

Tekniikan kandidaatintyö

Hulevesisuodattimen tekniset ratkaisut

Lappeenranta 2019

Aino-Maria Rimpeläinen

TIIVISTELMÄ

LUT-yliopisto

School of Engineering Science

Kemiantekniikka

Aino-Maria Rimpeläinen

Hulevesisuodattimen tekniset ratkaisut

Kandidaatintyö

Kevät 2019

45 (+11) sivua, 19 kuvaa, 8 (+11) taulukkoa ja viisi liitettä

Työn ohjaajat: TKT Satu-Pia Reinikainen

DI Tuomas Sihvonen

FM Raija Aura

Hakusanat: hulevesisuodatin, hulevesi, shungiitti, vedenpuhdistus

Hulevedet sisältävät paljon haitta-aineita, jotka kulkeutuvat veden mukana suurempiin vesistöihin. Hulevesien kulkureitille sijoitettava suodatin pidättäisi vedestä erityisesti orgaanisia yhdisteitä ja metalleja. Suodattimeen sijoitettavalta suodatinmateriaalilta toivotaan pitkää käyttöikää, edullisuutta ja regeneroitavuutta. Shungiitti on edullisuutensa vuoksi potentiaalinen materiaali suodattimeen.

Tämän työn tavoitteena oli suunnitella hulevesien puhdistukseen tarkoitettu suodatin, joka sijoitetaan kosteikolle. Suodattimessa suodatinmateriaalina käytetään shungiittia, joten tavoitteena oli määrittää shungiitin käyttökelpoisuutta hulevesienpuhdistuksessa. Shungiitin adsorptiokyky määritettiin ravistelu- ja virtauskokein hulevesiä muistuttavasta liuoksesta. Ionikromatografilla analysoitiin kloridi-, fosfaatti-, sulfaatti- ja nitraattipitoisuuksien muutokset ja ICP-MS analyysillä metallit sekä kokonaisfosfori. Shungiitista liukeni metalleja ja sulfaattia, mutta se myös adsorboi liuoksesta erityisesti kuparia ja sinkkiä. Työn kokeellisen osan perusteella 100 grammaa shungiittia suodattimeen asennettuna riittäisi kuukauden puhdistustarpeisiin metallien osalta. Ravinteiden poistamiseksi shungiittia tarvittaisiin selvästi suurempi, yli kymmenkertainen, määrä.

Sisällysluettelo

Symboliluettelo	2
1 Johdanto	3
2 Hulevesi	4
2.1 Hulevesien koostumus	4
2.2 Hulevesien hallinta.....	6
2.2.1 Hulevesikosteikot	6
2.2.2 Biosuodatusalueet.....	8
2.3 Hulevesien ympäristövaikutukset	10
3 Hulevesisuodatin.....	10
3.1 Materiaalit	11
3.1.1 Aktiivihiili ja biohiili	11
3.1.2 Shungiitti	12
3.1.3 Puukuitu.....	12
3.1.4 EM-teknologia	13
3.2 Suodattimen rakenne ja sijoituspaikka.....	13
3.2.1 Suodatinratkaisut	14
3.2.2 Suodattimen huolto ja kunnossapito.....	16
3.3 Suodatinmateriaalien regenerointi ja uusiokäyttö.....	16
KOKEELLINEN OSA	17
4 Materiaalit ja menetelmät	17
4.1 Shungiitin käyttäytyminen suodattimessa.....	19
4.2 Shungiitin adsorptiokyvyn selvittäminen.....	21
4.3 Virtauksen vaikutus adsorptiokykyyn.....	22
4.4 Analyysimenetelmät.....	23
5 Tulokset ja tulosten tarkastelu	24
5.1 Shungiitti suodatinmateriaalina.....	24
5.2 Shungiitin adsorptiokyky	27
5.3 Suodattimen rakenne	36
5.4 Suodattimen käyttöikä.....	37
6 Johtopäätökset.....	40
7 Lähteet	42
8 Liitteet.....	46

Symboliluettelo

c_i	aineen i pitoisuus liuoksessa, mg/l
m_1	kuivatettavan näytteen massa ennen kuivatusta, kg
m_2	kuivatettavan näytteen massa kuivatuksen jälkeen, kg
m_{ka}	kuivan aineen massa, kg
x_i	ravinnepitoisuus, mg_i/kg_{ka}
V	liuoksen tilavuus, l
w_{ka}	kuiva-ainepitoisuus, -

1 Johdanto

Nyky-yhteiskunnassa vedenpuhdistuksella on merkittävä rooli vesistöjen kunnon takaamisessa. Luontoon lasketuille vesille on asetettu tarkat pitoisuusrajat, joita ei saa ylittää. Tästä huolimatta olemassa on vain luonnon omin keinoin puhdistuvia vesiä, sillä mekaanisia puhdistusmenetelmiä ei näille vesille ole. Tällaisia vesiä ovat hulevedet eli sade- ja sulamisvedet. Hulevedet sisältävät paljon haitta-aineita, jotka ovat peräisin liikenteestä, teollisuudesta ja kotitalouksista (Kuntaliitto 2012, s.124). Taajamissa läpäisevien pintojen määrä vähenee jatkuvasti rakentamisen seurauksena. Sade- ja sulamisvedet eivät imeydy rakennettujen pintojen läpi yhtä tehokkaasti kuin kasvillisuuden. Hulevedet aiheuttavat taajamissa tulvia ja lisäävät maaperän eroosiota. (Kasvio et al. 2016, s. 11-12.)

Hulevesien hallintaan on rakennettu hulevesikosteikoita, jotka viivyttävät ja puhdistavat hulevesiä. Kosteikkojen puhdistusteho ei tällä hetkellä ole riittävä, vaan suuri osa haitta-aineista, erityisesti metalleista, öljyistä ja rasvoista, päätyy edelleen vesistöihin. (Kuntaliitto 2012, s.20-24.) Puhdistustehon lisäämiseksi kosteikon altaiden välillä kulkeviin putkiin voidaan asentaa suodatin, joka puhdistaisi vesistä myös näitä haitta-aineita. Vedenpuhdistuksessa paljon käytetty aktiivihiehi on kallis ja heikosti regeneroitavissa oleva materiaali (Robberson et al. 2006, s. 934-940). Edullisempi vaihtoehto suodatinmateriaaliksi on shungiitti (Fischer et al. 2018). Edullisuuden lisäksi shungiitilla voi olla vedenpuhdistuksen kannalta muita vahvuuksia, kuten parempi regeneroitavuus kuin aktiivihiehillä.

Tämän kandidaatintyön tarkoituksena on määrittää shungiitin ominaisuuksia hulevesienpuhdistukseen tarkoitettussa suodattimessa. Kirjallisuuskatsauksen alussa perehdytään hulevesien koostumukseen, hallintakeinoihin ja ympäristövaikutuksiin. Tämän jälkeen esitetään olemassa olevia rakenteita suodattimelle, tutustaan eri suodatinmateriaaleihin ja vertaillaan suodatinratkaisuja hulevesien puhdistuksessa. Kokeellisessa osassa analysoidaan shungiitin ominaisuuksia ja adsorptiokykyä hulevesiä muistuttavassa liuoksessa. Lopuksi esitetään suodatinratkaisuja kosteikolle sijoitettavalle suodattimelle ja arvioidaan suodattimen käyttöä.

2 Hulevesi

Hulevedet ovat sade- ja sulamisvesiä, jotka taajamissa kertyvät rakennetuille, läpäisemättömille pinnoille. Luonnontilassa hulevedet imeytyvät maaperään tai kulkeutuvat luontaisina valumina vesistöihin, mutta rakennettuja pintoja vedet eivät pysty läpäisemään. Hulevedet kuormittavat vesistöjä, sillä ne sisältävät useita haitta-aineita, kuten ravinteita ja metalleja. Taajamissa hulevedet aiheuttavat tulvia. (Kasvio et al. 2016, s.11-12.) Tulvien estämiseksi taajamien täytyy tehdä järjestelmällinen hulevesisuunnitelma hulevesien käsittelylle. (Kuntaliitto 2012, s.20)

Vanhahtava ajattelutapa on johtaa hulevedet suoraan suurempaan vesistöön. Nykyään tavoitteena on viivyttää ja imeyttää vesiä maaperään tai kerätä niitä hyödynnettäväksi. Hulevesiä voidaan hyödyntää maataloudessa kasteluvetenä, kotitalouksissa pyykinpesuvetenä ja teollisuudessa esimerkiksi jäähdyttimissä. Hulevettä kerätään sadevesikerääjiin ja hyödynnetään vedenlähteenä toiminnoissa, joissa juomakelpoisuus ei ole vaadittava kriteeri. Hulevesiä voidaan myös puhdistaa, jolloin hulevedestä voitaisiin saada juomakelpoista vettä. (Samuel et al. 2015, s. 1327-1340.)

2.1 Hulevesien koostumus

Hulevedet sisältävät paljon haitta-aineita, jotka saastuttavat ympäristöä. Haitta-aineita kertyy hulevesiin muun muassa kuiva- ja märkälaskuun, liikenteestä, teollisuudesta ja kotitalouksista. Yleisimmin hulevedet sisältävät ravinteita, kiintoainetta, metalleja, teiden suoламisen johtuvaa kloridia, orgaanisia yhdisteitä, kuten öljyjä ja rasvoja, PAH-yhdisteitä sekä torjunta-aineita ja suolistoperäisiä bakteereja. (Kuntaliitto 2012, s.124-125.) Hulevedet ovat pH-arvoltaan neutraaleja (Melanen 1980, s.75).

Hulevesiä analysoitaessa yleisimmin mitattavia suureita ovat kiintoaine-, typpi-, fosfori- ja kloridipitoisuus sekä biologinen ja kemiallinen hapenkulutus, pH, suolistoperäiset bakteerit, sähkönjohtavuus ja sameus. Hulevesistä yleisimmin analysoituja metalleja ovat sinkki, kadmium, kromi, kupari, nikkeli, lyijy ja platina. PAH-yhdisteistä eli polyaromaattisista hiilivedyistä tutkitaan bentso(a)pyreenia, naftaleenia ja pyreenia. Torjunta-aineista yleisimmät hulevesissä esiintyvät ovat terbutylatsiini, pendimetalini, fenmedifaami ja glyfosaatti. (Kuntaliitto 2012, s.124-125.)

Hulevesien koostumus vaihtelee paljon veden alkuperän mukaan. Liikennöidyiltä alueilta peräisin olevissa hulevesissä on havaittu olevan paljon raskasmetalleja, öljyjä ja PAH-yhdisteitä. Maatalousalueiden ja viheralueiden hulevesissä on havaittu olevan ravinteita ja torjunta-aineita. Taulukossa I on esitetty hulevesien yleisimpien mitattujen pitoisuuksien mediaaneja esikaupunkialueella, liikennöidyillä alueilla ja teollisuusalueilla Suomessa. Mediaani kuvaa todellisia pitoisuuksia paremmin kuin keskiarvo, sillä yksittäiset, poikkeuksellisen korkeat pitoisuushavainnot nostavat keskiarvoa huomattavasti ja vääristävät todellisia pitoisuuksia. (Kuntaliitto 2012, s.126-130.)

Taulukko I Hulevesien yleisimpien haitta-aineiden pitoisuuksien mediaaneja esikaupunkialueella, keskusta- ja liikennealueilla ja teollisuusalueella Suomessa (Melanen 1980, s. 73-77). Fosfori ja typpi on ilmoitettu kokonaisfosforina ja kokonaisyhteenä.

mg/l	P_{tot}	N_{tot}	Cl	Zn	Cu	Pb	SO₄	Kiinto- aine
Esikaupunki- alue	<0,2	1,3-1,6	1,1-2,6	<0,6	0	<0,1	5,2-12	81-140
Keskusta- ja liikennealue	0,2-0,4	1,1-1,8	3,3-13	0,4	<0,2	<0,5	7,0-16	220-240
Teollisuus- alue	0,9	1,6	6,4	0,3	0,1	0,1	11	280

Hulevesissä kiintoaineen määrä on suuri kaikilla alueilla mitattuna. Kuparin, sinkin ja lyijyn pitoisuudet ovat hyvin pieniä. Kloridin ja sulfaatin pitoisuudet vaihtelevat alueiden mukaan ollen keskusta- ja liikennealueilla suurimmat. Kokonaisfosforin ja -typen pitoisuudet ovat alueiden välillä samaa suuruusluokkaa. Fosforipitoisuus on alle yksi ppm ja typpipitoisuus alle kaksi ppm. Sulfaatti ja kloridi laskevat liuoksen pH:ta ja vaikuttavat siten metallien liukoisuuteen, sillä useiden metallien liukoisuus kasvaa pH:n laskiessa.

2.2 Hulevesien hallinta

Hulevesien hallinta tarkoittaa hulevesien käsittelyä ja virtauksen tasoittamista taajamissa. Rakentaminen on muuttanut veden luonnollista kiertokulkua ja hulevesien hallinnalla pyritään torjumaan tulvia taajamissa sekä suojelemaan pohja- ja pintavesiä pilaantumiselta. Hulevesien hallinta koostuu hulevesien muodostumisen estämisestä, käsittelystä syntypaikalla, johtamisesta suodatusalueelle tai viivytyalueelle ja johtamisesta purkuvesiin. Tehokkain hallintakeino on hulevesien muodostumisen estäminen lisäämällä läpäisevien pintojen määrää ja kasvillisuutta. Taajamissa hulevesien hallintakeinot on otettava huomioon alueiden suunnittelussa. Esimerkiksi viherkatot vähentävät hulevesien syntyä, sillä satanut vesi imeytyy kasvillisuuteen. Virtaamia tasataan johtamalla hulevedet kosteikoille, biosuodatusalueelle tai oja pitkin suurempaan vesistöön. (Kuntaliitto 2012, s.20-24.)

2.2.1 Hulevesikosteikot

Hulevesikosteikot ovat yleensä varta vasten hulevesien puhdistukseen rakennettuja hulevesien hallintakeinoja. Kosteikot ovat alueita, jotka ovat lähes jatkuvasti veden peitossa ja joissa kasvaa monipuolista ja runsasta kasvillisuutta. Lammikosta kosteikko eroaa matalan vesisyvyyden ja kasvillisuuden vuoksi. Kosteikot toimivat hulevesien puhdistajina ja vesi laskeutuu niistä suurempaan vesistöön. Kosteikko koostuu hulevesikaivoista, joita pitkin hulevedet kerätään kosteikolle, altaista ja altaiden välillä kulkevista väylistä sekä ohitusjärjestelmästä rankkasateiden varalle. Altaiden ansiosta kosteikot pystyvät pidättämään suuren määrän vettä kerrallaan, jolloin vältytään hulevesien pääsystä puhdistamattomina vesistöön. (Manganka et al. 2016, s.10.) Kosteikon on oltava pinta-alaltaan 2-4 % valuma-alueestaan, jotta vesi viipyy kosteikolla puhdistumiseen vaadittavan ajan ja jotta vesimäärä pysyy kosteikon kantokyvyn rajoissa. Liian suurella valuma-alueella kosteikko ei toimi suodattavana rakenteena, sillä vesi virtaa sen läpi liian nopeasti. Kosteikkoja voi olla monta lähekkäin, jolloin valuma-alue jakaantuu usean kosteikon välillä ja siten pienentää yhdelle kosteikolle kulkevaa vesimäärää. (Kuntaliitto 2012, s.175-182.)

Kuvassa 1 on esitetty Sammonlahden kosteikon pohjapiirustus. Kosteikko sijaitsee Lappeenrannassa ja hulevesi laskee sieltä Saimaaseen. Sammonlahden kosteikko koostuu kolmesta altaasta, altaiden välillä kulkevista väylistä, ylivuotoväylästä ja hulevesikaivoista. Sammonlahden kosteikko on siten rakenteeltaan tyyppillinen hulevesikosteikko.



Kuva 1 Sammonlahden kosteikon pohjapiirustus (Pien-Saimaa 2017).

Hulevesien viivyttäminen kosteikolla ehkäisee tulvia ja maaperän eroosiota, sillä rankkarsateilla vesimäärät voivat kasvaa suuriksi. Kosteikot toimivat vesien pidättäjinä, jolloin vesi virtaa hitaasti suurempaan vesistöön ja samalla puhdistuu. Hulevesien puhdistuminen kosteikolla perustuu laskeutumiseen, suodattumiseen ja kasvillisuuden kykyyn sitoa ravinteita. Kasvillisuus myös lisää luonnon monimuotoisuutta ja kasvattaa eliöstöä. Kosteikot toimivat virkistyskäytössä ja lisäävät rakennetun alueen viihtyisyyttä. (Kuntaliitto 2012, s.175, 217.)

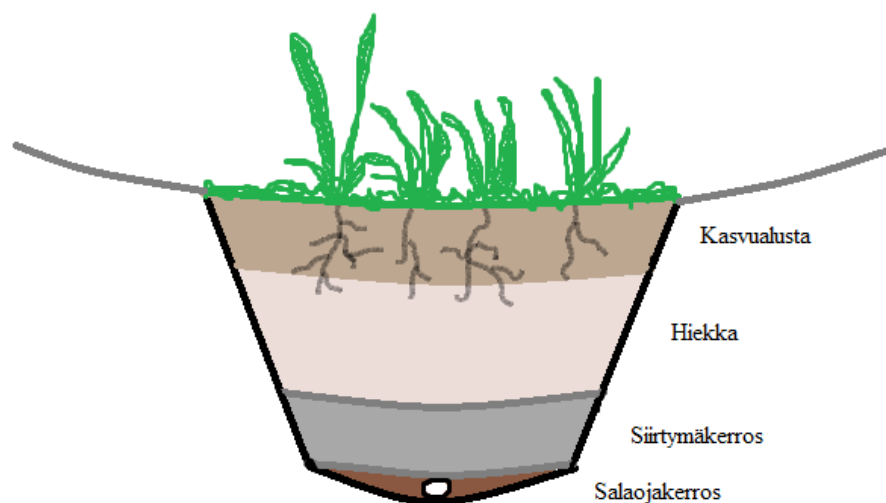
Kosteikoilla hulevesistä sedimentoituu kiintoainetta altaisiin, mikä puhdistaa vesistä kiintoaineen lisäksi siihen sitoutuneita haitta-aineita. Hapettomissa oloissa sedimenttien sisältämä fosfori alkaa muuttua takaisin liukoiseen muotoon, mikä kasvattaa veden fosforipitoisuutta ja aiheuttaa rehevöitymistä. Sedimenteistä vapautuu myös muita siihen sitoutuneita haitta-aineita takaisin kiertoon. (Palmer-Felgatea et al. 2011, s. 827.) Altaan tilavuus pienenee kiintoaineen sedimentoimisen myötä, joten pohjamateriaalia on ajoittain kannattavaa poistaa (Kasvio et al. 2016, s.16). Kosteikon puhdistustehoa voitaisiin parantaa suodattamalla

kosteikoille saapuva vesi, jolloin osa haitta-aineista poistuisi jo tulovaiheessa eikä sedimentoituisi kosteikon pohjalle.

2.2.2 Biosuodatusalueet

Biosuodatusalueet ovat viherpainanteita, joissa suodatetaan hulevettä. Alueita kutsutaan myös biopidätysalueiksi, imeytyspainanteiksi ja sadepuutarhoiksi (Kuntaliitto 2012, s.151). Biosuodatusalueen tehtävänä on huleveden imeyttäminen, suodattaminen ja haihduttaminen, joten myös biosuodatusalueet tasaavat hulevesien virtaamia. Biosuodatusalueet viivyttävät vettä lammikoitumalla, mutta alueen tarkoitus ei ole olla jatkuvasti veden peitossa, jotta biosuodatusalue toimii imeyttävänä ja suodattavana rakenteena. Lammikoitumisen vuoksi alueen suunnittelussa on huomioitava valuma-alueen koko. Suositeltu valuma-alueen koko riippuu alueen sademäärästä vaihdellen alle 0,8 hehtaarista (Paus & Braskerud 2014, s.142) kahteen hehtaariin (Liu et al. 2014, s.1072). Biosuodatusalueiden haasteena hulevesien käsittelyssä on pidetty kylmiä olosuhteita. Kun maaperä on jäässä, hulevesien imeytyminen heikkenee. Alueen on säilytettävä läpäisevyytensä myös talviolosuhteissa, jotta välttyään tulvilta sateiden aikaan ja lumien sulaessa. (Kasvio et al. 2016, s.19-23.)

Biosuodatusalue koostuu monipuolisesta, ohuesta kasvualustasta, suodatuskerroksesta ja salaajista. Alueen rakennetta ympäröi suodatinkangas. Suodatuskerros koostuu hiekasta, mulhasta, viherjätteiden kompostista ja savesta. Kerroksen paksuus riippuu halutusta puhdistustehokkuudesta. Mitä useampi kerros, sitä paremmin vesi puhdistuu valuessaan kerrosten läpi. Salaojat eivät ole välttämättömiä, mutta ne rakennetaan yleensä heikosti vettä läpäiseville alueille, joista ylimääräinen vesi johdetaan viemäriin tai vesistöön. (Kuntaliitto 2012, s.151.) Biosuodatusalueen rakenne on havainnollistettu kuvassa 2.



Kuva 2 Biosuodatusalueen rakenne. Alue koostuu rakennetta ympäröivästä suodatin-kankaasta, kasvialustasta, hiekkakerroksesta, siirtymäkerroksesta ja salaojakerroksesta (Mukaiillen: Kasvio et al. 2016, s. 19).

Verrattuna hulevesikosteikoihin biosuodatusalueet eivät vaadi suurta pinta-alaa. Biosuodatusalueen on oltava vähintään 2 % valuma-alueen koosta tulvimisriskin minimoimiseksi (Bratieres et al. 2008, s.3930-3040). Biosuodatusalueiden rakentaminen onnistuu tiheästi asutetuille alueille ja esimerkiksi kaupunkien keskusta. Biosuodatusalueita voi olla useita lähekkäin, jolloin valuma-alue jakaantuu monen alueen välillä. Biosuodatusalueen kasvillisuuden valinnassa on huomioitava kasvillisuuden sopeutuminen kuivuuden ja kosteuden vaihteluihin vaihtelevan sademäärän mukaisesti (Kuntaliitto 2012, s.223).

Biosuodatusalueet pidättävät hyvin hulevesien kiintoainetta, mutta ravinteiden poiston tehokkuus vaihtelee eri tutkimusten välillä. Liukoisen typen poiston biosuodatuksessa on havaittu olevan +/- 40 % ja partikkelimaisen typen 25-50 %. Typen poiston suuren vaihtelun selittää typen monimutkaiset muodostumisprosessit, joista osa tapahtuu hapettomissa oloissa ja osa vaatii happea. Liukoisen fosforin kuormitusvähennys on 10-30 % ja partikkelimaisen fosforin 95-99 %. Kasvilajien valinta vaikuttaa ravinteiden poistoon, sillä osa kasveista sitoo ravinteita paremmin kuin muut (Bratieres et al. 2008, s.3930-3040). Sinkin, öljyjen ja rasvojen poistossa biosuodatusalue on yltänyt 80-99 %:n tehokkuuteen ja kuparin 60-90 %:iin. (Kasvio et al. 2016, s. 20-21.)

2.3 Hulevesien ympäristövaikutukset

Koska hulevedet laskevat suurempaan vesistöön, hulevesien koostumus vaikuttaa vesistöjen kuntoon. Jos hulevesissä on paljon happamoittavia haitta-aineita, myös suurempi vesistö altistuu happamoitumiselle. Hulevesien mukana kulkeutuvat ravinteet rehevöittävät vesistöä ja raskasmetallit vaikuttavat eliöstön terveyteen.

Huleveden ympäristövaikutukset voidaan jakaa akuutteihin ja kroonisiin vaikutuksiin. Akuutit vaikutukset huomataan pian haitta-aineen saastuttamisen jälkeen. Akuutteja ympäristövaikutuksia ovat esimerkiksi veden laadun heikkeneminen bakteerin tai kemikaalin vaikutuksesta, kalojen äkillinen kuolema tietyssä vesistössä ja vesistön monimuotoisuuden väheneminen saasteen vaikutuksesta. Krooniset vaikutukset ilmenevät ajan myötä ja niihin vaikuttaa yleensä moni tekijä. Rehevöityminen, vesistön umpeenkasvu ja haitta-aineiden sitoutuminen pohjasedimentteihin ovat kroonisia ympäristövaikutuksia. (Kuntaliitto 2012, s.132-136.)

Ympäristövaikutukset voidaan jakaa myös määrällisiin ja laadullisiin vaikutuksiin. Määrälliset vaikutukset koskevat huleveden määrän kasvua ja siitä aiheutuvia tulvia ja eroosiota. Laadullisia vaikutuksia ovat kiintoaineen tukkimat kulkuväylät ja samentama vesi. Laadullinen vaikutus on myös metallien liukeneminen tiesuolan happamoittavasta vaikutuksesta, jolloin eliöstö altistuu myrkyille (Kuntaliitto 2012, s.134). (Mangangka et al. 2016, s.1-2.)

Hulevedet vaikuttavat pohjavesivarantoihin, sillä yksi hulevesien hallintakeinoista on hulevesien imeyttäminen pohjavedeksi. Hulevedet vaikuttavat pohjavesien laatuun, määrään ja voivat muuttaa pohjavesien virtauksia. Jotta pohjavesi ei pilaannu, imeytyvien hulevesien on oltava riittävän puhtaita. Osa hulevesistä johdetaan pois pohjavesialueilta laatuvaatimusten vuoksi. Veden luontaisen kiertokulun vuoksi on kuitenkin tärkeää, että kaikkia hulevesiä ei johdeta pois pohjavesialueilta. (Kuntaliitto 2012, s. 120-122.)

3 Hulevesisuodatin

Hulevesisuodattimen tarkoituksena on puhdistaa kosteikolle tulevaa hulevettä. Hulevesi puhdistuu kulkiessa kosteikon läpi, mutta suodatin tehostaisi prosessia entisestään. Metallien ja rasvojen poisto tapahtuu kosteikolla lähinnä sitoutumalla sedimentteihin tai kasveihin. Suodattimella myös näitä aineita voitaisiin poistaa vedestä.

3.1 Materiaalit

Suodattimen puhdistusteho perustuu sen sisältämien materiaalien kykyyn sitoa haitta-aineita vedestä. Usean materiaalin kerrostaminen suodattimeen puhdistaa vettä tehokkaammin kuin yksittäinen materiaali. Riittävän puhdistustehon takaamiseksi suodattimeen tarvittaisiin vähintään viittä materiaalia, joiden läpi vesi virtaa. (VTT 2019.) Vedenpuhdistuksessa käytetään usein hiilen eri muotoja, sillä hiili pidättää useita haitta-aineita. Orgaaninen hiili parantaa kokonaistypenpoistoa kosteikolla (Kasak et al. 2018, s.68) ja aktiivihiihi poistaa tehokkaasti orgaanista ainesta (Gibert et al. 2013, s.2828). Vedenpuhdistukseen käytettäviä hiilen lähteitä ovat aktiivihiihi, biohiili ja mineraalit, kuten shungiitti. Suodattimen puhdistustehoa parantaa hiilen lisäksi muiden suodatinmateriaalien käyttö. Erilaiset materiaalit pidättävät eri aineita, jolloin kokonaispuhdistus on kattavampaa.

3.1.1 Aktiivihiihi ja biohiili

Aktiivihiihi ja biohiili ovat hyvin samanlaisia materiaaleja, joita käytetään puhdistettaessa vedestä erilaisia haitta-aineita. Esimerkiksi kotitalouksissa aktiivihiihi-suodattimia käytetään vesihanoissa ja vedenpuhdistuskannuissa poistamaan vedestä epäpuhtauksia. Aktiivihiihi on erittäin huokoista, puhdasta hiiltä. Huokoisen rakenteen ja suuren pinta-alan vuoksi aktiivihiihi adsorboi tehokkaasti epäpuhtauksia vedestä. (Faria et al. 2004, s.2044.) Aktiivihiihi valmistetaan korkeassa lämpötilassa ja se täytyy aktivoida ennen käyttöä, mistä johtuen aktiivihiihiin käyttö on melko kallista ja valmistuksen energiankulutus suurta. Aktiivihiihi-suodattimen on todettu tukkeutuvan helposti ja se on vaihdettava säännöllisin väliajoin puhdistustehon takaamiseksi. (Tan et al. 2015, s.71.)

Biohiilellä on samankaltainen huokoinen rakenne kuin aktiivihiiheillä, mutta se voi hiilen lisäksi sisältää mineraaleja (Tan et al. 2015, s.71-80). Myös biohiili adsorboi epäpuhtauksia tehokkaasti ja puhdistaa vettä. Biohiiltä käytetään myös maaperän laadun parantamisessa. Alueilla, joissa biohiiltä on käytetty maaperässä, on havaittu kasvien kasvamisen tehostumista (Alvem & Embrén 2014). Biohiili valmistetaan kuumentamalla biomassaa korkeassa lämpötilassa lähes hapettomissa oloissa, jolloin saavutetaan biohiilen hiilirikas rakenne. (Kasak et al. 2018, s.68.) Biohiilen valmistusprosessi vaatii vähemmän energiaa ja se on edullisempaa kuin aktiivihiihi, minkä takia biohiilellä on suuri potentiaali aktiivihiihiin korvaajaksi vedenpuhdistuksessa (Tan et al. 2015, s.71).

3.1.2 Shungiitti

Shungiitti on mineraali, joka koostuu pääosin hiilestä. Shungiittia esiintyy maapallolla vain muutamissa paikoissa ja sen suurimmat esiintymät ovat Venäjällä. Shungiitti on edullisempaa kuin aktiivihiili, sillä shungiitti ei vaadi aktivointikäsittelyä. Hiilen määrä shungiittissa vaihtelee suuresti. Hiilen pitoisuus voi vaihdella alle 10 %:sta lähes 100 %:iin. Venäjän Karjalasta peräisin olevat shungiitit jaetaan viiteen tyyppiin hiilipitoisuutensa perusteella. Korkein hiilipitoisuus on tyyppin I shungiitissa (>98 % hiiltä) ja matalin tyyppin V shungiitissa (<10% hiiltä). Shungiitilla ei ole tarkkaa hilarakennetta, vaan se koostuu hiilestä, johon on sitoutunut kiteisiä silikaattipartikkeleita ja mineraaleja. (Skorobogatov et al. 2017, s.113.) Shungiittia kutsutaan rakenteensa vuoksi luonnon komposiitiksi (Tarasevicha et al. 2008, s.349).

Shungiitin käyttöä vedenpuhdistuksessa tutkitaan paljon, sillä se adsorboi useita haitta-aineita ja se on edullista. Matalan hiilipitoisuuden shungiitti on viisi kertaa halvempaa kuin aktiivihiili (Fischer et al. 2018). Shungiitin hiilipitoisuus vaikuttaa sen kykyyn sitoa epäpuhtauksia. Shungiitin on todettu adsorboivan yhdisteitä liuoksesta selektiivisesti. Selektiivisyys johtuu shungiitin rakenteesta, sillä se sitoo samankaltaisen rakenteen omaavia yhdisteitä. Esimerkiksi bentsoehapon ja butaanihapon liuoksesta shungiitti adsorboi enimmäkseen bentsoehappoa, sillä bentsoehapon rakenteessa on bentseenirenkaita, jotka muistuttavat shungiitin sisältämän grafiitin hilarakennetta. (Shalimov et al. 2004, s.365.)

Shungiitin on havaittu poistavan ioneita myös ioninvaihdolla. Ioninvaihdossa liuoksen ionit sitoutuvat kiinteään matriisiin ja samalla matriisista irtoaa sen sisältämiä ioneita. Prosessin myötä liuoksen ionit vaihtuvat vähemmän haitallisiin ioneihin. (Ymparisto.fi 2019.) Liuoksen pH vaikuttaa ioninvaihtoon. Korkeassa pH:ssa kationinvaihto hallitsee ioninvaihtoprosessia ja matalassa pH:ssa vastaavasti anioninvaihto. (Shalimov et al. 2004, s.366.)

3.1.3 Puukuitu

Kuituja käytetään suodattimissa, sillä ne pystyvät adsorboimaan rakenteensa mukaan ravinteita, biohajoavia aineita ja raskasmetalleja. Kuidut jaetaan luonnonkuituihin ja synteettisiin kuituihin. Luonnonkuidut ovat ympäristöystävällisiä, edullisia ja biohajoavia, sillä ne valmistetaan luonnon materiaaleista. Suodattimella, jossa suodatinmateriaaleina käytettiin hiekkaa, soraa ja kuitua, on kyky poistaa hulevedestä sedimenttejä, sulfaattia, nitraattia,

magnesiumia ja natriumia (Samuel et al. 2015, s. 1327-1340). Puukuidusta ja maatalouskuidusta valmistetulla suodattimella on kyky sitoa raskasmetalleja, öljyjä, fosfaatteja ja torjunta-aineita vedestä. Kuituja voidaan muokata kemikaalikäsittelyllä adsorboimaan tiettyä epäpuhtautta. (Han & Rowell 2001.) Esimerkiksi puukuidun käsittely karboksimeetyyliselloosalla lisää kuidun kykyä sitoa fosfaatteja vedestä (Eberhardt & Min 2008, s.630). (Samuel et al. 2015, s. 1327-1340.)

3.1.4 EM-teknologia

EM-teknologia eli Effective microorganisms -teknologia hyödyntää luonnollisia mikro-organismeja parantamaan maaperän ja vesistöjen laatua. Professori Teruo Higa kehitti teknologian Japanissa vuonna 1982. EM-teknologian tarkoituksena on mikro-organismien monimuotoisuuden edistäminen ja mikrobitasapainon ylläpitäminen ekosysteemissä. Luonnolliset mikrobit parantavat ekosysteemin kuntoa eli kohentavat maaperän laatua ja vesistöjen puhdistumiskykyä. EM koostuu hyvänlaatuisista mikrobeista, kuten maitohappobakteereista, hiivoista ja fotosynteettisistä bakteereista. (EMRO 2019a.) EM-materiaalia ei käytetä varsinaisesti suodatinmateriaalina, vaan sen tarkoituksena on vapautua suodattimesta vesistöön ja parantaa vesistön kuntoa.

Vesistöön päätyessä EM-materiaali aktivoi ekosysteemin luontaisia puhdistusmekanismeja, jolloin se pystyy tehokkaammin taistelemaan taudinaiheuttajia vastaan ja sen puskurikyky on parempi. Veden laatu paranee sen puhdistuskyvyn kasvaessa. (EMRO 2019b.) Vesistön puhdistamisen lisäksi EM-teknologia lisää ekosysteemin monimuotoisuutta. Saastuneessa vedessä EM-materiaali aikaansaa mätänevän orgaanisen aineen hajoamisen, jolloin orgaanista ainetta syövien eliöiden määrä kasvaa. Kun pieneliöt lisääntyvät, myös niitä saalistavien lintujen määrä kasvaa ja ekosysteemi rikastuu eliöistä. (EMRO 2019c.)

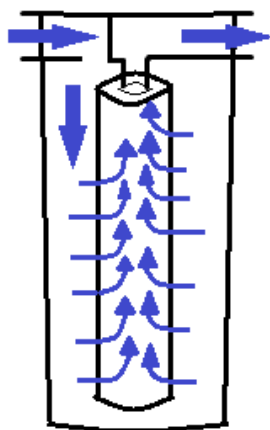
3.2 Suodattimen rakenne ja sijoituspaikka

Hulevesien puhdistus eroaa huomattavasti tavallisesta vedenpuhdistusprosessista, sillä hulevesiä ei kerätä vedenpuhdistamoon puhdistettavaksi. Hulevesisuodatin on sijoitettava hulevesien kulkureitille, kuten kosteikolle tai hulevesiviemäriin. Suodattimen rakenteessa on huomioitava virtaaman vaihtelut. Suodattimen tulee olla sellainen, josta vesi pääsee virtaamaan läpi pienellä paineella, mutta kestää myös suuret virtaamat rikkoutumatta. Jotta

suodatin ei tukkeutuisi hulevesien mukana kulkeutuvista lehdistä ja roskista, tulee ennen suodatinta olla ritilä tai verkko, joka estää lehtien ja roskien pääsyn suodattimeen.

3.2.1 Suodatinratkaisut

Vedenpuhdistuksessa käytetään usein patruunoita, joiden sisältämä materiaali pidättää epäpuhtauksia vedestä. Kuvassa 3 on esitetty suodatinpatruunan rakenne. Patruuna koostuu suodattimesta, joka on patruunaruunun sisällä. Koska puhdistettava vesi virtaa patruunassa ylöspäin, veden virtauksen tulee olla suuri.



Kuva 3 Suodatinpatruunan rakenne ja toimintaperiaatteen esittely. Suodatin on patruunaruunun sisällä ja vesi virtaa patruunassa ylöspäin (Mukaiillen: Evangelista et al. 2019, s. 4).

Myös biosuodatusalueet toimivat hulevesien suodattimina, sillä vesi kulkeutuu maakerrosten läpi ja puhdistuu. Biohiilen käyttöä on kokeiltu biosuodatusalueilla Tukholmassa. Biohiili levitetään maaperään, jossa se pidättää maaperään imeytyviä hulevesiä sekä niiden sisältämiä ravinteita ja ravitsee kasvustoa. (Alvem & Embrén 2014.) Biosuodatusalueen mallia voitaisiin soveltaa hulevesisuodattimessa. Suodatin voisi koostua useista kerroksista, kuten biosuodatusalue. Taulukossa II vertaillaan suodatinpatruunaa ja biosuodatusaluetta.

Taulukko II Suodatinrakenteiden vertailu. Tarkastelussa suodatinpatruuna (Evangelista et al. 2019, s. 1-14) ja biosuodatusalue (Kasvio et al. 2016, s.19-24).

	Suodatinpatruuna	Biosuodatusalue
Pinta-ala	Riippuu puhdistettavan veden määrästä ja patruunan koosta	Riippuu valuma-alueen koosta, ei vaadi suurta pinta-alaa
Virtaus	Vaatii riittävän virtauksen ja paineen	Ei vaadi suurta virtausnopeutta, sillä virtaus perustuu painovoimaan
Puhdistus	Enimmäkseen kiintoainetta, suodatinmateriaalin mukaan muita aineita	Kiintoainetta, ravinteita, metalleja, orgaanisia aineita
Materiaalit	Laaja valikoima, esimerkiksi aktiivihiili, EM, hiekka	Hiekka, maa-aines, biohiili, kasvillisuus
Ongelmat	Tukkeutuminen, painehäviö	Tukkeutuminen, tulvat
Käyttöikä ja kunnossapito	Juomavedenpuhdistuksessa 3 kk, muiden vesienpuhdistuksessa pidempi. Patruuna vaihdettava tukkeutuessa	Kymmeniä vuosia, ilman huoltoa puhdistusteho heikkenee. Vaatii aktiivista kunnossapitoa, kasvillisuuden hoito
Vaikutus ekosysteemiin ja maisemaan	Ei maisemallista vaikutusta, puhdistaa ekosysteemiä	Positiivinen, virkistävä

Biosuodatusalueella on pidempi käyttöikä kuin patruunalla, mutta se vaatii enemmän kunnossapitotöitä. Vaikka biosuodatusaluetta ei huollettaisi, sen puhdistusteho vain laskee eli alueen käyttö ei kokonaan esty. Patruuna täytyy tukkeutuessa vaihtaa uuteen. Patruunassa virtauksen täytyy olla riittävän suuri, jotta neste kulkee patruunan läpi. Biosuodatusalueella virtauksen voimakkuus voi vaihdella enemmän, sillä imeytyminen toimii myös pienellä virtauksella ja suurella virtauksella alue lammikoituu. Patruunan puhdistuskykyä voidaan muokata suodatinmateriaalien avulla, kun taas biosuodatusalueen suodatuskyky perustuu maa-aineksen puhdistustehoon. Patruunaan voidaan laittaa esimerkiksi aktiivihiiltä tai marmorikuulia, jolloin patruuna puhdistaa vedestä materiaalille ominaisia aineita. Biosuodatusalueet lisäävät alueen kasvillisuutta ja rikastuttavat ekosysteemiä. Suodatinpatruunalla ei ole vastaavaa maisemallista ominaisuutta, mutta myös patruuna parantaa ympäristön kuntoa puhdistamalla vesiä. (Evangelista et al. 2019, s. 1-14.) (Kasvio et al. 2016, s.19-24.)

3.2.2 Suodattimen huolto ja kunnossapito

Suodattimen rakenteessa on huomioitava huollon ja kunnossapidon mahdollisuus. Lehdet poistavilla verkoilla voidaan vähentää suodattimen tukkeutumisriskiä ja sijoituspaikan valinnalla vaikuttaa huoltotöiden helppouteen. Putken päähän sijoitettava suodatin on helppo irrottaa suodatinmateriaalien vaihtoa varten kuin putken sisällä oleva. Putken sisällä suodatin on kuitenkin paremmassa suojassa eläimiltä ja ilkivallalta. Yksi ratkaisu on rakentaa putken päähän lisäosa, joka yhdistää suodattimen ja putken. Tällöin suodatin on helppo huoltaa, mutta se on samanaikaisesti suojassa ympäristöltä.

3.3 Suodatinmateriaalien regenerointi ja uusiokäyttö

Materiaalien kyky sitoa haitta-aineita heikkenee käytössä, joten suodattimeen tulee vaihtaa uudet materiaalit tietyin aikaväleihin. Jotta suodatin olisi ekologinen, suodatinmateriaaleja tulee regeneroida ja uusiokäyttää. Regenerointi tarkoittaa materiaalin heikentyneen adsorptiokyvyn palauttamista uudenveroiseksi esimerkiksi happokäsittelyllä (Van Vliet 1991, s.159-160).

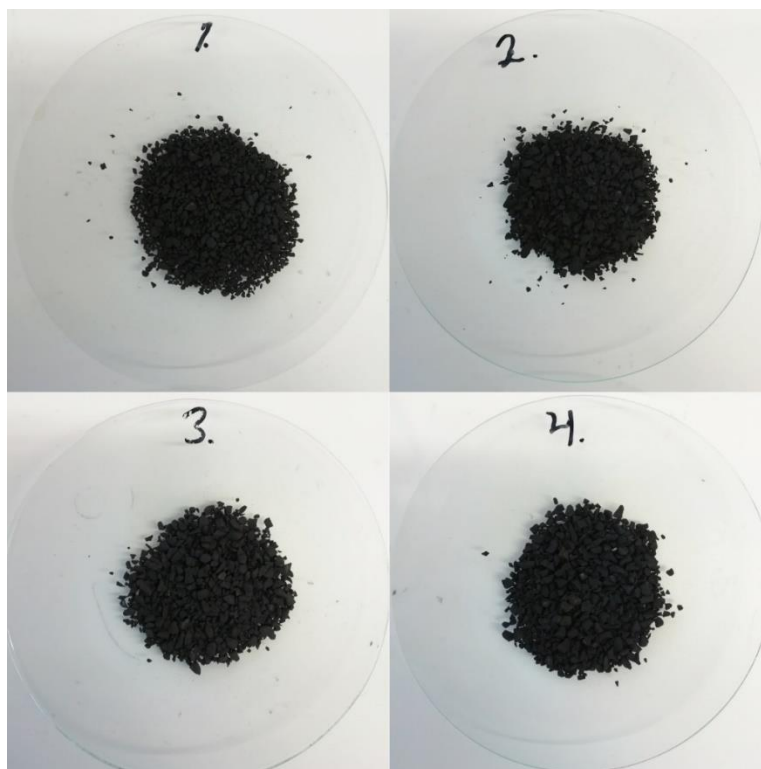
Aktiivihiiltä pystytään regeneroimaan esimerkiksi pyrolyysillä ja käyttämään suodattimessa uudelleen 15-20 kertaa. Regeneroitaessa aktiivihiilen adsorptiokyky ei täysin palaudu, joten 15-20 regeneroinnin jälkeen aktiivihiili on vaihdettava uuteen. (Robberson et al. 2006, s. 934-940.) Biohiilellä on potentiaaliset regenerointimahdollisuudet.

Uudelleenkäyttömahdollisuus riippuu siitä, minkälaisia vesiä materiaalilla on puhdistettu. Typen ja fosforin poistamiseen käytettyä biohiiltä voidaan hyödyntää lannoitteena korkean typpi- ja fosforipitoisuutensa vuoksi. Myrkyllisten aineiden sitomiseen käytettyä biohiiltä ei voida hyödyntää sellaisenaan, vaan biohiili on käsiteltävä ongelmajätteenä. (Tan et al. 2015, s.79-80.) EM-materiaalin uusiokäyttö ei ole mahdollista, sillä EM vapautuu kosteikolle eikä sitä pystytä keräämään talteen. EM aktivoi kosteikolla eläviä mikro-organismeja, joten sen vaikutus on pitkäaikainen.

KOKEELLINEN OSA

4 Materiaalit ja menetelmät

Materiaalina suodattimessa käytetään shungiittia. Kokeissa käytettyä shungiittia on neljää tyyppiä, jotka on luokiteltu hiilipitoisuuden mukaan. Ensimmäisen shungiitin hiilipitoisuus on 34 %, toisen 48 %, kolmannen 35 % ja neljännen 40 %. Shungiitit kokeisiin toimitti tutkimusinstituutti nimeltään Karelian Research Centre. Kuvassa 4 on havainnollistettu kokeissa käytettyjen shungiittien rakennetta. Kaikki shungiittityypit ovat ulkonäöltään samantyyppisiä ja ne ovat samassa raekoossa. Shungiittien seassa on hienojakoista pölyä ja niiden raekoko oli epätasaista.



Kuva 4 Kokeissa käytetyt shungiitit. Näytteet on numeroitu shungiittityypin perusteella. Ensimmäisen shungiitin hiilipitoisuus on 34 %, toisen 48 %, kolmannen 35 % ja neljännen 40 %.

Kokeissa käytetty biohiili on karkeaa biohiiltä. Biohiili on peräisin Carbons Finland Oy:ltä. Biohiilipartikkelit ovat suuria ja niiden seassa on hienojakoista pölyä. Kuvassa 5 on havainnollistettu biohiilen koostumusta.



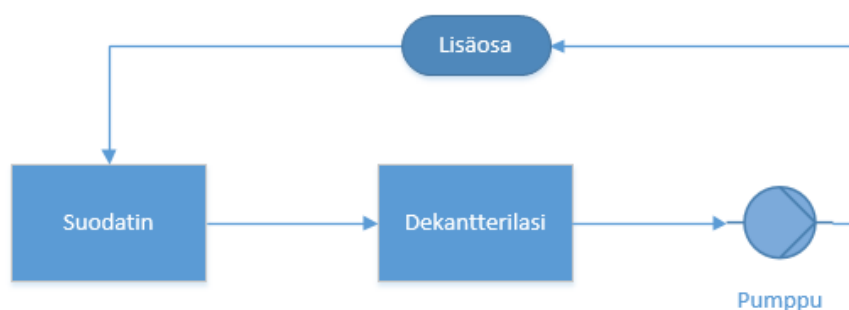
Kuva 5 Kokeissa käytetty biohiili.

Shungiitin adsorptiokyvyn selvittämistä varten valmistettiin kaksi liuosta. Liuokset valmistettiin muistuttamaan hulevesiä, mutta haitta-aineiden pitoisuudet nostettiin reilusti

korkeammiksi kuin luonnon hulevesissä. Pitoisuudet säädettiin korkeiksi, jotta shungiitin adsorptiokyky oli mahdollista määrittää. Liuokset sisälsivät kuparisulfaattia, natriumkloridia, ammoniumnitraattia, kidevedellistä natriumdivetyfosfaattia ja kidevedellistä sinkkisulfaattia. Ensimmäisen liuoksen pitoisuudeksi kunkin aineen suhteen säädettiin noin 500 ppm ja toisen liuoksen pitoisuudeksi kuparisulfaatin ja natriumkloridin suhteen noin 150 ppm ja muiden noin 200 ppm. Liuokset valmistettiin puhdasveteen (ELGA PURELAB flex). Valmistettujen liuosten tarkat pitoisuudet on esitetty liitteessä I.

4.1 Shungiitin käyttäytyminen suodattimessa

Suodatuskokeiden tarkoituksena oli selvittää shungiitin läpäisevyyttä ja kiintoaineen pysyvyyttä suodattimessa. Kokeet suoritettiin huoneenlämpötilassa laitteistolla, jonka virtauskaavio on esitetty kuvassa 6. Liuos laitettiin dekantterilasiin, josta se kiersi pumpun voimalla lasisen lisäosan kautta suodattimeen. Lisäosan tarkoituksena oli muuttaa letkusta tuleva virta vastaamaan kosteikolla kulkevaa virtaa putkissa.



Kuva 6 Koelaitteiston virtauskaavio. Dekanterilasiin laitettiin liuos, josta se pumpun avulla kulki lasiputken kautta suodattimeen.

Koelaitteistona käytettiin kuvassa 7 olevaa laitteistoa, joka koostui büchnersuppilosta, dekantterilasista, pumpusta ja letkusta sekä lisäosasta. Suppilon laitettiin suodatinverkkoa, joka tarkoituksena oli estää suodatinmateriaalin valuminen suppilon läpi. Verkkoa laitettiin büchnersuppilon lieriön ja suppilo-osan väliin sekä reikäpohjan päälle, jotta suppilon reiät eivät tukkeutuisi kiintoaineesta. Suppilo teipattiin tiiviisti kiinni, jotta vesi ei pääse virtaamaan pois koelaitteistosta.



Kuva 7 Koelaitteisto. Laitteisto koostui suuresta dekanterilasista, pumpusta ja letkusta, lisäosasta ja suodattimesta. Suodatin rakennettiin büchnersuppilosta ja suodatinverkosta.

Kokeissa käytettiin eri shungiitteja, jotta saadaan selvitettyä hiilipitoisuuden vaikutus shungiitin käyttäytymiseen. Vesi virtaa suppiloon lisäosaa pitkin ja virtaus laskeutuu shungiittikerroksen keskelle. Virtausnopeus säädettiin sellaiseksi, että vesi ei virtauksen voimasta tehnyt reikää shungiittikerrokseen, mutta kiersi jatkuvalla syötöllä suppilon läpi. Paksummalla kiintoainekerroksella säädetty virtaus oli hieman suurempi kuin ohuella kerroksella.

Shungiittien läpäisevyyttä tutkittiin laittamalla suppiloon kolmen senttimetrin paksuinen, tasainen kerros kiintoainetta ja kierrättämällä puhdistettua vettä laitteiston läpi. Kokeet suoritettiin virtausnopeudella 0,2 l/min ja niitä jatkettiin noin 15 minuutin ajan. Koe tehtiin myös biohiilellä. Kokeessa oli tarkoitus selvittää, alkaako biohiili kellumaan vedessä ja vaatiiko biohiili kellumisen vuoksi jonkinlaisen kalvon pitämään sen paikoillaan.

Kiintoaineen irtoamista shungiitista tutkittiin kolmella kokeella. Ensimmäisessä kokeessa käytettiin toista shungiittia, toisessa kolmatta shungiittia ja kolmannessa biohiiltä. Kaikki

testit suoritettiin niin, että suppiloon laitettiin yhden senttimetrin paksuinen, tasainen kerros kiintoainetta ja kerroksen läpi kierrätettiin puhdistettua vettä 15 minuuttia, minkä jälkeen vesi vaihdettiin puhtaaseen. Puhdasta vettä kierrätettiin taas koelaitteistossa 15 minuuttia, jonka jälkeen tilalle vaihdettiin uusi puhdas vesi. Värjäytyneet vedet kerättiin talteen ja merkittiin pesukertojen määrän mukaan. Koetta jatkettiin, kunnes vesi ei enää huomattavasti värjäytynyt kiintoaineesta.

4.2 Shungiitin adsorptiokyvyn selvittäminen

Ensimmäisen ravistelukokeen tarkoituksena oli selvittää, mitä shungiitista liukenee veteen. Shungiitin vesiliuoksen pH määritettiin Mettler Toledo pH-mittarilla. Liuokset pH-mittausta varten valmistettiin sekoittamalla noin 10 g kutakin shungiittityyppiä 100 grammaan ionivaihdettua vettä. Seoksia pidettiin GFL 3005 tasoravistelijassa huoneenlämpötilassa 24 tuntia sekoitusnopeudella 300 rpm, minkä jälkeen liuokset suodatettiin ja pH-arvot mitattiin suodoksista.

Shungiitin adsorptiokyky valmistetuissa liuoksissa määritettiin toisen ravistelutestin avulla. Vesiravistelutestien shungiittien annettiin kuivua parin päivän ajan, minkä jälkeen kukin näyte jaettiin kahteen osaan. Lasipurkkeihin laitettiin noin viisi grammaa shungiittia ja 100 grammaa väkevämpää liuosta (liuos 1) tai 120 grammaa laimeampaa liuosta (liuos 2). Näytteitä pidettiin ravistelijassa huoneenlämpötilassa 22 tuntia sekoitusnopeudella 300 rpm. Koska pH vaikuttaa metallien liukoisuuteen ja ioninvaihtoon, liuosten pH-arvot mitattiin 2 tuntia ennen ravistelukokeen päättymistä. Liuokset suodatettiin imusuodatuksella.

Kunkin shungiitin kuiva-ainepitoisuudet selvitettiin, jotta adsorptiokyky voitiin laskea kuiva-aineen adsorptiolle. Kuiva-ainepitoisuudet määritettiin standardin SFS-ISO 11465 mukaisesti. Kun massat ennen ja jälkeen kuivatuksen oli mitattu, kuiva-ainepitoisuus saatiin laskettua kaavalla (1).

$$w_{ka} = \frac{m_2}{m_1} \quad (1)$$

jossa	w_{ka}	kuiva-ainepitoisuus, -
	m_1	kuivatettavan näytteen massa ennen kuivatusta, kg
	m_2	kuivatettavan näytteen massa kuivatuksen jälkeen, kg.

Ravinnepitoisuus saadaan pitoisuuden ja liuoksen tilavuuden avulla laskettua kaavalla (2), kun kuiva-ainepitoisuus on tiedossa. Kuivan aineen massa saadaan kertomalla punnittu massa kuiva-ainepitoisuudella. Määritetyt ravinnepitoisuudet kertovat, paljonko kilogramma kuivaa shungiittia sitoo ravinnetta. Vastaavasti määrä kertoo myös, kuinka paljon shungiitista irtoaa ravinnetta.

$$x_i = c_i \cdot \frac{V}{m_{ka}} \quad (2)$$

jossa	x_i	ravinnepitoisuus, $\text{mg}_i/\text{kg}_{ka}$
	c_i	aineen i pitoisuus liuoksessa, mg/l
	V	liuoksen tilavuus, l
	m_{ka}	kuivan aineen massa, kg .

4.3 Virtauksen vaikutus adsorptiokykyyn

Virtauskokeiden tarkoituksena oli selvittää, kuinka paljon materiaali adsorboi aineita kiertävästä liuksesta. Kiertävässä systeemissä kosketusaika materiaalin ja liuoksen välillä on lyhyt, kuten kosteikolle sijoitettavassa suodattimessa. Tämän vuoksi oli oleellista selvittää adsorptio myös virtauskokeilla. Virtauskokeilla pystyttiin myös tutkimaan, parantaako biohiilen lisääminen adsorptiota ja vaikuttaako biohiili muuten suodattimen toimintaan. Virtauskokeet suoritettiin samalla laitteistolla kuin suodatuskokeet. Laitteistoon lisättiin yksi suodatinverkko, joka esti materiaalien sekoittuminen suppilossa.

Ensimmäisessä ja kolmannessa kokeessa virtausnopeus oli 0,2 l/min ja toisessa kokeessa 0,1 l/min. Virtausnopeuksien eron takia ensimmäistä ja kolmatta virtauskoetta jatkettiin 30 minuuttia ja toista virtauskoetta 40 minuuttia. Taulukossa III on esitetty virtauskokeissa käytetyt materiaalit ja niiden määrät. Ensimmäisessä kokeessa suodattimeen laitettiin 40 grammaa kolmatta shungiittia, toisessa 35 grammaa kolmatta shungiittia ja 5 grammaa biohiiltä ja kolmannessa 35 grammaa neljättä shungiittia ja 5 grammaa biohiiltä. Ensimmäistä ja toista shungiittia ei laitettu virtauskokeisiin, sillä ravistelukokeiden perusteella ne eivät sovellu suodatinmateriaaleiksi yhtä hyvin kuin valitut shungiitit. Kokeista otettiin näytteitä alussa tiheään tahtiin ja näytteidenottoväliä harvennettiin kokeen edetessä. Viimeinen näyte otettiin suppilon tyhjennyttyä kokonaan eli noin 2 minuutin kuluttua virtauksen pysäyttämisen jälkeen. Näytteet otettiin 10 ml täyspipetillä dekanterilasista.

Taulukko III Virtauskokeissa käytetyt suodatinmateriaalit ja niiden määrät.

Virtauskoe	Suodatinmateriaali ja sen määrä
Virtauskoe 1	40 g kolmatta shungiittia
Virtauskoe 2	35 g kolmatta shungiittia + 5 grammaa biohiiltä
Virtauskoe 3	35 g neljättä shungiittia + 5 grammaa biohiiltä

4.4 Analyysimenetelmät

Kokeista otetut näytteet analysoitiin Agilent Technologies 7900 ICP-MS:llä ja ravisteluko-keiden näytteet analysoitiin myös Thermo Scientific DIONEX ICS-1100 ionikromatogra-filla. ICP-MS analyysissa selvitettiin metallien ja kokonaisfosforin määrä liuoksissa ja io-nikromatografilla määritettiin sulfaatti-, nitraatti-, fosfaatti- ja kloridipitoisuuksia.

ICP-MS analyysissa happomatriisina käytettiin 1 %:sta typpihappoliuosta. Kalibrintiliuok-set valmistettiin Multi26-standardiliuoksesta ja pitoisuuksiin 2 ppb, 10 ppb, 20 ppb, 50 ppb, 100 ppb, 200 ppb ja 500 ppb. Fosforille tehtiin omat kalibrintiliuokset samoissa pitoisuuksis-sissa.

Ionikromatografissa eluenttina käytettiin liuosta, joka sisälsi 4,5 mM dinatriumkarbonaattia ja 1,4 mM natriumvetykarbonaattia. Kalibrintiliuokset valmistettiin pitoisuuksiltaan 1000 ppm standardiliuoksista. Kalibrintiliuokset kloridin suhteen valmistettiin pitoisuuksiin 1 ppm, 3 ppm, 5 ppm, 7 ppm ja 10 ppm, nitraatin 1 ppm, 5 ppm, 10 ppm, 15 ppm ja 20 ppm ja fosfaatin sekä sulfaatin 1 ppm, 5 ppm, 10 ppm, 20 ppm ja 30 ppm. Analyysissa tilavuus-virta oli 1,2 ml/min ja virta oli 31 mA.

Lähes kaikki näytteet laimennettiin analyyseja varten. Näytteiden laimennuskerotoimet sekä ICP-MS analyysiin että ionikromatografiin on esitetty taulukossa IV. ICP-MS analyysia var-ten näytteitä täytyi laimentaa jopa 1000-kertaisesti, mikä voi aiheuttaa epävarmuutta tulok-sissa. ICP-MS analyysia varten kaikki näytteet suodatettiin 0,45 µm ruiskusuodattimella.

Taulukko IV Näytteiden laimennuskertoimet ICP-MS ja IC analyyseihin.

	ICP-MS	IC
Shungiitin 1 suodos	2	5
Shungiitin 2 suodos	2	10
Shungiitin 3 suodos	2	Ei laimennusta
Shungiitin 4 suodos	2	Ei laimennusta
Liuos 1 suodokset	1000	50
Liuos 2 suodokset	500	12,5
Virtauskokeet	1000	-

5 Tulokset ja tulosten tarkastelu

Tuloksia tarkastellaan ensin shungiitin käyttäytymisen kannalta, sen jälkeen analysoidaan shungiitin adsorptiota ja viimeisenä perehdytään suodattimen rakenteeseen.

5.1 Shungiitti suodatinmateriaalina

Kuvassa 8 on havainnollistettu shungiitin läpäisevyyttä. Shungiittityypit ovat vasemmalta oikealle toinen, kolmas, neljäs ja toinen kauttaaltaan kasteltuna. Kuvasta 8 nähdään, että vesi läpäisi hyvin kolmannen ja neljännen shungiitin. Vaikka virtaus kohdistui vain yhteen kohtaan kerrosta, kosteus levisi kaikkialle shungiittiin. Toinen, eli hiilipitoisin shungiitti, sen sijaan kerrytti vettä suppiloon. Vesi ei virrannut shungiitin läpi, vaan suppilo täyttyi vedellä. Sama koe toistettiin uudestaan, mutta suppilossa oleva shungiitti kasteltiin kauttaaltaan ennen kokeen aloitusta. Huomattiin, että läpäisevyys oli hyvä ja vettä suodattui myös suurella

virtauksella. Todettiin, että kosteus ei leviä toisessa shungiitissa samalla tavalla kuin muissa shungiiteissa. Tämä voi johtua hiilen määrästä shungiitissa.



Kuva 8 Suodatuskoe shungiitilla. Järjestyksessä vasemmalta oikealle toinen shungiitti, kolmas shungiitti, neljäs shungiitti ja toinen shungiitti kauttaaltaan vedellä kasteltuna.

Biohiilellä suoritettussa suodatuskokeessa vesi kertyi suppiloon, sillä se ei läpäissyt biohiilikerrosta yhtä nopeasti kuin tyyppin 3 tai 4 shungiittikerrosta. Kuvasta 9 nähdään, että biohiilen palaset, jotka eivät kastuneet veden virratessa, alkoivat kellumaan. Verrattuna shungiittiin kosteus ei levinnyt koko biohiilikerrokseen, vaan biohiili kastui niistä kohdista, joista vesi meni läpi. Biohiilen käyttäytyminen tukee aiempaa päätelmää hiilen määrän vaikutuksesta kerroksen läpäisevyyteen. Hiili pidättää vettä, jolloin vesi kertyy suppiloon.



Kuva 9 Suodatuskoe biohiilellä. Vesi kertyy suppiloon ja osa biohiilen palasista kelluu veden päällä.

Kuvassa 10 on havainnollistettu shungiiitista irtoavan kiintoaineen määrää. Määritys tehtiin silmämääräisesti, sillä kiintoaine värjäsi veden tummaksi. Kuvassa 10 on esitetty koe toisella shungiiitilla (a) sekä kolmannella shungiiitilla ja biohiilellä (b).



Kuva 10 (a) Irtoavan kiintoaineen määrän määrittäminen toisella shungiiitilla, jossa on suurin hiilipitoisuus eli 48 % hiiltä. Jokainen pesu kesti 15 minuuttia, minkä jälkeen vesi vaihdettiin puhtaaseen. (b) Irtoavan kiintoaineen määrän määrittäminen tyypin 3 shungiiitilla ja biohiilellä. Puhdistettua vettä kierrätettiin shungiiitin tai biohiilen läpi 15 minuuttia kerrallaan, minkä jälkeen vesi vaihdettiin puhtaaseen.

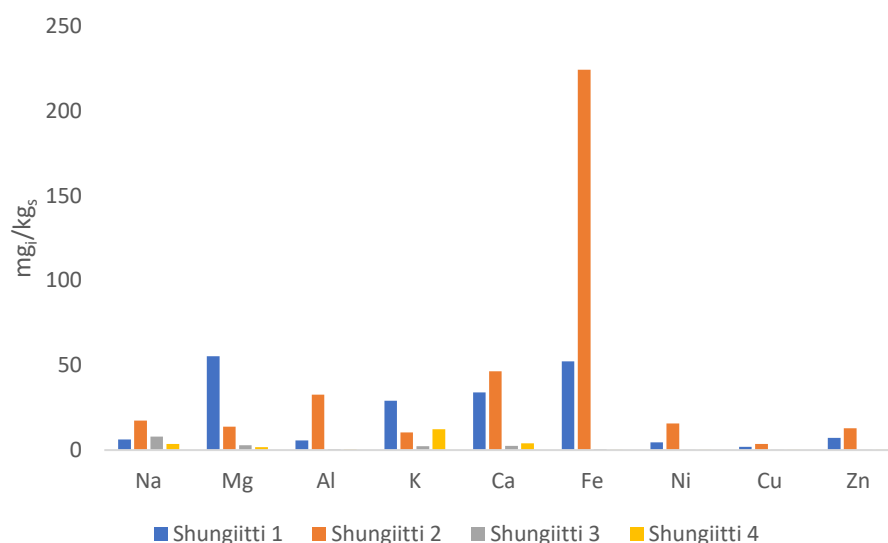
Kuvasta 10a nähdään, että toisella shungiiitilla ensimmäisen, toisen ja kolmannen pesun vedet ovat lähes yhtä tummia keskenään. Vasta neljäs vaihdettu vesi ei enää värjäytynyt huomattavasti. Koska aikaisemmassa kokeessa havaittiin, että kosteus leviää heikosti toisessa shungiiitissa, kokeen aikana suppiloa käännettiin. Kolmannella shungiiitilla ensimmäinen pesuvesi on huomattavasti tummempi kuin toisella shungiiitilla eli kolmannesta shungiiitista irtosi ensimmäisen pesun aikana enemmän kiintoainetta veteen. Kuten kuvasta 10b nähdään, pesuv veden sävy vaalenee ja kolmannessa pesussa veteen ei enää irronnut kiintoainetta lähes ollenkaan. Kolmas shungiiitti erosi edellisestä siten, että heti ensimmäisten minuuttien aikana vesi oli levinnyt koko kerrokseen ja kastellut shungiiitin kauttaaltaan. Biohiilellä tehdyn

kokeen ensimmäinen pesuvesi on vertailun vuoksi otettu mukaan kuvaan 10b. Vesi on kirkasta, joten biohiilestä ei irronnut lähes yhtään kiintoainetta veteen.

Shungiitista irtoaa paljon hienojakoista pölyä, joka värjää veden tummaksi. Jotta shungiitista voidaan laittaa kosteikoille, se täytyisi ennen suodattimeen laittamista pestä puhdistetulla vedellä. Tulosten perusteella yli puolen tunnin pesu olisi riittävän pitkä vähentämään suodattimesta irtoavan kiintoaineen määrää huomattavasti. Pesulla tarkoitetaan kiertävällä puhdistetulla vedellä huuhtelua, jossa pesuvesi vaihdetaan muutamaan otteeseen. Systeemissä kiertävällä vedellä pesu kuluttaa vähemmän vettä kuin jatkuvalla syötöllä pesu. Biohiili kellellä vedessä, joten biohiilikerroksen päälle täytyy suodattimessa laittaa kalvo tai toinen materiaalikerros pitämään palaset paikallaan.

5.2 Shungiitin adsorptiokyky

Kiintoaineen lisäksi shungiitista liukenee metalleja. Kuvassa 11 on esitetty ravistelukokeissa shungiitista liuenneiden metallien pitoisuudet. Pitoisuudet on muutettu yksikköön mg_i/kg_s . Yksikkö kertoo, kuinka paljon kilogramma kuivaa shungiittia sisältää liuennutta ainetta i . Kuvasta 11 nähdään, että toisesta shungiitista on liuennut eniten metalleja lukuun ottamatta magnesiumia ja kaliumia, joita on liuennut eniten ensimmäisestä shungiitista. Tulosten perusteella kolmas ja neljäs shungiitti vapauttavat vähiten metalleja liuokseen ja liukenevan raudan määrä toisessa shungiitissa on huomattava.



Kuva 11 Shungiiteista veteen liuenneiden aineiden määrät yksikössä mg_i/kg_s , jossa i on liennut metalli ja shungiitin massa on kuiva-aineena. Tulokset ovat kokeesta, jossa 10 grammaa shungiittia ja 100 gramma puhdasta vettä pidettiin ravistelijassa 24 tuntia.

Metallien lisäksi shungiitista liukenee sulfaattia sekä pieniä määriä kloridia ja nitraattia. Toisen shungiitin vesiliuoksen sulfaattipitoisuus oli kasvanut 130 ppm eli ravinnepitoisuudeksi muutettuna $1290 \text{ mg}_{\text{SO}_4}/\text{kg}_s$. Luku on huomattavasti suurempi kuin muiden liuenneiden aineiden pitoisuudet. Myös ensimmäisen shungiitin vesiliuoksen sulfaattipitoisuus oli 54 ppm. Kolmannen ja neljännen shungiitin suodoksissa ei havaittu suuria pitoisuuksia sulfaattia. Kloridin ja nitraatin pitoisuudet olivat kasvaneet alle 5 ppm.

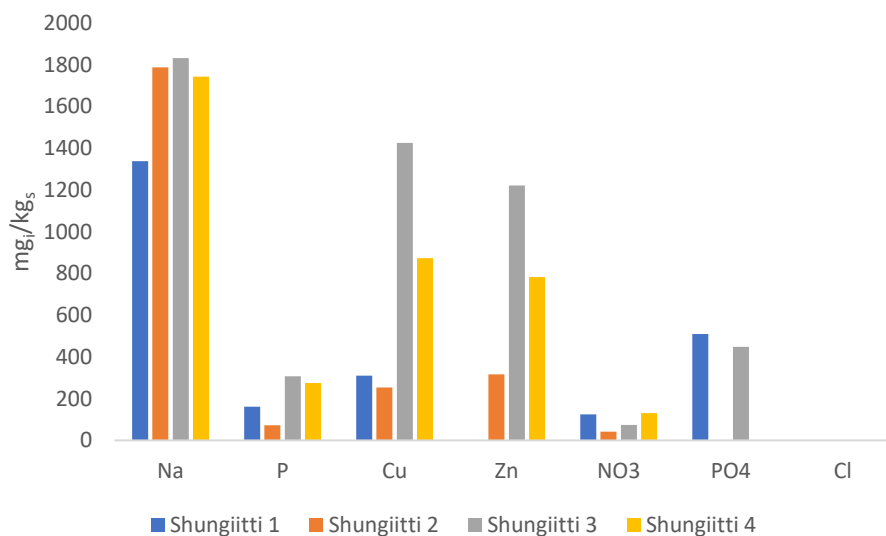
Kirjallisuudessa esiintyy samankaltaisia tuloksia shungiitista liukenevien aineiden suhteen. Shungiitista, jonka hiilipitoisuus oli 20-35%, liukeni puhtaaseen veteen rautaa, nikkeliä, kuparia, sinkkiä, kalsiumia ja sulfaattia (Skorobogatov et al. 2017, s.113-119). Samansuuruisen hiilipitoisuus on ensimmäisessä ja kolmannessa shungiitista. Ensimmäisestä shungiitista liukeni kaikkia samoja aineita. Kolmannesta shungiitista havaittiin liukenevan edellä luetelluista aineista vain pieniä määriä kalsiumia ja sulfaattia. Ero liukenevien aineiden määrässä voi vaikuttaa shungiittien vesiliuosten pH-arvoihin. pH-arvot kullekin näytteelle on esitetty taulukossa V.

Taulukko V Mitatut pH-arvot shungiitin vesiliuoksille sekä valmistetuille liuoksille 1 ja 2.

	Vesi	Liuos 1, väkevä	Liuos 2, laimea
Shungiitti	pH, -	pH, -	pH, -
-		4,2	4,5
1	4,3	3,8	4,0
2	3,1	3,8	3,9
3	5,4	3,9	4,3
4	4,9	3,5	3,7

Kuten taulukosta V nähdään, shungiittien vesiliuokset ovat melko happamia. Alhaisin pH oli toisen shungiitin ja korkein kolmannen shungiitin vesiliuoksessa. Valmistetut liuokset olivat happamampia kuin luonnon hulevesi, mutta liuoksia ei neutraloitu sakkujen muodostumisen ehkäisemiseksi. Useimpien metallien liukoisuus kasvaa pH:n laskiessa, mikä samalla vähentää metallien adsorptiota. Esimerkiksi sinkin adsorptio on suurinta neutraalissa liuoksessa ja pienenee liuoksen happamuuden kasvaessa (Fischer et al. 2018, s. 3-4).

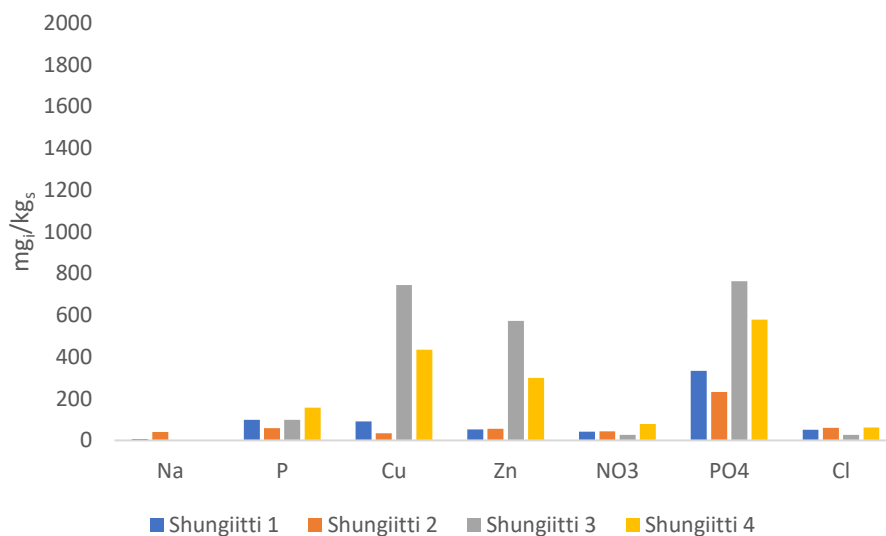
Eri shungiittityyppien adsorptiokyvyt väkevämmässä liuoksessa on esitetty kuvassa 12. Arvot on määritetty ravistelukokeissa liuoksesta adsorboituneiden pitoisuuksien mukaan ja muutettu vastaamaan määrää, jonka kilogramma shungiittia adsorboisi. Adsorptiokykyä tarkastelussa oleville aineille ei ole esitetty kuvaajassa, jos aineen pitoisuus on kasvanut liuoksessa. Kasvaneet pitoisuudet on esitetty liitteessä IV.



Kuva 12 Väkevämmästä liuoksesta (liuos 1) määritetyt shungiittien adsorptiokyvyt yksikössä mg_i/kg_s . Yhdisteiden pitoisuudet liuoksessa olivat noin 500 ppm, shungiitin massa noin viisi grammaa, liuoksen massa noin 100 grammaa ja raviste-luaika 22 tuntia.

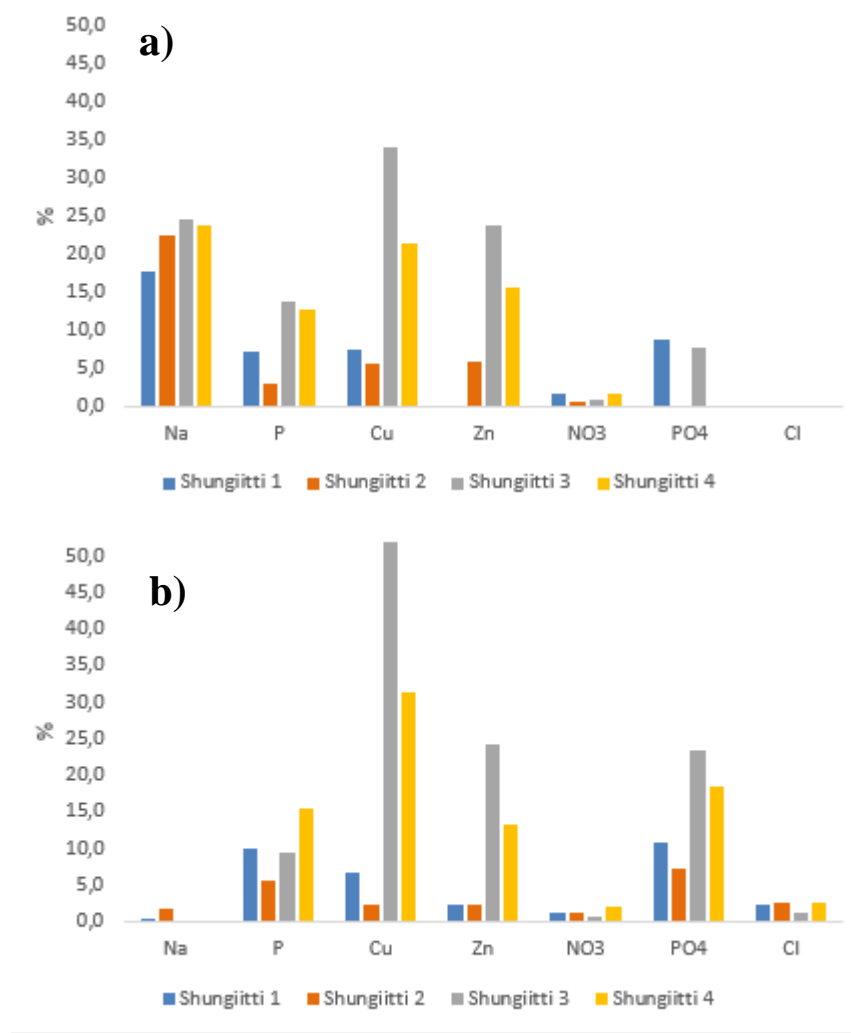
Kuvasta 12 nähdään, että kloridipitoisuus on kasvanut jokaisella shungiitilla, mikä viittaa anioninvaihtoprosessiin liuoksessa. Koska liuosten pH on alle 4, anioninvaihto hallitse io-ninvaihtoa (Shalimov et al. 2004, s.366). Sulfaattipitoisuus liuoksessa kasvoi jokaisella shungiitilla. Ensimmäisellä shungiitilla sinkin pitoisuus kasvoi ja toisella sekä neljännellä fosfaatin pitoisuus kasvoi.

Kuvassa 13 on esitetty shungiittien adsorptiokyvyt laimeammassa liuoksessa määritettyinä. Adsorptiokykyä ei ole esitetty kuvaajassa, jos aineen pitoisuus on kasvanut liuoksessa. Kas-vaneet pitoisuudet on esitetty liitteessä IV. Toisen liuoksen pitoisuudet olivat pienempiä kuin ensimmäisen, minkä takia määritetyt adsorptiokyvyt ovat pienempiä. Sulfaattipitoisuus kas-voi ensimmäisellä ja toisella shungiitilla ja laski noin prosentin kolmannella ja neljännellä shungiitilla.



Kuva 13 Laimeamman liuoksen (liuos 2) ravistelukoikeista määritetyt adsorptiokyvyt yksikössä mg_i/kg_s . Yhdisteiden pitoisuudet liuoksessa olivat kuparisulfaatin ja natriumkloridin suhteen 150 ppm ja ammoniumnitraatin, kidevedellisen sinkkisulfaatin sekä kidevedellisen natriumdivetyfosfaatin suhteen 200 ppm. Shungiitin massa oli noin viisi grammaa, liuoksen massa noin 120 grammaa ja ravisteluaika 22 tuntia.

Kuten kuvista 12 ja 13 nähdään, suurin ero liuosten välillä on natriumin sitomisessa. Väkevemmän liuoksen perusteella natriumin sitominen olisi jokaisen shungiitin kohdalla suurta, kun taas laimeammassa liuoksessa natriumin määrä on lisääntynyt liuoksessa kolmen shungiittityypin kohdalla. Lisääntynyt natriumin määrä viittaa kationinvaihtoon liuoksessa. Kuvassa 14 on esitetty prosentteina, paljonko ravinteen tai metallin pitoisuus on pienentynyt liuoksessa ravistelukoikeen aikana.



Kuva 14 Shungiitin poistaman metallin tai ravinteiden määrä prosentteina ravistelukokeen aikana: a) väkevämmästä liuoksesta (liuos 1) ja b) laimeammasta liuoksesta (liuos 2).

Kuvasta 14 voidaan todeta liuoksen pitoisuuden vaikuttavan hieman shungiitin adsorptiokykyyn. Fosfaatin ja kuparin adsorptio on ollut tehokkaampaa laimeammassa liuoksessa. Sinkin ja nitraatin adsorptioon pitoisuudella ei ole ollut vaikutusta. Kloridia on pidättynyt vain laimeammassa liuoksessa ja fosforin pidättymiseen pitoisuudella ei ole ollut vaikutusta.

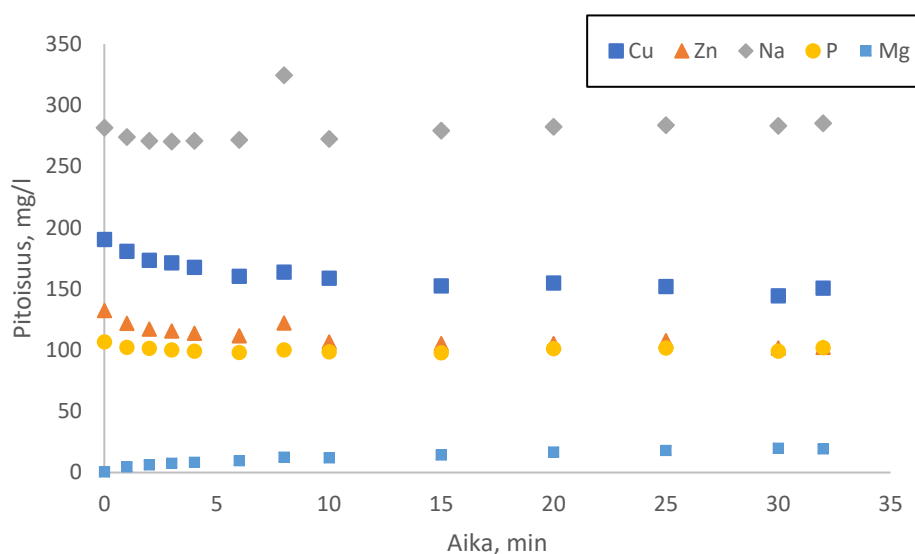
Fosfaatin pitoisuus laimeammassa liuoksessa on pienin toisen shungiitin suodoksessa. Toisesta shungiitista liukeni puhtaaseen veteen eniten alumiinia, joka fosfaatin kanssa reagoi muodostaen veteen liukenematonta alumiinifosfaattia. Ensimmäisestä shungiitista liukeni toiseksi eniten alumiinia ja fosfaatin pitoisuus laimeammassa liuoksessa on toiseksi pienin. Kolmannesta ja neljännestä shungiitista alumiinia liukeni hyvin vähän. Väkevemmän liuoksen kohdalla fosfaattipitoisuus on kasvanut toisen ja kolmannen shungiitin suodoksissa.

Ero laimeampaan liuokseen voi johtua shungiitin käyttäytymisestä väkevämmässä liuoksessa. Tuloksista voi päätellä shungiitin sisältämän alumiinin lisäävän fosfaatin pidättämistä laimeassa liuoksessa.

Virtauskokeissa käytettiin kolmatta shungiittia, sillä kaikki aineet huomioituna kolmas shungiitti osoitti parhaimman adsorptiokyvyn. Ravistelukokeissa kuparin ja sinkin adsorptio molemmissa liuoksissa on ollut reilusti suurempaa kuin muilla shungiiteilla. Kuten aiemmin todettiin, kolmannesta shungiitista myös liukenee vähiten metalleja ja ravinteita vesiliuokseen. Ravistelukokeiden perusteella kolmas shungiitti vaikuttaa siis parhaalta vaihtoehdolta suodattimeen.

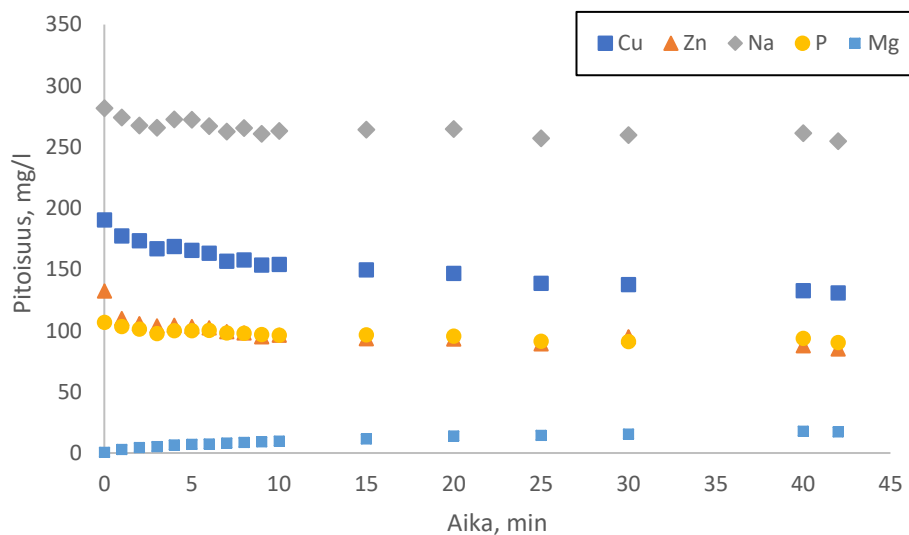
Kaikissa virtauskokeissa kiertävää liuosta oli 400 ml. Käytetty liuos oli pitoisuuksiltaan sama kuin väkevämpi liuos (liuos 1). Kuvissa 15, 16 ja 17 on esitetty liuoksen pitoisuuksien muutos ajan suhteen kokeen aikana. Kuvissa tarkastellaan kuparin, sinkin, natriumin, kokonaisfosforin ja magnesiumin pitoisuuksien muutosta. Magnesiumia ei ollut valmistetussa liuoksessa, mutta sen pitoisuus kasvoi joka kokeessa. Pitoisuudet on ilmoitettu mg/l-yksikössä, sillä on mielekäästä nähdä pitoisuudet liuoksessa eri ajanhetkillä.

Kuvassa 15 on esitetty ensimmäisen virtauskokeen pitoisuuksien muutos. Natriumin pitoisuus liuoksessa kasvoi, mutta muiden liuoksen aineiden pitoisuudet laskivat kokeen aikana. Alkuhetkeen verrattuna kuparin pitoisuus pieneni 21 %, sinkin 23 % ja fosforin 4 %. Natriumin pitoisuus kasvoi 1 % ja magnesiumin 97 % alkuhetkestä. Vaikka magnesiumipitoisuus kasvoi kokeen aikana, magnesiumipitoisuus kokeen päätyttyä on noin 20 ppm. Suuri prosenttiluku johtuu siitä, että kokeen alussa magnesiumipitoisuus oli lähes nolla.



Kuva 15 Ensimmäisen virtauskokeen kuparin, sinkin, natriumin, kokonaisfosforin ja magnesiumin pitoisuuksien muutokset ajan suhteen. Kokeessa oli 40 grammaa kolmatta shungiittia.

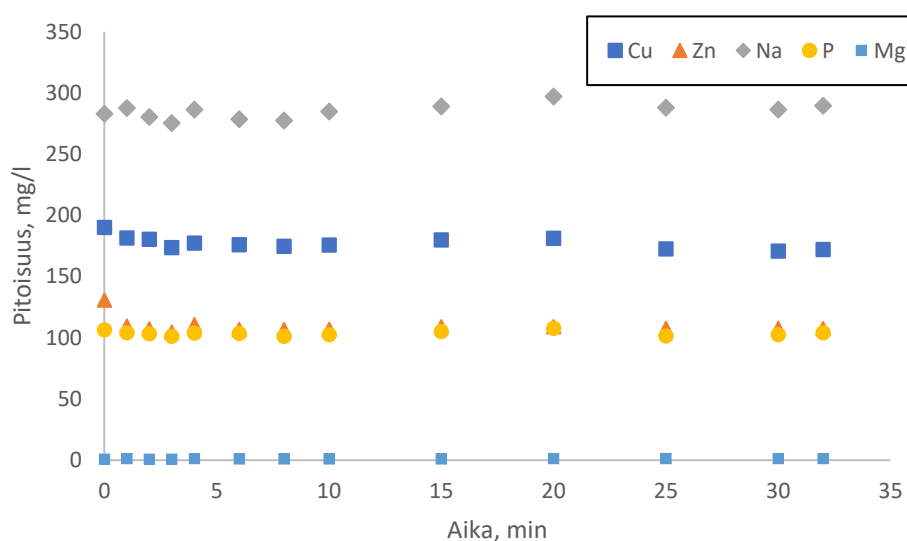
Kuvassa 16 on esitetty toisen kokeen pitoisuuksien muutos ajan funktiona. Toisessa virtauskokeessa materiaaleina oli kolmas shungiitti ja biohiili. Virtauskoetta jatkettiin 40 minuuttia, sillä kokeessa oli hieman pienempi virtaus kuin ensimmäisessä kokeessa ja haluttiin varmistaa, että koko liuos ehtii kiertää suodattimen läpi.



Kuva 16 Toisen virtauskokeen kuparin, sinkin, natriumin, kokonaisfosforin ja magnesiumin pitoisuuksien muutokset ajan suhteen. Kokeessa oli 35 grammaa kolmatta shungiittia ja 5 grammaa karkeaa biohiiltä.

Kuten kuvasta 16 nähdään, kuparin pitoisuus alkuhetkeen verrattuna laski 31 %, sinkin 36 %, natriumin 10 % ja fosforin 15 %. Magnesiumin pitoisuus kasvoi myös tässä kokeessa 97 %. Jos jätetään huomiomatta viimeiset kymmenen minuuttia, koe olisi yhtä pitkä kuin muut virtauskokeet. Ajan lyhentäminen ei vaikuta huomattavasti pitoisuuksiin, sillä suurin muutos pitoisuuksissa tapahtuu ensimmäisen kymmenen minuutin aikana. Kuparin ja sinkin pitoisuudet ovat puolen tunnin aikana laskeneet 28 % ja natriumin 8 %. Fosforin pitoisuuteen lyhyempi aika ei vaikuta ja magnesiumin pitoisuus olisi yhden prosenttiyksikön pienempi.

Kolmannessa kokeessa suodatinmateriaalina käytettiin 35 grammaa neljättä shungiittia ja 5 grammaa biohiiltä. Kuvassa 17 on esitetty pitoisuuksien muutokset ajan funktiona. Kuten ensimmäisessä virtauskokeessa, natriumpitoisuus kasvoi kokeen aikana. Kuparin pitoisuus laski 10 %, sinkin 18 % ja fosforin 2 %. Natriumin pitoisuus kasvoi 2 % ja magnesiumin 51 % kokeen alkuhetkestä.



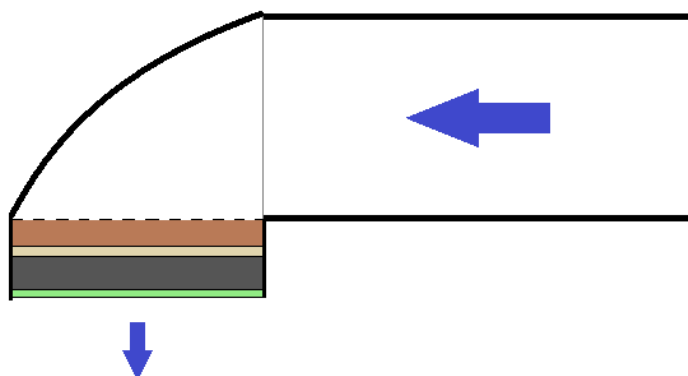
Kuva 17 Kolmannen virtauskokeen kuparin, sinkin, natriumin, kokonaisfosforin ja magnesiumin pitoisuuksien muutokset ajan suhteen. Kokeessa oli 35 grammaa tyyppin 4 shungiittia ja 5 grammaa karkeaa biohiiltä.

Kuvista 15, 16 ja 17 huomataan liuoksen pitoisuuden muuttuvan eniten ensimmäisen 10 minuutin aikana, minkä jälkeen liuoksen pitoisuuden muutos hidastuu. Huleveden viipymäaika suodattimessa on lyhyt, joten on hyvä, jos adsorptio tapahtuu nopeasti. Kolmannen shungiitin ja biohiilen yhdistelmä pidätti parhaiten kuparia, sinkkiä, natriumia ja fosforia ja päästi liuokseen saman verran magnesiumia kuin pelkkä kolmas shungiitti. Kosteikolle sijoitettavaan suodattimeen olisi tulosten perusteella kannattavaa laittaa myös biohiiltä.

5.3 Suodattimen rakenne

Hiekan on todettu pidättävän kiintoainetta, joten suodattimeen laitetaan suodatinmateriaaliksi myös hiekkakerros (Samuel et al. 2014, s1327-1342). Hiekka suodattaa kiintoainetta, jolloin suurin osa kiintoaineesta jää hiekkakerrokseen. Hiekkakerroksen jälkeen laitetaan kuitu, jotta estetään shungiitista irtoavan kiintoaineen sekoittuminen kuituun. EM-materiaali lisätään esimerkiksi shungiitin sekaan. Shungiitin läpäisevyys todettiin hyväksi, joten veden virtaukseen suodattimen läpi vaikuttaa hiekan ja kuidun läpäisevyys. Myös biohiilen vedenläpäisevyys todettiin heikommaksi kuin shungiitin.

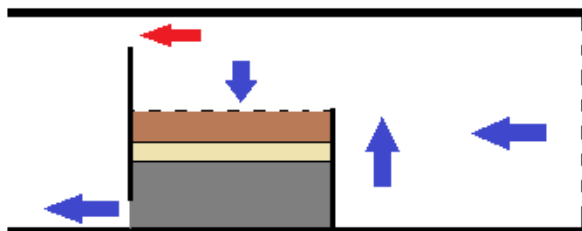
Kuvassa 18 on havainnollistettu suodattimen rakennetta ulostuloputken päähän kiinnitettävällä suodattimella. Ulostuloputkella tarkoitetaan kosteikolla altaiden välillä kulkevaa putkea. Paras sijoituspaikka suodattimelle Sammonlahden kosteikolla olisi ensimmäisen ja toisen altaan välillä oleva putki, sillä sen ulostulo on vedenpinnan yläpuolella ja suodatin mahdusi sijoitettavaksi siihen. Lisäksi ensimmäinen allas tasoittaa veden virtausta rankkasateiden aikaan. Putken sisääntulopäähän asetetaan ritilä tai verkko, joka estää roskien pääsyn putkeen. Suodatinrakenteeseen on tehtävä ylivirtauskanava tulvien varalle esimerkiksi suodattimen suojana olevaan rakenteeseen.



Kuva 18 Suodattimen rakenne hulevesikosteikon ulostuloputken päähän kiinnitettävällä suodattimella. Kerrokset suodattimessa ovat ylhäältäpäin lueteltuna hiekka, kuitu, shungiitti ja EM. Suodattimeen on tehtävä ylivuorokanava esimerkiksi suodattimen suojana olevaan rakenteeseen.

Kuvassa 19 on esitetty vaihtoehtoinen rakenne suodattimelle. Suodattimessa on samat materiaalit kerroksittain, mutta suodatin sijoitetaan altaiden välillä kulkevan putken sisään. Vesi voi rankkasateiden ja tulvien aikaan kulkea suodattimen ohi ylivuotokanavaa pitkin, jolloin

suodatin ei ylikuormitu vesimäärästä. Tavallisella virtaamalla vesimäärä ei ole niin suuri, että se kulkisi suodattimen ohi.



Kuva 19 Suodattimen rakenne hulevesikosteikon ulostuloputken sisään asennettavalla suodattimella. Kerrokset suodattimessa ovat hiekka, kuitu ja shungiitti. Siniset nuolet kuvaavat huleveden virtausta ja punainen nuoli osoittaa ylivuotokanavan.

Putken sisään asennettava rakenne on hankalampi huoltaa kuin putken päässä oleva, mutta se on paremmin suojassa eläimiltä ja ilkevallalta. Suodatin on putken levyinen ja sen pituutta voi säätää halutun viipymääjan mukaan huomioiden materiaalin riittävyys. Suodattimen koossa on huomioitava kosteikon todellinen virtaama, jotta suodatin voidaan mitoittaa sopivaksi.

5.4 Suodattimen käyttöikä

Shungiitin adsorptiokyvyn perusteella määritetään suodattimeen vaadittava shungiitin massa. Suodattimeen on laitettava shungiittia määrä, joka kykenee pidättämään suurimman osan haitta-aineista hulevesissä. Materiaalitehokkuuden vuoksi suurta ylimäärää shungiittia ei suodattimeen kannata laittaa. Taulukossa VI on esitetty määrä, jonka noin 40 grammaa kuiva-ainetta adsorboi kuparia, sinkkiä ja fosforia. Arvot on laskettu ensimmäisen ja toisen virtauskokeen tuloksista kolmannelle shungiitille virtausnopeuksilla 0,2 l/min, 2 l/min ja 4 l/min. Pienin virtausnopeus on kokeessa käytetty nopeus ja kaksi muuta ovat arvioituja virtausnopeuksia kosteikolla.

Taulukko VI Shungiitin sitomat kuparin, sinkin ja fosforin teoreettiset määrät virtausnopeuksilla 0,2 l/min, 2 l/min ja 4 l/min laskettuina virtauskokeiden 1 ja 2 tuloksista. Kokeessa 1 kolmas shungiitti ja kokeessa 2 kolmas shungiitti ja biohiili. Kuiva-aineen massa kokeissa on noin 40 grammaa.

	0,2 l/min		2 l/min		4 l/min	
	Koe 1	Koe 2	Koe 1	Koe 2	Koe 1	Koe 2
Cu, mg/l	17,1	15,8	1,7	1,6	0,9	0,8
Zn, mg/l	15,1	19,1	1,5	1,9	0,8	1,0
P, mg/l	5,0	6,0	0,5	0,6	0,3	0,3

Kappaleessa 2 taulukossa I esitettiin hulevesien sisältämien haitta-aineiden pitoisuuksia. Kun verrataan taulukon VI arvoja hulevesien pitoisuuksiin, huomataan adsorptiomäärien olevan pienillä virtauksilla suurempia kuin pitoisuudet hulevesissä. Virtausnopeuden ollessa 4 l/min haitta-aineiden pidäytyminen on liian vähäistä. Taulukossa VII on esitetty kuiva-aineen adsorboimat määrät, kun kuiva-ainetta on 100 grammaa. Adsorptio myös suurimmalla virtausnopeudella on riittävää. 100 grammaa joko shungiittia tai shungiitin ja biohiilen yhdistelmää takaa riittävän haitta-aineiden adsorption myös virtausnopeuden ollessa 4 l/min.

Taulukko VII Kuparin, sinkin ja fosforin teoreettiset pitoisuudet virtausnopeuksilla 0,2 l/min, 2 l/min ja 4 l/min laskettuina virtauskokeiden 1 ja 2 tuloksista. Kokeessa 1 kolmas shungiitti ja kokeessa 2 kolmas shungiitti ja biohiili. Kuiva-aineen massa on 100 grammaa.

	0,2 l/min		2 l/min		4 l/min	
	Koe 1	Koe 2	Koe 1	Koe 2	Koe 1	Koe 2
Cu, mg/l	43,2	40,1	4,3	4,0	2,2	2,0
Zn, mg/l	38,1	48,3	3,8	4,8	1,9	2,4
P, mg/l	12,6	15,3	1,3	1,5	0,6	0,8

Suodattimen käyttöikäen vaikuttaa shungiitin massa. Jos käyttöikä suodattimelle olisi yksi kuukausi, shungiitin tulisi pidättää kosteikolla kuukauden aikana kulkevat määrät haitta-aineita. Taulukossa VIII on esitetty lasketut massat kosteikon läpi kuukauden aikana kulkevalle kuparille, sinkille, fosforille ja kloridille virtausnopeuden ollessa 2 l/min. Taulukossa VIII on lisäksi esitetty kuiva-aineen massa, joka tarvittaisiin pidättämään nämä määrät haitta-aineita. Laskuissa on oletettu, että shungiitin adsorptiokyky ei heikkene kuukauden käytön aikana. Massat on laskettu laimeamman liuoksen ravistelukokeen sekä ensimmäisen ja toisen virtauskokeiden tuloksista kolmannella shungiitilla. Kyseiset kokeet valittiin tarkasteluun, sillä laimeampi liuos vastaa enemmän luonnon hulevesiä kuin väkevämpi liuos. Lisäksi ravistelukokeen tulokset eivät vastaa todellista adsorptiota virtaavasta liuksesta yhtä hyvin kuin virtauskokeiden tulokset. Virtauskokeiden tuloksissa on kuitenkin huomiotava suodatinmateriaalin ja virtaavan liuoksen hyvin lyhyt kosketusaika, jota pyritään pidentämään varsinaisessa suodattimessa.

Taulukko VIII Suodattimeen tarvittava kuiva-aineen massa, jotta kuiva-aine pidättäisi kosteikolla kuukauden aikana kulkevat haitta-aineet virtausnopeuden ollessa 2 l/min. Massat on laskettu toisen liuoksen ravistelukokeen sekä ensimmäisen ja toisen virtauskokeen tuloksista. Toisessa virtauskokeessa biohiilen osuus on 12 % kokonaismassasta. Virtauskokeissa ei analysoitu kloridin pitoisuuden muutosta, joten kloridin poistoon tarvittavaa shungiitin massaa ei ole määritetty.

Aine	Massa kosteikolla kuukaudessa, mg	Kuiva-aineen massa, kg		
		Ravistelukoe	Virtauskoe 1	Virtauskoe 2
Cu	17280	0,1	1,7	1,1
Zn	34560	0,3	4,5	2,8
P	34560	1,7	29,4	8,2
Cl	1123200	205,1	-	-

Taulukosta VIII nähdään, että ravistelukokeen tuloksien perusteella vaadittavat massat ovat pienempiä kuin virtauskokeiden. Ravistelukoekessa adsorptio on edennyt pidemmälle kuin virtauskokeissa, joten ravistelukokeen perusteella lasketut tulokset kertovat teoreettisen adsorptiokyvyn. Koska virtauskokeet edustavat paremmin suodattimen toimintaa ja siten kertovat realistisemman massan shungiitille, veden viipymäaikaa suodattimessa on lisättävä suurimmaksi mahdolliseksi. Jos viipymäaikaa saadaan lisättyä, 100 grammaa shungiittia riittää puhdistamaan vedestä haitta-aineita.

6 Johtopäätökset

Työn tarkoituksena oli selvittää shungiitin ominaisuuksia kosteikolle sijoitettavassa hulevesisuodattimessa. Shungiitin adsorptiokyky määritettiin hulevesiä muistuttavassa liuoksessa ravistelu- ja virtauskokeilla. Lisäksi selvitettiin shungiitista veteen liukenevien aineiden määriä. Analyysimenetelminä käytettiin ionikromatografiaa fosfaatin, sulfaatin, nitraatin ja

kloridin analysoimiseen ja ICP-MS-analyysia kokonaisfosforin sekä metallien analyysiin. Tulosten perusteella analysoitiin shungiitin sopivuutta suodatinmateriaaliksi ja esitettiin suodatinratkaisuja kosteikolle sijoitettavalle suodattimelle.

Shungiitissa havaittiin paljon eroja hiilipitoisuuden perusteella. Hiilipitoisimman shungiitin vedenläpäisevyys oli heikkoa verrattuna muihin shungiittityyppeihin ja siitä liukeni veteen natriumia, alumiinia, kalsiumia, rautaa, nikkeliä, kuparia ja sinkkiä eniten verrattuna muihin shungiittityyppeihin. Shungiiteilla havaittiin adsorption lisäksi ioninvaihtoa. Kloridipitoisuus nousi lähes kaikilla shungiiteilla, mikä viittaa anioninvaihtoon liuoksessa. Kationinvaihtoakin oli havaittavissa, sillä natriumpitoisuus kasvoi laimeamman liuoksen adsorptiokokeissa. Kolmas shungiitti osoittautui parhaaksi aineiden poistossa, joskin fosfaatin, nitraatin ja kloridin adsorptio oli neljännellä shungiitilla tehokkaampaa. Virtaavassa systeemissä kolmannen shungiitin ja biohiilen yhdistelmä poisti 31 % kuparia, 36 % sinkkiä, 10 % natriumia ja 15 % fosforia. Pelkällä shungiitilla adsorptio jäi alhaisemmaksi. Suodattimeen sopivaksi shungiitin massaksi määritettiin tulosten perusteella 100 grammaa, jolloin suodattimen käyttöikä on noin kuukausi.

Shungiitti osoittautui potentiaaliseksi materiaaliksi hulevesisuodattimeen. Jatkotutkimuksia shungiitin adsorptiosta suodattimessa tulisi suorittaa, koska adsorptio määritettiin väkevämmissä liuoksissa kuin hulevesien todelliset pitoisuudet ovat ja liuoksen happamuus vaikuttaa adsorptioon. Ennen shungiitin sijoittamista kosteikolle kannattaa suorittaa pitkiä pilot-kokeita oikealla hulevedellä. Tällöin saadaan selvitettyä suodattimen todellinen käyttöikä ja shungiitin adsorptiokyvyn muutokset ajan kuluessa. Shungiitin regeneroitavuus on oleellista määrittää ennen shungiitin käyttöönottoa.

7 Lähteet

Alvem, B. & Embrén, B. 2014. Trees and Stormwater Management – The Stockholm solution [verkkojulkaisu]. Infrastructure Knowledge and Technology, [Viitattu 16.2.2019]. Saatavissa: <https://www.ikt.de/wp-content/uploads/2014/10/16-05-almem-embren-trees-stormwater-management-stockholm.pdf>

Bratieres, K., Fletcher, T.D., Deletic, A. & Zinger, Y. 2008. Nutrient and sediment removal by stormwater biofilters: A large-scale design optimisation study. *Water Research*. Vol 42, no. 14, pp. 3930-3940.

Eberhardt, T.L. & Min, S. 2008. Biosorbents prepared from wood particles treated with anionic polymer and iron salt: Effect of particle size on phosphate adsorption. *Bioresource Technology*. Vol 99, no. 3, pp. 626-630.

EMRO. 2019a. What is EM? [verkkosivu]. [Viitattu 16.2.2019]. Saatavissa: <https://www.emrojapan.com/what/>

EMRO. 2019b. Aquaculture [verkkosivu]. [Viitattu 16.2.2019]. Saatavissa: <https://www.emrojapan.com/aquaculture/>

EMRO. 2019c. Water Treatment [verkkosivu]. [Viitattu 16.2.2019]. Saatavissa: <https://www.emrojapan.com/water-treatment/>

Evangelista S., Viccione G. & Siani, O. 2019. A new cost effective, long life and low resistance filter cartridge for water treatment. *Journal of Water Process Engineering*. Vol. 27, pp. 1-14.

Faria, P.C.C., Órfão, J.J.M. & Pereira, M.F.R. 2004. Adsorption of anionic and cationic dyes on activated carbons with different surface chemistries. *Water Research*. Vol. 38, pp. 2043-2052.

Fischer, A., Sgolik, L., Kreller, A. & Dornack, C. 2018. Zinc(II) Adsorption by Low-Carbon Shungite: The Effect of pH. *Water*. Vol. 10, no. 4, artikkeli no. 422.

Gibert, O., Lefèvre, B., Fernández, M., Bernat, X., Paraira, M. & Pons, M. 2013. Fractionation and removal of dissolved organic carbon in a full-scale granular activated carbon filter used for drinking water production. *Water Research*. Vol 74, no. 8, pp. 2821-2829.

Han, J. & Rowell, R. 2001. *Water Filtration Mats Using Wood Fiber* [verkkojulkaisu]. USDA Forest Service, Forest Products Laboratory, Techlines. [Viitattu 26.3.2019]. Saatavissa: https://www.fpl.fs.fed.us/products/publications/specific_pub.php?posting_id=13569&header_id=p

Kasak, K., Truu, J., Ostonen, I., Sarjas, J., Oopkaup, K., Paiste, P., Kõiv-Vainik, M., Mander, Ü. & Truu, M. 2018. Biochar enhances plant growth and nutrient removal in horizontal sub-surface flow constructed wetlands. *Science of the Total Environment*. Vol. 639, pp. 67-74.

Kasvio, P., Ulvi, T., Koskiahho, J. & Jormola, J. 2016. Kosteikkojen ja biosuodatusalueiden toimivuus hulevesien käsittelyssä - HULE-hankkeen loppuraportti [verkkojulkaisu]. Suomen Ympäristökeskus, [viitattu 16.2.2019] Saatavissa: https://helda.helsinki.fi/bitstream/handle/10138/160201/SYKEra_7_2016.pdf?sequence=1&isAllowed=y

Kuntaliitto. 2012. *Hulevesiopas*. Helsinki: Suomen Kuntaliitto. 298 s. ISBN 978-952-213-896-5.

Liu, J., Sample, D.J., Bell, C. & Guan, Y. 2014. Review and Research Needs of Bioretention Used for the Treatment of Urban Stormwater. *Water*. Vol. 6, no. 4, pp. 1069-1099.

Mangangka, I. R., Liu, A., Goonetilleke, A. & Egodawatta, P. 2016. Enhancing the Storm Water Treatment Performance of Constructed Wetlands and Bioretention Basins [e-kirja]. Springer Nature. ISBN 978-981-10-1660-8.

Melanen, M. 1980. Taajamien hule- ja sulamisvedet, Osa I. Vesihallituksen tiedotus 197. Helsinki. ISBN 951-46-4971-0.

Palmer-Felgatea, E. J., Bowes, M. J., Stratforda, C., Neal, C. & MacKenzie, S. 2011. Phosphorus release from sediments in a treatment wetland: Contrast between DET and EPC₀ methodologies. *Ecological Engineering*. Vol. 37, no. 6, pp. 826-832.

Paus, K.H. & Braskerud, B.C. 2014. Suggestions for Designing and Constructing Bioretention Cells for a Nordic Climate. *Vatten*. Vol. 4, no. 70, pp. 139-150.

Pien-Saimaa (2017) Pien-Saimaan kosteikot [esite]. [Viitattu 24.3.2019]. Saatavissa: <http://www.piensaimaa.fi/images/pdf/Kosteikkoesite-2017.pdf>

Robberson, K.A., Waghe, A.B., Sabatini, D.A. & Butler, E.C. 2006. Adsorption of the quinolone antibiotic nalidixic acid onto anion-exchange and neutral polymers. *Chemosphere*. Vol. 63, no. 6, pp. 934-941.

Samuel, M.P., Senthilvel, S. & Mathew, A.C. 2015. Performance evaluation of environmentally compatible stormwater filtration systems. *International Journal of Environmental Science and Technology*. Vol. 11, no. 1, pp. 1327-1342.

SFS-ISO 11465. 2007. Soil quality. Determination of dry matter and water content on a mass basis. Gravimetric method. Suomen standardisoimisliitto. SFS. 4 s.

Shalimov, A. S., Kovalevskii, V.V., Obrezkov, O.N. & Yaroslavtsev, A.B. 2004. Sorptive Properties of Shungite. *Inorganic Materials*. Vol. 40, no. 4, pp. 364-367.

Skorobogatov, G.A., Ashmarova, Yu. A. & Rebrova, A.G. 2017. Transformations of Shungite in Aqueous Media (pH from 1 to 12). *Russian Journal of Applied Chemistry*. Vol. 90, no. 1, pp. 113–119.

Tan, X., Liu, Y., Zeng, G., Wang, X., Hu, X., Gu, Y. & Yang, Z. 2015. Application of bio-char for the removal of pollutants from aqueous solutions. *Chemosphere*. Vol. 125, pp. 70–85.

Tarasevicha, Yu. I., Bondarenkoa, S. V., Polyakova, V. E., Zhukovaa, A. I., Ivanovaa, Z. G., Luk'yanovab, V. V. & Malysh, G. N. 2008. The Study of the Structural, Sorption, and Electrochemical Properties of a Natural Composite Shungite. *Colloid Journal*. Vol. 70, No. 3, pp. 349–355.

Van Vliet, B.M. 1991. The regeneration of activated carbon. *Journal of the South African Institute of Mining and Metallurgy*. Vol. 91, no. 5, pp. 159-167.

VTT. 2019. Stormfilter – Methods [verkkosivu]. [Viitattu 16.2.2019]. Saatavissa: <https://www.vtt.fi/sites/stormfilter/methods>

Ymparisto.fi. 2019. Kaivoveden käsittely – Käsittelymenetelmien toimintaperiaatteet [verkkosivu]. [Viitattu 29.3.2019]. Saatavissa: https://www.ymparisto.fi/fi-FI/Rakentaminen/Rakennushanke/Talotekniset_jarjestelmat_LVI/Vedenhankinta_kaivosta/Kaivoveden_kasittely

8 Liitteet

- LIITE I Valmistettujen liuosten pitoisuudet
- LIITE II Ravistelu- ja virtauskokeiden massat
- LIITE III ICP-MS analyysitulokset
- LIITE IV Ionikromatografian analyysitulokset
- LIITE V Ravistelukokeissa kasvaneet pitoisuudet

Valmistettujen liuosten pitoisuudet

Taulukko I Valmistettujen liuosten 1 ja 2 pitoisuudet.

	Kantaliuokset		Liuos 1	Liuos 2
	m, g	c, ppm	c, ppm	c, ppm
CuSO ₄	5,1	5050,5	505,1	151,5
NaCl	5,1	5068,4	506,8	152,1
NH ₄ NO ₃	5,0	5008	500,8	200,3
NaH ₂ PO ₄ xH ₂ O	5,0	5023,6	502,4	200,9
ZnSO ₄ x7H ₂ O	5,1	5061,5	506,2	202,5

Taulukko II Aineiden pitoisuudet valmistetuissa liuoksissa 1 ja 2.

mg/l	Liuos 1	Liuos 2
Cu	201,1	60,3
Na	283,1	93,3
NH ₄	112,9	45,2
Zn	115,1	46,0
SO ₄	473,1	158,8
Cl	307,5	92,2
PO ₄	345,7	138,3
NO ₃	387,9	155,2

Ravistelu- ja virtauskokeiden massat

Taulukko III Määritetyt kuiva-ainepitoisuudet shungiitille ja ravistelukoikeiden kuivan shungiitin sekä veden massat.

Ravistelu- koe	Kuiva-aine- pitoisuus	Vesiravistelu		Liuos 1		Liuos 2	
		m _s , g	m _v , g	m _s , g	ml, g	m _s , g	m _l , g
Shungiitti 1	100 %	10,0	100,0	4,9	100,0	5,1	120,0
Shungiitti 2	99 %	10,1	100,0	4,8	102,0	4,9	120,1
Shungiitti 3	99 %	10,1	100,1	5,0	100,1	4,8	120,1
Shungiitti 4	100 %	10,2	100,0	5,1	100,3	5,0	120,4

Taulukko IIV Määritetyt kuiva-ainepitoisuudet ja virtauskokeiden massat punnittuna sekä kuiva-aineena.

Virtauskoe	Kuiva-aine- pitoisuus	Virtauskoe 1		Virtauskoe 2		Virtauskoe 3	
		m _{pun} , g	m _{kuiva} , g	m _{pun} , g	m _{kuiva} , g	m _{pun} , g	m _{kuiva} , g
Shungiitti 3	99 %	40,0	39,7	35,0	34,7		
Shungiitti 4	100 %					35,0	35,0
Biohiili	93 %			5,0	4,7	5,0	4,7

ICP-MS analyysitulokset

Taulukko V Analyyseissa käytettyjen näytteiden numeroinnin selitys.

Näytteen numero	Selite
41	Ensimmäisen ja toisen virtauskokeen liuos
1-12	Näytteet ensimmäisestä virtauskokeesta
13-28	Näytteet toisesta virtauskokeesta
42	Kolmannen virtauskokeen liuos
29-40	Näytteet kolmannesta virtauskokeesta
43	1. Shungiitin vesiravistelu
44	2. Shungiitin vesiravistelu
45	3. Shungiitin vesiravistelu
46	4. Shungiitin vesiravistelu
47	Liuos 1
48	1. Shungiitti ravistelu liuoksessa 1
49	2. Shungiitti ravistelu liuoksessa 1
50	3. Shungiitti ravistelu liuoksessa 1
51	4. Shungiitti ravistelu liuoksessa 1
52	Liuos 2
53	1. Shungiitti ravistelu liuoksessa 2
54	2. Shungiitti ravistelu liuoksessa 2
55	3. Shungiitti ravistelu liuoksessa 2
56	4. Shungiitti ravistelu liuoksessa 2

Taulukko VI ICP-MS analyysin kalibrointiliuosten pitoisuudet.

	Cu	Zn	Na	Mg	Al	K	Ca	Fe	Ni	P
	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb
Cal1	2,0	4,0	3,2	2,0	1,8	2,0	6,4	2,1	2,0	0,9
Cal2	10,2	11,6	12,0	10,0	10,4	10,4	14,3	10,2	10,0	10,0
Cal3	20,3	22,0	20,9	19,6	19,8	17,7	23,8	20,0	20,0	19,8
Cal4	50,6	51,5	52,1	50,3	50,0	47,8	53,7	49,9	49,3	48,2
Cal5	100,4	100,2	98,9	98,4	97,9	97,1	108,1	98,4	98,4	98,1
Cal6	200,5	197,5	198,1	197,7	198,8	197,4	199,0	197,4	196,7	195,7
Cal7	499,6	500,7	500,7	501,2	500,9	501,9	498,2	501,3	501,7	502,3

Taulukko VII ICP-MS analyysin tulokset ravistelukoikeille. Laimennuskertoimet on huomioitu tuloksissa.

	Cu	Zn	Na	Mg	Al	K	Ca	Fe	Ni	P
Näyte	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm
43	0,2	0,7	0,6	5,5	0,6	2,9	3,4	5,2	0,4	0,0
44	0,4	1,3	1,8	1,4	3,3	1,1	4,7	22,6	1,6	0,1
45	0,0	0,0	0,8	0,3	0,1	0,2	0,3	0,1	0,0	0,0
46	0,0	0,0	0,4	0,2	0,0	1,3	0,4	0,0	0,0	0,0
47	207,8	255,9	372,5	7,8	3,3	118,4	158,7	1,3	0,5	110,2
48	192,4	270,8	306,5	7,4	3,9	39,7	50,8	1,0	0,5	102,2
49	195,9	241,0	288,7	6,6	2,0	6,8	19,5	0,9	0,3	106,7
50	137,0	195,2	281,5	24,1	2,7	1,0	36,4	0,6	0,1	94,9
51	163,5	216,2	284,2	7,0	3,0	0,7	17,4	0,6	0,2	96,2
52	57,5	94,9	96,3	3,0	0,6	-1,0	6,1	0,2	0,0	42,4
53	53,6	92,7	96,0	3,8	0,8	-0,5	5,1	0,3	0,1	38,1
54	56,1	92,6	94,6	3,4	0,5	-1,1	3,8	0,4	0,2	40,0
55	27,6	71,9	105,4	16,8	0,5	-0,5	16,3	0,1	0,1	38,4
56	39,4	82,4	97,4	3,9	0,8	-0,4	7,1	0,2	0,1	35,8

Taulukko VIII ICP-MS analyysin tulokset virtauskokeille. Laimennuskertoimet on huomioitu tuloksissa.

ppm	Cu	Zn	Na	Mg	Al	K	Ca	Fe	Ni	P
41	190,4	132,3	281,7	0,5	0,7	-1,4	12,3	0,2	0,0	106,6
1	180,8	121,9	274,0	4,7	0,5	-2,1	14,9	0,3	0,0	102,4
2	173,3	117,2	270,9	6,3	0,6	-2,6	15,6	0,4	0,0	101,6
3	171,2	115,6	270,5	7,7	0,6	-2,1	16,2	0,3	0,0	100,3
4	167,5	113,7	271,1	8,4	0,7	-2,7	22,0	0,4	0,0	99,2
5	160,4	111,7	271,6	9,7	0,7	-1,7	25,3	0,2	0,0	98,2
6	163,8	122,2	324,5	12,4	1,2	46,4	104,2	1,2	0,5	100,2
7	158,8	106,8	272,5	12,0	0,8	-2,8	21,3	0,4	0,1	98,5
8	152,5	105,5	279,2	14,3	0,9	10,4	27,7	0,3	0,0	97,9
9	154,9	105,3	282,4	16,9	0,9	0,8	21,2	0,2	0,0	101,2
10	152,1	107,8	283,9	18,0	1,7	1,2	27,5	0,2	0,0	101,7
11	144,3	101,8	283,4	20,0	1,0	1,1	37,9	0,3	0,1	99,2
12	150,7	102,3	285,3	19,4	1,3	0,7	26,6	0,3	0,0	101,9
13	177,2	109,8	274,1	2,9	0,1	0,5	9,5	0,1	0,0	103,2
14	173,3	105,5	267,5	4,3	0,1	0,5	7,5	0,1	0,1	101,3
15	166,7	103,8	265,8	5,1	0,1	-0,1	11,5	0,0	0,1	97,5
16	168,7	104,4	272,4	6,4	0,0	1,0	27,1	0,0	0,0	100,0
17	165,6	103,4	272,2	7,1	0,1	1,4	19,1	0,1	0,0	100,0
18	163,2	102,2	267,1	7,4	0,5	0,9	8,8	0,1	0,0	100,1
19	156,7	99,0	262,5	8,1	0,3	0,8	14,4	-0,1	0,0	98,0
20	157,7	98,1	265,4	8,5	0,3	0,7	14,9	0,1	0,0	97,8
21	153,6	94,9	260,6	9,2	0,3	-2,5	11,4	-0,1	0,0	96,7
22	154,1	96,2	262,9	9,5	0,4	0,1	13,1	-0,1	0,0	96,1

23	149,6	93,3	264,1	11,5	0,1	0,6	18,3	-0,1	0,1	96,6
24	146,6	93,0	264,6	13,8	0,4	-1,6	21,3	-0,1	0,1	95,3
25	138,7	89,2	257,2	14,4	0,2	-0,2	21,9	-0,1	0,1	91,4
26	137,4	95,0	259,8	15,3	0,9	27,5	25,0	0,1	0,1	90,9
27	132,6	87,5	261,1	17,9	0,5	33,1	23,5	0,1	0,1	93,5
28	130,8	85,1	254,6	17,2	0,7	9,4	22,2	0,1	0,1	90,2
42	190,0	130,7	282,9	0,6	0,7	-2,8	11,9	0,2	0,0	106,5
29	181,5	109,6	287,7	1,2	0,3	9,7	12,2	0,0	0,0	104,2
30	180,5	107,3	280,4	0,8	0,4	4,0	2,3	0,0	0,0	103,2
31	173,5	104,6	275,5	0,9	0,3	2,0	1,4	-0,1	0,0	101,2
32	177,4	110,5	286,3	1,3	0,4	7,9	33,9	0,1	0,3	103,9
33	176,1	106,6	278,5	0,9	0,5	4,1	2,0	0,0	0,0	103,5
34	174,8	106,8	277,5	0,9	0,4	1,1	0,7	-0,1	0,0	101,1
35	175,6	107,0	284,7	0,9	0,3	2,0	3,6	0,3	0,0	102,5
36	179,8	109,1	288,9	1,0	0,4	2,6	3,3	0,0	0,0	105,2
37	181,2	109,0	297,0	1,3	0,5	4,6	3,5	-0,1	0,2	107,7
38	172,7	107,8	287,9	1,3	0,7	3,8	1,0	-0,1	0,0	101,6
39	170,8	107,8	286,4	1,4	0,7	5,0	4,2	-0,1	0,1	102,5
40	171,9	107,4	289,5	1,3	0,7	3,9	3,4	0,0	0,1	104,1

Ionikromatografian analyysitulokset

Taulukko IX Ionikromatografian kalibrointiliuokset.

	Cl	NO3	PO4	SO4
1. Kalibrointi	ppm	ppm	ppm	ppm
Cal 1	1,2	1,3	1,4	1,5
Cal 2	2,9	4,7	4,7	4,6
Cal 3	4,8	9,7	8,9	9,0
Cal 4	6,8	14,8	19,4	19,5
Cal 5	10,2	20,2	30,4	30,4
2. Kalibrointi				
Cal 1	1,1	1,4	1,6	1,7
Cal 2	3,0	4,8	4,7	4,7
Cal 3	4,8	9,6	9,7	9,6
Cal 4	7,0	15,0	19,6	19,7
Cal 5	10,1	20,2	30,4	30,4

Taulukko X Ionikromatografian tulokset. Tuloksissa ei ole huomioitu laimennuskertoimia. Näytteiden nimet on esitetty liitteessä III taulukossa V.

	Cl	NO3	PO4	SO4
Näyte	ppm	ppm	ppm	ppm
47	6,4	7,8	5,7	8,6
48	6,7	7,7	5,2	8,7
49	6,4	7,8	5,9	8,9
50	6,7	7,8	5,3	8,7
51	6,5	7,7	6,0	9,4
52	7,7	12,7	10,4	12,4
53	7,5	12,5	9,3	12,6
54	7,5	12,5	9,7	13,0
55	7,6	12,6	8,0	12,3
56	7,4	12,4	8,5	12,2
43	0,4			10,9
44	0,4			13,0
45	0,8	1,1		1,1
46	0,7	2,5		1,7

Ravistelukokeissa kasvaneet pitoisuudet

Taulukko XI Ravistelukokeissa kasvaneet pitoisuudet väkevämmässä (liuos 1) ja laimeam-
massa liuoksessa (liuos 2). Pitoisuudet ilmoitettu yksikössä mg_i/kg_{ka}.

mg _i /kg _{ka}	Na	Mg	Al	K	Ca	Fe	Ni	Zn
LIUOS 1								
Shungiitti 1			11,9				0,1	302,6
Shungiitti 2								
Shungiitti 3		327,0						
Shungiitti 4								
LIUOS 2	Na	Mg	Al	K	Ca	Fe	Ni	Zn
Shungiitti 1		19,2	6,9	9,8		3,1	1,8	
Shungiitti 2		10,6				4,5	3,2	
Shungiitti 3	227,6	344,6		12,6	254,7		0,8	
Shungiitti 4	27,7	21,3	5,6	14,6	23,5	1,3	1,0	