JÄTEVEDEN ESIKÄSITTELY PULSSITETULLA KORONAPURKAUKSELLA ULTRASUODATUSTA VARTEN

Lappeenrannan–Lahden teknillinen yliopisto LUT

Kemiantekniikan kandidaatintyö

2024

Veera Viitanen

Ohjaaja: DI Joona Nieminen

Tarkastaja: Prof. Mika Mänttäri

TIIVISTELMÄ

Lappeenrannan–Lahden teknillinen yliopisto LUT

LUT Teknis-luonnontieteellinen

Kemiantekniikan koulutusohjelma

Veera Viitanen

Jäteveden esikäsittely pulssitetulla koronapurkauksella ultrasuodatusta varten

Kemiantekniikan kandidaatintyö

2024

38 sivua, 12 kuvaa ja 7 taulukkoa

Tarkastaja: Prof. Mika Mänttäri

Avainsanat: Kunnallinen jätevesi, Membraani, Pulssitettu koronapurkaus, Ultrasuodatus

Käytössä olevaan jätevesien käsittelyprosessiin liittyy monia ongelmia nykypäivän vedenpuhdistustarpeissa, sillä prosessia ei ole tarkoitettu ravinteiden talteen ottamiseen tai erilaisten jatkuvasti lisääntyvien haitta-aineiden poistamiseen. Tutkimus vedenkäsittelyn saralla on kehittynyt laajasti viimeisien vuosien aikana, ja uusia vaihtoehtoja perinteisille vedenkäsittelyprosesseille on tuotu esille. Membraanisuodatus soveltuu ainakin periaatteessa hyvin jäteveden kierrätykseen ja uudelleenkäyttöön, sillä kalvot voivat erottaa monipuolisesti eri hiukkaskoon ja molekyylipainon komponentteja. Membraanisuodatuksen suurin etu jätevedenpuhdistusta ajatellen on suodatuksen toiminta ilman kemikaalien lisäämistä. Suurin ongelma membraanien laajemmalle käytölle on kuitenkin kalvojen likaantuminen ja siitä johtuva suodatustehon alenema, joka johtaa tuottavuuden laskuun, järjestelmän tiheimpiin huoltoväleihin ja sitä myöten lisää käyttökustannuksia.

Kandidaatintyössä tutkittiin, saataisiinko ultrasuodatuksen tehokkuutta parannettua hapettamalla suodatettavaa jätevettä ja TEMPO-hapettamalla (2,2,6,6-tetrametyyli-piperidin-1-oksyyli) suodatuksessa käytettävät selluloosamembraanit. Veden ja kalvojen käsittelyllä tavoiteltiin membraanin ja jäteveteen liuenneiden yhdisteiden välisiä sähköisiä hylkimisvoimia. Kokeellisessa laboratoriotyössä selvitettiin hylkimisvoimien vaikutusta membraanin likaantumiseen ja eri yhdisteiden pitoisuuksiin jätevedessä. Tulokset osoittivat vuon paranemista suurimmalla energia-annoksella PCD-käsitellyssä (Pulsed Corona Discharge) jätevedessä, kun membraani vaihtui hapettamattomasta membraanista 30 minuuttia TEMPO-hapetettuun membraaniin. Tästä voidaan päätellä, että jäteveden PCD-käsittelyllä ja membraanin hapetuksella voitiin vähentää membraanin likaantumista. Lisäksi orgaanisen aineksen pitoisuutta syöttönäytteessä saatiin vähennettyä energia-annosta kasvattamalla, mutta samalla orgaanisen aineksen retentio ultrasuodatuksessa heikkeni.

SYMBOLI- JA LYHENNELUETTELO

Roomalaiset aakkoset

A	membraanin suodatuspinta-ala	m^2
c	konsentraatio	$\frac{mg}{kg}$
E	energia-annos	$\frac{kWh}{m^3}$
J	vuo	$\frac{kg}{m^2 h bar}, \frac{kg}{m^2 h}$
m	massa	kg
P	laitteen teho	kW
t	käsittelyaika	h
V	käsiteltävän veden määrä	m^3

Kreikkalaiset aakkoset

Δ	veden saanto	%

Alaindeksit

jv	jätevesi
k	konsentraatti
p	permeaatti
pv	puhdasvesi
s	syöttö

Lyhenteet

COD	kemiallinen hapenkulutus (*eng. Chemical Oxygen Demand*)
N	typpi (*eng. Nitrogen*)
P	fosfori (*eng. Phosphorus*)
PCD	pulssitettu koronapurkaus (*eng. Pulsed corona discharge*)
TEMPO	2,2,6,6-tetrametyyli-piperidin-1-oksyyli
TOC	orgaanisen hiilen kokonaisainemäärä (*eng. Total Organic Carbon*)

Sisällysluettelo

Tiivistelmä

Symboli- ja lyhenneluettelo

1 Johdanto 5

KIRJALLINEN OSA 6

2 Membraanit ja membraanisuodatus 6

3 Pulssitettu koronapurkaustekniikka 8

4 Jätevesi 10

4.1 Kotitalousjäteveden koostumus 10

4.2 Jäteveden käsittelyprosessi 12

4.3 Ultrasuodatuksen käyttö jätevedenpuhdistuksessa 14

4.4 PCD:n käyttö jätevedenpuhdistuksessa 14

KOKEELLINEN OSA 16

5 Materiaalit ja menetelmät 16

5.1 Kemikaalit ja membraanit 16

5.2 Jäteveden valmistelu suodatuksiin 16

5.3 Membraanien valmistelu suodatuksiin 18

5.4 Suodatuskokeet 18

5.5 Näytteiden analysointi 21

6 Tulokset 23

6.1 PCD-käsittelyn vaikutus jätevesinäytteisiin 23

6.2 PCD-käsittelyn vaikutus membraanin likaantumiseen 24

6.3 Permeaattien analysointi 28

6.4 Konsentraattien analysointi 31

7 Johtopäätökset 33

Lähteet 35

1 Johdanto

Käytössä olevaan jätevesien käsittelyprosessiin liittyy monia ongelmia nykypäivän vedenpuhdistustarpeissa, sillä prosessia ei ole tarkoitettu ravinteiden talteen ottamiseen tai erilaisten jatkuvasti lisääntyvien haitta-aineiden poistamiseen. Fosfori, joka on uusiutumaton luonnonvara, sidotaan niukkaliukoisessa muodossa puhdistusprosessin sivutuotteeseen, lietteeseen, jota hyödynnetään muun muassa viherrakentamisessa. Lietettä syntyy puhdistamoilla vuosittain satoja tonneja, mutta ravinteet ovat lietteessä miltei käyttökelvottomassa muodossa. Esimerkiksi fosfori poistetaan kemiallisen saostuksen avulla, joka saostaa fosforin sellaiseen muotoon, että fosfori on heikentyneen liukoisuuden vuoksi kasveille käyttökelvotonta. (Lehtoranta ym. 2021.)

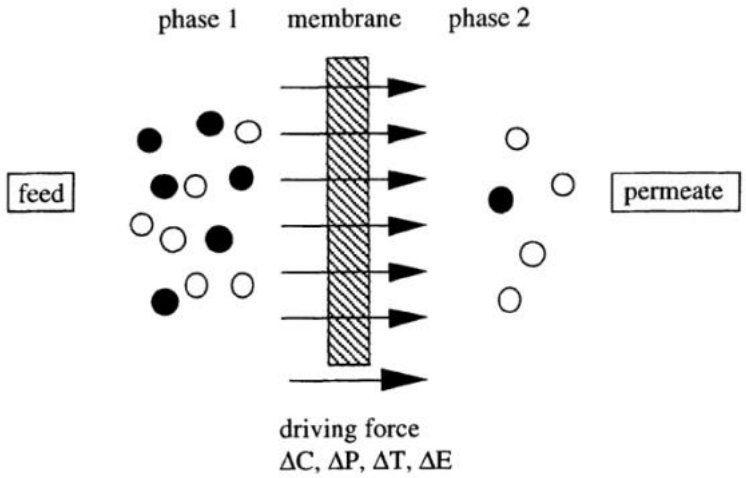
Tutkimus vedenkäsittelyn saralla on kehittynyt laajasti viimeisien vuosien aikana, ja uusia vaihtoehtoja perinteisille vedenkäsittelyprosesseille on tuotu esille. Membraanisuodatus soveltuu hyvin jäteveden kierrätykseen ja uudelleenkäyttöön, sillä kalvot voivat erottaa monipuolisesti eri hiukkaskoon ja molekyylipainon komponentteja. Membraanisuodatuksen suurin etu jätevedenpuhdistusta ajatellen on suodatuksen toimiminen ilman kemikaalien lisäämistä. (Sonune & Ghate 2004.) Kemikaalittomuus voi auttaa tulevaisuudessa esimerkiksi fosforin talteen ottamisessa, koska suodatuksen avulla fosfori saataisiin erotettua konsentraattiin, jossa se pysyisi käyttökelpoisessa muodossa. Suurin ongelma membraanien laajemmalle käytölle on kuitenkin kalvojen likaantuminen ja siitä johtuva suodatustehon alenema, joka johtaa tuottavuuden laskuun, järjestelmän tiheimpiin huoltoväleihin ja sitä myöten lisää käyttökustannuksia (Guo, Ngo & Li, 2012).

Tämän kandidaatintyön tarkoituksena on selvittää, saataisiinko ultrasuodatuksen tehokkuutta parannettua PCD-käsittelemällä suodatettava jätevesi ja TEMPO-hapettamalla suodatuksessa käytettävät membraanit. Veden ja kalvojen käsittelyllä tavoiteltiin membraanin ja jäteveteen liuenneiden yhdisteiden välisiä sähköisiä hylkimisvoimia. Työn kirjallisessa osassa esitellään membraaneja, pulssitettua koronapurkaustekniikkaa sekä jäteveden koostumusta ja sen puhdistusprosessia. Kandidaatintyön osana toteutetaan kokeellinen laboratoriotyö, jossa selvitetään hylkimisvoimien vaikutus membraanin likaantumiseen ja PCD-käsittelyn vaikutus jäteveden TOC- COD-, kokonaisfosfori- sekä kokonaistyppipitoisuuksiin.

KIRJALLINEN OSA

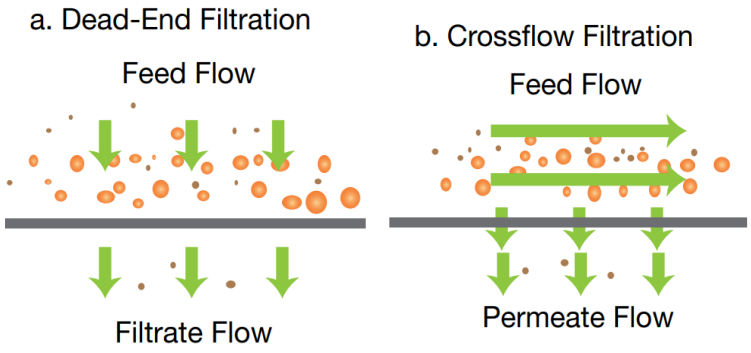
2 Membraanit ja membraanisuodatus

Membraani on puoliläpäisevä kalvo eli yleismääritelmän mukaan on niin sanottu selektiivinen este, joka erottelee ominaisuuksiensa mukaan erilaisia partikkeleja (Mulder, 1996). Membraanit koostuvat yleensä ohuesta selektiivisestä pintakerroksesta ja paksummasta huokoisesta kerroksesta, joka on tukemassa haurasta pintakerrosta (Judd & Judd, 2011). Tavanomaisesta suodatuksesta poiketen membraanisuodatuksella saadaan kiintoaineen lisäksi erotettua kalvon rakenteesta riippuen esimerkiksi molekyylejä tai ioneja, jotka ovat liuenneet nesteeseen tai kaasuun (Cheryan, 1986). Määritelmästä huolimatta, kalvoilla on keskenään paljon erilaisia rakenteita sekä toimintoja. Kalvo voi olla paksu tai ohut, sen rakenne voi olla homo- tai heterogeeninen sekä huokosten esiintymisen osalta membraanit voidaan erottaa huokoisiksi ja ei-huokoisiksi kalvoiksi. Membraanit voidaan jakaa myös biologisiin sekä synteettisiin kalvoihin, joista tässä työssä keskitytään jälkimmäisiin. (Mulder, 1996; Gorley, 2010.) Synteettisiä membraaneja on pääasiassa kahdenlaisia, polymeerisiä sekä keraamisia, joista tärkein kalvomateriaalien luokka on polymeeriset kalvot (Judd & Judd, 2011). Kuvassa 1 on esiteltynä yksinkertaistettu kuvaus membraanisuodatuksesta.



Kuva 1. Yksinkertaistettu esitys kaksivaiheisesta membraanisuodatuksesta (Mulder, 1996).

Materiaalien suodatus membraanin läpi vaatii liikkeellepanevaa voimaa, esimerkiksi paine-eron. Tämä kemiallisen potentiaalin gradientti antaa käyttövoiman aineen kuljetukseen membraanin puolelta toiselle. Membraanisuodatuksessa kalvon läpi pääsevää osuutta kutsutaan permeaatiksi tai suodokseksi, kun taas konsentraatti sisältää sen osuuden suodatettavasta näytteestä, joka ei läpäise membraania. Se mihin konsentraatti suodatuksessa päätyy, riippuu suodatuksen tyypistä. *Dead-end*-suodatuksessa suodatettavan näytteen syöttövirta kulkee kohtisuorassa kalvon pintaan nähden ja se kulkee kalvon läpi suodoksena. Tässä suodatustyypissä konsentraatti kerääntyy membraanin päälle suodatinkakuksi, joka heikentää membraanin suodatusvuota ja lisää syöttöpainetta. *Crossflow*-suodatuksessa taas syöttövirta siirtyy kalvopinnan suuntaisesti. Osa syöttövirrasta kulkee kalvon läpi permeaattina ja loput virtaa pois jatkokäsittelyyn tai uudelleenkiertoon. Virran ollessa kalvopinnan suuntaista, estää virtaus hiukkasten kerääntymisen membraanin päälle ja tällöin ylläpitää suodatusvuota. (Wang & Zhou, 2013.) Kuvassa 2 esiteltynä dead-end- sekä crossflow-suodatukset.



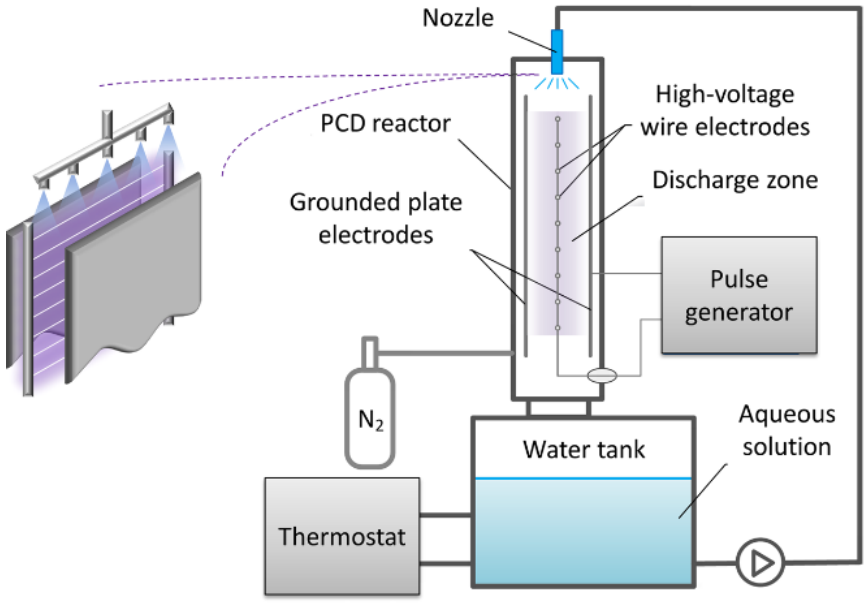
Kuva 2. Dead-end-suodatus (kuva 2a) sekä crossflow-suodatus (kuva 2b) (Wang & Zhou 2013).

Neljä yleisimmin käytettyä membraanierotusprosessia ovat paine-eroon perustuvat käänteisosmoosi (RO), nanosuodatus (NF), ultrasuodatus (UF) sekä mikrosuodatus (MF), jotka eroavat toisistaan läpäisevyydellään. Karkein, hiukkasia suodattava kalvo, on mikrosuodatuskalvo ja selektiivisin kalvo on käänteisosmoosi, jolla saadaan suodatettua näytteestä jopa pieniä varautuneita ioneja. (Judd & Judd, 2011; Wang & Zhou, 2013.)

3 Pulssitettu koronapurkaustekniikka

Pulssitettu koronapurkaustekniikka eli PCD (Pulsed Corona Discharge) on menetelmä, jossa neste- tai kaasufaasi altistetaan toistuville ja katkeileville korkeajännitteisille sähköisille purkauksille (Panorel, 2013). Termi "purkaus" tarkoittaa virtausta eristävän kaasun läpi kahden tai useamman elektrodin välillä. Tällainen virta johtuu ionisaatioprosesseista, joka saadaan aikaan ulkoisella sähkökentällä. (Blom, 1997.) PCD-menetelmässä purkaus syntyy eristämättömien elektrodien välisessä kaasutilassa. Eristyksen puuttumisen myötä jännitys ei purkaudu eristyksiin vaan se hapettaa yhdisteet tehokkaasti. (Sokolov, 2019.) Koronapurkaus on olemassa vain, jos sähkökenttä on voimakkaasti epäyhtenäinen eli purkaus tapahtuu alueella, jossa elektrodien muoto luo paikallisen kenttävahvistuksen (Blom, 1997).

PCD-laitteistossa reaktoria ohjaa pulssisähkögeneraattori, joka luo erittäin teräviä suurijännitteisiä pulsseja jopa nanosekunnin välein laitteistosta riippuen. Purkauksessa ainoastaan vapaat elektronit saavat energiaa, mikä johtaa energisten elektronien tuottamiseen. (Jiang ym., 2014.) Purkaukset johtavat siihen, että faasiin muodostuu vahvoja hapettimia, jotka pilkkovat orgaanisia yhdisteitä (Panorel, 2013). Kuvassa 3 on esitettynä nestefaasin PCD-laitteiston kaaviokuva.



Kuva 3. PCD-laitteisto. (Ajo, Kornev & Preis, 2017)

Kuvassa 3 esitelty laitteisto on sama, jota on käytetty myös tämän kandidaatintyön kokeellisessa osassa jäteveden käsittelyyn. Laitteisto on suljetun vedenkierron prosessi, joka koostuu PCD-reaktorista ja vedenkiertojärjestelmästä. PCD-reaktori sisältää pulssigeneraattorin ja reaktorin, jossa on kaksi maadoitettua pystylevyelektrodia. Levyjen välissä on rinnakkain kytkettyjä suurjännite-lankaelektrodeja. Reaktorin alapuolella on säiliö, josta vesi pumpataan PCD-reaktorin yläpuolelle ja suutin suihkuttaa vettä tasaisesti maadoitettujen levyjen väliin jäävälle plasmavyöhykkeelle. (Ajo, Kornev & Preis, 2015.)

4 Jätevesi

Jätevedellä tarkoitetaan yhteiskunnan jätteitä, jotka ovat viemäriin päästettyjä nestemäisiä ja kiinteitä aineita. Jätevesi jaotellaan yleensä kotitalouksilta sekä teollisuudelta tuleviin jätteisiin, mutta nämä vedet eivät aina ole erotettuja toisistaan. (Sonune & Ghate, 2004.) Esimerkiksi yhdyskuntajätevesi, joka tarkoittaa kunnallisessa jätevedenpuhdistamossa puhdistettavaa jätevettä, sisältää sekä teollisuudesta että kotitalouksista peräisin olevia jätevesiä (Di Giacomo & Romano, 2022). Suurin osa kunnallisesta jätevedestä on kuitenkin peräisin kotitalouksilta tai on paljolti kotitalousvettä muistuttavaa, sillä monella teollisuuslaitoksella on puhdistustarpeen vaihtelun vuoksi omat vedenpuhdistamonsa jäteveden esikäsittelyä varten. Teollisuudelta tulevat jätevedet siis usein puhdistetaan esimerkiksi myrkyllisten ja happamien tai emäksisten aineiden vuoksi ennen kunnallisiin viemäreihin laskemista. (Zhang, Tooker & Mueller, 2020.)

Kotitalousjätevesi voidaan erotella harmaaksi sekä mustaksi jätevedeksi, jotka eroavat toisistaan alkuperältään ja koostumukseltaan. Harmaa jätevesi sisältää kaikki keittiön sekä pesutilojen jätevedet pois lukien WC-pöntöstä tulevat vedet, kun taas musta jätevesi sisältää ainoastaan käymälöistä tulevat jätevedet. Musta jätevesi sisältää näin ollen suurimman osan kiinteästä sekä orgaanisesta aineksesta. Kotitalouksien jätevedestä noin 70 prosenttia on harmaata jätevettä, jolla on suuri uudelleenkäyttöpotentiaali johtuen sen alhaisesta epäpuhtauspitoisuudesta. Vaikka mustaa jätevettä syntyy huomattavasti harmaata jätevettä vähemmän, se aiheuttaa suuremman saastumisriskin taudinaiheuttajien vuoksi. Suurista koostumuksellisista eroista huolimatta, harmaa ja musta jätevesi yhdistetään samaksi puhdistettavaksi jätevedeksi, vaikka vesien erottelu yksinkertaistaisi kotitalousvesien käsittelyä. (Paulo, Azevedo, Begosso, Galbiati & Boncz, 2013.)

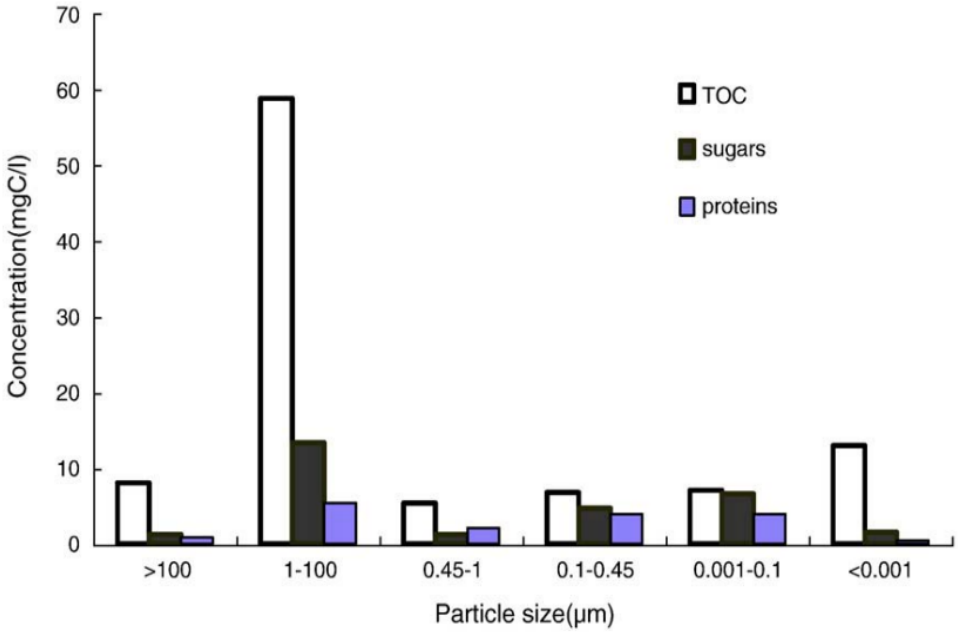
4.1 Kotitalousjäteveden koostumus

Kotitalouksista jätevedenpuhdistamolle saapuva jätevesi on suurelta osin vain vettä, mutta koska pieni osa siitä sisältää orgaanisia ja epäorgaanisia, liuenneita ja kiinteitä aineita sekä erilaisia mikro-organismeja, vesi on käsiteltävä. Luonnollisesti harmaa jätevesi sisältää vähemmän orgaanista ainesta mustaan jäteveteen verrattuna, sillä eritteet ja WC-paperi eivät

lukeudu harmaan jäteveden orgaaniseen ainekseen. Jäteveden koostumus vaihtelee kuitenkin suuresti riippuen siitä, mistä lähteistä vesi on puhdistamolle johdettu. (Sperling, 2007; Eriksson, Auffarth, Henze & Ledin, 2002.)

Tärkeimmät kotitalousvedessä esiintyvät tekijät ovat orgaaninen aines, kemialliset yhdisteet, kokonaistyppi ja kokonaisfosfori. Typpi, joka on välttämätön ravintoaine mikro-organismien kasvussa biologisessa vedenkäsittelyssä, esiintyy jätevedessä orgaanisena typpenä, ammoniakkina, nitriittinä sekä nitraattina. Fosforia taas esiintyy yhdistettynä orgaaniseen aineeseen sekä epäorgaanisena orto- ja polyfosfaattina. Monet jätevedessä esiintyvät kemialliset yhdisteet ovat peräisin kotitalouskemikaaleista, ruuanlaitosta sekä pesusta. (Sperling, 2007.)

Huang ym. (2010) selvittivät tutkimuksessaan talousjäteveden orgaanista koostumusta. Tutkimuksesta selvisi, että suurin orgaanisen aineksen ryhmä jätevedessä on kuidut, ja tämän jälkeen suurimpina ovat proteiinit ja sokerit. Nämä kolme suurinta ryhmää kattoivat miltei puolet talousjäteveden orgaanisien aineiden kokonaispitoisuudesta. Kuitujen, proteiinien ja sokereiden lisäksi tutkimuksessa tunnistettiin myös 10 hormonitoimintaa häiritsevää kemikaalia ja 80 muuta orgaanista ainetta. (Huang, Li & Gu, 2010.) Kuvassa 4 esiteltynä tutkimuksessa mitattujen TOC:n (Total Organic Carbon), sokereiden sekä proteiinien määrät eri partikkeli- ja molekyylikokoluokissa.



Kuva 4. TOC:n, sokereiden sekä proteiinien pitoisuudet eri partikkelikokoluokissa. Orgaanisen hiilen kokonaispitoisuudessa sisällytetty myös erikseen esitellyt sokeri- ja proteiinipitoisuudet. (Huang ym., 2010)

Kuvasta 4 nähdään, että useimpien proteiinien partikkelikoot ovat suurempia kuin 0,001 μm. Tämä tarkoittaa käytännössä sitä, että suurimman osan orgaanisesta aineksesta tulisi suodattua esimerkiksi ultrasuodatuskalvolla, koska sen huokoskoko on noin 0,001-0,02 μm (Cheryan, 1986). Kokoluokassa 0,001–0,1 μm suurin osa orgaanisen hiilen kokonaispitoisuudesta johtui proteiineista ja sokereista, kun taas alle 0,001 μm:n kokoisista partikkeleista niiden osuus TOC:sta on alle 15 %. Yli 1 μm partikkelit sisältävät jo suuremmalti osin muuta orgaanista ainesta kuin sokeria tai proteiineja. Kyseessä on luultavasti esimerkiksi WC-paperista peräisin olevat kuidut ja tämän kokoisia partikkeleja saadaan jo helposti poistettua esimerkiksi laskeutuksessa.

4.2 Jäteveden käsittelyprosessi

Nykyaikainen jätevedenpuhdistus koostuu yhdistelmästä erilaisia fysikaalisia, kemiallisia sekä biologisia prosesseja ja toimintoja, joilla on tarkoituksena poistaa kiinteät aineet, orgaaniset aineet sekä ravinteet jätevedestä. Jäteveden käsittelyn vaiheet jaetaan yleensä

neljään päävaiheeseen: esikäsittely, primäärinen käsittely eli esiselkeytys, sekundäärinen sekä tertiäärinen jätevedenkäsittely. (Shon, Vigneswaran & Snyder 2006.)

Esikäsittelyssä tavoitteena on jätevedessä esiintyvän kiinteän ja muiden yli 0,01 mm kokoisten materiaalien poistaminen (Shon ym., 2006). Esikäsittely auttaa pienentämään erilaisten suspendoituneiden tai kelluvien kiinteiden aineiden määrää. Kiinteät aineet koostuvat usein puun, paperin, muovin tai muiden roskien kappaleista. (Sonune & Ghate 2004.) Suurimmat roskat saadaan poistettua jätevedestä välppäyksellä ja hiekanerotuksessa hiekka laskeutetaan altaan pohjalle (Shon ym., 2006).

Esiselkeytyksessä poistetaan orgaanisia ja epäorgaanisia kiinteitä aineita fysikaalisten prosessien kuten sedimentaation ja flotaation avulla. Sedimentaatiolla saadaan poistettua osa orgaanisesta typestä ja fosforista sekä kiinteisiin aineisiin kiinnittyneitä raskasmetalleja. Noin 25–50 % saapuvasta biokemiallisesta hapentarpeesta (BOD), 50–70 % suspendoidusta kiintoaineesta ja 65 % öljystä ja rasvasta saadaan poistettua esiselkeytyksen aikana. Esiselkeytystä avustetaan usein myös kemiallisesti. (Sonune & Ghate, 2004.)

Sekundäärikäsittelyn tavoitteena on poistaa esikäsittelystä ja -selkeytyksestä jäljelle jääneet orgaaniset aineet sekä suspendoituneet kiinteät aineet. Tässä vaiheessa käsittelyä suurin osa kiintoaineesta on veteen liuenneessa muodossa. Sekundäärikäsittely koostuu jäteveden biologisesta käsittelystä erilaisin aerobisin biologisin prosessein. Näissä prosesseissa hyödynnetään erilaisia mikro-organismeja kontrolloidussa ympäristössä. Eri prosessit eroavat toisistaan siinä, miten happea syötetään mikro-organismeihin ja miten nopeasti eliöt metaboloivat orgaanista ainesta. (Sonune & Ghate, 2004.)

Nykypäivänä yhä useammin sekundäärikäsittelyyn asti viety käsittelytaso ei ole riittävä, joten jätevedenpuhdistamoihin on lisätty käsittelyvaiheita, joita ei esiinny sekundäärikäsittelyssä. Tertiäärisen jätevedenkäsittely tarkoittaa kehitettyä jätevedenkäsittelyä, joka vie jätevedenpuhdistuksen korkeammalle tasolle. (Sonune & Ghate, 2004.) Tertiäärisen eli edistyksellisen jätevedenkäsittelyn tavoitteena on tiettyjen epäpuhtauksien, jotka ovat yleensä myrkyllisiä aineita, poistaminen. Myrkyllisten aineiden lisäksi poistetaan epäpuhtauksia, esimerkiksi fosforia, joita ei saatu sekundäärikäsittelyssä poistettua riittävästi. (Sperling, 2007.) Näitä kehitettyjä jätevedenkäsittelymenetelmiä on muun muassa membraanisuodatus, UV-desinfiointi tai biosuodatus (The Water Reasearch Foundation, 2024).

4.3 Ultrasuodatuksen käyttö jätevedenpuhdistuksessa

Ultrasuodatus on lupaava prosessi poistaa epäpuhtaudet jätevedestä. Membraanin likaantuminen tulee kuitenkin luultavasti olemaan suurin este ultrasuodatuskalvojen käytön laajemmalle toteuttamiselle, koska membraanin likaantuminen aiheuttaa yleensä korkeampia energia-, käyttö- ja ylläpitokustannuksia. Kalvon likaantumisen myötä ongelmia muodostuu huokosten tukkeutumisen, huokosten tiukentumisen ja kakunmuodostuksen vuoksi. Erilaisilla esikäsittelyillä voitaisiin luultavasti lievittää likaantumista, mutta osa tutkimuksista sanovat esikäsittelyn aiheuttavan haittavaikutuksia. (Gao ym., 2011.)

Shonin ym. (2004) tutkimuksessa selvitettiin, voitaisiinko ultrasuodatuksella poistaa jäteveden orgaanista ainesta. Tutkimuksessa käytettiin biologisesti käsiteltyä jätevettä ja ultrasuodatus yksinään pystyi poistamaan vain osan jäteveden orgaanisesta aineksesta. Esikäsittelyn käyttö paitsi parantaa jäteveden orgaanisen aineksen poistoa, mutta myös vähentää kalvon likaantumista. Shonin ym. (2004) tutkimuksessa huomattiin, että parhaimman tuloksen orgaanisen aineksen poistossa saatiin, kun käytettiin $FeCl_3$-flokkulaatiota ja (jauhemaisen aktiivihiilen) adsorptiota peräkkäin. Tämä esikäsittelyjärjestys johti sekä pienen että suuren orgaanisen aineksen erittäin korkeaan poistumiseen lisäksi siihen, ettei membraanin suodatusvuo laskenut. (Shon, Vigneswaran, Kim, Cho & Ngo, 2004.)

4.4 PCD:n käyttö jätevedenpuhdistuksessa

PCD-menetelmän käyttö vedenkäsittelyssä perustuu pääasiassa otsonin ja OH-radikaalien hyödyntämiseen hapettajina (Ajo ym., 2015), ja menetelmän arvellaan olevan tulevaisuudessa yksi lupaavimmista tekniikoista vedenpuhdistuksessa. Tämä johtuu siitä, että PCD hapettaa vedestä tehokkaasti monenlaisia myrkyllisiä orgaanisia yhdisteitä sekä tuhoaa esimerkiksi terveydelle haitallisia mikrobeja. (Kebriaei, Ketabi & Niasar, 2015.) PCD:n toteutusalue ei myöskään rajoitu ainoastaan orgaaniseen hapetukseen, vaan PCD-menetelmän käyttöä on tutkittu esimerkiksi tiosulfaatin vesiliuoksien hapetuksessa (Sokolov, 2019).

Tekniikka on myös suhteellisen yksinkertainen ja sen asennuskustannukset ovat alhaisia. PCD-menetelmä on tuore tekniikka, mutta viime aikoina sen testauksesta teollisessa mittakaavassa on tehty useita tutkimuksia. (Kebriaei ym., 2015.) PCD-käsittelyn erityiset edut ovat ylivoimainen energiatehokkuus verrattuna muihin hapetusmenetelmiin ja se, että

järjestelmää käytetään olosuhteissa, joissa prosessiin ei sisälly muita kemikaaleja. (Ajo ym., 2015.) PCD-menetelmällä näytteen käsittely on nopeaa, eikä hapetuksen loppuvaiheessa ole odotettavissa sivutuotteita. Tekniikalla on myös pienemmät pääomakustannukset verrattuna muihin menetelmiin. (Sokolov, 2019.) Vaikka PCD-käsittely onkin energiatehokkaampaa esimerkiksi tavanomaiseen otsonointiin verrattuna, tekniikka kuluttaa silti huomattavasti enemmän energiaa käsiteltyä vesikuutiota kohden kuin perinteinen puhdistusprosessi. Tutkimuksissa on kuitenkin saatu parannettua energiatehokkuutta monilla eri menetelmillä, esimerkiksi lisäämällä vetyperoksidia, aktiivihiiltä tai otsonia reaktorin tyhjennysaukkoon. (Kebriaei ym., 2015.)

KOKEELLINEN OSA

5 Materiaalit ja menetelmät

Kokeellisessa osassa tutkittiin membraanien vuon alenemista jäteveden suodatuksessa. Suodatuskokeita tehtiin TEMPO-hapetetuilla membraaneilla ja PCD-käsitellyillä jätevesillä. Lisäksi analysoitiin erilaisin laitteistoin jätevesinäytteiden, permeaattien sekä konsentraattien koostumusta.

5.1 Kemikaalit ja membraanit

Työssä käytettiin Alfa Lavalin RC10PE ultrasuodatuskalvoa, jonka leikkauskoko on 10 kDa. Membraani koostuu polyesteritukimateriaalista ja regeneroidusta selluloosa-asetaattipäällisestä. Työssä käytetyt kemikaalit ovat listattuna taulukossa 1.

Taulukko 1. Työssä käytetyt kemikaalit, valmistajat, mahdolliset puhtausasteet sekä käyttökohteet.

Kemikaali	Valmistaja, puhtausaste	Käyttökohde
Etanoli	Altia, Etax A	Membraanin TEMPO-hapetus
NaBr	J. T. Baker	
NaOCl	Alfa Aesar, 11-15 %	
NaOH	VWR Chemicals	
TEMPO (2,2,6,6-tetrametyyli-piperidin-1-oksyyli)	ACRIS Organics, 98 %	
NaOH	Honeywell Fluka	Total N- ja Total P-analyysit
$K_2S_2O_8$	Riedel-de Häen, >99%	

5.2 Jäteveden valmistelu suodatuksiin

Kokeissa käsiteltävä jätevesi haettiin Toikansuon jätevedenpuhdistamon esiselkeyttimen ylitevirrasta. Hakuhetkellä vesi siivilöitiin 1 mm huokoskoon seulalla suurimpien

kiintoaineiden poistamiseksi, minkä jälkeen aloitettiin jäteveden hapetus. PCD-käsittelyssä hapetettavaa jätevettä kaadettiin laitteiston näyteastiaan 15 litraa. Hapetus tehtiin kolmessa eri vaiheessa, joissa jokaisessa vaiheessa otettiin näytettä talteen 2,5 litraa. PCD-laitteistossa jätevesi kiertää hapetuskennoston läpi 4,9 L/min nopeudella. Yhden pulssin (1 pps) energia-määrä on 0,12 joulea ja pulssitaajuutta säätämällä saadaan kullekin hapetusvaiheelle haluttu teho. Jäteveden saama energia-annos PCD-käsittelyssä voidaan laskea yhtälöllä

$$E = \frac{P \cdot t}{V} \qquad (1)$$

jossa	E	energia-annos	$\frac{\mathrm{kWh}}{\mathrm{m^3}}$
	P	laitteen teho	kW
	t	käsittelyaika	h
	V	käsiteltävän veden määrä	$\mathrm{m^3}$

PCD-käsittelyn jälkeen jätevedet laitettiin säilytykseen -20°C:n odottamaan suodatuskokeiden suoritusta. Taulukossa 2 esiteltynä eri hapetusvaiheiden näytemäärät, pulssitaajuudet, tehot, käsittelyajat ja yhtälön 1 kaavan mukaan lasketut näytteiden saadut energia-annokset.

Taulukko 2. Hapetusvaiheiden näytemäärät, pulssitaajuudet, tehot, käsittelyajat sekä näiden tietojen avulla lasketut energia-annokset kyseisille näytteille.

Hapetus-vaihe	Veden määrä reaktorissa, L	Pulssi-taajuus, pps	Teho, W	Käsittely-aika, min	Energia-annokset, $\mathrm{kWh/m^3}$
1.	15	50	6	15	0,1
2.	12,5	300	36	18	1
3.	10	666,67	80	67,5	10

5.3 Membraanien valmistelu suodatuksiin

TEMPO-hapetuksessa tarkoituksena on vahvistaa käytettävän membraanin pintavarausta. Ennen hapetuksen aloittamista hapetettava membraani pestiin hanavedellä sekä puhtaalla vedellä, jotta membraanin pinnasta saatiin poistettua sitä suojaava glyserolikerros. Hapetus tehtiin isommalle membraanipalalle, josta jokaiseen suodatukseen leikattiin tarvittava pala suodatusta varten.

TEMPO-hapetusta varten membraaneille tehtiin liuos, johon lisättiin TEMPO-liuosta 0,8 mmol, natriumbromidia 12,3 mmol sekä puhdasta vettä niin, että liuoksen kokonaistilavuus oli 4146 mL. Hapetuksen ajanotto aloitettiin, kun liuokseen lisättiin 5,1 mmol natriumhypokloriittia. Hapetuksia tehtiin samoissa olosuhteissa kahdelle eri membraanilevylle hapetusaikaa muuttaen. Membraaneja hapetettiin 30 minuuttia ja 120 minuuttia. Hapetuksen aikana pH pyriittiin pitämään 10,8 ja sitä säädettiin 0.1 M NaOH:lla. Kun haluttu hapetusaika saavutettiin, reaktio pysäytettiin etanolilla. Hapetuksen jälkeen membraanit huuhdeltiin etanolilla sekä puhtaalla vedellä ja laitettiin membraanit puhtaaseen veteen odottamaan suodatuksia.

5.4 Suodatuskokeet

Työn suodatuskokeet tehtiin kuvassa 5 esitellyssä Amicon-suodatuskennossa (Merck Amicon ® Stirred Cell), jonka avulla lämpötila, sekoitusnopeus ja paine oli säädeltävissä kaikille kokeille optimaalisiksi. Permeaatti poistui laitteistosta ohutta putkea pitkin astiaan, joka oli asetettu vaa’an päälle. Kertyneen permeaatin massa tallennettiin automaattisen datankeruuohjelmiston avulla ajan funktiona.

Kuva 5. Kokeissa käytetty Amicon-suodatuslaitteisto.

Ennen varsinaisia suodatuskokeita, jokainen membraani paineistettiin ja siitä mitattiin puhdasvesivuot. Suodatuksia oli yhteensä 12, jokaiselle eri TEMPO-hapetus ja PCD energia-annos yhdistelmälle. Paineistus suoritettiin puhtaalla vedellä käyttäen 5 bar:n painetta ja 200 rpm:n sekoitusnopeutta 10 minuutin ajan. Vesivuon mittaus tehtiin kolmella eri paineella (0,5 bar, 1 bar ja 1,5 bar), jokaisella kolmen minuutin ajan. Membraanin puhdasvesivuo voidaan laskea yhtälöllä

$$J_{pv} = \frac{m}{A \cdot t} \tag{2}$$

jossa	J_{pv}	puhdasvesivuo	$\frac{\mathrm{kg}}{\mathrm{m^2 h}}$
	m	membraanin läpäisseen nesteen massa	kg
	A	membraanin suodatuspinta-ala	$\mathrm{m^2}$
	t	suodatusaika	h

Kun vesivuot oli mitattu, siirryttiin näytteen suodatukseen. Kenno huuhdeltiin suodatettavalla näytteellä, jonka jälkeen kennoon kaadettiin noin 300 g jätevesinäytettä. Vaa'alle asetettiin näyteastia, johon pienestä putkesta tippa kerrallaan tippuva permeaatti saadaan kerättyä. Kussakin suodatuksessa näytteenlämpötila oli 21°C, sekoitusnopeus 500 rpm ja vuon arvo 100 L/m^{2}h. Suodatusta jatkettiin, kunnes permeaattia oli saatu 250 grammaa, jolloin saadaan noin 83 % veden saanto. Membraanin painekorjattu vuo jätevesisuodatuksessa voidaan laskea mittausdatan avulla yhtälöllä

$$J_{jätevesi} = \frac{m}{A \cdot t \cdot P} \quad (3)$$

jossa	J_{jv}	vuo näytteiden suodatuksissa	$\frac{\mathrm{kg}}{\mathrm{m^2 h bar}}$
	m	membraanin läpäisseen nesteen massa	kg
	A	membraanin suodatuspinta-ala	m^2
	t	suodatusaika	h
	P	suodatuksessa käytetty paine	bar

Veden saannolla tarkoitetaan permeaatin eli membraanin läpäisevän liuoksen määrän suhdetta alkuperäisen näytteen määrään. Veden saanto voidaan laskea yhtälöllä

$$\Delta = \frac{m_p}{m_s} * 100\ \% \quad (4)$$

jossa	Δ	veden saanto	%
	m_p	permeaatin massa	g
	m_s	alkuperäisen näytteen massa	g

Suodatuksen jälkeen kennoon jäänyt konsentraatti kerättiin näyteastiaan myöhempää analysointia varten. Kenno huuhdottiin puhtaalla vedellä, jonka jälkeen kennoa huuhdeltiin puhtaalla vedellä 5 minuuttia sekoitusnopeudella 200 rpm. Tämän jälkeen membraanille

mitattiin vielä suodatuksen jälkeinen puhdasvesivuo, jotta saadaan tietää, kuinka paljon membraani on likaantunut suodatuksen aikana.

5.5 Näytteiden analysointi

Alkuperäisiä jätevesinäytteitä sekä suodatuksista saatuja permeaatteja ja konsentraatteja analysoitiin suodatuskokeiden jälkeen erilaisilla analyysimenetelmillä. Analyyttisillä menetelmillä haluttiin ensisijaisesti tutkia näytteen orgaanisen hiilen muutosta verrattuna näytteen PCD-hapetukseen ja membraanin TEMPO-hapetukseen. Tämän lisäksi tutkittiin myös jätevesi- ja suodatusnäytteiden kokonaisfosfori, kokonaistyppi ja COD-pitoisuuksia. Taulukossa 3 esiteltynä käytetyt analyysilaitteet.

Taulukko 3. Käytetyt analyysilaitteet. Laitteiden malli ja sulkeissa valmistaja

Analyysi	Laite
COD_{Cr}	DR 3900 (Hack Lange)
TOC	TOC-L (Schimadzu)
Total P	Gallery plus Discrete Analyzer (Thermo Scientific)
Total N	

Analyysilaitteita varten suodatuksista saadut näytteet täytyi esikäsitellä erilaisin menetelmin. COD_{Cr}-pitoisuuksien analysointi näytteille tehtiin SFS 5504:n mukaisesti käyttäen reagenssit valmiiksi sisältäviä reaktioputkia. TOC-analyysit näytteille tehtiin SFS-EN 1484 mukaisesti ja analyysia varten näytteet suodatettiin 0,45 µm huokoskoon mikrosuodattimella, jotta mahdolliset kiintoainekset saadaan erotettua näytteestä. Laimennokset TOC näytteille tehtiin Hamiltonin Microlab 500 series-laimentimella.

Kokonaisfosfori ja -typpi esikäsiteltiin persulfaattipolton avulla. Näytteet laimennettiin lasisiin polttoputkiin ja näytteen sekaan lisättiin 200 µl 2M NaOH:a sekä 100 mg natriumpersulfaattia. Tiiviisti suljettuja putkia pidettiin tunti 120°C lämpöhauteessa, minkä jälkeen happamaksi muuttuneet näytteet neutraloitiin lisäämällä 2M NaOH:a. Jäljelle jäänyt kiintoaines poistettiin suodattamalla näytteet 0,45 µm huokoskoon mikrosuodattimen läpi. Fosforipitoisuudet määritettiin ammoniummolybdaattimenetelmällä ja typpipitoisuudet ISO 15923-1 mukaisella hydratsiinimenetelmällä.

Analysoitujen tulosten perusteella voidaan laskea massatase, jonka arvon avulla voidaan arvioida tulosten luotettavuutta. Alle 10 % massatase kertoo, että analyysitulos on suuremmalla todennäköisyydellä luotettava. Massatase saadaan laskettua seuraavalla yhtälöllä

$$M = \frac{(c_p m_p + c_k m_k) - c_s m_s}{c_s m_s} * 100\ \% \qquad (5)$$

jossa

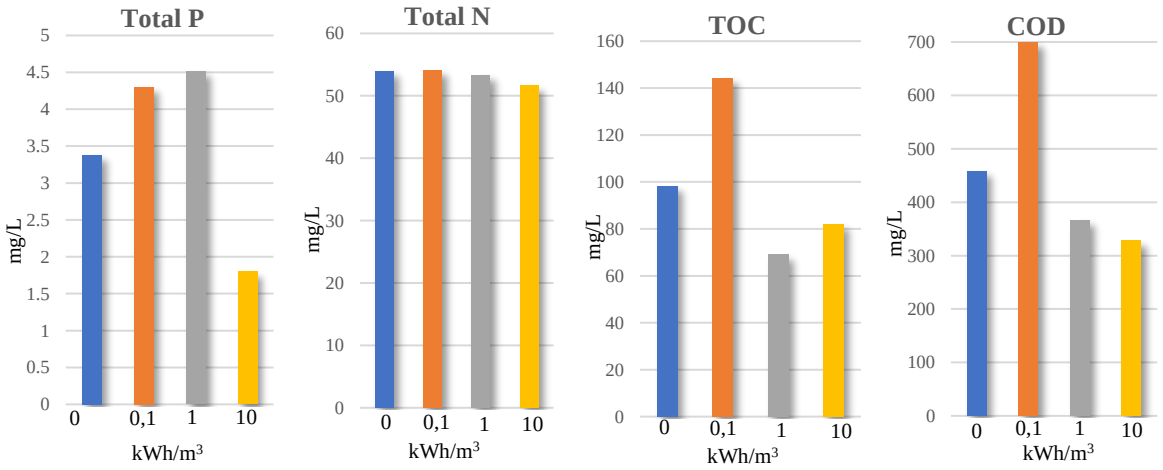
M	massatase	%
c_s	syöttönäytteen konsentraatio	$\frac{\text{mg}}{\text{kg}}$
c_p	permeaattinäytteen konsentraatio	$\frac{\text{mg}}{\text{kg}}$
c_k	konsentraattinäytteen konsentraatio	$\frac{\text{mg}}{\text{kg}}$
m_k	konsentraatin massa	g

6 Tulokset

Tässä luvussa esitellään jätevesisuodatuksista saadut mittaustulokset sekä suodatuksien näytteistä analyysilaitteilla mitatut tulokset. Tuloksia tulkitaan PCD-käsittelyn vaikutuksena jätevesinäytteisiin ja membraanien likaantumiseen sekä tulkitaan permeaattien ja konsentraattien antamia analyysituloksia.

6.1 PCD-käsittelyn vaikutus jätevesinäytteisiin

PCD-käsittelyn vaikutusta jätevesinäytteisiin voidaan tutkia vertailemalla syöttönäytteiden analyysitulosten eroja, kun vedet on käsitelty eri energia-annoksin. Kuvassa 6 syöttönäytteiden kokonaisfosfori-, kokonaistyppi-, TOC- sekä COD-pitoisuudet pylväsdiagrammeissa.



Kuva 6. Syöttönäytteiden kokonaisfosfori-, kokonaistyppi-, TOC- sekä COD-pitoisuudet PCD:n energia-annosten funktiona.

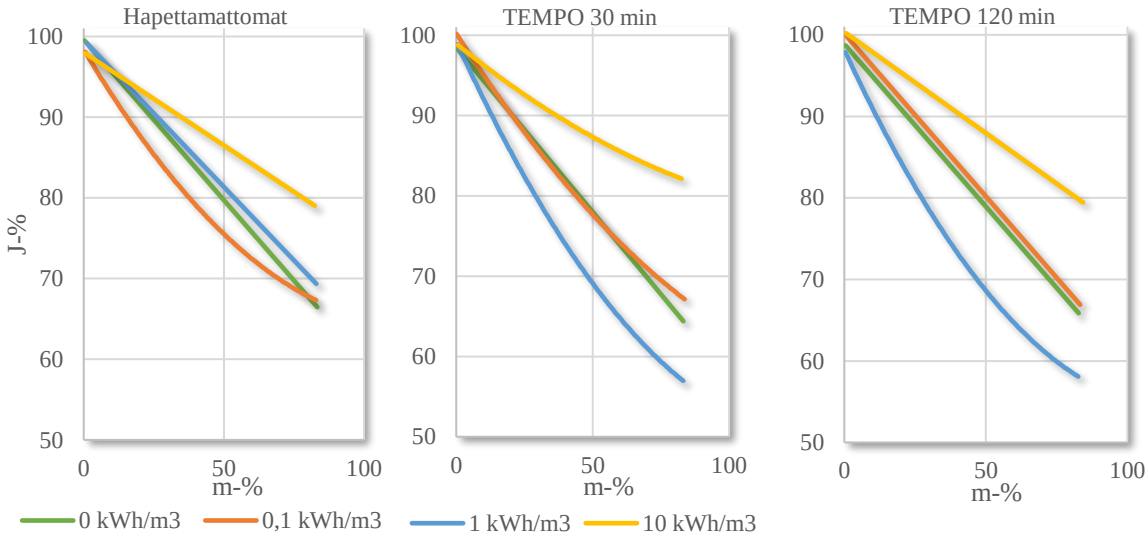
Kuvasta 6 nähdään, että erityisesti eri jätevesinäytteiden TOC- sekä COD-pitoisuuksien välillä on selvää eroa, joka luultavasti johtuu TOC- ja COD-pitoisuuksien alkuperäisesti korkeammista pitoisuuksista. Molemmilla analyyseillä huomataan PCD-käsittelyn negatiivista vaikutusta eli pitoisuuden kasvua, kun energia-annos on 0,1 kWh/m^3. Pitoisuuksien nousu TOC:n tapauksessa johtuu luultavasti siitä, että PCD-käsittely

pilkkomisen lisäksi luultavasti liuottaa jätevedessä olevaa kiintoainesta. Pienellä energia-annoksella liuottamisen määrä suhteessa pilkkomiseen on siis suurempi, jolloin pitoisuus nousee. Koska COD sisältää sekä liuenneen että kiintoaineen, sen ei pitäisi kuitenkaan nousta TOC:n lailla. Isommilla energia-annoksilla PCD-käsittely laskee kuitenkin TOC- ja COD-pitoisuuksia alkuperäiseen jäteveteen verrattuna, mutta TOC-pitoisuuden lasku on yllättävän vähäinen.

Verratessa kuvan 6 kokonaisfosforipitoisuuksia huomataan, että pitoisuuden muutos näytteiden välillä ei ole huomattava, mutta pienimmästä energia-annoksesta suurimpaan verrattuna fosforipitoisuus on kuitenkin puolittunut. Analyysin mitatessa kokonaisfosforipitoisuuksia, arvojen pitäisi periaatteessa pysyä samoina energia-annoksen muutoksesta huolimatta kokonaistyppipitoisuuksien lailla. Syynä arvojen muutoksille voi olla edustettavan näytteen saamisen vaikeus.

6.2 PCD-käsittelyn vaikutus membraanin likaantumiseen

PCD-käsittelyn vaikutusta membraaniin likaantumiseen voidaan analysoida tutkimalla jätevesien suodatuksia ja vuon muutoksia. Tarkasteltavat jätevesisuodatusten vuon prosentuaalisten muutosten kuvaajat ovat piirretty permeaatin saannon funktiona. Vuon arvot lasketaan datapisteille membraanin painekorjatun vuon yhtälön mukaisesti. Kaikki suodatukset ajettiin siihen pisteeseen, että permeaatin saannoksi saatiin noin 83 %. Kuvassa 7 esiteltynä jätevesisuodatusten vuon prosentuaaliset muutokset jaoteltuna membraanien TEMPO-hapetusajan mukaan omiin kuvaajiinsa.



Kuva 7. Jätevuosuodatusten membraanien vuon prosentuaaliset muutokset suhteessa permeaatin saantoon. Suodatukset on jaettu membraanien TEMPO-hapetusajan mukaan niin, että jokaisessa kuvaajassa löytyy neljän eri energia-annoksen suodatukset. Suodatukset suoritettiin 21°C näytelämpötilassa, 500 rpm sekoituksella ja 100 L/m^{2}h vuon arvolla.

Kuvasta 7 nähdään, että 1 kWh/m^3 energia-annoksen jäteveden vuon arvo heikkenee, kun membraania TEMPO-hapetetaan. Kyseinen jätevesi oli suodatuksissa myös silmin nähden sakkaisempaa, joten sakka luultavasti likaa hapetetun membraanin hapettamatonta membraania helpommin. 10 kWh/m^3 energia-annoksen jätevedellä huomataan pientä vuon paranemista hapettamattoman ja 30 min TEMPO-hapetetun membraanin välillä. 10 kWh/m^3 energia-annoksen suodatus 30 min TEMPO-membraanilla antoi myös kaikista parhaimman suodatustuloksen, suodatusvuon arvon jäädessä yli 80 %:n alkuperäisestä vuosta. Taulukossa 4 on esiteltynä suodatuksissa käytettyjen membraanien puhdasvesivuon muutokset eri jätevedensuodatuksissa.

Taulukko 4. Membraanien puhdasvesivuot ennen ja jälkeen jätevesisuodatusten sekä vuon muutos yksikössä L/m^{2}hbar ja prosentuaalinen vuon muutos.

Jäteveden vahvuus ja kalvon hapetusaika	Vuo ennen (L/m^{2}hbar)	Vuo jälkeen (L/m^{2}hbar)	Muutos (L/m^{2}hbar)	Muutos (%)
0 kWh/m^3, 0 min	67,21	73,58	6,37	9,48
0 kWh/m^3, 30 min	61,36	68,15	6,79	11,07
0 kWh/m^3, 120 min	88,65	85,89	-2,76	-3,11
0,1 kWh/m^3, 0 min	67,58	69,94	2,36	3,49
0,1 kWh/m^3, 30 min	65,48	68,23	2,75	4,20
0,1 kWh/m^3, 120 min	96,4	90,42	-5,98	-6,20
1 kWh/m^3, 0 min	67,89	75,07	7,18	10,58
1 kWh/m^3, 30 min	59,92	66,54	6,62	11,05
1 kWh/m^3, 120 min	80,95	85,57	4,62	5,71
10 kWh/m^3, 0 min	65,35	64,26	-1,09	-1,67
10 kWh/m^3, 30 min	60,26	61,83	1,57	2,61
10 kWh/m^3, 120 min	101,35	89,8	-11,55	-11,40

Taulukosta 4 nähdään, että suurimmalla osalla suodatuksista vuon muutos on positiivinen eli puhdasvesivuon arvo paranee suodatuksen jälkeen. Positiivisen muutoksen voi esimerkiksi tulkita kalvon vahingoittumisena jätevedessä olevien partikkelien hankauksen seurauksena, mutta toisaalta suurin osa muutoksista on kuitenkin alle 10 %. Kuvasta 7 nähdylle 1 kWh/m^3 energia-annoksen jäteveden vuon arvon heikkenemiselle ei kuitenkaan nähdä selitystä puhdasvesivoiden heikkenemiselle. Arvojen perusteella mahdollista kuitenkin on, että sakkaisempi jätevesi on vahingoittanut kalvoa.

Taulukon 4 perusteella voidaan todeta, että suurimmalla osalla suodatuksista membraani ei likaannu suodatuksessa. Huomataan kuitenkin, että 120 minuuttia hapetetuilla kalvoilla vuon arvo laskee yhtä suodatusta lukuun ottamatta, joka viittaisi näiden kalvojen likaantumiseen. Likaantumisen vaikutus huomataan myös kuvassa 7, sillä 10 kWh/m^3 energia-annoksen jätevedellä huomataan pientä vuon laskua 30 minuuttia ja 120 minuuttia TEMPO-hapetettujen kalvojen välillä.

Suodatuksista saadut näytteet sekä jätevesinäytteet analysoitiin erilaisin analyysilaittein suodatusten jälkeen. Taulukossa 5 on esiteltynä kaikki analyysilaitteista saadut analyysitulokset ja taulukossa 6 on esiteltynä tuloksista lasketut massataseet.

Taulukko 5. Analyysitulokset jätevesinäytteille, konsentraateille sekä permeaateille eri analyyseistä.

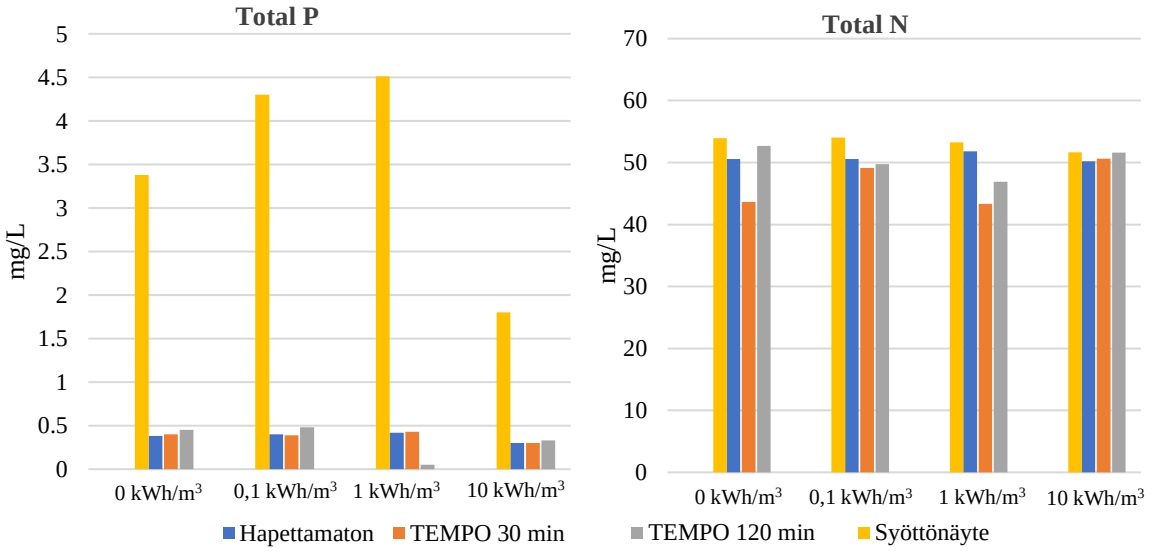
Jäteveden vahvuus ja kalvon hapetus-aika	Näyte	Total P (mg/L)	Total N (mg/L)	TOC (mg/L)	COD (mg/L)
Jätevesi 0 kWh/m^3		3,38	53,95	98,25	458
Jätevesi 0,1 kWh/m^3		4,3	54,04	144,45	700
Jätevesi 1 kWh/m^3		4,51	53,27	69,1	366
Jätevesi 10 kWh/m^3		1,8	51,66	82,1	328
0 kWh/m^3 0 min	Konsentraatti	17,75	88,48	196,8	1414
	Permeaatti	0,38	50,56	69,37	189,66
0 kWh/m^3 30 min	Konsentraatti	38,15	130,33	227,4	1856
	Permeaatti	0,4	43,65	76,14	222
0 kWh/m^3 120 min	Konsentraatti	114,81	176,7	258,3	1948
	Permeaatti	0,45	52,69	76,31	207,3
0,1 kWh/m^3 0 min	Konsentraatti	26,55	81,73	233,5	1248
	Permeaatti	0,4	50,59	120,9	320,62
0,1 kWh/m^3 30 min	Konsentraatti	37,81	81,32	192,45	1364
	Permeaatti	0,39	49,1	124,7	330,27
0,1 kWh/m^3 120 min	Konsentraatti	18,22	87,98	195,95	1376
	Permeaatti	0,48	49,73	134,2	376
1 kWh/m^3 0 min	Konsentraatti	12,34	79,49	156,7	768
	Permeaatti	0,42	51,82	71,66	195,48
1 kWh/m^3 30 min	Konsentraatti	11,79	68,7	155,65	702
	Permeaatti	0,43	43,33	73,48	200,11
1 kWh/m^3 120 min	Konsentraatti	20,28	93,26	117,25	884
	Permeaatti	0,05	46,92	52,76	147,45
10 kWh/m^3 0 min	Konsentraatti	9,56	79,25	132,75	824
	Permeaatti	0,3	50,23	59,37	189,4
10 kWh/m^3 30 min	Konsentraatti	9,25	74,57	139	822
	Permeaatti	0,3	50,61	68,82	188,27
10 kWh/m^3 120 min	Konsentraatti	7,98	70,72	128,15	1010
	Permeaatti	0,33	51,61	67,94	186,03

Taulukko 6. Analyysien massataseet, jotka on laskettu hyödyntäen analyyseistä saatuja konsentraatioita sekä suodatusdatasta saatuja permeaattien sekä konsentraattien massoja

Jäteveden vahvuus ja kalvon hapetusaika	Total P (%)	Total N (%)	TOC (%)	COD (%)
0 kWh/m^3, 0 min	-6,22	5,00	-8,56	-15,66
0 kWh/m^3, 30 min	96,71	7,50	2,98	7,53
0 kWh/m^3, 120 min	465,26	35,16	7,89	7,26
0,1 kWh/m^3, 0 min	9,50	3,11	-3,46	-32,37
0,1 kWh/m^3, 30 min	-25,21	0,31	-5,85	-29,14
0,1 kWh/m^3, 120 min	-20,33	3,78	0,00	-22,56
1 kWh/m^3, 0 min	-46,82	5,90	24,13	-20,63
1 kWh/m^3, 30 min	-48,63	-10,75	26,09	-22,55
1 kWh/m^3, 120 min	-24,98	2,41	-8,27	-26,55
10 kWh/m^3, 0 min	-2,81	6,03	-13,69	-11,97
10 kWh/m^3, 30 min	-0,74	5,67	-1,98	-10,51
10 kWh/m^3, 120 min	-10,75	6,08	-5,01	-1,36

6.3 Permeaattien analysointi

Permeaatinäytteistä analysoitiin TOC-, COD-, kokonaisfosfori- sekä kokonaistyppipitoisuudet eri analyysilaitteilla. Kuvassa 8 on esiteltynä permeaattinäytteiden kokonaisfosfori- sekä kokonaistyppipitoisuudet.



Kuva 8. Permeaattinäytteiden ja syöttönäytteiden kokonaisfosfori- sekä kokonaistyppipitoisuudet pylväsdiagrammina eri PCD:n energia-annoksille.

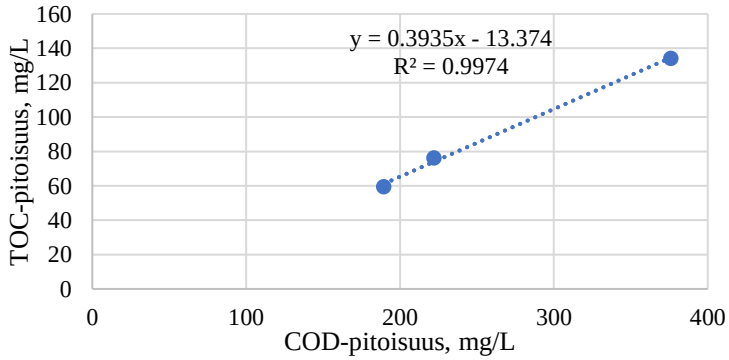
Kuvasta 8 huomataan, ettei permeaattinäytteiden kokonaisfosfori- eikä kokonaistyppipitoisuuksissa ole suuria eroavaisuuksia suodatusten välillä. Fosforin erottaminen membraanin avulla on siitä huolimatta tehokasta, sillä kaikkien permeaattinäytteiden fosforipitoisuudet ovat alle 0,5 mg/L. Huomattavasti pienin fosforipitoisuus on saatu 1 kWh/m^3 energia-annoksen vedelle, joka on suodatettu 120 minuutin TEMPO-hapetetulla membraanilla ja on alle 0,1 mg/L. Verratessa permeaattinäytteiden ja syöttönäytteiden kokonaistyppipitoisuutta keskenään, huomataan ettei niiden välillä ole tapahtunut suurta muutosta. Typpi on siis jätevedessä ollut niin pienessä koossa, esimerkiksi ammoniakkina, ettei sitä saada edes ultrasuodatuksella erotettua.

Permeaattien COD arvoja analysoitiin ainoastaan kolmelle eri permeaattinäytteelle. Loppujen permeaattien COD arvot saadaan piirtämällä funktio, jossa TOC arvot piirretään COD arvojen funktiona, koska TOC ja COD arvot muuttuvat näytteissä samassa suhteessa. Taulukossa 7 on niiden permeaattien TOC- ja COD arvot, minkä perusteella kuvaaja piirrettiin.

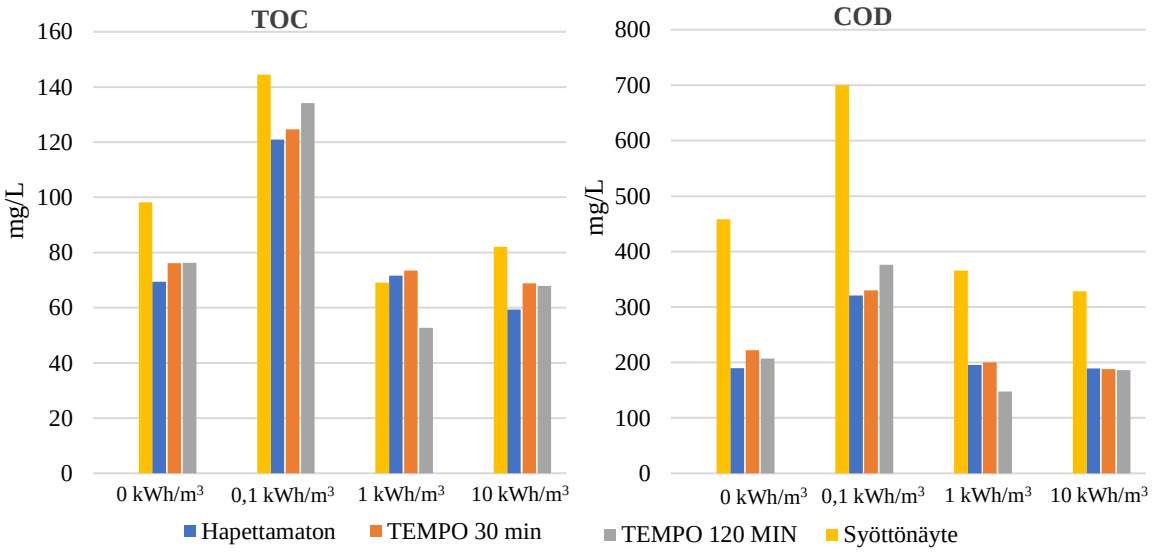
Taulukko 7. Permeaattinäytteiden TOC- ja COD-arvot, joiden perusteella piirrettiin kuvaaja.

Näyte	TOC-arvo	COD-arvo
JV tempo 30 min	76,14	222
0,1 kWh/m3 tempo 120 min	134,2	376
10 kWh/m3 original	59,37	189,4

Taulukon 7 arvojen avulla piirretään funktio, jonka yhtälöstä saadaan laskettua loppujen permeaattinäytteiden COD-pitoisuudet. Kuvassa 9 esiteltynä piirretty funktio ja kuvassa 10 on esiteltynä permeaattinäytteiden TOC- ja COD-pitoisuudet.



Kuva 9. Kuvaaja, jossa TOC-pitoisuudet on piirretty COD-pitoisuuksien funktiona. Kuvaajan yhtälön avulla saadaan laskettua TOC-pitoisuuksien avulla permeaattinäytteiden COD-pitoisuudet.



Kuva 10. Permeaattinäytteiden ja syöttönäytteiden TOC- ja COD-pitoisuudet pylväsdiagrammilla esitettynä eri PCD:n energia-annoksille. COD-arvoista kolme (esitelty taulukossa 7) on analysoituja ja muut arvoista on laskettu TOC-arvojen kautta.

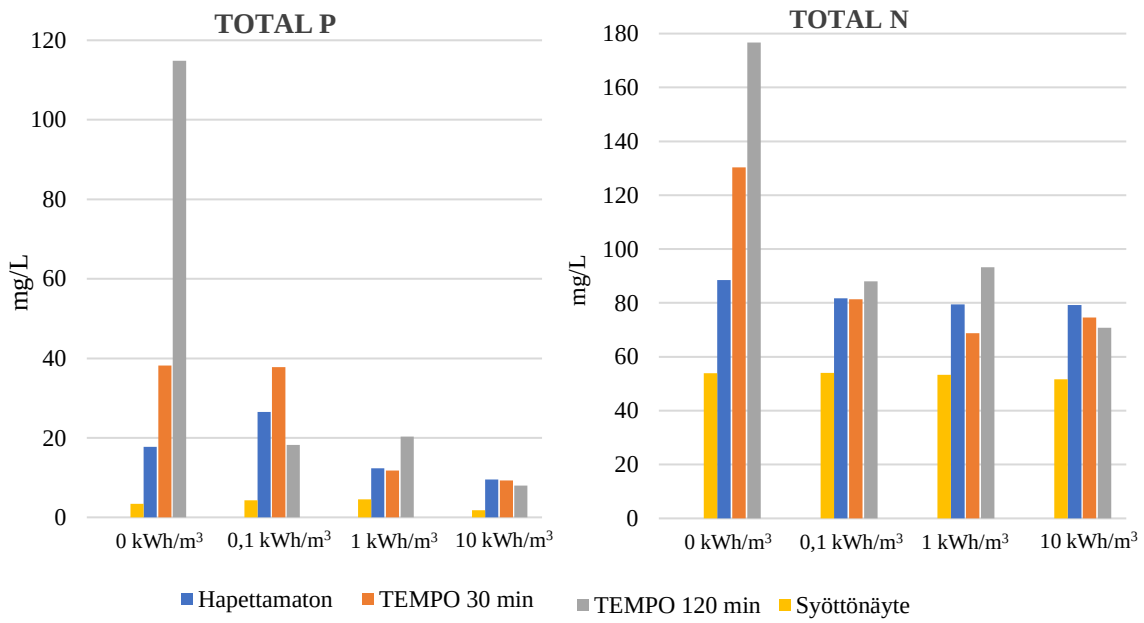
Kuvasta 10 huomataan, että PCD-käsittelyllä tai membraanin hapetuksella ei ole suurta vaikutusta permeaattien TOC arvoihin, vaan arvot pysyvät miltei samana syöttönäytteen pitoisuuksiin nähden. Permeaattien TOC arvot jopa nousivat osalla 1 kWh/m^3 energia-annoksien suodatuksissa, joka ei pitäisi olla mahdollista. Kyseisten suodatusten TOC massataseet olivatkin yli 20 %, joten tulos ei myöskään ole luotettava. TOC arvojen matala lasku syöttönäytteisiin nähden voi johtua orgaanisten yhdisteiden pienestä koosta tai membraanin vahingoittumisesta suodatusten aikana.

Kuvasta 10 nähdään myös, että COD arvot ovat pienentyneet suodatusten aikana miltei puolet verrattuna syöttö näytteen pitoisuuksiin. TOC:n erotus verrattuna COD:n poistumaan suodatuksessa on varsin heikko, joka voi johtua siitä, että COD-analyysia varten syöttönäytteitä ei mikrosuodatettu eli syöttönäytteiden pitoisuudet sisältävät myös kiintoaineen. Suodatuksessa kiintoaine erottuu, joten permeaatin arvo laskee enemmän TOC arvoon nähden, joka sisältää ainoastaan liuenneet yhdisteet.

Sekä COD että TOC arvoilla tapahtuu arvojen nousu 0,1 kWh/m^3 energia-annoksen jätevesillä kaikilla membraaneilla, mikä johtuu luultavasti syöttönäytteiden korkeammista pitoisuuksista. Matalimman TOC sekä COD arvon antaa 30 minuutin TEMPO-membraanilla suodatettu 1 kWh/m^3 energia-annoksella käsitelty jätevesi, jonka suodatusvuon muutos oli toisaalta kaikista suurin.

6.4 Konsentraattien analysointi

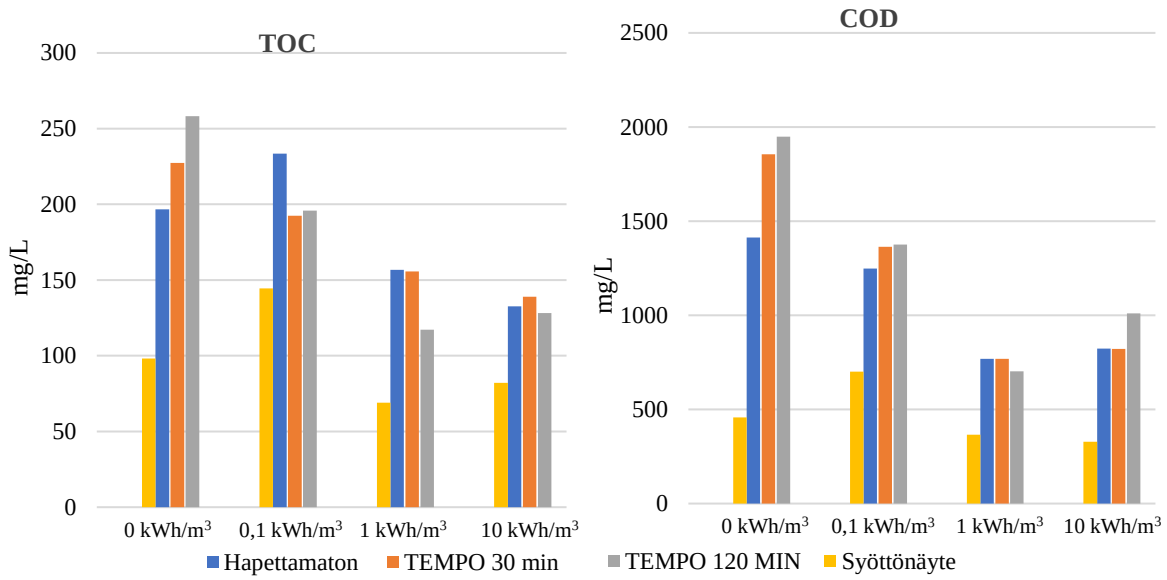
Kuvassa 11 on esiteltynä pylväskaavion muodossa saadut analyysitulokset kaikkien analysoitujen konsentraattinäytteiden kokonaisfosfori- ja kokonaistyppipitoisuuksista.



Kuva 11. Konsentraattinäytteiden ja syöttönäytteiden kokonaisfosfori- sekä kokonaistyppipitoisuudet pylväsdiagrammeilla esitettynä eri PCD:n energia-annoksille.

Kuvasta 11 nähdään, että 120 minuutin TEMPO-hapetetulla membraanilla suodatetun käsittelemättömän jäteveden konsentraatin sekä kokonaisfosforiarvo että kokonaistyppiarvo ovat selkeästi muita suurempia. Tämän suodatuksen fosforipitoisuuden massataseeksi saatiin yli 400 %, joka tarkoittaa tuloksen olevan virheellinen eikä suodatuksen kokonaisfosforipitoisuuksia voi tulkita. Konsentraattien fosforipitoisuuksissa huomataan pienemmillä energia-annoksilla kohonneita arvoja verrattuna syöttönäytteiden pitoisuuksiin, mutta pitoisuus laskee energia-annoksen kasvaessa. PCD-käsittely siis luultavasti pilkkoo fosforiyhdisteitä pienemmiksi, jolloin ne läpäisevät membraanin helpommin.

Konsentraattien kokonaistyppipitoisuudet pysyvät miltei samana suodatuksesta riippumatta ja nousevat vähän syöttönäytteitä korkeampaan pitoisuuteen. Poikkeuksena 0 kWh/m^3 energia-annoksen suodatusten konsentraatit, joissa nähdään samanlaista arvojen nousua kuin fosforiarvoilla. Kuvassa 12 on esiteltynä konsenraattinäytteiden TOC- ja COD-pitoisuudet.



Kuva 12. Konsentraattinäytteiden ja syöttönäytteiden TOC- ja COD-pitoisuudet pylväsdiagrammeissa esiteltynä eri PCD:n energia-annoksille.

Kuvasta 12 nähdään, että konsentraattien COD-pitoisuudet ovat nousseet runsaasti alkuperäisiin näytteisiin verrattuna eli COD kerääntyy konsentraattinäytteisiin hyvin. Tämä johtuu siitä, että COD-arvot sisältävät myös kiintoainepitoisuudet mitkä erottuvat membraanisuodatuksessa ja nostavat automaattisesti COD-pitoisuutta. Myös TOC arvoilla keräänty-mistä nähdään pienemmillä energia-annosten näytteillä, mutta energia-annoksen kasvaessa pitoisuudet pienenevät. Tämä voi johtua siitä, että orgaaniset yhdisteet pilkkoutuvat PCD-käsittelyn vaikutuksesta niin pieneksi, että ne läpäisevät membraanin.

7 Johtopäätökset

Tämän kandidaatintyön tarkoituksena oli selvittää, saataisiinko ultrasuodatuksen tehokkuutta parannettua PCD-käsittelemällä suodatettava jätevesi ja TEMPO-hapettamalla suodatuksessa käytettävät membraanit. Samalla tutkittiin, olisiko PCD-menetelmää ja ultrasuodatusmenelmää mahdollista käyttää tulevaisuuden jätevedenpuhdistuksessa. Suodatuskokeita tehtiin hapettamattomalla ja kahdella eri vahvuudella TEMPO-hapetetulla membraanilla sekä käsittelemättömällä ja kolmella eri PCD-käsittelyssä energia-annoksen saaneella jätevedellä. Alkuperäiset jätevedet, permeaatti- sekä konsentraattinäytteet analysoitiin erilaisin analysointimenetelmin.

Suodatuskokeissa havaittiin vuon paranemista suurimman energia-annoksen saaneella jätevedellä, kun membraani vaihtui hapettamattomasta membraanista 30 minuuttia TEMPO-hapetettuun membraaniin. Tästä voidaan päätellä, että jäteveden PCD-käsittely ja membraanin hapettaminen voisivat yhtäaikaisessa käytössä vähentää membraanin likaantumista. Myös orgaanisen aineksen pitoisuutta syöttönäytteessä saatiin vähennettyä energia-annosta kasvattamalla, mutta orgaanisen aineksen erottelu suodatuksessa madaltui syöttönäytteeseen nähden.

Fosforin talteenottoa huomioiden, ei olisi järkevää PCD-käsitellä jätevettä ennen ultrasuodatusta, jotta talteenotto paranisi. Toisaalta parhaimman suodatusvuon saaneilla 10 kWh/m^3 energia-annoksen jätevesillä fosforin talteenottopotentiaali oli huonoin, joten tulokset eivät ole yksiselitteisiä. Typpipitoisuuksiin ei saatu ultrasuodatuksella eikä PCD-käsittelyllä mitään vastetta.

Orgaanisen aineksen määrää näytteessä saatiin pienennettyä suurilla PCD-käsittelyn energia-annoksilla sekä membraanisuodatuksilla, mutta orgaanisen aineksen pitoisuus permeaateissa oli siitä huolimatta yllättävän korkea. Kaikki tulokset huomioon ottaen, voisi olla mahdollista, että jätevesi jollain tavalla vahingoittaa suodatuksessa käytettävää membraania ja vaikuttaa sen suodatustulokseen. Esiselkeytinveden ollessa vielä suhteellisen likaista, voi mahdollisesti jätevedessä partikkelit vaurioittaa kennossa membraanin pintaa sekoittimen jatkuvasti pyöriessä.

Käytössä olevan jätevedenpuhdistusjärjestelmän ollessa ongelmallinen nykypäivän vedenpuhdistustarpeita ajatellen, tutkimusta käsittelyprosessin kehittämiseen tarvitaan lisää. Ultrasuodatuskalvon käyttö jäteveden puhdistuksessa vaikuttaa olevan potentiaalinen vaihtoehto esimerkiksi fosforin talteenottoa ajatellen, kunhan saadaan ratkaistua membraanien likaantumiseen liittyvät kysymykset. PCD-käsittelyn käyttö yhdessä TEMPO-hapetetun membraanin kanssa voisi toimia likaantumisen estämiseksi, mutta lisää tutkimusta tarvitaan eri hapetusvahvuuksia käyttäen, jotta löydetään optimaalinen suhde jäteveden PCD-käsittelyn ja membraanin TEMPO-hapetuksen välille.

Lähteet

Ajo, P., Kornev, I. & Preis, S. 2017. Pulsed Corona Discharge Induced Hydroxyl Radical Transfer Through the Gas-Liquid Interface. Scientific Reports. Vol. 7(1), s. 16152.

Ajo, P., Kornev, I. & Preis, S. 2015. Pulsed Corona Discharge in Water Treatment: The Effect of Hydrodynamic Conditions on Oxidation Energy Efficiency. Industrial & Engineering Chemistry Research, Vol. 54(30), s. 7452–7458.

Blom, P. 1997. High-power pulsed corona. Phd Thesis. Technische Universiteit Eindhoven, Electrical Engineering. Eindhoven. [Verkkodokumentti]. [Viitattu 11.3.2024]. Saatavilla https://doi.org/10.6100/IR475423

Cheryan, M. 1986. Ultrafiltration handbook. Technomic. Lancaster, PA.

Di Giacomo, G. & Romano, P. 2022. Evolution and Prospects in Managing Sewage Sludge Resulting from Municipal Wastewater Purification. Energies, Vol. 15(15), s. 5633.

Eriksson, E., Auffarth, K., Henze, M. & Ledin, A. 2002. Characteristics of grey wastewater. Urban Water, Vol. 4 (1), s. 85–104.

Gao, W., Liang, H., Ma, J., Han, M., Chen, Z., Han, Z. & Li, G. 2011. Membrane fouling control in ultrafiltration technology for drinking water production: A review. Desalination, Vol. 272 (1), s. 1–8.

Gorley, S.V. 2010. Handbook of Membrane Research: Properties, Performance and Applications. Nova Science Publishers. New York, USA.

Guo, W., Ngo, H.-H. & Li, J. 2012. A mini-review on membrane fouling. Bioresource Technology, Vol. 122, s. 27–34.

Huang, M., Li, Y. & Gu, G. 2010. Chemical composition of organic matters in domestic wastewater. Desalination, Vol. 262(1), s. 36–42.

ISO 15923-1. 2018. Water quality — Determination of selected parameters by discrete analysis systems — Part 1: Ammonium, nitrate, nitrite, chloride, orthophosphate, sulfate and silicate with photometric detection.

Jiang, B., Zheng, J., Qiu, S., Wu, M., Zhang, Q., Yan, Z. & Xue, Q. 2014. Review on electrical discharge plasma technology for wastewater remediation. Chemical Engineering Journal, Vol. 236, s. 348–368.

Judd, S. & Judd, C. 2011. The MBR Book Principles and Applications of Membrane Bioreactors for Waterand Wastewater Treatment. Elsevier. Oxford, UK.

Kebriaei, M., Ketabi, A. & Niasar, A.H. 2015. Pulsed Corona Discharge, a New and Effective Technique for Water and Air Treatment. Biological forum - An international journal, Vol. 7(1), s. 1686–1692.

Lehtoranta, S., Malila, R., Fjäder, P., Laukka, V., Mustajoki, J. & Äystö, L. 2021. Jätevesien ravinteet kiertoon turvallisesti ja tehokkaasti. [Verkkodokumentti]. [Viitattu 26.3.24]. Saatavilla https://vesi.fi/aineistopankki/jatevesien-ravinteet-kiertoon-turvallisesti-ja-tehokkaasti/

Mulder, M. 1996. Basic Principles of Membrane Technology. Kluwer Academic Publishers. Netherlands.

Panorel, I.C. 2013. Pulsed corona discharge as an advanced oxidation process for degradation of organic. Phd Thesis. Lappeenranta University of Technology. Lappeenranta. [Verkkodokumentti]. [Viitattu 28.1.2024]. Saatavilla https://urn.fi/URN:ISBN:978-952-265-478-6

Paulo, P.L., Azevedo, C., Begosso, L., Galbiati, A.F. & Boncz, M.A. 2013. Natural systems treating greywater and blackwater on-site: Integrating treatment, reuse and landscaping. Ecological Engineering, Vol. 50, s. 95–100.

SFS 5504. 2000. Veden kemiallisen hapen kulutuksen (COD Cr) määritys suljetulla putkimenetelmällä. Hapetus dikromaatilla.

SFS-EN 1484. 2000. Vesianalyysi. Ohjeita orgaanisen hiilen kokonaismäärän (TOC) ja liuenneen orgaanisen hiilen (DOC) määritykseen.

Shon, H.K., Vigneswaran, S., Kim, I.S., Cho, J. & Ngo, H.H. 2004. The effect of pretreatment to ultrafiltration of biologically treated sewage effluent: a detailed effluent organic matter (EfOM) characterization. Water Research, Vol. 38(7), s. 1933–1939.

Shon, H.K., Vigneswaran, S. & Snyder, S.A. 2006. Effluent Organic Matter (EfOM) in Wastewater: Constituents, Effects, and Treatment. Critical Reviews in Environmental Science and Technology, Vol. 36(4), s. 327–374.

Sokolov, A. 2019. Pulsed corona discharge for wastewater treatment and modification of organic materials. Phd Thesis. LUT University of Technology. Lappeenranta. [Verkkodokumentti]. [Viitattu 7.3.2024]. Saatavissa https://urn.fi/URN:ISBN:978-952-335-391-6

Sonune, A. & Ghate, R. 2004. Developments in wastewater treatment methods. Desalination, Vol. 167, s. 55–63. https://doi.org/10.1016/j.desal.2004.06.113.

Sperling, M. 2007. Wastewater Characteristics, Treatment and Disposal. IWA Publishing. London.

The Water Reasearch Foundation 2024. Advanced Treatment. [Verkkodokumentti]. [Viitattu 4.2.2024]. https://www.waterrf.org/research/topics/advanced-treatment

Wang, H. & Zhou, H. 2013. Understand the Basics of Membrane Filtration. Chemical Engineering Progress, Vol. 109(4), s. 33–40.

Zhang, W., Tooker, N.B. & Mueller, A.V. 2020. Enabling wastewater treatment process automation: leveraging innovations in real-time sensing, data analysis, and online controls. Environmental Science: Water Research & Technology, Vol. 6(11), s. 2973–2992.