

Tekniikan kandidaatintyö

Fosforin poiston tehostaminen tertiäärillä suodatuksella kunnallisissa jätevedenpuhdistamoissa

Lappeenranta 2020

Siiri Närvänen

Lappeenrannan-Lahden teknillinen yliopisto LUT

School of Engineering Science

Kemiantekniikka

Siiri Närvänen

Fosforin poiston tehostaminen tertiäärisellä suodatuksella kunnallisissa jätevedenpuhdistamoissa

Kandidaatintyö

2020

Työn ohjaajat TkT Mari Kallioinen ja Prof. Mika Mänttari

Tiivistelmä

Lappeenrannan-Lahden teknillinen yliopisto LUT

School of Engineering Science

Kemiantekniikka

Siiri Närvänen

Fosforin poiston tehostaminen tertiäärisellä suodatuksella kunnallisissa jätevedenpuhdistamoissa

Tekniikan kandidaatintyö, kevät 2020

52 sivua, 9 kuvaa, 9 taulukkoa, 1 liite

Opinnäytetyön ohjaajat: TkT Mari Kallioinen ja Prof. Mika Mänttari

Työn tarkastaja: TkT Mari Kallioinen ja Prof. Mika Mänttari

Hakusanat: Fosforin poisto, membraanisuodatus, saostuskemikaalit, jätevedenpuhdistusprosessi

Fosfori aiheuttaa vesistöissä rehevöitymistä ja sitä kautta merkittäviä haittoja, kuten levien lisääntyneestä hapenkulutuksesta johtuvia kalakuolemia. 2020-luvulla on EU:lta odotettavissa kiristyviä vaatimuksia tai lainsäädännön uudistamistarpeita koskien Suomen vesihuoltoa ja sen toteuttamista. Nykyisillä prosesseilla ei välttämättä päästä uusiin päästörajoihin.

Tässä työssä arvioidaan, kuinka suuri osa fosforista saataisiin poistettua kunnallisissa jätevedenpuhdistamoissa tertiäärisellä suodatuksella ilman kemiakaalien lisäämistä tertiäärivaiheessa. Tutkitut näytteet otettiin Kouvolan, Luumäen ja Lappeenrannan kunnallisilta jätevedenpuhdistamoilta. Näytteet suodatettiin suodatinkankaan (huokoskoko 10 μm) sekä 12F (huokoskoko 1,2 μm) ja MFP2 (huokoskoko 0,2 μm) membraanien läpi.

Eniten fosforia ja sameutta saatiin poistettua MFP2:lla, toiseksi eniten 12F:llä ja vähiten suodatinkankaalla. Koska kaikista näytteistä saatiin suodattamalla poistettua sameutta ja fosforia kaikilla tutkituilla suodattimilla, voidaan päätellä tutkittujen puhdistamoiden ulostulovirroissa olevan fosforia saostuneena ja, että suodattamalla voidaan poistaa fosforia jätevedestä useammalla kunnallisella jätevedenpuhdistamolla. Tästä seuraa, että fosforin poistotehokkuuden kasvattamiseksi ei jätevedenpuhdistusprosessiin tarvitse lisätä ympäristöä rasittavia kemikaaleja.

Sisällys

Kirjallinen osa	1
1 Johdanto.....	1
2 Jätevedenpuhdistusprosessi	3
2.1 Primäärikäsittely.....	3
2.2 Sekundäärikäsittely.....	4
2.3 Tertiäärikäsittely.....	6
3 Fosforin poisto kemikaaleilla	6
3.1 Kemikaalit puhdistusprosessissa	7
3.2 Fosforin poisto puhdistusprosessista	7
3.3 Alumiinisuoia.....	8
3.4 Rautasuoia	8
3.5 Kalsiumsuoa	9
3.6 Luonnollisiin polymeereihin perustuvat flokkulantit	9
4 Membraanisuoiautus jätevedenpuhdistusprosessissa.....	10
Kokeellinen osa.....	13
5 Materiaalit ja menetelmät	13
5.1 Koelaitteisto ja mittausten suoritus.....	13
5.2 Mittaustulosten käsittely	18
6 Tulokset ja niiden tarkastelu.....	21
6.1 Membraanien tukkeutuminen	21
6.2 Näytteiden johtokyvyt.....	27
6.3 Näytteiden pH.....	28
6.4 Näytteiden sameudet.....	30
6.5 Näytteiden fosforipitoisuudet.....	31
6.6 Virhearvio	36
7 Johtopäätökset.....	40
8 Lähteet.....	42
9 Liitteet	44

Symboli- ja lyhenneluettelo

A	Membranin suodatuspinta-ala, m^2
C_P	Fosforin pitoisuus permeaatissa, mg/L
C_F	Fosforin pitoisuus syötössä, mg/L
C_C	Fosforin pitoisuus konsentraatissa, mg/L
J	Vuo (engl. flux), kg/m^2h
m	Kertynyt massa, g
Δm	Kahden mittauspisteen massojen erotus eli mittauspisteiden välillä suodattuvan liuoksen massa, g
m_A	Keskiarvo saman suodatuksen mittauspisteiden massojen erotuksista, g
m_C	Konsentraatin massa, g
m_F	Syötön massa, g
m_i	Mittauspisteen massa, g
m_{i-1}	Aikaisemman mittauspisteen massa, g
m_P	Permeaatin massa, g
$R(\%)$	Fosforin retentio, %
P	Permeabiliteetti eli membranin läpäisykyky, kg/m^2hbar
p	Paine, bar
t	Mittauspisteiden välinen aika, s
V_F	Syötön tilavuus, L
V_P	Permeaatin tilavuus, L
V_C	Konsentraatin tilavuus, L
VRF	Tilavuudenpienenemiskerroin (engl. volume reduction factor), %

Lyhenteet

bioP	Biologinen fosforinpoisto
CHS	Kalsiumsilikaattihydraattia (engl. calcium silicate hydrate)
MBR	Membranibioreaktori (engl. Membrane biological reactor)
MF	Mikrosuodatin (engl. Microfiltration)

NF	Nanosuodatus (engl. Nanofiltration)
PAX	Polyalumiinikloridi
RO	Käänteisosmoosi (engl. Reverse osmosis)
UF	Ultrasuodatin (engl. Ultrafiltration)

Kirjallinen osa

1 Johdanto

Fosfori on lannoite ja uusiutumaton luonnonvara, joten sitä on maapallolla rajoitettu määrä. Fosforia on vielä runsaasti, mutta sen saatavuus pitää varmistaa vielä tuleville sukupolville. Fosforipitoista lannoitetta tarvitaan ruokkimaan maapallon kasvavaa populaatiota. (Hester & Harrison 2013)

Suomen vesistöissä fosfori aiheuttaa rehevöitymistä sekä levien kasvua. Fosforin lisäksi typpi aiheuttaa Suomen vesistöjen rehevöitymistä (Säylä 2015). Rehevöitymisen haittavaikutuksia ovat veden samentuminen ja levämässän lisääntynyt kasvu. Jotkut levät ovat toksisia ja aiheuttavat vesistöissä haittoja, kuten levien hajoamisesta johtuva lisääntynyt hapenkulutus. Lisääntynyt hapen kulutus vesistöissä voi aiheuttaa huonon happitilanteen, mistä voi seurata kala-kuolemia ja sisäistä kuormitusta, kun pohjasedimenttiin sedimentoituneet ravinteet liukenevat levien käyttöön. (Laitinen et al. 2014)

Jätevesiin fosforia päätyy enimmäkseen ihmisten ulosteista ja fosfaattipitoisista pesuaineista (Säylä 2015). Fosforia poistetaan jätevedestä siirtämällä fosforia jätevedestä jätelietteeseen. Siirtyvän fosforin määrä riippuu käytetystä fosforin poistomenetelmästä ja siitä, kuinka monta taloutta viemäriverkostoon on kytketty. Fosforia voidaan poistaa jätevedestä esimerkiksi saostamalla, kiteyttämällä tai adsorptioon perustuvilla prosesseilla. (Hester & Harrison 2013)

Vesihuoltolaitoksia Suomessa on noin 1500, joista kuntaomisteisia laitoksia ja yhtiöitä on noin 400. Loput vesihuoltolaitokset ovat käyttäjien perustamia osuuskuntia tai muita yhteisöjä. 2020-luvulla on odotettavissa EU:lta kiristyviä vaatimuksia tai lainsäädännön uudistamistarpeita koskien Suomen vesihuoltoa ja sen toteuttamista, jota koskevat erityisesti haitallisia aineita. (Silfverberg 2017) Voidaan siis olettaa, että nykyisillä prosesseilla ei välttämättä vielä päästä uusiin päästörajoituksiin. Uudet lainsäädännöt tulevat koskemaan kaikkia Suomen vesihuoltolaitoksia

ja niiden prosesseja saatetaan joutua muokkaamaan tai lisäämään yksikköprosesseja, jotta vesihuoltolaitokset täyttäisivät tulevat rajoitukset.

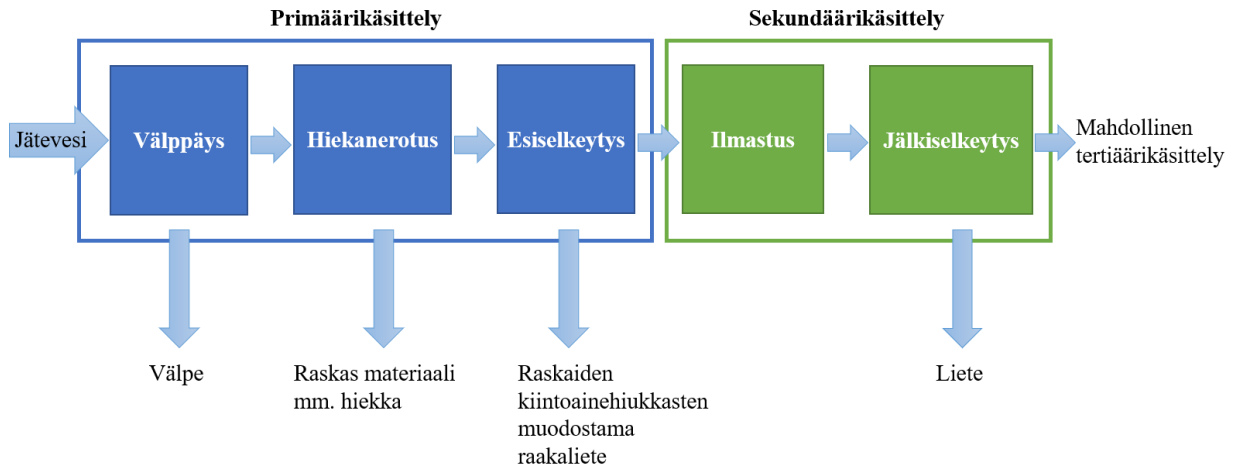
Tässä työssä selvitetään kunnallisten jätevedenpuhdistamoiden fosforin poistotehokkuuden kasvattamista membraanisuodatuksella. Työn tarkoituksena on arvioida, kuinka suuri osa fosforista saataisiin poistettua tertiäärillä suodatuksella ilman kemiakaalien lisäämistä tertiäärivaiheessa käyttäen membraanisuodatusta ja miten eri saostuskemikaalien käyttö vaikuttaa fosforin poistotehokkuuteen. Tutkittavasta menetelmästä saostuskemikaalien määrää ei kasvateta, jotta kemikaalijätteen määrä ei kasvaisi uusien päästörajoitusten takia. Työ jakautuu kokeelliseen ja kirjalliseen osaan.

Työn kirjallisessa osuudessa perehdytään jäteveden yleisesti käytössä olevaan puhdistusprosessiin ja käytössä oleviin fosforin saostuskemikaaleihin sekä paine-eroon perustuvan membraanisuodatuksen perusteisiin ja sen soveltuvuudesta jätevedenpuhdistamoihin. Työssä puhdistusprosessin tarkastelu on rajattu käsittelemään pelkästään jäteveden käsittelyä, joten työssä ei esitetä prosessista erotettujen lietteiden ja muiden kiintoainepartikkelien jatkokäsittelyjä.

Työn kokeellisessa osassa kunnallisilta jätevedenpuhdistamoilta haettuja näytteitä suodatetaan laboratoriossa käyttäen eri huokoskoon omaavia suodattimia, kuten mikrosuodattimia ja suodatinkangasta. Eri suodattimilla saatuja tuloksia vertaillaan fosforin poistotehokkuuden perusteella sekä eri jätevedenpuhdistamoiden tuloksia ja prosesseja verrataan keskenään.

2 Jätevedenpuhdistusprosessi

Jätevedenpuhdistusprosessin yleiset vaiheet ovat välppäys, hiekanerotus, esiselkeytys, ilmastus ja jälkiselkeytys (kuva 1). Prosessin jälkeen jälkikäsitteilynä, kuten mahdollisina tertiäärikäsitteilynä, jätevetä voidaan esimerkiksi hygienisoida käyttämällä biologista suodatinta ja laskeutusselkeytintä. (Laitinen et al. 2014; Aluehallintovirasto 2011; Aluehallintovirasto 2016; Aluehallintovirasto 2017) Prosessin vaiheet voidaan jakaa primäärikäsitteilyyn, sekundäärikäsitteilyyn ja tertiäärikäsitteilyyn (kuva 1).



Kuva 1. Yleisimmin kunnallisissa jätevedenpuhdistamoissa käytettyjen vaiheiden yksinkertaistettu lohkokaavio. (mukaihen Laitinen et al. 2014; Aluehallintovirasto 2011; Aluehallintovirasto 2016; Aluehallintovirasto 2017)

2.1 Primäärikäsitteily

Primäärikäsitteilyyn kuuluu seulonta eli välppäys ja laskeutus, jolloin suuret kiintoainekappalet saadaan jätevedestä poistettua (Hammer & Hammer, jr. 2012). Välppäyksen ja hiekanerotuksen tavoitteena on tehokas kiintoaineen poisto, jotta kiintoaineen suurimmat partikkelit eivät aiheuta ongelmia prosessin myöhemmissä vaiheissa (Laitinen et al. 2014). Välppäys ja hiekanerotus ovat mekaanisia prosesseja. Koska prosesseilla, jotka perustuvat pelkästään mekaaniseen puhdistukseen, ei saavuteta vaadittavia puhdistustuloksia, kokonaan mekaanisia prosesseja ei ole

Suomessa käytössä. Mekaanisia yksikköprosesseja voidaan käyttää esikäsittelyvaiheessa tai myöhemmissä prosessin vaiheissa. (Laitinen et al. 2014)

Välppäyksen tavoitteena on poistaa suurimmat kiintoainekappaleet tulevasta jätevedestä. Välppäyksessä voidaan käyttää muun muassa karkeavälppiä, hienovälppiä, rumpusiivilää, levynauhaa tai näiden yhdistelmiä. Välppäyksessä jätevedestä erottuva välpe käsitellään erikseen. (Laitinen et al. 2014)

Hiekkanerotuksessa hiekka ja muu raskas materiaali erotetaan jätevedestä laskeuttamalla. Laskeuttamalla erottuva materiaali siirtyy erilliseen jatkokäsittelyyn. Yleensä puhdistamoilla käytetään ilmastettua hiekkanerotusta, jossa hiekka ilmastuksesta huolimatta laskeutuu normaalista. Tällöin altaasta siirtyy kevyempiä orgaanisia hiukkaisia eteenpäin prosessiin. (Laitinen et al. 2014)

Välppäyksen ja hiekan erotuksen lisäksi prosessissa voi olla myös esiselkeytys. Esiselkeytyksessä erotetaan laskeuttamalla jätevedestä raskaat kiintoainehiukkaset, jotka muodostavat altaan lietetaskusta poistettavan raakalietteen. Lietetasku voi myös joissain tapauksissa toimia sakeuttamona. Jos esiselkeyttimessä on tehostettuun saostukseen mahdollisuus, sillä voidaan vähentää biologiseen osaan kohdistuvaa kuormitusta. (Laitinen et al. 2014)

2.2 Sekundäärikäsittely

Sekundäärivaiheeseen kuuluu orgaanisen materiaalin biologinen hajoaminen ja sekundäärinen laskeuttaminen (Hammer & Hammer, jr. 2012). Biologiseen poistoon voidaan käyttää esimerkiksi aktiivilieteprosessia. Biologisilla prosesseilla voidaan mikrobitoiminnan avulla poistaa jätevedessä olevia ravinteita ja orgaanisia aineita. (Laitinen et al. 2014)

Aktiivilieteprosessissa lietteessä olevat mikrobit elävät vapaina tai flokkeina eli orgaanisten ja epäorgaanisten hiukkasten muodostamiin hiukkasrykelmiin kiinnittyneinä (Laitinen et al.

2014). Aktiivilieteprosessi on yleensä biologiskemiallinen käsittely, jossa voidaan muun muassa rinnakkaissaostuksella poistaa fosforia jätevedestä (Laitinen et al. 2014). Biologiskemiallisella käsittelyllä yhdistetään fosforinsaostus kemikaaleilla ja biologinen orgaanisen aineen poisto (Hammer & Hammer 2012). Biologiskemiallisista puhdistusmenetelmistä yleisimmin käytetyn aktiivilieteprosessin yksikköprosesseina ovat ilmastus, jälkiselkeytys ja fosforin rinnakkaissaostus. Aktiivilieteprosessi voi vaatia neljä eri osiota, joiden altaissa on lohkojärjestelyt. Osioita ovat nitrifikaatio, orgaanisen aineen poiston aerobinen lohko, denitrifikaation lohko ja mahdollisesti biologisen fosforin poiston anaerobinen lohko. Prosessin lohkojärjestyksestä löytyy erilaisia variaatioita, joista usein käytetään DN-prosessia. DN-prosessissa nitrifikaatioallas on denitrifikaatioaltaan jälkeen. (Laitinen et al. 2014)

Aktiivilieteprosessin lisäksi biologisena käsittelynä voi olla myös muita prosesseja, kuten kantoaine prosessi tai biologinen fosforinpoisto. Kantoaine prosessissa jätevettä puhdistavat kantoaineen pinnan mikrobit. Kantoaineet voivat olla muun muassa hiekkaa, aktiivihiiltä tai muovikappaleita. Kantoaine prosesseja ovat esimerkiksi biologinen suodatin, biosuodin ja bioroottori. (Laitinen et al. 2014; Suomen vesilaitosyhdistys ry 2016) Biologista fosforin poistoa (bioP) käytetään Suomessa muutamalla puhdistamolla. BioP:ssä lisätään anaerobivaihe aktiivilieteprosessiin. Tällöin sopivissa olosuhteissa osa prosessin mikrobeista varastoivat solujensa sisään ylimääräistä fosforia. BioP:llä voidaan vähentää saostuskemikaalien tarvetta, vaikka yleensä biologisen prosessin jälkeen jälkisaostuksena käytetään kemiallista käsittelyä parantamaan fosforinpoistotehokkuutta. Yksinkertaisena prosessina toteutettuna bioP:n käyttäminen on suositeltavaa, vaikka sen soveltumista on tarkasteltava puhdistamokohtaisesti. (Suomen vesilaitosyhdistys ry 2016)

Jälkiselkeytyksessä liete erotetaan muusta jätevedestä laskeuttamalla. Jälkiselkeyttimessä pohjalle laskeutunut liete voidaan prosessista riippuen johtaa takaisin prosessiin tai lietteenkäsittelyyn. (Laitinen et al. 2014)

2.3 Tertiäärikäsittely

Tertiäärisellä käsittelyllä tarkoitetaan jätevedenpuhdistusprosessin jälkikäsittelyvaihetta. Jälkikäsittelyvaiheen tarkoitus on tehostaa tai hygienisoida jäteveden käsittelyä esimerkiksi kiintoaineen, typen tai fosforin poistamisella. (Laitinen et al. 2014) Jos prosessi ei saavuta ympäristöluvan mukaisia lähtevän veden pitoisuuksia, on jälkikäsittely tarpeen. Erilaisia mahdollisia jälkikäsittelyjä ovat esimerkiksi biologinen suodatin, jälkisuodatin, flotaatioselkeytin, laskeutusselkeytin, kosteikko ja hygienisointi. Jälkisuodattimella voidaan tehostaa fosforin poistoa, kun jätevesi suodattuu suodatinpatjan läpi. Yleisimmin suodatinpatjan materiaalina on hiekkaa. Hygienisoinnin menetelmiä, joita käytetään Suomessa, ovat kemiallinen hapettaminen ja UV-käsittely. Kemiallisen hapettamisen ongelma on, että siinä käytetyt klooriyhdisteet muodostavat haitallisia yhdisteitä jätevedessä olevien orgaanisten yhdisteiden kanssa. (Laitinen et al. 2014) Hygienisointiin voidaan käyttää myös kalvosuodatusmenetelmiä, kuten membraanisuodatusta (Laitinen et al. 2014; Li, Fane, Ho ja Matsuura 2008).

3 Fosforin poisto kemikaaleilla

Fosforin poiston tehostamiseksi biologisen vaiheen, kuten aktiivilieteprosessin, lisäksi fosforia saostetaan kemikaaleilla, jotta päästään vaadittaviin fosforipitoisuuksiin. Kemiallisten menetelmien lisäksi prosessissa on aina myös biologinen osa, koska pelkästään kemiallisella ei saavuteta tarpeeksi tehokasta puhdistustulosta kaikkien lika-aineiden osalta. (Laitinen et al. 2014) Fosforia voidaan poistaa jätevedestä alumiinisuoloilla, rautasuoloilla, kalsiumsuoloilla ja luonnollisiin polymeereihin perustuvilla flokkulanteilla, kuten tärkkelyksellä. Fosforin poiston lisäksi jätevedenpuhdistusprosessissa käytetään kemikaaleja prosessiolosuhteiden säätämiseen.

3.1 Kemikaalit puhdistusprosessissa

Vedenpuhdistusprosessissa tulee välttää myrkyllisiä yhdisteitä muodostavia kemikaaleja ja puhdistamalla syntyvät kemikaalijätteet pitää käsitellä paikallisten jätehuoltomääräysten mukaan (Laitinen et al. 2014). Puhdistusprosessissa käytetään kemikaaleja kemiallisen saostuksen lisäksi myös prosessiolosuhteiden säätämiseen. pH-arvoa voidaan säätää emäksisempään tai happamampaan lipeällä, soodalla, rikkihapolla ja kalkilla. Oikealla pH:lla voidaan saada säästöjä kemikaalien kokonaiskulutukseen, koska pH vaikuttaa kemikaaliannostuksen säädössä optimaaliseen annokseen. (Laitinen et al. 2014) Jäteveden pH vaikuttaa esimerkiksi fosforin esiintymismuotoon ja fosforin erilaiset esiintymismuodot vaativat yleensä erilaisia käsittelymenetelmiä. Esimerkiksi vedessä, jolla on alhainen pH, fosfori esiintyy enimmäkseen neutraalissa H_3PO_4 muodossa, jolloin kemiallinen sedimentointi tai adsorptio eivät sovellu fosforin poistoon. (Ren, Li, Wei, Li ja Yang 2019) Polymeerejä voidaan käyttää lietteen ominaisuuksien parantamiseen. Prosessista lähtevän veden hygienisointiin voidaan kemikaaleista käyttää happoa, otsonia tai klooriyhdisteitä. (Laitinen et al. 2014)

3.2 Fosforin poisto puhdistusprosessista

Fosforin yleiset muodot jätevedessä ovat ortofosfaatti (engl. orthophosphate PO_4^{3-}), polyfosfaattit, kuten fosforihapon polymeerit, ja orgaanisesti sidottu fosfaatti (Hammer & Hammer 2012). Fosforia voidaan poistaa kemiallisesti alumiinin (Al), raudan (Fe), kalsiumin (Ca) suoloilla tai tärkkelyspohjaisella flokkulantilla (St-CTA) eli hiutaloittamisaineella (Hester & Harrison 2013; Ren et al. 2019). Alumiini- tai rautasuola voidaan lisätä primääriseen laskeutukseen, suoraan biologiseen prosessiin tai ennen jälkilaskeutusta (Hammer & Hammer 2012). Kemiallisessa saostuksessa haitallinen liukoisessa muodossa oleva aine saadaan sidottua saostuskemikaalien lisäyksellä kiinteään muotoon, jolloin muodostunut saostuma voidaan erottaa laskeuttamalla. (Laitinen et al. 2014) Saostamiseen vaaditaan todellisuudessa enemmän kemikaaleja kuin, mitä saostaminen teoreettisen stoikiometrisen suhdeluvun mukaan vaatisi. (Hester & Harrison 2013).

Saostuskemikaaleja syötetään suhteessa puhdistamolle tulevan jäteveden tulokuormaan tai virtaamaan. Kemikaalien syöttöpisteiden määrä voi vaihdella eri jätevedenpuhdistamoissa. Yleensä fosforin saostuskemikaaleina käytettävät rauta- tai alumiinisulfaatit syötetään kaksipisteannosteluna prosessin alussa ja ennen jälkiselkeytystä loppuvaiheessa tai prosessin alussa esikäsittelyvaiheessa. (Laitinen et al. 2014) Kemikaalin lisäämisen jälkeen muodostuu suhteellisen liukenemattomia hydrosidifosfaatti (engl. Hydroxo-phosphate) komplekseja. Fosfaatti absorboituu metallihydroksidien pinnalle. (Hester & Harrison 2013)

3.3 Alumiinisuolet

Kun fosforia poistetaan alumiinisuoloilla, kuten alumiinisulfaatilla ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$), syntyy alumiinifosfaattia ($\text{AlPO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$) (Hester & Harrison 2013; Hammer & Hammer 2012). Muita alumiinisuoloja on esimerkiksi polyalumiinikloridi (PAX) (Aluehallintovirasto 2011).

3.4 Rautasuolet

Verrattuna alumiiniin rautasuolet ovat lupaavampia fosforin poistoon niiden suhteellisen alhaisen hinnan ja fosforin poistotehokkuuden takia (Zhang, Ding, Ren, Guo ja Jing Tan 2010). Kaupallisesti saatavilla olevia rautasuoloja ovat rauta(III)kloridi (engl. ferric chloride, FeCl_3), rauta(III)sulfaatti (engl. ferric sulphate, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$), rauta(II)sulfaatti (engl. ferrous sulphate, Fe_2SO_4) ja metalliteollisuuden jäteliemet (Hammer & Hammer 2012). Rauta(III)kloridilla voidaan saostaa fosforia jätevedestä, jolloin muodostuu rauta(III)fosfaattia (engl. Ferric Phosphate $\text{FePO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$) (Zhang et al. 2010). FeCl_3 ei pysty hydrolysoitumaan vaikeasti liukeneviksi metallihydrosidiflokeiksi alle 3,0 pH:lla (Ren et al. 2019). Tästä seuraa, että rauta(III)fosfaatin saostuksessa prosessiolosuhteiden pH:n pitäisi olla yli 3.

3.5 Kalsiumsuola

Kalsiumfosfaattia (CaP) voidaan saostaa tai kristallisoida lisäämällä jäteveteen siemenkristalleja (engl. seed crystals), kuten hiekkaa tai kalsiumsilikaattihydraattia (engl. calcium silicate hydrate) (Cornel & Schaum 2009). Kalsiumfosforin saostuksessa fosforin lisäksi myös karbonaatti voi saostua kalsiumin kanssa erityisesti pH:n ollessa 9,0 – 11,0. Tästä seuraa, että fosforia on saostuneena suhteellisen vähän. (Zhang, Ding, Ren, Guo ja Jing Tan 2010) Rikkihapon (H_2SO_4) lisäyksellä lasketaan pH:ta ja poistamalla hiilidioksidia (CO_2) saadaan karbonaatin muodostumista estettyä. Välillä pH:n arvoa pitää myös nostaa natriumhydroksidilla (NaOH). Hapon ja emäksen lisäykset nostavat tämän menetelmän hintaa. Liuennutta fosforia saadaan kristallisoitua kalsiumfosfaatiksi lisäämällä kalsiumsilikaattihydraattia (engl. calcium silicate hydrate CHS). CHS:ää käytettäessä ei tarvitse poistaa karbonaattia tai säätää pH:ta, koska CHS ”vapauttaa” kalsiumia (Ca), CaCO_3 , SiO_2 ja $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Näistä $\text{Ca}(\text{OH})_2$ nostaa pH:n emäksisemmäksi ja siten edistää kalsiumfosforin kiteytymistä. (Hester & Harrison 2013)

3.6 Luonnollisiin polymeereihin perustuvat flokkulantit

Luonnollisiin polymeereihin perustuvia flokkulantteja ovat selluloosa, tärkkelys, kitosaani ja natriumalginaatti. Nämä flokkulantit herättävät huomiota niiden ympäristöystävällisyyden, uusiutumisen eli regeneraation ja biohajoavuuden takia. Kun tärkkelyspohjaista flokkulanttia (engl. A starch-based flocculant St-CTA) eli hiutaloittamisainetta lisätään FeCl_3 lisäämisen jälkeen, saadaan poistettua orgaanista ja epäorgaanista fosforia sekä veden sameutta. Kemiallisella sedimentoinnilla, jossa käytetään FeCl_3 ja St-CTA:ta, saadaan korkea tehokkuus fosforin poistolle ja pienennettyä tarvittavaa FeCl_3 määrää. Kun laboratorio-oloissa tutkittiin pH:illa 5, 7, 9 ja 11 kemiallista sedimentointia St-CTA:n kanssa, huomattiin, että verrattuna perinteiseen kemialliseen sedimentointiin St-CTA:n kanssa tehdyissä kokeissa oli parantunut fosforin poistotehokkuus ja sameus. Kokeissa myös pienennettiin FeCl_3 annosta, jolloin muodostui suuria flok-

keja tiiviillä rakenteella. Tekniikkaa pitää kuitenkin testata erilaisissa oikeissa jätevedenpuhdistamoissa, jotta voidaan paremmin arvioida sen soveltuvuutta ja käyttökelpoisuutta käytännön sovelluksiin. (Ren et al. 2019)

4 Membraanisuodatus jätevedenpuhdistusprosessissa

Membraanitekniikkaa voidaan käyttää jäteveden puhdistuksessa ravinteiden, bakteerien ja lääkeaineiden poistoon (Mänttari M, Kallioinen M. ja Vornamo). Käänteisosmoosilla ja muilla membraaniprosesseilla voidaan erottaa mikro-organismeja, orgaanisia molekyylejä ja fosforin kemiallisia muotoja (Howe et al. 2012; Hammer & Hammer 2012). Paine-eroon perustuvassa membraanisuodatuksessa suspensiosta voidaan erottaa kiintoaineet sekä siihen liuenneita yhdisteitä joko tyhjiön tai vakuumin avulla käyttäen paine-eroa suodatuksen ajavana voimana membraanin yli (Howe, Hand, Crittenden, Rhodes Trussell ja Tchobanoglous 2012; Li, Fane, Ho ja Matsuura 2008).

Membraanissa on pieniä huokosia, joista vesi ja riippuen huokoskoosta myös vedessä olevia epäpuhtauksia pääsee läpi. Kun neste kulkee huokoisen materiaalin läpi, siinä ovat kiintoainehiukkaset ja huokoskoosta riippuen mahdollisesti myös liuenneita yhdisteitä suodattuu. Kappaleet tai liuenneet yhdisteet, jotka eivät mahdu huokosten läpi jäävät suodattamiseen käytetyn materiaalin pinnalle. (Howe, Hand, Crittenden, Rhodes Trussell ja Tchobanoglous 2012; Li, Fane, Ho ja Matsuura 2008). Membraanisuodattimet voidaan ajatella esimerkiksi onttoina kuituina, jotka näyttävät pieniltä pilleiltä. Yksi suodatin voi sisältää tuhansia yksittäisiä kuituja. (Howe et al. 2012) Paine-eroon perustuvaan membraanisuodatukseen kuuluu mikrosuodatus (engl. Microfiltration MF), ultrasuodatus (engl. Ultrafiltration UF), nanosuodatus (engl. Nanofiltration NF) ja käänteisosmoosi (engl. Reverse osmosis RO).

Mikrosuodatuksessa käytettävien mikrosuodattimien huokoskoko on 0,1 – 1,0 µm, ja suodatuksen paine 0,5 – 2 bar. Kun jätevesi suodatetaan MF:llä, saadaan jätevedestä erotettua suspen-

toituneet kiintoainehiukkaset, kolloidit, bakteerit, levät ja alkueläimet. MF:ää sovelletaan enimmäkseen selkeytykseen eli liuoksen sameuden erottamiseen. (Sikdar & Criscuoli 2017; Howe et al. 2012; Hammer & Hammer 2012; Li, Fane, Ho ja Matsuura 2008)

Ultrasuodatuksessa käytettävien ultrasuodattimen huokoskoko on 0,01 – 0,1 μm ja paine 1 – 5 bar. Kun jätevesi suodatetaan UF:llä, saadaan MF:llä suodatettujen suspentoituneiden kiintoainehiukkasten, kolloidien, bakteerien, levien ja alkueläimien lisäksi jätevedestä suodatettua virukset ja makromolekyylit, kuten proteiinit. UF:ää käytetään pääasiassa makromolekyylien talteenottoon ja erotteluun. (Sikdar & Criscuoli 2017) UF:ää käytetään myös sameuden erottamiseen liuoksesta ja liuoksen desinfointiin (Li, Fane, Ho ja Matsuura 2008).

Nanosuodatuksessa käytettävien nanosuodattimien huokoskoko on 0,001 – 0,01 μm ja paine 3 – 10 bar. MF:llä ja UF:llä suodatettujen lisäksi nanosuodatuksella voidaan jätevedestä suodattaa kahdenarvoiset ionit ja liennut orgaaninen aine. Nanosuodatuksen sovelluksiin kuuluu esimerkiksi veden pehmentäminen. (Sikdar & Criscuoli 2017; Howe et al. 2012)

Käänteisosmoosissa (engl. Reverse osmosis RO) huokoskoko on pienempi kuin 0,001 μm ja suodatuksen paine 10 – 100 bar. RO:lla saadaan poistettua MF:llä, UF:llä ja NF:llä suodatettujen lisäksi yhdenarvoiset ionit. RO:n pääsovellus on desalinaatio eli suolan poisto (engl. Desalination). (Sikdar & Criscuoli 2017) Käänteisosmoosin eli RO:n esikäsitteilynä voidaan käyttää mikrosuodatusta (MF) ja ultrasuodatusta (UF). Prosessia, jossa MF tai UF on RO:n esikäsitteilynä, kutsutaan integroiduksi membraanisysteemiksi (engl. integrated membrane system IMS). (Hammer & Hammer 2012; Li, Fane, Ho ja Matsuura 2008)

Membraanibioreaktori (engl. Membrane biological reactor MBR) perustuu aktiivilieteprosessin ja membraanisuodatuksen yhdistelmään. Eri moduuleissa ja kokoonpanoissa käytetään MF tai UF suodattimia. Teoriassa membraaneilla voidaan poistaa 100 prosenttia suspendointuneesta kiintoaineesta. Verrattuna jäteveden yleiseen puhdistusprosessiin MBR:llä saadaan pienempi kokoinen prosessi, koska membraanibioreaktorin suodatusvaiheella voidaan korvata jäteveden yleisen puhdistusprosessin selkeytin ja sitä seuraava suodatin. Tavalliseen aktiivilieteprosessin verrattuna MBR:llä saadaan parempi puhdistetun jäteveden laatu, koska MBR poistaa kaikki

suspentoituneet ja kolloidit kiintoaineet, bakteerit sekä adsorboidut yhdisteet. MBR:ää voidaan soveltaa kunnallisessa ja teollisessa jätevedenpuhdistuksessa. MBR:llä on pienemmät hapensiirtokertoimien suhdeluvut puhtaassa vedessä ja jätevedessä, koska verrattuna tavalliseen aktiivilieteprosessiin MBR:llä jätevedellä on suurempi viskositeetti johtuen korkeammasta suspendoituneen kiintoaineen konsentraatiosta. Tästä seuraa, että hapen siirron lisäämisen takia MBR vaatii hieman enemmän energiaa (arviolta 30 – 40 %) verrattuna tavalliseen aktiivilieteprosessiin. (Hammer & Hammer 2012; Li, Fane, Ho ja Matsuura 2008)

Potentiaalinen vaihtoehto tulevaisuuden kestäväälle jäteveden käsittelylle on prosessi, jossa MBR:n jälkeen on sijoitettu NF. Tällaista prosessia on testattu ilman kemikaalien lisäämistä ja on saavutettu tehokas poisto erityisesti orgaanisille aineille ja ravinteille. Tällaisella prosessilla saadaan vähennettyä kemikaalien käyttöä ja liuokseen konsentroituneen fosforin määrää. (Arola, Hatakka, Mänttari ja Kallioinen 2017)

Kokeellinen osa

5 Materiaalit ja menetelmät

Tässä työssä tutkittiin kolmelta kunnalliselta jätevedenpuhdistamolta saatuja näytteitä. Näytteet suodatettiin suodatinkankaan, 12F ja MFP2 membraanisuodattimien läpi. Seurattavia parametreja olivat suodatuskapasiteettien eli vuon arvojen muutokset suodatusten aikana, käytettyjen suodattimien permeabiliteetit eli läpäisykyvyt ennen suodatusta ja suodatuksen jälkeen sekä fosforin ja sameuden retentiot.

5.1 Koelaitteisto ja mittausten suoritus

Tutkittavat jätevesiliuokset on otettu Kouvolasta Mäkikylän jätevedenpuhdistamolta, Lappeenrannasta Toikansuon jätevedenpuhdistamolta ja Luumäeltä Taavetin jätevedenpuhdistamoilta. Kouvolan ja Lappeenrannan näytteet on otettu puhdistusprosessin jälkeen ulostulovirrasta. Luumäeltä otettiin kaksi näytettä, joista toinen on otettu ennen levysuodatinta ja toinen levysuodattimen jälkeen ulostulovirrasta.

Kouvolassa Mäkikylän jätevedenpuhdistamolla puhdistusprosessi koostuu mekaanisesta vaiheesta eli välppäyksestä, hiekanerotuksesta ja esiselkeytyksestä, sekä biologisesta vaiheesta eli ilmastuksesta ja jälkiselkeytyksestä (Kouvolan Vesi 2020; Aluehallintovirasto 2011). Prosessin kemiallisessa vaiheessa käytetään ferrisulfaattia, polyalumiinikloridia (PAX), polymeeriliuosta ja sammutettua kalkkia ($\text{Ca}(\text{OH})_2$). Ensisijaisena kemikaalina fosforin saostuksessa prosessissa käytetään ferrisulfaattia. Ferrisulfaatti lisätään välppäyksen jälkeen ennen hiekanerotusta ja PAX annostellaan jälkiselkeytettävään veteen, jolloin liukoisen fosforin korkea reduktiotaso saadaan viimeistelyä. Kiintoaineen tehokkaan erotuksen varmistamiseksi sekoitetaan tarvittaessa jälkiselkeytettävään lietteeseen polymeeriliuosta. (Aluehallintovirasto 2011)

Lappeenrannan Toikansuon jätevedenpuhdistamolle tulevat jätevedet käsitellään mekaanisesti, kemiallisesti ja biologisesti (Lappeenrannan energia Oy 2020). Biologiskemiallisen jätevedenpuhdistamon prosessiin kuuluu mekaaniset esikäsittelyvaiheet välppäys ja ilmastettu hiekanerotus sekä biologiset käsittelyvaiheet aktiivilietevaihe ilmastusaltaissa sekä jälkiselkeytys laskeuttamalla. Puhdistamolla käytettäviä kemikaaleja ovat ferrisulfaatti (PIX-105), teollisuushienokalkki, kationinen polyelektrolyytti (Zetag 8160/8165) sekä natriumhypokloriitti 15 %. Fosforin saostuskemikaalina käytettävä ferrisulfaatti ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$) lisätään puhdistusprosessiin rinnakkaisaostuksen tapaan eli osa kemikaalista lisätään ennen esiselkeytystä ja osa ilmastuksen jälkipäähän. (Aluehallintovirasto 2016)

Luumäen Taavetin jätevedenpuhdistamolla on käytössä biologiskemiallinen puhdistusprosessi. Jätevedenpuhdistamon prosessi koostuu esikäsittelystä, porrasvälpistä ja välppeen siirtopuristimesta, hiekanerotuksesta, ilmastusaltaista sekä jälkiselkeytysaltaista. Fosforin poistoa varten lisätään FeSO_4 eli ferrosulfaattia rinnakkaisaostuksella. Pääosa annostellaan jäteveden joukkoon hiekanerotusvaiheessa ja ilmastusaltaiden loppupäässä loput kemikaalista. Luumäen prosessiin on kaavailtu tertiääriprosessia, jolla jätevedessä oleva jäännöskiintoaine saataisiin tehokkaasti erotettua. Koska jäännöskiintoaine sisältää jäännösfosforia, tertiääriprosessi parantaisi myös fosforin poistotehokkuutta. (Aluehallintovirasto 2017) Näytteidenottohetkellä Luumäen tertiääriprosessina on käytössä levysuodatin.

Kunnallisilta jätevedenpuhdistamoilta haetut näytteet suodatettiin Amicon-laitteistolla (Kuva 2). Näyteastiaan tulevaa painetta säädettiin kuvan vasemmassa alakulmassa olevalla Swagelok:in valmistamalla painemittarilla ja AGA:n valmistamalla painesäätimellä. Näyte kaadettiin lasiseen näyteastiaan, josta se suodattui paine-eron seurauksena membraanin läpi TEOPAL SWISS QUALITY- vaa'an päällä olevaan dekanterilasiin. Paine-ero syötön ja permeaatin välille saatiin syöttämällä typpikaasua näyteastiaan. Suodatuksen aikana näytettä sekoitettiin lämpölevyllisellä Heidolph MR Hei-Standard magneettisekoittimella ja näytteen lämpötila mitattiin Heidolph EKT Hei-Con lämpömittarilla.



Kuva 2. Suodatuksessa käytetty Amicon-laitteisto. Kuvan 2 oikeassa alakulmassa on Swagelok:in valmistama painemittari, jolla säädetään näyteastiaan tulevan typ-pikaasun painetta. Näytteen lämpötilaan mitataan Heidolph EKT Hei-Con lämpömittarilla. Näyteastia on Heidolph MR Hei-Standard lämpölevyllisen magneettisekoittimen päällä. Kuvan vasemmassa alakulmassa on TEOPAL SWISS QUALITY- vaaka, jolla permeaatin massa mitattiin 3 tai 5 sekunnin välein.

Mittauksissa käytetyt suodattimet olivat suodatinkangas, 12F ja MFP2 membraanit. Taulukkoon I on koottu käytettyjen suodattimien ominaisuudet. Ennen mittausten aloitusta membraanit esikäsiteltiin. 12F membraani esikäsiteltiin pitämällä membraania puhtaassa vedessä 40 – 50 min, jonka jälkeen suodatettiin puhdasta vettä 350 mL 1 bar ja 2 bar paineessa ja viimeiseksi suodatettiin kolme kertaa 350 mL puhdasta vettä 3 bar paineessa. MFP2 membraani esikäsiteltiin pitämällä yön yli puhtaassa vedessä tai pesemällä 15 – 20 min emäksisessä liuoksessa, jossa oli 1 L puhdasta vettä ja 5 g Ultrasil 110. Tämän jälkeen MFP2 membraani huuhdeltiin puhtaalla vedellä ja sen läpi suodatettiin puhdasta vettä 1 bar paineessa 1 min ajan, 2 bar paineessa 2 min ajan, 3 bar paineessa 3 min ajan ja 4 bar paineessa 15 min ajan. Suodatinkangas esikäsiteltiin pitämällä 15 min puhtaassa vedessä ja suodattamalla membraanin läpi 350 mL puhdasta vettä 1,5 bar paineessa.

Taulukko I Käytettyjen membraanien, 12F, MFP2 ja suodatinkankaan ominaisuudet. (Alfa Laval 2020; 3M 2020; SEFAR 2020)

Mem- braani	Valmistaja ja malli	Huokos- koko	Pintamateriaali	Tukimateri- aali	Hydrofii- lisuus
12F	3M™ Mi- croPEST™ Flat Mem- brane Type 12F	1,2 µm	Polyeetterisulfoni (engl. Polyether- sulfone)	-	Hydrofiili- nen
MFP2	Alfa Laval	0,2 µm	Fluoripolymeeri (engl. Fluoro pol- ymer)	Polypropeeni (engl. Poly- propylene)	-
Suodatin- kangas	SEFAR AG PES-10/2/C	10 µm	Polyesteri mono- filamentti eli yk- sisäielanka	-	-

Kaikissa suodatuksissa, puhtaan veden ja näytteiden, sekoitusnopeus oli vakio 250 rpm ja ennen kaikkia suodatuksia liuokset lämmitettiin 25 °C. Puhtaan veden ja näytteiden suodatusten aikana suodoksen massa mitattiin tietokoneella suodinkankaalla 3 sekunnin välein ja 12F sekä MFP2 membraaneilla 5 sekunnin välein.

Membranien esikäsitteilyjen jälkeen puhdasta vettä suodatettiin membraanin läpi 1 bar paineessa noin 2 min ajan, 2 bar paineessa noin 1,5 min ajan ja 3 bar paineessa noin 1 min ajan. Mitatun massan perusteella laskettiin puhtaan veden vuot ja suodattimien permeabiliteetit eli läpäisykyvyt. Puhtaan veden vuonarvoille tarkasteltiin hetkellisiä ja keskiarvollisia arvoja. Keskiarvollisista voista ratkaistiin suodattimien permeabiliteetit. Ennen suodatusta ja suodatuksen jälkeen tehtyjen mittausten perusteella tarkasteltiin membraanien tukkeutumista.

Vuonarvojen mittaamisen jälkeen jätevedenpuhdistamon näyte suodatettiin. Suodatuksen mitattiin 300 g puhdistamon näytettä. Ennen varsinaisen mittauksen aloitusta suodatettiin muutama pisara näytettä, jotta puhtaan veden vuonarvojen mittausten jälkeen suodattimeen jäänyt vesi saatiin poistettua. Suodatus lopetettiin, kun 200 g näytteestä oli suodatettu. Suodatuksen paine oli 12F:llä 1,2 bar, MFP2:lla 1,4 bar ja suodatinkankaalla 0,7 bar. Suodatuksessa otettiin näytteet suodatettavasta liuksesta eli syöttestä (engl. feed), membraanin läpi tulleesta liuksesta eli permeaatista (engl. permeate) ja suodatuksen jälkeen näyteastiaan jääneestä liuksesta eli konsentraatista (engl. concentrate).

Taulukkoon II on koottu käytetyt analyysilaitteet sekä mittausolosuhteet ja niillä analysoidut näytteet. Fosforin mittaukseen käytetyt MERCK Spectroquant® kyvettitestit (engl. Phosphate Cell Test) mittaavat fosforin pitoisuutta välillä 0,05 – 5,00 mg/L $\text{PO}_4\text{-P}$, 0,2 – 15,3 mg/L PO_4^{3-} ja 0,11 – 11,46 mg/L P_2O_5 . Näytteiden johtokyvyt mitattiin muovisista näyteastioista Knick Konduktometer 703- laitteella. Näytteiden sameuksien mittaukset tehtiin HACH DR/2010 Portable Datalogging Spectrophotometer- laitteen sameuden mittaamisen tarkoitetun ohjelman mukaan 860 nm ja mittaamisen nollanäytteenä käytettiin puhdasta ionisoitua vettä. Ennen mittausta lasiset näyteastiat pyyhittiin linssipaperilla mittausvirheiden minimoimiseksi.

Taulukko II Analyseissä käytetyt laitteet, olosuhteet ja analysoidut näytteet.			
Analyysi	Laite	Olosuhteet	Käsittely
Sameus	HACH DR/2010 Portable Datalogging Spectrophotometer	Huoneenlämpötilassa (22 °C).	Syötön, permeaatin ja konsentraatin näytteet.
pH	Metrohm 744 pH Meter	25 °C	Syötön, permeaatin ja konsentraatin näytteet.
Johtokyky	Knick Konduktometer 703	25 °C	Syötön, permeaatin ja konsentraatin näytteet.
Fosforipitoisuus MERCK Spectroquant® kyvetitesteillä	MERCK Spectroquant® NOVA 60	Kyvettitestipaketin ohjeen mukaan.	Syötön, permeaatin ja konsentraatin näytteet.

5.2 Mittaustulosten käsittely

Kahden mittauspisteen massojen erotus (Δm) eli mittauspisteiden välillä suodattuvan veden massa lasketaan kaavalla (1).

$$\Delta m = m_i - m_{i-1} \quad (1)$$

Jossa m_i = Mittauspisteen massa

m_{i-1} = Aikaisemman mittauspisteen massa

Vuo (J , engl. flux) suodatukselle lasketaan kaavasta (2). Vuo voidaan myös laskea hetkellisesti kahden mittauspisteen välille, jolloin eri mittauspisteiden massojen muutosten keskiarvon (m_A) tilalle sijoitetaan mittauspisteiden välillä tapahtunut massan muutos (Δm).

$$J = \frac{m_A}{A \cdot t} \quad (2)$$

Jossa m_A = Keskiarvo mittauksen mittauspisteiden massojen erotuksista

A = Membraanin pinta-ala

t = Mittauspisteiden välinen aika

Permeabiliteetti (P) eli membraanin läpäisykyky lasketaan kaavalla (3). Membraanin permeabiliteetti saadaan myös ratkaistua mittauspisteiden muodostaman suoran kulmakertoimesta, kun puhtaan veden vuo esitetään paineen funktiona.

$$P = \frac{m_A}{A \cdot t \cdot p} = \frac{J}{p} \quad (3)$$

Jossa m_A = Keskiarvo mittauksen mittauspisteiden massojen erotuksista

A = Membraanin suodatuspinta-ala

t = Mittauspisteiden välinen aika

p = Paine

J = Vuo

Tilavuudenpienenemiskerroin (VRF , engl. volume reduction factor) mittauspisteelle lasketaan kaavalla (4). Kaavassa (4) kertyneellä massalla tarkoitetaan mittauksen alusta lähtien mittauspisteeseen kumulatiivisesti kertynyttä permeaatin massaa.

$$VRF(\%) = \frac{m}{m_F} * 100 \% \quad (4)$$

Jossa m = Kertynyt massa

m_F = Syötön massa

Yhtälössä (5) on esitetty fosforin retentiolle ($R(\%)$) kaava.

$$R(\%) = \left(1 - \frac{2 \cdot C_P}{C_F + C_R}\right) * 100 \% \quad (5)$$

Jossa C_P = Fosforin pitoisuus permeaatissa
 C_F = Fosforin pitoisuus syötössä
 C_C = Fosforin pitoisuus konsentraatissa

Suodatuksen massatase on esitetty yhtälössä (6). Massataseella voidaan tarkastella tulosten oikeellisuutta.

$$m_F = m_P + m_C \quad (6)$$

Jossa m_F = Syötön massa
 m_P = Permeaatin massa
 m_C = Konsentraatin massa

Tulosten oikeellisuutta voidaan tutkia myös soveltamalla yhtälön (6) massatasetta. Tällöin syötön, permeaatin tai konsentraatin tilavuus kerrotaan sen fosforipitoisuudella, jolloin saadaan yhtälö (7). Syötön, permeaatin ja konsentraatin tilavuudet saadaan jakamalla niiden massat niiden tiheydellä. Koska työssä kaikki tutkitut liuokset ovat olleet vesiliuoksia, syötön, permeaatin ja konsentraatin tiheyksien on oletettu olevan noin 1 kg/L.

$$C_F * V_F = C_P * V_P + C_C * V_C \quad (7)$$

Jossa C_P = Fosforin pitoisuus permeaatissa
 C_F = Fosforin pitoisuus syötössä
 C_C = Fosforin pitoisuus konsentraatissa
 V_F = Syötön tilavuus
 V_P = Permeaatin tilavuus
 V_C = Konsentraatin tilavuus

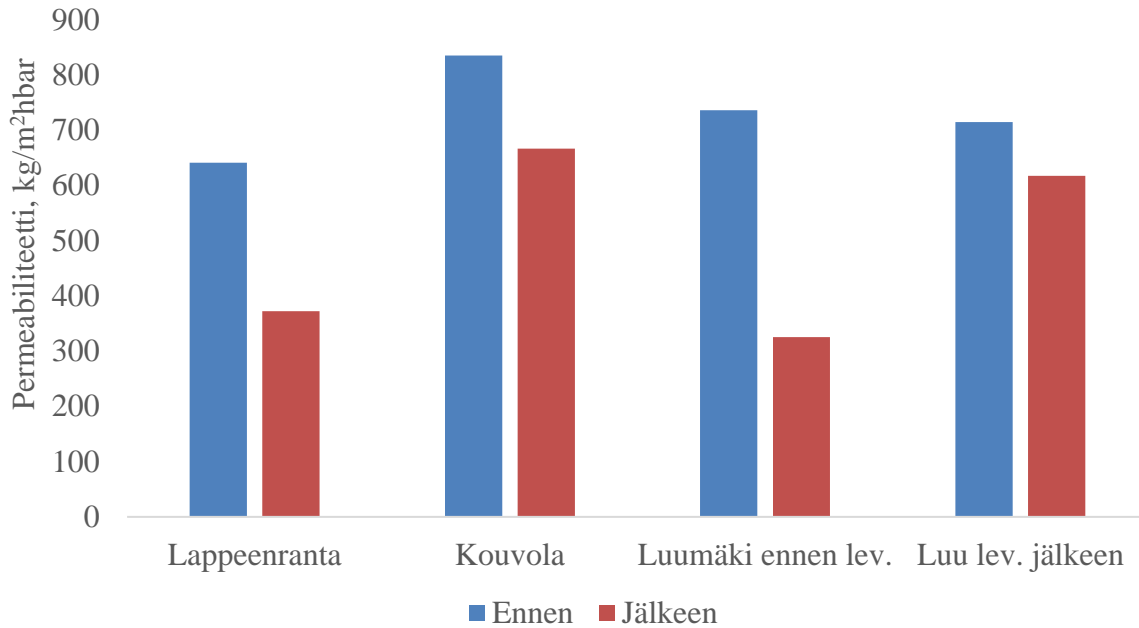
6 Tulokset ja niiden tarkastelu

Suodatusten aikana tarkasteltiin membraanien tukkeutumista ja suodatuksesta otetuista näytteistä tarkasteltiin mitattuja johtokykyjä, pH:ta, sameuksia ja fosforipitoisuuksia. Mitatuista fosforipitoisuuksista ratkaistiin kaikkien suodatusten fosforin poistoprosentit eli retentiot yhtälöllä (5).

6.1 Membraanien tukkeutuminen

Käytettyjen suodattimien permeabiliteetit on laskettu yhtälöllä (2) laskettujen puhtaan veden vuonarvojen avulla esittämällä saadut vuot paineen funktiona ja ratkaisemalla mittauspisteiden sovitussuoran kulmakerroin. Näytteiden vuonarvojen muutokset näytteen suodatuksen aikana on laskettu yhtälöllä (2) ja VRF on laskettu kaavalla (4).

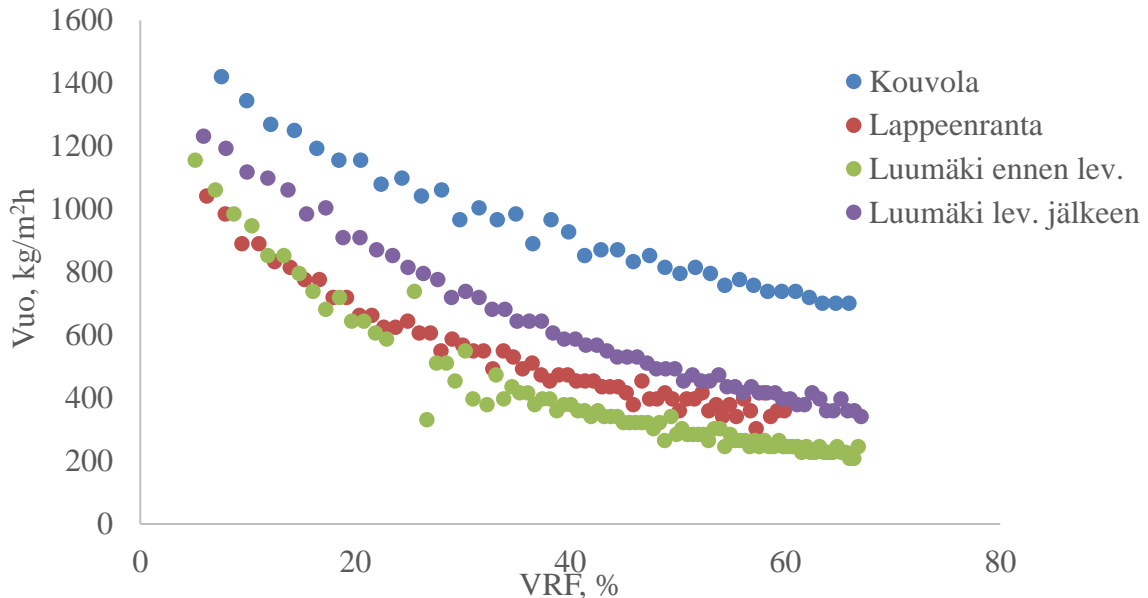
Kuvassa 3 on esitetty käytetyille MFP2 membraaneille mitatut puhtaan veden permeabiliteetit eli läpäisykyvyt ennen suodatusta ja suodatuksen jälkeen. Ennen suodatusta mitattujen vuonarvojen pitäisi olla lähes yhtä suuret, koska kaikissa käytetyt membraanit on leikattu samasta 12F membraanin rullasta. Suurin ero ennen suodatusta mitatuista permeabiliteeteistä on Lappeenrannan ja Kouvola näytteiden välillä, jolloin ero on noin $194 \text{ kg/m}^2\text{hbar}$. Tämä ero voi johtua kaupallisten membraanien epätasaisesta laadusta. Vertaamalla saman suodatuksen ennen suodatusta ja suodatuksen jälkeen mitattujen permeabiliteettien eroja huomataan, että Kouvolan (ero noin $169 \text{ kg/m}^2\text{hbar}$) ja Luumäen levysuodattimen jälkeen (ero noin $97,4 \text{ kg/m}^2\text{hbar}$) otettujen näytteiden suodatuksessa membraanit tukkeutuvat vähiten. Eniten suodatuksen aikana tukkeutuvat Lappeenrannan (ero noin $269 \text{ kg/m}^2\text{hbar}$) ja Luumäen ennen levysuodatinta (ero noin $410 \text{ kg/m}^2\text{hbar}$) otetut näytteet.



Kuva 3. Puhtaalla vedellä mitatut läpäisykyvyt eli permeabiliteetit MFP2 membraaneille eri näytteiden suodatusta ennen ja sen jälkeen mitattuna. Käytettyjen Alfa Laval MFP2 membraanien huokoskoko on 0,2 µm ja esikäsitteilyjen jälkeen puhdasta vettä suodatettiin 25 °C lämpötilassa, 250 rpm sekoitusnopeudella ja 1 bar, 2 bar sekä 3 bar paineissa.

Kuvassa 4 on esitetty MFP2 membraanilla suodatettujen puhdistamoiden näytteiden vuot tilavuuden pienenemiskertoimen funktiona. Kuvan 4 mukaan Kouvola näytteellä saatiin selvästi suuremmat vuot kuin muilla näytteillä. Lappeenrannan ja Luumäen ennen kiekkosuodatinta otettujen näytteiden vuot ovat aluksi melkein yhtä suuria, mutta tilavuudenpienenemiskertoimen ollessa yli 20 % Lappeenrannan näytteellä on suuremmat vuot.

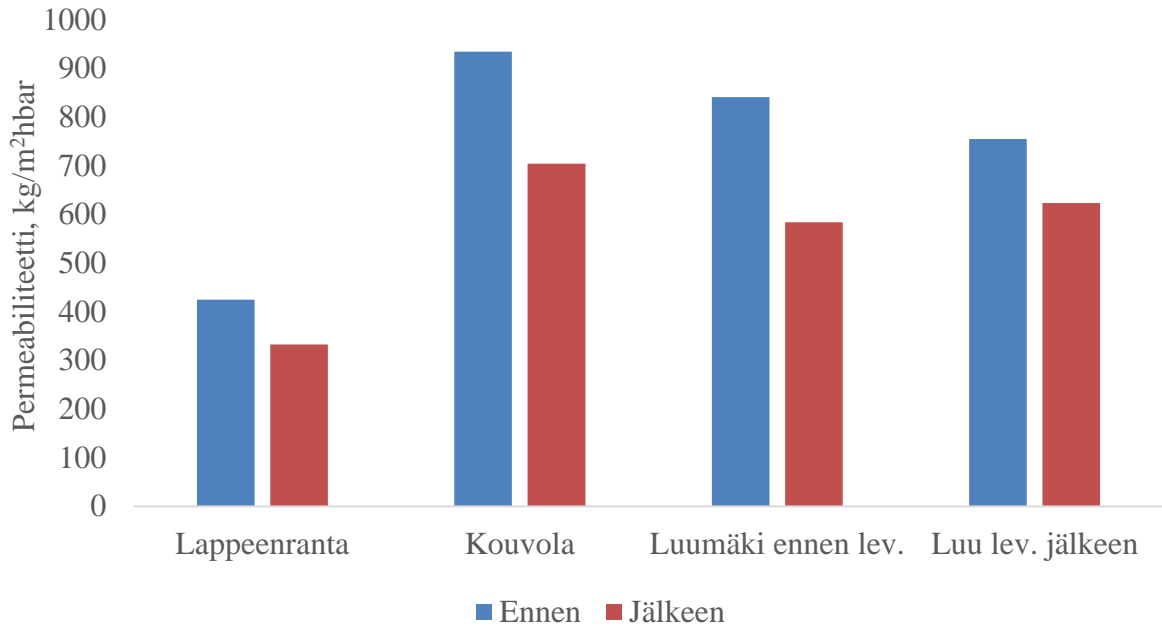
Membraanien tukkeutumista mittauksen aikana voidaan tulkita kuvaajasta katsomalla kuvaajan käyrän jyrkkyydestä tilavuudenpienenemiskertoimen (VRF) kasvaessa. Mitä tasaisempi vuon käyrä on mittauksen aikana, sitä käyttökelpoisempi kyseinen membraani sille näytteelle on.



Kuva 4. Näytteiden vuot MFP2 membraanilla tehtyjen suodatusten aikana tilavuudenpienenemiskertoimen funktiona. Käytettyjen Alfa Laval MFP2 membraanien huokoskoko on $0,2 \mu\text{m}$ ja esikäsittelyjen jälkeen näytteet suodatettiin 25°C lämpötilassa, 250 rpm sekoitusnopeudella ja 1,4 bar paineessa.

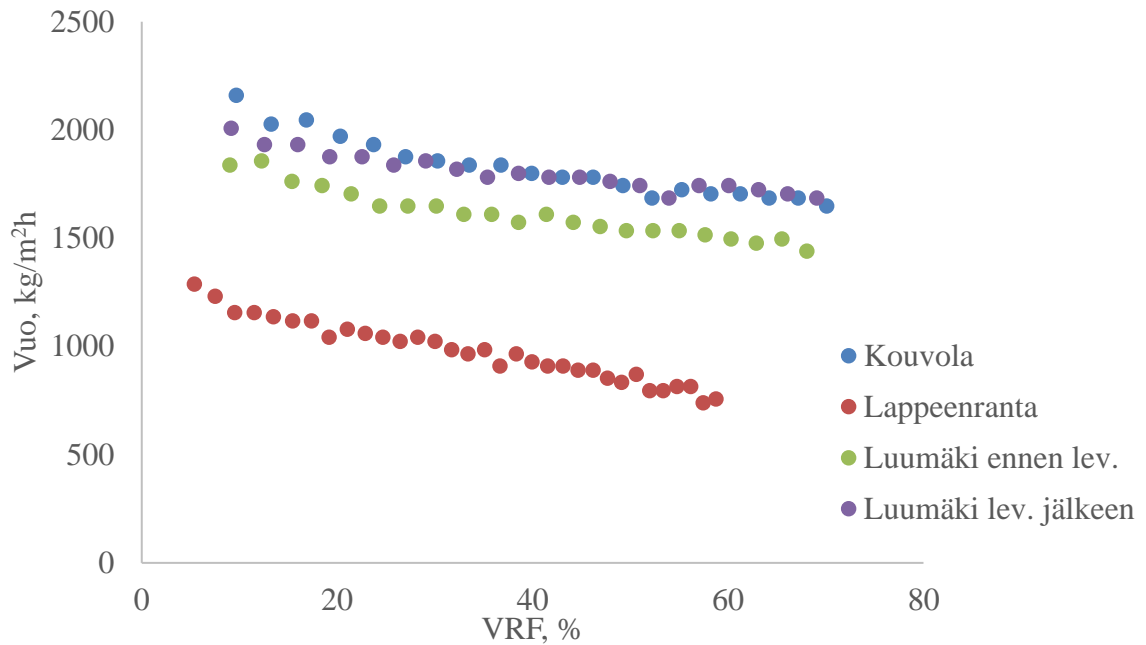
Kuvassa 5 on esitetty 12F membraanien permeabiliteetit ennen näytteen suodatusta ja näytteen suodatuksen jälkeen. Kuvasta 5 huomataan, että Lappeenrannan näytteelle mitattu permeabiliteetit ennen suodatusta ja suodatuksen jälkeen eroavat selvästi muiden näytteiden permeabiliteeteistä. Ennen suodatusta permeabiliteetin pitäisi olla lähes sama, mutta ero muihin näytteisiin verrattuna on $330 - 510 \text{ kg/m}^2\text{hbar}$. Ero voi johtua käytetyn membraanierän heterogeenisyydestä.

Vertailemalla Kouvolan ja molempien Luumäen näytteiden ennen suodatusta ja suodatuksen jälkeen mitattujen permeabiliteettien eroja huomataan, että Luumäen ennen levysuodatinta otetun näytteen suodatuksessa käytetty membraani tukkeutuu eniten (ero noin $257 \text{ kg/m}^2\text{hbar}$), Kouvolan näyte (ero noin $231 \text{ kg/m}^2\text{hbar}$) toiseksi eniten ja Luumäen levysuodattimen jälkeen (ero noin $131 \text{ kg/m}^2\text{hbar}$) tukkeutuu vähiten.



Kuva 5. Puhtaalla vedellä mitatut membraanien permeabiliteetit eri mittauksissa ennen suodatusta ja suodatuksen jälkeen, kun membraanina käytettiin 12F. Käytettyjen 3M™ MicroPEST™ Flat Membrane Type 12F membraanien huokoskoko on 1,2 µm ja esikäsittelyjen jälkeen puhdasta vettä suodatettiin 25 °C lämpötilassa, 250 rpm sekoitusnopeudella ja 1 bar, 2 bar sekä 3 bar paineissa.

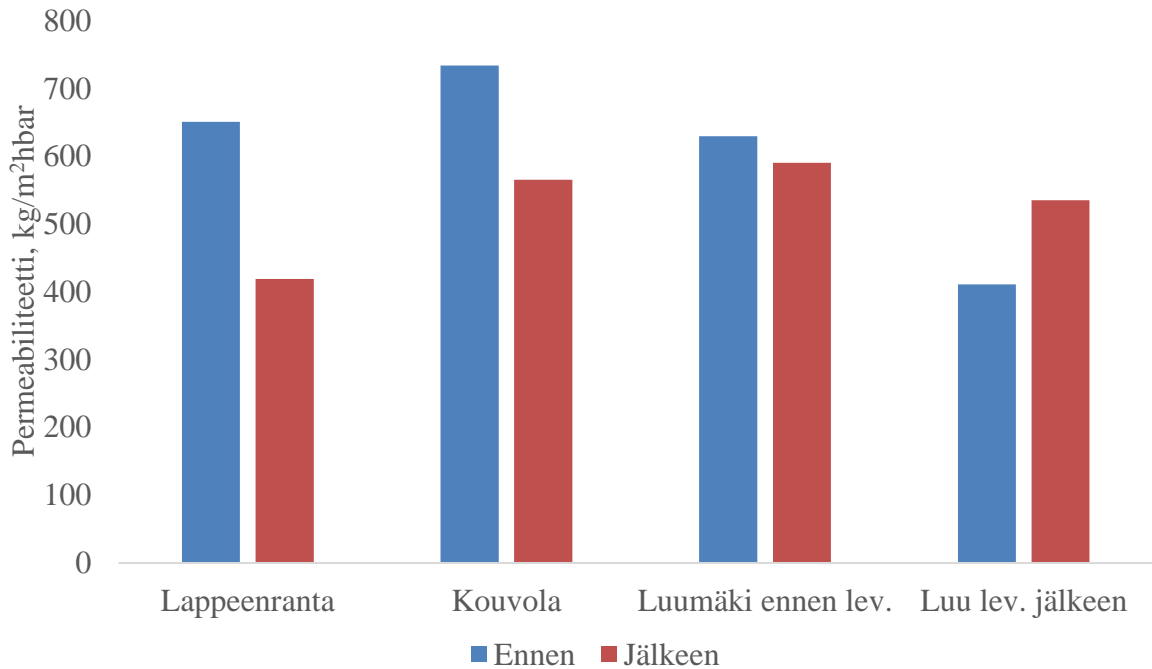
Kuvassa 6 on esitetty 12F membraanilla suodatettujen näytteiden massojen avulla lasketut vuot tilavuudenpienenemiskertoimen funktiona. Kuvasta 6 huomataan, että Lappeenrannasta saadun näytteen vuo on muihin verrattuna selkeästi pienempi. Tämä voi johtua siitä, että Lappeenranta näytteessä on ollut enemmän kiintoaineita ja hiutaleita, jotka tukkivat membraanin huokosia tai jäävät membraanin pinnalle estäen siten veden suodattumista. Ero voi johtua myös siitä, että Lappeenrannan näytteen membraanille on muihin näytteisiin verrattuna kuvan 5 mukaan mitattu puhtaalla vedellä selvästi pienempi permeabiliteetti. Kouvolan ja Luumäeltä suodatuksen jälkeen otetuista näytteistä vuo pysyy lähes samana koko suodatuksen ajan. Luumäen ennen suodatusta otetun näytteen vuo eroaa Kouvolan ja Luumäen suodatuksen jälkeen otetusta näytteestä selvästi, mutta verrattuna Lappeenrannan vuohon ero on suhteellisen pieni.



Kuva 6. Kuvassa on esitetty 12F membraanilla suodatettujen näytteiden massojen avulla lasketut vuot tilavuudenpienenemiskertoimen funktiona. Käytettyjen 3M™ MicroPEST™ Flat Membrane Type 12F membraanien huokoskoko on 1,2 μm ja näytteet suodatettiin 25 °C lämpötilassa, 250 rpm sekoitusnopeudella ja 1,2 bar paineessa.

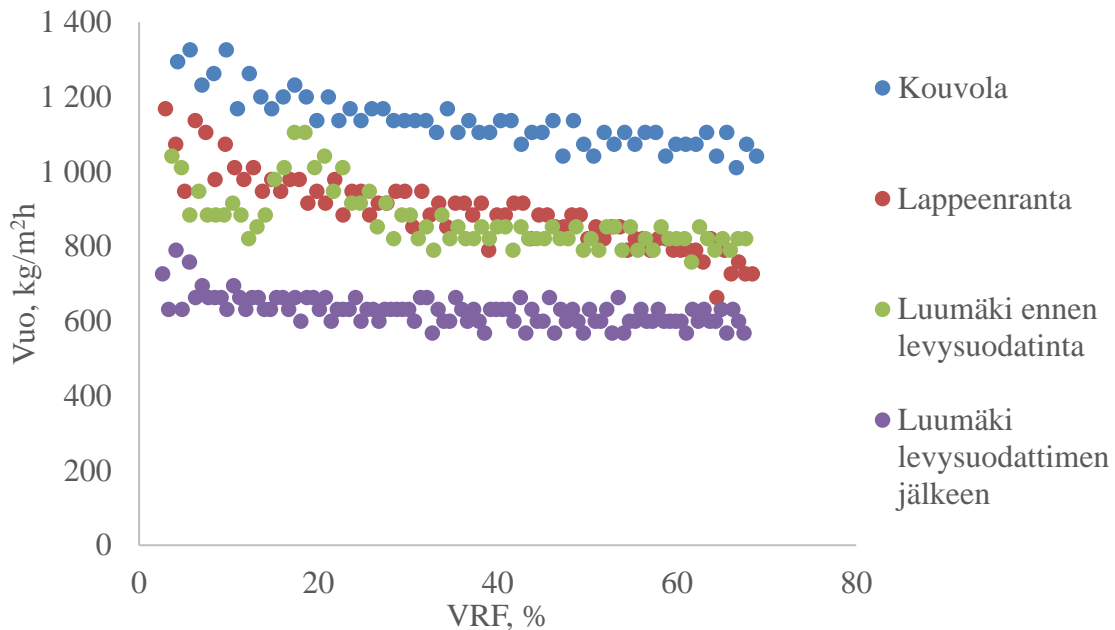
Kuvassa 7 on esitetty puhtaalla vedellä mitatut permeabiliteetit mittauksissa käytetyille suodattinkankaille ennen näytteiden suodatusta ja näytteiden suodatuksen jälkeen kaikille näytteille. Kuvasta 7 nähdään, että Luumäen levysuodattimen jälkeen otetulle näytteelle saadaan ennen suodatusta pienempi permeabiliteetti kuin suodatuksen jälkeen. Permeabiliteetin ei pitäisi suodatuksen aikana kasvaa ja kyseisellä näytteellä kuvan 8 vuonarvojen perusteella paineen pysyessä vakiona permeabiliteetti heikkenisi suodatuksen aikana. Näin ollen puhtaan veden permeabiliteetin tulosta kyseiselle näytteelle ei voida pitää luotettavana, koska toinen mittauksista on epäonnistunut.

Kun onnistuneiden mittausten permeabiliteettien ennen suodatusta ja suodatuksen jälkeen eroja verrataan, Luumäen ennen levysuodatinta otettu näyte tukkeutuu vähiten (ero 39,2 kg/m²hbar), Kouvolan näyte (168 kg/m²hbar) toiseksi vähiten ja Lappeenrannan eniten (ero noin 232 kg/m²hbar).



Kuva 7. Kuvassa on esitetty kaikille näytteille suodatuksissa käytettyjen suodatuskankaiden puhtaalla vedellä mitatut permeabiliteetit ennen suodatusta ja suodatuksen jälkeen. Käytettyjen SEFAR AG PES-10/2/C suodattimen huokoskoko on 10 µm. Puhdasta vettä suodatettiin 25 °C lämpötilassa, 250 rpm sekoitusnopeudella ja 1 bar, 2 bar sekä 3 bar paineissa.

Kuvassa 8 on esitetty suodatinkankaan läpi suodatettujen puhdistamoilta saatujen näytteiden vuot tilavuudenpienemiskertoimen funktiona. Vertaamalla kuvan 8 kuvaajaa muilla membraaneille, 12F ja MFP2, saatuihin kuvaajiin eli kuviin 4 ja 6 huomataan, että pisteet eivät muodosta yhtä selviä kuvaajia. Ero voi johtua siitä, että suodatinkankaalla on suurempi huokoskoko, minkä takia vesiliuoksia saattaa suodattua epätasaisemmin läpi. Luumäen levysuodattimen jälkeen otetun näytteen vuot suhteessa VRF:ää pysyy lähes vakiona, vaikka mitatut vuoarvot ovat selvästi muita mittauksia pienemmät. Vuoarvojen ero voi johtua siitä, että Luumäen levysuodattimen jälkeen mitattu permeabiliteetti ennen suodatusta on selvästi muiden näytteiden ennen suodatusta mitattuja permeabiliteettejä pienempi.



Kuva 8. Suodatinkankaan läpi suodatettujen näytteiden mitatuista massoista lasketut vuot eri näytteille tilavuuden pienemiskertoimen funktion. Käytettyjen SEFAR AG PES-10/2/C suodattimien huokoskoko on 10 μm ja näytteet suodatettiin 25 $^{\circ}\text{C}$ lämpötilassa, 250 rpm sekoitusnopeudella ja 0,7 bar paineessa

6.2 Näytteiden johtokyvyt

Samoista näytteistä otettuja johtokykyjä vertaamalla huomataan, että johtokyvyt eivät muutu merkittävästi suodatuksen aikana (Taulukko III). MFP2 ja 12F membraanien sekä suodatinkankaan huokoskoot ovat liian suuria liuokseen liuenneiden johtokykyyn vaikuttavien ionien suodattamiseen, joten johtokyvyn ei pitäisi juurikaan muuttua suodatuksen aikana. Suuri ero johtokykyjen välillä voisi olla merkki mittausvirheestä. Liuokseen liuenneet johtokykyyn vaikuttavat ionit, kuten suolat, saataisiin suodatettua liuoksesta RO membraaneilla. RO membraanien huokoskoko on niin tiivis, että liuenneet ionit saadaan erotettua liuoksesta.

Taulukon III mukaan Kouvolan näytteillä on selvästi pienemmät johtokyvyt (421 – 460 $\mu\text{S}/\text{cm}$). Luumäen näytteiden ennen levysuodatinta (716 – 734 $\mu\text{S}/\text{cm}$) ja levysuodattimen jälkeen (714

– 746 $\mu\text{S}/\text{cm}$) johtokyvyt ovat lähes samalla välillä. Lappeenrannan näytteen johtokyvyt ovat välillä 673 – 700 $\mu\text{S}/\text{cm}$, jolloin ne ovat hieman pienemmät kuin Luumäen näytteiden, mutta lähellä sitä, ja suuremmat kuin Kouvolan näytteiden. Eri membraanien välillä ei ole saman puhdistamon näytteiden välillä merkittäviä eroja johtokyvyissä.

Taulukko III Eri membraaneilla suodatuksista otettujen näytteiden johtokyvyt 25 °C lämpötilassa. Mittaukset suoritettiin 25 °C lämpötilassa Knick Konduktometer 703- laitteella.

Membraani	Puhdistamo	Syöttö [$\mu\text{S}/\text{cm}$]	Permeaatti [$\mu\text{S}/\text{cm}$]	Konsentraatti [$\mu\text{S}/\text{cm}$]
MFP2	Lappeenranta	689	695	686
MFP2	Kouvola	421	437	429
MFP2	Luumäki ennen levy-suodatinta	734	722	734
MFP2	Luumäki levysuodattimen jälkeen	744	730	728
12F	Lappeenranta	678	688	700
12F	Kouvola	460	456	426
12F	Luumäki ennen levy-suodatinta	721	716	723
12F	Luumäki levysuodattimen jälkeen	725	724	714
Suodatinkangas	Lappeenranta	684	684	673
Suodatinkangas	Kouvola	442	443	431
Suodatinkangas	Luumäki ennen levy-suodatinta	730	718	731
Suodatinkangas	Luumäki levysuodattimen jälkeen	746	734	730

6.3 Näytteiden pH

Taulukkoon IV on koottu mitatut pH arvot eri membraaneilla kaikille näytteille. Kaikki taulukon IV mitatut pH arvot ovat välillä 6,6 – 7,9, joten liuoksia voidaan pitää suhteellisen neutraaleina. Tuloksista huomataan, että kaikissa mittauksissa permeaatin pH on korkeampi kuin vastaavan suodatuksen syötön pH. Vertaamalla saman suodatuksen syötön ja konsentraatin arvoja

huomataan, että osassa suodatuksia konsentraatin arvo on pienempi kuin syötön ja osassa suurempi kuin syötön. Tämä voi johtua siitä, että jätevedessä pH:seen vaikuttavat aineet ovat saattaneet tukkia suodatinta.

Taulukko IV Mitatut pH arvot käytetyillä membraaneilla eri puhdistamoilta otetuille näytteille. Mittaukset suoritettiin 25 °C lämpötilassa Metrohm 744 pH Meter- laitteella.

Membraani	Puhdistamo	Syöttö	Permeaatti	Konsentraatti
12F	Lappeenranta	6,9	7,5	6,6
12F	Kouvola	7,2	7,8	6,8
12F	Luumäki ennen levy-suodatinta	7,3	7,7	7,2
12F	Luumäki levysuodattimen jälkeen	7,8	7,9	7,9
MFP2	Lappeenranta	7,2	7,5	6,7
MFP2	Kouvola	6,7	7,5	6,7
MFP2	Luumäki ennen levy-suodatinta	7,3	7,7	7,1
MFP2	Luumäki levysuodattimen jälkeen	7,5	7,7	7,4
Suodatinkangas	Lappeenranta	7,2	7,7	7,5
Suodatinkangas	Kouvola	7,2	7,6	7,2
Suodatinkangas	Luumäki ennen levy-suodatinta	7,6	7,7	7,6
Suodatinkangas	Luumäki levysuodattimen jälkeen	7,7	7,8	7,8

6.4 Näytteiden sameudet

Taulukkoon V on koottu suodatuksesta otettujen näytteiden mitatut sameudet. Mitattuja permeaatin arvoja vertaamalla huomataan, että MFP2:lla saadaan pienimmät arvot (0 – 3 FAU), toiseksi pienimmät 12F:llä (1 – 3 FAU) ja suurimmat suodatinkankaalla (3 – 8 FAU). Syötön näytteiden arvojen pitäisi olla lähes samat samoilla näytteillä eri membraaneille. Suurimmat erot syötön sameuksien välillä saadaan Lappeenrannan näytteelle, jolloin ero suurimman ja pienimmän arvon välillä on 12 FAU, ja Luumäen levysuodattimen jälkeen otetulla näytteellä, jolloin suurimman ja pienimmän arvon erotus on 13 FAU. Syötön arvoihin MFP2 ja 12F suodatuksissa voi vaikuttaa liuosten lämmitys ennen suodattamisen aloittamista, koska liuokset lämmitettiin suodatusastiassa. Membraani on siis ollut kontaktissa nesteen kanssa ennen suodattamisen aloittamista ja sen seurauksena nesteen koostumus on voinut muuttua. Koska suodatinkankaalla syötöstä otettiin näytteet ennen suodatusastiaan kaatamista, voi niiden näytteiden arvoja pitää luotettavimpina. Koska 12F ja suodatinkankaiden sameusarvot ovat lähellä toisiaan, ei 12F membraani juurikaan vaikuta liuokseen lämmityksen aikana. MFP2 sameuden arvot ovat kauempana suodatinkankaan arvoista, joten voidaan olettaa MFP2 vaikuttavan liuokseen lämmityksen aika enemmän kuin 12F. Koska verrattaessa samasta suodatuksesta otettuja näytteitä permeaatin arvot ovat pienimmät, syötön arvot toiseksi pienimmät ja konsentraatin suurimmat, kaikki suodattimet suodattavat vesinäytteissä olevia sameutta aiheuttavia epäpuhtauksia.

Taulukko V Mitatut liuosten sameudet eri suodattimille suodatuksesta otetuille näytteille. Mittaukset on tehty HACH DR/2010 Portable Datalogging Spectrophotometer- laitteella huoneenlämpötilassa (22 °C).

Membraani	Puhdistamo	Syöttö, [FAU]	Permeaatti, [FAU]	Konsentraatti, [FAU]
MFP2	Lappeenranta	25	3	82
MFP2	Kouvola	14	1	45
MFP2	Luumäki ennen levysuodatinta	14	0	53
MFP2	Luumäki levysuodattimen jälkeen	8	0	17
12F	Lappeenranta	34	1	125
12F	Kouvola	20	2	46
12F	Luumäki ennen levysuodatinta	18	2	67
12F	Luumäki levysuodattimen jälkeen	10	3	27
Suodatinkangas	Lappeenranta	37	7	82
Suodatinkangas	Kouvola	22	3	43
Suodatinkangas	Luumäki ennen levysuodatinta	19	6	54
Suodatinkangas	Luumäki levysuodattimen jälkeen	21	8	44

6.5 Näytteiden fosforipitoisuudet

Näytteistä mitatut fosforipitoisuudet eri membraaneilla kaikille näytteille on koottu taulukkoon VI. Taulukosta VI huomataan, että pienin suodoksen fosforipitoisuus saadaan MFP2 membraanilla Kouvola näytteelle (0,02 mg/L). Puhdistamoilta otetuista näytteistä pienimmät pitoisuudet saadaan MFP2 membraanilla (0,02 – 0,13 mg/L), toiseksi pienimmät saadaan 12F membraanilla (0,03 – 0,16 mg/L) ja suurimmat suodatinkankaalla (0,11 – 0,24 mg/L). Tulosten perusteella voidaan siis päätellä permeaatin fosforipitoisuuden kasvavan huokoskoon kasvaessa.

Näytteiden permeaatin fosforipitoisuuksia eri membraaneille verratessa huomataan, että pienimmät fosforipitoisuudet saavutettiin Kouvola (0,02 – 0,04 mg/L) ja Luumäen levysuodattimen jälkeen (0,08 – 0,11 mg/L) otetuilla näytteillä. Suurimmat permeaatin fosforipitoisuudet ovat Lappeenrannan (0,07 – 0,23 mg/L) ja Luumäen ennen levysuodatinta (0,13 – 0,24 mg/L) otetuilla näytteillä.

Syötön fosforipitoisuuksia verratessa huomataan, että Luumäen levysuodattimen jälkeen (0,19 – 0,2 mg/L) otetulla näytteellä on pienin fosforipitoisuus lähtötilanteessa. Toiseksi pienin pitoisuus on Kouvola näytteellä (0,33 – 0,35 mg/L), kolmanneksi pienin Luumäen ennen levysuodatinta otetulla näytteellä (0,53 – 0,57 mg/L) ja suurimmat fosforipitoisuudet Lappeenrannan näytteellä (0,88 – 1,04 mg/L).

Vertaamalla suodatuksen syötöstä Luumäen ennen levysuodatinta otettua näytettä ja levysuodattimen jälkeen otettua näytettä voidaan mittaustulosten perusteella päätellä, että Luumäen puhdistamolla olevalla levysuodattimella saadaan noin 0,2 mg/L fosforia poistettua. Kun verrataan suodatuksen syötöstä Luumäen levysuodattimen jälkeen (0,19 – 0,2 mg/L) otettua näytettä ja Luumäen ennen levysuodatinta (0,13 – 0,24 mg/L) permeaatista otettua näytettä, huomataan, että taulukon VI tulosten mukaan 12F (0,16 mg/L) ja MFP2 (0,13 mg/L) membraaneilla päästään pienempään fosforipitoisuuteen kuin levysuodattimella (0,19 – 0,2 mg/L) ja suodatinkan-kaalla hieman huonompaan fosforipitoisuuteen (0,24 mg/L).

Taulukko VI Mitatut fosforipitoisuudet suodatuksesta otetuille näytteille. Mittauksissa käytettiin MERCK Spectroquant® kyvettitestejä ja fosforipitoisuus mitattiin MERCK Spectroquant® NOVA 60- laitteella.

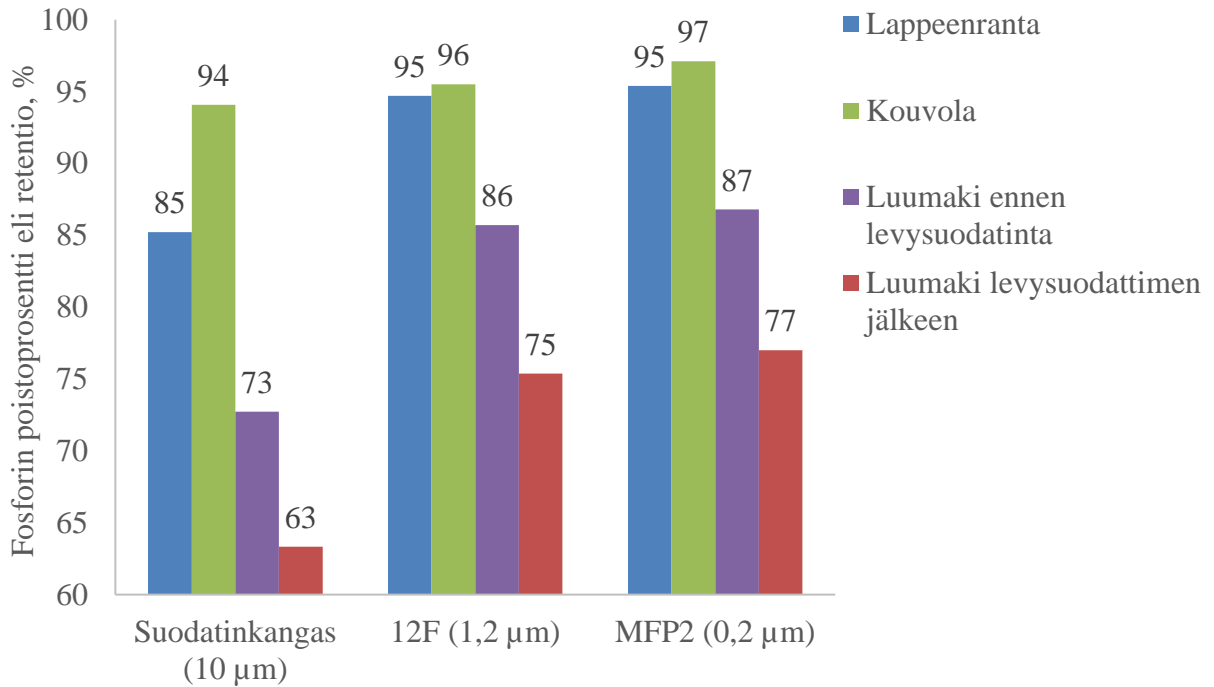
Membraani	Puhdistamo	Syöttö [mg/L]	Permeaatti [mg/L]	Konsentraatti [mg/L]
12F	Lappeenranta	1,04	0,11	3,08
12F	Kouvola	0,34	0,03	1,00
12F	Luumäki ennen levy-suodatinta	0,58	0,16	1,66
12F	Luumäki levysuodattimen jälkeen	0,19	0,08	0,46
MFP2	Lappeenranta	0,95	0,07	2,06
MFP2	Kouvola	0,33	0,02	1,03
MFP2	Luumäki ennen levy-suodatinta	0,53	0,13	1,44
MFP2	Luumäki levysuodattimen jälkeen	0,19	0,07	0,42
Suodatinkangas	Lappeenranta	0,88	0,23	2,23
Suodatinkangas	Kouvola	0,35	0,04	1,00
Suodatinkangas	Luumäki ennen levy-suodatinta	0,57	0,24	1,19
Suodatinkangas	Luumäki levysuodattimen jälkeen	0,2	0,11	0,4

Kuvassa 9 on esitetty taulukon VI mitatuista fosforipitoisuuksista lasketut retentiot eli fosforinpoistoprosentit käytetyille suodattimille. Verrattuna muihin puhdistamoihin Kouvola näytteellä saavutetaan suurimmat retentiot kaikilla suodattimilla, joista paras retentio saadaan MFP2 membraanilla. Kaikilla suodattimilla huonoimmat retentiot saadaan Luumäen levysuodattimen jälkeen otetuilla näytteillä.

MFP2 ja 12F suodattimilla Kouvolan ja Lappeenrannan näytteillä saadaan melkein samat retentiot, koska ero näytteiden välillä 12F:llä on noin 1 % ja MFP2:lla noin 2 %. Kaikkien puhdistamojen näytteet, kun verrataan saman puhdistamon näytteitä eri suodattimilla, saavat parhaat retentiot MFP2:lla, toiseksi parhaat 12F:llä ja huonoimmat suodatinkankaalla. Luumäen näytteillä ennen suodatusta ja suodatuksen jälkeen on selvästi huonommat retentiot kuin Kouvolan ja Lappeenrannan näytteillä. Ero ennen levysuodatinta on MFP2:lla noin 10 % Kouvolan näytteeseen

ja noin 8 % Lappeenranta näytteeseen. Levysuodattimen jälkeen otetun näytteen ero Kouvolan näytteeseen on MFP2:lla 20 % ja Lappeenrannan näytteeseen 18 %. Erot ovat melkein yhtä suuria 12F membraanilla, koska ero MFP2:lla saatuihin näytteisiin on vain noin 1 – 2 % huonompi kaikilla näytteillä. Suodatinkankaalla saadaan noin 10 – 13 % huonommat retentiot kuin 12F Lappeenrannan ja Luumäen molemmilla näytteillä. Suodatinkankaan ja MFP2 välillä sama ero on noin 10 – 14 %. Suodatinkankaan ja 12F välillä Kouvola näytteen retentioiden ero on vain 2 %, mikä muihin retentioiden eroihin verrattessa eroaa selvästi (8 – 12 %). Tämä ero voi johtua siitä, että Kouvolan näytteessä fosfori on saostunut suuremmiksi flokeiksi kuin muissa näytteissä.

Koska liennut fosfori olisi pienikokoisempaa, kuten fosfaattia, käytetyillä suodattimilla ei ole mahdollista suodattaa liennutta fosforia ilman esimerkiksi lisäsaostamista tai kiteyttämistä. Jos liennutta fosforia olisi haluttu poistaa jätevedestä, olisi pitänyt käyttää pienemmän huokoskoon omaavia suodattimia. Koska kaikista näytteistä saatiin fosforia poistettua membraanisuodatuksella, voidaan päätellä kaikissa näytteissä olleen fosforia saostuneena. Taulukon V sameudet tukevat tätä johtopäätöstä, koska jokaisessa suodatuksessa otetusta näytteestä syötön ja permeaatin näytteitä vertaamalla huomataan sameuden vähentyneen. Liuoksissa on myös todennäköisesti muita epäpuhtauksia, jotka vaikuttavat sameuteen.



Kuva 9. Fosforin poistoprosentit käytetyille suodattimille. Suodattimien perässä oleviin kaarisulkuihin on merkitty kyseisen suodattimen huokoskoko. Näytteet suodatettiin 25 °C lämpötilassa ja 250 rpm sekoitusnopeudella. Suodatusten paineet olivat suodatinkankaalla 0,7 bar, 12F:llä 1,2 bar ja MFP2:lla 1,4 bar.

Taulukkoon VII on koottu puhdistamoiden käyttämät kemikaalit, kemikaalien lisäyskohdat ja mahdolliset tertiääriprosessit. Lappeenrannan ja Luumäen prosesseissa molemmissa käytetään rinnakkaissaostusta. Lappeenrannan puhdistamolla käytetään ferrisulfaattia, joka lisätään ennen esiselkeytystä ja ilmastuksen jälkipäähän. Luumäellä prosessiin lisätään ferrosulfaattia hiekanerotus ja ilmastusaltaiden loppupäässä.

Verrattuna muihin näytteisiin Kouvolan näytteelle saadaan suurimmat retentiot kaikilla membraaneilla. Kouvolan puhdistusprosessi eroaa merkittävästi muista puhdistusprosesseista, sillä siinä käytetään rautasuolan lisäksi polyalumiinikloridia (PAX). Kouvola näytteen retentio verrattuna toiseksi suurimpien retentioiden saaneeseen Lappeenrannan näytteeseen oli MFP2:lla 1,7 %, 12F:llä 0,8 % ja suodatinkankaalla 8,9 % suurempi. Ero Lappeenrannan näytteeseen on

siis pieni MFP2 ja 12F membraaneilla. Suodatinkankaalla ero on kuitenkin merkittävästi suurempi kuin muilla tutkituilla membraaneilla, joten fosfori on Kouvola näytteessä saostunut isommiksi flokeiksi kuin muiden tutkittujen puhdistamoiden näytteissä.

Taulukko VII Puhdistamoiden prosessien käyttämät kemikaalit, saostustavat ja käytössä olevat tertiäriprosessit.

Puhdistamo	Fosforin saostus kemikaali(t)	Saostus tapa	Tertiäriprosessi
Lappeenranta	Ferrisulfaatti	Rinnakkaissaostus: ennen esiselkeytystä ja ilmastuksen loppupäässä	-
Kouvola	Ferrisulfaatti, polyalumiinikloridi (PAX)	Ferrisulfaatti lisätään välppäyksen jälkeen ennen hiekanerotusta, PAX ennen jälkiselkeytystä	-
Luumäki	Ferrosulfaatti	Rinnakkaissaostus: hiekanerotusvaiheessa ja ilmastusaltaiden loppupäässä.	Levysuodatin

6.6 Virhearvio

Virhettä työssä aiheuttaa mittaustarkkuus. Mitattuihin suureisiin, kuten johtokyky ja pH, pienetkin lämpötilan muutokset vaikuttavat tulosten luotettavuuteen. Tämän virheen minimoimiseksi johtokyvyn ja pH:n mittauksissa on lämpötilaa tarkkailtu ja liuoksia tarvittaessa lämmitetty ja jäädytetty.

Virhettä saattaa työssä aiheuttaa myös liuosten reagointi säilytyksen aikana. Saostuskemikaalit tai muut liuoksissa olevat kemikaalit ja yhdisteet ovat saattaneet reagoida säilytyksen aikana, esimerkiksi muodostaen isompia flokkeja tai muuten muuttaen liuosten koostumuksia. Tämän virheen minimoimiseksi liuoksia on säilytetty jääkaapissa.

Tulosten virheellisyyttä ja luotettavuutta voidaan arvioida massataseen avulla. Taulukkoon VIII on koottu yhtälöllä (6) avulla ratkaistu massatase. MFP2:lle eroprosentti on 0 – 7,1 %, 12F:lle 7,6 – 14,6 % ja suodatinkankaalle 1,6 – 3,4 %. MFP2 ja suodatinkankaalla eroprosentit ovat

suhteellisen pieniä, joten tuloksia voidaan pitää luotettavina. 12F eroprosentin suuruus voi johtua siitä, jos permeaatin massan mittausta ei ole aloitettu syötteen lämmityksen aikana. Siksi näytettä on voinut valua membraanin läpi ennen suodatuksen aloittamista. Jos suurempi ero johtuu tästä, saadut tulokset ovat luotettavia. Suodatinkankaalla taas eroprosentti on pienempi kuin MFP2:lla ja 12F:llä, koska suodatinkankaan suodatuksissa syöte lämmitettiin ennen näyteastian lisäämistä. Kaikki liuokset on lämmitetty 25 °C lämpötilaan ennen suodatusten aloittamista.

Taulukko VIII Massataseen eli syötön massan sekä permeaatin ja konsentraatin massan summan suuruudet ja eroprosentit tutkituille membraaneille puhdistamojen näytteille.

Membraani	Puhdistamo	Syöttö, [g]	Permeaatti ja kon- sentraatin summa, [g]	Ero- %, [%]
12F	Lappeenranta	305	264	13,4
12F	Kouvola	300	277,2	7,6
12F	Luumäki ennen levy- suodatinta	300,1	256,3	14,6
12F	Luumäki levysuodatti- men jälkeen	300	270	10
MFP2	Lappeenranta	300	300	0
MFP2	Kouvola	300	279,8	6,73
MFP2	Luumäki ennen levy- suodatinta	300	278,9	7,03
MFP2	Luumäki levysuodatti- men jälkeen	299,8	288,8	3,67
Suodatinkangas	Lappeenranta	300	289,8	3,4
Suodatinkangas	Kouvola	300	291	3
Suodatinkangas	Luumäki ennen levy- suodatinta	300	294,8	1,73
Suodatinkangas	Luumäki levysuodatti- men jälkeen	300	295,1	1,63

Taulukkoon IX on koottu yhtälöllä (7) lasketut syötön fosforipitoisuudet, permeaatin ja konsentraatin yhteenlasketut fosforipitoisuudet sekä näiden arvojen ero prosentteina. Eroprosentteja verratessa huomataan, että pienimmät erot on mitattu suodatinkankaan näytteille (1,9 – 15 %), MFP2:lle toiseksi pienimmät erot (11 – 23 %) ja 12F:lle suurimmat erot (20 – 37 %). MFP2 ja 12F membraanien prosentteihin virheitä aiheuttaa se, että mittauksissa näytteet lämmitettiin näyteastiassa, jolloin osa näytteestä on voinut valua membraanin läpi.

Verrattuna taulukon VIII massataseen ero prosentteihin taulukon IX fosforipitoisuuksilla ero prosentit ovat reilusti suurempia. Tämän perusteella fosforia katoaisi johonkin. On mahdollista, että fosforia sisältävät hiukkaset ovat tukkineet suodattimien huokosia mittauksen aikana ja tämän takia fosforipitoisuuksien ero prosentti on suurempi kuin massataseen. Membraanien tukkeutumisten tarkastelu tukee tätä johtopäätöstä, koska suurimmat ero prosentit saadaan näytteillä, joiden membraanit tukkeutuivat eniten.

Taulukko IX Syötön fosforipitoisuus, permeaatin ja konsentraatin yhteenlaskettu fosforipitoisuus sekä prosentti, kuinka paljon permeaatin ja konsentraatin yhteenlasketun fosforipitoisuuden eroaa syötön fosforipitoisuudesta.

Membraani	Puhdistamo	Fosfori massa syötössä [mg]	Fosforin massa permeaatti ja konsentraatin yhteen laskettu [mg]	Ero- %, [%]
12F	Lappeenranta	317	212	33,2
12F	Kouvola	102	71,6	29,8
12F	Luumäki ennen levysuodatinta	174	110	36,6
12F	Luumäki levy-suodattimen jälkeen	57	45,2	20,8
MFP2	Lappeenranta	285	220	22,8
MFP2	Kouvola	99	83,9	15,3
MFP2	Luumäki ennen levysuodatinta	159	138	13,2
MFP2	Luumäki levy-suodattimen jälkeen	57,0	50,7	11,1
Suodatinkangas	Lappeenranta	264	233	11,7
Suodatinkangas	Kouvola	105	89,4	14,9
Suodatinkangas	Luumäki ennen levysuodatinta	171	155	9,07
Suodatinkangas	Luumäki levy-suodattimen jälkeen	60	58,8	1,96

Tulosten luotettavuuteen vaikuttaa myös se, että ennen suodatuksia suodattimien permeabiliteetit eroavat selvästi toisistaan ja se, että kaikkia pH- ja johtokyky mittauksia ei aluksi suoritettu samassa lämpötilassa. Koska näille mittauksille on myöhemmin tehty tarkistusmittaukset oikeassa lämpötilassa, liuokset ovat saattaneet reagoida säilytyksen aikana aiheuttaen virhettä.

7 Johtopäätökset

Tässä työssä tutkittiin kunnallisten jätevedenpuhdistamoiden fosforinpoiston tehostamista membraanisuodatuksella ilman ympäristölle haitallisten kemikaalien lisäämistä. Työ jakautuu kirjalliseen ja kokeelliseen osaan. Tämän työn kirjallisessa osassa tarkasteltiin jätevedenpuhdistusprosessin yleisesti käytössä olevia vaiheita ja jätevedenpuhdistusprosessissa käytettäviä kemikaaleja. Prosessin yleisesti käytössä olevat vaiheet ovat välppäys, hiekanerotus, esiselkeytin, ilmastus ja jälkiselkeytin.

Tämän työn kokeellisessa osassa suodatettiin kunnallisilta jätevedenpuhdistamoilta haettuja näytteitä eri huokoskoon omaavilla suodattimilla. Näytteitä haettiin Kouvolan, Lappeenrannan ja Luumäen kunnallisilta jätevedenpuhdistamoilta. Lappeenrannan ja Kouvolan näytteet on otettu prosessin läpikäyneestä ulostulovirrasta ja Luumäeltä on otettu näytteet ulostulovirrasta ja ennen tertiäärikäsittelyä olevaa levysuodatinta. Näytteet suodatettiin suodatinkankaan (huokoskoko 10 μm), 12F (huokoskoko 1,2 μm) ja MFP2 (huokoskoko 0,2 μm) membraanien läpi kuvan 2 laitteistolla. Suodatuksesta otettiin näytteet syötöstä, permeaatista ja konsentraatista, ja näistä näytteistä mitattiin johtokyky, pH, sameus ja fosforipitoisuus.

Kaikista näytteistä saatiin fosforia poistettua kaikilla käytetyillä suodattimilla. Suodatinkankaalla (huokoskoko 10 μm) fosforia poistettiin 63 – 94 %, 12F:llä (huokoskoko 1,2 μm) 75 – 96 % ja MFP2:lla (huokoskoko 0,2 μm) 77 – 97 %. Eli kaikilla käytetyillä suodattimilla fosforia saatiin poistettua suodattamalla vähintään noin 60 %. Suurimmat retentiot ja pienimmät fosforipitoisuudet saavutettiin Kouvolan näytteellä, jonka puhdistusprosessi erosi muiden puhdistamoiden prosessista käyttämällä rautasuolan lisäksi polyalumiinikloridia (PAX). Ero Kouvolan ja Lappeenrannan näytteiden fosforin retentioilla oli pieni (alle 2 %) MFP2 ja 12F membraaneilla. Suodatinkankaalla Kouvolan näytteellä saatiin selvästi parempi retentio kuin muilla näytteillä. Tämä voi johtua siitä, että fosfori on Kouvola näytteessä saostunut suuremmiksi flokeiksi kuin muiden tutkittujen puhdistamoiden näytteissä.

Koska kaikista näytteistä saatiin fosforia ja sameutta poistettua kaikilla tutkituilla suodattimilla, voidaan kaikkien näytteiden olettaa sisältäneen saostunutta fosforia. Koska tutkittujen puhdistamoiden ulostulovirroissa on puhdistusprosessin jälkeen vielä saostunutta fosforia, voidaan tertiärisellä suodatuksella parantaa fosforin poistotehokkuutta useammalla kunnallisella jätevedenpuhdistamolla. Näin ollen fosforin poistotehokkuuden kasvattamiseksi ei tarvitse lisätä ympäristöä rasittavia saostuskemikaaleja.

Jatkotutkimuksissa olisi hyvä karakterisoida membraanit tarkemmin ja tutkia, mikä membraani käytännössä toimisi kunnallisissa jätevedenpuhdistamoissa parhaiten. Myös puhdistamojen prosesseja ja vuoden aikojen vaikutusta syötön jäteveden laatuun olisi hyvä tutkia enemmän. Prosesseja ja kemikaaleja vertailtaessa olisi hyvä tarkastella puhdistamolle tulevan jäteveden fosforipitoisuutta, jotta nähdään kuinka paljon itse prosessi poistaa fosforia ja voitaisiinko fosforin poistotehokkuutta lisätä vaihtamalla kemikaalia tai kemikaaleja. Kemikaalimäärät voivat myös vaihdella eri puhdistamoissa, joten myös niitä olisi hyvä tarkastella tarkemmin.

8 Lähteet

- 3M. 02/2020. 3M™ MicroPES™ Flat Membrane Type 12F. [Verkkoaineisto]. [Viitattu 28.4.2020]. Saatavilla: <https://multimedia.3m.com/mws/media/1809045O/micropes-12f-data-sheet-im-1004-rev02-2020.pdf>
- Alfa Laval. 2020. Alfa Laval MF spiral membranes. [Verkkoaineisto]. [Viitattu 28.4.2020]. Saatavilla: <https://www.alfalaval.com/globalassets/documents/products/separation/membranes/spiral-membranes/mf-spiral/mf-spiral-membranes-200000162-3-en-gb.pdf>
- Aluehallintovirasto Etelä-Suomi. 10.2.2011. Päätös. Kouvolan kaupungin Mäkikylän jätevedenpuhdistamon ympäristölupahakemus. Diaarinumero: ESAVI/494/04.08/2010. [Verkkoaineisto]. [Viitattu 23.4.2020]. Saatavilla: http://www.avi.fi/documents/10191/56818/esavi_paat_11_2011_2-2011-02-10.pdf
- Aluehallintovirasto Etelä-Suomi. 21.2.2017. Päätös. Taavetin jätevedenpuhdistamon ympäristöluvan lupamääräysten tarkistaminen, Luumäki. Diaarinumero: ESAVI/4007/2015. [Verkkoaineisto]. [Viitattu 23.4.2020]. Saatavilla PDF-muodossa: https://tietopalvelu.ahtp.fi/Lupa/Lisatiedot.aspx?Asia_ID=1202312
- Aluehallintovirasto Etelä-Suomi. 29.8.2016. Päätös. Toikansuon jätevedenpuhdistamon ympäristölupa ja toiminnan lopettaminen, Lappeenranta. Diaarinumero: ESAVI/342/04.08/2011. [Verkkoaineisto]. [Viitattu 23.4.2020]. Saatavilla PDF-muodossa: https://tietopalvelu.ahtp.fi/Lupa/Lisatiedot.aspx?Asia_ID=852131
- Arola K., Hatakka H., Mänttari M. ja Kallioinen M. 2017. Novel process concept alternatives for improved removal of micropollutants in wastewater treatment. [Verkkomateriaali]. [Viitattu 16.2. 2020]. Saatavilla: <https://www-sciencedirect-com.ezproxy.cc.lut.fi/science/article/pii/S1383586617303489?via%3Dihub>
- Cornel P. ja Schaum C. 2009. Phosphorus recovery from wastewater: needs, technologies and costs. [verkkoaineisto]. [Viitattu 4.2.2020]. Saatavilla: <https://pdfs.semanticscholar.org/6ce7/9cefee599f124c2217c84ffe2b80ecbc7bd9.pdf>
- Hammer M. J. ja Hammer M. J. jr. 2012. Water and Wastewater Technology. [kirja]. [Viitattu 5.2.2020]. s. 114-115, 318, 391, 395, 398
- Hester R. E. ja Harrison R. M. 2013. Waste as a Resource. [kirja]. [Viitattu 26.1.2020]. s. 113, 115-119, 121
- Howe K. J., Hand D. W., Crittenden J. C., Trussell R. R. ja Tchobanoglous G. 2012. Principles of water treatment. [eKirja]. [Viitattu 27.1.2020]. s. 281 – 296
- Kouvolan Vesi. 2020. Jätevesien käsittely. [Verkkoaineisto]. [Viitattu 23.4.2020]. Saatavilla: <https://kouvolanvesi.fi/jatevesien-kasittely/>

Laitinen J., Nieminen J., Saarinen R. ja Toivikko S. 2014. Paras käyttökelpoinen tekniikka (BAT). Yhdyskuntien jätevedenpuhdistamot. Suomen ympäristö 3/2014. [Verkkoaineisto]. [Viitattu 16.1.2020]. Saatavilla: https://helda.helsinki.fi/bitstream/handle/10138/43199/SY_3_2014.pdf?sequence=1&isAllowed=y s. 14, 46, 47, 31- 48, 49-50,

Lappeenrannan energia Oy. 2020. Jätevesi. [Verkkoaineisto]. [Viitattu 23.4.2020]. Saatavilla: <https://www.lappeenrannanenergia.fi/vesi/jatevesi>

Li N. N., Fane A. G., Ho W. S. W. ja Matsuura T. 2008. Advanced Membrane Technology and Applications. [Kirja]. [Viitattu 12.4.2020]. s. 3-4, 101,102, 131, 139

Mänttari M, Kallioinen M. ja Vornamo T. 2020. Tekniikat lääkeaineiden poistamiseen jätevesistä. [verkkomateriaali]. [Viitattu 7.6.2020]. Vesitalous 1/2020. Saatavilla: https://www.vesitalous.fi/wp-content/uploads/2020/02/Vesitalous_01_2020_LOWRES.pdf

Ren J., Li N., Wei H., Li A. ja Yang H. 2019. Efficient removal of phosphorus from turbid water using chemical sedimentation by FeCl₃ in conjunction with a starch-based flocculant. [verkkomateriaali]. [Viitattu 12.2.2020]. Saatavilla: <https://www.sciencedirect.com.ezproxy.cc.lut.fi/science/article/pii/S0043135419311352?via%3Dihub>

SEFAR. 2020. Open Mesh Fabrics. Precision Woven Synthetic Monofilament Fabrics. [verkkomateriaali]. [Viitattu 17.6.2020]. Saatavilla: https://www.sefar.com/data/docs/ru_RU/5160/FS-PDF-IF-TL-Open-mesh-fabrics-RU.pdf?v=1.0

Sikdar S. K. ja Criscuoli A. 2017. Sustainability and How Membrane Technologies in Water Treatment Can be a Contributor. Sustainable Membrane Technology for Water and Wastewater Teratment pp 1-21. [ekirja]. [Viitattu 31.1.2020]. Saatavilla: https://link-springer-com.ezproxy.cc.lut.fi/chapter/10.1007/978-981-10-5623-9_1

Silfverberg P. 2017. Vesihuollon suuntaviivat 2020-luvulle. Vesilaitosyhdistyksen monistesarja nro 44. [Verkkoaineisto]. [Viitattu 16.1.2020]. Saatavilla: https://valtioneuvosto.fi/documents/1410837/1516651/Vesihuollon+suuntaviivat+2020-luvulle_fi-nal_20170622.pdf/cb687a80-dd57-4733-88c7-f3962e4bf9f4

Suomen vesilaitosyhdistys ry. 2016. Teknis-taloudellinen tarkastelu jätevesien käsittelyn tehostamisessa Suomessa. Vesilaitosyhdistyksen monistesarja nro 42. [Verkkoaineisto]. [Viitattu 5.6.2020]. Saatavilla: https://www.vvy.fi/site/assets/files/1666/jatevedenkasittelyn_teknis-taloudellinen_selvitys_21042016.pdf

Säylä J. 2015. Yhdyskuntien jätevesien puhdistus 2013. Suomen ympäristökeskuksen raportteja 34/2015. [Verkkomateriaali]. [Viitattu 16.1.2020]. Saatavilla: https://helda.helsinki.fi/bitstream/handle/10138/158957/SYKera_34_2015.pdf?sequence=1

Zhang T., Ding L., Ren H., Guo Z. ja Tan J. 2010. Thermodynamic modeling of ferric phosphate precipitation for phosphorus removal and recovery from wastewater.[verkkoaineisto].[Viitattu

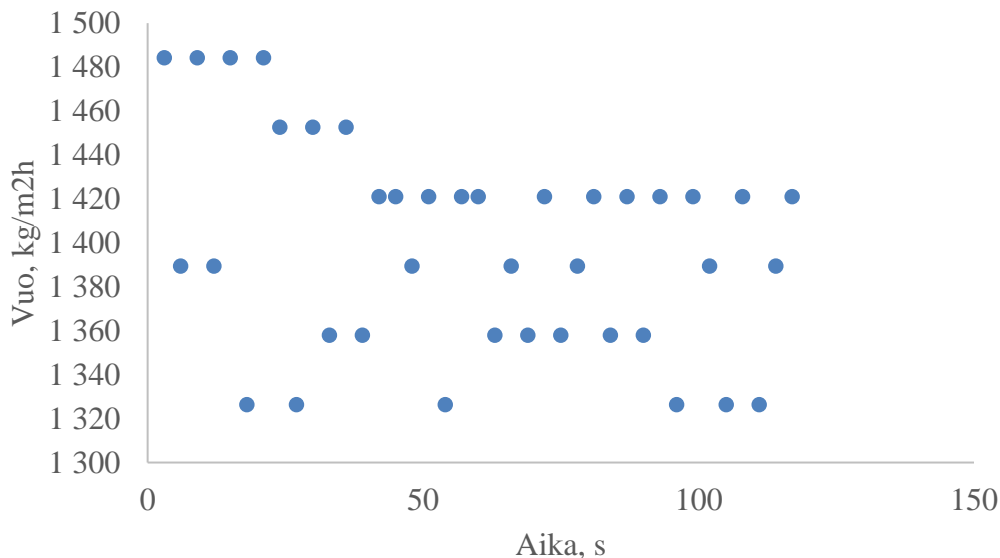
4.2.]. Saatavilla: <https://www-sciencedirect-com.ezproxy.cc.lut.fi/science/article/pii/S0304389409018330>

Zhang Y., Wei S., Hu Y. ja Sun S. 2018. Membrane technology in wastewater treatment enhanced by functional nanomaterials. [verkkoaineisto]. [Viitattu 27.1.2020]. Saatavilla: <https://www-sciencedirect-com.ezproxy.cc.lut.fi/science/article/pii/S0959652618318614>

9 Liitteet

Liite I: Esimerkki suodatuksen mittausdatan käsittelystä

Kuvassa 10 on esitetty Kouvolan suodatinkankaalle kaavoilla (1) ja (2) mittauspisteiden välillä tapahtuneen massan muutoksen perusteella lasketut hetkelliset vuot Kouvolan jätevedenpuhdistamolta otetulle näytteelle ajan funktiona. Kuvan 10 kuvaajasta huomataan, että aikavälillä 3 – 36 s hetkellinen vuo on selvästi suurempi kuin aikavälillä 39 – 117 s. Tämä johtuu siitä, että mittauksen alussa syötettävän paineen seurauksena membraani painuu kasaa mittauksen alussa. Hetkellinen vuo siis pienenee mittauksen alussa. Tästä aiheutuvan virheen minimoimiseksi kaikissa hetkellisen vuon keskiarvon laskemisissa ei huomioida alun muusta mittausdatasta selvästi poikkeavia pisteitä.



Kuva 10. Kouvola näytteen suodatinkankaan suodatuksen jälkeen mitatun puhtaan veden vuon mittaus 1 bar paineessa. Kuvaan on piirretty mittauksen hetkellinen vuo suodatuksen ajan funktiona.