyhytaikaista, mutta tarkempaa kestoja ei määritetty. Ahveniston laitoksen suodattimia on huuhteltu päivittäin, minkä takia biologinen toiminta ei välttämättä kerkeä palautumaan takaisin huuhtelua edeltäneelle tasolle. Huuhteluveden kloorilla (pitoisuus $0,5 \text{ mg/l}$) on haitallisempia vaikutuksia matalammassa ($5 \text{ }^\circ\text{C}$) kuin korkeammassa ($20 \text{ }^\circ\text{C}$) lämpötiloissa. Klooriamiinipitoisuudella $0,25 \text{ mg/l}$ ei puolestaan ollut vaikutusta matalassa tai korkeammassa lämpötilassa. Suodattimen

materiaalilla on myös vaikutusta huuhteluveden kloorin haitalliseen vaikutukseen. Esimerkiksi rakeisen aktiivihieksen biofilmi kestää paremmin klooria kuin antrasiittisuodattimen biofilmi. (Liu *et al.* 2001)

Cerrato *et al.* (2010) tutkivat vapaan kloorin vaikutusta mangaanin hapettajabakteerien ja -pelkistäjäbakteerien toimintaan. Tutkimustulosten perusteella mangaanin hapettuminen ja pelkistyminen bakteerien toimesta voi tapahtua, vaikka vedessä olisi klooria. Tutkimuksissa suodatetun veden klooripitoisuus vaihteli 0,3–6,0 mg/l. (Cerrato *et al.* 2010) Kloorin haitallista vaikutusta biologian toimintaan suodattimissa tukee myös se, että tutkimuksissaan Burger *et al.* (2008) ja Hoyland *et al.* (2014) ovat poistaneet kloorin kokeisiin käyttämästään hanavedestä. Toisaalta kloori voi toimia myös voimakkaana hapettimena raudan ja mangaanin saostamisessa (Chaturvedi & Dave 2012).

Kloorausta ei voida poistaa kokonaan Ahveniston laitokselta, koska tekopohjavesi on desinfioitava verkostoveden mikrobiologisen laadun varmistamiseksi (Talousveden klooraus 2006), eikä sitä ole näillä järjestelyillä mahdollista siirtää etualtaaseen tai UV-desinfiointin jälkeen, koska kloori ei ehdi sekoittumaan veteen tarpeeksi, mikä johtaa epätasaiseen klooripitoisuuteen lähtevässä vedessä. Huuhteluveden kloorin poistamiseksi tulisi rakentaa erillinen huuhteluvesiallas, johon ei lisättäisi klooria, tai huuhteluun voisi käyttää käsittelemätöntä raakavettä, mutta ensin tulisi varmistaa kloorin vaikutus mangaaninpoistoon Ahveniston laitoksella.

8. JOHTOPÄÄTÖKSET

Ahveniston tekopohjavesilaitoksen prosessi poistaa tehokkaasti rautaa, sillä lähtevän veden rautapitoisuus on aina alle 50 µg/l, vaikka tulevan raakaveden pitoisuus vaihtelee välillä 47–261 µg/l. Mangaani ei poistu prosessissa ollenkaan. Mangaaninpoisto toimivissa suodattimissa on todennäköisesti biologisen ja heterogeenisen sekä autokatalyyttisen mangaanin adsorption ja hapettumisen yhdistelmä. Mangaaninpoisto on monimutkainen prosessi, johon vaikuttaa useita eri tekijöitä, kuten pH, redox-potentiaali, liuenneen hapen määrä, rauta, huuhteluveden kloori, alkaliniteetti ja ammonium. Tekopohjavesilaitoksen suodatettavassa vedessä vallitsevat redox-potentiaali (E_h), pH ja happipitoisuus ovat sopivat biologiselle mangaaninpoistolle, joten mangaaninpoiston toimimattomuus liittyy muihin tekijöihin. Lisätutkimuksina tulisi selvittää ammoniumin pitoisuus raakavedessä ja suodatetussa vedessä sekä veden alkaliniteetti, ja niiden vaikutus mangaaninpoiston toimintaan. Lisäksi raudan vaikutus mangaaninpoistoon voidaan selvittää kaksivaiheisella suodatuksella, jossa ensimmäisessä vaiheessa poistetaan rauta.

Nykyisen laitoksen ongelmana on muuttuva käsiteltävän veden määrä ja laatu. Prosessin pH:n säätö ei pysy mukana vesimäärän muutoksissa, mikä johtaa vaihtelevaan pH-arvoon eri vuorokaudenaikoina. Laitokselle tulevan raakaveden laatu vaihtelee vuorokauden ajan mukaan ollen aamupäivällä parempi. Koska näytteenotto on suoritettu aamuisin kaivojen, joiden veden rauta- ja mangaanipitoisuus on pienempi, ollessa käytössä, ovat saadut tulokset prosessin toiminnasta kuvanneet vain sen ajankohdan raudan ja mangaanin vähenemisiä. Raudan- ja mangaaninpoiston tehokkuudessa ei ollut eroa aamun ja iltapäivän välillä. Laitokselle tulevan raakaveden mangaanipitoisuus on <1–53 µg/l, mikä on pienempi pitoisuus kuin muissa ilmastusta ja suodatusta hyödyntävissä laitoksissa.

Biologinen mangaaninpoisto tarjoaa monia etuja, kuten kemikaalien tarpeettomuuden ja suuremmat pintakuormat. Biologisen mangaaninpoiston kohdalla poiston käynnistyminen voi viedä useita kuukausia. Tämä voidaan ratkaista siirtämällä hiekkaa toimivasta biologisesta suodattimesta käyttöön otettavaan suodattimeen. Hyödyntämällä biologista toimintaa voidaan raudan- ja mangaaninpoisto toteuttaa samassa suodattimessa siten, että rauta poistuu osittain kemiallisesti ja osittain biologisesti sekä mangaani biologisesti saostumalla. Pilot-kokeiden suodattimissa (hiekkajalkikivi) ei saavutettu tehokasta mangaaninpoistoa, vaikka suodattimiin lisättiin ensin hiekkaa Ahveniston laitoksen suodattimista ja myöhemmin mangaania hyvin poistavasta Lammin laitoksen suodattimesta biologisen mangaaninpoiston käynnistämiseksi. Mangaaninpoisto tarvitsee kokeiden pH:ta (7,3–7,7) korkeamman pH-arvon (>7,4 biologinen, >9,5 kemiallinen) toimiakseen. Koska suodattimien mangaaninpoisto ei käynnistynyt

kunnolla kokeiden aikana, ei niiden tulosten perusteella voida ehdottaa toista ajotapaa ja/tai prosessimuutosta kyseiselle tekopohjavesilaitokselle. Vaikka mangaaninpoisto olisi saatu toimimaan, pilot-kokeiden tulokset eivät olisi täysin verrattavissa Ahveniston prosessin toimintaan johtuen siitä, että raakaveden pH:ta ei säädetty ja pintakuorimat ovat erisuuruisia.

SEM/EDS-tulosten perusteella Ahveniston hiekkasuodattimissa on saostunutta mangaania todella vähän. Sen muodostumismekanismia ei voitu selvittää saatujen tulosten perusteella. SEM/EDS-tulokset vahvistivat, että Lammin pohjavesilaitoksen suodatinhiekan päällä oli selkeästi enemmän saostumaa verrattuna Ahveniston laitoksen suodatinhiekan ja pilot-kokeiden suodatinmateriaalien pintoihin. Alkuaineanalyysin mukaan Lammin saostuma sisälsi enemmän mangaania kuin rautaa. Pilot-kokeiden suodattimien mangaaninpoisto käynnistyi Lammin suodattimista lisätyn hiekan myötä. Suodatinmateriaalin päälle saostunut mangaanioksidi adsorboi mangaania tai katalysoi sen hapettumista.

Muiden suodatinmateriaalien toimivuutta Ahveniston tekopohjavesilaitoksen prosessissa tulisi tutkia. Laitoksen suodattimiin on suunniteltu tilavaraus toisen suodatinmateriaalin lisäämiseksi, mikä mahdollistaa kaksikerrossuodattimen toteuttamisen. Suodatin voitaisiin toteuttaa antrasiitti-hiekka-suodattimena. Suodattimen täytyisi toimia siten, että rauta poistuisi edelleen yhtä tehokkaasti, mutta myös mangaani saataisiin poistettua vedestä.

Laitoksen suodattimien huuhteluvälin muutos ei vaikuttanut heikentävästi prosessin toimintaan, mistä voidaan päätellä, että suodattimia on huuhdeltu liian usein. Liian tiheä huuhteluväli aiheuttaa hyödylliset sakan ja mahdollisen bakteerikasvuston huuhtoutumista pois suodattimista. Suodattimen biofilmin muodostuminen vie aikaa, minkä takia poistoteho on heikompi huuhtelun jälkeen. Lisäksi liiallinen huuhtelu kuluttaa turhaan käsiteltyä vettä, joka pienentää laitoksen vedentuottokapasiteettia. Huuhtelujen määrä voidaan muuttaa pysyvästi neljään kertaan viikossa. Laitoksen suodattimia huuhdellaan klooratulla vedellä. Huuhteluveden klooripitoisuus on vain 0,05–0,08 mg/l, mutta sen vaikutus mangaaninpoiston toimintaan tekopohjavesilaitoksella tulee varmistaa pilot-kokeilla.

Viimeisenä vaihtoehtona mangaaninpoiston tehostamiseksi on muuttaa laitoksen prosessi kaksivaiheiseksi siten, että rauta poistetaan ensimmäisessä vaiheessa. Mangaani voidaan saostaa kemiallisesti joko kemikaalia lisäämällä tai säätämällä olosuhteet mangaaninpoistolle sopiviksi. Kaksivaiheisen raudan- ja mangaaninpoiston menetelmien valinta tulee varmistaa pilot-kokeilla. Tässäkin tapauksessa tulee kuitenkin pitää mielessä, että vaikka mangaaninpoisto saataisiin toimimaan pilot-kokeilla, ei se välttämättä toimi kaksivaiheisena laitosmittakaavassa.

LÄHTEET

Ahmad, R., Amirtharajah, A., Al-Shawwa, A. & Huck, P. (1998). Effects of back-washing on biological filters, *Journal American Water Works Association*, Vol. 90(12), pp. 62-73.

Aziz, H.A. & Smith, P.G. (1996). Removal of manganese from water using crushed dolomite filtration technique, *Water Research*, Vol. 30(2), pp. 489-492.

Bai, Y., Chang, Y., Liang, J., Chen, C. & Qu, J. (2016). Treatment of groundwater containing Mn(II), Fe(II), As(III) and Sb(III) by bioaugmented quartz-sand filters, *Water Research*, Vol. 106 pp. 126-134.

bin Jusoh, A., Cheng, W.H., Low, W.M., Nora'aini, A. & Megat Mohd Noor, M.J. (2005). Study on the removal of iron and manganese in groundwater by granular activated carbon, *Desalination*, Vol. 182 pp. 347-353.

Boulware, E.W. (2013). *Alternative water sources and wastewater management*, McGraw-Hill, New York, 384 p.

Bouwer, H. (1996). New developments in groundwater recharge and water reuse, in: Kivimäki, A. & Suokko, T. (ed.), *Artificial recharge of groundwater: proceedings of an international symposium, Helsinki, Finland, June 3-5, 1996*, IHP Committee of Finland, Helsinki, pp. 13-18.

Bruins, J.H., Petrusovski, B., Slokar, Y.M., Wubbels, G.H., Huysman, K., Wullings, B.A., Joris, K., Kruithof, J.C. & Kennedy, M.D. (2016). Identification of the bacterial population in manganese removal filters, *Water Science and Technology: Water Supply*, Vol. 17(3), pp. 842-850.

Bruins, J.H., Petrusovski, B., Slokar, Y.M., Huysman, K., Joris, K., Kruithof, J.C. & Kennedy, M.D. (2015). Biological and physico-chemical formation of Birnessite during the ripening of manganese removal filters, *Water Research*, Vol. 69 pp. 154-161.

Bruins, J.H., Petrusovski, B., Slokar, Y.M., Kruithof, J.C. & Kennedy, M.D. (2014a). Manganese removal from groundwater: characterization of filter media coating, *Desalination and Water Treatment*, Vol. 55(7), pp. 1851-1863.

Bruins, J.H., Vries, D., Petrusovski, B., Slokar, Y.M. & Kennedy, M.D. (2014b). Assessment of manganese removal from over 100 groundwater treatment plants, *Journal of Water Supply: Research and Technology-AQUA*, Vol. 63(4), pp. 268-280.

Buamah, R. (2009). *Adsorptive removal of manganese, arsenic and iron from groundwater*, Wageningen University, 198 p.

Buamah, R., Petrusovski, B., de Ridder, D., van de Wetering, T. S. C. M & Shippers, J.C. (2009). Manganese removal in groundwater treatment: practice, problems and probable solutions, *Water Science & Technology: Water Supply*, Vol. 9(1), pp. 89-98.

Burger, M.S., Mercer, S.S., Shupe, G.D. & Gagnon, G.A. (2008). Manganese removal during bench-scale biofiltration, *Water Research*, Vol. 42(19), pp. 4733-4742.

Cerrato, J.M., Falkinham, J.O., Dietrich, A.M., Knocke, W.R., McKinney, C.W. & Pruden, A. (2010). Manganese-oxidizing and -reducing microorganisms isolated from biofilms in chlorinated drinking water systems, *Water Research*, Vol. 44(13), pp. 3935-3945.

Chaturvedi, S. & Dave, P.N. (2012). Removal of iron for safe drinking water, *Desalination*, Vol. 303 pp. 1-11.

Copeland, A. & Darren, A. (2014). Measuring the oxidation-reduction potential of important oxidants in drinking water, *Journal American Water Works Association*, Vol. 106 pp. 10-20.

Crittenden, J.C., Hand, D.W., Howe, K.J., Tchobanoglous, G. & Trussell, R.R. (2012). *MWH's water treatment - Principles and design*, 3rd ed. Wiley, New Jersey, 1901 p.

Davis, M.L. (2011). *Water and wastewater engineering - design principles and practice*, International ed. McGraw-Hill, New York, 1296 p.

Degremont, G. (1991). *Water treatment handbook*, 6th ed. Lavoisier, Ranska, 1596 p.

Du, X., Liu, G., Qu, F., Li, K., Shao, S., Li, G. & Liang, H. (2017). Removal of iron, manganese and ammonia from groundwater using a PAC-MBR system: The anti-pollution ability, microbial population and membrane fouling, *Desalination*, Vol. 403 pp. 97-106.

Edzwald, J.K. (2011). *Water quality & treatment - a handbook on drinking water*, 6th ed. McGraw-Hill, New York, 1696 p.

Ellis, D., Bouchard, C. & Lantagne, G. (2000). Removal of iron and manganese from groundwater by oxidation and microfiltration, *Desalination*, Vol. 130(3), pp. 255-264.

Fetter, C.W. (2001). *Applied hydrogeology*, 4th ed. Prentice-Hall, New Jersey, 598 p.

Gage, B., O'Dowd, D. & Williams, P. (2001). Biological iron and manganese removal, pilot and full scale applications, Ontario, May 3, 2001, pp. 17.

Gouzinis, A., Kosmidis, N., Vayenas, D.V. & Lyberatos, G. (1998). Removal of Mn and simultaneous removal of NH₃, Fe and Mn from potable water using a trickling filter, *Water Research*, Vol. 32(8), pp. 2442-2450.

Granger, H.C., Stoddart, A.K. & Gagnon, G.A. (2014). Direct biofiltration for manganese removal from surface water, *Journal of Environmental Engineering*, Vol. 140(4), pp. 1-8.

Hatva, T. (1989). Iron and manganese in groundwater in Finland: occurrence in glacial aquifers and removal by biofiltration, 4, National Board of Waters and the Environment, Helsinki, Publications of the Water and Environment Research Institute 99 p.

Hem, J.D. (1963). Chemical equilibria and rates of manganese oxidation, United States Government Printing Office, Washington, 64 p.

Hem, J.D. (1989). Study and interpretation of the chemical characteristics of natural water, 3rd ed. United States Government Printing Office, Virginia, 77 p.

Hofkes, E.H. & Visscher, J.T. (1986). Artificial groundwater recharge for water supply of medium-size communities in developing countries, IRC, The Hague, 41 p.

Hope, C.K. & Bott, T.R. (2004). Laboratory modelling of manganese biofiltration using biofilms of *Leptothrix discophora*, Water Research, Vol. 38(7), pp. 1853-1861.

Hoyland, V.W. (2013). Evaluating the use of manganese-oxidizing bacteria in surface water treatment plants, Virginia Polytechnic Institute and State University, Blacksburg, 100 p.

Hoyland, V.W., Knocke, W.R., Falkinham, J.O., Pruden, A. & Singh, G. (2014). Effect of drinking water treatment process parameters on biological removal of manganese from surface water, Water Research, Vol. 66 pp. 31-39.

Hu, P., Hsieh, Y., Chen, J. & Chang, C. (2004). Characteristics of manganese-coated sand using SEM and EDAX analysis, Journal of Colloid And Interface Science, Vol. 272(2), pp. 308-313.

Illmer, K. & Kivimäki, A. (2003). Tekopohjaveden muodostaminen, in: Helmisaari, H. & Mäenpää, L. (ed.), Tekopohjaveden muodostaminen: imeytystekniikka, maaperäprosessit ja veden laatu. TEMU-tutkimushankkeen loppuraportti, Metsäntutkimuslaitoksen tiedonantoja, Vantaa, ss. 11-14.

Isomäki, E., Britschgi, R., Gustafsson, J., Kuusisto, E., Munsterhjelm, K., Santala, E., Suokko, T. & Valve, M. (2007). Yhdyskuntien vedenhankinnan tulevaisuuden vaihtoehdot, Suomen ympäristö 27/2007 Suomen ympäristökeskus, Helsinki, 86 s.

Isomäki, E., Valve, M., Kivimäki, A. & Lahti, K. Pienten pohjavesilaitosten ylläpito ja valvonta, Suomen ympäristökeskus, <http://hdl.handle.net/10138/38828>.

Jiang, S.F., Kim, D., Kim, J. & Ko, S. (2010). Characterization of the Biogenic Manganese Oxides Produced by *Pseudomonas putida* strain MnB1, Environmental Engineering Research, Vol. 15(4), pp. 183-190.

Karttunen, E. & Tuhkanen, T. (2009). RIL 124-1 Vesihuolto I, 2nd ed. Suomen Rakennusinsinöörien Liitto RIL ry, Helsinki, 314 s.

Karttunen, E., Tuhkanen, T. & Kiuru, H. (2004). RIL 124-2 Vesihuolto II, Suomen Rakennusinsinöörien Liitto RIL ry, Helsinki, 684 s.

Katsoyiannis, I.A. & Zouboulis, A.I. (2004). Biological treatment of Mn(II) and Fe(II) containing groundwater: kinetic considerations and product characterization, *Water Research*, Vol. 38(7), pp. 1922-1932.

Kivimäki, A. (1992). *Tekopohjavesilaitokset Suomessa, Vesi- ja ympäristöhallitus, Helsinki*, 150 s.

Kivimäki, A. (1996). Preface, in: Kivimäki, A. & Suokko, T. (ed.), *Artificial recharge of groundwater: proceedings of an international symposium, Helsinki, Finland, June 3-5, 1996, IHP Committee of Finland, Helsinki*.

Korkka-Niemi, K. & Salonen, V. (1996). *Maanalaiset vedet - pohjavesigeologian perusteet, Turun yliopisto täydennyskoulutuskeskus, Turku*, 181 s.

Kouzbour, S., El Azher, N., Gourich, B., Gros, F., Vial, C. & Stiriba, Y. (2017). Removal of manganese (II) from drinking water by aeration process using an airlift reactor, *Journal of Water Process Engineering*, Vol. 16 pp. 233-239.

Laitinen, R. & Toivonen, J. (1990). *Yleinen ja epäorgaaninen kemia, 5th ed. Otatieto, Espoo*, 339 s.

Laitinen, R. & Toivonen, J. (1997). *Yleinen ja epäorgaaninen kemia, 11th ed. Otatieto, Helsinki*, 339 s.

Liu, X., Huck, P. & Slawson, R. (2001). Factors affecting drinking water biofiltration, *Journal American Water Works Association*, Vol. 93(12), pp. 16.

Lundquist, A. (1999). *Chemical and biological removal of iron and manganese from drinking water, Montana State University, The Department of Civil Engineering, Bozeman*, 166 p.

Mays, L.W. (1999). *Hydraulic design handbook, 1st ed. McGraw-Hill, New York*, 1024 p.

Meloni, E. (2007). Epäpuhtauksien poistaminen pohjavedestä, *Vesitalous*, Vol. 3 ss. 27-30.

Meskus, E., Välimäki, I. & Sallanko, J. (2000). Humuksen ja eräiden metallien vaikutuksesta raudan saostukseen, *Oulun yliopiston vesi- ja ympäristötekniikan laboratorion julkaisuja, sarja A 18, Oulun yliopisto, Oulu*, 43 s.

Michael, A., Khepar, S. & Sondhi, S. (2008). *Water wells and pumps, 2nd ed. McGraw-Hill, New York*, 695 p.

Miettinen, I. & Illmer, K. (2003). Orgaaninen aine, in: Helmisaari, H. & Mäenpää, L. (ed.), *Tekopohjaveden muodostaminen: imeytystekniikka, maaperäprosessit ja veden laatu. TEMU-tutkimushankkeen loppuraportti, Metsäntutkimuslaitoksen tiedonantoja, Vantaa*, ss. 15-16.

Miltner, R., Summers, S. & Wang, J. (1995). Biofiltration performance: part 2, effect of backwashing, *Journal American Water Works Association*, Vol. 87(12), pp. 64-70.

Montgomery, J.M. (1985). *Water treatment principles and design*, Wiley, New York, 696 p.

Mouchet, P. (1992). From conventional to biological removal of iron and manganese in France, *Journal American Water Works Association*, Vol. 84 pp. 158-167.

Mälkki, E. (1999). *Pohjavesi ja pohjaveden ympäristö*, Tammi, Helsinki, 304 s.

Pacini, V.A., María Ingallinella, A. & Sanguinetti, G. (2005). Removal of iron and manganese using biological roughing up flow filtration technology, *Water Research*, Vol. 39(18), pp. 4463-4475.

Pulišová, P., Máša, B., Michalková, E., Večerníková, E., Maříková, M., Bezdička, P., Murafa, N. & Šubrt, J. (2014). Thermal behaviour of natural and synthetic iron precipitates from mine drainage, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, Vol. 116(2), pp. 625-632.

Pääkkönen, J. *Diplomi-insinööri, asiantuntija vesiprosessit*, Allwatec Oy, Haastattelu 24.5.2017.

Pääkkönen, J. (2003). Epäorgaaniset aineet, in: Helmisaari, H. & Mäenpää, L. (ed.), *Tekopohjaveden muodostaminen: imeytystekniikka, maaperäprosessit ja veden laatu. TEMU-tutkimushankkeen loppuraportti, Metsäntutkimuslaitoksen tiedonantoja, Vantaa*, ss. 22-24.

Qin, S., Ma, F., Huang, P. & Yang, J. (2009). Fe (II) and Mn (II) removal from drilled well water: A case study from a biological treatment unit in Harbin, *Desalination*, Vol. 245 pp. 183-193.

Rantamäki, S. (2017). *Maaperän syväpohjaveden käsittely talousvedeksi*, Tampereen teknillinen yliopisto, Kemian ja biotekniikan laitos, Tampere, 56 s.

Rontu, M. (1992). *Pohjaveden alkalointi kalkkikivisuodatuksella, Vesi- ja ympäristöhallinnon julkaisuja, sarja A 107, Vesi- ja ympäristöhallitus, Helsinki*, 80 s.

Sallanko, J. & Lakso, E. (2001). *Humuspitoisten pohjavesien puhdistus, loppuraportti, Oulun yliopiston vesi- ja ympäristötekniikan laboratorion julkaisuja, sarja A 22, Oulun yliopisto, Oulu*, 93 s.

Sallanko, J. (2003). *Otsoni ja vetyperoksidi pohjaveden puhdistuksessa*, Oulun yliopisto, 203 s.

Sharma, S.K. (2001). *Adsorptive iron removal from groundwater*, IHE Delft, Delft, 205 p.

Sharma, S.K. & Amy, G. (2011). Natural treatment systems, in: Edzwald, J. (ed.), Water quality & treatment: a handbook on drinking water, 6th ed., McGraw-Hill, New York, pp. 1696.

Sincero, A.P. & Sincero, G.A. (2003). Physical-chemical treatment of water and wastewater, IWA Publishing, London, 832 p.

Štembal, T., Markić, M., Ribičić, N., Briški, F. & Sipos, L. (2005). Removal of ammonia, iron and manganese from groundwaters of northern Croatia - pilot plant studies, Process Biochemistry, Vol. 40(1), pp. 327-335.

Stumm, W. & Morgan, J.J. (1996). Aquatic chemistry - Chemical equilibria and rates in natural waters, 3rd ed. Wiley, New Jersey, 1024 p.

Talousvesiasetuksen soveltamisohje, Valvira, web page. Saatavilla (viitattu 23.8.2017): http://www.valvira.fi/ymparistoterveys/terveydensuojelu/talousvesi/talousvesiasetuksen_soveltamisohje.

Talousvesiasetus (2017). 683/2017. Saatavilla: <http://www.finlex.fi/fi/laki/alkup/2017/20170683>.

Talousveden klooraus (2006). Vesi- ja viemäriulaitosyhdistys, Helsinki, 45 s.

Tekerlekopoulou, A.G., Vasiliadou, I.A. & Vayenas, D.V. (2006). Physico-chemical and biological iron removal from potable water, Biochemical Engineering Journal, Vol. 31(1), pp. 74-83.

Tremblay, C.V.M. (1997). Biological and physico-chemical removal of iron from potable waters - Redox potential as an indicator of treatment effectiveness, McGill University, Department of civil engineering and applied mechanics, Montreal, 82 p.

User manual (2014). Gel filled ORP/Redox probe: Model MTC10101, MTC10103, MTC10105, MTC10110, MTC10115 or MTC10130, Hach, Loveland, CO, 14 p.

Vries, D., Bertelkamp, C., Schoonenberg, K.F., Hofst, B., Dusseldorp, J., Bruins, J.H., de Vet, W. & van den Akker, B. (2016). Iron and manganese removal: Recent advances in modelling treatment efficiency by rapid sand filtration, Water Research, Vol. 109 pp. 35-45.

Vänskä, L. Diplomi-insinööri, prosessisuunnittelija, Pöyry Finland Oy, Vantaa, Haastattelu 7.11.2017.

Working procedure (2011). LCW532, Hach, Loveland, CO, 4 p.

Working procedure (2012). LCK521, Hach, Loveland, CO, 4 p.

Working procedure (2013). LCK 310/343, Hach, Loveland, CO, 5 p.

Working procedure (2017). Iron, Ferrous, Hach, Loveland, CO, 6 p.

LIITE A: ARVIO RAAKAVEDEN RAUTA- JA MANGAANIPITOISUUKSISTA ERI VUOROKAUDEN AIKONA LASKETTUNA KAIVOJEN K1-K8 PUMPPAUSMÄÄRIEN JA RAUTA- SEKÄ MANGAANIPITOISUUKSIEN AVULLA TOUKOKUUSSA 2017

Vrk tunti	K1 (m3)	K2 (m3)	K3 (m3)	K4 (m3)	K5 (m3)	K6 (m3)	K7 (m3)	K8 (m3)	Yht (m3)	Fe (µg/l)	Mn (µg/l)
15.5.	0,00	0,00	0,00	96,40	143,90	69,60	74,20	0,00	384,10	139	10
1 - 2	0,00	0,00	0,00	5,80	144,80	64,30	76,40	0,00	291,30	81	8
2 - 3	0,00	0,00	0,00	0,00	144,10	85,90	73,50	0,00	303,50	72	8
3 - 4	0,00	0,00	0,00	0,00	91,40	84,10	76,80	0,00	252,30	57	6
4 - 5	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	27,10	27,20	0,00	54,30	10	1
5 - 6	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00		
6 - 7	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	26,10	16,40	0,00	42,50	10	1
7 - 8	0,00	0,00	0,00	0,00	75,90	90,70	54,60	0,00	221,20	55	6
8 - 9	0,00	0,00	0,00	0,00	144,20	79,20	78,00	0,00	301,40	72	8
9 - 10	96,20	35,20	71,20	91,70	129,70	72,30	72,30	14,00	568,60	340	31
10 - 11	115,40	0,00	74,30	94,20	143,80	71,70	75,00	0,00	574,40	328	25
11 - 12	115,70	0,00	74,50	94,20	144,20	65,90	78,10	0,00	572,60	329	25
12 - 13	49,30	0,00	75,70	94,80	141,30	64,40	75,70	0,00	501,20	268	23
13 - 14	0,00	0,00	61,80	91,40	116,90	73,20	39,10	0,00	382,40	213	21
14 - 15	0,00	0,00	76,80	95,30	143,30	92,70	72,10	0,00	480,20	199	20
15 - 16	0,00	0,00	45,40	95,60	143,10	90,60	70,00	0,00	444,70	176	16
16 - 17	0,00	0,00	0,00	96,20	143,40	87,20	72,70	0,00	399,50	134	10
17 - 18	0,00	0,00	0,00	96,30	144,10	73,40	74,40	0,00	388,20	138	10
18 - 19	0,00	0,00	0,00	96,20	143,40	87,30	70,30	0,00	397,20	134	10
19 - 20	0,00	0,00	0,00	96,40	144,20	66,60	72,10	0,00	379,30	141	10
20 - 21	0,00	0,00	0,00	96,50	144,10	64,10	75,50	0,00	380,20	140	10
21 - 22	0,00	0,00	0,00	96,40	144,50	64,10	75,70	0,00	380,70	140	10
22 - 23	0,00	0,00	0,00	96,40	144,10	72,50	74,30	0,00	387,30	138	10
23 - 24	0,00	0,00	0,00	96,20	143,50	87,10	71,30	0,00	398,10	134	10
16.5.	0,00	0,00	0,00	78,50	144,30	64,00	75,80	0,00	362,60	131	10
1 - 2	0,00	0,00	0,00	0,00	144,90	64,60	74,60	0,00	284,10	76	8
2 - 3	0,00	0,00	0,00	0,00	144,60	72,20	74,80	0,00	291,60	74	8
3 - 4	0,00	0,00	0,00	0,00	96,90	65,60	78,50	0,00	241,00	62	7
4 - 5	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	68,10	81,20	0,00	149,30	10	1
5 - 6	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	68,40	80,80	0,00	149,20	10	1
6 - 7	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	67,90	70,70	0,00	138,60	10	1
7 - 8	0,00	0,00	0,00	0,00	39,30	74,20	54,00	0,00	167,50	41	4
8 - 9	0,00	0,00	0,00	0,00	143,10	89,50	73,60	0,00	306,20	71	8
9 - 10	0,00	0,00	0,00	0,00	144,30	70,60	70,10	0,00	285,00	76	8
10 - 11	0,00	0,00	0,00	0,00	144,50	65,80	73,80	0,00	284,10	76	8
11 - 12	76,70	35,00	67,70	90,30	114,10	71,00	60,40	16,30	515,20	339	32
12 - 13	92,80	0,00	74,50	94,20	122,40	79,90	73,20	0,00	537,00	311	24

13 - 14	94,00	0,00	74,60	94,10	123,00	80,50	72,90	0,00	539,10	311	24
14 - 15	26,30	0,00	75,90	94,90	136,40	90,30	68,70	0,00	492,50	234	22
15 - 16	0,00	0,00	45,10	95,60	143,20	91,40	60,70	0,00	436,00	179	17
16 - 17	0,00	0,00	0,00	96,20	143,60	88,00	62,90	0,00	390,70	137	10
17 - 18	0,00	0,00	0,00	96,30	143,70	81,40	53,80	0,00	375,20	142	10
18 - 19	0,00	0,00	0,00	96,40	144,30	66,20	60,30	0,00	367,20	145	10
19 - 20	0,00	0,00	0,00	96,40	144,10	69,60	71,20	0,00	381,30	140	10
20 - 21	0,00	0,00	0,00	96,40	144,30	63,90	74,60	0,00	379,20	141	10
21 - 22	0,00	0,00	0,00	96,40	144,10	72,20	74,40	0,00	387,10	138	10
22 - 23	0,00	0,00	0,00	96,20	143,30	88,30	72,60	0,00	400,40	133	10
23 - 24	0,00	0,00	0,00	96,20	143,60	83,20	72,60	0,00	395,60	135	10
17.5.	0,00	0,00	0,00	96,40	144,20	64,30	74,40	0,00	379,30	141	10
1 - 2	0,00	0,00	0,00	21,50	144,60	64,40	71,60	0,00	302,10	95	9
2 - 3	0,00	0,00	0,00	0,00	144,70	64,40	76,40	0,00	285,50	76	8
3 - 4	0,00	0,00	0,00	0,00	134,30	64,60	77,00	0,00	275,90	73	8
4 - 5	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	68,60	82,10	0,00	150,70	10	1
5 - 6	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	67,90	80,80	0,00	148,70	10	1
6 - 7	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	69,50	64,10	0,00	133,60	10	1
7 - 8	0,00	0,00	0,00	0,00	39,20	92,90	56,40	0,00	188,50	37	4
8 - 9	0,00	0,00	0,00	0,00	143,40	78,60	75,20	0,00	297,20	73	8
9 - 10	0,00	0,00	0,00	0,00	143,40	85,40	70,50	0,00	299,30	72	8
10 - 11	0,00	0,00	0,00	0,00	143,60	86,60	72,30	0,00	302,50	72	8
11 - 12	18,80	19,50	18,20	26,00	132,50	86,30	64,90	8,20	366,20	187	20
12 - 13	86,80	12,20	73,10	94,10	117,80	78,60	65,80	7,10	528,40	324	27
13 - 14	91,70	0,00	74,50	94,30	121,50	81,20	71,20	0,00	534,40	310	24
14 - 15	99,00	0,00	74,40	94,10	126,80	68,50	71,70	0,00	534,50	322	25
15 - 16	6,50	0,00	76,60	95,30	143,00	66,70	69,80	0,00	457,90	219	22
16 - 17	0,00	0,00	76,80	95,40	143,80	63,60	71,80	0,00	451,40	211	22
17 - 18	0,00	0,00	39,00	95,60	143,00	93,00	69,70	0,00	440,30	170	16
18 - 19	0,00	0,00	0,00	96,20	143,70	81,40	69,20	0,00	390,50	137	10
19 - 20	0,00	0,00	0,00	96,20	143,20	89,20	69,60	0,00	398,20	134	10
20 - 21	0,00	0,00	0,00	96,20	143,10	92,40	70,70	0,00	402,40	133	10
21 - 22	0,00	0,00	0,00	96,20	144,10	68,70	73,20	0,00	382,20	140	10
22 - 23	0,00	0,00	0,00	96,20	143,40	84,90	60,10	0,00	384,60	139	10
23 - 24	0,00	0,00	0,00	96,20	143,20	86,90	63,00	0,00	389,30	137	10

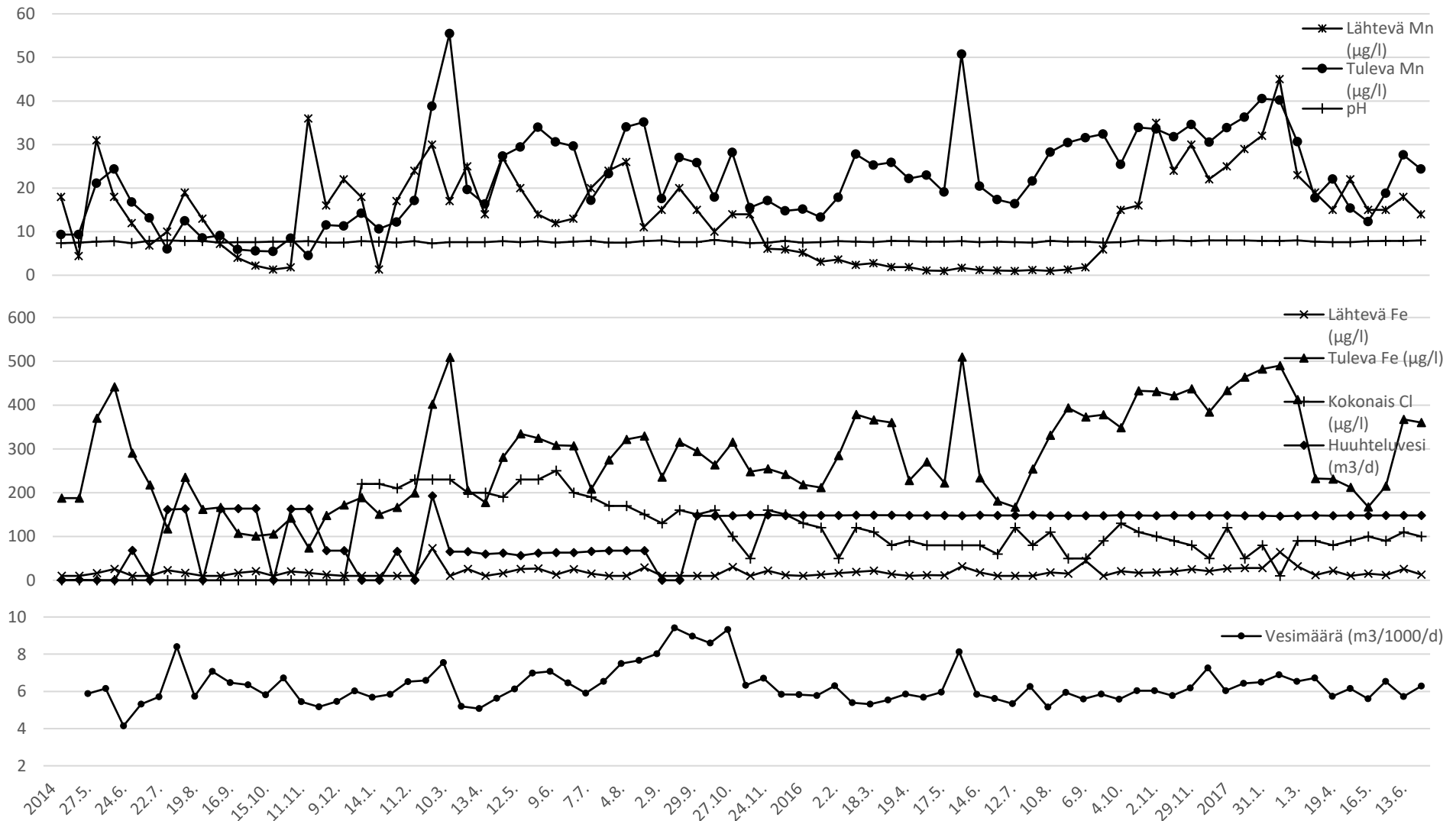
Parametri	K1	K2	K3	K4	K5	K6	K7	K8
Fe (µg/l)	820,00	400,00	550,00	330,00	140,00	<10	10,00	820,00
Mn (µg/l)	42,00	100,00	77,00	16,00	15,00	<1	<1	64,00

Kaivot 1-4 ja 8: 18.5.

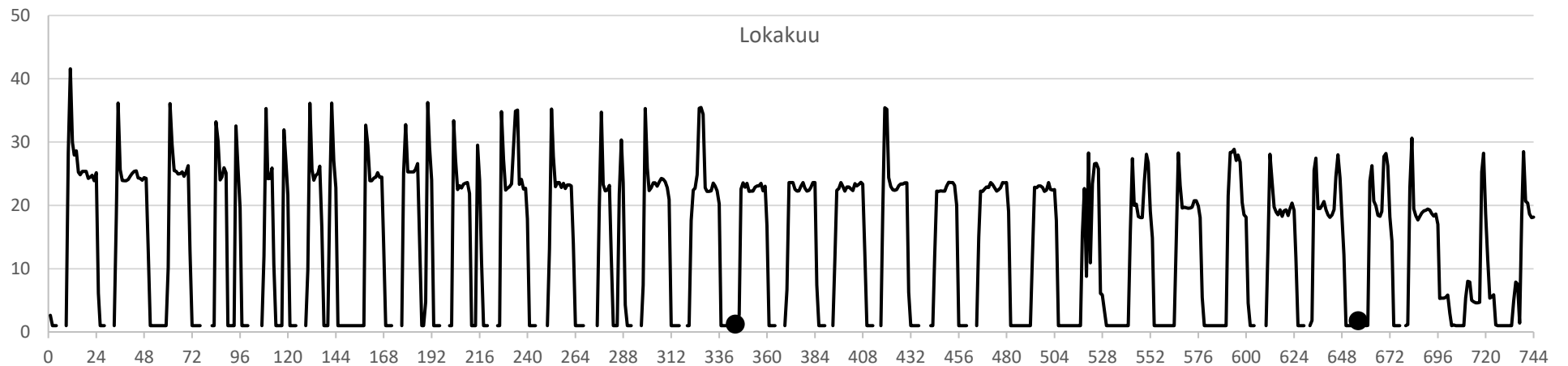
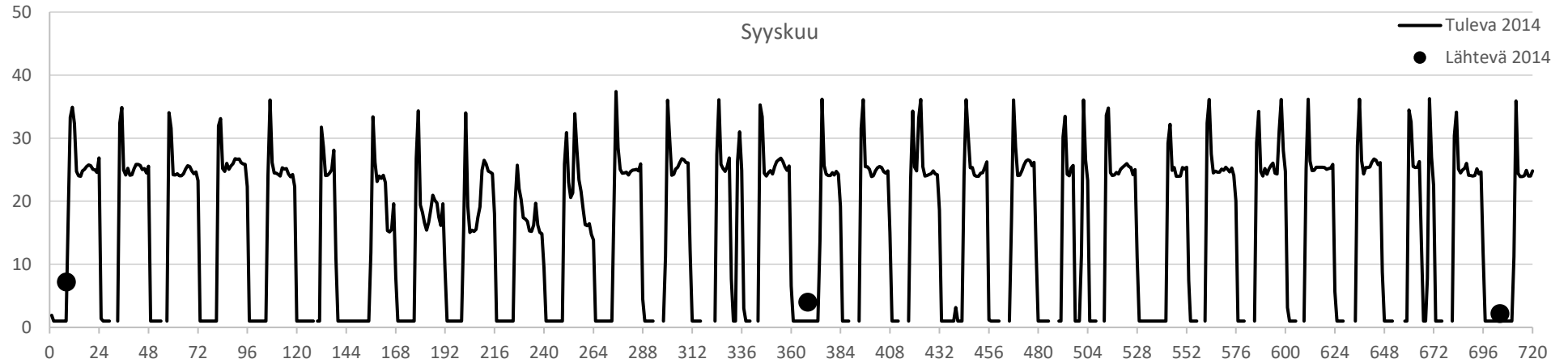
Kaivo 5: 23.5.

Kaivot 6-7: 22.5.

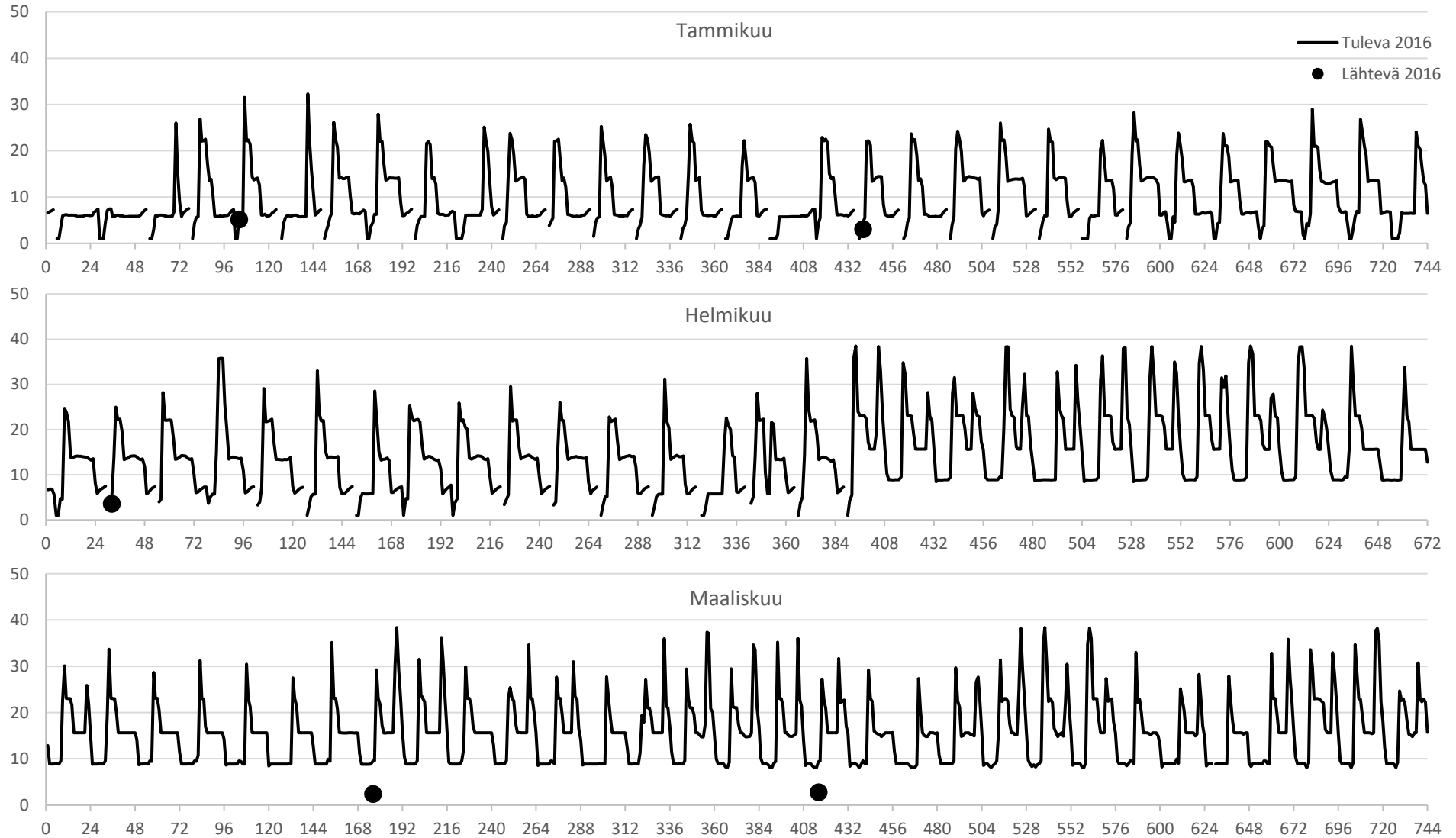
LIITE B: AHVENISTON LAITOKSEN PROSESSIN KÄYTTÖTARKKAILUTIEDOT VUOSINA 2014-2017

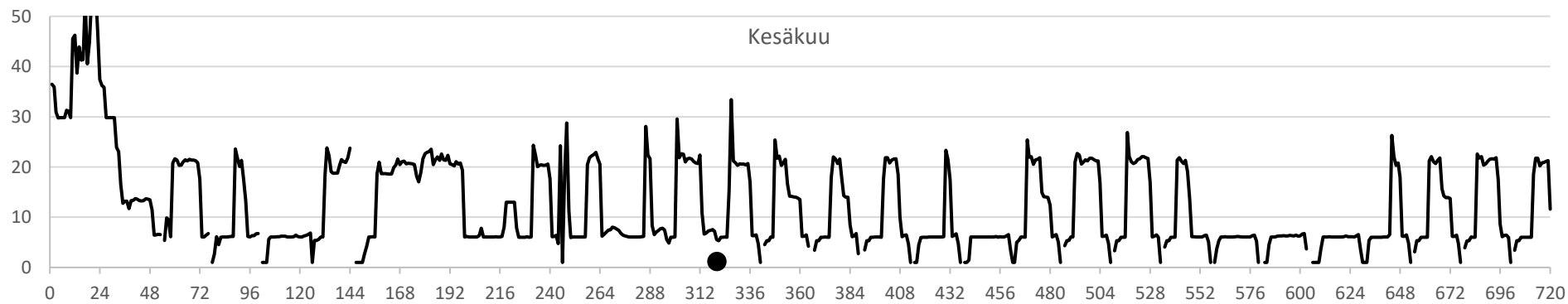
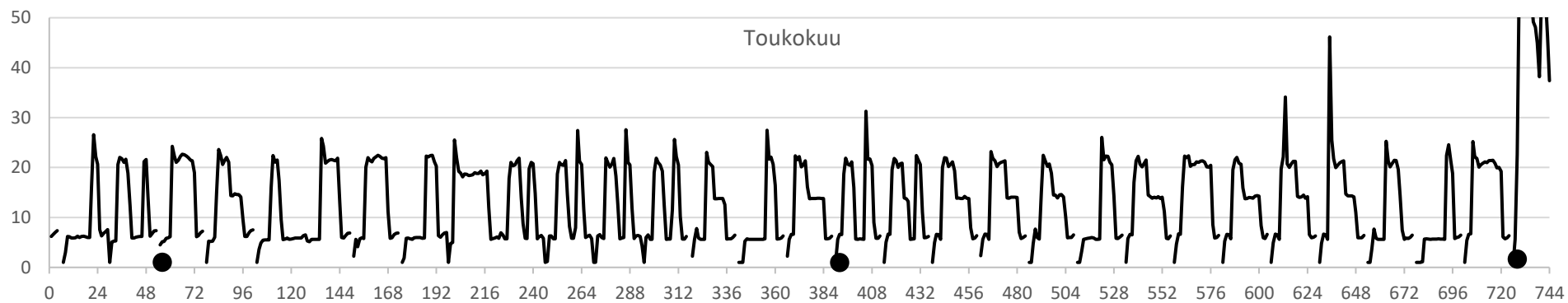
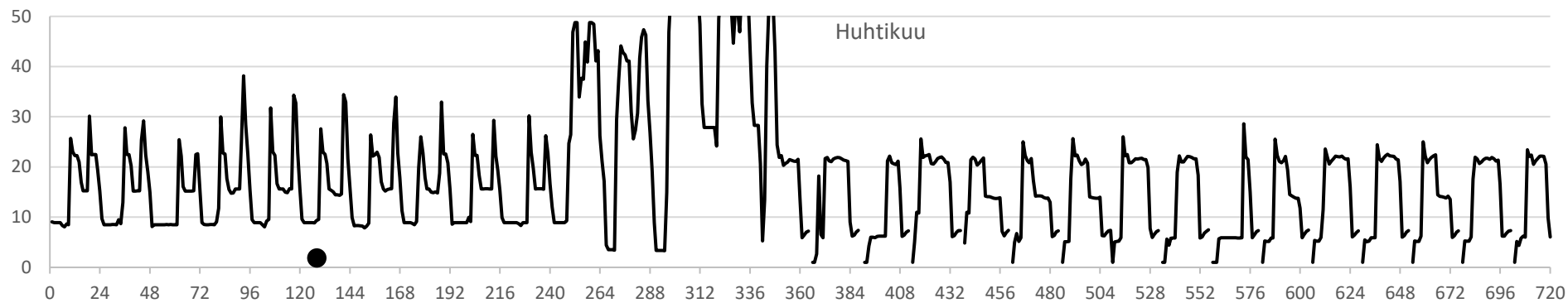


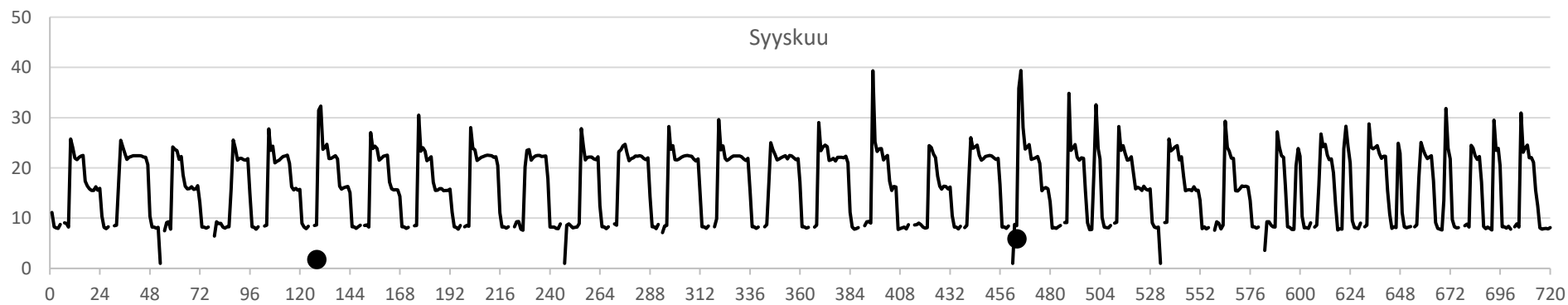
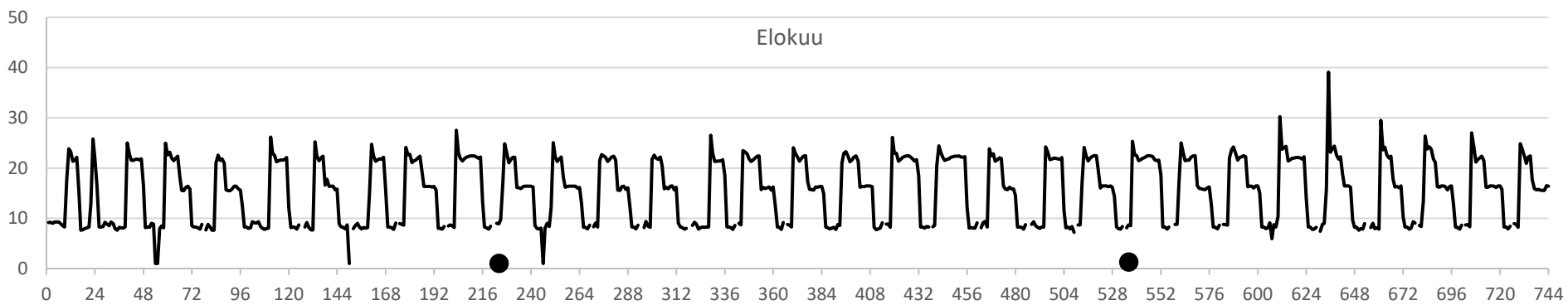
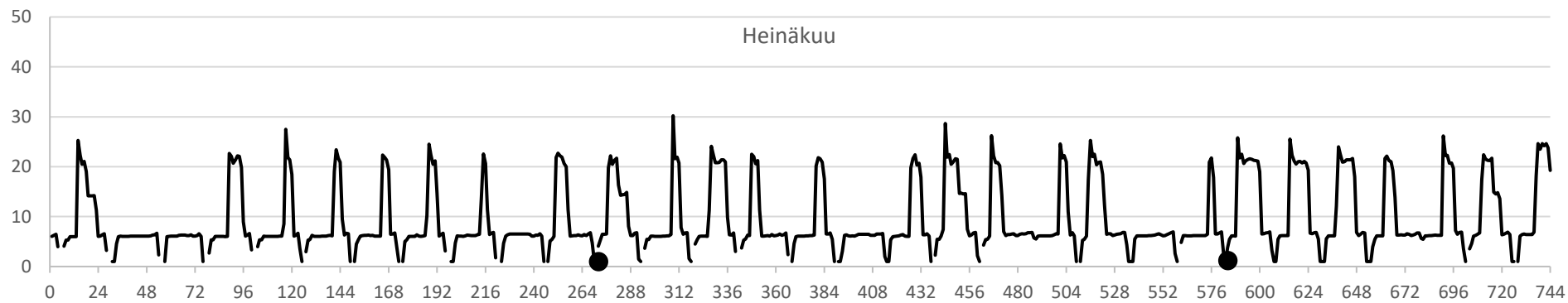
LIITE C: TULEVAN RAAKAVEDEN JA LÄHTEVÄN VEDEN MANGAANIPITOISUUDET SYYS-LOKAKUUSSA 2014. X-AKSELILLA AIKA (h), Y-AKSELILLA PITOISUUS (µg/l)

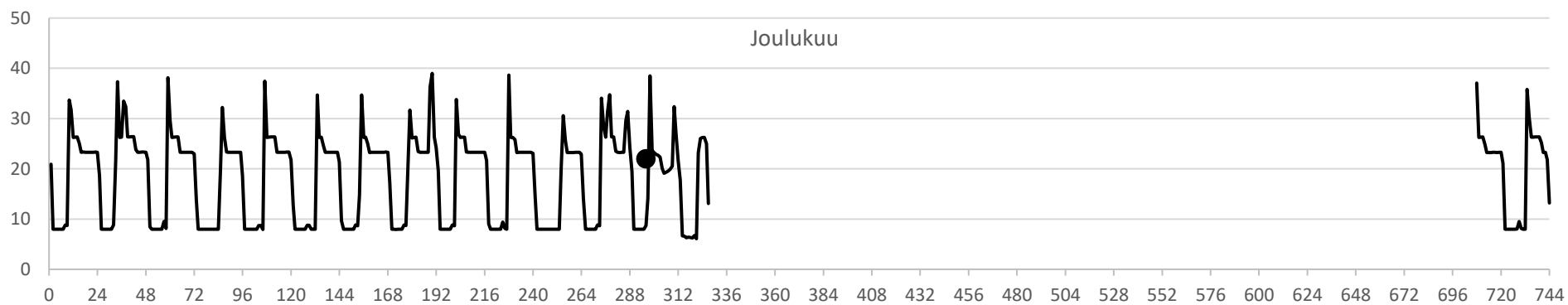
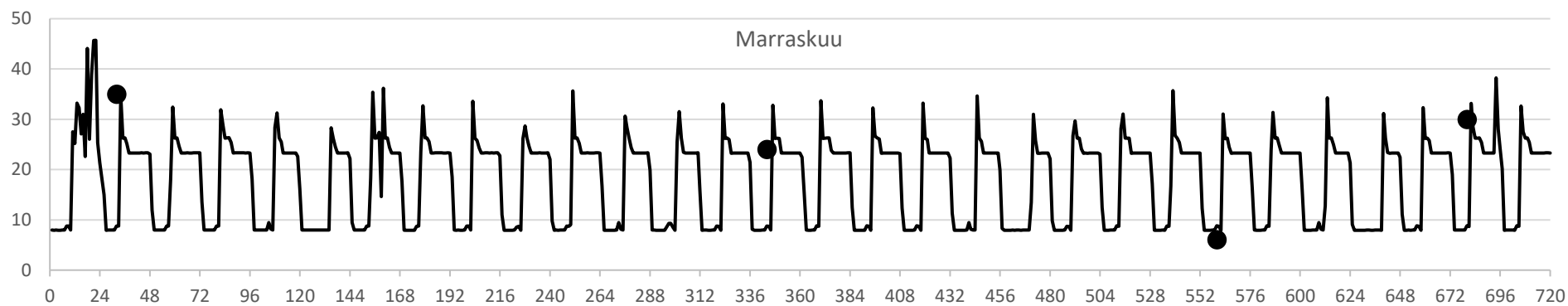
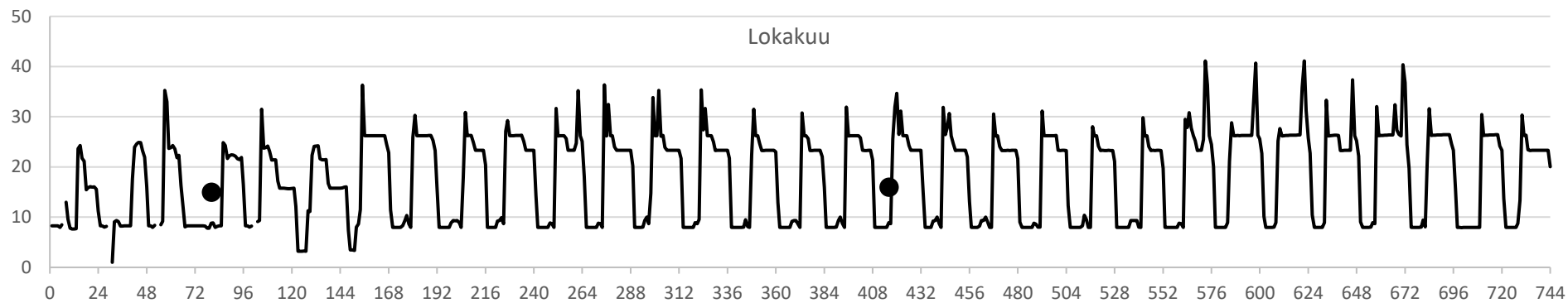


LIITE D: TULEVAN RAAKAVEDEN JA LÄHTEVÄN VEDEN MANGAANIPITOISUUDET VUONNA 2016. X-AKSELILLA AIKA (h), Y-AKSELILLA PITOISUUS ($\mu\text{g/l}$)









LIITE E: PILOT-KOKEIDEN SUODATTIMIEN HUUHTELU

Viikko	Pvm	Hiekka (min)	Vesimittari (hiekk)	Kalkkikivi (min)	Vesimittari (kalkkikivi)
1	26.5.	5		10	
2	31.5.	180	69 676	15	73221
2	2.6.	10	90649		
2	5.6.	5	121 688		
3	8.6.	10	154066		
3	9.6.	5	167139		
3	12.6.	15	195167	10	186513
4	14.6.	20	217074		
4	16.6.	25	238958	50	224809
4	19.6.	30	272804	30	253996
5	22.6.	60	307700	90	282913
5	26.6.	30	342998	60	321507
6	29.6.	40	370998	50	353050
6	3.7.	40	405870	60	388880
7	6.7.	30	432290	90	415398
7	10.7.	50	471993	90	447327
8	13.7.	30	502728		
8	14.7.			100	480474
8	17.7.	40	541030	110	506528
9	19.7.	40	561557		
9	21.7.	40	579840		
9	24.7.	30	604670	60	571670
10	27.7.	40	631466		
10	31.7.	40	670853	60	638170
11	2.8.	40	693718		

Viikko	Pvm	Hiekka (min)	Vesimittari (hiekk)	Kalkkikivi (min)	Vesimittari (kalkkikivi)
11	4.8.	40	715721		
11	7.8.	40	749464		
12	8.8.			60	712030
12	9.8.	40	772109		
12	11.8.	40	794542		
12	14.8.	20	825996		
13	15.8.			20	778950
13	18.8.	7	867867		
13	21.8.			10	835193
14	24.8.	5	928271		
14	28.8.			10	898666
15	29.8.	5	974975		
16	5.9.	5	1011817		
16	7.9.	5	1017199	10	952717
16	11.9.	5	1075815	5	1001215
17	14.9.	5	1106413		
17	18.9.	5	1151215	10	1081245
18	20.9.	5	1171907		
18	25.9.	10	1224909	10	1161263
19	29.9.	5	1295014	20	1226757
20	4.10.	5	1385707	5	1314258
21	10.10.	10	1499653	10	1417430
21	16.10.	10	1600050	10	1504352
22	23.10.			10	1603117
23	24.10.	10	1717438		