LAPPEENRANNAN-LAHDEN TEKNILLINEN YLIOPISTO
LUT School of Engineering Science
Kemiantekniikan koulutusohjelma

Jennina Ojanen

ELINTARVIKETEOLLISUUSJÄTEVESIEN LAADUN PARANTAMINEN JA PUHDISTUSMAHDOLLISUUDET

Työn tarkastajat: Professori Mika Mänttäri
DI Saara-Kaisa Törmälä

TIIVISTELMÄ

Lappeenrannan-Lahden teknillinen yliopisto
LUT School of Engineering Science
Kemiantekniikan koulutusohjelma

Jennina Ojanen

ELINTARVIKETEOLLISUUSJÄTEVESIEN LAADUN PARANTAMINEN JA PUHDISTUSMAHDOLLISUUDET

Diplomityö
2019

78 sivua, 31 kuvaa, 40 taulukkoa ja 3 liitettä

Tarkastajat: Prof. Mika Mänttäri
DI Saara-Kaisa Törmälä

Hakusanat:
Elintarviketeollisuus, elintarviketeollisuusjätevesi, jätevedenpuhdistus, membraanitekniikka, veden uudelleenkäyttö

Elintarviketeollisuuden ympäristökuormitus muodostuu vedenkäytön ohella pääosin energian käytöstä ja jätteistä. Koska vesi- ja ympäristövastuu korostuvat oleellisena osana nykyaikaista yritystoimintaa, yritysten on pyrittävä vähentämään teollisuudesta aiheutuvia negatiivisia ympäristövaikutuksia. Yksi elintarviketeollisuuden ympäristökuormituksen osa-alueista ovat jätevedet. Hyvin suuri osa elintarviketeollisuusjätevesien kuormituksesta koostuu erilaisista orgaanisista yhdisteistä, joiden lisäksi jätevedet saattavat sisältää huomattavia määriä kiintoaineita.

Tavoite vastuullisen vedenkäytön toteuttamisesta globaalien vesihaasteiden edessä kannustaa yrityksiä tarkastelemaan vaihtoehtoja jätevesien käsittelylle paikallisesti ja mahdollisuuksia puhdistetun jäteveden kierrätykselle tai uudelleenkäytölle. Tässä diplomityössä etsittiin ratkaisuja tutkimuksen kohteena olleen elintarviketeollisuusyrityksen eri toimipisteiden jätevesikuormituksen vähentämiseksi ja jätevesien puhdistamiseksi mahdolliseen uudelleenkäyttöön asti. Työssä selvitettiin kirjallisuuden ja toteutetun tutkimuksen pohjalta, millaiset käyttötekniset ratkaisut ja käsittelymenetelmät soveltuisivat yrityksen kahden eri tuotantolaitoksen jätevesien epäpuhtauspitoisuuksien rajoittamiseen parhaiten.

Kiintoaineenpoistomenetelmistä jätevesille testattiin laskeutusta ja sentrifugointia, joista sentrifugoinnilla päästiin parhaimpiin tuloksiin kummankin toimipisteen kohdalla. Kehittyneemmistä jätevedenkäsittelymenetelmistä membraanitekniikka on avainasemassa erityisesti silloin, kun jätevesiä on tarkoitus puhdistaa laadultaan jopa talousveden tasolle. Tutkimuksen kohteena olleen elintarviketeollisuusyrityksen kahden eri toimipisteen jätevedet saatiin puhdistettua membraanitekniikan avulla orgaanisen kuormituksen osalta 79 ja 89 %:sesti. Membraanirakenteiden ja prosessimuuttujien optimoinnin kautta membraanitekniikkaan perustuvia menetelmiä voidaan pitää potentiaalisena vaihtoehtona elintarviketeollisuusjätevesien puhdistamiselle tuotantolaitosten yhteydessä ainakin tulevaisuudessa.

ABSTRACT

Lappeenranta-Lahti University of Technology
LUT School of Engineering Science
Degree Programme in Chemical Engineering

Jennina Ojanen

IMPROVEMENT OF THE QUALITY OF FOOD INDUSTRY WASTEWATERS AND POSSIBILITIES FOR THEIR PURIFICATION

Master's Thesis
2019

78 pages, 31 figures, 40 tables and 3 appendices

Examiners: Prof. Mika Mänttäri
MSc Saara-Kaisa Törmälä

Keywords:
Food industry, food industry wastewater, wastewater treatment, membrane technology, water reuse

Environmental stress of the food industry consists mainly of water consumption, energy usage and different forms of waste. As water and environmental responsibilities are an essential part of modern entrepreneurship, companies must strive to reduce negative environmental impacts formed from their industrial activity. One of the areas of environmental stress in the food industry are wastewaters, which have high organic loading containing several different organic compounds and solids.

The objective of implementing responsible water use in the face of global water challenges encourages companies to consider alternatives for on-site wastewater treatment systems and possibilities for recycling or reusing purified wastewater. The aim of this work was to study solutions for reducing the contaminants of wastewaters from various production plants of the food industry company concerned in this research and purifying those wastewaters until the possible quality of reuse. Based on the literature and experimental surveys, the most suitable practical solutions and treatment methods for two different production plants were discussed.

From solid-liquid separation methods sedimentation and centrifugation were investigated and the best results were attained with centrifugation for both production sites. When considering advanced wastewater treatment systems, membrane technology plays a key role due to its wide separation efficiency. With membrane technology wastewaters can be purified up to the level of domestic water. Wastewaters from the two production plants concerned were purified with membrane technology and the organic load was decreased by 79 and 89 %, respectively. Through optimization of membrane structures and process variables membrane technology-based methods can be considered as a potential alternative for treating food industry wastewaters on-site at least in the future.

SISÄLLYSLUETTELO

1 JOHDANTO 5

KIRJALLISUUSOSA 6

2 TEOLLISUUSYRITYSTEN VESIVASTUU 6

3 ELINTARVIKETEOLLISUUDEN JÄTEVEDET 8

3.1 Elintarviketeollisuuden jätevesien laatuparametrit ja niiden raja-arvot 9

3.2 Elintarviketeollisuuden jätevesikustannukset 14

4 MENETELMÄT ELINTARVIKETEOLLISUUSJÄTEVESIEN LAADUN PARANTAMISEKSI 16

4.1 Biologiset käsittelymenetelmät 17

4.2 Fysikaalis-kemialliset käsittelymenetelmät 20

4.2.1 Membraanitekniikka 22

4.2.2 Elintarviketeollisuusjätevesien puhdistus membraanitekniikkaan perustuvilla menetelmillä 27

KOKEELLINEN OSA 31

5 TUTKIMUSMATERIAALIT JA -MENETELMÄT 31

5.1 Näytteenotto ja näytteiden esikäsittely 31

5.2 Suodatuskokeet 32

5.3 Näytteiden analysointi 37

6 TUTKIMUSTULOKSET JA NIIDEN ANALYSOINTI 38

6.1 Laskeutus- ja sentrifugointikokeet 39

6.2 Amicon-laitteistolla tehdyt suodatuskokeet 48

6.3 CR250- ja DSS-laitteistoilla tehdyt suodatuskokeet 59

6.4 Yhteenveto 69

7 JOHTOPÄÄTÖKSET 71

LÄHDELUETTELO 75

LIITTEET 78

1 JOHDANTO

Yrityksillä on keskeinen rooli ja vastuu globaalien vesihaasteiden ratkaisemisessa, sillä ne ovat arvoketjujensa ohella maailman suurimpia vedenkäyttäjiä [1]. Vesi- ja ympäristövastuu korostuvat siis oleellisena osana nykyaikaista yritystoimintaa, ja siksi yritysten on pyrittävä minimoimaan teollisuudesta aiheutuvia negatiivisia ympäristövaikutuksia. Teollisuudenaloista erityisesti elintarviketeollisuus on merkittävä makean veden kuluttaja, ja toimialan ympäristökuormitus koostuu vedenkäytön lisäksi pääasiassa energian käytöstä ja jätteistä.

Jätevedet ovat yksi elintarviketeollisuuden ympäristökuormituksen osa-alueista. Liian ravinnerikkaina ne voivat sekoittaa kunnallisten jätevedenpuhdistamoiden toimintaa ja päätyä sitä kautta puhdistamattomina luonnonvesiin [2]. Jätevesistä voi aiheutua yrityksille myös ylimääräisiä kustannuksia, jos niiden laatu poikkeaa huomattavasti normaalista asumajätevedestä. Tavoite vastuullisen vedenkäytön toteuttamisesta kannustaa yrityksiä tarkastelemaan vaihtoehtoja muun muassa jätevesien käsittelylle tuotantolaitosten yhteydessä ja mahdollisuuksia puhdistetun jäteveden kierrätykselle tai uudelleenkäytölle.

Tämän työn tarkoituksena on tukea tutkimuksen kohteena olevan elintarviketeollisuusyrityksen vesivastuullisuutta pohtimalla vaihtoehtoja yrityksen eri toimipisteiden jätevesikuormituksen vähentämiselle ja jätevesien puhdistamiselle jopa mahdolliseen uudelleenkäyttöön asti. Työn tavoitteena on tukea myös muita yrityksen toimipisteitä riippumatta siitä, mitkä tuotantolaitokset on valittu kokeelliseen osuuteen. Työssä selvitetään kirjallisuuden ja toteutettavan tutkimuksen pohjalta, millaisilla käyttöteknisillä ratkaisuilla ja käsittelymenetelmillä elintarviketeollisuuden jätevesien sisältämiä epäpuhtauksia pystyttäisiin vähentämään mahdollisimman tehokkaasti.

KIRJALLISUUSOSA

Tämän työn kirjallisuusosassa keskitytään teollisuusyritysten vesivastuullisuuteen, elintarviketeollisuuden jätevesiin sekä niiden käsittelyyn. Kirjallisuusosan tarkoituksena on antaa käsitys teollisuusyritysten vedenhallinnan merkityksestä, elintarviketeollisuuden jätevesiin liittyvistä piirteistä ja vaihtoehdoista jätevesien laadun parantamiseksi joko käyttöteknisillä ratkaisuilla tai monipuolisemmilla puhdistusmenetelmillä.

2 TEOLLISUUSYRITYSTEN VESIVASTUU

Maailmanlaajuisten vesihaasteiden vaikutus kaikkien teollisuusyritysten toimintaan on suuri. Teollisuusyritykset ja niiden useat arvoketjut ovat maailman merkittävimpiä vedenkäyttäjiä, ja siksi niillä on myös keskeinen rooli ja vastuu vesihaasteiden ratkaisemisessa. Yritysten on arvioitava vedenkäyttöään ja vesistöalueisiin kohdistuvia ympäristövaikutuksiaan huomattavasti enemmän kuin aikaisemmin. Esimerkiksi puhdasvesivarojen väheneminen, vesistöjen likaantuminen ja ilmastonmuutos aiheuttavat yrityksille riskejä, jotka vaikuttavat suoraan muun muassa yritystoiminnan kannattavuuteen. [1,3,4]

Veteen liittyvät liiketoiminnan riskit voidaan jakaa kolmeen eri luokkaan: fysikaalisiin, regulatiivisiin eli sääntelyllisiin ja maineenalaisiin riskeihin. Fysikaalisiin riskeihin kuuluvat muun muassa vesien likaantuminen, puhtaan veden riittämättömyys ja vanhentuva vesi-infrastruktuuri, joka ei välttämättä pysy teollistumisen kiihtyvän tahdin perässä. Fysikaalisten riskien kautta yrityksille voi aiheutua taloudellisia haasteita, joita ovat esimerkiksi vedenkäyttökustannusten nousu ja erilaiset tuotannon häiriöt. Regulatiiviset riskit pitävät sisällään hallinnollisten elimien kyvyn hallita vedenkäyttöön ja -käsittelyyn liittyviä käytäntöjä sekä kestävää kehitystä, minkä lisäksi siihen kuuluvat myös tiukoista rajoitteista aiheutuvat rangaistukset ja lisämaksut. Maineenalaisena riskitekijänä on erityisesti yrityksen brändin arvon heikentyminen. [4]

Koska tällä hetkellä yli kolmasosa maapallon väestöstä asuu alueilla, joissa vesistöt ovat pahoin likaantuneita tai mahdollisuutta vesienkäsittelyyn ei välttämättä kustannusteknisistä

syistä ole [4], länsimaisten varakkaampien valtioiden on otettava päävastuu tulevaisuuden veden puolesta. Ympäristönsuojelulain ohella muun muassa vesivastuusitoumus haastaa suomalaisyritykset tunnistamaan veteen liittyvät riskit niiden arvoketjuissa, pitämään huolta toimipaikkojen ja alihankkijoiden vedenkäytön kestävyydestä sekä kehittämään vesivarojen hallintaa yhdessä eri sidosryhmien kanssa [1,5]. Vesivastuusitoumuksen ovat laatineet yhteistyössä Aalto-yliopisto, maa- ja metsätalousministeriö, ympäristöministeriö, luonnonvarakeskus (Luke), teknologian tutkimuskeskus VTT sekä WWF Suomi [1,5], ja se perustettiin osaksi Kestävän kehityksen yhteiskuntasitoumusta yritysten vesivastuutyön tukemiseksi vuonna 2017 [5].

Vesivastuusitoumuksen sisältö koostuu viidestä toimenpiteestä, joita ovat vesiriskien kartoitus, vesivastuustrategian laadinta, toimipaikkojen ja hankintaketjujen vesivastuullisuuden arviointi, kestävän vedenkäytön ja -hallinnan kehittäminen sekä raportointi ja sertifiointi. Sitoumuksessa korostetaan sitä, että veteen liittyvät liiketoiminnan riskit eivät välttämättä aina liity juuri veden saatavuuteen tai käyttöön vaan nimenomaan sen hallintaan. [1,5] Tavoite kokonaisvedenkulutuksen vähentämisestä ja vesiresurssien monipuolisesta hyödyntämisestä kannustavat teollisuusyrityksiä tarkastelemaan vaihtoehtoja esimerkiksi tuotantoyksiköiden jätevesien paikalliselle puhdistamiselle ja puhdistetun jäteveden kierrätykselle tai uudelleenkäytölle.

Vesivastuusitoumuksen lisäksi BSAG:n (Baltic Sea Action Group eli Elävä Itämeri -säätiö) laatima Itämerisitoumus ohjaa sitoumuksen allekirjoittaneita toimijoita vastuullisempaan toimintaan Itämeren kunnon parantamiseksi ja ekologisen tasapainon palauttamiseksi. Tämän vuonna 2008 perustetun voittoa tavoittelemattoman säätiön tavoitteena on virittää yhteistyötä Itämeren valtioiden, viranomaisten ja yritysten välillä. Itämerta pidetään tällä hetkellä yhtenä saastuneimmista meristä yhteiskunnan toiminnan aikaansaamana, ja siksi teollisuudesta, maanviljelystä ja asutuksesta aiheutuvien ravinteiden (typpi ja fosfori) talteenotto ja kierrätys sekä haitallisten kemikaalien pääsyn estäminen vesistöön nousevat tärkeinä teemoina esiin BSAG:n missiossa. [6]

3 ELINTARVIKETEOLLISUUDEN JÄTEVEDET

Teollisuuden jätevedet tarkoittavat sellaisia viemäriin johdettavia vesiä, jotka poikkeavat laadultaan normaalista asumajätevedestä eli kotitalouksien toiminnasta peräisin olevista jätevesistä. Tavallisesti teollisuusjätevesiä syntyy teollisuustoiminnan seurauksena useilta eri aloilta. Asumajätevesistä poikkeavia jätevesiä voi muodostua myös muusta elinkeinotoiminnasta, ja tällaisia jätevesiä ovat esimerkiksi kaatopaikkavedet sekä pesuloiden, sairaaloiden ja pilaantuneiden maiden käsittelyn yhteydessä syntyvät jätevedet. [7] Asumajätevesistä selvästi poikkeavien jätevesien johtaminen viemäriverkostoon on luvanvaraista ja vaatii teollisuusjätevesisopimuksen [7,8]. Teollisuusjätevesisopimuksen tarpeellisuuden vesihuoltolaitos arvioi kuitenkin aina tapauskohtaisesti [7].

Elintarviketeollisuusjätevedet luokitellaan siis teollisuusjätevesiksi, jos ne poikkeavat laadullisesti ja määrällisesti asutuksen jätevesistä. Useiden elintarviketeollisuusyritysten jätevedet kuitenkin rinnastuvat normaaleihin asumajätevesiin. Osa elintarviketeollisuusyrityksistä esikäsittelee jätevetensä joko lainsäädännön tai erillisen sopimuksen perusteella ennen kuin ne johdetaan vesihuoltolaitoksen viemäriverkostoon, mutta kokonaisvaltaisen jätevedenkäsittely-yksikön rakennuttaminen elintarviketuotantolaitoksen yhteyteen on ainakin vielä toistaiseksi harvinaista Suomessa. [9]

Elintarviketeollisuudessa jätevesiä muodostuu monissa eri tuotantovaiheissa, joita ovat esimerkiksi raaka-aineiden käsittely, tuotantoprosessien aloitus ja lopetus sekä laitteistojen pesut [7,9]. Elintarviketeollisuuden jätevedet koostuvat muun muassa hiilihydraateista, proteiineista, rasvoista ja öljyistä, hapoista, emäksistä, suoloista (ionien eli sähköisesti varautuneiden atomien tai molekyylien muodostamia yhdisteitä), säilöntäaineista sekä pesuaineista [7]. Jätevesien kuormitus vaihtelee suuresti eri toimialojen tuotannon monipuolisuudesta johtuen. Elintarviketeollisuuden jätevesille on ominaista korkea BOD (orgaanisten aineiden, kuten hiilihydraattien, proteiinien ja rasvojen, indikaattori eli mittaluku), kiintoaine-, typpi- ja fosforipitoisuus sekä pH:n vaihtelut. [7,9]

3.1 Elintarviketeollisuuden jätevesien laatuparametrit ja niiden raja-arvot

Teollisuusjätevesien laadun ja määrän rajoittamisessa huomioidaan jätevedenpuhdistamon, johon teollisuusjätevedet lopulta johdetaan, puhdistuskapasiteetti, viemäriverkoston materiaalit ja rakenne, teollisuuslaitoksen käyttämät raaka-aineet ja kemikaalit, teollisuusjätevesien sisältämät komponentit ja viipymä verkostossa, virtaamavaihtelut, pH sekä lämpötila. Teollisuusjätevesien haitalliset vaikutukset jätevedenpuhdistamon toimintaan ja sitä kautta ympäristöön ehkäistään usein jätevesien laatuparametreille asetettavien raja-arvojen avulla. Elintarviketeollisuuden jätevesien laatuparametreja ovat orgaaninen aine ($BOD_{5\ tai\ 7}$, COD), typpi (N), fosfori (P), kiintoaine (SS), pH, rasvapitoisuus, sähkönjohtokyky (γ) ja lämpötila (T). [7] Elintarviketeollisuusjätevesistä tutkittavat laatuparametrit eri toimialojen mukaan on esitetty taulukossa 1.

Taulukko 1. Elintarviketeollisuusjätevesistä tutkittavia laatuparametreja toimialojen mukaan. [7]

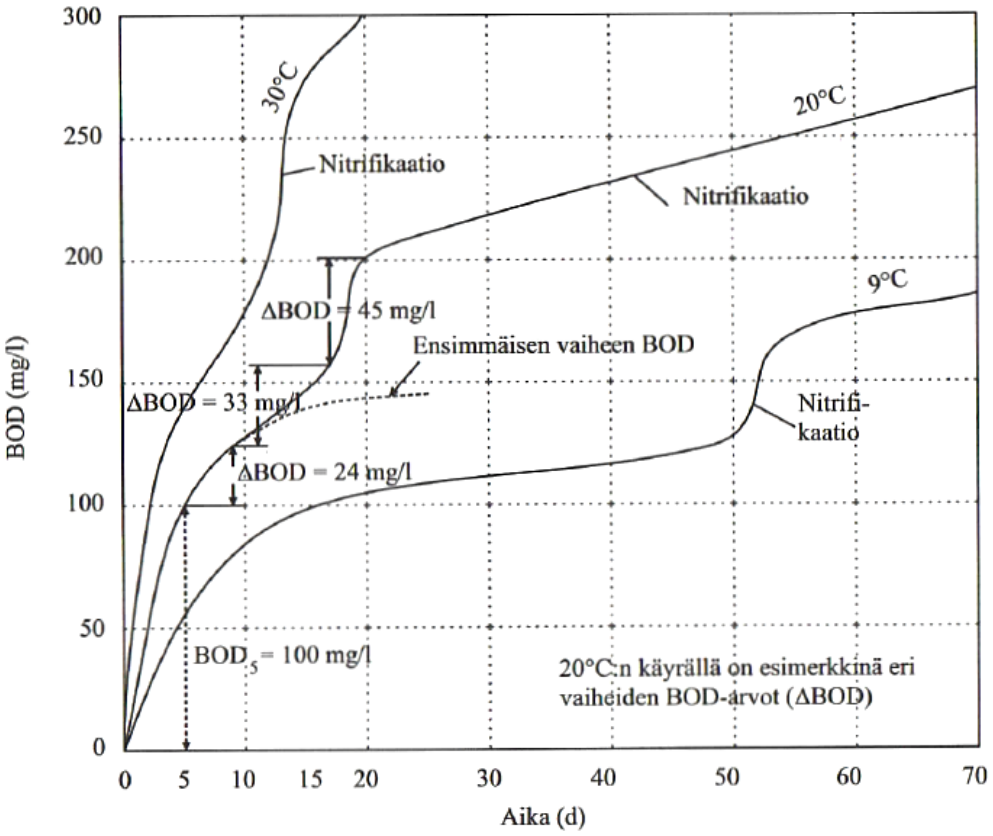
Elintarviketeollisuus

Toimiala	BOD_7	COD	N	P	SS	pH	Rasvat	γ	T	Muut tiedot
Leipomot	x	x	x	x	x	x	x			Tarvittaessa pH-mittaus jatkuvatoimisena
Meijeriteollisuus	x	x	x	x	x	x	x			Tarvittaessa pH- ja T-mittaukset
Teurastamot ja lihanjalostuslaitokset	x	x	x	x	x	x	x	x	x	Tarvittaessa pH- ja T-mittaukset
Kalankäsittelylaitokset	x	x	x	x	x	x	x			Tarvittaessa pH-mittaus jatkuvatoimisena
Perunan ja juuresten käsittelylaitokset	x	x	x	x	x	x				
Panimot ja virvoitusjuomateollisuus	x	x	x	x	x	x				
Väkevä alkoholiteollisuus	x	x	x	x	x	x		x		

Biokemiallinen/biologinen hapenkulutus eli BHK tai BOD (Biochemical Oxygen Demand) kuvaa sitä happimäärää, jonka veden sisältämät orgaaniset yhdisteet kuluttavat hajotessaan biologisesti hiilidioksidiksi aerobisissa (hapellisissa) olosuhteissa tietyssä standardiajassa ja -lämpötilassa. Yhdisteiden hajoamisen saavat aikaan mikro-organismit. BOD:n määrityskokeissa aikana käytetään usein viittä tai seitsemää vuorokautta, mikä merkitään

lyhenteen alaindeksiksi, ja lämpötilana 20 °C. [7,10,11] Korkea BOD voi aiheuttaa viemäriverkostossa räjähdysvaarallisen metaanin muodostumista, viemäriputkien korroosiota (välillisen anaerobisen eli hapettoman tilan muodostumisen takia) ja hajuhaittoja [7].

BOD ei kuitenkaan kerro sitä, miten paljon happea tarvitaan jäteveden biokemiallisesti hajoavien yhdisteiden täydelliseen hapettamiseen. Orgaaninen aines hajoaa kahdessa vaiheessa: ensimmäinen hajoamisvaihe kestää noin 5-7 vuorokautta (BOD-mittauksen standardiaika) ja toinen jopa useita kymmeniä vuorokausia (Kuva 1). Koska orgaanisten yhdisteiden hajoaminen jatkuu vielä standardiajan jälkeen, tutkimustulos ilmoittaa vain osan jäteveden orgaanisesta kuormituksesta (helposti hajoavat orgaaniset yhdisteet kuten hiilihydraatit). Tämän vuoksi jäteveden sisältämien orgaanisten aineiden määrittämiseen on kehitetty myös muita nopeampia ja laaja-alaisempia indikaattoreita. [10]



Kuva 1. Normaalin asumajäteveden biokemiallisen hapenkulutuksen (BOD) muuttuminen lämpötilan ja seuranta-ajan vaikutuksesta. Nitrifikaatio tarkoittaa typpiyhdisteiden hajoamisprosessia. [10]

Orgaanisten yhdisteiden määrää voidaan tutkia jätevedestä myös kemiallisen hapenkulutuksen eli KHK tai COD (Chemical Oxygen Demand) avulla [7,10,11]. Menetelmässä kaikki jäteveden sisältämät orgaaniset aineet hapetetaan tunnetulla määrällä vahvaa hapetinta, minkä jälkeen hapetuksessa kulunut kemikaalin osuus lasketaan ja muunnetaan yhtäpitäväksi määräksi happea. COD:n määrittämiseksi on käytössä kaksi eri hapettimella toimivaa menetelmää: dikromaattimenetelmä (ilmoitetaan lyhenteen COD alaindeksinä Cr) ja kaliumpermanganaattimenetelmä (ilmoitetaan lyhenteen COD alaindeksinä Mn). [10] Vaikeasti hajoavasta orgaanisesta aineesta jätevedessä kertoo BOD/COD -suhde: jos suhde on < 0,5, ainetta voidaan pitää huonosti biohajoavana [7,10].

BOD-määrityksen voidaan siis ajatella kuvaavan parhaiten jäteveden biohajoavuutta ja sen käyttäytymistä luonnossa. Tutkimustulosten saaminen vie kuitenkin noin viikon verran ja joissakin tapauksissa niiden interkalibroinnissa eli vertailukelpoisuuden täyttämisessä eri laboratorioiden välillä voi olla haasteita johtuen siitä, millaista mikrobikantaa laboratoriokokeissa käytetään. Lisäksi teollisuusjätevesien kohdalla orgaanisten aineiden laatu ja määrä voi vaihdella niin paljon, etteivät BOD-tulokset itsessään välttämättä ole täysin vertailukelpoisia. Vaikka COD-määritys ei korreloi samalla tavalla orgaanisten yhdisteiden hajoamistaipumusten kanssa luonnossa, se on huomattavasti nopeampi suorittaa (analyysiaika muutamia tunteja), laboratorioiden välinen tutkimustulosten vaihtelu on verrattain vähäistä ja sen on todettu soveltuvan jopa BOD:ia paremmin laatuindikaattoriksi juuri teollisuuden jätevesille. [10]

Ravinteiksi luokiteltavat typpi (N) ja fosfori (P) tunnetaan erityisesti vesistöjä rehevöittävästä vaikutuksestaan. Jätevesissä esiintyy huomattavasti enemmän typpeä kuin fosforia, ja suurin osa siitä on käsittelemättömässä jätevedessä sitoutuneena orgaanisiin aineisiin. [10] Jäteveden laatua arvioitaessa käytettävät käsitteet kokonaistyppi ja kokonaisfosfori kertovat siitä, että jätevedessä esiintyy useita erilaisia typpi- ja fosforiyhdisteitä. Typen kokonaismäärään (TN, Total Nitrogen) kuuluvat vapaa ammoniakki (NH_3), ammonium (NH_4^+), nitriitit (NO_2^-), nitraatit (NO_3^-) ja orgaaniset typpiyhdisteet. Fosforin kokonaismäärään (TP, Total Phosphorus) sisältyvät kaikki epäorgaaniset ja orgaaniset fosforiyhdisteet joko liuenneina tai hiukkasiin kiinnittyneinä. Tavallisin jätevedessä esiintyvä fosforin muoto on fosfaatti (PO_4^{3-}). [10,11] Liian suurina määrinä typpi

ja fosfori kuormittavat jätevedenpuhdistamoa ja sitä kautta vastaanottavaa vesistöä. Korkeiden ravinnemäärien päästäminen viemäriin johtaa usein myös korotettuihin jätevesimaksuihin. [7]

Orgaanisten aineiden ja ravinteiden ohella kiintoaine eli SS (Suspended Solids) on yksi elintarviketeollisuuden jätevesien laatuparametreista [7,10]. Jätevesien kiintoainekoostumus vaihtelee todella paljon eri elintarviketeollisuusalojen välillä. Vettä tiheämmät kiintoainepartikkelit vajoavat pohjaan (esimerkiksi hiekka ja savi), kun taas tiheydeltään harvemmat jäävät kellumaan veden pinnalle (esimerkiksi hedelmänkuoret). [10] Suuri kiintoainekuorma vaikeuttaa jäteveden virtausta putkistoissa ja lisää jätevedenpuhdistamoilla syntyvän lietteen määrää. Jäteveden yhteydessä viemäriin johdettaville kiintoaineille määriteltävä raja-arvo riippuu kiintoaineiden ominaisuuksista ja ainekoostumuksesta. Korkeat kiintoainepitoisuudet nostavat yritysten jätevesikustannuksia. [7]

Teollisuusjätevesien BOD:n, COD:n, kokonaistypen, kokonaisfosforin ja kiintoaineen raja-arvot arvioidaan aina tapauskohtaisesti. Vertailuarvoina käytetään normaalien asumajätevesien keskimääräisiä pitoisuuksia, jotka ovat kullekin jätevedenpuhdistamolle erilaiset. Jos lähtötiedot ovat puutteelliset, vertailuarvoina voidaan käyttää taulukossa 2 esitettyjä pitoisuuksia. Teollisuusjätevesistä perittävän maksun korotus perustuu siihen, että pitoisuudet ovat normaalin asumajäteveden arvoja korkeampia. [7] Taulukkoon 3 on koottu suomalaisten vesihuoltoyhtiöiden määrittelemiä jätevesipitoisuusraja-arvoja elintarviketeollisuusjätevesille oleellisten laatuparametrien osalta.

Taulukko 2. Suomalaisille jätevedenpuhdistamoille tulevan jäteveden keskimääräisiä pitoisuuksia ilman teollisuusjätevesikuormitusta. [7]

Laatuparametri	Vaihteluväli	Mediaani
BOD_7 (mg/L)	199 - 333	272
COD (mg/L)	483 - 805	596
TN (mg/L)	48 - 74	65
TP (mg/L)	8,1 - 13	10
SS (mg/L)	190 - 438	349

Taulukko 3. Suomalaisten vesihuoltoyhtiöiden käyttämiä jätevesipitoisuusraja-arvoja. [7]

Laatuparametri	Helsingin Seudun Ympäristöpalvelut - kuntayhtymä (HSY)	Lahti Aqua	Turun seudun puhdistamo Oy	Vaasan Vesi	Kymen Vesi Oy
pH (-)	6 - 11	6 - 11	6 - 11	6 - 11	6 - 9
T (°C)	40	40	40	40	30
SS (mg/L)	300 - 500	-	-	-	-
Rasva (mg/L)	-	150	150	-	100
Kokonaishiilivetypitoisuus (mg/L)*	100	200	100	200	100

* Kokonaishiilivetypitoisuus koostuu rasvoista, öljyistä ja liuottimista.

Jäteveden pH on keskeinen laatuparametri siinä suhteessa, että liian alhaisena se saa aikaan viemäriverkoston ja betonirakenteiden syöpymistä (Taulukko 4). Hapot liuottavat betonista kalsiumhydroksidia ($Ca(OH_2)$) eli kalkkia, mikä lisää betonin huokoisuutta ja alentaa sen lujuutta. Betoni vaurioituu happojen vaikutuksesta, koska sen runko- ja sideaineena käytettävän sementin yhdisteet ovat emäksisiä (neutraloitumisreaktio). Samasta syystä myös korkea ammoniumpitoisuus (NH_4^+-ionit, toimivat heikkoina happoina) aiheuttaa korroosiota betoniviemäreissä. Betonin rakenteen vaurioitumisnopeus riippuu happojen voimakkuudesta ja määrästä, joka on kosketuksissa betonin kanssa tiettynä aikana. Viemäriin johdettavan jäteveden pH:n raja-arvot ovat tavallisesti 6-11. [7]

Taulukko 4. Jäteveden pH:n vaikutus betonin vaurioitumiseen. [7]

Vaikuttava aine	Syöpyminen vähäistä	Syöpyminen voimakasta	Syöpyminen erittäin voimakasta
Hapot (pH)	6,5 - 5,6	5,5 - 4,6	4,5 -

Rasvat, jotka ovat rasvahappojen ja glyserolin (alkoholi) muodostamia yhdisteitä, nostavat jätevedessä merkittävästi sen BOD-arvoa [10]. Rasvapitoisia jätevesiä tulee muun muassa meijereistä, leipomoista sekä lihan- ja kalankäsittelylaitoksista. Rasvat voivat tukkia viemäriputkia ja sitä kautta aiheuttaa vesivahinkoja kiinteistössä. Teollisuusjätevedet, joiden rasvapitoisuus on korkea, vaativat lähes aina esikäsittelyn. Viemäriin johdettavan rasvapitoisen jäteveden raja-arvona on käytetty yleensä 100-200 mg/L (Taulukko 3), mutta rasvan todellinen raja-arvo määräytyy aina tapauskohtaisesti. [7]

Jäteveden sähkönjohtokyky (γ) kuvaa sen sisältämien ionien kykyä johtaa sähkövirtaa liuoksessa. Sähkönjohtokykyä saatetaan joskus käyttää epäsuorana mittarina jäteveteen liuenneiden aineiden määrälle. Jäteveden korkea lämpötila (T > 40 °C) puolestaan nopeuttaa happea kuluttavia reaktioita aiheuttaen viemäriputkien korroosioriskejä ja hajuhaittoja. Liian alhaisena se hidastaa jätevedenpuhdistamoissa käytettävään biologiseen käsittelyyn vaadittavien mikrobien toimintakykyä, mikä taas johtaa jätevedenpuhdistamoiden toiminnan heikkenemiseen. [7]

3.2 Elintarviketeollisuuden jätevesikustannukset

Elintarviketeollisuusjätevesien laadun aiheuttamat haitat vesihuoltolaitoksen toiminnalle tulisi ehkäistä jätevesien riittävällä esikäsittelyllä ennen niiden viemäriin johtamista, vaikka puhdistamon tekniikka ja kapasiteetti riittäisikin käsittelemään myös asumajätevedestä poikkeavat vedet. Jos näin ei kuitenkaan ole, vesihuoltolaitoksella on oikeus periä korotettua jätevesimaksua teollisuusjätevesien käsittelystä. Korotettu jätevesimaksu muodostuu kunkin

vesihuoltolaitoksen määrittelemästä normaalista käyttömaksusta, joka kerrotaan erillisellä korotuskertoimella. Jäteveden käyttömaksun korotuskerroin (*k*) noudattaa yhtälöä

$$k = 1 + aT(L - 1), \tag{1}$$

jossa *a* on jätevedenpuhdistuksen kustannusten osuus viemäriverkoston ja jätevedenpuhdistuksen kokonaiskustannuksista, *T* on taksakerroin eli jäteveden käyttö- ja perusmaksutulot jaettuna jäteveden käyttömaksutuloilla ja *L* on laatu-/korjauskerroin, jolla otetaan huomioon teollisuusjäteveden korkeampien epäpuhtauspitoisuuksien vaikutus puhdistuskustannuksiin. [7]

Teollisuusjätevesien osalta muuttuja *L* on kaikkein oleellisin, sillä sitä kautta yritykset voivat itse vaikuttaa jätevesistä aiheutuviin kustannuksiin. Laatukerroin *L* määritetään yhtälöllä

$$L = b_1 \cdot \left(\frac{\mathrm{BOD}_{7,1}}{\mathrm{BOD}_{7,2}}\right) + b_2 \cdot \left(\frac{\mathrm{N}_1}{\mathrm{N}_2}\right) + b_3 \cdot \left(\frac{\mathrm{P}_1}{\mathrm{P}_2}\right) + b_4 \cdot \left(\frac{\mathrm{SS}_1}{\mathrm{SS}_2}\right), \tag{2}$$

jossa b_1 on BOD:n kustannustekijän painokerroin, b_2 on typen kustannustekijän painokerroin, b_3 on fosforin kustannustekijän painokerroin ja b_4 on kiintoaineen kustannustekijän painokerroin. Laatuparametrien alaindeksi 1 tarkoittaa toiminnanharjoittajan kiinteistöstä viemäriverkostoon johdettavan jäteveden pitoisuutta (mg/L) ja alaindeksi 2 jätevedenpuhdistamolle tulevan normaalin asumajäteveden keskimääräistä pitoisuutta (mg/L). [7]

Kaavasta (2) nähdään, että jätevedenpuhdistamon toimintaan ja sitä kautta yritykseltä perittäviin korotettuihin jätevesikustannuksiin vaikuttavat kaikista jätevesien laatuparametreista merkittävimmin orgaaninen aines sekä typpi-, fosfori- ja kiintoainepitoisuus. Joissakin tapauksissa kaavassa otetaan huomioon myös jätevesivirtaama ja/tai COD. Painokertoimet perustuvat siihen, miten paljon kukin laatuparametri kuormittaa jätevedenpuhdistamoa kustannusten osalta. Painokertoimien summa (b_1+b_2+b_3+b_4+…) on aina 1 eli kertoimet jaetaan sen mukaan kaavassa huomioitaville parametreille. Kustannustekijöiden painokertoimet päivitetään tarvittaessa ja paikallisen vesihuoltolaitoksen määrittelemät laatuparametrien vertailupitoisuudet (kaavassa ilmoitettu alaindeksinä 2) yleensä vuosittain. [7]

4 MENETELMÄT ELINTARVIKETEOLLISUUSJÄTEVESIEN LAADUN PARANTAMISEKSI

Elintarviketeollisuusjätevesien orgaaninen kuormitus koostuu pääasiassa hiilihydraateista, proteiineista, rasvoista ja öljyistä. Näiden lisäksi ne voivat sisältää huomattavia määriä kiintoaineita. Koska teollisuusjätevedet koostuvat monista erilaisista yhdisteistä ja komponenteista, myös niiden kokonaisvaltainen puhdistaminen on usein monivaiheinen prosessi. [12] Ennen paikallisen jätevedenkäsittely-yksikön harkintaa huomiota tulee kiinnittää erilaisiin käyttöteknisiin ratkaisuihin, joiden tarkoituksena on pyrkiä vähentämään jäteveteen kulkeutuvien partikkeleiden määrää tai saamaan ne kiinni ennen niiden siirtymistä jätevesien keräysjärjestelmään [11]. Käyttötekniset toimenpiteet eivät vaadi erillisiä laiteinvestointeja, minkä vuoksi niistä on kustannusteknisistäkin syistä järkevää lähteä liikkeelle.

Yksi merkittävä käyttötekninen toimenpide kaikille elintarviketuotantolaitoksille, joiden jätevesien kiintoainepitoisuus on korkea, on seulojen/siivilöiden asentaminen viemäreiden yhteyteen. Seulojen avulla suurimmat kiintoaineet (joko orgaanisesta aineesta tai esimerkiksi muovista koostuvat) saataisiin kiinni ennen kuin ne kulkeutuvat viemäriin. Tämä toimenpide on otettu esiin myös työn kohteena olleen elintarviketeollisuusyrityksen omien sisäisten kehitysideoiden yhteydessä. Ennen varsinaisiin jätevedenkäsittelymenetelmiin siirtymistä viemäriseulojen asennuksen vaikutus jätevesien kokonaiskiintoainekuormaan kannattaa ehdottomasti selvittää. Kaikki materia, joka saadaan kiinni ennen jätevesiin kulkeutumista, vähentää kiintoaineista aiheutuvia jätevesikustannuksia ja edesauttaa tulevaisuudessa mahdollisen paikallisen jätevedenpuhdistusyksikön toimintaa.

Käyttöteknisten ratkaisuiden jälkeen huomio tulee suunnata jätevesien esikäsittelymenetelmiin. Mahdollisia esikäsittelymenetelmiä ovat esimerkiksi tasaus ja neutralisaatio. Tasauksen tarkoituksena on tasapainottaa jäteveden virtauksia ja epäpuhtauskuormia erillisten altaiden/säiliöiden avulla juuri ennen lopulliseen jätevedenkäsittelyvaiheeseen (useissa tapauksissa jäteveden johtaminen viemäriverkostoa pitkin kunnalliselle jätevedenpuhdistamolle) siirtymistä. Menetelmässä jätevettä

varastoidaan siis erillisiin altaisiin/säiliöihin lähinnä virtauspiikkien aikaan ja alhaisemman virtaaman hetkillä säiliöistä puretaan jätevettä tasaisesti pääviemäriin. Neutralisaation tarkoituksena puolestaan on säätää jäteveden pH mahdollisimman neutraaliksi ($pH \approx 7$) kemikaaleja lisäämällä. pH:n nostamiseen käytetään yleensä joko natriumhydroksidia (NaOH) tai kalsiumhydroksidia ($Ca(OH)_2$) ja laskemiseen suolahappoa (HCl), rikkihappoa (H_2SO_4) tai hiilidioksidia (CO_2). [11,12] Jäteveden neutralisoinnin onnistumista voidaan seurata jatkuvatoimisella pH-mittauksella [7].

Joissakin tapauksissa elintarviketeollisuusjätevedet vaativat monipuolisempaa puhdistusta esimerkiksi viranomaisvelvoitteiden takia. Elintarviketeollisuusjätevesille sopivat käsittelymenetelmät voidaan jakaa biologisiin ja fysikaalis-kemiallisiin menetelmiin [13]. Käsittelymenetelmien tarkoituksena on vähentää jäteveden orgaanista kuormitusta ja/tai kiintoainepitoisuutta. Biologiset menetelmät perustuvat jäteveden sisältämien yhdisteiden biologiseen aktiivisuuteen (aerobiseen eli hapelliseen tai anaerobiseen eli hapettomaan aineenvaihduntaan), kun taas fysikaalis-kemialliset menetelmät perustuvat joko tiettyyn erotustekniikkaan tai kemialliseen reaktioon [13]. Osa fysikaalis-kemiallisista käsittelymenetelmistä voidaan mieltää myös esikäsittelymenetelmiksi, jos tarkoituksena on puhdistaa jätevesiä näiden jälkeen vielä tarkemmin jollakin kehittyneemmällä puhdistusmenetelmällä.

4.1 Biologiset käsittelymenetelmät

Jäteveden biopuhdistus voidaan toteuttaa aerobisella, anaerobisella tai hybridimenetelmällä, jossa biologinen puhdistusmenetelmä yhdistetään esimerkiksi johonkin kemialliseen tai kehittyneempään puhdistusprosessiin parhaimman tuloksen saavuttamiseksi [12,13]. Biologisissa käsittelyissä käytetään usein bioreaktoria, jossa jätevesiepäpuhtauksien pilkkoutumisen saavat aikaan tarkkaan valikoidut mikro-organismit. Mikrobien sisältämien entsyymien katalysoimat aineenvaihduntareaktiot muuttavat jäteveden liukoiset ja liukenemattomat komponentit sekä ravinteet haitattomammiksi yhdisteiksi. Biologisten käsittelymenetelmien tehokkuus riippuu reaktoriin syötettävän jäteveden laadusta (jäteveden orgaaninen kuormitus, sen sisältämät toksiset eli myrkylliset yhdisteet ja pH), minkä lisäksi

ne ovat erittäin herkkiä prosessiolosuhteiden kuten lämpötilan muutoksille (mikrobien toiminta heikkenee lämpötilan laskiessa). [12-14]

Aerobisia käsittelymenetelmiä, jotka tarvitsevat toimiakseen happea, ovat muun muassa aktiiviliete- ja biosuodatusprosessi. Aktiivilieteprosessissa jäteveden sekä mikro-organismeja sisältävän aktiivilietteen seosta sekoitetaan ja ilmastetaan (hapetetaan), minkä seurauksena jäteveden komponentit pilkkoutuvat. Tämän jälkeen aktiiviliete erotetaan käsitellystä vedestä ja palautetaan osittain prosessiin nopeuttamaan biopuhdistusta. [12-14] Aktiivilieteprosessissa reaktioaika voi olla muutamista tunneista jopa 10 päivään, mikä riippuu esimerkiksi jäteveden laadusta (COD, kemikaalit) ja reaktio-olosuhteista (pH, lämpötila). Aktiivilieteprosessissa käytettävät käsittelyaltaat vaativat paljon tilaa, minkä lisäksi menetelmän energiankulutus voi muodostua hyvinkin suureksi. [12]

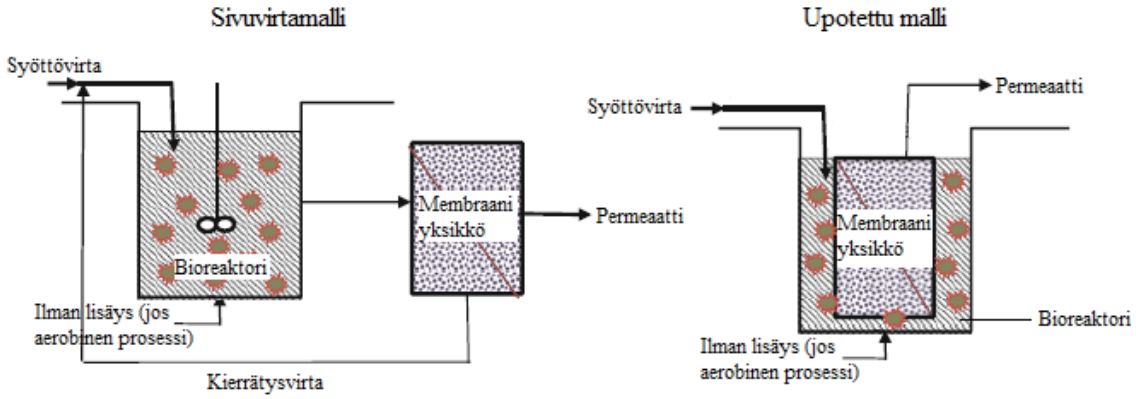
Biosuodatuksessa jätevesi ajetaan elävillä mikro-organismeilla kyllästetyn rakennekerroksen läpi. Suodatusprosessi täytyy toistaa useamman kerran parhaimman tuloksen saavuttamiseksi. [12-14] Vaikka biosuodatusprosessit voivat olla käsittelymenetelmänä (orgaanisen kuormituksen vähentämisessä) tehokkaampia kuin aktiivilieteprosessi, niillä ei kuitenkaan pystytä poistamaan jätevedestä esimerkiksi typpi- ja fosforiyhdisteitä tai biohajoamattomia molekyylejä. Kaikkien aerobisten puhdistusprosessien lopputuotteina syntyy biomassan lisäksi hiilidioksidia (CO_2) ja vettä (H_2O). [13] Aerobisista käsittelymenetelmistä muodostuu paljon lietettä, ne voivat aiheuttaa hajuhaittoja ympäristöön mikrobitoiminnan seurauksena sekä mikro-organismien aktiivisuus (puhdistustehokkuus) riippuu vallitsevista prosessiolosuhteista [12]. Näiden tekijöiden vuoksi aerobinen käsittelyprosessi ei välttämättä ole kaikista parhain vaihtoehto tuotantolaitoksen yhteyteen asennettavaksi.

Anaerobiset käsittelymenetelmät perustuvat reaktoriin syötettävän jäteveden sisältämien komponenttien hajottamiseen hapettomissa olosuhteissa, jolloin lopputuotteena syntyy biomassan ohella biokaasua (koostuu suurimmaksi osaksi metaanista (CH_4) ja hiilidioksidista (CO_2)) [12-14]. Vaikka käsittelyyn käytettävien anaerobisten mikrobien kasvu on aerobisten mikrobien kasvua hitaampaa, anaerobisilla prosesseilla pystytään käsittelemään suuremman BOD- ja COD-kuorman jätevesiä. Anaerobisella käsittelyllä voidaan puhdistaa jätevesiä, joiden COD on jopa 3000-40 000 mg/L ja jotka sisältävät suuria

määriä veteen liuenneita yhdisteitä. Aerobisten mikro-organismien tavoin myös anaerobiset mikrobit vaativat suhteellisen pitkän kontaktiajan jätevesiepäpuhtauksien kanssa (menetelmästä ja COD-kuormasta riippuen 2-48 h). Esimerkkejä elintarviketeollisuusaloista, joissa jätevedenkäsittelyyn on käytetty anaerobista menetelmää, ovat sokeri- tärkkelys- hedelmä-, vihannes ja alkoholijuomateollisuus. [12]

Anaerobiset puhdistusprosessit vaativat vähemmän tilaa ja tuottavat huomattavasti pienempiä määriä lietettä kuin aerobiset käsittelyprosessit, minkä lisäksi niiden kautta muodostuvaa metaania voidaan käyttää esimerkiksi reaktorin lämmittämiseen tai polttoaineena johonkin muuhun tarkoitukseen. Anaerobinen käsittely ei kuitenkaan yksin riitä hajottamaan kaikkia jäteveden sisältämiä komponentteja sille tasolle, että puhdistetut jätevedet voitaisiin laskea takaisin vesistöön. Niiden avulla ei esimerkiksi pystytä vähentämään jäteveden typpi- tai fosforipitoisuutta toisin kuin aerobisilla käsittelyillä. Tämän vuoksi anaerobinen prosessi vaatii usein aerobisen jälkikäsittelyn, joka voidaan toteuttaa esimerkiksi kunnallisella jätevedenpuhdistamolla. [12]

Koska aerobisten tai anaerobisten biopuhdistusprosessien tehokkuus ei yksinään riitä vähentämään jätevesikuormitusta tarpeeksi, ne voidaan yhdistää johonkin kemialliseen tai kehittyneempään käsittelymenetelmään. Tällöin puhutaan hybridiprosesseista, joissa joko aerobisen tai anaerobisen puhdistusmenetelmän oheen on integroitu esimerkiksi hapetusprosessi (jäteveden desinfiointi hapen yhdisteillä ilman kemikaaleja) tai membraani- eli kalvosuodatusprosessi. [13] Membraanibioreaktori eli MBR (Membrane Bioreactor) on yksi esimerkki hybridiprosessista, jossa aerobinen tai anaerobinen puhdistusyksikkö on yhdistetty kalvosuodatusyksikköön. MBR:ssa biopuhdistuksen läpikäynyt jätevesi ajetaan puoliläpäisevien kalvojen lävitse, jolloin hienojakoisetkin kiintoaineet saadaan erotettua nesteestä. Tuotteina syntyy puhdistettua jätevettä (kalvojen läpäisemä jae) ja konsentroitunutta eli epäpuhtauksien osalta korkeapitoista jätevettä (kalvon läpäisemätön jae), joka voidaan tarpeen mukaan kierrättää takaisin reaktoriin käsiteltäväksi. Membraanibioreaktorin kaksi erilaista kokoonpanoa on esitetty kuvassa 2. MBR:n etuna yksittäisiin aerobisiin ja anaerobisiin käsittelymenetelmiin on sen vähäinen tilantarve ja laaja-alainen puhdistustehokkuus, mutta haasteena kalvojen likaantuminen sekä korkeat operointi- ja kunnossapitokustannukset. [12,15]



Kuva 2. Membraanibioreaktorin kaksi kokoonpanovaihtoehtoa. [15, muokattu]

Membraanibioreaktorin sivuvirtamallissa kalvosuodatus toteutetaan ulkoisen paineen avulla, kun taas upotetussa mallissa suodatuksen ajavana voimana toimii systeemiin muodostuva hydrostaattinen eli nesteen omasta painosta aiheutuva paine. Sivuvirtamallin etuna on mahdollisuus suhteellisen korkeisiin permeaattivoihin (puhdistetun jäteveden virtaama), jotka tyypillisesti vaihtelevat 50 ja 150 L/m^2h välillä. Toisaalta konsentraattivirran kierrätys pumppaamalla takaisin bioreaktoriin nostaa yksikön energiankulutusta ja sitä kautta operointikustannuksia. Lisäksi suuren permeaattivuon takia membraanit likaantuvat huomattavasti nopeammin sivuvirtamallin kokoonpanossa. Näin ollen taloudellisempi kokoonpano suuremman mittakaavan käsittelyprosesseille on useimmin upotettu membraanibioreaktorimalli. Membraanibioreaktorin lupaavimpia sovelluskohteita ovat muun muassa kunnallinen jätevedenpuhdistus, teollisuusjätevesien puhdistus ja kaatopaikkajätevesien käsittely. [15,16]

4.2 Fysikaalis-kemialliset käsittelymenetelmät

Jätevedenkäsittelyn fysikaalis-kemiallisia menetelmiä ovat muun muassa laskeutus (painovoimaerotus), flotaatio, sentrifugointi, suodatus ja membraanitekniikat [12,13,17]. Laskeutus on yksi yleisimmistä yksikköoperaatioista jätevesien käsittelyssä, ja sitä käytetään jäteveteen sekoittuneiden kiintoaineiden erotukseen. Erotus perustuu jätevesipartikkeleiden tiheyseroihin, jolloin vettä kevyemmät komponentit (esimerkiksi rasvat ja öljyt) jäävät pinnalle ja raskaammat (esimerkiksi kiintoaineet) laskeutuvat pohjaan. [12-14] Menetelmän

päätavoitteena on usein jäteveden selkeyttäminen, mutta sillä voidaan myös poistaa lietteestä ylimääräinen vesi eli tiivistää liete jatkokäsittelyä varten [14]. Laskeutuksella ei kuitenkaan pystytä poistamaan jätevedestä kolloideja (erittäin hienojakoisia hiukkasia) tai veteen liuenneita yhdisteitä [13].

Laskeutuksessa painovoiman avulla nesteestä erotetaan kiinteät aineet, kun taas flotaatiossa painovoimaa käytetään hyväksi jätevedessä olevien vettä kevyempien partikkeleiden poistoon. Flotaatiossa jäteveden sekaan muodostetaan pieniä ilmakuplia, joiden avulla vettä kevyemmät komponentit kuten öljy ja rasva saadaan erotettua vedestä tehokkaammin. Flotaatiolla pystytään erottamaan jätevedestä myös pienhiukkasia, jotka kiinnittyvät ilmakupliin ja nousevat niiden avulla veden pinnalle. Flotaation yhteydessä voidaan tarpeen tullen käyttää kemikaalia (esimerkiksi alumiinisulfaattia tai rautakloridia), jonka tarkoituksena on koota jäteveden sisältämät epäpuhtaushiukkaset suuremmiksi hiutaleiksi ja helpottaa niiden nousua veden pintaan. [12,14] Flotaatio- ja laskeutusaltaiden tilantarve on suuri. Jos flotaatiota vertaa laskeutukseen, se vaatii hieman vähemmän tilaa ja sen erotustehokkuus on laskeutusta parempi. Lisäksi flotaation investointikustannukset ovat laskeutusta pienemmät, mutta operointikustannukset puolestaan laskeutusta suuremmat. [12]

Sentrifugien käyttö perustuu keskipakoisvoimien hyödyntämiseen kiinteiden aineiden erottamiseksi nesteestä. Sentrifugointia voidaan käyttää jätevesille, joissa kiintoaineet ovat niin pieniä, etteivät ne laskeudu pelkän painovoiman avulla. Sentrifugoinnin seurauksena syntyy kaksi faasia: nestefaasi, joka koostuu vedestä ja nestemäisessä olomuodossa olevista komponenteista sekä sedimentti, joka sisältää hyvin erikokoisia hiukkasia aina kolloideista laskeutuviin hiukkasiin saakka. [12,14] Sentrifugien hyötynä on niiden vähäinen tilantarve. Menetelmän energia- ja kunnossapitokustannukset voivat kuitenkin muodostua sen verran suuriksi, että erityisesti pienten jätevesivirtaamien tuotantolaitoksille sentrifugoinnin käyttö kiintoaineenpoistomenetelmänä ei välttämättä ole kannattavaa. Sentrifugeja on kuitenkin käytössä muun muassa kala-, hedelmä-, vihannes-, virvoitusjuoma- ja alkoholijuomateollisuudessa. [12]

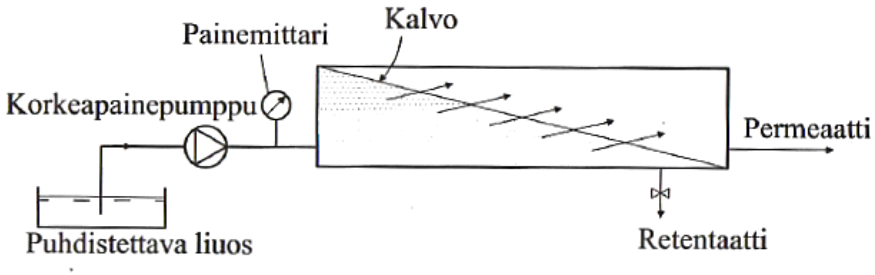
Suodatus on laajalti käytetty prosessi jätevesien käsittelyssä. Suodatuksessa jätevesi johdetaan suodatusmateriaalin (esimerkiksi hiekkakerroksen) läpi, jolloin veden sisältämät

kiinteät epäpuhtaudet pidättyvät joko sen pinnalle tai syvemmälle sen rakenteeseen. Suodatus ei menetelmänä vaadi tiheyseroa veden ja sen seassa olevien komponenttien välille erottumisen aikaansaamikseksi toisin kuin laskeutus ja flotaatio. [12,14] Sekä suodatuksesta että kaikista muista edellä mainituista fysikaalis-kemiallisista käsittelymenetelmistä on kerrottu tarkemmin toisessa tutkimuksen kohteena olleelle elintarviketeollisuusyritykselle tehdyssä opinnäytetyössä (2018), minkä vuoksi niitä ei tässä yhteydessä ole käsitelty syvällisemmin. Seuraavassa kahdessa kappaleessa (Kappaleet 4.2.1 ja 4.2.2) sen sijaan keskitytään aiempaa yksityiskohtaisemmin kalvosuodatusprosesseihin, sillä niitä on käytetty elintarviketeollisuusjätevesien puhdistamiseen työn kokeellisessa osassa.

4.2.1 Membraanitekniikka

Membraani- eli kalvosuodatustekniikalla on keskeinen rooli muun muassa meriveden suolanpoistossa (merivedestä valmistettaessa juomakelpoista vettä) ja kunnallisessa jätevedenpuhdistuksessa (MBR) [18]. Membraanitekniikkaa käytetään erityisesti silloin, kun tavoitteena on saada jätevedestä tuotteeksi hyvin korkealaatuista vettä, jota pystyttäisiin mahdollisuuksien mukaan myös uudelleenkäyttämään. Lisäksi arvokkaiden komponenttien talteenotto jätevesistä on mahdollista membraanitekniikalla. [12] Näin ollen membraanitekniikkaan perustuvat puhdistusprosessit ovat huomattavasti tehokkaampia ja monipuolisempia kuin muut tavanomaisemmat jätevesien käsittelyyn käytettävät yksikköprosessit (Kappaleet 4.1 ja 4.2) [18].

Membraanitekniikka perustuu hienojakoisten kiintoaineiden ja veteen liuenneiden yhdisteiden erottamiseen vedestä puoliläpäisevän kalvon avulla. Siinä syöttövirta ajetaan membraanin läpi, jolloin osa syötöstä läpäisee kalvon ja osa ei (Kuva 3). Läpäisemätöntä jaetta kutsutaan retentaatiksi/konsentraatiksi ja kalvon läpäisemää jaetta permeaatiksi. Kalvosuodatuksessa ajavana voimana syöttövirran ja tuotevirran välillä toimii paine-ero, konsentraatio- eli pitoisuusero, sähköinen kenttä tai lämpötilaero. [14,17,19,20] Yleisimmät kaupalliset membraanisuodatusmenetelmät toimivat paine-erolla, joten siksi tässäkin kappaleessa keskitytään niihin.

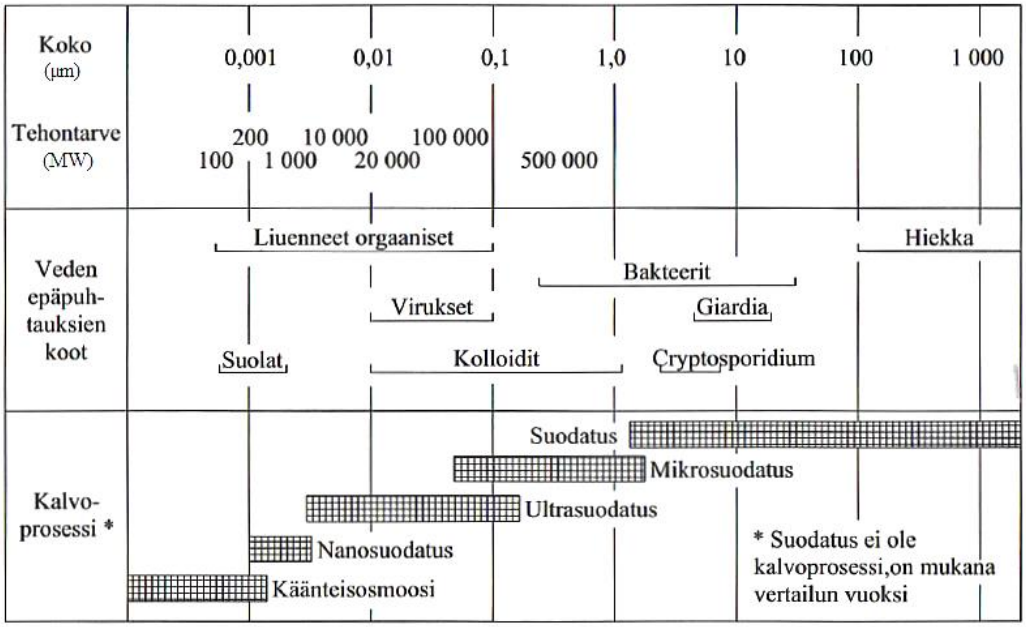


Kuva 3. Membraanisuodatuksen yksinkertaistettu periaatekuva. [14]

Paine-eroon perustuvia membraanisuodatusprosesseja ovat mikrosuodatus eli MF (Microfiltration), ultrasuodatus eli UF (Ultrafiltration), nanosuodatus eli NF (Nanofiltration) ja käänteisosmoosi eli RO (Reverse Osmosis). Käsitteet mikro-, ultra- ja nanosuodatus muodostuvat suoraan membraaneissa käytettävien huokoskokoluokkien mukaan. Käänteisosmoosi käsitteenä puolestaan tarkoittaa prosessia, jossa neste pakotetaan kulkemaan puoliläpäisevän kalvon läpi korkeammasta pitoisuudesta matalampaan pitoisuuteen paineen avulla eli päinvastaiseen suuntaan osmoosiin nähden. [14,17,19,20] Mikrosuodatus on tavallista suodatusta lähimpänä oleva prosessi. Menetelmä soveltuu erityisesti pienten kiintoainehiukkasten ja emulsioiden (kahden toisiinsa sekoittumattoman nesteen seos) erottamiseen vedestä. Mikrosuodatusmembraanien pinnan huokoskoot ovat 0,05-10 µm:n väliltä ja paineena suodatusprosessissa käytetään alle 2 bar:ia. Ultrasuodatus taas on mikro- ja nanosuodatuksen välimalli, ja sitä käytetään usein makromolekyylien ja kolloidien (erittäin hienojakoisten hiukkasten) erottamiseen nesteestä. Ultrasuodatuskalvojen huokoskoot ovat 1-100 nm:n väliltä ja suodatusprosessissa paine säädetään 1 ja 10 bar:n välille. [20]

Mikro- ja ultrasuodatuksen erotustehokkuus perustuu membraanin pinnan kykyyn pidättää nesteessä olevia, kooltaan membraanin huokosia suurempia hiukkasia [20]. Tämän vuoksi mikro- tai ultrasuodatus soveltuu esimerkiksi nanosuodatuksen tai käänteisosmoosin esikäsittelymenetelmäksi, jolloin pienempään molekyyliluokkaan siirryttäessä suuremmat partikkelit eivät häiritse jatkokäsittelymenetelmien erotustehokkuutta [21,22]. Nanosuodatusta ja käänteisosmoosia voidaan käyttää muun muassa epäorgaanisten suolojen sekä pienten orgaanisten molekyylien, kuten glukoosin ja sakkaroosin (hiilihydraatteja), erottamiseen alkuperäisestä liuoksesta. Sekä nanosuodatuksessa että käänteisosmoosissa käytettävien kalvojen huokoskoko on alle 2 nm. Paineena nanosuodatuksessa käytetään

yleensä 10-20 bar:ia ja käänteisosmoosissa 20-100 bar:ia. [20] Kuvassa 4 on esitetty paine-eroon perustuvien kalvopuhdistusmenetelmien toiminta-alueet.

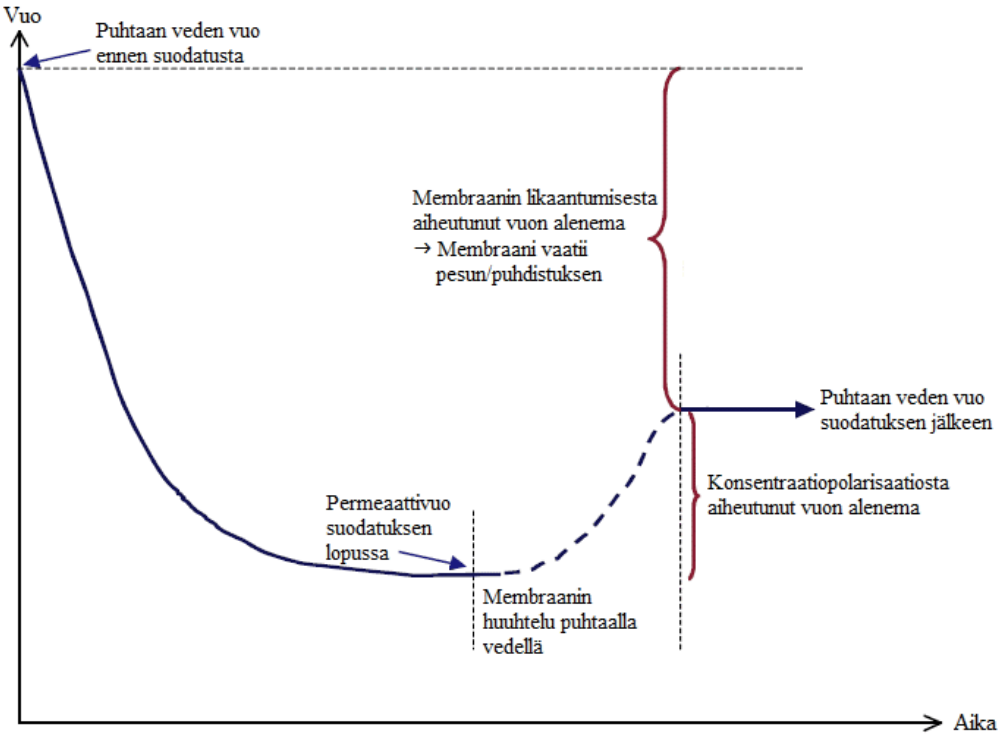


Kuva 4. Paine-erolla toimivien membraaniprosessien erotusalueet. [14]

Membraanitekniikassa kalvo valitaan siis sen perusteella, mitä komponentteja käsiteltävästä liuoksesta halutaan poistaa. Merkittävin membraanitekniikan haasteista on kuitenkin kalvojen likaantuminen. Jos syöttöliuoksen sisältämiä partikkeleita kerääntyy membraanin pinnalle, puhutaan konsentraatiopolarisaatiosta (partikkeleiden konsentraatio eli pitoisuus kalvon pinnalla kasvaa suuremmaksi kuin syöttövirrassa). Konsentraatiopolarisaatio voi johtaa membraanin likaantumiseen. Likaantuminen voi tapahtua myös niin, että partikkelit adsorboituvat eli kiinnittyvät kalvon pinnalle tai jäävät kiinni sen huokosiin. Likaantumisen takia vuo eli virtaus membraanin lävitse heikkenee. Jos vuo halutaan pitää mahdollisimman stabiilina, syöttövirran painetta tulee kasvattaa. [17,19,20]

Vuon laskettua liian alhaiseksi paineen nostosta huolimatta (eksakti arvo riippuu täysin prosessista) membraani vaatii puhdistuksen, joka voidaan toteuttaa esimerkiksi vastavirtapesulla tai kemiallisella käsittelyllä. Konsentraatiopolarisaatiosta aiheutunut vuon lasku voidaan kumota huuhtelemalla kalvo puhtaalla vedellä, mutta likaantuminen edellyttää membraanin monipuolisempaa puhdistamista. Puhdistamisellakaan ei kuitenkaan aina saada

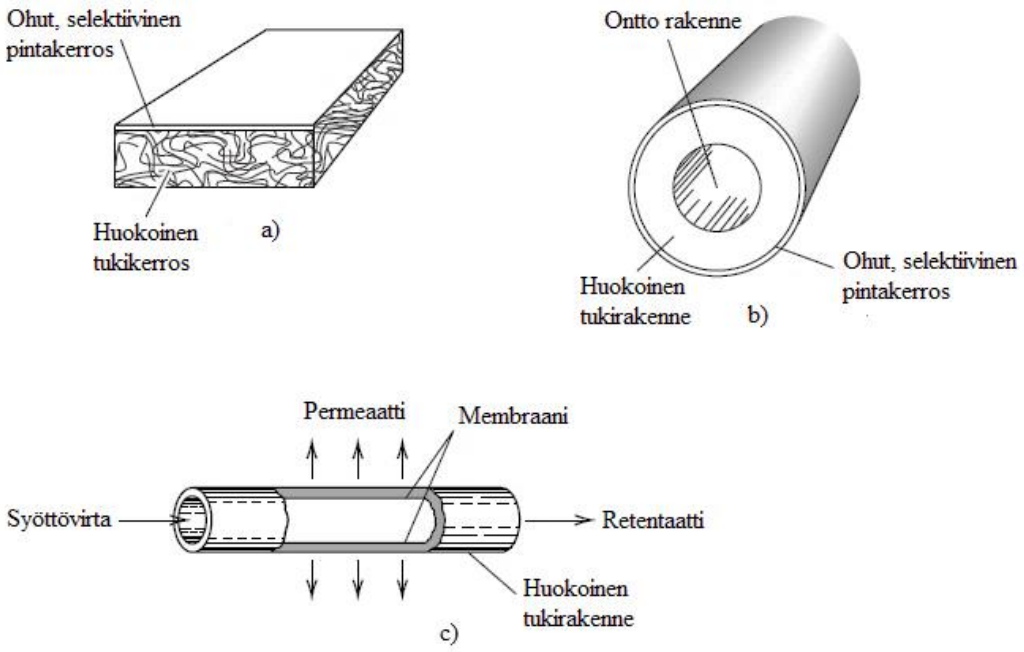
kalvoa palaamaan täysin alkuperäiseen kapasiteettiinsa. [17,19,20] Tyypilliset konsentraatiopolarisaatiosta ja membraanin likaantumisesta aiheutuvat vuon muutokset ovat nähtävissä kuvassa 5. Membraanin likaantumista voidaan ehkäistä esimerkiksi jäteveden tehokkaalla esikäsittelyllä (kiintoaineiden poisto) [19,20] ja suodatuksen aikana syöttöliuoksen mekaanisen sekoituksen avulla.



Kuva 5. Tyypilliset konsentraatiopolarisaation ja membraanin likaantumisen aiheuttamat vuon muutokset. Membraanin likaantumisesta saadaan tietoa määrittämällä puhtaan veden vuo sekä ennen että jälkeen suodatuksen.

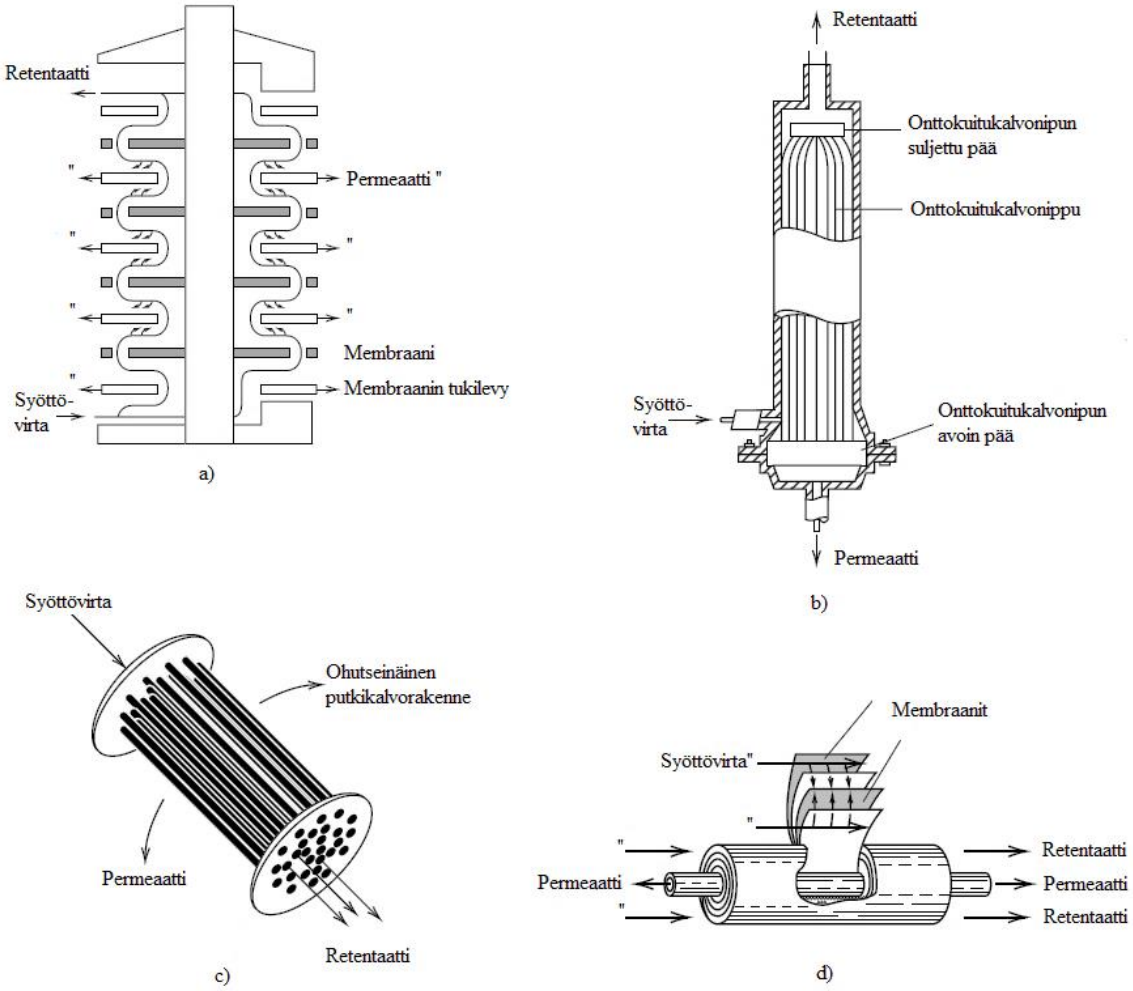
Membraaneja voidaan valmistaa useista erilaisista orgaanisista ja epäorgaanisista materiaaleista [17,19]. Veden- ja jätevedenkäsittelyssä käytettävät membraanit koostuvat tyypillisesti ohuesta, 0,20-0,25 µm:n paksuisesta kalvosta, joka on tuettu huokoisemmalla, noin 100 µm:n paksuisella rakenteella. Kolme yleisintä membraanityyppiä ovat levykalvot, onttokuitukalvot ja putkikalvot (Kuva 6). Levykalvot voidaan jakaa asymmetrisiin- ja komposiittikalvoihin. Asymmetriset (poikkileikkaukseltaan epäsymmetriset) membraanit valmistetaan yhdestä materiaalista. Ne koostuvat alle 1 µm:n paksuisesta pintakerroksesta sekä huokoisemmasta, enintään 100 µm:n paksuisesta pohjakerroksesta, joka tukee

pintakerrosta. Ohutkerroskomposiittikalvoissa (TFC, Thin-Film Composite membranes) huokoisen pohjakerroksen päälle sidotaan erikseen kemiallisesti esimerkiksi selluloosa-asetaatista tai polyamidista (polymeerejä eli pitkäketjuisia molekyylejä) koostuva pintakerros, jonka paksuus on 0,15-0,25 µm:n väliltä. [19]



Kuva 6. Yleisimmät membraanityypit: a) levykalvo, b) onttokuitukalvo, c) putkikalvo. [17, muokattu]

Onttokuitu- ja putkikalvoja käytetään tietynlaisissa membraanimoduuleissa eli kalvorakenteissa. Koska membraanit ovat itsessään todella ohuita, ne vaativat ympärilleen tukirakenteen. Tukirakenteen tulee kestää vaadittavat prosessiolosuhteet, ja se pitää tarvittaessa pystyä puhdistamaan. [17,19,20] Jätevesien käsittelyssä yleisimmin käytettäviä membraanimoduuleita ovat onttokuituiset, putkimaiset ja spiraalipunotut rakenteet. Näiden lisäksi muihin teollisiin sovelluksiin voidaan käyttää esimerkiksi levymoduuleita. [19] Kuvassa 7 on esitetty edellä mainittujen moduulityyppien kokoonpanot. Moduuleihin pakataan tiiviisti useita membraaneja, mikä lisää kokoonpanojen erotustehokkuutta [17].



Kuva 7. Yleisimmät membraanimoduulit: a) levymoduuli, b) onttokuitumoduuli, c) putkimoduuli, d) spiraalimoduuli. [17, muokattu]

4.2.2 Elintarviketeollisuusjätevesien puhdistus membraanitekniikkaan perustuvilla menetelmillä

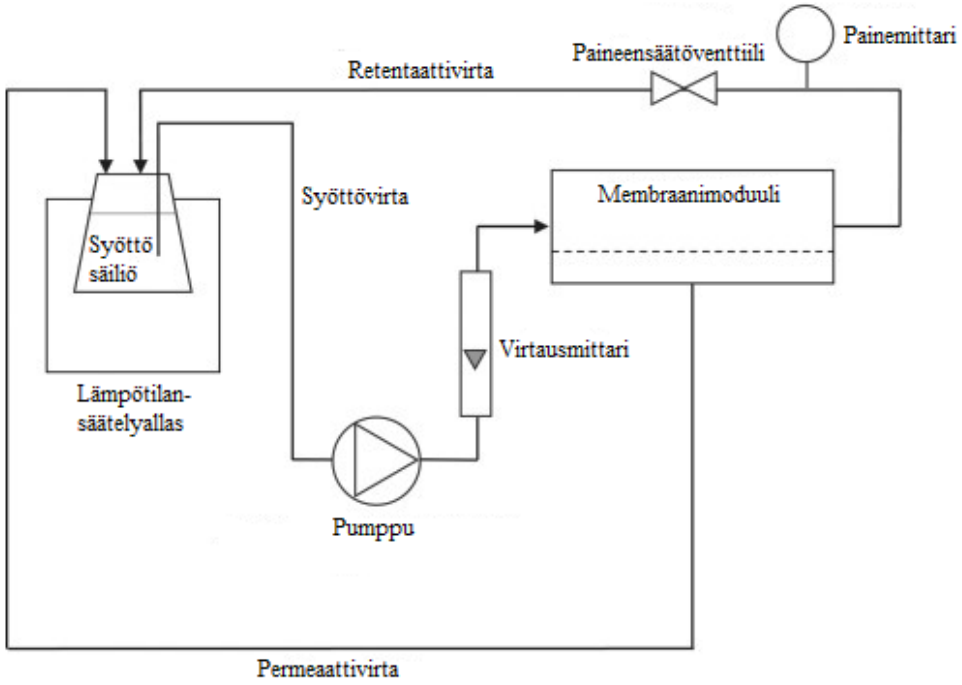
Galib M. *et al.* [23] ovat tutkineet anaerobisen membraanibioreaktorin käyttöä lihateollisuuden jätevesien puhdistamiseksi. Kokeissa käytettiin laboratoriomittakaavan membraanibioreaktoria, jossa membraaniyksikkö oli upotettu bioreaktorin sisään. Membraanirakenteena toimi onttokuitumoduuli ultrasuodatuskalvoilla, joiden kokonaispinta-ala oli 0,046 m^2. Jätevesi seulottiin ennen membraanibioreaktoriin syöttämistä 1 mm:n silmäkoon seulalla suurimpien kiintoaineiden poistamiseksi. Jäteveden COD pieneni käsittelyn jälkeen 88-95 % (käsittelemättömän jäteveden COD oli 4398 ± 305 mg/L), kun reaktoriin syötettävän jäteveden orgaaninen kuormitus oli 0,4-

3,2 kg_{COD}/m^3pv. Permeaattivuo pysyi stabiilina matalilla orgaanisen kuormituksen arvoilla (0,4 ja 1,3 kg_{COD}/m^3pv), mutta arvolla 3,2 kg_{COD}/m^3pv permeaattivuo laski ja membraani likaantui palautumattomasti. Erityisesti syötön matalammilla orgaanisen kuormituksen arvoilla anaerobisen membraanibioreaktorin todettiin olevan energiatehokas ja toimiva puhdistusmenetelmä lihateollisuuden jätevesille. [23]

Malmali M. *et al*. [24] ovat membraanibioreaktorin sijaan tutkineet pelkän ultrasuodatuksen soveltuvuutta siipikarjanlihateollisuuden jätevesille. He testasivat yhdeksää erilaista ultrasuodatuskalvoa, joiden katkaisukoko (molekyyliluokka, jonka membraani pidättää 90 %:sesti) vaihteli 10 000-300 000 Da:n (Dalton, molekyylimassan yksikkö) välillä. Ultrasuodatuskalvot oli valmistettu joko polyeetterisulfonista tai selluloosa-asetaatista. Jätevesi seulottiin ennen suodatusta 300 µm:n silmäkoon seulalla suurimpien kiintoaineiden poistamiseksi. Suodatukset tehtiin laboratoriomittakaavassa 2 bar:n paineessa ja suodatuspinta-alana käytettiin 0,0033 m^2. Selluloosa-asetaatista valmistetut membraanit likaantuivat vähemmän kuin polyeetterisulfonista valmistetut membraanit. Jätevesien sisältämien partikkeleiden kokojakauma määritettiin ja se oli 0,05-100 µm. Tämän kokoisille epäpuhtauspartikkeleille 30 000 Da:n katkaisukoon ultrasuodatusmembraani mahdollisti korkeimman stabiilin permeaattivuon. Ultrasuodatuksella siipikarjanlihateollisuuden jätevesien BOD laski 93 %, COD 94 % ja kiintoainepitoisuus 100 %, kun alkuperäiset arvot olivat BOD:lle noin 400 mg/L, COD:lle noin 1000 mg/L ja kiintoaineelle noin 300 mg/L. [24]

Ultrasuodatuksen lisäksi elintarviketeollisuusjätevesien puhdistamiseen on testattu myös nanosuodatusta ja käänteisosmoosia. Bortoluzzi A.C. *et al*. [25] ovat tutkineet nanosuodatuksen ja käänteisosmoosin käyttöä maidonjalostusteollisuuden jätevesien puhdistamiseksi. Membraaniprosesseina käytettiin mikrosuodatuksen ja nanosuodatuksen yhdistelmää (MF + NF) sekä mikrosuodatuksen ja käänteisosmoosin yhdistelmää (MF + RO). Ennen suodatuksia käsittelemätön jätevesi suodatettiin 25 µm:n huokoskoon suodatinpaperilla. Mikrosuodatus toimi kummassakin suodatusprosessissa esikäsittelymenetelmänä, jotta suodatinpaperikäsittelyn jälkeen jäteveteen jääneet hienojakoisemmat kiintoaineet eivät vahingoittaisi NF- ja RO-membraaneja. Mikrosuodatusyksikössä käytettiin polyeetterisulfonaatin ja polyvinyylipyrrolidonin sekoituksesta valmistettua kalvoa 0,20 µm:n huokoskoolla ja membraanirakenteena

käytettiin onttokuitumoduulia. Nanosuodatus ja käänteisosmoosi toteutettiin levykalvoilla, jotka oli valmistettu polyamidista. Käytetyn koelaitteiston kokoonpano on esitetty kuvassa 8. Mikrosuodatus tehtiin 1-2 bar:n paineessa sekä nanosuodatus ja käänteisosmoosi 20 ja 30 bar:n paineissa. Kaikki kokeet suoritettiin huoneenlämpötilassa (noin 25 °C). [25]



Kuva 8. Bortoluzzi A.C. *et al*. tutkimuksessaan käyttämän koelaitteiston pelkistetty prosessikaavio. [25, muokattu]

Mikrosuodatuksen jälkeen jäteveden COD ei muuttunut, kun taas nanosuodatuksen jälkeen se väheni 51 % alkuperäisestä ja käänteisosmoosin jälkeen 84 % alkuperäisestä. Tämän todettiin johtuvan todennäköisesti siitä, että jäteveden sisältämät hiilihydraatit olivat alkaneet hajoamaan lyhytketjuisimmiksi molekyyleiksi, jotka MF-kalvo päästi lävitseen (orgaanisista yhdisteistä hiilihydraatit hajoavat ensimmäisenä). Nanosuodatus- ja käänteisosmoosiprosessille 20 bar:n paine sopi paremmin kuin 30 bar:n paine, sillä matalammalla paineella kalvon likaantuminen oli vähäisempää, permeaattivuo pysyi stabiilimpana sekä erityisesti COD:n ja typpipitoisuuden reduktio (alenema) oli parempi. Käänteisosmoosin permeaattivuo oli nanosuodatuksen permeaattivuota noin 4 kertaa alhaisempi. Käänteisosmoosikalvon huokoskoot ovat usein vielä nanosuodatuskalvoakin pienemmät, joten se pidättää suuremman osan jätevedessä olevista

epäpuhtausmolekyyleistä. Näin ollen nanosuodatuskalvo likaantui käänteisosmoosikalvoa vähemmän suodatusten aikana. Elintarviketeollisuusjätevesissä erityisesti pitkäketjuiset hiilihydraatit, aminohapot ja proteiinit vaikuttavat merkittävästi kalvojen likaantumiseen. [25]

MF + NF -kokoonpanolla jäteveden sameudesta saatiin poistettua 100 %, typpipitoisuudesta 58 %, COD:sta 51 % ja kiintoaineista 100 %. MF + RO -kokoonpanolla sen sijaan jäteveden sameudesta saatiin poistettua 100 %, typpipitoisuudesta 94 %, orgaanisesta kuormituksesta 84 % ja kiintoaineista 100 %. Jäteveden väristä, joka oli alun perin tummaa/harmaata, saatiin poistettua MF + NF -prosessilla 96 % ja MF + RO -prosessilla 100 %. Käsittelemättömän jäteveden laatu oli seuraava: pH = 4,67 ± 0,05, sameus = 330 ± 171 FAU, typpipitoisuus = 75 ± 12 mg/L, BOD_5 = 2350 ± 1 mg/L, COD = 3133 ± 438 mg/L ja SS = 10,00 ± 0,01 mg/L. Mikrosuodatuksen ja käänteisosmoosin yhdistelmällä maidonjalostusteollisuuden jätevesi saatiin käsiteltyä niin puhtaaksi, että se voitaisiin kierrättää esimerkiksi prosessilaitteiden jäähdytys- tai lämmitysvedeksi, mikä puolestaan vähentäisi tuotantolaitoksen kokonaisvedenkulutusta. [25]

Membraanitekniikkaan perustuvien käsittelymenetelmien avulla pystytään siis onnistuneesti puhdistamaan elintarviketeollisuuden jätevesiä [23-25]. Membraanitekniikalla ja membraanibioreaktorisovelluksilla jätevesistä saadaan poistettua kaikki kiintoaineet, hyvin suuri osa BOD- ja COD-kuormasta (myös liuenneet yhdisteet), merkittävä osa typpi- ja fosforiyhdisteistä sekä jätevedessä olevat bakteerit ja virukset [19,23-25]. Membraanitekniikkaan perustuvien puhdistusmenetelmien haasteena on kuitenkin niissä käytettävien kalvojen likaantuminen. Esikäsittelymenetelmä, membraani, membraanimoduuli ja prosessiolosuhteet tulee määrittää juuri käsiteltävälle jätevedelle sopivaksi, jotta puhdistusprosessi olisi mahdollisimman kustannustehokas. Membraanitekniikan etuna on tästä huolimatta se, että sillä jätevedet on mahdollista oikein toteutettuna käsitellä niin puhtaiksi, että vesistä tulee kierrätys- tai uudelleenkäyttökelpoisia eli ne ovat laadultaan verrattavissa jopa talousveteen [12].

KOKEELLINEN OSA

Tutkimuksen kohteena olleen elintarviketeollisuusyrityksen toimipisteistä valittiin kokeelliseen osaan kaksi tuotantolaitosta, joita kutsutaan seuraavissa kappaleissa Toimipisteenä A ja Toimipisteenä B. Tarkemmat valintakriteerit ja perustelut valinnalle on esitetty liitteessä 1. Kokeellisen osan tarkoituksena oli testata muutamaa kiintoaineiden poistoon tarkoitettua esikäsittelymenetelmää kummankin tuotantolaitoksen jätevesille, minkä lisäksi jätevesiä käsiteltiin membraanitekniikan avulla niin pitkälle, että niiden kierrätysmahdollisuuksiin esimerkiksi takaisin laitteistojen esipesuvesiksi voitaisiin ottaa kantaa. Tavoitteena oli pohtia myös ratkaisuja jätevesikustannusten pienentämiseksi. Kokeellinen osuus suoritettiin Lappeenrannan-Lahden teknillisen yliopiston tiloissa.

5 TUTKIMUSMATERIAALIT JA -MENETELMÄT

Toimipisteestä A saatiin tutkittavaksi sekä prosessijätevettä että kokoomakaivosta kerättyä jätevettä. Prosessijätevesi sisälsi ainoastaan tuotteiden valmistuksesta syntynyttä jätettä veden lisäksi, kun taas kokoomajätevesi sisälsi prosessijäteveden ohella harmaat (pesutiloista ja keittiötoiminnasta tulevat) ja mustat (WC:n käytöstä muodostuvat) vedet. Kokoomakaivosta kerätyt jätevesinäytteet kuvasivat siis parhaiten sitä jäteveden laatua, joka lähtee tuotantolaitokselta kunnalliselle jätevedenpuhdistamolle käsiteltäväksi. Toimipisteen B jätevesistä tutkittiin ainoastaan kokoomajätevesi, sillä prosessijätevedestä ei ollut mahdollista saada näytteitä.

5.1 Näytteenotto ja näytteiden esikäsittely

Jätevesien näytteenotot suorittivat kummassakin toimipisteessä yrityksen oma henkilökunta. Taulukossa 5 on esitetty kunkin jätevesityypin näytteenottoajankohdat. Näytteenotto suoritettiin niin, että jätevettä kerättiin 30 L:n kanistereihin yhteensä neljä kertaa yhden vuorokauden aikana. Nämä neljä kanisteria yhdistettiin keskenään tutkimuspaikalla, jotta saataisiin mahdollisimman hyvin tuotantolaitoksen vuorokautista jätevesilaatua kuvaava näyte-erä. Tässä yhteydessä täytyy kuitenkin huomioida se, että tuotantolaitoksissa tuotantorytmi ja valmistettavat tuotteet vaihtelevat eri vuorokausien välillä, joten

kokeellisessa osassa saadut tulokset ovat vain suuntaa-antavia toimipisteiden tuotannon kokonaiskuvaan nähden. Jokaisen jätevesityypin kokonaismäärästä noin puolet pakastettiin tutkimuksen myöhempiä kokeita varten.

Taulukko 5. Tutkimusta varten otettujen jätevesinäytteiden keräysajankohdat.

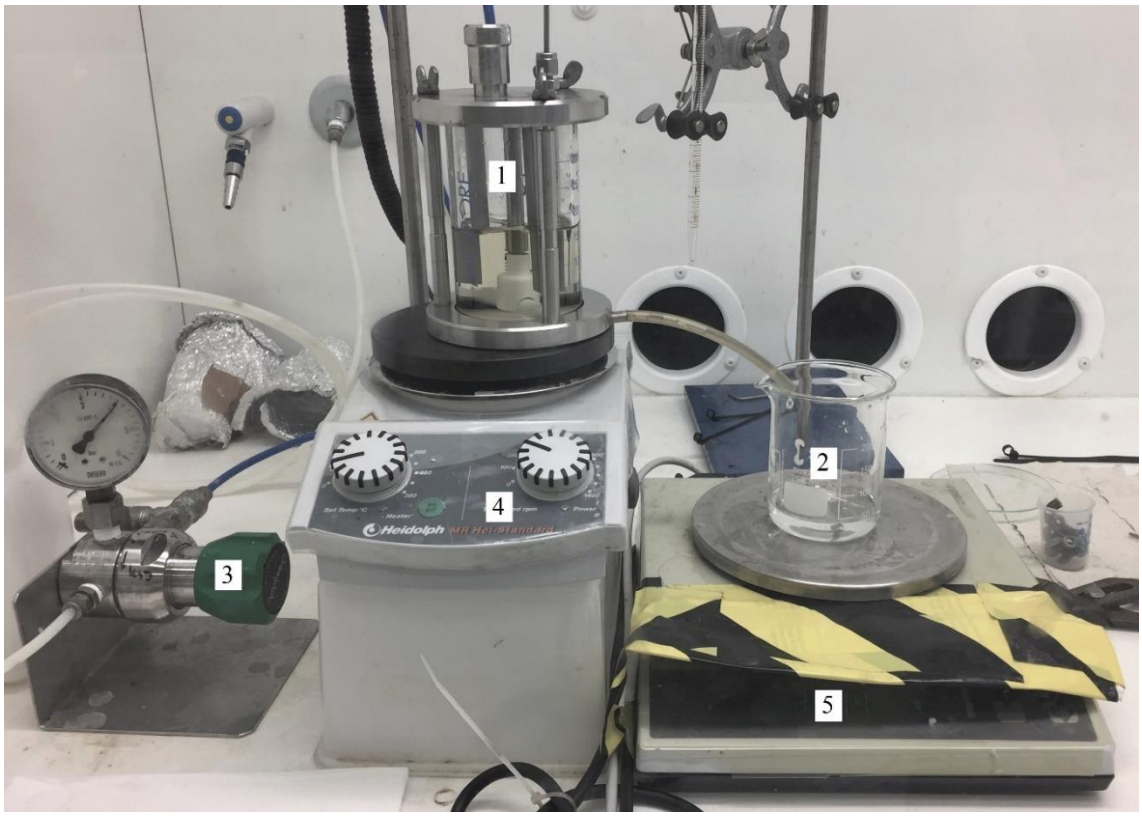
Toimipiste A		**Toimipiste B**
Prosessijätevesi	Kokoomajätevesi	Kokoomajätevesi
28.5.2018 klo 7.00	28.5.2018 klo 7.00	27.6.2018 klo 7.30
28.5.2018 klo 15.00	28.5.2018 klo 15.00	27.6.2018 klo 13.30
28.5.2018 klo 21.00	28.5.2018 klo 22.00	27.6.2018 klo 19.30
29.5.2018 klo 5.00	29.5.2018 klo 5.00	28.6.2018 klo 1.30

Kummankin toimipisteen jätevesille testattiin ensin laskeutusta suurimpien kiintoainepartikkeleiden poistamiseksi, sillä laskeutus on yksi yleisimmistä kiintoaineenpoistoon tarkoitetuista menetelmistä. Laskeutus suoritettiin 1 L:n mittalaseissa, ja näytteitä otettiin Toimipisteen A jätevesistä 0,5; 1; 1,5; 19 ja 24 h:n kohdalla sekä Toimipisteen B jätevedestä 0,167; 0,5; 1; 1,5 ja 20 h:n kohdalla. Prosessijätevedestä tehtiin kolme rinnakkaismääritystä ja kokoomajätevesistä kaksi. Jätevesien laskeutumista seurattiin noin vuorokauden ajan, jotta pienimpienkin hiukkasten laskeutumiskäyttäytymisestä saataisiin tietoa. Esikäsittelymenetelmäksi kokeiltiin myös sentrifugointia Jouan GT 422 -mallin sentrifugilla kahdella eri pyörimisnopeudella (2000 ja 4000 rpm, käsittelyaika 10 min). Molemmat esikäsittelykokeet tehtiin huoneenlämpötilassa. Toimipisteen A jätevesiä jatkokäsiteltiin laskeutettuna (24 h) ja Toimipisteen B jätevettä esikäsittelemättömänä sen vähäisen kiintoainepitoisuuden vuoksi.

5.2 Suodatuskokeet

Toimipisteiden A ja B jätevedet suodatettiin erityyppisten membraanien läpi ensin pienemmällä suodatuslaitteistolla ja myöhemmin suuremman laboratoriomittakaavan suodatuslaitteistoilla. Ensimmäisissä suodatuksissa käytetty Amicon-kenno [26] ja siihen kuuluva laitteisto on esitetty kuvassa 9. Jätevesien puhdistamiseen käytettiin ensin ultra- ja nanosuodatuskalvoa, jotta saataisiin selville näiden kahden membraanityypin soveltuvuus ja

erotustehokkuus kyseisille jätevesille. Amicon-kennoon asetettiin kunkin suodatuksen yhteydessä yksi membraani, jonka pinta-ala oli 0,0036 m^2. Kalvoina käytettiin Alfa Laval:n selluloosa-asetaatista valmistettua membraania (RC70PP) [27] ja DOW Filmtec:n polyamidista valmistettua membraania (NF270) [28]. RC70PP-membraanin katkaisukoko (MWCO, Molecular Weight Cut-Off) oli 10 000 Da [27] ja NF270-membraanin 200-400 Da [28].



Kuva 9. Amicon-suodatuslaitteisto (suodatus käynnissä). 1) Amicon-suodatuskenno, 2) Permeaatin keräys, 3) Paineensäätö, 4) Sekoittimen pyörimisnopeudensäätö, 5) Vaaka.

Suuremman laboratoriomittakaavan kokeissa käytettiin yliopiston CR250- ja DSS-suodatuslaitteistoja, joiden kokoonpanot on esitetty kuvissa 10 ja 11. Suodatuksissa käytettiin pakastettuja jätevesiä, jotka sulatuksen jälkeen esikäsiteltiin seulomalla suurimpien kiintoaineiden poistamiseksi. CR250-laitteistolla suodatukset toteutettiin RC70PP-kalvoilla ja DSS-laitteistossa käytettiin käänteisosmoosikalvoja (SW30) korkeimman mahdollisen erotustehokkuuden ja puhtaustason saavuttamiseksi. DOW Filmtec:n polyamidista valmistetun SW30-membraanin katkaisukoko oli 100 Da eli selvästi

vielä NF270-membraaniakin pienempi [29]. CR250-laitteiston suodatusyksikköön asetettiin kaksi membraania, joiden yhteispinta-ala oli 0,09 m^2, ja DSS-laitteistossa käytettiin neljää membraania, joiden yhteispinta-ala oli 0,072 m^2.

Kuva 10. CR250-suodatuslaitteisto (suodatus ei käynnissä). 1) Suodatusyksikkö (levymoduuli), 2) Syöttövirta, 3) Retentaattivirta, 4) Permeaattivirrat, 5) Syöttösäiliö.

Kuva 11. DSS-suodatuslaitteisto (suodatus käynnissä). 1) Suodatusyksikkö (levymoduuli), 2) Syöttövirta, 3) Retentaattivirta, 4) Permeaattivirrat, 5) Syöttösäiliö.

Ennen jokaista suodatusta membraanien annettiin liueta joko yön yli (Amicon-suodatukset) tai vähintään 10 min (CR250- ja DSS-suodatukset) puhtaassa vedessä membraanien pinnoilla olevien säilöntäaineiden poistamiseksi. Lisäksi membraanit paineistettiin puhtaalla vedellä ennen suodatuskokeiden aloitusta hieman suodatuspainetta korkeammassa paineessa. Amicon-suodatuslaitteistossa käytetyt ultrasuodatusmembraanit paineistettiin 4 bar:n paineessa ja nanosuodatusmembraanit 5 bar:n paineessa 20 min ajan. CR250-suodatuslaitteistossa nanosuodatusmembraanit paineistettiin 3,5-3,8 bar:n paineessa (laitteistossa paine ei pysy täysin vakiona) ja DSS-laitteiston käänteisosmoosimembraanit noin 30 bar:n paineessa 20 min ajan.

Membraanien likaantumisen tutkimiseksi laitteistoilla mitattiin puhdasvesivuo (puhtaan veden virtaama kalvon läpi) ennen ja jälkeen suodatusten. Sekä puhdasvesivoiden että varsinaisten suodatusten permeaattivoiden laskemiseen käytettiin yhtälöä

$$J = \frac{V}{A \cdot t} \text{ tai } \frac{m}{A \cdot t}, \tag{3}$$

jossa J on vuo (L/m^{2}h tai kg/m^{2}h), V on membraanin läpi virrannut jätevesitilavuus aikayksikössä (L), m on membraanin läpi virrannut jätevesimassa aikayksikössä (kg), A on membraanin kokonaispinta-ala (m^2) ja t on mitattu aika (h) [17]. Vesivuomittauksissa permeaattia (vettä) kerättiin joko viidessä eri paineessa (Amicon-suodatukset) tai viidesti vakiopaineessa (CR250- ja DSS-suodatukset) 2 min ajan ja tänä aikana kalvon läpi tulleen veden massa määritettiin.

Amicon-suodatuksissa varsinaisen suodatusdatan kerääminen toteutettiin tietokonejärjestelmällä, joka tallensi vaa'alta minuutin välein membraanin läpi tulleen jäteveden massan. Sen sijaan CR250- ja DSS-laitteistoilla tehdyissä suodatuksissa suodatusdatan kerääminen toteutettiin manuaalisesti 20 tai 30 minuutin välein kirjaamalla kokonaispermeaattimäärän massa ylös ja määrittämällä samalla minuutin aikana membraanien läpi tulevan permeaatin määrä. Kaikkien suodatusten yhteydessä näytteitä kerättiin analysoitavaksi sekä syöttöliuoksesta että permeaateista. Analysoitavat permeaattinäytteet kerättiin Amicon-suodatuksissa vain lopusta (kokonaispermeaattimäärä suodatuksen päätyttyä), kun taas CR250- ja DSS-laitteistoilla tehdyistä suodatuksista permeaattinäytteitä kerättiin analysoitavaksi heti suodatusten alusta, puolivälistä

(kokonaispermeaattimäärä, kun alkuperäisestä jätevesimäärästä 50 % suodatettu), loppuvaiheilta (kokonaispermeaattimäärä, kun alkuperäisestä jätevesimäärästä 80 % suodatettu) ja lopusta (kokonaispermeaattimäärä suodatuksen päätyttyä).

5.3 Näytteiden analysointi

Jätevesistä analysoitiin näytetyypistä riippuen sameus, pH, sähkönjohtokyky, orgaaninen hiilipitoisuus/orgaanisen hiilen kokonaismäärä eli TOC (Total Organic Carbon), typpipitoisuus (TN), fosforipitoisuus (TP), kuiva-aine, hehkutusjäännös ja kiintoaine. Analyyseissä käytetyt laitteistot/menetelmät on esitetty taulukossa 6. Sameusmittauksilla määritettiin näytteiden valonläpäisykyky, johon vaikuttavat vedessä olevat pienhiukkaset, ja sähkönjohtokykymittauksilla arvioitiin jätevesiin liuenneiden suolojen määrää.

Orgaanista hiilipitoisuutta (TOC) voidaan käyttää teollisuuden vesien yleisenä laatuindikaattorina, jos BOD:n tai COD:n määritys ei jostain syystä ole mahdollista [19]. Orgaaninen hiili on yksi hiilen kolmesta esiintymismuodosta; muita ovat vapaana alkuaineena oleva hiili ja epäorgaaninen hiili (TIC, Total Inorganic Carbon). Orgaaninen hiilipitoisuus ilmoittaa siis jätevedessä oleviin orgaanisiin yhdisteisiin sitoutuneen hiilen määrän, mikä on mahdollista muuttaa vastaamaan orgaanisten yhdisteiden kokonaismäärää (COD) Dubber D *et al*. [30] määrittämien kokeellisten yhtälöiden avulla. Käsittelemättömän jäteveden muutoskaava noudattaa yhtälöä

$$\mathrm{COD} = 49{,}2 + 3{,}00 \cdot \mathrm{TOC} \tag{4}$$

ja puhdistetun jäteveden muutoskaava yhtälöä

$$\mathrm{COD} = 7{,}25 + 2{,}99 \cdot \mathrm{TOC}. \tag{5}$$

TOC-, typpi- ja fosforianalyysejä varten näytteet suodatettiin VWR:n selluloosa-asetaatista valmistettujen ruiskusuodattimien (huokoskoko 0,45 µm) läpi kiintoaineiden poistamiseksi (kyseisten analyysien kohdalla näytteiden tuli olla täysin kiintoainevapaita). Suodatusten jälkeen näytteet laimennettiin tislatulla vedellä Hamilton Microlab 500 Series -

laimennuskoneella jokaiselle näytetyypille sopivalla kertoimella. TOC-näytteet laimennettiin 10-200-kertaisesti, typpinäytteet 2-5-kertaisesti ja fosforinäytteet 5-40-kertaisesti näytteestä riippuen.

Kuiva-aine- ja hehkutusjäännösmäärityksillä selvitettiin se jätevesissä olleiden liuenneiden ja kiinteiden aineiden yhteismassa, joka jää jäljelle, kun näytteitä kuivataan ja hehkutetaan tietyissä standardilämpötiloissa (150 °C ja 550 °C). Määritykset tehtiin standardin SFS 3008 [31] mukaan käyttäen näytetilavuutena 25 mL:aa. Kiintoainemäärityksillä puolestaan selvitettiin jätevesissä olleiden kiintoaineiden määrä suodattamalla vesinäytteet lasikuitusuodattimien läpi. Kiintoainemääritykset tehtiin standardin SFS 872 [32] perusteella käyttäen samaa näytetilavuutta kuin kuiva-aine- ja hehkutusjäännösmäärityksissä. Tarkemmat analyysiohjeet ovat nähtävissä standarditiedostoissa [31,32].

Taulukko 6. Tutkimusanalyyseissä käytetyt laitteistot/menetelmät.

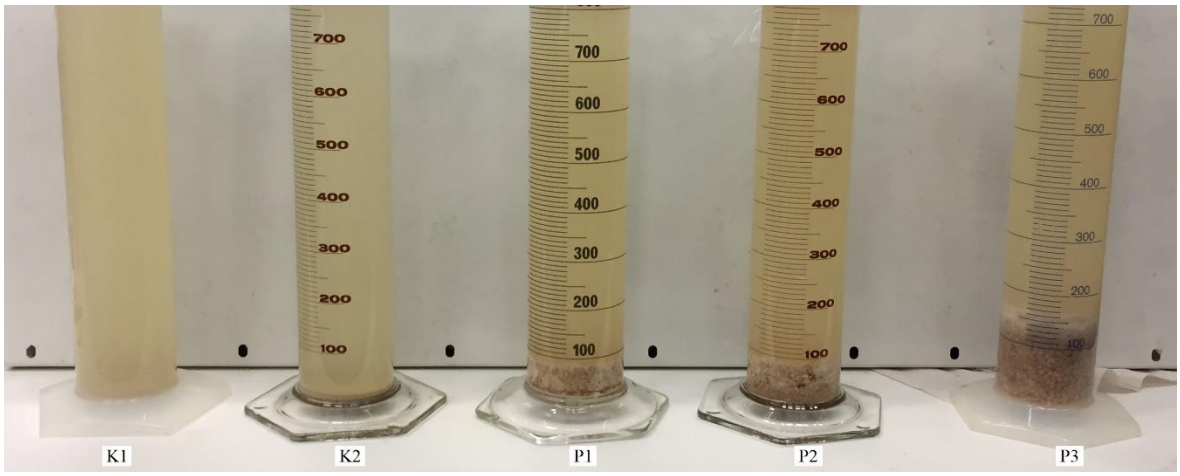
Laatuparametri	Yksikkö	Käytetty analyysilaitteisto/-menetelmä	Lähde
Sameus	FAU	Hach DR/2010 spektrofotometri	[33]
pH	-	Metrohm 744 pH-mittari	[34]
Sähkönjohtokyky (γ)	mS/m	Knick 703 sähkönjohtavuusmittari	[35]
Orgaaninen hiilipitoisuus (TOC)	mg/L	Shimadzu TOC-L analysaattori	[36]
Typpipitoisuus (TN)	mg/L	Shimadzu TOC-L analysaattori	[36]
Fosforipitoisuus (TP)	mg/L	Spectroquant fosforinmääritystestit	[37,38]
Kuiva-aine	mg/L	SFS 3008 standardi	[31]
Hehkutusjäännös	mg/L	SFS 3008 standardi	[31]
Kiintoaine (SS)	mg/L	SFS 872 standardi	[32]

6 TUTKIMUSTULOKSET JA NIIDEN ANALYSOINTI

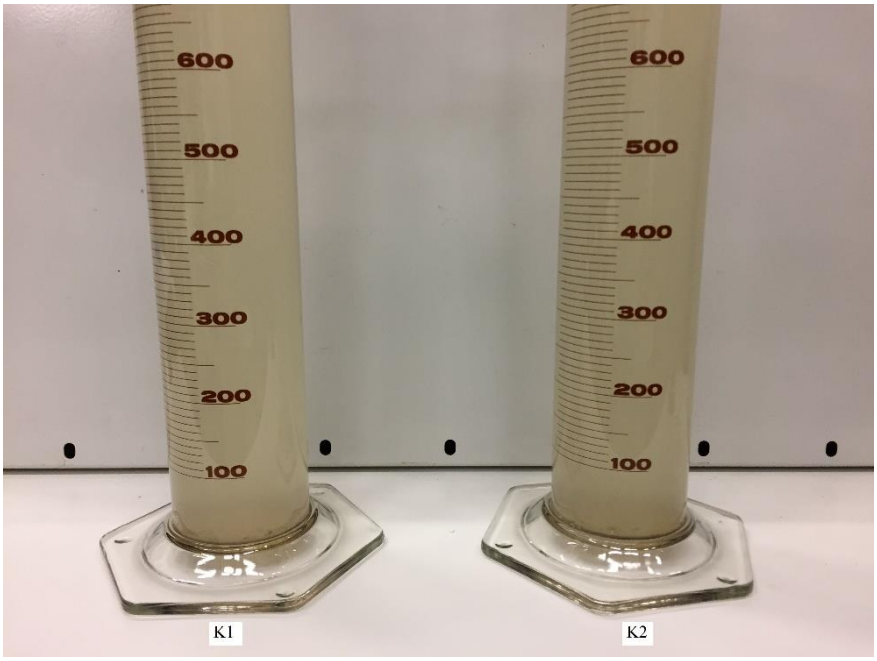
Tässä kappaleessa on käyty läpi kaikki kokeellisen osan aikana tehdyt havainnot, suodatuskokeiden tulokset ja jätevesianalyysien tutkimustulokset. Lopuksi yhteenveto-osioon (Kappale 6.4) on tiivistetty kaikista oleellisimmat tutkimustulokset kummallekin kokeelliseen osaan valitulle toimipisteelle niiden yksilöllisiin jätevesihaasteisiin kohdistuen.

6.1 Laskeutus- ja sentrifugointikokeet

Kuvissa 12 ja 13 on nähtävissä Toimipisteiden A ja B jätevesien laskeutuskokeiden suoritus. Kokoomajätevesille tehtiin kaksi rinnakkaista laskeutuskoetta (K1, K2) ja prosessijätevedelle (Toimipiste A) kolme (P1, P2, P3). Prosessijäteveden rinnakkaiskokeista kolmas laskeutuskoe (P3) kertoo todellisen kiintoaineen määrän litrassa jätevesinäytettä. Laskeutuskokeet P1 ja P2 suoritettiin niin, että hyvin sekoitettua prosessijätevettä otettiin kannuun 2 L ja näytemäärä jaettiin kahteen 1 L:n mittalasiin. Laskeutuskokeessa P3 jätevettä mitattiin vain 1 L ja määrä kaadettiin kokonaisuudessaan viimeiseen mittalasiin. Kuten kuvista 12 ja 13 nähdään, kokoomajätevesissä on vain vähän pohjalle vajoavaa kiintoainetta, kun taas prosessijätevedessä kiintoainetta on huomattavasti enemmän. Toimipisteen A kokoomajäteveden pohjaan vajoava kiintoaine oli hyvin hienojakoista ja prosessijäteveden kiintoaine koostui pääasiassa jyvistä ja muusta orgaanisesta aineesta. Toimipisteen B kokoomajätevedessä kiintoaineena oli vain hiekkaa.



Kuva 12. Toimipisteen A kokooma- ja prosessijäteveden laskeutuskokeet.



Kuva 13. Toimipisteen B kokoomajäteveden laskeutuskokeet.

Laskeutusnäytteistä tehtyjen sameusmittausten tulokset on esitetty taulukoissa 7 ja 8. Tuloksista nähdään, että pienhiukkasten laskeutuminen jatkui vielä yli 20 h:n jälkeenkin. Toimipisteen B kokoomajäteveden käsittelemättömän näytteen (0 h) sameus oli pienempi kuin 10 min kohdalla otetun näytteen, mikä on tuloksena hyvin kyseenalainen. Kyseisen näytteen analysointi toteutettiin samalla tavalla kuin muidenkin näytteiden, joten tuloksen poikkeavuuden syytä ei saatu selville. Taulukossa 9 on esitetty vielä mittalasien pohjalle vajonneiden kiintoaineiden tilavuus laskeutuksen eri ajankohtina Toimipisteen A jätevesille. Toimipisteen B jätevedessä kiintoainetta oli niin vähän (Kuva 13), että vastaavaa silmämääräistä mittausta ei ollut järkevää suorittaa.

Taulukko 7. Toimipisteen A jätevesien laskeutusnäytteiden sameusmittausten tulokset.

Laskeutusnäytteet (Toimipiste A)

Prosessijätevesi	Sameus (FAU)					
	0h	0,5h	1h	1,5h	19h	24h
Erä 1 (P1)	3544	2892	2779	2683	1438	814
Erä 2 (P2)		2751	2750	2647	1816	897
Erä 3 (P3)		2878	2745	2662	1897	1302
Kokoomajätevesi	Sameus (FAU)					
	0h	0,5h	1h	1,5h	19h	24h
Erä 1 (K1)	2086	690	539	482	290	244
Erä 2 (K2)		650	503	443	292	247

Taulukko 8. Toimipisteen B jäteveden laskeutusnäytteiden sameusmittausten tulokset.

Laskeutusnäytteet (Toimipiste B)

Kokoomajätevesi	Sameus (FAU)					
	0h	0,167h	0,5h	1h	1,5h	20h
Erä 1 (K1)	235	316	245	224	199	132
Erä 2 (K2)		310	267	227	159	140

Taulukko 9. Toimipisteen A jätevesien pohjaan vajonneiden kiintoaineiden määrä 1 L:ssa näytettä laskeutuksen eri ajankohtina.

Laskeutusnäytteet (Toimipiste A)

Prosessijätevesi	Kiintoaineen määrä 1L:n mittalasissa (mL)					
	0h	0,5h	1h	1,5h	19h	24h
Erä 1 (P1)	0	100	90	90	90	90
Erä 2 (P2)		100	90	90	90	90
Erä 3 (P3)		170	160	160	160	160
Kokoomajätevesi	Kiintoaineen määrä 1L:n mittalasissa (mL)					
	0h	0,5h	1h	1,5h	19h	24h
Erä 1 (K1)	0	10	10	10	15	15
Erä 2 (K2)		10	10	10	15	15

Laskeutusnäytteiden TOC-tulokset ja niiden perusteella lasketut COD-arvot Dubber D *et al*. [30] määrittämien yhtälöiden avulla ovat nähtävissä taulukoissa 10 ja 11. Koska yliopistolla ei ollut mahdollista määrittää BOD:ia tutkituille jätevesille, näytteistä päädyttiin analysoimaan TOC (TOC-analyysilaitteistolla voitiin tutkia kymmeniä näytteitä samanaikaisesti suhteellisen lyhyessä ajassa, ja TOC-tulosten kautta pystyttiin arvioimaan jätevesien COD laskennallisesti). Osaan laskeutusnäytteiden TOC-tuloksista on kuitenkin suhtauduttava varauksella (harmaalla merkityt osiot). TOC-pitoisuuksien nouseminen käsittelemättömän jäteveden tason yli laskeutuksen edetessä on tuloksena erikoinen (Taulukko 11). Taulukossa 10 puolestaan kokoomajäteveden 0,5 ja 1 h:n laskeutusnäytteiden TOC-arvot ovat pienempiä kuin 24 h:n laskeutusnäytteen arvo (425 mg/L, esitetään kappaleessa 6.2).

Syynä tämänkaltaisiin tuloksiin voi olla jätevesien koostumuksen muuttuminen joko laskeutuksen tai laskeutusnäytteiden säilytyksen aikana (näytteitä säilytettiin kylmiössä ennen kuin ne analysoitiin). Elintarviketeollisuusjätevedet ovat erittäin herkkiä

koostumusmuutoksille suuren orgaanisen kuormansa takia. Voi siis olla mahdollista, että kiintoainepartikkeleista on liuennut hiiltä jätevesiin alkuperäistä pitoisuutta enemmän tutkimusten ja näytteiden säilytyksen aikana (TOC ilmoittaa käytännössä jätevesiin liuenneen hiilen määrän, sillä näytteet suodatettiin ennen analysoimista). Lisäksi TOC-analyysilaitteiston toiminnan ajoittaiset häiriöt ovat voineet vaikuttaa osaan tuloksista.

Taulukko 10. Toimipisteen A jätevesien laskeutusnäytteiden TOC-tulokset ja niiden perusteella lasketut COD-arvot [30]. TC eli Total Carbon kuvaa orgaanisen hiilen (TOC) ja epäorgaanisen hiilen (TIC) kokonaismäärää.

Laskeutusnäytteet (Toimipiste A)

Prosessijätevesi (P1+P2)	TOC (mg/L)	TIC (mg/L)	TC (mg/L)	Laskettu COD (mg/L)
Käsittelemätön	1852	11	1863	5606
Laskeutettu 0,5h	1551	11	1562	4702
Laskeutettu 1h	1392	9	1401	4224
Kokoomajätevesi (K1+K2)	TOC (mg/L)	TIC (mg/L)	TC (mg/L)	Laskettu COD (mg/L)
Käsittelemätön	611	13	624	1883
Laskeutettu 0,5h	272	56	328	864
Laskeutettu 1h	258	42	301	825

Taulukko 11. Toimipisteen B jäteveden laskeutusnäytteiden TOC-tulokset ja niiden perusteella lasketut COD-arvot [30]. TC eli Total Carbon kuvaa orgaanisen hiilen (TOC) ja epäorgaanisen hiilen (TIC) kokonaismäärää.

Laskeutusnäytteet (Toimipiste B)

Kokoomajätevesi	TOC (mg/L)	TIC (mg/L)	TC (mg/L)	Laskettu COD (mg/L)
Käsittelemätön	1679	39	1718	5086
Kokoomajätevesi (K1)	TOC (mg/L)	TIC (mg/L)	TC (mg/L)	Laskettu COD (mg/L)
Laskeutettu 0,5h	1543	24	1567	4679
Laskeutettu 1h	1729	31	1760	5238
Kokoomajätevesi (K2)	TOC (mg/L)	TIC (mg/L)	TC (mg/L)	Laskettu COD (mg/L)
Laskeutettu 0,5h	2034	25	2059	6151
Laskeutettu 1h	1949	20	1969	5895

Toimipisteiden A ja B käsittelemättömille kokoomajätevesille lasketut COD-arvot vastaavat melko hyvin akkreditoitujen laboratorioiden määrittämiä tuloksia (Liite 2). Akkreditoitu tarkoittaa sitä, että toimielimen luovuttamia analyysitodistuksia voidaan pitää luotettavina. Tutkimuslaboratorioiden määrittämät COD-arvot Toimipisteen A kokoomajätevedelle ovat olleet 2000 ja 4000 mg/L väliltä vuonna 2017 ja Toimipisteen B kokoomajätevedelle 3700

ja 9800 mg/L väliltä samana vuonna. Työssä esitetyn yhtälön (4) mukaan lasketut COD-arvot olivat Toimipisteelle A noin 1883 mg/L (Taulukko 10) ja Toimipisteelle B noin 5086 mg/L (Taulukko 11).

Laskeutuskokeiden lisäksi elintarviketeollisuusjätevesien esikäsittelymenetelmäksi testattiin sentrifugointia, koska sentrifugoimalla jätevedestä on mahdollista erottaa karkeiden kiintoaineiden ohella myös pienhiukkasia ja vielä suhteellisen lyhyessä ajassa. Jätevesiä sentrifugoitiin 2000 ja 4000 rpm:n pyörimisnopeuksilla 10 min ajan. Sentrifugoitujen jätevesien sameus- ja TOC-tulokset ovat nähtävissä taulukoissa 12-15. 4000 rpm:n pyörimisnopeudella tehty sentrifugointi poisti Toimipisteen A prosessijäteveden orgaanisesta hiilipitoisuudesta noin 10 % ja kokoomajäteveden orgaanisesta hiilipitoisuudesta noin 36 %. Toimipisteen B kokoomajäteveden TOC pienentyi 4000 rpm:n sentrifugoinnilla noin 26 %.

Taulukko 12. Toimipisteen A jätevesien sentrifugoitujen näytteiden sameusmittausten tulokset.

Sentrifugoidut näytteet (Toimipiste A)

Prosessijätevesi	Sameus (FAU)
Käsittelemätön	3544
Sentrifugoitu 2000rpm	498
Sentrifugoitu 4000rpm	159
Kokoomajätevesi	Sameus (FAU)
Käsittelemätön	2086
Sentrifugoitu 2000rpm	506
Sentrifugoitu 4000rpm	171

Taulukko 13. Toimipisteen B jäteveden sentrifugoitujen näytteiden sameusmittausten tulokset.

Sentrifugoidut näytteet (Toimipiste B)

Kokoomajätevesi	Sameus (FAU)
Käsittelemätön	235
Sentrifugoitu 2000rpm	140
Sentrifugoitu 4000rpm	52

Taulukko 14. Toimipisteen A jätevesien sentrifugoitujen näytteiden TOC-tulokset ja niiden perusteella lasketut COD-arvot [30].

Sentrifugoidut näytteet (Toimipiste A)

Prosessijätevesi	TOC (mg/L)	TIC (mg/L)	TC (mg/L)	Laskettu COD (mg/L)
Sentrifugoitu 2000rpm	2015	6	2021	6095
Sentrifugoitu 4000rpm	1673	7	1680	5067
Kokoomajätevesi	TOC (mg/L)	TIC (mg/L)	TC (mg/L)	Laskettu COD (mg/L)
Sentrifugoitu 2000rpm	591	4	595	1823
Sentrifugoitu 4000rpm	391	13	404	1222

Taulukko 15. Toimipisteen B jäteveden sentrifugoitujen näytteiden TOC-tulokset ja niiden perusteella lasketut COD-arvot [30].

Sentrifugoidut näytteet (Toimipiste B)

Kokoomajätevesi	TOC (mg/L)	TIC (mg/L)	TC (mg/L)	Laskettu COD (mg/L)
Sentrifugoitu 2000rpm	1747	29	1776	5291
Sentrifugoitu 4000rpm	1241	26	1267	3772

Sentrifugoitujen näytteiden TOC-analyysituloksista 2000 rpm:n sentrifugoinnilla saadut tulokset ovat Toimipisteen A prosessijäteveden ja Toimipisteen B kokoomajäteveden kohdalla suurempia kuin käsittelemättömien jätevesien TOC-tulokset (Taulukot 10 ja 11). Sentrifugointia varten yhdestä isosta jätevesimäärästä otettujen jätevesinäyte-erien koostumus on todennäköisesti poikennut laskeutusta varten otetuista jätevesinäyte-eristä. Hyvin sekoittamallakaan epäkoosteisesta jätevedestä on mahdotonta saada tasakoosteista näytettä. Tässäkin tapauksessa voi tosin olla mahdollista, että orgaanista hiiltä on liuennut veteen lisää jätevesien säilytyksen aikana (kylmiö, T = 4 °C).

Toimipisteiden A ja B laskeutus- ja sentrifugointinäytteistä määritettiin myös kiintoainepitoisuus, joka kertoo esikäsittelymenetelmien toimivuudesta parhaiten (tavoitteena poistaa kiintoainetta). Tulokset näistä analyyseistä on esitetty taulukoissa 16-18. Kiintoaineanalyysituloksista nähdään, että tehokkain testatuista menetelmistä kiintoaineiden poistoon kummankin tuotantolaitoksen kohdalla oli sentrifugointi 4000 rpm:n pyörimisnopeudella. Toimipisteen A prosessijäteveden kiintoaineista se poisti keskiarvoltaan (kaksi rinnakkaismääritystä) noin 99 % ja kokoomajäteveden kiintoaineista noin 95 %. Toimipisteen B kohdalla 4000 rpm:n sentrifugoinnilla päästiin eroon kaikesta jäteveden sisältämästä kiintoaineesta.

Taulukko 16. Toimipisteen A prosessijäteveden kiintoainepitoisuudet käsittelemättömänä sekä laskeutuksen ja sentrifugointien jälkeen.

Toimipiste A

Prosessijätevesi	Kiintoaine (mg/L)
Käsittelemätön (1)	9744
Käsittelemätön (2)	10616
Laskeutettu 24h (1)	300
Laskeutettu 24h (2)	268
Sentrifugoitu 2000rpm (1)	200
Sentrifugoitu 2000rpm (2)	196
Sentrifugoitu 4000rpm (1)	72
Sentrifugoitu 4000rpm (2)	84

(1) ja (2): rinnakkaismääritykset

Taulukko 17. Toimipisteen A kokoomajäteveden kiintoainepitoisuudet käsittelemättömänä sekä laskeutuksen ja sentrifugointien jälkeen.

Toimipiste A

Kokoomajätevesi	Kiintoaine (mg/L)
Käsittelemätön (1)	2444
Käsittelemätön (2)	1628
Laskeutettu 24h (1)	228
Laskeutettu 24h (2)	216
Sentrifugoitu 2000rpm (1)	168
Sentrifugoitu 2000rpm (2)	148
Sentrifugoitu 4000rpm (1)	112
Sentrifugoitu 4000rpm (2)	96

(1) ja (2): rinnakkaismääritykset

Taulukko 18. Toimipisteen B kokoomajäteveden kiintoainepitoisuudet käsittelemättömänä sekä laskeutuksen ja sentrifugointien jälkeen.

Toimipiste B

Kokoomajätevesi	Kiintoaine (mg/L)
Käsittelemätön (1)	152
Käsittelemätön (2)	152
Sentrifugoitu 2000rpm (1)	40
Sentrifugoitu 2000rpm (2)	52
Sentrifugoitu 4000rpm (1)	0
Sentrifugoitu 4000rpm (2)	0

(1) ja (2): rinnakkaismääritykset

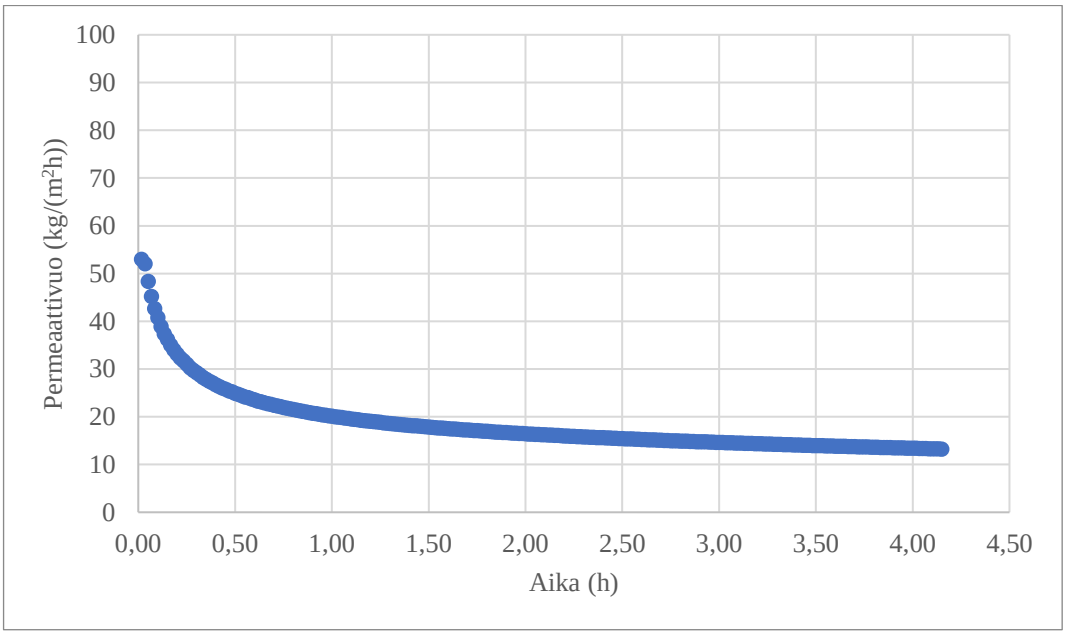
Toimipisteen A kokoomajätevesinäytteiden pinnalla oli useita muovikappaleita, joita on nähtävissä kuvassa 13. Siniset muovikappaleet ovat todennäköisesti elintarvikekuljetuslaatikoiden reunapaloja, jotka ovat mahdollisesti irronneet laatikoidenpesuyksikön yhteydessä. Koska muovien ja mikromuovien (alle 5 mm:n kokoisten muovipartikkeleiden) päätyminen vesistöihin ihmisten ja teollisuustoiminnan kautta on tällä hetkellä maailmanlaajuinen ongelma [39], jätevedessä esiintyvien muovinpalojen alkuperä pitäisi pystyä paikantamaan ja niiden kulkeutuminen jätevesiin tulisi estää mahdollisimman tehokkaasti. Jos muovinpalat irtoavat laatikoidenpesuyksikön yhteydessä ja käytössä on haurastuneita kuljetuslaatikoita, ratkaisuna ongelmaan voisi olla huonokuntoisimpien kuljetuslaatikoiden uusiminen sekä seulojen asennus pesuyksikön viemäreiden yhteyteen.

Kuva 13. Toimipisteen A kokoomajäteveden pinnalla kelluneita muovikappaleita.

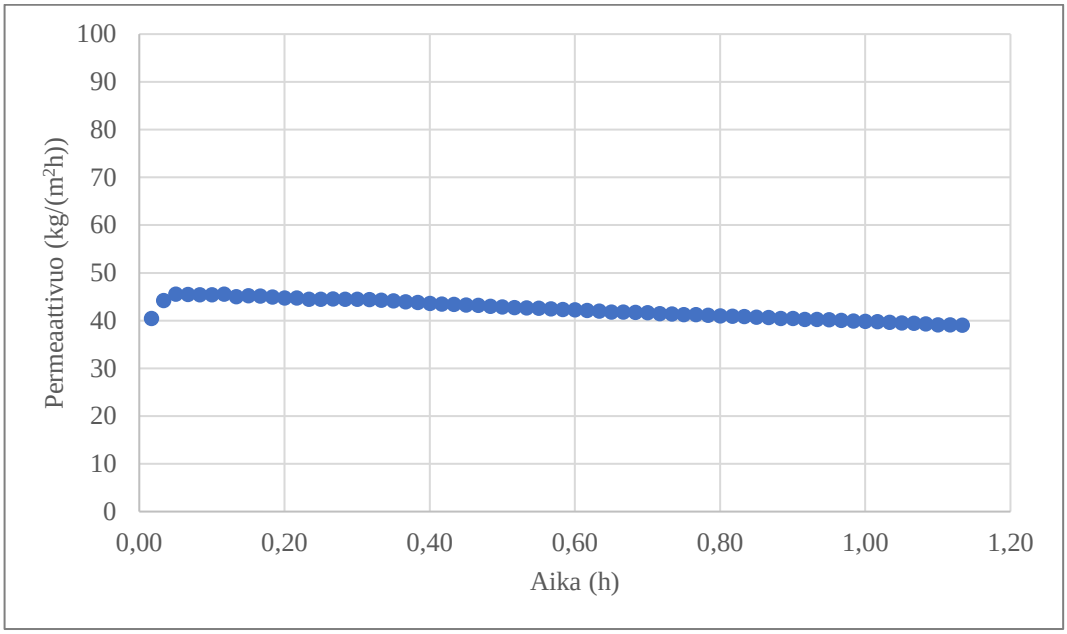
Tutkimuksessa määritetyt kiintoainepitoisuudet Toimipisteiden A ja B käsittelemättömille kokoomajätevesille vastaavat hyvin akkreditoitujen laboratorioiden määrittämiä arvoja (Liite 2), vaikka Toimipisteen A tuloksiin ei ole tässä työssä sisällytetty vedessä kelluneita muovinpaloja (massaltaan hyvin kevyitä ja vaikutus kokonaisuuteen voi siten olla vähäinen). Näin meneteltiin, koska standardin SFS 872 [32] mukaisessa kiintoainemäärityksessä tutkittava näytetilavuus on hyvin pieni. Tutkimuslaboratorioiden määrittämät kiintoainepitoisuusarvot (SS) Toimipisteen A kokoomajätevedelle ovat olleet 700 ja 1900 mg/L väliltä vuonna 2017 ja samana vuonna Toimipisteen B kokoomajätevedelle 150 ja 980 mg/L väliltä. Tässä työssä kiintoainepitoisuuksiksi saatiin Toimipisteen A käsittelemättömälle kokoomajätevedelle keskiarvoltaan 2036 mg/L, joka on vain hieman suurempi kuin tutkimuslaboratorion määrittämä suurin kiintoainepitoisuus vuonna 2017, ja Toimipisteen B jätevedelle kummassakin rinnakkaisessa mittauksessa 152 mg/L.

6.2 Amicon-laitteistolla tehdyt suodatuskokeet

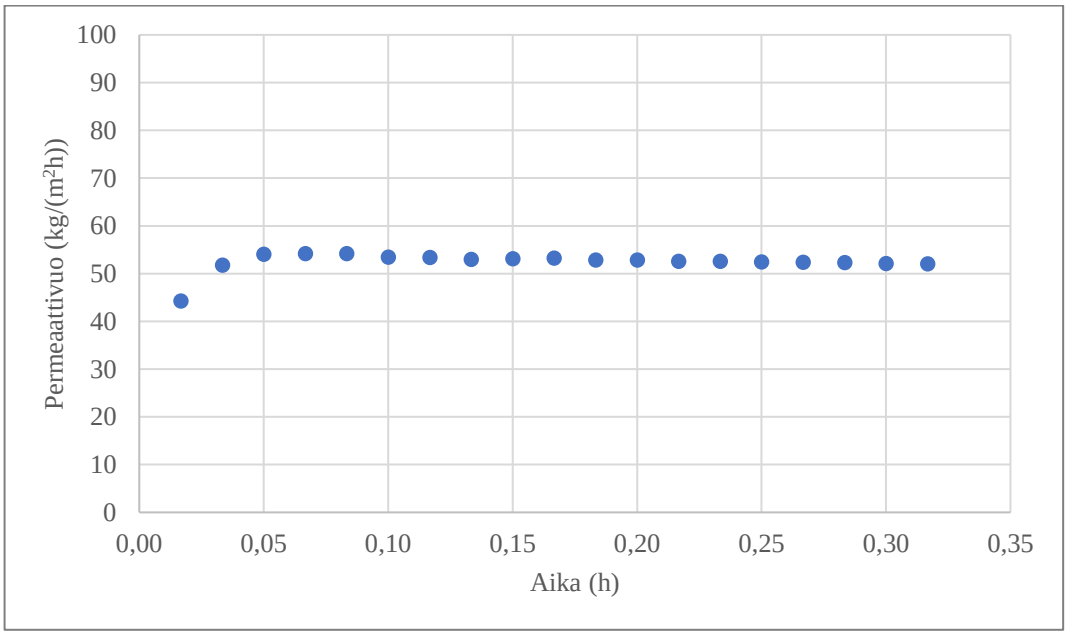
Jokainen tutkittavana ollut jätevesityyppi suodatettiin Amicon-suodatuslaitteistolla (Kuva 9, kappale 5.2) ensin ultrasuodatuskalvon läpi kahdessa eri erässä, minkä jälkeen ultrasuodatuksista kerätyt permeaatit (Taulukoissa 19-28 nimillä Permeaatti 1, 2, 5 ja 6) analysoitiin tiettyjen laatuparametrien osalta ja analyysien jälkeen ne yhdistettiin suuremman syöttömäärän mahdollistamiseksi nanosuodatuskokeita varten. Ensimmäisen nanosuodatuskokeen syöttönä käytettiin siis ultrasuodatuksista kerättyjen permeaattien yhteismäärää. Ensimmäisestä nanosuodatuskokeesta kerätty permeaatti (Taulukoissa 19-28 nimillä Permeaatti 3 ja 7) suodatettiin vielä uudestaan nanosuodatuskalvon läpi, jotta saataisiin selville, miten paljon saman kalvotyypin käyttö toiseen kertaan parantaa jäteveden laatua. Toimipisteen A jätevesien suodatustietojen perusteella muodostetut permeaattivoiden kuvaajat ovat nähtävissä kuvissa 14-19 ja vastaavasti Toimipisteen B jäteveden suodatustietojen mukaan muodostetut kuvaajat kuvissa 20-22. Vaikka kaikille ultrasuodatuskokeille tehtiin rinnakkaiset suodatuskokeet permeaatin määrän lisäämiseksi analyysejä ja jatkosuodatuksia varten, vain toisesta kokeesta on esitetty vuoarvot alla.



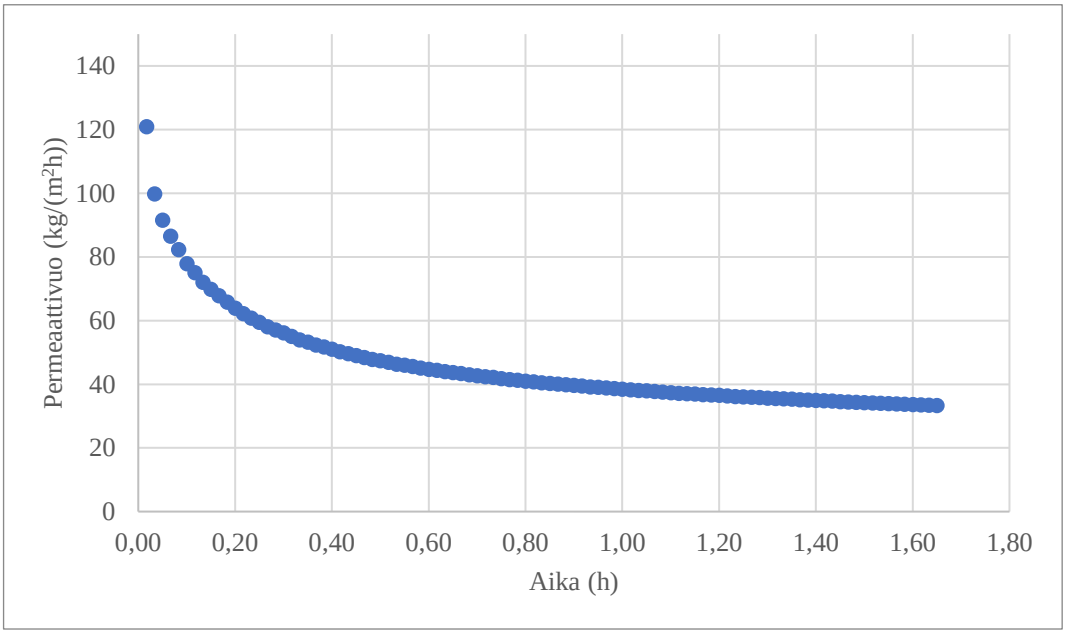
Kuva 14. Toimipisteen A prosessijäteveden ultrasuodatuksen permeaattivuo ajan funktiona. Suodatuskalvo: RC70PP; syöttöliuoksen massa: 250,0 g; permeaatin massa: 200,3 g; saanto: 80 %; suodatuspaine: 2 bar; suodatuslämpötila: 21,7 °C; sekoittimen nopeus: 250 rpm.



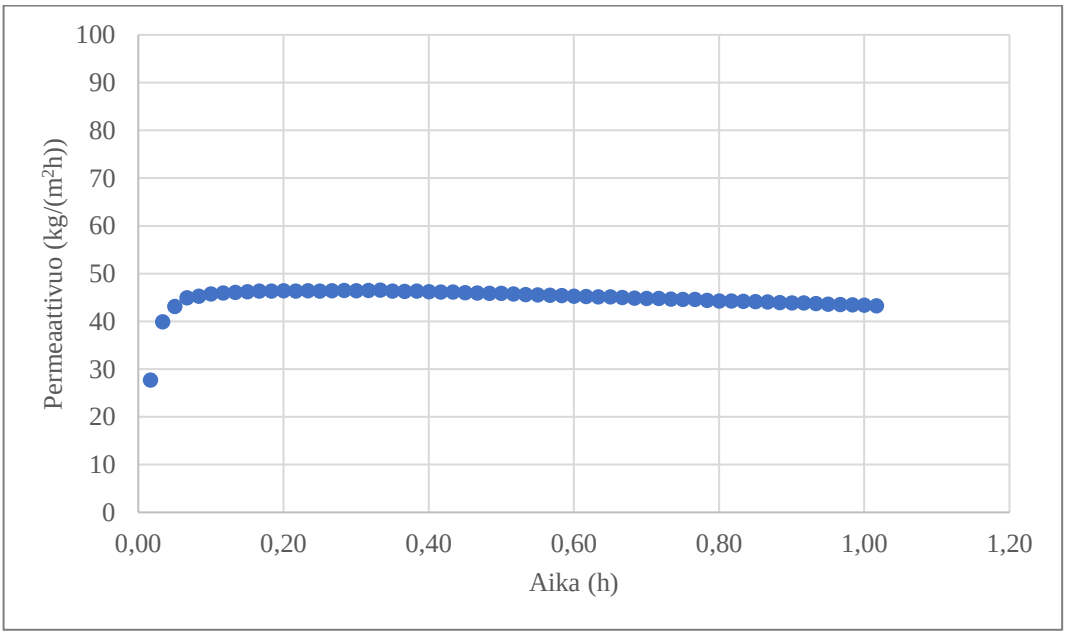
Kuva 15. Toimipisteen A prosessijäteveden ensimmäisen nanosuodatuksen permeaattivuo ajan funktiona. Suodatuskalvo: NF270; syöttöliuoksen massa: 200,0 g; permeaatin massa: 160,6 g; saanto: 80 %; suodatuspaine: 4 bar; suodatuslämpötila: 21,9 °C; sekoittimen nopeus: 250 rpm.



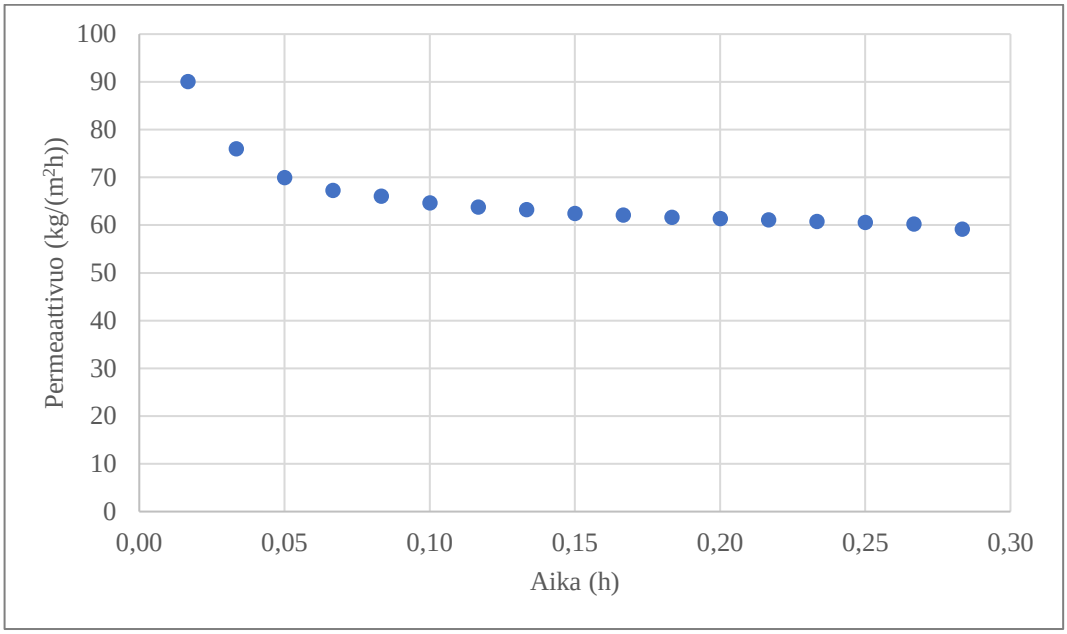
Kuva 16. Toimipisteen A prosessijäteveden toisen nanosuodatuksen permeaattivuo ajan funktiona. Suodatuskalvo: NF270; syöttöliuoksen massa: 75,1 g; permeaatin massa: 60,8 g; saanto: 81 %; suodatuspaine: 4 bar; suodatuslämpötila: 24,2 °C; sekoittimen nopeus: 250 rpm.



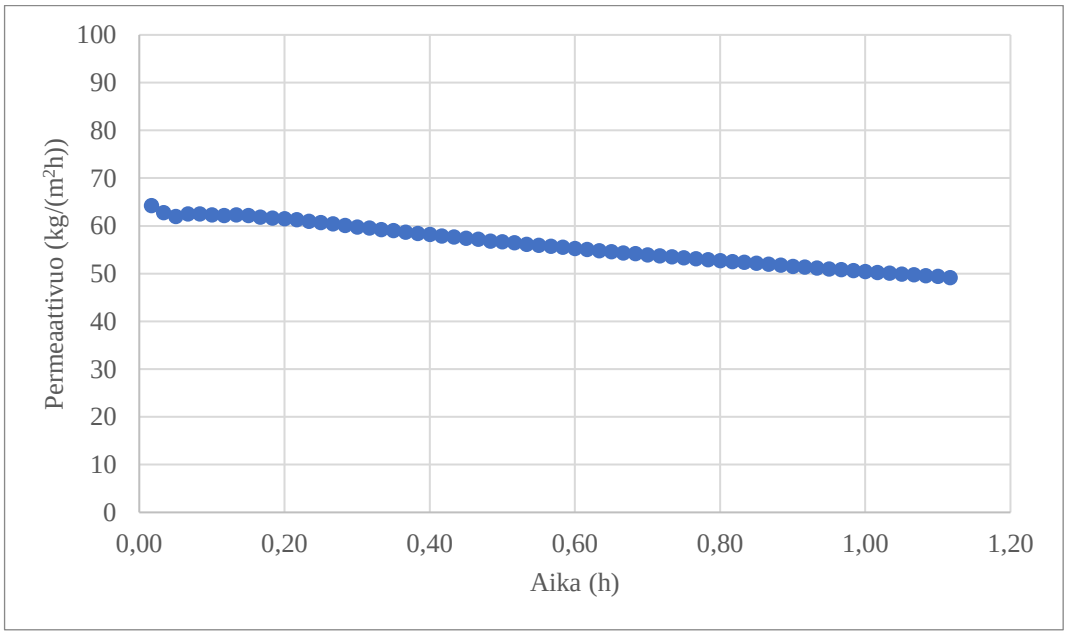
Kuva 17. Toimipisteen A kokoomajäteveden ultrasuodatuksen permeaattivuo ajan funktiona. Suodatuskalvo: RC70PP; syöttöliuoksen massa: 250,1 g; permeaatin massa: 200,5 g; saanto: 80 %; suodatuspaine: 2 bar; suodatuslämpötila: 19,5 °C; sekoittimen nopeus: 250 rpm.



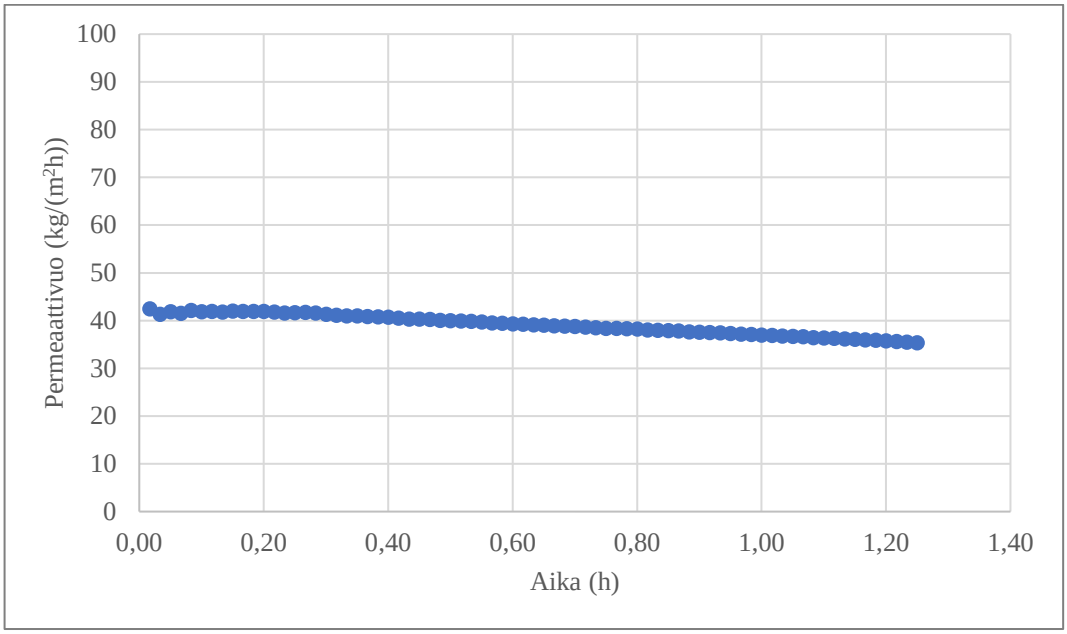
Kuva 18. Toimipisteen A kokoomajäteveden ensimmäisen nanosuodatuksen permeaattivuo ajan funktiona. Suodatuskalvo: NF270; syöttöliuoksen massa: 200,0 g; permeaatin massa: 161,1 g; saanto: 81 %; suodatuspaine: 4 bar; suodatuslämpötila: 22,1 °C; sekoittimen nopeus: 250 rpm.



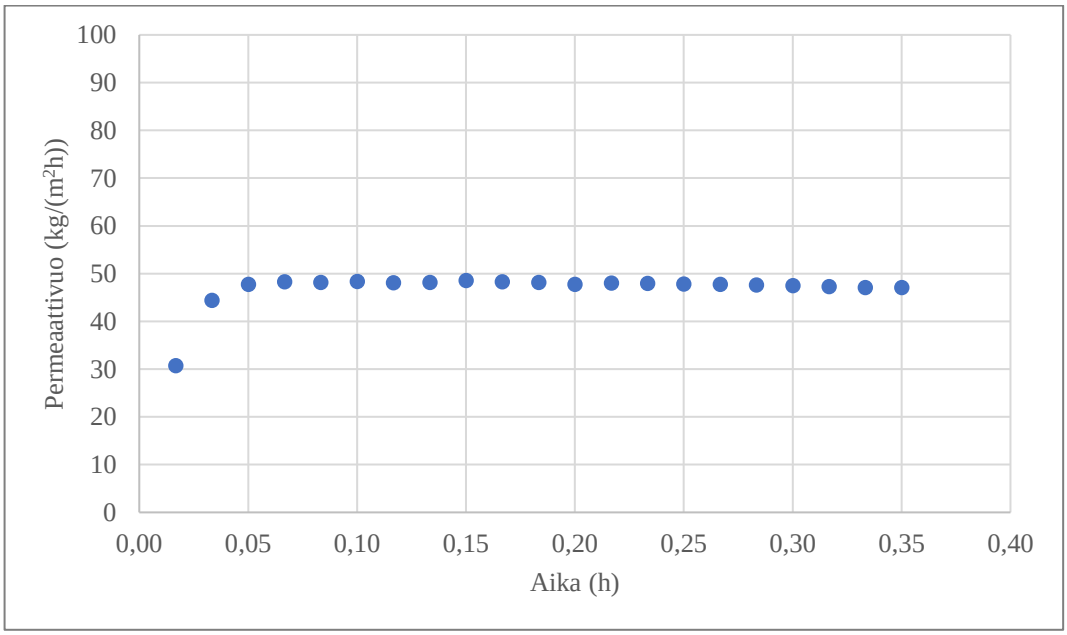
Kuva 19. Toimipisteen A kokoomajäteveden toisen nanosuodatuksen permeaattivuo ajan funktiona. Suodatuskalvo: NF270; syöttöliuoksen massa: 75,1 g; permeaatin massa: 60,9 g; saanto: 81 %; suodatuspaine: 4 bar; suodatuslämpötila: 27,6 °C; sekoittimen nopeus: 250 rpm.



Kuva 20. Toimipisteen B kokoomajäteveden ultrasuodatuksen permeaattivuo ajan funktiona. Suodatuskalvo: RC70PP; syöttöliuoksen massa: 250,1 g; permeaatin massa: 200,5 g; saanto: 80 %; suodatuspaine: 2 bar; suodatuslämpötila: 23,4 °C; sekoittimen nopeus: 250 rpm.



Kuva 21. Toimipisteen B kokoomajäteveden ensimmäisen nanosuodatuksen permeaattivuo ajan funktiona. Suodatuskalvo: NF270; syöttöliuoksen massa: 200,0 g; permeaatin massa: 160,6 g; saanto: 80 %; suodatuspaine: 4 bar; suodatuslämpötila: 20,6 °C; sekoittimen nopeus: 250 rpm.



Kuva 22. Toimipisteen B kokoomajäteveden toisen nanosuodatuksen permeaattivuo ajan funktiona. Suodatuskalvo: NF270; syöttöliuoksen massa: 75,1 g; permeaatin massa: 60,7 g; saanto: 81 %; suodatuspaine: 4 bar; suodatuslämpötila: 25,0 °C; sekoittimen nopeus: 250 rpm.

Jokaisen ultrasuodatuskokeen kohdalla mitattu puhdasvesivuo oli suodatuksen jälkeen joko sama tai suurempi kuin suodatusta ennen, mikä kertoo siitä, että membraanit eivät likaantuneet. Varsinaisten suodatusten perusteella muodostetuissa kuvaajissa (esimerkiksi kuvat 14 ja 17) permeaattivoiden merkittävä pieneneminen suodatusajan kuluessa johtuu siis konsentraatiopolarisaatiosta (Kappale 4.2.1). Toimipisteen A prosessijäteveden ensimmäisen nanosuodatuskokeen jälkeen mitattu puhdasvesivuo oli keskiarvoltaan noin 19 % pienempi kuin suodatusta ennen mitattu puhdasvesivuo. Tämä tarkoittaa sitä, että membraani likaantui hieman suodatuksen aikana. Sen sijaan toisen nanosuodatuskokeen puhdasvesivuot ennen ja jälkeen suodatuksen olivat samat.

Toimipisteen A kokoomajäteveden ensimmäisen nanosuodatuskokeen jälkeen mitattu puhdasvesivuo pieneni keskiarvoltaan noin 5 % aiempaan mittaukseen nähden, kun taas toisen nanosuodatuksen jälkeen mitattu vesivuo pieneni keskiarvoltaan noin 13 %. Toimipisteen B kokoomajäteveden nanosuodatuskokeiden jälkeinen puhdasvesivuo puolestaan pieneni ensimmäisen ja toisen nanosuodatuksen kohdalla keskiarvoltaan vain noin 4 ja 3 % puhtaiden membraanien vesivoihin nähden. Myös nanosuodatusten perusteella muodostetuista kuvaajista nähdään, että voiden arvot laskevat vähemmän Toimipisteen B jäteveden suodatuskokeissa kuin Toimipisteen A kokoomajäteveden suodatuskokeissa paineen pysyessä vakiona.

Taulukoissa 19-28 on esitetty Amicon-laitteistolla suodatettujen jätevesien analyysitulokset. Jätevesistä analysoitiin pH, johtokyky, TOC, typpipitoisuus, fosforipitoisuus, kuiva-aine ja hehkutusjäännös. Membraanit pidättävät kaikki esikäsittelystä jäljelle jääneet hienojakoiset kiitoaineet, minkä vuoksi permeaateista ei määritetty kiintoainepitoisuutta. Kuten taulukoista 19 ja 20 nähdään, molempien toimipisteiden jätevedet ovat happamia ($pH < 7$). Kummankin toimipisteen tulisi siis kiinnittää tarkempaa huomiota jätevesien neutralisointiin ennen niiden päästämistä viemäriverkostoon kappaleessa 3.1 esille tuotujen tekijöiden vuoksi. Lisäksi Toimipisteelle B laadittu ympäristölupa velvoittaa tuotantolaitoksen seuraamaan jätevesien pH-tasoa ja säätämään sen 6-8,5 välille (tavoitetaso 7-8).

Taulukoiden 19 ja 20 (sähkönjohtokyky) sekä 21 ja 22 (TOC, COD) perusteella voidaan todeta, että kalvosuodatus toimii parhaiten Toimipisteen B jätevedelle. Ultrasuodatus ei poista merkittävästi jätevesien orgaanista kuormaa (Taulukot 21 ja 22), vaan se toimii

lähinnä jätevesien esikäsittelynä nanosuodatusta varten. Toimipisteen A jätevesien toisten nanosuodatuskokeiden (Permeaatit 4 ja 8) TOC-arvot ovat ensimmäisten nanosuodatuskokeiden TOC-arvoja suurempia (Taulukko 21). Tarkkaa syytä tähän ei saatu selville. Nanosuodatuksella onnistuttiin kuitenkin poistamaan Toimipisteen A prosessijäteveden orgaanisesta hiilipitoisuudesta noin 48 % ja kokoomajäteveden orgaanisesta hiilipitoisuudesta noin 59 % (kummankin jätevesityypin ensimmäinen nanosuodatusvaihe). Toimipisteen B kokoomajäteveden TOC pieneni ensimmäisen nanosuodatuskokeen jälkeen noin 66 % ja toisen nanosuodatuskokeen jälkeen noin 80 % alkuperäiseen TOC-arvoon nähden (Taulukko 22).

Taulukko 19. Laskeutettujen, ultrasuodatettujen (kalvo: RC70PP) ja nanosuodatettujen (kalvo: NF270) Toimipisteen A jätevesien pH- ja johtokykymittausten tulokset. Mittauslämpötila: 23,5 °C.

Toimipiste A

Prosessijätevesi	pH (-)	γ (mS/m)
Laskeutettu 24h	4,1	88
Permeaatti 1 (RC70PP)	4,1	87
Permeaatti 2 (RC70PP)	4,2	89
Permeaatti 3 (NF270)	4,1	62
Permeaatti 4 (2xNF270)	4,1	55
Kokoomajätevesi	pH (-)	γ (mS/m)
Laskeutettu 24h	4,8	74
Permeaatti 5 (RC70PP)	4,8	72
Permeaatti 6 (RC70PP)	4,9	72
Permeaatti 7 (NF270)	5,3	48
Permeaatti 8 (2xNF270)	5,3	40

Taulukko 20. Käsittelemättömän, ultrasuodatetun (kalvo: RC70PP) ja nanosuodatetun (kalvo: NF270) Toimipisteen B jäteveden pH- ja johtokykymittausten tulokset. Mittauslämpötila: 23,5 °C.

Toimipiste B

Kokoomajätevesi	pH (-)	γ (mS/m)
Käsittelemätön	5,4	44
Permeaatti 1 (RC70PP)	6,3	44
Permeaatti 2 (RC70PP)	6,1	43
Permeaatti 3 (NF270)	6,5	25
Permeaatti 4 (2xNF270)	6,3	15

Taulukko 21. Laskeutettujen, ultrasuodatettujen (kalvo: RC70PP) ja nanosuodatettujen (kalvo: NF270) Toimipisteen A jätevesien TOC-tulokset sekä niiden perusteella lasketut COD-arvot [30].

Toimipiste A

Prosessijätevesi	TOC (mg/L)	TIC (mg/L)	TC (mg/L)	Laskettu COD (mg/L)
Laskeutettu 24h	1251	4	1255	3802
Permeaatti 1 (RC70PP)	982	4	986	2942
Permeaatti 2 (RC70PP)	982	4	987	2945
Permeaatti 3 (NF270)	649	3	651	1947
Permeaatti 4 (2xNF270)	851	4	855	2552
Kokoomajätevesi	TOC (mg/L)	TIC (mg/L)	TC (mg/L)	Laskettu COD (mg/L)
Laskeutettu 24h	425	4	428	1323
Permeaatti 5 (RC70PP)	414	4	419	1247
Permeaatti 6 (RC70PP)	430	4	434	1293
Permeaatti 7 (NF270)	174	2	177	529
Permeaatti 8 (2xNF270)	209	3	212	631

Taulukko 22. Käsittelemättömän, ultrasuodatetun (kalvo: RC70PP) ja nanosuodatetun (kalvo: NF270) Toimipisteen B jäteveden TOC-tulokset sekä niiden perusteella lasketut COD-arvot [30].

Toimipiste B

Kokoomajätevesi	TOC (mg/L)	TIC (mg/L)	TC (mg/L)	Laskettu COD (mg/L)
Käsittelemätön	1554	42	1596	4712
Permeaatti 1 (RC70PP)	1516	23	1540	4541
Permeaatti 2 (RC70PP)	1567	23	1591	4693
Permeaatti 3 (NF270)	531	15	545	1593
Permeaatti 4 (2xNF270)	306	6	312	922

Laskeutettujen/käsittelemättömien sekä ultra- ja nanosuodatettujen Toimipisteiden A ja B jätevesien typpipitoisuus-, fosforipitoisuus-, kuiva-aine- ja hehkutusjäännöstulokset on esitetty taulukoissa 23-28. Kuten taulukosta 23 nähdään, ensimmäinen nanosuodatus poisti Toimipisteen A prosessijäteveden typpipitoisuudesta noin 90 % ja toisen nanosuodatuksen jälkeen typpipitoisuudesta oli poistunut noin 92 %. Kokoomajäteveden typpipitoisuus puolestaan laski noin 67 % ensimmäisen nanosuodatuksen jälkeen ja noin 74 % toisen nanosuodatuksen jälkeen. Fosforipitoisuuden arvot laskivat Toimipisteen A prosessijätevedellä 85 ja 96 % sekä kokoomajätevedellä 96 ja 100 % (Taulukko 25).

Toimipisteen B kokoomajäteveden typpi- ja fosforikuormitus ovat huomattavasti Toimipisteen A kokoomajätevettä pienempiä. Toimipisteen B kokoomajäteveden typpipitoisuus laski ensimmäisen nanosuodatusvaiheen jälkeen noin 61 % ja toisen nanosuodatusvaiheen jälkeen noin 76 % sekä fosforipitoisuus väheni 50 ja 75 % (Taulukot 24 ja 26). Kuiva-aine- ja hehkutusjäännösarvojen perusteella voidaan todeta se, että liuenneita yhdisteitä on eniten Toimipisteen B kokoomajätevedessä, mikä nostaa myös tuotantolaitoksen BOD- ja COD-kuormaa. Suurin hyöty nanosuodatuksella saavutettiin Toimipisteen B kokoomajäteveden laadulle. Ensimmäinen nanosuodatus poisti kyseisen tuotantolaitoksen jäteveden kuiva-ainepitoisuudesta noin 77 % ja toisen nanosuodatuksen jälkeen kuiva-ainepitoisuudesta oli poistunut jopa noin 90 % (Taulukko 28).

Taulukko 23. Laskeutettujen, ultrasuodatettujen (kalvo: RC70PP) ja nanosuodatettujen (kalvo: NF270) Toimipisteen A jätevesien typpipitoisuustulokset.

Toimipiste A

Prossessijätevesi	TN (mg/L)
Laskeutettu 24h	99
Permeaatti 1 (RC70PP)	55
Permeaatti 2 (RC70PP)	57
Permeaatti 3 (NF270)	10
Permeaatti 4 (2xNF270)	8
Kokoomajätevesi	TN (mg/L)
Laskeutettu 24h	42
Permeaatti 5 (RC70PP)	39
Permeaatti 6 (RC70PP)	39
Permeaatti 7 (NF270)	14
Permeaatti 8 (2xNF270)	11

Taulukko 24. Käsittelemättömän, ultrasuodatetun (kalvo: RC70PP) ja nanosuodatetun (kalvo: NF270) Toimipisteen B jäteveden typpipitoisuustulokset.

Toimipiste B

Kokoomajätevesi	TN (mg/L)
Käsittelemätön	12
Permeaatti 1 (RC70PP)	10
Permeaatti 2 (RC70PP)	10
Permeaatti 3 (NF270)	5
Permeaatti 4 (2xNF270)	3

Taulukko 25. Laskeutettujen, ultrasuodatettujen (kalvo: RC70PP) ja nanosuodatettujen (kalvo: NF270) Toimipisteen A jätevesien fosforipitoisuustulokset.

Toimipiste A

Prossessijätevesi	TP (mg/L)
Laskeutettu 24h	20,0
Permeaatti 1 (RC70PP)	19,0
Permeaatti 2 (RC70PP)	20,0
Permeaatti 3 (NF270)	3,0
Permeaatti 4 (2xNF270)	0,8
Kokoomajätevesi	TP (mg/L)
Laskeutettu 24h	7,5
Permeaatti 5 (RC70PP)	8,0
Permeaatti 6 (RC70PP)	8,0
Permeaatti 7 (NF270)	0,3
Permeaatti 8 (2xNF270)	0,0

Taulukko 26. Käsittelemättömän, ultrasuodatetun (kalvo: RC70PP) ja nanosuodatetun (kalvo: NF270) Toimipisteen B jäteveden fosforipitoisuustulokset.

Toimipiste B

Kokoomajätevesi	TP (mg/L)
Käsittelemätön	0,8
Permeaatti 1 (RC70PP)	0,8
Permeaatti 2 (RC70PP)	0,4
Permeaatti 3 (NF270)	0,4
Permeaatti 4 (2xNF270)	0,2

Taulukko 27. Laskeutettujen, ultrasuodatettujen (kalvo: RC70PP) sekä nanosuodatettujen (kalvo: NF270) Toimipisteen A jätevesien kuiva-aine- ja hehkutusjäännöstulokset.

Toimipiste A

Prosessijätevesi	Kuiva-aine (mg/L)	Hehkutusjäännös (mg/L)
Laskeutettu 24h (1)	2384	464
Laskeutettu 24h (2)	2384	452
Permeaatti 1 (RC70PP)	1360	424
Permeaatti 2 (RC70PP)	1392	420
Permeaatti 3 (NF270)	556	332
Permeaatti 4 (2xNF270)	488	292
Kokoomajätevesi	Kuiva-aine (mg/L)	Hehkutusjäännös (mg/L)
Laskeutettu 24h (1)	916	380
Laskeutettu 24h (2)	944	344
Permeaatti 5 (RC70PP)	776	360
Permeaatti 6 (RC70PP)	776	352
Permeaatti 7 (NF270)	420	248
Permeaatti 8 (2xNF270)	412	208

(1) ja (2): rinnakkaismääritykset

Taulukko 28. Käsittelemättömän, ultrasuodatetun (kalvo: RC70PP) sekä nanosuodatetun (kalvo: NF270) Toimipisteen B jäteveden kuiva-aine- ja hehkutusjäännöstulokset.

Toimipiste B

Kokoomajätevesi	Kuiva-aine (mg/L)	Hehkutusjäännös (mg/L)
Käsittelemätön (1)	3316	260
Käsittelemätön (2)	3192	252
Permeaatti 1 (RC70PP)	3082	230
Permeaatti 2 (RC70PP)	3120	228
Permeaatti 3 (NF270)	764	140
Permeaatti 4 (2xNF270)	312	88

(1) ja (2): rinnakkaismääritykset

6.3 CR250- ja DSS-laitteistoilla tehdyt suodatuskokeet

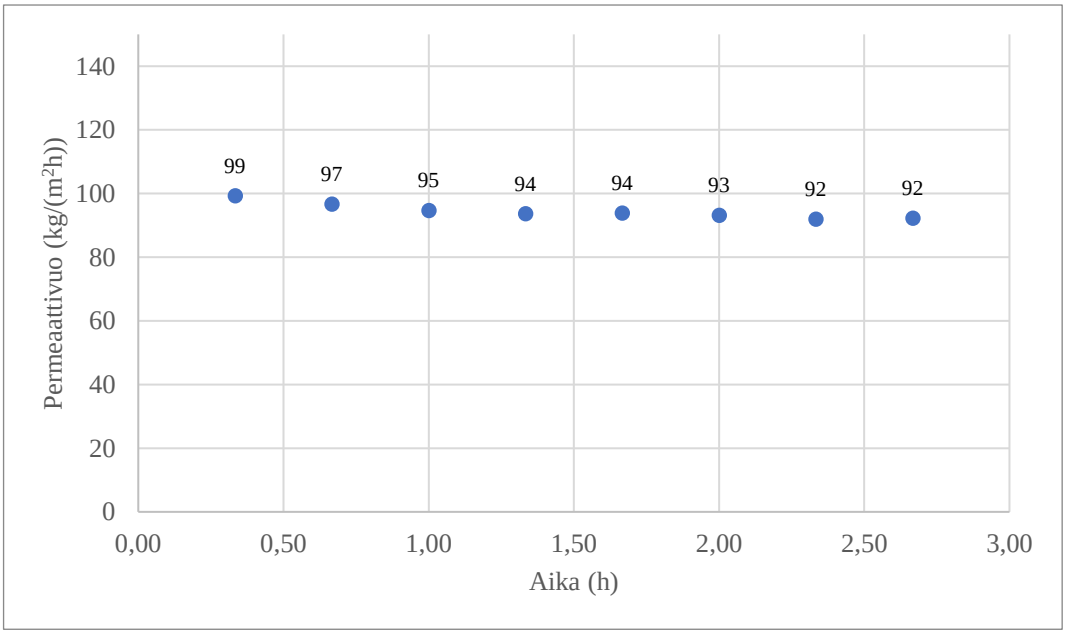
Kaikista kolmesta tutkittavana olleesta jätevesityypistä Toimipisteiden A ja B kokoomajätevedet valittiin CR250- ja DSS-laitteistoilla (Kuvat 10 ja 11, kappale 5.2) toteutettaviin suodatuksiin. Tutkimuksen alussa pakastetut jätevedet sulatettiin (kumpaakin jätevettä oli käsiteltäväksi noin 20-30 L) ja seulottiin ennen suodatusten aloitusta. Toimipisteen A kokoomajätevesi seulottiin ensin 2,80 mm:n silmäkoon seulalla ja sen jälkeen 0,28 mm:n silmäkoon seulalla. Seulojen pidättämät kiintoaineet (muovinpalat kerättiin pois erikseen, joten ne eivät näy kuvissa) ovat nähtävissä kuvissa 23 ja 24. Toimipisteen B kokoomajätevesi seulottiin vain 0,28 mm:n seulalla, joka olisi yksinään riittänyt myös Toimipisteen A jäteveden seulomiseksi. Toimipisteen B kiintoaine koostui pelkästä hiekasta (Kuva 25). Toisessa tutkimuksen kohteena olleelle elintarviketeollisuusyritykselle tehdyssä opinnäytetyössä (2018) on käyty tarkemmin läpi seulontaa (siivilöintiä) käsittelymenetelmänä sekä esitelty yleisimpiä seulatyyppejä niiden silmäkokoon perustuen.

Kuva 23. Toimipisteen A kokoomajätevedelle tehty seulonta 2,80 mm:n silmäkoon seulalla.

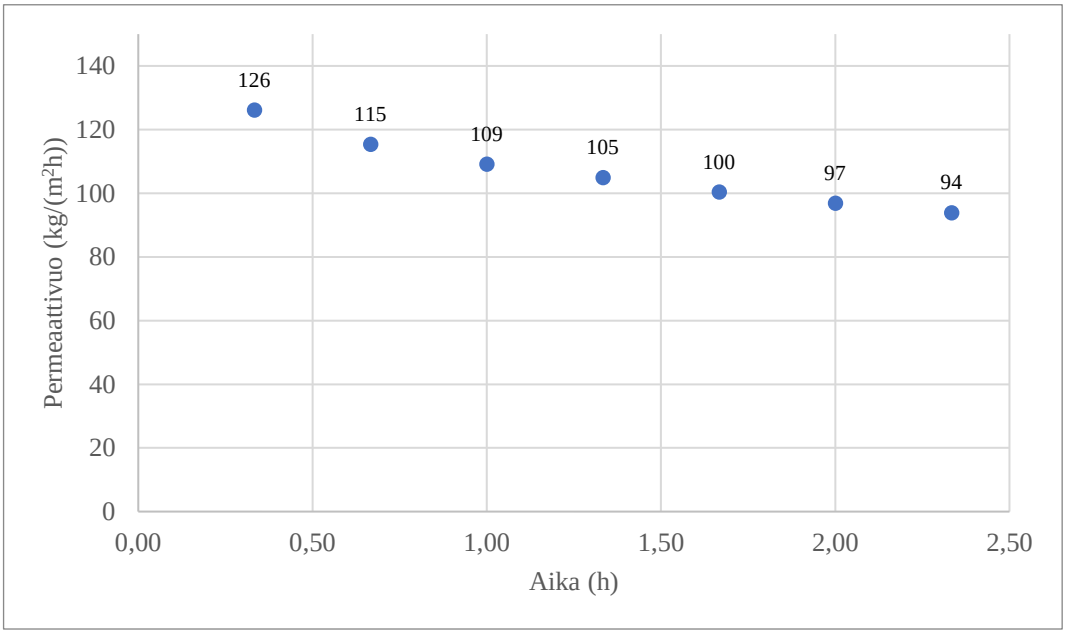
Kuva 24. Toimipisteen A kokoomajätevedelle tehty seulonta 0,28 mm:n silmäkoon seulalla.

Kuva 25. Toimipisteen B kokoomajätevedelle tehty seulonta 0,28 mm:n silmäkoon seulalla.

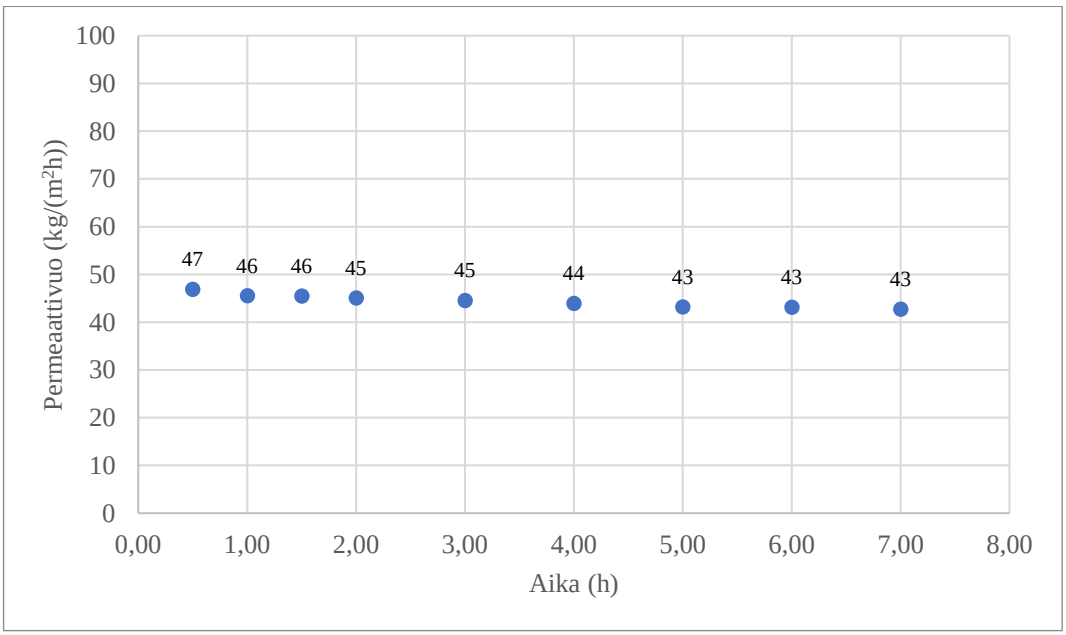
Seulotut jätevedet suodatettiin ensin ultrasuodatuskalvoilla (RC70PP) CR250-suodatuslaitteistolla jätevesien esikäsittelemiseksi käänteisosmoosikokeita varten. Ultrasuodatuksista kerätyt permeaatit suodatettiin edelleen käänteisosmoosikalvoilla (SW30) DSS-suodatuslaitteistolla. Ultrasuodatuksista saatujen tietojen perusteella muodostetut permeaattivoiden kuvaajat on esitetty kuvissa 26 ja 27, sekä käänteisosmoosikokeista muodostetut kuvaajat on esitetty kuvissa 28 ja 29. CR250-laitteistolla tehdyissä suodatuksissa pyrittiin pitämään vakiopaine (2,3-2,5 bar), kun taas DSS-laitteistolla toteutetuissa suodatuksissa painetta säädettiin tarvittaessa niin, että jäteveden virtaus membraanien läpi pysyisi mahdollisimman tasaisena. Toimipisteen A kohdalla puhdasvesivuo oli ultrasuodatuksen jälkeen keskiarvoltaan noin 0,5 % pienempi kuin ennen suodatusta ja käänteisosmoosin jälkeen keskiarvoltaan noin 21 % alkuperäistä pienempi. Toimipisteen B kohdalla taas puhdasvesivoiden arvot pienenivät keskiarvoltaan noin 12 % ja 9 %.



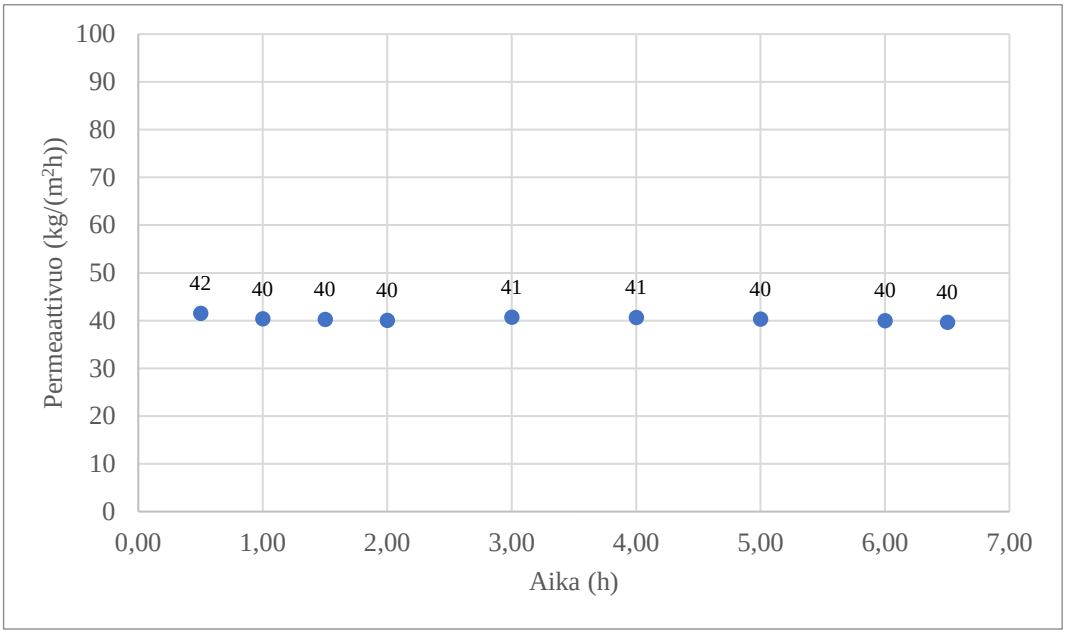
Kuva 26. Toimipisteen A kokoomajäteveden ultrasuodatuksen permeaattivuo ajan funktiona. Suodatuskalvo: RC70PP; syöttöliuoksen massa: 26,9 kg; permeaatin massa: 24,2 kg; saanto: 90 %; suodatuspaine: 2,3-2,5 bar; suodatuslämpötila: 25,3-28,7 °C; sekoittimen nopeus: 9 Hz (540 rpm); suodatuksen kokonaiskesto: 2,93 h.



Kuva 27. Toimipisteen B kokoomajäteveden ultrasuodatuksen permeaattivuo ajan funktiona. Suodatuskalvo: RC70PP; syöttöliuoksen massa: 23,2 kg; permeaatin massa: 20,3 kg; saanto: 87 %; suodatuspaine: 2,3-2,5 bar; suodatuslämpötila: 25,6-30,4 °C; sekoittimen nopeus: 9 Hz (540 rpm); suodatuksen kokonaiskesto: 2,42 h.



Kuva 28. Toimipisteen A kokoomajäteveden käänteisosmoosikokeen permeaattivuo ajan funktiona. Suodatuskalvo: SW30; syöttöliuoksen massa: 25,3 kg; permeaatin massa: 22,0 kg; saanto: 87 %; suodatuspaine: 25,0-25,5 bar (0-5 h), 27,5 bar (6-7 h); suodatuslämpötila: 21,5-32,3 °C; suodatuksen kokonaiskesto: 7,20 h.



Kuva 29. Toimipisteen B kokoomajäteveden käänteisosmoosikokeen permeaattivuo ajan funktiona. Suodatuskalvo: SW30; syöttöliuoksen massa: 21,3 kg; permeaatin massa: 18,6 kg; saanto: 87 %; suodatuspaine: 25,2-25,5 bar (0-2 h), 27,5 bar (3-5 h), 29,5 bar (6-6,5 h); suodatuslämpötila: 23,3-27,5 °C; suodatuksen kokonaiskesto: 6,53 h.

Ultrasuodatus- ja käänteisosmoosimembraanit pestiin kummankin toimipisteen jätevesien suodatusten jälkeen, sillä Toimipisteen B suodatuksiin käytettiin samoja kalvoja kuin Toimipisteen A suodatuksissa. Ultrasuodatuskalvojen pesuun käytettiin 0,3 %:sta ja käänteisosmoosikalvojen pesuun 0,1 %:sta Ecolabin P3-ultrasil 110 -pesuainetta. Membraanit pestiin kierrättämällä 40 °C:sta pesuliuosta laitteistossa 15 min ajan (CR250-laitteistossa paineena käytettiin 1 bar:ia ja DSS-laitteistossa 10 bar:ia), minkä jälkeen pesuaineliuoksen annettiin vaikuttaa systeemissä vielä ylimääräiset 15 min. Pesujen jälkeen laitteisto ja membraanit huuhdeltiin huolellisesti vesijohtovedellä. Kaikkien muiden suodatusten paitsi Toimipisteen A kokoomajäteveden ultrasuodatuksen kohdalla kalvoissa tapahtui likaantumista. Toimipisteen B kokoomajäteveden ultrasuodatuksen ja laitteiston pesun jälkeen puhdasvesivuo oli noin 5 % alkuperäistä vesivuota pienempi. Toimipisteen A kokoomajäteveden käänteisosmoosikokeen ja laitteiston pesun jälkeen puhdasvesivuo oli noin 17 % alkuperäistä vesivuota pienempi, sekä vastaava arvo Toimipisteelle B oli noin 5 %. Membraanien peseytyvyydestä ei kuitenkaan voida tehdä tarkempia johtopäätöksiä, sillä kalvojen pesuprosessia ei optimoitu tutkimuksessa.

Tutkituista jätevesistä otettiin näytteitä suodatusten eri vaiheissa. Näytteitä kerättiin syötöstä (seulottu jätevesi) sekä permeaatista suodatusten alussa (Taulukoissa 29-36 nimellä Permeaatti alku), puolivälissä (50 % suodatettu, taulukoissa 29-36 nimellä Permeaatti 50 %), loppuvaiheilla (80 % suodatettu, taulukoissa 29-36 nimellä Permeaatti 80 %) ja lopussa (kokonaispermeaattimäärä, taulukoissa 29-40 nimellä Permeaatti loppu). Näytteistä tutkittiin sähkönjohtokyky, TOC, typpipitoisuus, kuiva-aine ja hehkutusjäännös. Tulokset tehdyistä analyyseistä on esitetty taulukoissa 29-40. Toimipisteen A kokoomajäteveden orgaanisesta hiilipitoisuudesta käänteisosmoosi poisti noin 79 % esikäsiteltyyn (seulottuun) jäteveteen nähden (Taulukot 33 ja 34). Toimipisteen B kokoomajäteveden orgaaninen hiilipitoisuus sen sijaan pieneni noin 89 % (Taulukot 35 ja 36). Typpipitoisuus laski Toimipisteen A kohdalla noin 82 % ja Toimipisteen B kohdalla noin 84 % alkuperäisiin pitoisuuksiin nähden (Taulukot 37 ja 38), sekä molempien tuotantolaitosten jätevesien kuiva-aineesta jäi jäljelle käänteisosmoosin jälkeen vain reilut 10 % (Taulukot 39 ja 40).

Taulukko 29. Seulotun ja ultrasuodatetun (kalvo: RC70PP) Toimipisteen A kokoomajäteveden johtokykymittausten tulokset. Mittauslämpötila: 23,5 °C.

Toimipiste A

Kokoomajätevesi	γ (mS/m)
Seulottu*	77
Permeaatti alku (RC70PP)	75
Permeaatti 50% (RC70PP)	76
Permeaatti 80% (RC70PP)	76
Permeaatti loppu (RC70PP)	76

*Suurimmat kiintoaineet poistettu seulomalla

Taulukko 30. Ultrasuodatetun (kalvo: RC70PP) ja käänteisosmoosikäsitellyn (kalvo: SW30) Toimipisteen A kokoomajäteveden johtokykymittausten tulokset. Mittauslämpötila: 23,5 °C.

Toimipiste A

Kokoomajätevesi	γ (mS/m)
Suodatettu (RC70PP)	73
Permeaatti alku (SW30)	10
Permeaatti 50% (SW30)	12
Permeaatti 80% (SW30)	16
Permeaatti loppu (SW30)	18

Taulukko 31. Seulotun ja ultrasuodatetun (kalvo: RC70PP) Toimipisteen B kokoomajäteveden johtokykymittausten tulokset. Mittauslämpötila: 23,5 °C.

Toimipiste B

Kokoomajätevesi	γ (mS/m)
Seulottu*	44
Permeaatti alku (RC70PP)	43
Permeaatti 50% (RC70PP)	43
Permeaatti 80% (RC70PP)	43
Permeaatti loppu (RC70PP)	44

*Suurimmat kiintoaineet poistettu seulomalla

Taulukko 32. Ultrasuodatetun (kalvo: RC70PP) ja käänteisosmoosikäsitellyn (kalvo: SW30) Toimipisteen A kokoomajäteveden johtokykymittausten tulokset. Mittauslämpötila: 23,5 °C.

Toimipiste B

Kokoomajätevesi	γ (mS/m)
Suodatettu (RC70PP)	42
Permeaatti alku (SW30)	4
Permeaatti 50% (SW30)	5
Permeaatti 80% (SW30)	7
Permeaatti loppu (SW30)	8

Taulukko 33. Seulotun ja ultrasuodatetun (kalvo: RC70PP) Toimipisteen A kokoomajäteveden TOC-tulokset sekä niiden perusteella lasketut COD-arvot [30].

Toimipiste A

Kokoomajätevesi	TOC (mg/L)	TIC (mg/L)	TC (mg/L)	Laskettu COD (mg/L)
Seulottu	614	9	624	1892
Permeaatti alku (RC70PP)	691	6	697	2074
Permeaatti 50% (RC70PP)	640	8	648	1921
Permeaatti 80% (RC70PP)	653	4	658	1960
Permeaatti loppu (RC70PP)	661	9	670	1984

Taulukko 34. Ultrasuodatetun (kalvo: RC70PP) ja käänteisosmoosikäsitellyn (kalvo: SW30) Toimipisteen A kokoomajäteveden TOC-tulokset sekä niiden perusteella lasketut COD-arvot [30].

Toimipiste A

Kokoomajätevesi	TOC (mg/L)	TIC (mg/L)	TC (mg/L)	Laskettu COD (mg/L)
Suodatettu (RC70PP)	500	5	505	1501
Permeaatti alku (SW30)	74	2	76	230
Permeaatti 50% (SW30)	85	2	87	262
Permeaatti 80% (SW30)	117	2	119	356
Permeaatti loppu (SW30)	128	2	130	391

Taulukko 35. Seulotun ja ultrasuodatetun (kalvo: RC70PP) Toimipisteen B kokoomajäteveden TOC-tulokset sekä niiden perusteella lasketut COD-arvot [30].

Toimipiste B

Kokoomajätevesi	TOC (mg/L)	TIC (mg/L)	TC (mg/L)	Laskettu COD (mg/L)
Seulottu	1602	43	1645	4856
Permeaatti alku (RC70PP)	1603	24	1627	4800
Permeaatti 50% (RC70PP)	1804	24	1828	5402
Permeaatti 80% (RC70PP)	1741	24	1764	5212
Permeaatti loppu (RC70PP)	1641	20	1661	4913

Taulukko 36. Ultrasuodatetun (kalvo: RC70PP) ja käänteisosmoosikäsitellyn (kalvo: SW30) Toimipisteen B kokoomajäteveden TOC-tulokset sekä niiden perusteella lasketut COD-arvot [30].

Toimipiste B

Kokoomajätevesi	TOC (mg/L)	TIC (mg/L)	TC (mg/L)	Laskettu COD (mg/L)
Suodatettu (RC70PP)	1238	24	1262	3708
Permeaatti alku (SW30)	100	5	105	307
Permeaatti 50% (SW30)	98	4	103	301
Permeaatti 80% (SW30)	152	4	156	461
Permeaatti loppu (SW30)	182	5	187	552

Taulukko 37. Seulotun, ultrasuodatetun (kalvo: RC70PP) ja käänteisosmoosikäsitellyn (kalvo: SW30) Toimipisteen A kokoomajäteveden typpipitoisuustulokset.

Toimipiste A

Kokoomajätevesi	TN (mg/L)
Seulottu	53
Permeaatti loppu (RC70PP)	46
Permeaatti loppu (SW30)	10

Taulukko 38. Seulotun, ultrasuodatetun (kalvo: RC70PP) ja käänteisosmoosikäsitellyn (kalvo: SW30) Toimipisteen B kokoomajäteveden typpipitoisuustulokset.

Toimipiste B

Kokoomajätevesi	TN (mg/L)
Seulottu	10
Permeaatti loppu (RC70PP)	9
Permeaatti loppu (SW30)	2

Taulukko 39. Seulotun, ultrasuodatetun (kalvo: RC70PP) ja käänteisosmoosikäsitellyn (kalvo: SW30) Toimipisteen A kokoomajäteveden kuiva-aine- ja hehkutusjäännöstulokset.

Toimipiste A

Kokoomajätevesi	Kuiva-aine (mg/L)	Hehkutusjäännös (mg/L)
Seulottu	2016	380
Permeaatti loppu (RC70PP)	1112	388
Permeaatti loppu (SW30)	204	84

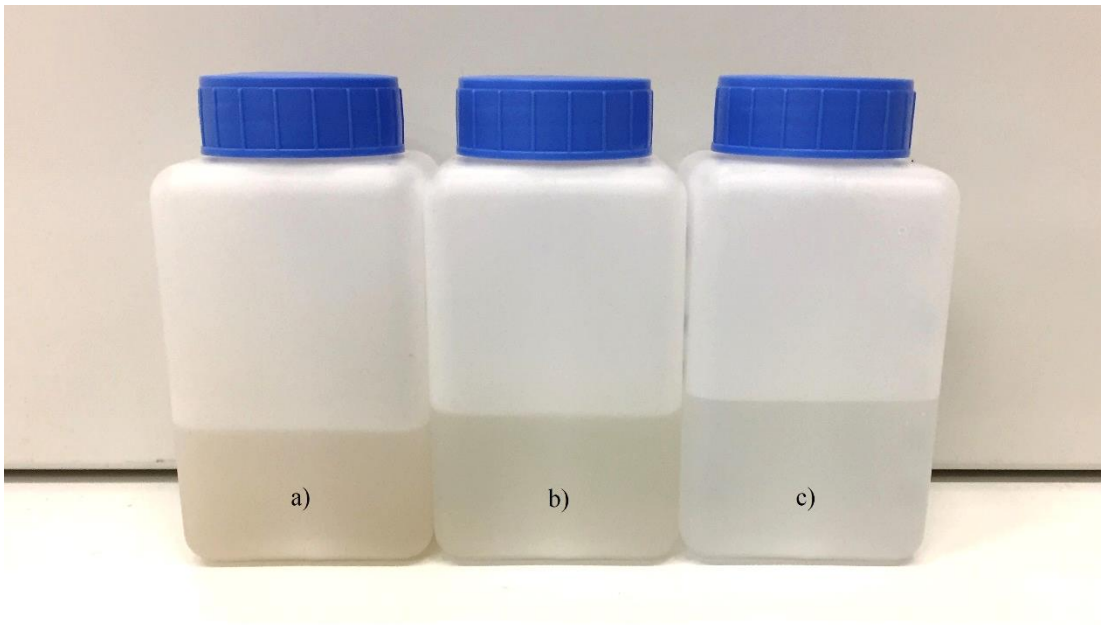
Taulukko 40. Seulotun, ultrasuodatetun (kalvo: RC70PP) ja käänteisosmoosikäsitellyn (kalvo: SW30) Toimipisteen B kokoomajäteveden kuiva-aine- ja hehkutusjäännöstulokset.

Toimipiste B

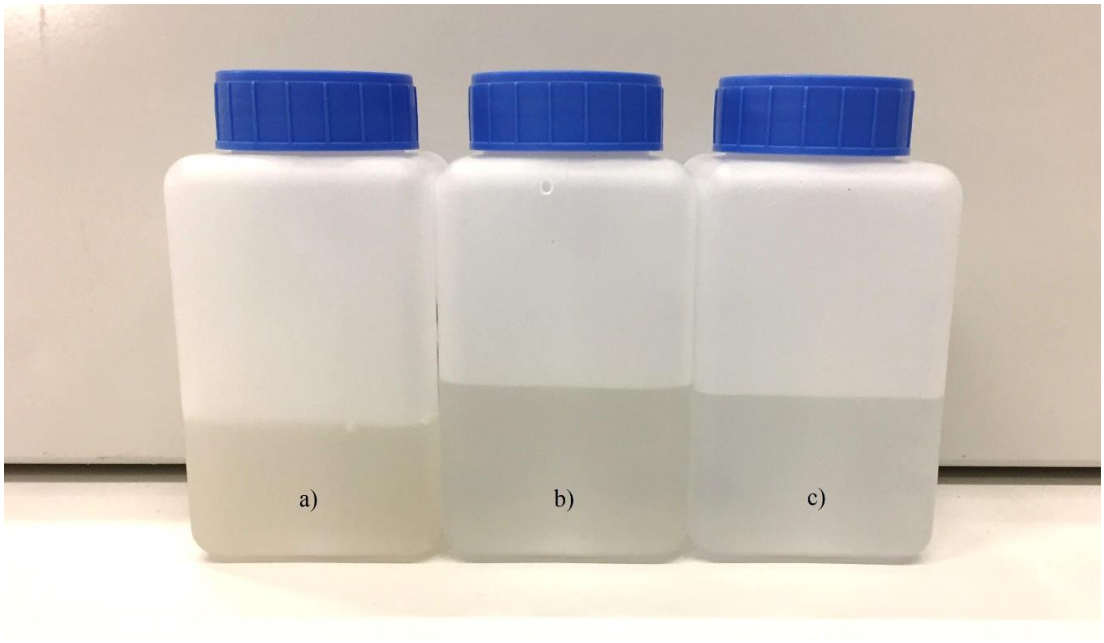
Kokoomajätevesi	Kuiva-aine (mg/L)	Hehkutusjäännös (mg/L)
Seulottu	3108	248
Permeaatti loppu (RC70PP)	2956	256
Permeaatti loppu (SW30)	408	76

CR250- ja DSS-laitteistoilla tehtyjen suodatusten kautta jätevesistä ei saatu vielä kierrätys- tai uudelleenkäyttökelpoisia. Elintarviketuotantolaitoksilla laitteistojen pesuun käytetään

vesijohtovettä, ja näiden kokeiden perusteella edes käänteisosmoosikalvolla suodatettu jätevesi ei yltänyt laadultaan vesijohtoveden tasolle. Koska kyse on elintarviketeollisuudesta, jossa hygieniatasovaatimukset ovat korkeat ja pienikin häiriö puhdistusmenetelmässä voisi vaikuttaa merkittävästi tuotelaatuun, puhdistetun jäteveden kierrätysmahdollisuudet esimerkiksi laitteistojen esipesuvesiksi tai uudelleenkäyttömahdollisuudet on syytä kyseenalaistaa. Merkittävä tulos on kuitenkin se, että jätevesistä saatiin kiintoainevapaata ja orgaanista kuormaa pystyttiin pienentämään jopa noin 80-90 %. Kuvissa 30 ja 31 on esitetty vielä jätevesien värinmuutokset esikäsitellystä (seulotusta) jätevedestä käänteisosmoosikalvolla puhdistettuun jäteveteen. Sekä nano- (Amicon-suodatukset) että käänteisosmoosikalvolla suodattamalla jätevesistä saatiin väriltään kirkkaita.



Kuva 30. Toimipisteen A kokoomajäteveden värinmuutokset puhdistuksen eri vaiheissa. a) Seulottu, b) Ultrasuodatettu (kalvo: RC70PP), c) Käänteisosmoosikäsitelty (kalvo: SW30).



Kuva 31. Toimipisteen B kokoomajäteveden värinmuutokset puhdistuksen eri vaiheissa. a) Seulottu, b) Ultrasuodatettu (kalvo: RC70PP), c) Käänteisosmoosikäsitelty (kalvo: SW30).

6.4 Yhteenveto

Toimipisteiden A ja B jätevesille testattiin kiintoaineiden poistoon kahta fysikaalis-kemiallista menetelmää (laskeutus ja sentrifugointi), minkä lisäksi kummankin tuotantolaitoksen jätevedet puhdistettiin membraanitekniikan avulla. Toimipisteen A haasteena oli erityisesti jätevedessä oleva kiintoaine ja Toimipisteen B haasteena taas jäteveteen liuenneet orgaaniset yhdisteet (muun muassa hiilihydraatit), jotka nostavat tuotantolaitoksen BOD- ja COD-kuormaa merkittävästi ja joita ei ole mahdollista poistaa tavanomaisten fysikaalis-kemiallisten käsittelymenetelmien (Kappale 4.2) avulla. Koska yliopistolla oli rajalliset mahdollisuudet biologisten käsittelyprosessien mallintamiselle, työn kokeellisessa osassa keskityttiin puhdistusmenetelmistä ainoastaan membraanitekniikkaan. Tähän kappaleeseen on koottu kokeellisen osan oleellisimmat tutkimustulokset Toimipisteiden A ja B yksilöllisiin jätevesihaasteisiin kohdistuen.

Esikäsittelykokeissa sentrifugointi toimi parhaimpana kiintoaineenpoistomenetelmänä, kun otetaan huomioon jätevedestä erotetun kiintoaineen määrä ja käsittelyyn käytetty aika. 10 minuutin sentrifugointi 2000 rpm:n pyörimisnopeudella poisti noin 98 % Toimipisteen A

prosessijäteveden kiintoaineesta ja sentrifugointi 4000 rpm:n pyörimisnopeudella noin 99 %. Toimipisteen A kokoomajäteveden kiintoaine puolestaan väheni 2000 rpm:n sentrifugoinnilla noin 92 % ja 4000 rpm:n sentrifugoinnilla noin 95 %. Koska suurin osa prosessijäteveden kiintoaineesta saadaan kerättyä pois ennen jätevesien siirtymistä kokoomajätevesikaivoon, kiintoaineiden poistoon tarkoitettua esikäsittelyä kannattaisi harkita kokoomajätevedelle. Liitteessä 3 on esitetty arvioitu vuosittainen säästö jätevesikustannuksissa Toimipisteelle A, jos kiintoaineista saataisiin pois 92 tai 95 % esimerkiksi juuri sentrifugoinnin avulla. Teollisuusmittakaavan sentrifugin karkea investointikustannusarvio on satoja tuhansia euroja [40].

Toimipisteen B kokoomajätevedessä kiintoaineena oli vain hiekkaa. Jos membraanitekniikkaan perustuvaa käsittelymenetelmää harkitaan Toimipisteen B kokoomajäteveden puhdistamiseksi, hiekka on erotettava jätevedestä ennen membraanisuodatusyksikköön syöttämistä, sillä se voi rikkoa membraanien pinnan. Eri membraaniprosessien erotustehokkuudet Toimipisteen B kokoomajätevedelle olivat seuraavat: ultrasuodatusten jälkeen jäteveden TOC (ja laskettu COD) pysyi joko likimain samana tai nousi hieman, ensimmäisen nanosuodatuksen jälkeen jäteveden TOC (ja laskettu COD) pieneni noin 66 %, toisen nanosuodatuksen jälkeen jäteveden TOC (ja laskettu COD) pieneni noin 80 % ja käänteisosmoosin jälkeen TOC (ja laskettu COD) oli noin 89 % alkuperäistä arvoa pienempi.

Ultrasuodatusta ei siis voitaisi yksinään käyttää Toimipisteen B kokoomajäteveden puhdistukseen, mutta sen avulla on mahdollista poistaa esikäsittelystä jäljelle jääneet hienojakoiset kiintoaineet, jotka todennäköisesti huonontaisivat nanosuodatuksen ja käänteisosmoosin puhdistustehoa. Liitteessä 3 esitetty arvioitu vuosittainen säästö jätevesikustannuksissa myös Toimipisteelle B, jos jätevesien puhdistamiseen käytettäisiin membraanitekniikkaa edellä mainitut erotustehokkuudet huomioiden. Karkea investointikustannusarvio membraanitekniikkaan perustuvalle teollisuusmittakaavan puhdistusyksikölle on puolesta miljoonasta yli miljoonaan euroon [40].

7 JOHTOPÄÄTÖKSET

Tämän diplomityön tavoitteena oli tukea tutkimuksen kohteena olleen elintarviketeollisuusyrityksen vesivastuullisuutta kartoittamalla vaihtoehtoja sen eri toimipisteiden jätevesien laadun parantamiselle ja puhdistamiselle. Työssä selvitettiin kirjallisuuden ja toteutetun tutkimuksen pohjalta, mitä menetelmiä olisi mahdollista hyödyntää yrityksen tuotantolaitosten jätevesikuormituksen vähentämiseksi ja jätevesien puhdistamiseksi jopa uudelleenkäyttöä varten. Elintarviketeollisuusjätevesien orgaaninen kuormitus koostuu usein hiilihydraateista, proteiineista, rasvoista ja öljyistä. Näiden yhdisteiden painottuvuus jätevesikoostumuksessa vaihtelee elintarviketeollisuusalan mukaan, mutta myös saman alan sisällä esimerkiksi vuorokausittainen jäteveden laatu voi vaihdella todella paljon. Orgaanisen kuormituksen lisäksi elintarviketeollisuusjätevedet voivat sisältää suuriakin määriä kiintoaineita. Koska teollisuusjätevedet sisältävät useita erilaisia yhdisteitä, myös niiden kokonaisvaltainen puhdistaminen on lähes poikkeuksetta monivaiheinen prosessi.

Jätevesien laadun parantamiseksi huomio tulee suunnata ensin erilaisiin käyttöteknisiin ratkaisuihin, joiden avulla pystyttäisiin vähentämään jäteveteen kulkeutuvien epäpuhtauksien määrää tai saamaan ne kiinni ennen niiden siirtymistä jätevesien keräysjärjestelmään. Työn kohteena olleen elintarviketeollisuusyrityksen Toimipisteen A haasteena oli erityisesti jäteveden kiintoainepitoisuus. Ennen mahdollisen kiintoaineiden poistoon tarkoitetun esikäsittelymenetelmän harkintaa tuotantolaitokseen kannattaisi asentaa viemäreiden yhteyteen seulat/siivilät, joiden avulla suurimmat kiitoainepartikkelit saataisiin kiinni ennen jätevesiin kulkeutumista. Samoin voitaisiin menetellä myös muissa elintarviketeollisuusyrityksen tuotantolaitoksissa, joissa seuloja ei ole vielä käytössä ja jäteveden suuri kiintoainekuorma on tunnistettu yhdeksi jätevesiin liittyvistä haasteista. Lisäksi jätevesikaivosta, johon jätevedet lopulta kerätään, tulisi poistaa/poistattaa pohjalle kertyneet kiintoaineet säännöllisesti, jotta kiintoainepinta ei pääsisi nousemaan liian korkealle kaivossa ja jätevettä ei johdettaisi puhdistamolle päätyvään viemäristöön konsentroituneena eli normaalia kiintoainepitoisempana.

Orgaanisten kiintoaineiden ohella Toimipisteen A jätevedessä oli useita veden pinnalla kelluvia muovikappaleita. Niistä suurin osa on todennäköisesti peräisin

elintarvikekuljetuslaatikoista. Muovinpalat saattavat murtua laatikoiden reunoista laatikoidenpesuyksikön yhteydessä ja päätyä sitä kautta viemäristöön. Koska muovit ja mikromuovit ovat tällä hetkellä maailmanlaajuinen ongelma vesistöissä, niiden kulkeutuminen jätevesiin pitäisi pyrkiä estämään. Suurimmat muovikappaleet on mahdollista saada kiinni esimerkiksi juuri pesuyksiköiden viemäreihin asennettavien seulojen avulla. Myös laatikoidenpesuyksiköiden oikeanlainen toiminta tulisi varmistaa irtoavien muovinpalojen ehkäisemiseksi ja haurastuneimmat kuljetuslaatikot olisi hyvä vaihtaa uusiin. Pienimpien muovipartikkeleiden (jopa mikromuovien kokoluokkaa) kiinni saaminen on huomattavasti haastavampaa ja niiden erottamiseen soveltuvien menetelmien kartoittaminen voisi olla yksi jatkotutkimusvaihtoehdoista tulevaisuudessa.

Toimipisteen A kokoomajätevedestä saatiin poistettua sentrifugoimalla lähes kaikki kiintoaineet (92-95 %). Sentrifugin investointi- ja kunnossapitokustannukset saattavat kuitenkin muodostua sen verran suuriksi, että ensin kannattaisi ehkä testata seulontaa kiintoaineiden erottamiseksi myös jätevesien purkupäässä (osa kiintoaineista kelluu veden pinnalla). Sentrifugointia voidaan kuitenkin pitää potentiaalisena vaihtoehtona kiintoaineiden erottamiselle, jos seulojen asentamisella viemäreiden yhteyteen ja jätevesien purkupäähän ei saada leikattua tuotantolaitoksen jäteveden kiintoainekuormaa tarpeeksi. Laskeutus sen sijaan ei tässä tapauksessa ole kiintoaineenpoistomenetelmistä paras mahdollinen, sillä jätevedessä on niin paljon veden pinnalla kelluvia partikkeleita sekä pohjaan vajoava kiintoaine on sen verran hienojakoista, että tehokasta erottumista ei saada aikaan riittävän lyhyessä ajassa. Seulonnan ja sentrifugoinnin lisäksi vaihtoehtoisiksi kiintoaineenpoistomenetelmiksi jäisivät suodatus ja flotaatio, joita ei tämän tutkimuksen yhteydessä pystytty testaamaan käytännössä diplomityöntekoon varatun ajan rajallisuuden vuoksi. Seulonnasta sekä näistä kahdesta jäljelle jääneestä menetelmästä on kerrottu enemmän suuntaa-antavine kustannusarvioineen toisessa elintarviketeollisuusyritykselle tehdyssä opinnäytetyössä (2018).

Toimipisteen B haasteena oli erityisesti jäteveden orgaaninen kuormitus ja veteen liuenneet yhdisteet, jotka nostavat tuotantolaitoksen jäteveden COD-arvon hetkittäin jopa lähemmäs 10 000 mg/L. Kiintoainetta Toimipisteen B jätevedessä oli vain vähän, ja se koostui pelkästään hiekasta. Tavanomaiset fysikaalis-kemialliset käsittelymenetelmät eivät sovellu liukoisten orgaanisten yhdisteiden poistoon samalla tavalla kuin esimerkiksi biologiset

puhdistusprosessit tai membraanitekniikka. Biologisten käsittelyprosessien haasteena on monesti kuitenkin suuri tilantarve sekä pitkä puhdistukseen vaadittava reaktioaika mikrobien ja jäteveden välillä. Membraanitekniikkaan perustuvien puhdistusmenetelmien etuina sen sijaan ovat esimerkiksi pieni tilantarve ja ennen kaikkea laaja-alainen puhdistustehokkuus.

Toimipisteen B jäteveden orgaanista kuormitusta saatiin leikattua membraanisuodatusten avulla merkittävästi (parhaimmillaan 89 %), mutta laadultaan puhdistetusta jätevedestä ei tullut uudelleenkäyttökelpoista. Koska elintarviketeollisuudessa vedenkäytön tehostaminen on tehtävä samanaikaisesti korkeiden hygieniavaatimusten kanssa, puhdistetun jäteveden uudelleenkäyttöä ei voida toteuttaa elintarviketuotelaadulle haitallisten mikrobien kasvun kustannuksella. Vaikka membraanitekniikalla saadaan poistettua jätevedestä kaikki patogeenit, häiriö puhdistusprosessissa voisi aiheuttaa kontaminaatiovaaran, jos puhdistettua jätevettä käytettäisiin raaka-aineiden tai tuotteiden kanssa kosketuksissa olevissa prosessilaitteistoissa. Puhdistetun jäteveden kierrätys esimerkiksi laitteistojen jäähdytys- tai lämmitysvedeksi olisi näin ollen huomattavasti turvallisempi vaihtoehto. Vieläkin yksinkertaisempi ratkaisu vedenkäytön tehostamiseen jäteveden puhdistamisen ja kierrätyksen sijaan olisi muun muassa prosessilaitteistojen pesujen optimointi. Optimointi voitaisiin käytännössä toteuttaa esimerkiksi niin, että loppupään huuhteluvesiä hyödynnettäisiin seuraavan pesuvaiheen alkupään huuhteluissa.

Tämän tutkimuksen perusteella voidaan todeta, että Toimipisteen B jäteveden puhdistusprosessiksi sopisi menetelmä, jossa hyödynnetään ainakin osaksi membraanitekniikkaa. Yksi potentiaalinen vaihtoehto Toimipisteen B jäteveden puhdistusprosessiksi voisi olla anaerobinen membraanibioreaktori (MBR), sillä biologinen käsittely todennäköisesti edistäisi veteen liuenneiden yhdisteiden hajoamista/erottumista. Membraanitekniikkaan perustuvien menetelmien soveltaminen käytäntöön voi kuitenkin kustannusteknisistä syistä olla epävarmaa. Toimipisteen B tapauksesta tulisi konsultoida tarkemmin jotakin jätevedenkäsittelyyn erikoistunutta yritystä, jotta membraanibioreaktorin kelpoisuus toteutettavaksi puhdistusmenetelmäksi voitaisiin varmistaa. Koska paikallinen jätevedenpuhdistamo tarvitsee osan Toimipisteen B korkean orgaanisen kuorman jätevesistä prosessiensa tehokkaan toiminnan takaamiseksi, jätevettä ei välttämättä tässä vaiheessa kannata edes yrittää puhdistaa täydellisesti, varsinkaan kun ehdotonta tarvetta jäteveden uudelleenkäytölle ei vielä ole. Globaalien vesihaasteiden vaikutuksesta puhdistetun

jäteveden kierrätys tai uudelleenkäyttö voi tosin myöhemmin muodostua jopa välttämättömyydeksi. Tällöin membraanisuodatusprosessit ovat puhdistusmenetelmistä avainasemassa. Tulevaisuudessa membraanitekniikan ja siinä käytettävien kalvojen kehittyminen tuo varmasti lisää mahdollisuuksia elintarviketeollisuusjätevesien puhdistamiseksi nykyistä kustannustehokkaammin.

LÄHDELUETTELO

1. WWF. 2018. Vesivastuusitoumus haastaa yritykset käyttämään vettä kestävästi [verkkoartikkeli]. [Luettu 12.11.2018]. Saatavilla https://wwf.fi/vesisitoumus/.
2. Saastamoinen, H. 2018. Verta ja höyheniä teurastamoilta, liuottimia ja myrkkyvesiä - teollisuusvedet sekoittavat puhdistusta niin, että jätevedet voivat päätyä suoraan Itämereen [verkkoartikkeli]. [Luettu 12.11.2018]. Saatavilla https://www.hs.fi/paivanlehti/11022018/art-2000005561644.html.
3. Valtioneuvosto. 2017. Yritykset mukaan ratkaisemaan maailman vesikriisiä - Vesivastuusitoumus julkistettiin tänään [verkkoartikkeli]. [Luettu 12.11.2018]. Saatavilla https://valtioneuvosto.fi/artikkeli/-/asset_publisher/1410837/yritykset-mukaan-ratkaisemaan-maailman-vesikriisia-vesivastuusitoumus-julkistettiin-tanaan.
4. United Nations Global Compact. Environment: Water and Sanitation [verkkodokumentti]. [Luettu 12.11.2018]. Saatavilla https://www.unglobalcompact.org/what-is-gc/our-work/environment/water.
5. Ympäristöministeriö. 2017. Vesivastuusitoumus [verkkoartikkeli]. [Luettu 12.11.2018]. Saatavilla http://www.ym.fi/fi-FI/Kansainvalinen_yhteistyo/Kestava_kehitys_ymparistoministeriossa/Vesivastuusitoumus.
6. Baltic Sea Action Group. Missio [verkkodokumentti]. [Luettu 12.11.2018]. Saatavilla https://www.bsag.fi/fi/meista/.
7. Vesilaitosyhdistys. 2016. *Teollisuusjätevesiopas - Asumajätevesistä poikkeavien jätevesien johtaminen viemäriin*. Helsinki: Vesilaitosyhdistys, Helsingin seudun ympäristöpalvelut -kuntayhtymä. Vesilaitosyhdistyksen julkaisusarja nro 50.
8. HSY. Vesihuolto: Poikkeavat jätevedet [verkkodokumentti]. [Luettu 12.11.2018]. Saatavilla https://www.hsy.fi/fi/yhteisollejayritykselle/vesihuolto/Sivut/poikkeavat-jatevedet.aspx.
9. Maa- ja metsätalousministeriö. 2014. Elintarviketeollisuus vesihuoltolaitoksen asiakkaana - Opas yhteistyön järjestämiseen [verkkodokumentti]. [Luettu 12.11.2018]. Saatavilla http://www.etl.fi/media/aineistot/suositukset-ja-ohjeet/mmm-elintarviketeollisuus-vesihuollon-asiakkaana.pdf.
10. Karttunen, E. & Tuhkanen, T. 2003. *Vesihuolto I.* Helsinki: Suomen Rakennusinsinöörien Liitto RIL Oy.

11. EUR-Lex. 2016. Komission täytäntöönpanos (EU) 2016/902 Euroopan parlamentin ja neuvoston direktiivin 2010/75/EU mukaisista kemian alan jätevesien ja jätekaasujen yhdenmukaisten käsittely- ja hallintajärjestelmien parasta käytettävissä olevaa tekniikkaa (BAT) koskevista päätelmistä. *Euroopan unionin virallinen lehti*, L 152, s. 23-42.
12. European Commission. 2006. Integrated Pollution Prevention and Control: Reference Document on Best Available Techniques in the Food, Drink and Milk Industries [verkkodokumentti]. [Luettu 12.11.2018]. Saatavilla http://eippcb.jrc.ec.europa.eu/reference/BREF/fdm_bref_0806.pdf.
13. Barbera, M. & Gurnari, G. 2018. *Wastewater Treatment and Reuse in the Food Industry*. Switzerland: Springer International Publishing AG.
14. Karttunen, E., Tuhkanen, T. & Kiuru, H. 2004. *Vesihuolto II*. Helsinki: Suomen Rakennusinsinöörien Liitto RIL Oy.
15. Figoli, A. & Criscuoli, A. 2017. *Sustainable Membrane Technology for Water and Wastewater Treatment*. Singapore: Springer Nature Singapore Pte Ltd.
16. Erkan, H.S., Turan, N.B. & Engin, G.Ö. 2018. Membrane Bioreactors for Wastewater Treatment. *Comprehensive Analytical Chemistry*, 81, s.151-200.
17. Seader, J.D., Henley, E.J. & Roper, D.K. 2013. *Separation Process Principles - Chemical and Biochemical Operations, 3rd Edition*. Hoboken, NJ: John Wiley & Sons, Inc.
18. Drioli, E., Stankiewicz, A.I. & Macedonio, F. 2011. Membrane engineering in process intensification - An overview. *Journal of Membrane Science*, 380(1-2), s. 1-8.
19. Metcalf & Eddy, Inc., Tchobanoglous, G., Burton, F.L. & Stensel, H.D. 2003. *Wastewater Engineering - Treatment and Reuse, 4th Edition*. Boston: McGraw-Hill Companies, Inc.
20. Mulder, M. 1996. *Basic Principles of Membrane Technology, 2nd Edition*. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers.
21. Vedavyasan, C.V. 2006. Pretreatment trends - An overview. *Desalination*, 203(1-3), s. 296-299.
22. Zinadini, S., Zinatizadeh, A.A., Rahimi, M., Vatanpour, V. & Bahrami, K. 2017. Energy recovery and hygienic water production from wastewater using an innovative integrated microbial fuel cell–membrane separation process. *Energy*, 141, s. 1350-1362.

23. Galib, M., Elbeshbishy, E., Reid, R., Hussain, A. & Lee, H-S. 2016. Energy-positive food wastewater treatment using an anaerobic membrane bioreactor (AnMBR). *Journal of Environmental Management*, 182, s. 477-485.
24. Malmali, M., Askegaard, J., Sardari, K., Eswaranandam, S., Sengupta, A. & Wickramasinghe. 2018. Evaluation of ultrafiltration membranes for treating poultry processing wastewater. *Journal of Water Process Engineering*, 22, s. 218-226.
25. Bortoluzzi, A.C., Faitão, J.A., Di Luccio, M., Dallago, R.M., Steffens, J., Zabot, G.L. & Tres, M.V. 2017. Dairy wastewater treatment using integrated membrane systems. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 5(5), s. 4819-4827.
26. Merck. Amicon Stirred Cell 400 mL [verkkodokumentti]. [Luettu 12.11.2018]. Saatavilla http://www.merckmillipore.com/FI/en/product/Amicon-Stirred-Cell-400mL,MM_NF-UFSC40001.
27. Alfa Laval. UF flat sheet [verkkodokumentti]. [Luettu 12.11.2018]. Saatavilla https://www.alfalaval.com/products/separation/membranes/Flat-sheet-membranes/uf-flat-sheet/.
28. Sterlitech Corporation. DOW NF270 Nanofiltration (NF) Membrane [verkkodokumentti]. [Luettu 12.11.2018]. Saatavilla https://www.sterlitech.com/nanofiltration-nf-membrane-ymnf2703001.html.
29. Sterlitech Corporation. DOW SW30HR Reverse Osmosis (RO) Membrane [verkkodokumentti]. [Luettu 12.11.2018]. Saatavilla https://www.sterlitech.com/reverse-osmosis-ro-membrane-ymsw30hr3001.html.
30. Dubber, D. & Gray, N.F. 2010. Replacement of chemical oxygen demand (COD) with total organic carbon (TOC) for monitoring wastewater treatment performance to minimize disposal of toxic analytical waste. *Journal of Environmental Science and Health*, 45(12), s. 1595-1600.
31. Suomen Standardisoimisliitto SFS ry. 1990. Veden, lietteen ja sedimentin kuiva-aineen ja hehkutusjäännöksen määritys: SFS 3008. Vesi- ja ympäristöhallitus.
32. Suomen Standardisoimisliitto SFS ry. 2005. Water quality - Determination of suspended solids - Method by filtration through glass fibre filters: SFS-EN 872. Suomen ympäristökeskus.
33. Hach. DR/2010 Spectrophotometer [verkkodokumentti]. [Luettu 12.11.2018]. Saatavilla https://www.hach.com/dr-2010-spectrophotometer/product?id=7640439031.

34. Gemini bv. Metrohm 744 pH Meter [verkkodokumentti]. [Luettu 12.11.2018]. Saatavilla https://www.geminibv.nl/labware/metrohm-744-ph-meter-1.
35. Knick. 703 Laboratory Conductivity Meter [verkkodokumentti]. [Luettu 12.11.2018]. Saatavilla https://www.knick-international.com/en/products/laboratory-meters/laboratory-conductivity-meter-703/index.html.
36. Shimadzu. TOC-L Laboratory Total Organic Carbon Analyzers [verkkodokumentti]. [Luettu 12.11.2018]. Saatavilla https://www.ssi.shimadzu.com/products/toc-analyzers/toc-l.html.
37. Merck. Phosphate Cell Test: 114543 [verkkodokumentti]. [Luettu 12.11.2018]. Saatavilla http://www.merckmillipore.com/FI/en/product/Phosphate-Cell-Test,MDA_CHEM-114543.
38. Merck. Phosphate Cell Test: 114729 [verkkodokumentti]. [Luettu 12.11.2018]. Saatavilla http://www.merckmillipore.com/FI/en/product/Phosphate-Cell-Test,MDA_CHEM-114729.
39. European Chemicals Agency. Microplastics [verkkodokumentti]. [Luettu 12.11.2018]. Saatavilla https://echa.europa.eu/hot-topics/microplastics.
40. Samco. 2018. *Understanding the Basics of Wastewater Treatment*. Samco Technologies e-book.

LIITTEET

LIITE 1 Työn kohteena olevan elintarviketeollisuusyrityksen toimipisteiden tarkemmat valintaperusteet kokeelliseen osuuteen

LIITE 2 Työn kohteena olevan elintarviketeollisuusyrityksen toimipisteiden jätevesitutkimustulokset

LIITE 3 Jätevesikustannuslaskelmat