

Opinnäytetyö (AMK)

Energia- ja ympäristötekniikka

2017

Minja Vikstén

# YHDYSKUNTAJÄTEVEDEN HAITALLISTEN AINEIDEN POISTOMAHDOLLISUUDET HAPETUSMENETELMILLÄ

– Koeajosuunnitelma Turun seudun puhdistamo  
Oy:lle

Minja Vikstén

# YHDYSKUNTAJÄTEVEDEN HAITALLISTEN AINEIDEN POISTOMAHDOLLISUUDET HAPETUSMENETELMILLÄ

- Koeajosuunnitelma Turun seudun puhdistamo Oy:lle

Tämän opinnäytetyön tarkoituksena oli kartoittaa hapetusmenetelmiä, joita käytetään jätevesien haitallisten aineiden poistamiseen sekä suunnitella hapetusmenetelmiä hyödyntävä koeajo Turun seudun puhdistamo Oy:lle. Perinteinen jätevedenpuhdistusprosessi ei kykene poistamaan kaikkia jäteveden sisältämiä haitallisia aineita. Osa jätevedeen jäävistä haitallisista aineista päätyy vastaanottavaan vesistöön ja osa kertyy jätevedestä erotettavaan lietteeseen. Lietteestä valmistetaan maanparannusainetta, mutta sen sisältämät haitalliset aineet vähentävät lieteen hyötykäyttöä ja markkina-arvoa. Puhdistamolietettä syntyy Suomessa vuosittain arviolta miljoonan tonnin verran.

Opinnäytetyössä tehtiin kirjallisuuskatsaus hapetusmenetelmiin ja otsonilla tehtyihin koeajoihin. Koeajosuunnitelma tehtiin otsonoinnille ja Pulsed Corona Discharge -menetelmälle. Pulsed Corona Discharge -menetelmässä synnytetään hydroksyyliiradikaaleja lyhyiden sähköpurkausten avulla. Menetelmässä syntyy myös otsonia. Otsoni ja hydroksyyliiradikaalit ovat vahvoja hapettimia, joiden avulla voidaan hajottaa vaikeasti hajoavia haitallisia yhdisteitä. Otsoni hapettaa selektiivisesti erityisesti tyydyttymättömiä sidoksia toisin kuin hydroksyyliiradikaalit, jotka eivät ole selektiivisiä vaan hapettavat kaikkia orgaanisia yhdisteitä.

Koeajosuunnitelmaa tehdessä oltiin yhteydessä pilot-laitteistoja toimittaviin yrityksiin. Opinnäytetyö tehtiin yhteistyössä Turun seudun puhdistamo Oy:n kanssa, ja työn toimeksiantajana toimi Laki ja Vesi Oy. Koeajosuunnitelman toteuttamiselle haetaan rahoitusta.

ASIASANAT:

hapetusmenetelmät, jätevedenpuhdistus, otsonointi, haitalliset aineet

Minja Vikstén

# POSSIBILITIES TO USE ADVANCED OXIDATION PROCESSES TO REMOVE HARMFUL SUBSTANCES FROM MUNICIPAL WASTEWATER

- A scheme for a small-scale pilot test run for the Kakola wastewater treatment plant

The objective of this thesis was to look into different advanced oxidation processes and make a scheme for a small-scale pilot test run for the Kakola wastewater treatment plant. The conventional wastewater treatment process, which is a combination of mechanical, chemical and biological treatment, is not capable of removing all of the harmful substances within the wastewater. Part of the harmful substances ends up into the receiving watershed and part into the sludge that is separated from the wastewater. Sludge is often used to make soil enrichment products. Harmful substances within the sludge deteriorates its quality and weakens the market value. In Finland around one million tons of sludge forms annually.

This thesis contains a literature review to some of the conducted studies and pilot runs conducted by ozonization. The scheme for a test run was made for ozonization and Pulsed Corona Discharge method. In Pulsed Corona Discharge -method hydroxyl radicals are produced by high voltage pulses. Ozone and hydroxyl radicals are strong oxidants, which are able to degrade recalcitrant and toxic substances. Ozone reacts selectively, oxidizing especially unsaturated bonds. Hydroxyl radicals are non-selective oxidizing all organic compounds.

Some companies that supply pilot equipment for ozonization or Pulsed Corona Discharge process were contacted for consultation. The thesis was conducted in cooperation with Kakola wastewater treatment plant and the commissioner of the work was Law and Water Ltd. The thesis is used to apply for funding for pilot testing.

## KEYWORDS:

wastewater treatment, ozone treatment, harmful substances, advanced oxidation processes

# SISÄLTÖ

## KÄYTETYT LYHENTEET TAI SANASTO

<b>1 JOHDANTO</b>	<b>7</b>
<b>2 TURUN SEUDUN PUHDISTAMO OY</b>	<b>9</b>
2.1 Puhdistusprosessi	9
2.1.1 Lietteenkäsittely	11
2.2 Jäteveden koostumus	12
<b>3 HAITALLISET AINEET JÄTEVESISSÄ</b>	<b>14</b>
3.1 Jätevedenpuhdistamoita ja puhdistamolietteitä koskeva lainsäädäntö	17
3.2 Haitallisia yhdisteitä koskevat säädökset	21
3.3 Haitallisten aineiden sitoutuminen puhdistamolietteeseen	22
<b>4 HAPETUSMENETELMÄT</b>	<b>26</b>
4.1 Otsonointi	27
4.2 Muut yleisimmät hapetusmenetelmät	30
<b>5 KATSAUS MUUALLA TEHTYIHIN KOEAJOIHIN JA LABORATORIOKOEISIIN</b>	<b>34</b>
5.1 Otsonointi esikäsittelyssä	34
5.1.1 Suotovesien otsonointi	37
5.1.2 Lääkejäämiä sisältävien jätevesien otsonointikokeet	38
5.2 Otsonointi lietteen käsittelyssä	40
<b>6 KOEAJOSUUNNITELMA</b>	<b>43</b>
6.1 Koeajosuunnitelmassa huomioitavat asiat	43
6.2 Koeajojen seuranta	44
6.3 Koeajojen toteutus	48
<b>7 JOHTOPÄÄTÖKSET</b>	<b>51</b>
<b>LÄHTEET</b>	<b>52</b>

## LIITTEET

Liite 1. Pilottilaitteistojen hintatietoja.

Liite 2. Analyysien hintatietoja.

Liite 3. Kappaleessa viisi kuvattujen koeajojen ja pilottikohteiden tiedot.

## KAAVAT

Kaava 1. Veteen siirtyvän otsonin määrän laskeminen 36

## KUVAT

Kuva 1 Turun seudun puhdistamo Oy:n prosessikuvaus. 11

Kuva 2 Haitallisten aineiden kulkeutumisreittejä ja päästölähteitä  
jätevedenpuhdistamoille. 15

Kuva 3 Haitallisten aineiden käyttäytyminen jätevedenpuhdistusprosessissa. 23

## TAULUKOT

Taulukko 1 Turun seudun puhdistamo Oy:n tulevan veden keskimääräiset pitoisuudet. 12

Taulukko 2 Turun seudun puhdistamo Oy:n tulevan jäteveden keskimääräiset  
raskasmetallipitoisuudet. 13

Taulukko 3 Puhdistamolietettä sisältävän lannoitevalmisteen enimmäispitoisuudet. 19

Taulukko 4 Turun seudun puhdistamo Oy:n E-PRTR yhdisteiden keskimääräiset  
pitoisuudet. 20

Taulukko 5 Turun seudun puhdistamo Oy:n kuivatun, käsittelemättömän lietteen  
keskimääräinen laatu. 21

Taulukko 6 Käsittelemättömän ja mädätetyn lietteen keskimääräisiä pitoisuuksia  
Suomesta. 24

Taulukko 7 Lääkejäämien pitoisuuksia käsittelemättömässä ja mädätetyssä lietteessä. 25

Taulukko 8 Otsonin, hydroksyyliiradikaalin sekä koeajon seuranta-aineiden  
reaktionopeusvakioita. 47

Taulukko 9 Koeajosuunnitelma otsonoinnin osalta. 50

## KÄYTETYT LYHENTEET TAI SANASTO

Aktiiviliete	Biomassa, jossa jätevedenpuhdistuksen suorittavat mikrobit elävät. Yleisin menetelmä jätevesien biologisessa puhdistuksessa. (RIL 124-2, 2004, 517.)
Alkaliteetti	Veden kyky neutraloida happo tiettyyn pH-arvoon (Opetushallituksen, laboratorioanalyysit verkkosivusto).
Asukasvastineluku	Keskimääräinen yhden ihmisen kotitaloudessa vuorokauden aikana kuluttama vesimäärä (Tieteen termipankin verkkosivusto).
Biosidi	Kemiallinen aine, pieneliö tai valmiste, jonka tarkoituksena on tuhota tai torjua haitallisia eliöitä ja estää niiden vaikutusta. Esimerkiksi tuholaistorjunta- tai puunsuoja-aineet ovat biosideja. (Tukesin verkkosivusto.)
BOD <sub>7</sub> ATU	Biologinen hapenkulutus. Happimäärä, jonka veden sisältämät orgaaniset aineet kuluttavat hajotessaan biologisesti standardiajassa (7 vuorokautta) ja standardilämpötilassa (20 °C). (RIL124-1 2003, 238.)
COD <sub>Cr</sub>	Kemiallinen hapenkulutus. Näyte hapetetaan ja orgaanisen aineen hapetukseen kulunut osuus muutetaan hapen ekvivalentiksi. Tulos kuvastaa näytteen orgaanisen aineen määrää. (RIL 124-1 2003, 240.)
Hulevesi	Sade- ja sulamisvedet (Tieteen termipankin verkkosivusto)
Suspensio	Suspensiossa kiinteät hiukkaset ovat hajautuneena nestemäiseen väliaineeseen (RIL 124-1 2003, 207).
Välpe	Kiinteä aines, joka erotetaan jätevedestä puhdistusprosessin alkuvaiheessa ajamalla jätevesi välppien läpi (RIL 124-2, 2004, 499).

# 1 JOHDANTO

Tässä opinnäytetyössä tarkastellaan erilaisia hapetusmenetelmiä ja niiden mahdollisuuksia poistaa haitallisia yhdisteitä jätevedestä. Opinnäytetyön tarkoituksena oli suunnitella hapetusmenetelmiä hyödyntävä koeajo Turun seudun puhdistamo Oy:lle. Hapetusmenetelmistä otsonointi sekä Pulsed Corona Discharge -prosessi valikoituivat koeajosuunnitelmassa käytettäviksi menetelmiksi. Opinnäytetyössä tarkastellaan kirjallisuuskatsausten pohjalta jätevesissä ja jätevesilietteissä esiintyviä haitallisia aineita ja niihin liittyvää lainsäädäntöä. Työ sisältää katsauksen jo tehtyihin koeajoihin, joissa jätevettä on käsitelty otsonoinnilla. Tutkimusten perusteella on koottu reaktioaikoja sekä annosmääriä Turun seudun puhdistamon koeajoa ajatellen. Työn toimeksiantajana toimi Laki ja Vesi Oy. Työ tehtiin yhteistyössä Turun seudun puhdistamo Oy:n kanssa. Opinnäytetyötä hyödynnetään haettaessa rahoitusta koeajon toteuttamiseen.

Jätevedenpuhdistusprosessissa jätevedestä erotetaan lietettä. Suomessa jätevesilietettä syntyy vuositasolla arviolta miljoona tonnia (Laitinen ym. 2014, 9). Puhdistamoliete hyödynnetään usein biokaasun valmistuksessa, jolloin prosessissa syntyvästä mädätysjäännöksestä voidaan tehdä lannoitevalmistetta maanparannusaineeksi. Toivikon (2017) esittämän kuvaajan mukaan Suomessa yli 90 prosenttia lietteestä hyödynnetään maanparannusaineena viherrakentamisessa ja maisemoinnissa. Iso-Britanniassa, Ranskassa, Norjassa sekä Tanskassa suurin osa lietteestä käytetään maataloudessa. Belgiassa, Hollannissa sekä Sveitsissä suurin osa lietteestä poltetaan.

Jätevedenpuhdistusprosessi ei poista kaikkia vedessä ihmistoiminnan seurauksena esiintyviä haitallisia aineita. Osa haitallisista aineista kertyy jätevedestä erotettavaan lietteeseen. Haitta-aineiden koostumus ja määrä puhdistamolietteissä vaihtelee lietteen alkuperän ja käytetyn käsittelymenetelmän mukaan. (Suomen Vesilaitosyhdistys ry 2013, 9.) Suomen Vesilaitosyhdistys toteutti kyselyn lietteen käsittelyn trendeistä kesällä 2016. Kyselyyn vastasi asiantuntijoita yhteensä 23 maasta. Kyselyn perusteella yli 60 prosenttia vastanneista piti suurimpana painetekijänä lietteenkäsittelyn parantamisessa lietteen sisältämiin haitta-aineisiin liittyviä riskejä. Seuraavaksi suurimmiksi

painetekijöiksi koettiin kiinnostus ravinteiden kierrättämiseen ja energiahyödyntämiseen sekä hygieniaan liittyvät riskit. (Toivikko 2017.)

Lainsäädäntö ei toistaiseksi velvoita poistamaan lietteestä haitallisia aineita. Tulevaisuudessa haitallisten aineiden pitoisuuksille saattaa tulla rajoituksia. Pariisin ilmastokokouksessa joulukuussa 2015 asetettiin tavoite hiilineutraalista Euroopan unionista vuoteen 2100 mennessä. Euroopan komissio esitteli kierrätysekonomian strategian, jossa pyritään tehostamaan jätteen hyötykäyttöä ja kierrätystä sekä korostetaan energian säästämistä. Strategiassa uusiutuvan energian käyttö pyritään nostamaan 27 prosenttiin vuoden 1990 tasoon verrattuna. (Suomen Vesilaitosyhdistys ry 2016, 92.) Nykyisen hallitusohjelman mukaan ravinteiden talteenottoa pyritään lisäämään siten, että vähintään 50 prosenttia lannasta ja yhdyskuntajätevesilietteestä saadaan kehittyneen prosessoinnin piiriin vuoteen 2025 mennessä (Toivikko 2017). Suomen ympäristökeskuksen kannanotossa 21.3.2017 jätevesilietteen hyötykäytössä nykyisillä menetelmillä tulisi noudattaa varovaisuusperiaatetta. Suomen ympäristökeskuksen mukaan lietteen sisältämät orgaaniset aineet ja ravinteet olisi järkevää saada hyödynnettyä. (Suomen Ympäristökeskus 2017)

Lietepohjaisten maanparannusaineiden käyttöä yritysten keskuudessa vähentävät esimerkiksi imagosyyt ja kuluttajien suunnalta tulleet toiveet. Elintarviketeollisuuden myydessä tuotteita ulkomaille osa ostajista ei salli viljan kasvattamista pelloilla, joilla on hyödynnetty puhdistamolietepohjaista maanparannusainetta. Puhdistamolietteistä valmistettujen maanparannusaineiden markkinat ovat vaikeutuneet kevään 2017 aikana. (Toivikko 2017.) Haitalliset aineet ja raskasmetallit vähentävät puhdistamolietteen markkina-arvoa. Kustannustehokas menetelmä, jolla lietteen haitalliset aineet saataisiin poistettua tehostetummin, lisäisi puhdistamolietteen hyödyntämismahdollisuuksia sekä nostaisi markkina-arvoa.



## 2 TURUN SEUDUN PUHDISTAMO OY

Turun seudun puhdistamo Oy on neljäntoista kunnan omistama jätevedenpuhdistamo, jossa käsitellään keskimäärin 80 000 m<sup>3</sup> jätevettä vuorokaudessa. Puhdistamo otettiin käyttöön vuonna 2009. Puhdistusprosessi perustuu mekaaniseen, kemialliseen ja biologiseen käsittelyyn. Virtaaman odotetaan nousevan 120 000 kuutiioon vuorokaudessa vuoteen 2030 mennessä. (Turun seudun puhdistamo Oy:n verkkosivut.)

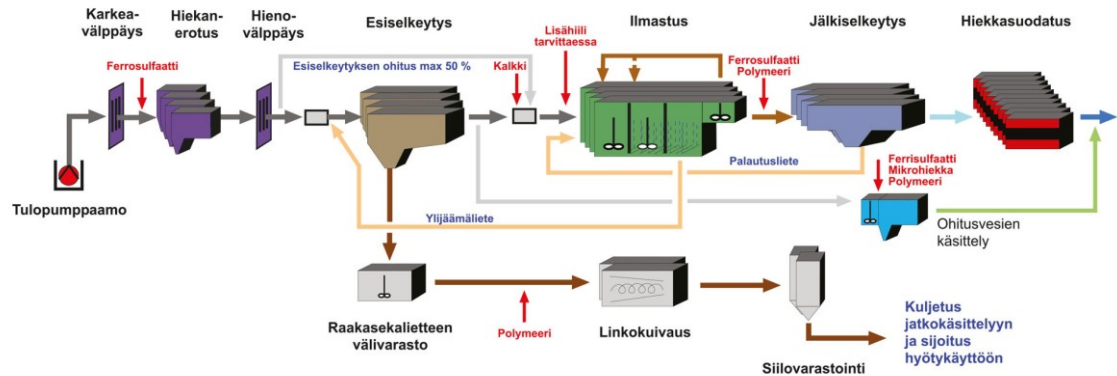
### 2.1 Puhdistusprosessi

Jätevesi saapuu laitoksen tulopumppaamolle kahta tuloputkea pitkin. Tulopumppaamolta jätevesi kulkee karkeavälppäyksen kautta hiekanerotusaltaille. Karkeavälppäyksessä jätevesi kulkee säleväliltään 10 millimetrin säleikön läpi erottaen suurimmat kiinteät partikkelit. Hiekanerotusaltalla jätevedestä erotaan hiekka ja muut pienet partikkelit. Hiekanerotusaltaiden alussa veteen lisätään ferrosulfaattia saostamaan fosforia. (Turun seudun puhdistamo Oy:n verkkosivut.) Hiekanerotusaltaassa tapahtuu myös jäteveden esi-ilmastus, joka kunnostaa jätevettä lisäämällä sen happipitoisuutta ja lisäksi nostaa rasvaa jäteveden pintaan, josta se poistetaan pintakaavintana. Hiekka laskeutuu painovoimaisesti altaan pohjaan, josta se johdetaan hiekkapesureille. Hiekanerotusaltaan viipymä on noin kuudesta yhdeksään minuuttia virtaamasta riippuen (henkilökohtainen tiedonanto Jouko Tuomi, 23.2.2017). Välpe ja hiekka jatkokäsitellään Topinojan jätekeskuksessa. Hiekanerotuksen jälkeen jätevesi kulkee hienovälppäyksen läpi esiselkeytysaltaille. (Turun seudun puhdistamo Oy:n verkkosivut.)

Esiselkeytyksessä suuri osa jäteveden kiintoaineesta laskeutuu altaiden pohjalle. Altaiden pohjalta liete kaavitaan lietetaskuihin. Altaiden loppupäässä vesi siirtyy ylivuotokourujen kautta ilmastusaltaille. (Turun seudun puhdistamo Oy:n verkkosivut.) Esiselkeytyksen viipymä vaihtelee vajaasta kahdesta tunnista reiluun kahteen ja puoleen tuntiin (henkilökohtainen tiedonanto Jouko Tuomi 23.2.2017). Ilmastusaltalla ylläpidetään aktiivilieteprosessia, jossa mikrobit tekevät puhdistustyön käyttämällä jäteveden epäpuhtauksia ravintonaan. Mikrobit ovat ilmastusaltalla joko kiinnittyneinä suspendoituneisiin hiukkasiin tai ne uivat vapaana vedessä. (RIL 124-2 Vesihuolto 2.

2004, 183.) Aktiivilieteprosessin altaat ovat ilmastettuja, koska mikrobit tarvitsevat happea toimiakseen. Osa aktiivilieteprosessista tapahtuu lisäksi hapettomissa oloissa, jolloin mikrobit hyödyntävät jäteveden sisältämää nitraattia soluhengitykseen hapen sijaan. Tarvittaessa jäteveteen lisätään kalsiumkarbonaattia, jotta alkaliteetti sekä pH-arvo pysyvät aktiivilieteprosessille sopivalla tasolla. (Turun seudun puhdistamo Oy:n verkkosivut.)

Ilmastusaltailta aktiiviliete siirtyy jälkiselkeytykseen, jossa biomassa laskeutuu painovoimaisesti altaan pohjaan. Jälkiselkeytykseen lisätään polymeeria ja ferrosulfaattia tehostamaan fosforinpoistoa ja lietteen laskeutusta. Erotettu biomassa johdetaan takaisin ilmastusaltaiden alkuun, jotta aktiivilieteprosessin mikrobikanta saadaan ylläpidettyä prosessissa. Jälkiselkeytystä seuraa hiekkasuodatus, joka viimeistelee puhdistustuloksen poistamalla kiintoainetta. Hiekkasuodatus myös varmistaa veden laadun mahdollisten prosessihäiriöiden varalta ja parantaa veden hygieenistä tasoa. Suodatushiekkä koostuu puolen metrin kvartsihiekkakerroksesta, jonka päällä on metrin verran kevytsoraa. Hiekkasuodatuksesta puhdistettu vesi johdetaan poistokanavan kautta Linnanaukon satama-altaaseen. (Turun seudun puhdistamo Oy:n verkkosivusto.) Turun seudun puhdistamo Oy:n jätevedenpuhdistusprosessi on esitetty kuvassa 1.



Kuva 1 Turun seudun puhdistamo Oy:n prosessikuvaus (Lähde: Turun seudun puhdistamo Oy:n verkkosivusto 22.05.2017.)

Rankkasateiden ja lumen sulamisen aikaan puhdistamolle tuleva vesimäärä saattaa ylittää laitoksen kapasiteetin, jolloin osa jätevesistä ohjataan ohitusvesien käsittely-yksikköön. Kaksilinjainen ActiFlo®-yksikkö otettiin käyttöön vuonna 2010, ja sen maksimivirtaama on 7 000 m<sup>3</sup>/h. Ohitusvedet käsitellään kemiallisesti ja apuaineina käytetään ferrisulfaattia, polymeeria, mikrohiekkä ja lamelliselkeytystä. Nämä tekijät mahdollistavat ohitusvesien käsittelyn lyhyellä viipymällä. Hiekkasuodatuksen kapasiteetista riippuen ohitusvesien käsittely-yksikössä käsitellyt vedet johdetaan poistokanavaan joko suoraan tai hiekkasuodatuksen kautta. (Turun seudun puhdistamo Oy:n verkkosivusto.)

### 2.1.1 Lietteenkäsittely

Ilmastuksesta sekä ohitusvesien käsittely-yksiköstä tulleet prosessin ylijäämälietteet pumpataan esiselkeytysaltaalle, joiden lietetaskuista liete johdetaan raakasekalietealtaisiin (Turun seudun puhdistamo Oy:n verkkosivusto). Esiselkeytyksestä erotettua lietettä kutsutaan raakalietteeksi, ja jälkiselkeytyksessä erotettua lietettä kutsutaan ylijäämälietteeksi (Vieno 2015, 8). Raakasekalietealtailta liete pumpataan kuivattavaksi lingoille ja sieltä siloihin odottamaan kuljetusta Gasum Oyj:n

Topinojan biokaasulaitokselle. Turun seudun puhdistamolla lietettä muodostuu keskimäärin 50 000 tonnia vuodessa. (Turun seudun puhdistamo Oy:n verkkosivusto.)

Biokaasulaitoksella kuivattu liete hygienisoidaan termisellä hydrolyysiprosessilla 150–160 °C:ssa 20–30 minuutin ajan. Hygienisoinnin jälkeen liete mädätetään termofiilisesti 50–55 °C:ssa ja jälkikompostoidaan. Mädätyksessä syntyvä rejektivesi johdetaan takaisin puhdistamolle. (Leino 2014, 19.) Biokaasu käytetään sähkönä ja kaukolämpönä. Käsitellystä lietteestä tehdään lannoitevalmisteita ja sitä hyödynnetään maanparannusaineena. (Turun seudun puhdistamo Oy:n verkkosivusto.)

## 2.2 Jäteveden koostumus

Yhdyskuntajätevedenpuhdistamoille saapuva vesi vaihtelee sekä määrältään että laadultaan. Jäteveden koostumusta kuvaillaan sen fyysisten, kemiallisten ja biologisten ominaisuuksien perusteella (Metcalf & Eddy 1991, 47). Jätevesi sisältää suuria määriä kiintoainetta, typpeä, fosforia ja muita orgaanisia yhdisteitä (RIL 124 Vesihuolto 1, 2003, 30–31). Taulukossa 1 on esitetty Turun seudun puhdistamo Oy:n tulokuormituksen keskimääräiset pitoisuudet. Lisäksi yhdyskuntajätevedet sisältävät raskasmetalleja, patogeenejä, suspendoitunutta kiintoainetta, liuenneita epäorgaanisia yhdisteitä sekä vaikeasti hajoaavia yhdisteitä (Metcalf & Eddy 1991, 49).

Taulukko 1 Turun seudun puhdistamo Oy:n tulevan veden keskimääräiset pitoisuudet. (Lähde: Leino, 2014, 21; Leino, 2015, 20; Leino, 2016, 20)

Tulokuormituksen keskimääräiset pitoisuudet (mg/l)			
	2014	2015	2016
<b>BOD<sub>7ATU</sub></b>	280	270	310
<b>COD<sub>Cr</sub></b>	650	610	740
<b>Kokonaisfosfori</b>	7,6	7,0	8,4
<b>Kokonaistypppi</b>	61	57	66
<b>Ammoniumtypppi</b>	45	44	51
<b>Kiintoaine</b>	330	290	350

Lisäksi monia EU:n prioriteettiaineiksi luokiteltuja yhdisteitä löytyy jätevesistä. Prioriteettiaineet ovat EU:n Vesipuidedirektiivissä määriteltyjä kemikaaleja, jotka aiheuttavat riskin vesiympäristölle tai vesiympäristön välityksellä (Ympäristöministeriö 2012, 9). Taulukossa 2 on esitetty Turun seudun puhdistamo Oy:n tulevan veden keskimääräiset raskasmetallipitoisuudet vuosilta 2014–2016. Jäteveden laatuun sekä määrään vaikuttavat lisäksi muun muassa verkostoon liittyneet teollisuudenalat ja niistä tulevat jätevedet, säiden vaihtelu, vuorokauden aika sekä hulevedet.

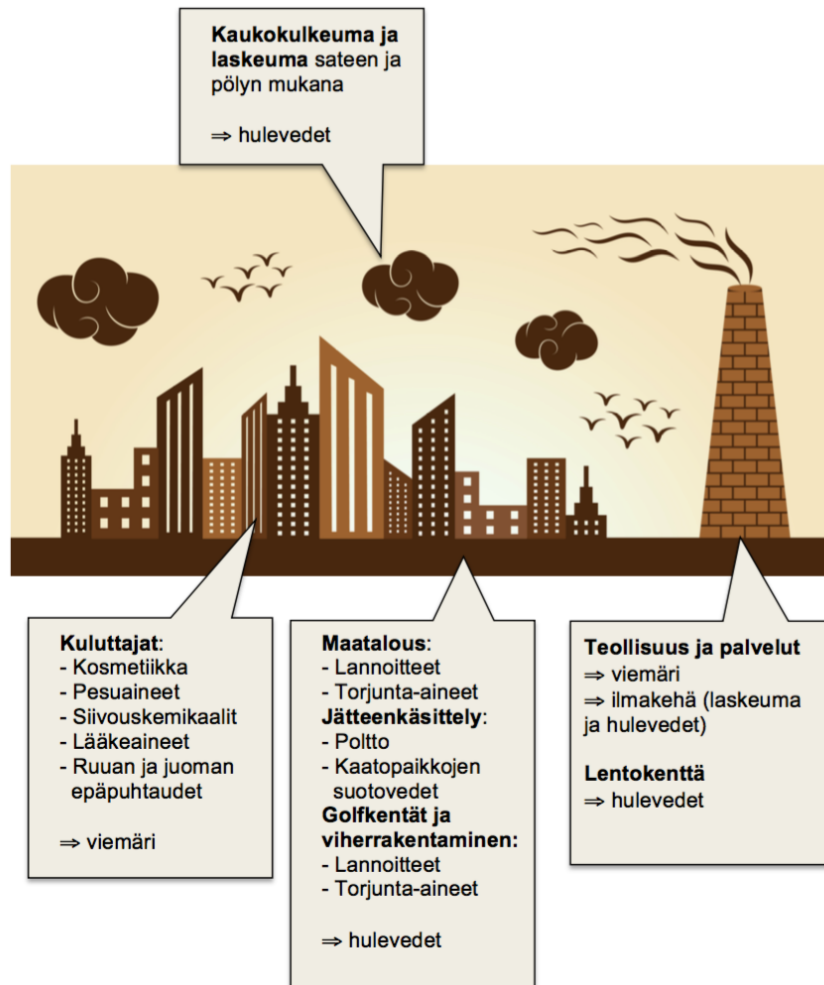
Taulukko 2 Turun seudun puhdistamo Oy:n tulevan jäteveden keskimääräiset raskasmetallipitoisuudet.

Tulevan jäteveden raskasmetallipitoisuudet (ka µg/l)			
	2014	2015	2016
<b>Arseeni</b>	3,1	3,0	3,1
<b>Elohopea</b>	0,10	0,12	0,11
<b>Kadmium</b>	0,18	0,18	0,20
<b>Kromi</b>	6,9	7,8	6,8
<b>Kupari</b>	41	44	50
<b>Lyijy</b>	3,5	6,5	3,6
<b>Nikkeli</b>	9,7	11	8,5
<b>Sinkki</b>	130	150	160

(Lähde: Leino, 2014, 43; Leino, 2015, 42; Leino, 2016, 38)

### 3 HAITALLISET AINEET JÄTEVESISSÄ

Haitallisella aineella tarkoitetaan vierasainetta, joka aiheuttaa ympäristössä pilaantumista tai sen vaaraa. Haitalliset aineet voivat olla ravintoketjussa kertyviä tai eliöstölle myrkyllisiä. (Vieno 2015) Jätevedenpuhdistamoille päätyy haitallisia ja ympäristölle vaarallisia aineita hule- ja vuotovesinä, huuhtoumina maanpinnalta sekä suorina päästöinä viemäriin kuluttajien tai teollisuuden jätevesien kautta. Jätevedenpuhdistamoiden haitallisten aineiden päästölähteitä ja kulkeutumisreittejä on esitetty kuvassa 2. Kuluttajilta ja kotitalouksilta viemäriin päätyy erilaisia kemikaaleja esimerkiksi pesuaineista, kosmetiikasta, siivoustuotteista, muovituotteista, maaleista, tekstiileistä, huonekaluista, elektroniikkatuotteista ja lääkeneistä. Hulevesien mukana puhdistamoille päätyy esimerkiksi torjunta-aineita ja lannoitteita. Teollisuuden mukana puhdistamoille voi päätyä esimerkiksi raskasmetalleja, palonestoaineita, biosideja tai pintakäsittelyaineita. Haitallisia aineita pääsee jätevedenpuhdistamoille lisäksi ravinnon epäpuhtauksien kautta. Ravinnossa voi olla pakkaustuotteista irronneita yhdisteitä kuten ftalaatteja, torjunta-ainejäämiä sekä ubikvitäärisiä eli kaikkialla läsnä olevia yhdisteitä. Ubikvitääriset yhdisteet kulkeutuvat päästölähteiltään laajoille alueille pysyvyytensä vuoksi. Näitä yhdisteitä ovat esimerkiksi dioksiinit, tributyyliini ja elohopea. (Vieno 2014, 15–17.)



Kuva 2 Haitallisten aineiden kulkeutumisreittejä ja päästölähteitä jätevedenpuhdistamoille. (Lähde: Vieno 2014, 15) Kuvan käyttöön on saatu lupa.

Jätevedenpuhdistusprosessissa haitalliset aineet voivat haihtua, hajota, muuntua kemiallisesti tai biologisesti, sitoutua lietteeseen tai päätyä ympäristöön käsitellyn jäteveden mukana. Haihtumista voi tapahtua erityisesti puhdistusprosessin esi-ilmastuksessa sekä ilmastetuissa aktiivilietealtaissa. Haihtumisen on kuitenkin arvioitu olevan vähäistä. (Vieno 2014, 37–38.) Ilman voimakkaasti hapettavia olosuhteita haitallisten aineiden suora kemiallinen muuntuminen on usein vähäistä. Aktiivilietteen biologinen toiminta kuitenkin välillisesti aiheuttaa aineiden hajoamista ja muuntumista, joskin aineet voivat muuttua olosuhteiden muuttuessa takaisin lähtöaineikseen. Biologista hajoamista on mahdollista tehostaa pidentämällä biologisen vaiheen viipymää tai lisäämällä aktiivisen biomassan määrää. (Vieno 2014, 40.)

Aina biologinen hajoaminen ei johda myrkyllisyyden vähentymiseen. Haitallista ainetta voi syntyä muiden aineiden hajoamisen tuotteena tai aine saattaa hajotessaan muuttua lähtöainetta myrkyllisemmäksi yhdisteeksi. Esimerkki tällaisesta aineesta on polymeerien valmistuksessa ja tekstiilien pintakäsittelyaineena käytetyt nonyylifenolin ja oktyylifenolin etoksilaatit. Etoksilaatit vapauttavat biologisessa käsittelyssä nonyyli- ja oktyylifenoleita, jotka ovat etoksilaatteja myrkyllisempiä ja rasvaliukoisempia. (Vieno 2014, 42.)



### 3.1 Jätevedenpuhdistamoita ja puhdistamolietteitä koskeva lainsäädäntö

Suomessa jätevedenpuhdistamoiden toimintaa ohjaavat ympäristöluvut. Ympäristöluvissa on määritelty puhdistusvaatimukset sekä muita puhdistamon toimintaan, sijaintiin tai käsiteltyjen jätevesien purkuun liittyviä vaatimuksia. Jätevedenpuhdistamot, joiden asukasvastineluku on vähintään sata, ovat ympäristönsuojelulain (527/2014) mukaan ympäristölupavelvollisia. Ympäristönsuojeluasetus (713/2014) määrää ympäristölupahakemuksen sisällöstä. (Laitinen ym. 2014, 20.)

Turun seudun puhdistamo Oy:n ympäristöluvassa (167/2014/2) määrätyt jäteveden puhdistusvaatimukset ovat poistoteholtaan 95 % BOD<sub>7</sub> ATU -pitoisuudesta, 90 % COD<sub>Cr</sub> -pitoisuudesta, 95 % kiintoaineesta, 95 % kokonaisfosforista ja 75 % kokonaistypestä. Ympäristölupiin ei yleensä sisälly poistovaatimuksia raskasmetallien tai haitallisten yhdisteiden osalta. Raskasmetallipäästöjen ja haitallisten yhdisteiden raportointivelvollisuus koskee yli 100 000 asukasvastineluvun yhdyskuntajätevedenpuhdistamoja (Laitinen ym. 2014, 20). Haitallisten aineiden seuranta ja päästöjen ilmoittaminen perustuu Euroopan komission IPPC-direktiivin nojalla annettuun päätökseen. Päästöt kirjataan Euroopan päästörekisteriin (E-PRTR European Pollutant Release and Transfer Register), minkä tavoitteena on edesauttaa ympäristönsuojelun ja kansainvälisten sopimusten tavoitteisiin pääsemistä. (Ympäristöhallinnon verkkosivusto.) Taulukossa 4 on Turun seudun puhdistamo Oy:n tulevan sekä lähtevän veden E-PRTR -listattavien yhdisteiden pitoisuudet vuosilta 2014–2016.

Suomessa puhdistamolietteen käyttöä maataloudessa ohjataan lannoitevalmistelailalla (539/2006) sekä maa- ja metsätalousministeriön asetuksilla. Puhdistamolietteilte tai niistä valmistetuille lannoitevalmisteille ei ole toistaiseksi raja-arvoja haitallisten tai pysyvien orgaanisten yhdisteiden osalta. (Laitinen ym. 2014, 5.) Puhdistamolietteestä valmistetut lannoitetuotteet eivät saa sisältää salmonellaa, vakavien kasvitautien aiheuttajia, eivätkä roskaa yli 0,5% tuorepainosta. Itäneitä rikkakasvin siemeniä saa tuotteessa olla enintään 5 kpl/l. (Suomen vesilaitosyhdistys ry 2013, 17.) Puhdistamolietettä sisältävien lannoitteiden raja-arvot on esitetty taulukossa 3. PAH-

yhdisteille on ehdotettu raja-arvoa 6 mg/kg kuiva-ainepitoisuudesta mitattuna (Vieno 2015, 9). Jätelaki (646/2011) sekä valtioneuvoston asetus (179/2012) määräävät lietteen laadun määrittämisestä sekä raportoinnista. Lietteeseen osalta on toimitettava vähintään tiedot tuotetun lietteen määrästä, raskasmetalli-, kokonaistyppi- ja kokonaisfosforipitoisuuksista, tiedot esikäsittelystä patogeenien ja kasvintuhoojien vähentämiseksi sekä loppukäsitellyn lietteen määrä ja hyödyntämistapa. (Laitinen ym. 2014, 4.) Taulukossa 4 on listattuna Turun seudun puhdistamo Oy:n jätevesilietteen keskimääräiset raskasmetallipitoisuudet vuosilta 2014–2016.

Puhdistamolietteestä valmistettuja maanparannusaineita saa käyttää ainoastaan mailla, joilla viljellään energiakasveja, sokerijuurikasta, viljoja, öljykasveja tai kasveja, joita ei käytetä ihmisten tai eläinten ravintona. Viisi vuotta lietevalmisteen käytön jälkeen on sallittua viljellä pellolla juureksia, juuri- ja yrttimausteita sekä vihanneksia. Pelloille levitettävän lietteen annostelu määräytyy lietteen sisältämien aineiden perusteella. Levitysmäärät määritetään aina tapauskohtaisesti. (Laitinen ym. 2014, 5.) Osa EU:n jäsenmaista, kuten Tanska, Ruotsi, Itävalta, Saksa ja Belgia, on asettanut puhdistamolietteilte kansallisia raja-arvoja. Näissä maissa lietteen poltto sekä muut hyödyntämistavat ovat yleisempiä kun taas Suomessa lietettä käytetään pääasiassa maataloudessa ja viherrakentamisessa. (Kasurinen ym. 2014, 10)

Taulukko 3 Puhdistamolietettä sisältävän lannoitevalmisteen enimmäispitoisuudet.  
(Lähde: Suomen vesilaitosyhdistys Oy, 2013, 16–17.)

Aine	Enimmäispitoisuus
<b>Arseeni</b>	25 (mg/kg kuiva-ainetta)
<b>Kadmium</b>	1,5 (mg/kg kuiva-ainetta)
<b>Kromi</b>	300 (mg/kg kuiva-ainetta)
<b>Kupari</b>	600 (mg/kg kuiva-ainetta)
<b>Elohopea</b>	1,0 (mg/kg kuiva-ainetta)
<b>Nikkeli</b>	100 (mg/kg kuiva-ainetta)
<b>Lyijy</b>	100 (mg/kg kuiva-ainetta)
<b>Sinkki</b>	1 500 (mg/kg kuiva-ainetta)
<b>Escherichia coli</b>	1 000 (pmy/g)

Taulukko 4 Turun seudun puhdistamo Oy:n E-PRTR yhdisteiden keskimääräiset pitoisuudet. (Lähde: Leino, 2014, 14; Leino, 2015, 14; Leino, 2016, liite 5)

Turun seudun puhdistamo Oy:n E-PRTR – mitattavien yhdisteiden pitoisuudet 2014–2016 (µg/l)						
	Tuleva 2014	Lähtevä 2014	Tuleva 2015	Lähtevä 2015	Tuleva 2016	Lähtevä 2016
<b>Dikloorimetaani (DCM)</b>	0,85	<0,3	6,6	<0,3	0,19	0
<b>Halogenoidut orgaaniset yhdisteet (AOX)</b>	100	63	180	130	182	82
<b>Kloroformi</b>	2	<0,5	2,8	<0,5	2,6	0,29
<b>Nonyylifenolit ja nonyylifenolien etoksylaatit (NP &amp; NP<sub>x</sub>EO)</b>	1,4	<0,1	4,335	<0,1	0,73	0,043
<b>Dietyyliheksyyliftalaatti (DEHP)</b>	24	<0,05	17	0,05	11	Ei tod.
<b>Fenolit (kokonaishiilenä)</b>	46,2	23,1	300	<38,5	218	0,051
<b>Polysykliset aromaattiset hiilivedyt (PAHyhdisteet)</b>	0,093	<0,01	0,01	<0,01	0,58	0,015
<b>Kloridit (kokonaiskloorina)</b>	83000	92000	74000	78000	73000	77000
<b>Fluoridit (kokonaisfluorina)</b>	400	300	400	300	2,1	2,6
<b>Oktyylifenolit ja oktyylifenolien etoksylaatit (OP &amp; OP<sub>x</sub>EO)</b>	0,823	<0,01	0,791	<0,01	0,036	0

Taulukko 5 Turun seudun puhdistamo Oy:n kuivatun, käsittelemättömän lietteen keskimääräinen laatu. (Lähde: Leino, 2014, 58; Leino, 2015, 57; Leino, 2016,53)

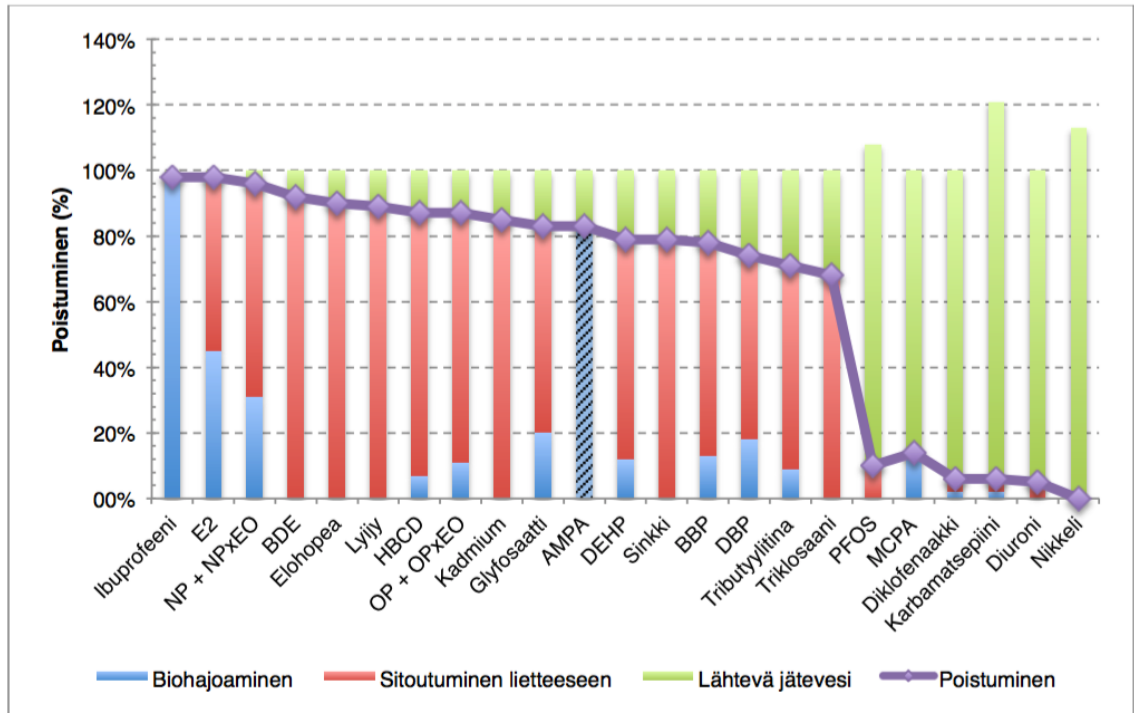
Turun seudun puhdistamo Oy:n kuivatun lietteen laatu			
(mg/kg ka)			
	2014	2015	2016
Elohopea (Hg)	0,26	0,34	0,33
Kadmium (Cd)	0,45	0,45	0,48
Kromi (Cr)	26	30	19
Kupari (Cu)	120	128	120
Nikkeli (Ni)	21	20	18
Lyijy (Pb)	11	9,9	8,3
Sinkki (Zn)	310	340	330
Arseeni (As)	8,3	7,8	6,7
Boori	6,0	8,8	Tieto puuttuu
pH	6,7	6,4	6,4

### 3.2 Haitallisia yhdisteitä koskevat säädökset

EU:n alueella vesipuitedirektiivi (2000/60/EC), prioriteettiainedirektiivi (2013/39/EU) sekä direktiivi ympäristölaatonormeista vesipolitiikan alalta (2008/105/EC) sekä Suomessa asetus vesiympäristölle vaarallisista ja haitallisista aineista (1022/2006) pyrkivät vähentämään ja estämään haitallisten aineiden pääsyä vesiympäristöön (Vieno 2015). Prioriteettiainedirektiiviin on listattu aineet, jotka voivat aiheuttaa vaaraa tai ympäristön pilaantumista. Prioriteettilistan aineiden päästöt ja huuhtoumat tulisi lopettaa vuoteen 2021 mennessä. Kansainvälisiin haitallisia aineita koskeviin sopimuksiin kuuluvat vuoden 2004 Tukholman sopimus sekä vuoden 2003 Euroopan talouskomission UNECE:n POP-pöytäkirja. Molemmat sopimukset pyrkivät rajoittamaan POP-yhdisteiden (Persistent Organic Pollutants) käyttöä. POP-yhdisteet ovat kaukokulkeutuvia, eliöihin kertyviä, ravintoketjussa rikastuvia, myrkyllisiä ja pysyviä yhdisteitä. (Kasurinen ym. 2014, 12.)

### 3.3 Haitallisten aineiden sitoutuminen puhdistamolietteeseen

Suomen yhdyskuntajätevedenpuhdistamoilla syntyy lietettä kuiva-aineeksi muutettuna vuositasolla 150 000–160 000 tonnia (Vieno 2015, 11). Vuonna 2014 toteutetussa Haitalliset aineet jätevedenpuhdistamoilla -hankkeessa selvitettiin jätevesien sisältämiä vesiympäristölle haitallisten ja vaarallisten aineiden pitoisuuksia (Vieno 2014, 6). Raportin kuvaajassa (kuva 3) on esitetty hankkeessa tutkittujen aineiden poistumisreitit jätevedenpuhdistusprosessissa. Poistumisreitit on laskettu pitoisuusmittauksien pohjalta mallintamalla sekä kirjallisuuden perusteella arvioimalla (Vieno 2014, 193). Kuvaajasta nähdään, että vahvasti lietteeseen sitoutuvia yhdisteitä ovat 17B-estradioli (E2), nonyylifenolit ja nonyylifenolien etoksilaatit (NP+NPxEO), bromatut difenyylietterit (BDE), elohopea (Hg), lyijy (Pb), heksabromosyklododekaani (HBCD), oktyylifenolit ja oktyylifenolien etoksilaatit (OP+OPxEO), kadmium (Cd), glyfosaatti, bis-2-etyyliheksyyliiftalaatti (DEHP), sinkki (Zn), butyylibentsyyliiftalaatti (BBP), dibutyyliftalaatti (DBP), tributyyliitina (TBT) sekä triklosaani. (Vieno 2014, 193.) Näiden yhdisteiden käyttökohteet ja puhdistamolietteistä mitatut pitoisuudet on esitetty taulukossa 6.



Kuva 3 Haitallisten aineiden käyttäytyminen jätevedenpuhdistusprosessissa. (Lähde: Vieno 2014, 193)

Taulukko 6 Käsittelemättömän ja mädätetyn lietteen keskimääräisiä pitoisuuksia Suomesta. (Lähde: Vieno 2015, 19–58)

Aine	Käyttökohteita	Pitoisuudet käsittelemättömässä lietteessä (ka)	Pitoisuudet mädätetyssä lietteessä (ka)
<b>PAH16 –yhdisteet (summan keskiarvona)</b>	Syntyvät epätäydellisessä palamisessa	2,99 mg/kg	0,95 mg/kg
<b>Nonyylifenolit ja niiden etoksilaatit (NP+NPxEO) (yhdisteiden summana)</b>	Tekstiilien pintakäsittely, pesuaineet, kemianteollisuus	4.51 mg/kg	9.21 mg/kg
<b>Oktyylifenolit ja niiden etoksilaatit (OP+OPxEO) (yhdisteiden summana)</b>	Tekstiilien pintakäsittely, pesuaineet, kemianteollisuus	1.3 mg/kg	1.28 mg/kg
<b>Perfluoratut yhdisteet (Yhdisteiden summana)*</b>	Pintakäsittely-aineina	20.5 µg/kg	22.8 µg/kg
<b>Bisfenoli-A</b>	Polykarbonaatin ja hartsien valmistuksessa, lämpöherkän paperinpinnoitteena	1,86 mg/kg	0,96 mg/kg
<b>Heksabromosyklododekaani (HBCD)*</b>	Palonesto-aineena	42 µg/kg	19 µg/kg
<b>Di-2-etyyliheksyyliiftalaatti (DEHP)</b>	Muovi- ja kumituotteet, maalit, lakat, kosmetiikka	16,27 mg/kg	13,25 mg/kg
<b>Triklosaani</b>	Pesuaineet, kosmetiikka	0,85 mg/kg	1,58 mg/kg

\*Summaa laskettaessa määrittämissä rajat arvot huomioitiin nollana.



Suomessa noin 48% puhdistamolietteestä mädätetään. Mädätys voi tapahtua mesofiilisesti 31–34 °C:n lämpötilassa tai termofiilisesti 50–55 °C:n lämpötilassa. Termofiilinen mädätysprosessi on nopeampi ja tehokkaampi taudinaiheuttajien tuhoamiseen. Vaikeasti hajoavien yhdisteiden tai yhdisteiden, jotka vaativat aerobisia olosuhteita hajotakseen, pitoisuudet saattavat nousta mädätyksessä kun orgaanisen aineen määrä vähenee. Mädätetty liete tulee jatkokäsitellä ennen hyötykäyttöä tai loppusijoitusta. (Laitinen ym. 2014, 28.)

Taulukko 7 Lääkejäämien pitoisuuksia käsittelemättömässä ja mädätetyssä lietteessä. (Lähde: Vieno 2015, 65 & 77).

Aine	Käyttökohteet	Pitoisuudet käsittelemättömässä lietteessä	Pitoisuudet mädätetyssä lietteessä
<b>Siprofloksasiini</b>	Antibiootti	2,48	2,75
<b>Tetrasykliini</b>	Antibiootti	2,14	1,73
<b>Ibuprofeeni</b>	Tulehduskipulääke	0,382	< 0,1
<b>Diklofenaakki</b>	Tulehduskipulääke	0,168	0,088
<b>Sitalopraami</b>	Masennuslääke	0,190	0,111
<b>Metopropoli</b>	Sydän- ja verisuonitautilääke	0,069	0,103
<b>Kofeiini</b>	Muu lääke	1,46	0,084
<b>Karbamatsepiini</b>	Epilepsialääke	0,108	0,108
<b>17a-etinyyliestradioli (EE2)</b>	Hormoni	< 0,1	< 0,05
<b>17b-estradioli (E2)</b>	Hormoni	< 0,1	<0,05
<b>Estroni (E1)</b>	Hormoni	< 0,1	0,121
<b>Progesteroni</b>	Hormoni	0,064	0,356
<b>Testosteroni</b>	Hormoni	0,010	< 0,005

## 4 HAPETUSMENETELMÄT

Tässä luvussa tarkastellaan yleisimpiä hapetusmenetelmiä, joiden avulla jätevesissä esiintyviä haitallisia yhdisteitä on mahdollista poistaa. Kehittyneet hapetusmenetelmät (myöhemmin nimellä AOP-prosessit, englanniksi Advanced oxidation processes) perustuvat hydroksyyli- tai sulfaattiradikaalien tuottamiseen eri tavoilla ja ne tarjoavat perinteisiä puhdistusprosesseja tehokkaamman tavan poistaa vaikeasti hajoavia yhdisteitä (Deng & Zhao 2015, 167). AOP-prosessit esiteltiin ensimmäisen kerran 1980-luvulla juomaveden käsittelytekniikkana. Myöhemmin AOP-prosesseja alettiin käyttää laajasti erilaisten jätevesien käsittelyyn, sillä niiden avulla on mahdollista hajottaa vaikeasti hajoavia orgaanisia yhdisteitä sekä poistaa epäorgaanisia haitta-aineita (Deng & Zhao 2015, 167). Esimerkiksi monet kemianteollisuuden tuottamat orgaaniset yhdisteet ovat myrkyllisiä tai ne eivät hajoa biologisessa puhdistusprosessissa (Oller ym. 2010, 4142).

Hydroksyyli- ja sulfaattiradikaaleilla on korkea hapetuspotentiaali ja niiden avulla voidaan hajottaa vaikeasti hajoavia orgaanisia yhdisteitä (Oller ym. 2010, 4142). Hydroksyyli- ja sulfaattiradikaalit eivät reagoi selektiivisesti, vaan ne hapettavat kaikkia orgaanisia yhdisteitä (Suomen Vesilaitosyhdistys ry 2016, 25). Kemiallisella hapettamisella pyritään muuttamaan haitalliset aineet hiilidioksidiksi, vedeksi ja epäorgaanisiksi yhdisteiksi tai vähintään lähtöaineitaan vähemmän myrkyllisiksi yhdisteiksi. AOP-prosesseja voidaan hyödyntää hajottamaan jäteveden myrkyllisiä yhdisteitä joko ennen tai jälkeen biologisen prosessin. (Andreozzi ym. 1999, 51–52.) AOP-prosesseja käytetään pääasiassa teollisuusjätevesien käsittelyssä. Näistä yleisimmin käytettyjä menetelmiä ovat UV-säteilyn ja vetyperoksidin yhdistelmä tai Fenton-prosessi (Suomen Vesilaitosyhdistys ry 2016, 25).

Oller ym. toteavat tutkimuksessaan, että kemiallisen hapetuksen hyödyntäminen jäteveden esikäsittelyssä on kiinnostava vaihtoehto. Silloin vaikeasti hajoavia yhdisteitä saataisiin biohajoavampaan muotoon ja ne voitaisiin jatkokäsitellä perinteisellä biologisella puhdistusprosessilla. (Oller ym. 2010, 4142.) Vaikeasti hajoavien yhdisteiden täysi hajottaminen ainoastaan hapettamisella hyödyntämällä on kallista, sillä se vaatii pitkää käsittelyaikaa sekä kuluttaa energiaa ja kemiallisia reagensseja.

Kemiallisessa esikäsitelyssä tulisi pyrkiä optimaaliseen hapetusasteeseen, jotta energiaa ja kemikaaleja ei kulutettaisi turhaan. Toisaalta hapetusajan ollessa liian lyhyt, hajoamistuotteet saattavat olla rakenteeltaan vielä hyvin lähellä vaikeasti hajoavia lähtöaineitaan. (Oller ym. 2010, 4142.)

#### 4.1 Otsonointi

Otsoni ( $O_3$ ) koostuu kolmesta happiatomista. Se on epästabiili kaasu, jota syntyy luonnossa salamoinnin ja auringon ultraviolettisäteilyn vaikutuksesta. (Nieminen 2011, 33.) Otsoni toimii vahvana hapettimena ja desinfiointiaineena. Otsoni reagoi vedessä kahdella tavalla. Otsonin suorassa reaktiossa otsoni hapettaa vedessä selektiivisesti orgaanisten ja epäorgaanisten yhdisteiden sidoksia. Toinen reaktiotapa on epäsuora hapetusreaktio, jolloin otsoni hajoaa ensin hydroksyyliiradikaaleiksi. Otsoni sekä hydroksyyliiradikaalit ovat kaksi vahvinta kemiallista hapetinta. (Gottschalk ym. 2009, 13.) Otsonoinnin hapetusreaktio tapahtuu yleisemmin suoran reaktion kautta happamissa olosuhteissa, kun pH-arvo on alle neljä ja hydroksyyliiradikaalien kautta pH-arvon ollessa yli kymmenen. Jos pH-arvo on noin seitsemän, molemmat reaktiotavat voivat olla merkityksellisessä roolissa. (Gottschalk ym. 2009, 20.)

Otsonin suora reaktio tapahtuu selektiivisesti alhaisilla reaktionopeusvakioilla. Usein reaktionopeudet ovat luokkaa  $k_D = 1.0-10^6$  M/s. Otsonimolekyylit reagoivat dipolaarisen rakenteensa vuoksi tyydyttymättömien sidosten kanssa hajottaen niitä. (Gottschalk ym. 2009, 17.) Otsonin epäsuorassa reaktiossa otsoni hajoaa ensin katalyytin, kuten vetyperoksidin, avulla hydroksyyliiradikaaleiksi ( $OH^-$ ). Hydroksyyliiradikaaleilla on pariton elektroni, ne ovat epäselektiivisiä ja niiden reaktionopeudet ovat luokkaa  $k = 10^8-10^{10}$  M/s. Hydroksyyliiradikaalit hankkivat puuttuvan elektronin siirtämällä vetyelektrodin hapetettavalta kohdeaineelta ja muuttuen siten vesimolekyyliksi ( $H_2O$ ). Radikaalireaktio on monimutkainen ja siihen vaikuttavat useat yhdisteet. (Gottschalk ym. 2009, 14–15.)

Otsonia voidaan valmistaa generaattoreilla, jolloin kaksiatominen happi ( $O_2$ ) muutetaan otsoniksi sähköpurkausten tai UV-säteilyn avulla. Otsonin niukkaa veteen liukenemista voidaan tehostaa sekoituksella ja lisäämällä aineiden välistä rajapintaa eli ajamalla otsonikaasua mahdollisimman pieninä kuplina veteen. (Nieminen 2011, 33.) Koska

otsonilla on melko alhainen reaktionopeusvakio, suora hapetusreaktio useimmiten mineralisoi vain osan yhdisteistä. Tämän takia otsonia voidaan yhdistellä toisen hapettimen kanssa, jolloin hapetuspotentiaali kasvaa. Käytettyjä yhdistelmiä ovat esimerkiksi otsoni ja vetyperoksidi tai otsoni ja UV-säteily. (Gottschalk ym. 2009, 269.)

Gottschalk ym. (2009, 271) toteavat otsonin olevan tehokkaampi hapetusmenetelmä yhdistettynä hydroksyyliiradikaaleja tuottavaan prosessiin. Pelkän otsonin käyttö ilman hydroksyyliiradikaaleja tuottavaa yhdistelmää ei ole välttämättä yhtä tehokas hapetusmenetelmä. Menetelmien tehokkuus, kustannukset ja mahdolliset muut vaikutukset tulee kuitenkin selvittää tapauskohtaisesti. Juomaveden käsittelymenetelmien vertailussa otsonin ja vetyperoksidin yhdistelmän on todettu olevan menetelmistä tehokkain ja edullisin.

Reaktionopeusvakioiden avulla voidaan ennustaa yhdisteiden käyttäytymistä otsonointiprosessissa (Vieno 2007, 51). Yleisesti ottaen otsoni reagoi sitä nopeammin yhdisteen kanssa, mitä korkeampi elektronitiheys yhdisteellä on (Gottschalk ym. 2009, 17). Otsonoinnin tehoon vaikuttavat myös veden orgaanisen aineen ja kiintoaineen pitoisuus, nitriittipitoisuus sekä otsonin annostuksen määrä. Otsonoinnin reaktionopeuteen ja otsonin ja hydroksyyliiradikaalien tasapainoon vaikuttavat lämpötila, alkaliteetti ja pH. Otsoni reagoi nopeasti nitriitin kanssa. Mikäli jätevedessä on paljon orgaanista ainetta, otsonia kuluu sen hapettamiseen. (Suomen vesilaitosyhdistys ry 2016, 22.) Hydroksyyliiradikaalien liian korkea tuotanto saattaa prosessissa johtaa alhaiseen reaktionopeuteen, sillä radikaalit yhtyvät uudelleen lähtöaineikseen eivätkä tällöin toimi hapettimina. Vedessä olevat epäorgaaniset ja orgaaniset yhdisteet saattavat lisäksi joko kiihdyttää tai hidastaa reaktioita. (Gottschalk ym. 2009, 23.) Otsonoinnin energiantarpeen on arvioitu olevan 0,03–0,1 kWh/m<sup>3</sup> välillä riippuen veden orgaanisen aineen pitoisuudesta (Suomen Vesilaitosyhdistys ry 2016, 22). Otsonin ja yhdisteen välinen tehokas vaikutusaika on yleensä 10–15 minuuttia (Nieminen 2011, 34).

Otsonin käyttö vedenkäsittelyssä on lisääntynyt viime vuosien aikana. Vuonna 1992 Yhdysvalloissa oli käytössä 60 suuremman mittaluokan laitosta, jotka hyödyntävät otsonia vedenkäsittelyssä. Vuonna 2007 määrä oli noussut yli 300 laitokseen. Esimerkiksi automaation, optimoitujen sekoitusolosuhteiden sekä optimoitujen

otsoninsiirtomenetelmien ansiosta prosessin toimintavarmuus on parantunut. Myös kustannustehokkuus on noussut teknologian kehittymisen myötä. Tuotannolliset kustannukset yhtä kilogrammaa otsonia kohden ovat yleisesti ottaen noin 1.5–2.0€ välillä. Jäteveden otsonoinnin kustannukset riippuvat kuitenkin paljon veden laadusta. Teollisuuden jätevesien otsonoinnin kustannukset voivat vaihdella esimerkiksi paperiteollisuuden kahdestakymmenestä sentistä kuutiolta kaatopaikkojen suotovesien kohdalla neljän euron kuutiahintaan. (Gottschalk ym. 2009, 56–57.)

## 4.2 Muut yleisimmät hapetusmenetelmät

### Fenton-prosessi

Fenton-prosessissa vetyperoksidi ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) reagoi kahdenarvoisen raudan ( $\text{Fe}^{2+}$ ) kanssa synnyttäen hydroksyyliiradikaaleja (Deng & Zhao 2015, 168–169). Hydroksyyliiradikaalien tuottaminen Fenton-prosessin avulla on yksinkertaista, eikä sitä varten tarvita erityisiä laitteistoja. Rauta on katalyyttinä edullinen ja myrkytön. Fenton-prosessin avulla jätevedestä voidaan poistaa esimerkiksi fenoleita ja torjunta-aineita. Prosessia voidaan tehostaa UV-VIS-valolla ja ferrioksalaatilla. Fenton-prosessista ei ole monia teollisen mittakaavan toteutuksia, koska prosessi vaatii tarkan pH:n kontrollin ja saattaa lisätä lietteen muodostumista, jolloin lietteen hävityskustannukset voivat nousta. (Andreozzi ym. 1999, 53–54.) Fischbacher ym. (2017) toteavat tutkimuksessaan, että Fenton-prosessissa hydroksyyliiradikaalien tuotanto vähentyy merkittävästi jos pH-arvo on alle 2.7 tai yli 3.5. Perinteisen Fenton-prosessin ainoa tehokas käyttökohteet ovat happamat teollisuusjätevedet, jolloin pH:n säätöä ei tarvita. Jos prosessissa on mukana muita siirtymämetalleja, kuten kuparia tai kolmiarvoista rautaa, sitä kutsutaan fentonin kaltaiseksi prosessiksi. Fentoniin perustuvia prosesseja on lukuisia. Fenton-prosessi on monitahoinen, eikä reaktioiden sarjoja täysin tunneta. (Fischbacher ym. 2017, 738–739.)

### Ultraviolettisäteily

Hydroksyyliiradikaaleja voidaan tuottaa fotonien avulla katalyytin tai hapettimen läsnäollessa. Yleisimmin käytetty katalyytti on titaanioksidi ( $\text{TiO}_2$ ). Ultraviolettisäteily tehostaa vetyperoksidin tai otsonin käytön yhteydessä hydroksyyliiradikaalien syntyä. Ultraviolettisäteily esimerkiksi hajottaa vetyperoksidimolekyylin kahdeksi hydroksyyliiradikaaliksi. (Deng & Zhao 2015, 168) Fotokemialliset reaktiot vaativat usein pitkän altistumisajan suurienergisisille fotoneille (Pylkkönen 2013, 13).

Myös vetyperoksidin ja UV-säteilyn yhdistelmällä pystytään tuottamaan hydroksyyliiradikaaleja. Vetyperoksidi on kustannuksiltaan edullisempaa kuin otsonin tuottaminen. Menetelmä on yksinkertaisempi ja vaatii vähemmän turvatoimia kuin otsoni, joka on aineena myrkyllisempää. Käytännössä vetyperoksidi kuitenkin absorboi UV-

valoa huonosti ja hydroksyyliiradikaalien tuotanto on heikkoa. Menetelmässä tarvittaisiin joko pidempää käsittelyaikaa tai tavanomaista suurempaa vetyperoksidin annosmäärää. (Gottschalk ym. 2009, 271–272.)

### **Sähkökemiallinen hapetus**

Voimakkaan sähkövirran avulla voidaan tuottaa otsonia ja hydroksyyliiradikaaleja. Sähkövirtaa hyödyntäviä menetelmiä ovat esimerkiksi Pulsed Corona Discharge (PCD) sekä Dielectric Barrier Discharge (DBD). Sähkökemiallisen hapettumisen on todettu poistavan tehokkaasti torjunta-ainejäämiä. (Suomen vesilaitosyhdistys ry 2016, 25.) Sähkökemiallisessa hapetuksessa sähkövirta ajetaan normaalisti varauksettomaan kaasuun, kiinteään aineeseen tai nesteeseen. Sähköpurkaukseen liittyy yleensä plasman eli sähköisesti neutraalin ionisoidun kaasun muodostuminen. Tunnetuin plasman muoto on salamointi, jolloin syntyy termistä plasmaa. Lyhytkestoilla sähköpurkauksilla saadaan tuotettua ei-termistä plasmaa (NTP). Sähkövirran syöttöteho pidetään pienenä, jotta lämpötila reaktorissa ei nouse liian korkeaksi. Korkean jännitteen avulla synnytettyä sähkövirralla voidaan poistaa vedestä haitallisia aineita ja desinfioida vettä. Vedessä korkeajännitteinen virta indusoi ei-termistä plasmareaktiota (NTP) ja tuottaa otsonia sekä hydroksyyliiradikaaleja. PDB- ja PCD-prosessit ovat yleisimmät jätevedenpuhdistuksessa hyödynnetyt kylmän plasman tuotantoon perustuvat menetelmät. (Panorel 2013, 23–24.) PCD-prosessi tuottaa 100–400 nanosekunnin pituisia korkeajännitepurkauksia. Maksimijännitetasot ovat usein 20–30 kilovoltin luokkaa. (Lappeenrannan teknillisen yliopiston verkkosivusto.)

### **Sulfaattiradikaaleihin perustuvat prosessit**

Sulfaattiradikaaleja voidaan tuottaa persulfaatista ( $S_2O_8^{2-}$ ) tai peroksimonosulfaatista ( $O_5S^{-2}$ ) lämmön, ultravioletti säteilyn, ultraäänen, siirtymämetallien, nostetun pH-arvon tai kemikaalien avulla (Deng & Zhao 2015, 169–170; Oh ym. 2016, 170). Sulfaattiradikaali on vahva hapetin ja hyvin reaktiivinen yhdiste. Lämmöllä tai UV-säteilyllä aktivoidut reaktiot tuottavat sulfaattiradikaaleja tehokkaammin kuin siirtymämetalleilla aktivoidut reaktiot. Sulfaattiradikaalien reaktioista voi myös syntyä hydroksyyliiradikaaleja. (Deng & Zhao 2015, 169–170.) Siirtymämetallien käyttö sulfaattiradikaalien tuottamisessa on

edullisempaa energiaa vaativiin menetelmiin nähden. Sulfaattiradikaaleja voidaan tuottaa siirtymämetalleilla pH-arvoissa 2–9, mutta tutkimukset rajoittuvat pienen mittakaavan kokeisiin ja katalyyttinä käytetty siirtymämetalli pitäisi poistaa jätevedestä esimerkiksi sedimentoimalla. (Oh ym. 2016, 170, 197–198.)

## **Ultraääni**

Ultraäänen käyttö AOP-prosessina perustuu äänen aiheuttamaan kavitaatioon vedessä. Kavitaatio aiheuttaa vedessä mikrokuplia, jotka hajotessaan tuottavat lämpöä. Kavitaatio aiheuttaa vedessä reaktioita, joiden johdosta syntyy reaktiivisia vetyatomeita ja hydroksyyliiradikaaleja. (Babu ym. 2016, 2.) Mikrokuplien hajotessa syntyy paikallisesti korkea lämpötila ja paine, jolloin mikrokuplien sisällä tai pinnassa kaasumuodossa olevat vesimolekyylit pilkkoutuvat ja muodostavat hydroksyyliiradikaaleja. Ultraäänitekniikoissa käytetään taajuuksia 16 kHz ja 100 MHz. (Deng & Zhao, 2015, 169; Babu ym. 2016, 2.) Ultraääntä voidaan käyttää joko pelkästään tai yhdistetysti otsonin, vetyperoksidin tai UV-valon kanssa (Babu ym. 2016, 3). Ultraääneen perustuvat hapetusmenetelmät ovat tehokkaita, toiminnaltaan yksinkertaisia ja sovellettavissa suuren mittakaavan teollisuusjätevesien käsittelyyn (Babu ym. 2016, 1).

## **Elektronisäteet ja gammasäteet**

Korkeaenergisisillä elektroni- tai gammasäteillä voidaan tehokkaasti hajottaa vesien haitallisia aineita. Tehokkailla elektronikatalysaattoreilla voidaan säteilyttää jätevesiä, jolloin vesimolekyylejä pilkkoutuu lähtöaineikseen kuten vedyksi, vetyperoksidiksi ja hydroksyyliiradikaaleiksi. Elektroni- ja gammasäteilytyksen on todettu voivan hajottaa monia orgaanisia yhdisteitä kuten PCB:tä. (Rashed ym. 2005, 118.)

## **Otsoni ja vetyperoksidi**

Vetyperoksidi saa alulle otsonin hajoamisen, jonka seurauksena syntyy hydroksyyliiradikaaleja. Yhdistelmän etuna saadaan poistettua orgaanisia yhdisteitä, jotka muutoin eivät juurikaan reagoi otsonin kanssa. Mikäli yhdisteet reagoivat helposti



pelkän otsonin kanssa, ei vetyperoksidin lisäämisestä saada hyötyä prosessiin. Laitosten, jotka jo käyttävät otsonia on helppo tarvittaessa tehostaa käsittelyä lisäämällä prosessiin vetyperoksidia. Otsonin ja vetyperoksidin yhdistelmän etuna otsonin ja UV-valon yhdistelmään on, ettei prosessi vaadi juurikaan huoltoa kuten UV-lamppujen vaihtoa tai pesuja. Myös energian kulutus on yleensä pienempi. (Gottschalk ym. 2009, 269–272.)

### **Otsoni ja UV-säteily**

UV-säteilyn ja otsonin yhdistäminen saa otsonissa aikaan vahvan fotolyysin synnyttäen tehokkaasti hydroksyyliiradikaaleja. Yhdisteitä voi hajota myös suoran fotolyysin kautta. UV-säteilyn ja vetyperoksidin yhdistelmään verrattuna UV-säteilyn ja otsonin yhdistelmä on tehokkaampi, sillä otsoni hajoaa vetyperoksidia nopeammin. Tehokkaan tuloksen kannalta otsonin tulee olla ehtinyt liueta veteen ennen UV-säteilyn hyödyntämistä. Yhdistelmän haittapuolena on suuri energiantarve, mikä tekee menetelmästä hintavan. (Gottschalk ym. 2009, 270–271.)

## 5 KATSAUS MUUALLA TEHTYIHIN KOEAJOIHIN JA LABORATORIOKOEISIIN

Suurin osa julkaistuista tutkimuksista käsittelee otsonoinnin hyödyntämistä jätevedenpuhdistusprosessin loppupäässä (Marce ym. 2015, 768). Jätevedenpuhdistamoita, joissa hyödynnetään otsonointia prosessin loppupäässä löytyy Euroopasta jo useita. Otsonointia hyödynnetään prosessin loppupäässä muun muassa Ranskan Saint Pourçainissa (Rse-egis Ltd:n verkkosivusto), Sveitsin Neugutissa (Neugutin jätevedenpuhdistamon verkkosivusto) sekä Saksassa Aachen-Soersissa (Aachen-Soersin jätevedenpuhdistamon verkkosivusto).

Mahdollisuutta hyödyntää otsonia jäteveden esikäsittelyssä on tutkittu jonkin verran, erityisesti teollisuuden jätevesien käsittelyn kannalta. Seuraavissa kappaleissa käydään lyhyesti läpi koeajoja ja kohteita, joissa otsonointia on käytetty jäteveden esikäsittelyyn. Tutkimuksista on valittu kohteita, joissa otsonointia on käytetty yhdyskuntajäteveden esikäsittelyssä. Lisäksi on valittu kaatopaikkojen suotovesiin, sairaaloiden jätevesiin sekä jätevesilietteeseen tehtyjä koeajoja.

### 5.1 Otsonointi esikäsittelyssä

Kanadan Montrealissa sijaitsee maailman kolmanneksi suurimmaksi luokiteltu jätevedenpuhdistamo. Puhdistamolla käsitellään säästä riippuen 2,5–7,6 miljoonaa kuutiota jätevettä vuorokaudessa. Jäteveden otsonointi aloitetaan vuoden 2018 aikana. Montrealin jätevedenpuhdistamolla jätevesi käsitellään esikäsittelyprosessilla, joka koostuu välppäyksestä, hiekanerotuksesta, fosforin saostuksesta ja selkeytyksestä. (Montrealin jätevedenpuhdistamon verkkosivusto). Esikäsitelty jätevesi ohjataan kahteen kaivoon, jotka ovat halkaisijaltaan kuusi metriä ja syvyydeltään 60 metriä. Otsoni ajetaan kaivoihin putkesta, jossa otsonin kuljettamiseen käytetään jäteveden sivuvirtaa. Otsonointiputket sijaitsevat kaivojen yläpäässä ja ne jatkuvat syvälle otsonointikaivoihin. Desinfiointi tapahtuu otsonipitoisen veden virratessa kaivoista maanalaiseen keräysaltaaseen, josta vesi johdetaan St. Lawrenceen jokeen. Veden matka otsonoinnin alusta jokeen päätymiseen kestää noin kaksi tuntia, mutta otsonin reaktioajaksi on

arvioitu alle 15 minuuttia. Optimaaliseksi otsonin annosmääräksi on testien pohjalta arvioitu 16.5 mg O<sub>3</sub>/l. (henkilökohtainen tiedonanto Luciano Paoloni, 7.4.2017)

Yhdysvalloissa Georgiassa tutkittiin pilottiluonteisesti teollisuusjäteveden ja yhdyskuntajäteveden otsonointia. Koeajot suoritettiin kuuden litran jätevesinäytteisiin. Otsonia ajettiin veteen annosmäärillä 0,60; 4,70 ja 9,92 mg O<sub>3</sub>/min. Testiajot suoritettiin 10 litran PVC-muovista valmistetussa reaktorissa. Tutkimuksessa tehtiin kolme 24 tunnin koeajoa, joissa näytteet tutkittiin 0, 5, 10, 30, 60, 120 ja 1440 minuutin välein. Yhdyskuntajäteveden otsonoinnissa annosmäärällä 0,60 mg O<sub>3</sub>/min pH-arvo vaihteli välillä 6,9–7,9 päättyen 24 tunnin hapetuksen jälkeen tasolle 6,9. Suuremmilla annosmäärillä pH alkoi laskea puolen tunnin otsonoinnin jälkeen päättyen tasolle 2,7–2,9. Teollisuusjätevesinäytteissä pH oli noin 7,5 ja annosmäärällä 0,60 mg O<sub>3</sub>/min pH pysytteli noin tasolla 8,0. Korkeammilla annosmäärillä pH alkoi laskea rajusti reilun 100 minuutin otsonoinnin jälkeen. Suspendoituneen kiintoaineen (TSS) kokonaispoistuma oli yhdyskuntajätevesille hieman suurempi, noin 83% kun teollisuusjätevedelle noin 81% 24 tunnin otsonoinnin jälkeen.

Otsoni hajotti tehokkaammin yhdyskuntajäteveden kiintoainetta, koska teollisuusjätevesi sisälsi vaikeasti hajoavaa selluloosaa ja ligniiniä. Annosmäärillä 4,7 ja 9,92 mg O<sub>3</sub>/min otsoni hapetti suspendoitunutta kiintoainetta tehokkaasti, jolloin liukoisen COD:n pitoisuus kasvoi ensimmäisten 10–20 minuutin aikana. Annosmäärällä 0.60 mg O<sub>3</sub>/min liukoisen COD:n pitoisuus nousi hieman ensimmäisten 10 minuutin aikana ja kääntyi sitten laskuun. (Mines ym. 2009, 5545) Yhdyskuntajätevesinäytteen ensimmäisessä koeajossa otsonia kului keskimäärin 0.41 mg O<sub>3</sub>/mg poistettua COD:tä kohden ja 2.70 mg O<sub>3</sub>/mg poistettua suspendoitunutta kiintoainetta kohden. Muissa koeajoissa otsonin annosmäärä COD:n ja suspendoituneen kiintoaineen poistamiseksi nousi huomattavasti korkeammaksi. Yhdyskuntajätevesissä pienimmällä annosmäärällä pH pysyi verrattain tasaisena eivätkä COD:n tai suspendoituneen kiintoaineen poistumat eronneet huomattavasti verrattuna suurempiin otsonin annosmääriin. (Mines ym. 2009, 5538–5546.)

Marce ym. tutkivat 2015 esikäsiteltyjen sekä biologisesti käsiteltyjen yhdyskuntajätevesien otsonointia. Tutkimuksessa keskityttiin otsonin siirtymiseen

kaasumuodosta veteen, veden laadun muutoksiin, kinetiikkaan sekä siihen miten otsonointi vaikuttaa orgaaniseen aineeseen. Esikäsitellyn jäteveden otsonointi vaikutti kokonaisuudessaan positiivisesti veden laatuun. (Marce ym. 2015, 283.) Jätevesinäytteet kerättiin jätevedenpuhdistamoilta Espanjan Tarragonasta sekä Ranskasta Lyonin läheltä. Näytteet otsonoitiin laboratorionkokeissa 2,5 litran reaktorissa. Kaasun virtaama ja otsonin pitoisuus pidettiin vakioina 60 l/h NTP ja 40 mg/l NTP kaikkien käsittelyiden aikana. Kokeet suoritettiin 20 °C:n lämpötilassa ilman pH:n säätöä. Otsoni syötettiin näytteisiin reaktorin alaosasta. Otsonin määrää seurattiin jatkuvatoimisella mittauksella otsonin kaasumuodossa reaktorin sisään- ja ulostuloissa sekä nesteessä. Esikäsiteltyjä yhdyskuntajätevesinäytteitä otsonoitiin 180 minuutin ajan (Marce ym. 2015, 770).

Veteen siirtyneen otsonin määrä per vesinäyte voidaan määrittää seuraavan yhtälön avulla:

$$TOD = \int_0^t \frac{Q_{gas}}{V_{liq}} \times ([O3]_{gas\ in} - [O3]_{gas\ out}) \times dt,$$

jossa:

$Q_{gas}$  = kaasun virtaama

$V_{liq}$  = vesinäytteen tilavuus

$t_r$  = reaktioaika

$[O3]_{gas\ in}$  ja  $[O3]_{gas\ out}$  = Kaasumuodossa olevan otsonin pitoisuudet reaktorin sisään- ja ulostuloissa

TOD = veteen siirtyneen otsonin määrä (transferred ozone dose)

Kaava 1 Veteen siirtyvän otsonin määrän laskeminen

(Lähde: Marce ym. 2015, 769)

Testiajoissa pystyttiin erottamaan kaksi COD-pitoisuuden muuttumiseen vaikuttanutta vaihetta. Ensimmäinen vaihe tapahtui kun 30–70 mg/l otsonia oli siirtynyt veteen, minkä aikana COD:n poistuma oli suuri. Alussa tapahtunut COD:n poistuma oli esikäsiteltyjen jätevesien näytteistä kahdessa näytteessä noin 30 % ja kahdessa näytteessä noin 20

%.

Ensimmäisen vaiheen jälkeen hitaamman reaktiovakion reaktiot ilmentyivät. Ensimmäisen vaiheen reaktioiden laskettiin tapahtuvan viiden minuutin kuluessa. Seuraavan vaiheen reaktioiden havaittiin alkavan vasta 15 minuutin otsonoinnin jälkeen. (Marce ym. 2015, 772–773.) Reaktiivisimmat yhdisteet hapettuivat ensin ja niiden reaktiotuotteet olivat vaikeammin hajoavia. Otsonoinnin todettiin kokeissa parantavan esikäsitellyn jäteveden laatua otsonin veteen siirtyneillä annosmäärillä 30–70 mg/l näytteestä riippuen. Alle 30 mg/l otsonin annosmäärillä saatiin aikaan ensimmäisen vaiheen reaktioita ja veden laatu parantui selvästi. Pienet annosmäärät hapettivat tehokkaasti jäteveden orgaanista ainesta. (Marce ym. 2015, 775–776.)

### 5.1.1 Suotovesien otsonointi

Lebiocka ym. tutkivat otsonoinnin vaikutuksia Puolassa 2008 kolmen kaatopaikan suotovesistä otettuihin näytteisiin. Testeissä otsonoitiin kolme 2 dm<sup>3</sup> näytettä lasisessa reaktorissa. Näytteet sekoitettiin ilman avulla ja viiden minuutin kuluttua sekoituksesta otsoni ajettiin reaktoriin astian alaosasta. Reaktorista otettiin 100ml näytteet 5, 10, 15 ja 30 minuutin välein. Otsonoidun kaasun virtaama oli 0,9 dm<sup>3</sup>/min ja otsonin pitoisuus 1.8 g/m<sup>3</sup>. Kaikissa kolmessa kokeessa todettiin COD:n ja BOD<sub>5</sub>:n laskeneen. Yhdessä näytteessä COD:n arvo laski puolen tunnin otsonoinnilla huomattavasti, noin 78 % ja kahdessa muussa näytteessä noin 15 %. COD:n poistuma oli suurin näytteessä, jossa COD- pitoisuus oli alhaisin. BOD<sub>5</sub> laski kahdessa näytteessä noin 50 %, mutta yhdessä vain noin 10 %. Otsonoinnilla ei todettu olleen suurta vaikutusta ammoniumtyypen (N-NH<sub>4</sub>) pitoisuuteen. Lebiocka ym. toteavat otsonoinnin olevan lupaava tekniikka kaatopaikan suotovesien orgaanisten ainesten biohajoavuuden lisäämisessä. (Lebiocka ym. 2008.)

Abu Amr ym. vertailivat vuonna 2015 tehdyssä tutkimuksessaan otsonoinnin, otsonin ja Fentonin yhdistelmän sekä otsonin ja persulfaatin yhdistelmän vaikutuksia kaatopaikan suotoveden laatuun. Kokeet tehtiin kahden litran näytteeseen. Otsonia ajettiin näytteeseen kaasun virtaamilla 200–1000 ml/min yhden barin paineessa. Otsonikaasun pitoisuus oli 30–80 g/m<sup>3</sup> kylmänä plasmana (NTP). Optimaalisen pH:n löytämiseksi pH-arvoa säädeltiin välillä 3–11. Reaktioaika vaihteli 10 ja 120 minuutin välillä. Otsonin ja Fentonin yhdistelmän todettiin olevan tehokkain COD:n ja värin poistamiseen ja otsonin ja persulfaatin yhdistelmän todettiin olevan tehokkain ammoniumtyypen (NH<sub>3</sub>-N)

poistamiseen. Pelkän otsonoinnin optimaalisin reagointiaika oli prosesseista lyhyin, noin 60 minuuttia, mutta otsonointi oli menetelmistä myös tehottomin. Otsonointi poisti rautaioneja suotovedestä vähiten (9.0 mg/l → 7.5 mg/l), eikä juurikaan tehostanut ammoniumtyypen poistumista. Otsonointi poisti COD:tä vähiten, vajaan 20 % sekä väriä vajaan 30 %. (Abu Amr ym. 2015)

Derco ym. Tutkivat 2009 Fenton-prosessin ja otsonoinnin vaikutuksia suotoveden laatuun. Kaksi näytettä kerättiin Ljubljanan kaatopaikalta, toinen näytteistä oli kaatopaikan vanhalta puolelta tasausaltaalta ja toinen käytössä olevalta puolelta tasausaltaalta. Kokeet suoritettiin pienessä reaktorissa, jonka näytetilavuus oli 1.0 dm<sup>3</sup>. Hapen virtaama otsonin tuottoa varten pidettiin vakiona 10 dm<sup>3</sup>/h. Hapen ja otsonin sekoitus ajettiin reaktoriin pumpulla, joka samaan aikaan imi happea ja otsonia reaktorin yläosasta, sillä sen pitäisi parantaa otsonin liukenemistä reaktorissa. Ulos tuleva kaasu ajettiin kolumniin, jossa oli kaliumjodidia ylijäävän otsonin hajottamista varten. Fenton-prosessissa pH-arvo laskettiin tasolle 4. Fentonin todettiin sopivan orgaanisen aineksen poistamiseen suotovesistä, mutta näytteiden biohajoavuus ei juuri lisääntynyt. Otsonoinnin osalta suurin COD:n poistuma tapahtui otsonoinnin ensimmäisten 20–40 minuutin kuluessa. Otsonoinnin kestäessä 30 minuuttia COD:n poistuma oli noin 31 %, reaktioajan lisääminen muutti reaktiotulosta vain vähän. Myrkyllisyyden vähentymisen osalta otsonointi havaittiin tehokkaammaksi kuin Fenton-prosessi. Otsonoinnin osalta suurin orgaanisen aineen poistuma tapahtui ensimmäisten viiden minuutin aikana. Keskimääräinen otsonin absorptio vastasi 0,4 mg per milligramma poistettua COD:tä kaatopaikan uuden puolen näytteessä ja 1,0 mg per milligramma poistettua COD:tä kaatopaikan vanhan puolen näytteessä. Vaikeasti hajoavien yhdisteiden biohajoavuus ei lisääntynyt merkittävästi, mutta yhdisteiden myrkyllisyys laski huomattavasti. (Derco ym. 2009, 237–245.)

### 5.1.2 Lääkejäämiä sisältävien jätevesien otsonointikokeet

Ferre-Aracil ym. tutkivat Espanjassa keskikokoisen sairaalan jätevesien otsonointia. Valenciassa sijaitsevan sairaalan jätevesistä otettiin viisi 12 tunnin kokoomanäytettä, joista tutkittiin otsonoinnin mahdollisuuksia poistaa sytostaattisia yhdisteitä. Otsonointi tehtiin pienessä litran kokoisessa lasipintaisessa reaktorissa, jonka lämpötila pidettiin 20 °C vakiona. Otsonigeneraattoriin syötettiin puhdasta happea. Otsonikaasun pitoisuus

voitiin mitata reaktorista joko sisään tai ulostulosta. Otsonia testattiin kolmella pitoisuudella: 45, 55 ja 70 g/Nm<sup>3</sup>. Näytteen tilavuus oli 0.7 L ja reaktioaikana pidettiin 10 tai 20 minuuttia.

Toisen sarjan testeissä reaktioaikana pidettiin 20 minuuttia ja otsonikaasun syöttö vakioitiin tasolle 60 g/m<sup>3</sup> ja näytteeseen lisättiin vetyperoksidia (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>). Vetyperoksidia lisättiin otsonin määrään nähden neljällä eri suhteella (O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) 1:1, 1:2, 1:0,5 ja 1:3. Seurattavaksi yhdisteeksi valittiin syklofosfamidi (CP), jonka havaittiin koeajoissa olevan vaikeimmin hajoava sytostaattinen yhdiste. Syklofosfamidin poistumat olivat kuitenkin keskimäärin 97 % ja 99 % otsonin pitoisuuksilla 43.9 ja 55.3 g/m<sup>3</sup> käsittelyajan ollessa 10 minuuttia. Nostamalla käsittelyaikaa 20 minuuttiin ja lisäämällä vetyperoksidia syklofosfamidi saatiin täysin poistettua jätevedestä. Otsonoinnin todettiin olevan taloudellisesti ja teknisesti sopiva menetelmä myrkyllisten sytostaattisten yhdisteiden poistamiseksi (Ferre-Aracil ym. 2016, 71–78).

Balcioğlu & Ötöker vertailivat tutkimuksessaan otsonoinnin sekä otsonoinnin ja vetyperoksidin vaikutuksia synteettiseen jäteveeseen. Jätevesinäytteitä valmistettiin kolme, joista näytteet yksi ja kaksi sisälsivät erilaisia ihmisten käytössä olevia antibiootteja ja kolmas eläinlääkinnässä käytettäviä antibiootteja. Näytteisiin käytettiin puskuriliuosta pH:n tasaamiseksi, koska otsonin on todettu laskevan pH:ta merkittävässä määrin. Otsonointikokeet suoritettiin 1500 ml reaktorissa, jossa otsonin kaasuvirta pidettiin vakiona 100 L/h. Otsonin ja hapen sekoitus syötettiin reaktorin pohjasta ja se pidettiin vakiona 2.96 g/l h. Osassa kokeista vetyperoksidia lisättiin otsonin ja hapen seokseen juuri ennen kaasun pääsyä reaktoriin. Kolme näytettä altistettiin tunnin ajan otsonoinnille. Näyte kaksi sisälsi aktiivisia antibiootteja ja otsonoinnin aikana näytteessä havaittiin absorbanssin nousevan huomattavasti ja sitten laskevan. Ilmiö viittaa reaktiotuotteiden syntymiseen tai epätäydelliseen hapettumiseen.

Ensimmäisessä näytteessä saavutettiin 50 % poistuma orgaanisen aineksen osalta ja 74 % poistuma COD-pitoisuuden osalta, mutta UV<sub>254</sub> arvo pysyi korkeana tasolla 1.325. Otsonointikokeet tehtiin pH-arvoissa 3, 7 ja 11. COD:n poistuma parani kaikissa näytteissä verrattaessa pH:ta 3 ja 7. Näytteessä kaksi COD:n poistuma oli arvoissa pH 3 = 24 %, pH 7 = 69 % ja pH 11 = 71 %. Muissa näytteissä COD:ssa tapahtuneet

muutokset eivät olleet yhtä merkittäviä. Otsonointia testattiin myös pH-arvossa 7 ilman puskuriliuosta, jolloin pH-arvo laski nopeasti tasolle 2,8, mikä viittaa happamien reaktiotuotteiden syntymiseen. Kun vetyperoksidin annosmäärä optimoitiin tasolle 20 mM, saatiin COD:n ja UV<sub>254</sub> poistumat suuremmiksi. Kokeissa todettiin pH:n säädön olevan olennaista, jotta prosessi toimii hyvin. (Balcioğlu & Ötger, 2002, 85–94.)

Hansen ym. tutkivat Tanskassa liukoisen orgaanisen hiilen (DOC) ja pH:n vaikutusta jäteveden otsonoinnin tuloksiin. Jätevesi käsiteltiin biologisesti MBBR-prosessilla, jonka jälkeen vedestä otettiin näytteet otsonointia varten. Synteettinen lääkeaineita sisältävä näyte valmistettiin metanoliin. Otsonin pitoisuus liuksessa oli koeajosta riippuen 70–90 mg/l. Biologisesti suodatetusta jätevedestä otettiin viisi näytettä joiden pH:t säädettiin tasoille 5,00; 6,25; 7,00; 7,75 ja 9,00. Otsoniseos kuljetettiin näytteisiin 50 ml jätevesivirran avulla annosmäärällä 0,7 mg O<sub>3</sub>/mg DOC. Vetyperoksidia lisättiin joko ennen tai kaksi minuuttia otsonin annostuksen jälkeen. Lääkeliuksesta haihdutettiin metanoli, jonka jälkeen jätevesi lisättiin seokseen ja liuksen annettiin sekoittua yön yli. Otsonin hajoamisnopeuteen vaikuttaa paljolti veden pH, tutkimuksessa todettiin otsoniannostuksen 10 mg/l kestävän pH:ssa 5 kolme minuuttia kun taas pH:ssa 7 yhden minuutin verran. Myös otsonin määrä vaikuttaa sen hajoamisnopeuteen vedessä. Lisäämällä otsonin annosmäärää tasolle 20 mg/l hajoamisaika nousi 20 pH:ssa 5. Otsonin määrä ja pH vaikuttavat myös reaktionopeuksiin jätevedessä. Otsonointi pH:ssa 7 johti kaikkien kahdeksan seuranta-aineen osittaiseen poistumaan jätevedestä. Tutkimuksessa havaittiin, että lääkeaineiden 90 % poistuma riippuu liukoisen orgaanisen aineen määrästä. Jos pH laskee, otsonin hajoamisaika kasvaa ja tarvitaan pidempi reagointiaika, jotta otsonia ei jäisi lähtevään veteen. Matalan pH:n tilanteissa pienillä vetyperoksidin määrillä voidaan lyhentää otsonin hajoamisaikaa. (Hansen ym. 2015, 24.3-1 – 24.3-9)

## 5.2 Otsonointi lietteen käsittelyssä

Qiang ym. tutkimuksessa selvitettiin pilottimittakaavassa biologisen jätevedenpuhdistuksen, lietteen otsonoinnin ja fosforin talteenoton yhdistelmän toimivuutta. Koeajossa jälkiselkeytyksestä erotettu liete otsonoitiin, jonka jälkeen liete johdettiin erillisille laskeutusaltaille ja fosforin talteenottoreaktoriin, mistä liete palautettiin ilmastusaltaille biologiseen käsittelyyn. Otsonin annosmäärällä 100 mg/g saavutettiin



35,5 % lietteen solubilisaatio. Lietteä otsonointi paransi huomattavasti lietteen laskeutuvuutta ja paransi hieman mineralisaatiota ja denitrifikaatiota. Liete otsonoitiin ruostumattomasta teräksestä olevassa reaktorissa. Ylijäämä otsoni käsiteltiin katalyyttisellä otsonin tuhoajalla. Sisään menevän otsonin pitoisuus kaasumuodossa pidettiin tasolla 45 mg/l ja ulostulevan otsonin määrää mitattiin kahdella mittarilla.

Koeajot tehtiin synteettisellä jätevedellä 141 vuorokauden ajan. Otsonin annosmäärillä 0–101 mg/g COD-pitoisuuden mineralisaation suhde muuttui tasolta 0,4 % ainoastaan tasolle 1,2 %. Liukoinen COD-pitoisuus nousi huomattavasti tasolta 34 mg/l tasolle 2650 mg/l. Lietteä pH tippui arvosta 6,2 arvoon 4,2 otsonin annosmäärän noustessa nolasta annosmäärään 207 mg/l, koska orgaanisen aineksen otsonointi voi tuottaa monia orgaanisia happoja. (Qiang ym. 2015, 165–166) Koeajolla saavutettiin parhaimmillaan 85 % lietteenpoistoteho. Otsonoidulla lietteenkierrolla oli vain hieman vaikutusta COD-pitoisuuden ja typen poistamiseen. (Qiang ym. 2015, 162–168.)

Gupta ym. tutkivat otsonoinnin vaikutusta tislauksen jäteveden biokaasun tuotantopotentiaaliin nähden. Jäteveden COD-pitoisuus oli 37 000 mg/l ja BOD 5 550 mg/l. Tutkimuksessa huomattiin otsonoinnin lisänsä metaanin tuotantokapasiteettia 4.8-kertaiseksi ja COD:n poistuma oli kaksinkertainen otsonoimattomaan verrattuna. Ennen otsonointia BOD/COD suhde oli 0.15 ja neljän tunnin otsonoinnin jälkeen näytteen BOD/COD suhde oli 0.58. Otsonikaasua syötettiin 2 L/min virtaamalla ja otsonin annosmäärä oli 2.8 g/h. Reaktorin sisään- ja ulostulon otsonipitoisuudet mitattiin 20 minuutin välein. (Gupta ym. 2015, 411–417)

Carballa ym. suorittivat koeajoja selvittääkseen mahdollisuuksia poistaa lääke- ja hygieniatuotteiden jäämiä jätevesilietteen hapettoman mädätyksen yhteydessä. Otsonin annosmäärällä 20 mg O<sub>3</sub>/g kiintoainetta saavutettiin 8 % poistuma haihtuvan kiintoaineen osalta ja 60 % poistuma liukoisen COD:n osalta. Yhdisteiden mineralisoitumista ei koeajoissa tapahtunut. Lietenäytteet kerättiin Galiciasta Espanjasta jätevedenpuhdistamolta lietteen tiivistimeltä sekä flotaatioyksiköstä. Näytteet otsonoitiin kymmenen litran kolumnissa kaasun virtaamalla 240 l/h. Otsonipitoisuus oli noin 20 mg O<sub>3</sub>/l ja otsonin annostelu oli tasoa 20 mg O<sub>3</sub>/g kiintoainetta kohtaan. Annosmäärän saavuttamiseen käytetyllä otsonikaasun virtaamalla kului noin kaksi tuntia.

Koeajoja varten asennettiin kaksi anaerobista kymmenen litran mädätyssäiliötä. Toinen mädätyssäiliöistä toimi mesofiilisesti 37 °C lämpötilassa ja toinen termofiilisesti 55 °C:sen lämpötilassa. Mesofiilisessa reaktorissa lietteen viipymä oli 20 vuorokautta ja termofiilisessä 10 vuorokautta. Lietteiden COD:n liukoisuus oli alussa 6 g/l ja nousi otsonoitaessa tasolle 16 g/l. Liukoisen COD:n poistuma nousi 65 prosentista 80 prosenttiin mesofiilisessa otsonoidun lietteen mädätyksessä kun taas termofiilisessä otsonoidun lietteen mädätyksessä eroavuutta ei syntynyt. Ammoniumtyypen määrät olivat korkeammat otsonoidussa lietteessä, mikä kertoo paremmasta yhdisteiden hajoamisesta. Metaanin tuotanto oli mesofiilisessä mädätyksessä parantunut jonkin verran. Lääkejäämistä ja hygienituotteista otsonoinnin havaittiin edesauttavan karbamatsepiinin hajoamista noin 60 % asti lämpötilassa 55 °C. Estrogeenin ja sulfamethoxazolen pitoisuuksista poistui yli 80 % eikä otsonoinnilla ollut niihin merkittävää vaikutusta. Myskien ja diklofenaakin poistumat olivat merkittäviä, molemmissa reaktoreissa 60–80 %. Diatsepamin poistuma oli myös 50 %. Keskihajonta huomioitaessa otsonilla näytti olevan vaikutusta lääkeliikkeen ja hygieniatuotteista karbamatsepiinin ja tonaliidin poistumaan.

Lääke- ja hygieniatuotteet voivat kerääntyä lietteeseen, jolloin ne eivät ole otsonin saatavilla tai niiden reaktionopeusvakiot voivat olla liian hitaita otsonin kanssa reagointiin. Tulokset olivat melko samankaltaisia termofiilisestä sekä mesofiilisestä mädätyksestä, jolloin lämpötilalla ei vaikuttaisi olevan suurta merkitystä lääkeliikkeen ja hygieniatuotteiden poistamiseen. Patogeenien suurin osa poistui merkittävässä määrin otsonoinnin aikana. Tutkimuksessa käytettiin otsonia 20 kg/t kiintoainetta ja lietteen oletettu tuotanto oli 9–10 t/d. Jos otsonin tuotanto maksaa 0,8–1,6 €/kg, kustannukset olisivat 144–320 €/d. Otsonointi voisi tällöin olla kustannuksiltaan toteuttamiskelpoinen menetelmä lietteen stabiloimiseksi. (Garballa ym. 2007, 1444–1451.)

## 6 KOEAJOSUUNNITELMA

Koeajosuunnitelmassa oltiin lähtökohtaisesti kiinnostuneita mahdollisuudesta käyttää otsonointia jäteveden esikäsittelymenetelmänä, jotta jätevedestä erotettavan lietteen sekä itse jäteveden laatua saataisiin parannettua. Otsonoinnin on arvioitu olevan kolme kertaa edullisempi kuin AOP-prosessien (Suomen vesilaitosyhdistys ry 2016, 25). Myös PCD-menetelmästä kiinnostuttiin, sillä prosessi tuottaa sekä hydroksyyliiradikaaleja että otsonia, eikä vaadi esimerkiksi vetyperoksidin käyttöä. PCD-prosessi on kehittäjiensä mukaan lisäksi energiatehokkaampi muihin AOP-prosesseihin verrattuna ja prosessiratkaisuna yksinkertainen (Lappeenrannan teknillisen yliopiston verkkosivusto). Koeajo suunniteltiin toteutettavaksi kahdessa osassa, jolloin ensin testattaisiin otsonointia ja seuraavaksi PCD-menetelmällä hapettamista. Tällöin saataisiin vertailutietoa sekä otsonoinnin että hydroksyyliiradikaalien ja otsonin vaikutuksesta jäteveden laatuun. Muut hapetusmenetelmät suljettiin pois vaihtoehtoista epäsojivan prosessin tai toimintavarmuuden puuttumisen vuoksi.

Koeajosuunnitelmaa tehdessä otettiin yhteyttä 14 yritykseen, jotka suunnittelevat ja toteuttavat AOP-prosesseja tai otsonointia jätevesienkäsittelyyn. Yrityksistä vain harvat vastasivat yhteydenottoihin. Näistä yrityksistä kolmelta tiedusteltiin mahdollisuutta toimittaa pilottilaitteisto koeajon toteuttamista varten (Wapulec Oy, OWA Oy sekä Ozonetech). Tiedot pilottilaitteistoista löytyvät liitteestä 2.

### 6.1 Koeajosuunnitelmassa huomioitavat asiat

Koeajot kannattaa toteuttaa pienen mittakaavan pilottilaitteistoilla, jotta saadaan selville prosessien sopivuus esikäsittelyyn jäteveden käsittelyyn, optimaaliset annosmäärät, reagointiajat sekä muut huomioitavat asiat. Yleisin ongelma jäteveden otsonoinnissa on vaahtaminen sekä kalsiumoksalaaatin, kalsiumkarbonaatin ja ferrihydroksidin muodostuminen. Yhdisteet voivat tukkia reaktorin, putket tai venttiilit ja aiheuttaa vahinkoa pumpuille. (Gottschalk ym. 2009, 52.)

Mikäli pienen mittakaavan koeajon jälkeen halutaan suunnitella suurempaa koeajoa, tulee kiinnittää huomiota puhdistamalla käytettyihin materiaaleihin. Jätevesiputkien sekä ilmastusputkien tulee olla haponkestävää terästä (1,4404). Ilmanvaihtoputkien tulee olla haponkestävää terästä sekä merialumiinia. Tiivisteiden on oltava kumia tai teflonia. Altaat on oltava kemiallista kulutusta kestävää betonia.

Hiekanerotusaltailta ja esiselkeytyksestä ilmanvaihdon poistoputket kulkevat Kakolanmäen jätevedenpuhdistamolla poistoilmakoneiden kammioon ja sieltä poistoilmakanavaan. Koeajojen suunnittelussa tulee huomioida, että poistoilmaputket on sijoitettu käytävätiloihin ja poistoilmakoneiden ollessa pois päältä olisi mahdollista, että otsonia pääsisi hengitysilmaan. (henkilökohtainen tiedoksianto Jouko Tuomi 7.3.2017)

Kemiallisen ja biologisen prosessin yhdistäminen suuren mittakaavan puhdistamoilla on haastavaa, sillä kemiallinen hapetin ei saa päästä kosketuksiin biologisen prosessin kanssa. Kemialliseen hapetukseen käytettävä aika tulee arvioida tarkasti, sillä liian pitkälle hapetettu jätevesi ei tarjoa tarpeeksi orgaanista ravintoa biologisen prosessin mikrobeille, jolloin biologinen prosessi lakkaa toimimasta. Lisäksi suuret määrät hapettavaa ainetta saattavat kulua helposti hajoavan orgaanisen aineksen hapettamiseen, jolloin hapetus ei kohdistu vaikeasti hajoaviin yhdisteisiin. (Oller ym. 2010, 4155.) Hapetetuille näytteille on mahdollista tehdä ekotoksikologisia testejä, jotta saadaan selville muuttaako otsonointi jätevedessä olevia yhdisteitä toksisempaan muotoon. Esimerkiksi nitrifikaation inhibitio testillä (SFS-EN ISO 9509) voidaan testata jäteveden toksisuutta (ISO 9509). Toksisuustestien avulla voidaan selvittää jätevedenpuhdistusprosessin toimivuutta sekä puhdistetun jäteveden laatua (Suomen ympäristökeskus 2014, 8).

## 6.2 Koeajojen seuranta

Koeajoissa seurattaviksi yhdisteiksi valittiin fenolit, diklofenaakki, dietyyliheksyyliiftalaatti sekä bromatut difenyylietterit. Yhdisteet reaktionopeusvakioineen on esitetty taulukossa 8. Fenolia käytetään referenssiyhdisteenä AOP-prosessien tehokkuuden arvioinnissa. Fenoleissa on yksi tai useampi OH-ryhmä kiinnittyneenä bentseenirenkaaseen (Opetushallituksen etälukion verkkosivusto). Fenoli on yksi

yleisimmistä vesiliukoisista myrkyllisistä yhdisteistä, jolla on akuutteja ympäristövaikutuksia. Fenolin on todettu hapettuvan nopeasti erilaisissa käyttöolosuhteissa. (Panorel 2013, 25.) Fenoleihin kuuluvia alkyylifenoleita ja niiden etoksylaatteja käytetään esimerkiksi pesuaineissa ja tekstiilien valmistuksessa. Suurin kuormitus puhdistamoille tulee tekstiilien pesun johdosta. Aineiden käyttö kotitalouksien pesuaineissa on kielletty ja nonyylifenoleiden ja niiden etoksylaattien käyttö on lähes täysin kiellettyä EU:ssa. Yhdisteiden käyttö on kuitenkin sallittua EU:n ulkopuolella. (Vieno 2015, 25.) Suomessa toteutetussa puhdistamolietteiden haitta-aineiden tutkimuksessa 4-nonylifenolia havaittiin kaikissa otetuissa lietenäytteissä (Vieno 2015, 27).

Diklofenaakki on tulehduskipulääke, joka ei hajoa jätevedenpuhdistusprosessissa vaan päätyy vastaanottavaan vesistöön. Haitalliset aineet jätevedenpuhdistamoilla -hankkeen loppuraportissa diklofenaakin todettiin päätyvän pääasiassa puhdistetun jäteveden mukana ympäristöön (Vieno 2014, 193). Suomessa toteutetussa puhdistamolietteiden haitta-aineiden tutkimuksessa diklofenaakkia havaittiin kaikissa otetuissa lietenäytteissä (Vieno 2015, 65). Vuonna 2014 toteutetussa tutkimuksessa diklofenaakkia löydettiin lähes joka toisesta tutkimuksessa analysoidusta kalasta (Karlsson & Viktor 2014). EU on listannut diklofenaakin tarkkailuaineeksi. Jäsenmaiden tulee monitoroida EU:n tarkkailuainelistassa (2013/39/EU) olevia aineita ohjeistuksen mukaisesti. (Vieno 2014, 63.)

Ftalaatit päätyvät jätevedeen esimerkiksi kosmetiikasta, irtoamalla muovituotteista tai niiden valmistuksen yhteydessä. Dietyyliheksyyliftalaatti (DEHP) on listattu EU:ssa vaaralliseksi prioriteettiaineeksi ja sen käyttö lasten tarvikkeissa ja leluissa on kielletty. DEHP on todettu teratogeeniseksi ja lisääntymiskykyä heikentäväksi yhdisteeksi. DEHP on biohajoava, mutta sitoutuu vahvasti lietteeseen, mikä vähentää sen biohajoamista jätevedenpuhdistamoilla (Marttinen 2004). Puhdistamolietteistä mitatuissa näytteissä DEHP-pitoisuudet olivat huomattavasti suurempia kuin muiden ftalaattien. (Vieno 2015, 35–37.)

Bromatut difenyylieetterit (BDE) ovat palonestoaineita, joita käytetään esimerkiksi sähkö- ja elektroniikkatuotteissa sekä tekstiileissä. Yhdisteet BDE-47, BDE-99 ja BDE-

154 on luokiteltu Tukholman sopimuksella pysyviksi orgaanisiksi yhdisteiksi. Bromatut palonestoaineet on luokiteltu ubikvitäarisiksi eli kaikkialla läsnä oleviksi. Palonestoaineita päätyy jätevedenpuhdistamoille esimerkiksi kaatopaikkojen suotovesien ja hulevesien mukana. Palonestoaineita voi irrota niitä sisältävistä tuotteista ja kertyä huonepölyyn. Tekstiilien pesun ja siivouksen yhteydessä niistä osa päätyy viemäriin. Yhdisteitä esiintyy myös ravinnon epäpuhtauksina esimerkiksi kala-, liha- ja maitotuotteissa ja kananmunissa. (Vieno 2014, 21.) Vuosina 2008–2009 Suomessa määritettyjen lietenäytteiden BDE-209 keskipitoisuus oli 431 µg/kg (Kasurinen ym. 2014, 21). Bromatut difenyylietterit ovat vahvasti lietteeseen kertyviä. Yhdisteet penta-BDE sekä deka-BDE kertyvät maaperään jätevesilietteen käytön seurauksena arviolta määrissä 8–9 kg/vuodessa ja 70–85 kg/vuodessa (Vieno 2014, 21 ja 193).

Taulukko 8 Otsonin, hydroksyyliiradikaalin sekä koeajon seuranta-aineiden reaktionopeusvakioita.

Yhdiste	Hapetuspotentiaali (V)		Lähde
<b>Otsoni (O<sub>3</sub>)</b>	2.07		Panorel, 2013, 19
<b>Hydroksyyliiradikaali (OH)</b>	2.33		Panorel, 2013, 19
<b>Seurantayhdisteet</b>			
	Tyypilliset reaktionopeusvakiot		
<b>Yhdiste</b>	O <sub>3</sub>	OH	
<b>Fenoli</b>	10 <sup>2</sup> –10 <sup>4</sup>	10 <sup>9</sup> –10 <sup>10</sup>	Gottschalk ym. 2009, 45
<b>Diklofenaakki</b>	~1 x 10 <sup>6</sup> k <sub>d</sub>	7.5 x 10 <sup>9</sup> k <sub>r</sub>	Gottschalk ym. 2009, 214
<b>Ftalaatit</b>	0.14–0.2	4 x 10 <sup>9</sup>	Gottschalk ym. 2009, 214
<b>Bromatut difenyylietterit (BDE)</b>	~2.3x10 <sup>-6</sup> – 4.2x10 <sup>-5</sup>	0.003–0.047	Bastos ym. 2008, 610 (reaktiot korkeassa lämpötilassa)

Jätevesinäytteistä tulisi analysoida seuranta-aineiden pitoisuudet ennen ja jälkeen hapetuksen. Lisäksi näytteistä tulisi analysoida pH-arvo, liukoisen fosforin pitoisuus, BOD<sub>7</sub>-, COD- sekä ammoniumtyypen pitoisuudet ennen ja jälkeen hapetuksen. Ammoniumtyypen sekä BOD<sub>7</sub> pitoisuuksista nähdään kuinka paljon hapetus vaikuttaa jäteveden helposti hajoavan orgaanisen aineen määrään. BOD/COD-suhde kuvaa jäteveden biohajoavuutta. Suhteen ollessa alle 0,5 ainetta pidetään huonosti biohajoavana (RIL 124-1 2003, 241). Mikäli hapetus toteutettaisiin hiekanerotuslaitteilla, tulisi liukoisen fosforin pitoisuutta seurata, jotta saataisiin selville miten hapetus vaikuttaisi hiekanerotuslaitteilla tapahtuvaan fosforin saostukseen. Kirjallisuuskatsauksen perusteella osassa tutkimuksista oli tarpeen käyttää pH-arvon puskurointia. Koeajossa pH-arvoa mittaamalla saataisiin selville olisiko puskurointiliuos tarpeen.

### 6.3 Koeajojen toteutus

Koeajot sijoittuvat kymmenelle testipäivälle, jolloin viitenä tehdään otsonoinnin koeajot ja seuraavana viitenä PCD-prosessin koeajot. Jätevesinäytteistä otetaan näytteet 5, 10, 20 ja 30 minuutin reagoitajan jälkeen. Kolmeakymmentä minuuttia pidempää reagoitaiikaa ei välttämättä ole tarpeen kokeilla, sillä hapetusprosessi ei voi olla käynnissä jätevedessä sen siirtyessä ilmastusaltaille. Kuten kappaleessa viisi on mainittu, Montrealin jätevedenpuhdistamolla otsonin tehokkaan vaikutusajan on arvioitu olevan alle 15 minuuttia ja Georgiassa toteutetussa yhdyskuntajäteveden otsonoinnissa optimaalisin reagoitaiika oli 10 minuuttia. Testattavan otsonin annosmäärät kaasussa valittiin liitteessä kaksi ja kappaleessa viisi käytyjen koeajojen perusteella. Kirjallisuuskatsauksen perusteella otsonoinnissa on kokeiltu paljon toisistaan poikkeavia annostuksia ja aikoja. Koeajoissa ilmoitetut otsonin annostuksen pitoisuudet vaihtelivat paljon pienimmän pitoisuuden ollessa 1,8 mg/l ja suurimman 90 mg/l.

Taulukkoon 9 kerättiin käytyjen koeajojen pohjalta otsonin pitoisuuden arvot, joita voitaisiin testata. Nollanäyte tulisi ottaa jätevedestä ennen hapetusta, jolloin analysoitavia nollanäytteitä kertyisi yhteensä 10 kappaletta. Otsonoituja ja PCD-menetelmällä hapetettuja näytteitä kertyisi kokonaisuudessaan 50 kappaletta. Näytteet kerätään analyysilaboratorion näytepuloihin. PCD-menetelmän koeajossa näytteidenottoväli pidetään samana kuin otsonoinnissa. Nitrifikaation inhibiitio -analyysi kannattaa todennäköisesti tehdä vain osalle näytteistä, sillä yhden näytteen analysointi kustantaa 900€. Koeajon suurimmat kustannukset muodostuisivatkin juuri näytteiden analysoinneista, sillä parhaillaan yhden näytteen analysointiin kuluisi reilut 2 000 euroa.

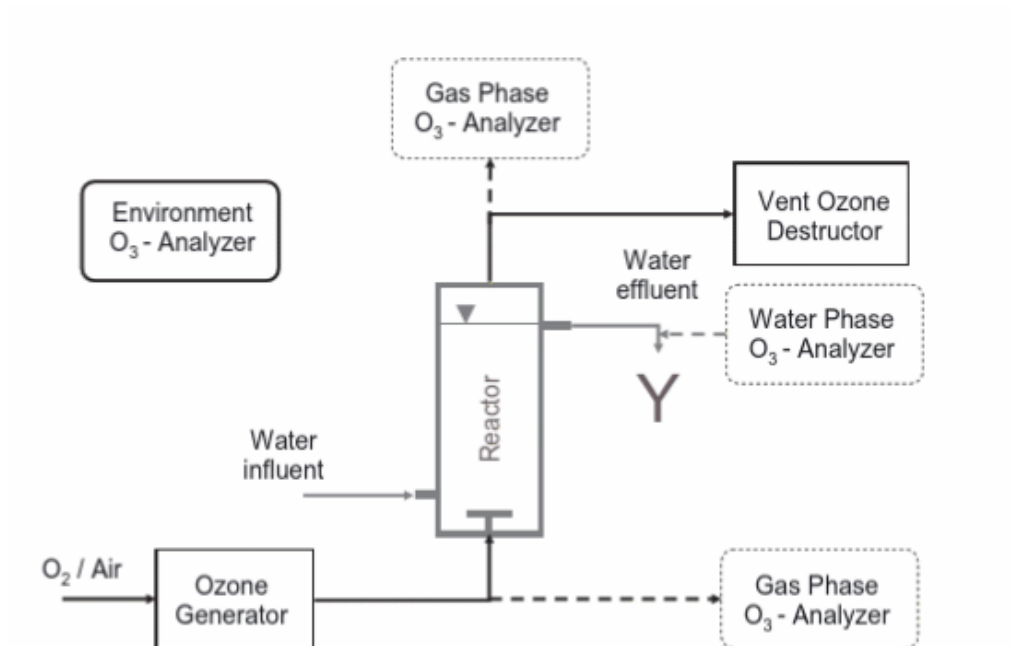
Otsonin koeajon pilottilaitteeseen varten tarvittavat osat ovat otsonigeneraattori, reaktori ja ylijäävän otsonin tuhoamiseen erillinen reaktori, johon hapetusreaktorista ulos tuleva ilma johdetaan. Turvallisuuden vuoksi tarvitaan anturi mittamaan koeajotilan ilman otsonipitoisuutta. Otsonin pitoisuutta voidaan tarvittaessa mitata sekä reaktorin sisään- että ulostulon kaasusta ja näytevedestä. Kuvassa 4 esitetään periaatekuva otsonoinnin koeajon toteuttamisesta. (Gottschalk ym. 2009, 77–78.)



Kustannuksia koeajojen toteuttamisessa tulee laitteistojen vuokrasta sekä mahdollisesti laitteistojen toimituksesta ja asennuksesta. Lisäksi kustannuksia tulee käytetystä työajasta koeajojen toteuttamisessa sekä näytteiden analyyseistä. Analyysien hintoja tiedusteltiin Lounais-Suomen Vesiensuojeluyhdistykseltä (LSVSY ry), joka toteuttaa analyysit alihankintana sekä Kokemäen vesistön vesiensuojeluyhdistykseltä (KVVY ry). Tiedustellut hinnat ovat voimassa vuoden 2017 loppuun asti. Hinnoissa ei ole mukana arvonlisäveroa. LSVSY:n analyysihinnat sisältävät näytepullot sekä näytteiden lähettämisen alihankintalaboratorioon. (henkilökohtainen tiedoksianto Nina Leino, 27.9.2017) Tarkemmat hintatiedot on esitetty liitteessä 1.

Taulukko 9 Koeajosuunnitelma otsonoinnin osalta.

Koeajojen toteutuksen suunnitelma		
	Otsonin pitoisuus kaasussa [mg/l]	Näytteidenottoväli (min)
<b>Otsonointi</b>		
<b>Ma</b>	16.5	5, 10, 15, 20, 30
<b>Ti</b>	30	5, 10, 15, 20, 30
<b>Ke</b>	50	5, 10, 15, 20, 30
<b>To</b>	70	5, 10, 15, 20, 30
<b>Pe</b>	85	5, 10, 15, 20, 30



Kuva 4 Periaatekuva otsonoinnin koeajosta (Gottschalk ym. 2009, 77.)

## 7 JOHTOPÄÄTÖKSET

On todennäköistä, että tulevaisuudessa puhdistamolietteiden haitallisten aineiden pitoisuuksille tulee rajoituksia. Tällöin tehokkaiden ratkaisujen löytäminen haitallisten yhdisteiden poistamiseksi muodostuu tärkeäksi. Suomessa puhdistamolietteiden sisältämien haitta-aineiden ihmiselle aiheuttamaa riskiä ei ole arvioitu (Suomen Vesilaitosyhdistys ry 2013, 13). Osa Euroopan maista on ottanut käyttöön kansallisia rajoituksia tai ohjearvoja haitallisille orgaanisille yhdisteille (Kasurinen ym. 2014, 5). Lietedirektiiviä uusittaessa PAH-yhdisteille on ehdotettu raja-arvoa 6mg/kg-ka (Suomen Vesilaitosyhdistys ry 2013, 44).

Hapetusmenetelmät tarjoavat keinon pilkkoa jäteveden haitallisia aineita. PCD-prosessi tarjoaa uuden, kehittäjien mukaan energiatehokkaamman vaihtoehdon jäteveden haitallisten aineiden hapettamiseen. PCD-prosessi perustuu hydroksyyliiradikaalien tuottamiseen sähköpurkauksilla, mutta tuottaa samalla hieman otsonia. Otsonointi on laajemmin käytetty ja tutkittu menetelmä. Otsonin suora reaktio tapahtuu hitaammin ja selektiivisesti. Hydroksyyliiradikaalit ja otsoni reagoivat hyvin eri tavalla, ja niiden vaikutukset jätevedenlaatuun voivat poiketa suuresti toisistaan.

Kustannustehokkaan ja optimaalisen prosessin löytäminen vaatii koeajoja, jotta sopivuus perinteiseen aktiivilieteprosessiin saadaan selvitettyä. Koeajojen kustannusten arviointi osoittautui haastavaksi. Parhaimmillaan yhden näytteen analysointiin kului yli 2 000 euroa näytteitä ollessa yhteensä 60 kappaletta. Lisäksi kustannuksiin kuuluvat pilottilaitteistoista ja työstä aiheutuvat kulut. Otsonointia on enimmäkseen tutkittu jätevedenpuhdistusprosessin loppupäässä, jolloin se poistaa haitallisia yhdisteitä ympäristöön pääsevistä käsitellyistä jätevedestä, mutta ei lietteestä (Marce ym. 2015, 768). Esimerkiksi Gomes ym. toteavat laajassa kirjallisuuskatsauksessaan esikäsittelyn jäteveden olevan kiinnostava vaihtoehto lääke- ja kemikaalijäämien poistamiseksi niin, etteivät ne kerry erotettavaan lietteeseen (Gomes ym. 2017, 9 & 16). Esikäsittelyssä käytettävän hapetusmenetelmän ei ole tarkoitus hajottaa yhdisteitä kokonaan vaan saada ne helpommin hajoavaan muotoon, jolloin ne hajoaisivat paremmin esikäsittelyä seuraavassa biologisessa puhdistusvaiheessa.

## LÄHTEET

Aachen–Soersin jätevedenpuhdistamon verkkosivusto. Viitattu 21.4.2017.  
<https://demo3ac.wver.de/index.php/en/>

Abu Amr S.; Abdul Aziz H.; Bashir M.; Qarani Aziz S.; Alslaibi T. 2015. Comparison and Optimization of ozone – Based Advanced Oxidation Processes

Aluehallintovirasto. 2014. Kakolanmäen jätevedenpuhdistamon ympäristöluvan lupamääräysten tarkistaminen, Nro 167/2014/2. Luettavissa: <http://www.turunseudunpuhdistamo.fi/wp-content/uploads/2016/06/Tsp-Puhdistamo-ESAVI-1.10.2014-Nro-167-2014-2-Dnro-ESAVI-345-04.08-2012.pdf>

Andreozzi R.; Caprio V.; Insola A. & Marotta R. 1999. Advanced Oxidation Processes (AOP) for Water Purification and Recovery.

Andreozzi R.; Caprio V.; Insola A. & Marotta R. 1999. Advanced Oxidation Processes (AOP) for Water Purification and Recovery. Elsevier

Babu S.; Ashokkumar M. & Neppolian B. 2016 The Role of Ultrasound on Advanced Oxidation Processes. Springer International Publishing Switzerland

Balcioğlu I. A. & Ötöker M. 2002. Treatment of pharmaceutical wastewater containing antibiotics by O<sub>3</sub> and O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Chemosphere 50. Pergamon.

Carballa M.; Manterola G.; Larrea L.; Ternes T.; Omil F. & Lema J. 2006. Influence of ozone pre-treatment on sludge anaerobic digestion: Removal of pharmaceutical and personal care products. Elsevier.

Deng Y. & Zhao R. 2015. Advanced Oxidation Processes (AOPs) in Wastewater Treatment.

Derco J.; Gotvajn A.; Zagorc-Koncan J.; Almásiová B.; Kassai A. 2009. Pretreatment of Landfill leachate by Chemical Oxidation Processes. Chemical Papers – Slovak Academy of Sciences.

Ferre-Aracil J.; Valcárcel Y. Negreira N.; López de Alda M.; Barceló D.; Cardona S. & Navarro-Laboulais J. 2016. Ozonation of hospital raw wastewaters for cytostatic compounds removal. Kinetic modelling and economic assessment of the process. Science of the total environment. Elsevier.

Glaze W. H.; Kang J. & Chapin D. H. 1987. The Chemistry of Water Treatment processes Involving Ozone, Hydrogen peroxide and Ultraviolet Radiation. Ozone Science & Engineering, U.S.A. Saatavilla sähköisesti osoitteessa: [https://www.researchgate.net/publication/254218286\\_The\\_Chemistry\\_of\\_Water\\_Treatment\\_Processes\\_Involving\\_Ozone\\_Hydrogen\\_Peroxide\\_and\\_Ultraviolet\\_Radiation](https://www.researchgate.net/publication/254218286_The_Chemistry_of_Water_Treatment_Processes_Involving_Ozone_Hydrogen_Peroxide_and_Ultraviolet_Radiation)

Gomes J.; Costa R.; Quinta-Ferrera R. M. & Martins R. C. 2017. Application of ozonation for pharmaceuticals and personal care products removal from water. Science of the total environment.

Gottschalk C.; Libra J. & Saupe A. 2009. Ozonation of Water and Waste Water. John Wiley & Sons, Incorporated.

Gupta S.; Sharma A.; Saratchandra T.; Malik S.; Waindeskar V. & Mudliar S. 2015. Effect of ozone pretreatment on biodegradability enhancement and biogas Generation Potential From

Biomethanated Distillery Effluent. *Ozone: Science and engineering*, 37:5, 411-419, DOI: 10.1080/01919512.2015.1020533

Hansen K.; Spiliotopoulou A.; Chhetri R.; Casas M.; Bester K. & Andersen H. 2015. Ozonation for degradation of pharmaceutical in hospital wastewater. IOA World Congress, Espanja

ISO standard 9509:2006 verkkosivusto. Viitattu 20.09.2017  
<https://www.iso.org/standard/34812.html>

Kasurinen V.; Munne P.; Mehtonen J.; Turkmen A.; Seppälä T.; Mannio J.; Verta M. & Äystö L. 2014. Orgaaniset haitta-aineet puhdistamolietteisä. Suomen ympäristökeskuksen raportteja 6/2014.

Laitinen J.; Alhola K.; Manninen K. & Säylä J. 2014. Puhdistamolietteen ja biojätteen käsittely ravinteita kierrättäen –hankeraportti. Suomen ympäristökeskus SYKE.

Laitinen J.; Nieminen J.; Saarinen R. & Toivikko S. 2014. Paras käyttökelpoinen tekniikka (BAT), Yhdyskuntien jätevedenpuhdistamot. Helsinki: Ympäristöministeriö Luettavissa: [https://helda.helsinki.fi/bitstream/handle/10138/43199/SY\\_3\\_2014.pdf?sequence=1](https://helda.helsinki.fi/bitstream/handle/10138/43199/SY_3_2014.pdf?sequence=1)

Lappeenrannan teknillisen yliopiston verkkosivusto. Puhdasta vettä sähköpurkauksen avulla. Viitattu 14.5.2017 <http://www.lut.fi/green-campus/vihreat-tutkimukset/puhdasta-vetta-sahkopurkauksen-avulla>

Lappeenrannan teknillisen yliopiston verkkosivusto. Viitattu 26.5.2017 [http://www.lut.fi/uutiset/-/asset\\_publisher/h33vOeufOQWn/content/pulssitettu-koronapurkausmenetelma-hajottaa-tehokkaasti-jatevesien-haitta-aineita](http://www.lut.fi/uutiset/-/asset_publisher/h33vOeufOQWn/content/pulssitettu-koronapurkausmenetelma-hajottaa-tehokkaasti-jatevesien-haitta-aineita)

Lappeenrannan teknillisen yliopiston verkkosivusto. Viitattu 26.5.2017. [http://www.lut.fi/uutiset/-/asset\\_publisher/h33vOeufOQWn/content/pulssitettu-koronapurkausmenetelma-hajottaa-tehokkaasti-jatevesien-haitta-aineita](http://www.lut.fi/uutiset/-/asset_publisher/h33vOeufOQWn/content/pulssitettu-koronapurkausmenetelma-hajottaa-tehokkaasti-jatevesien-haitta-aineita)

Lebiocka M.; Montusiewicz A.; Pawlowska M.; Ozonok J.; Szutnik E. & Roslan M. 2008. Influence of ozonation on leachate quality from landfills with different degrees of solid waste pretreatment. *Archives of environmental protection*, Zabrze, Puola

Leino N. 2014. Kakolanmäen jätevedenpuhdistamon E-PRTR asetuksen mukaiset päästöt ja vesiympäristölle vaaralliset ja haitalliset aineet. Lounais-Suomen Vesi- ja ympäristötutkimus Oy

Leino N. 2014. Kakolanmäen jätevedenpuhdistamon tarkkailututkimus. Vuosiraportti 2014. Lounais-Suomen vesi- ja ympäristötutkimus Oy.

Leino N. 2015. Kakolanmäen jätevedenpuhdistamon E-PRTR asetuksen mukaiset päästöt ja vesiympäristölle vaaralliset ja haitalliset aineet. Lounais-Suomen Vesi- ja ympäristötutkimus Oy

Leino N. 2015. Kakolanmäen jätevedenpuhdistamon tarkkailututkimus. Vuosiraportti 2015. Lounais-Suomen vesi- ja ympäristötutkimus Oy.

Leino N. 2016. Kakolanmäen jätevedenpuhdistamon E-PRTR asetuksen mukaiset päästöt ja vesiympäristölle vaaralliset ja haitalliset aineet. Lounais-Suomen Vesi- ja ympäristötutkimus Oy

Leino N. 2016. Kakolanmäen jätevedenpuhdistamon tarkkailututkimus. Vuosiraportti 2016. Lounais-Suomen vesi- ja ympäristötutkimus Oy.

Marce M.; Domenjoud B.; Esplugas S. & Baig S. 2015 Ozonation treatment of urban primary and biotreated wastewaters: Impacts and modeling. *Chemical Engineering Journal*, Elsevier.

Metcal & Eddy, Wastewater Engineering, International Edition 1991. McGraw-Hill International Editions, Civil Engineering Series

Montrealin jätevedenpuhdistamon kotisivut. Viitattu 27.4.2017.  
[http://ville.montreal.qc.ca/portal/page?\\_pageid=6497,54345571&\\_dad=portal&\\_schema=PORTAL](http://ville.montreal.qc.ca/portal/page?_pageid=6497,54345571&_dad=portal&_schema=PORTAL)

Neugutin jätevedenpuhdistamon verkkosivusto. Viitattu 21.4.2017.  
<http://www.neugut.ch/index.php/27/>

Nieminen P. 2011. Vaikeasti biohajoavien yhdisteiden esikäsittely otsoinnilla. Diplomityö. Ympäristö- ja energiatekniikan koulutusohjelma. Tampere: Tampereen yliopisto

Oh W.; Dong Z. & Lim T. 2016. Generation of sulfate radical through heterogeneous catalysis for organic contaminants removal: Current development, challenges and prospects. Applied Catalysis Environmental 194.

Oller I.; Malato S. & Sánchez-Pérez J.A. 2010. Combination of Advanced Oxidation Processes and biological treatments for wastewater decontamination – A review. Elsevier. Luettavissa?

Opetushallituksen etälukion verkkosivusto. Viitattu 27.9.2017  
<http://www02.oph.fi/etalukio/opiskelumodulit/kemia/kemia2/alkoholi.html>

Opetushallitus, laboratorioanalysit, verkkosivusto. Viitattu 27.5.2017  
<http://www03.edu.fi/oppimateriaalit/laboratorio/index.html>

Panorel I. 2013. Pulsed Corona Discharge as an Advanced Oxidation Process for the degradation of organic compounds in water. Julkaisija. Viitattu 25.4.2017 Luettavissa:  
<https://www.doria.fi/bitstream/handle/10024/93479/isbn9789522654786.pdf?sequence=2>

Qiang Z.; Wang L.; Dong H. & Qu J. 2015. Operation performance of an A/A/O process coupled with excess sludge ozonation and phosphorus recovery: A pilot-scale study. Chemical Engineering Journal. Elsevier. .

Rashed I.; Hanna M.; El-Gamal H.; Al-Sarawy A. & Wali F. 2005. Overview on Chemical Oxidation Technology in Wastewater Treatment. Ninth International Water technology Conference. Viitattu 26.4.2017 Luettavissa;

RIL 124-2 Vesihuolto 2. Suomen rakennusinsinöörien liitto RIL R.Y. Helsinki 2004

Rse-Egis Ltd:n verkkosivusto. Viitattu 21.4.2017. [http://www.rse-egis.fr/en/solution\\_egis/a-wastewater-treatment-plant-that-limits-pharmaceutical-pollutants/](http://www.rse-egis.fr/en/solution_egis/a-wastewater-treatment-plant-that-limits-pharmaceutical-pollutants/)

Suomen Vesilaitosyhdistys ry 2016 Teknis-taloudellinen tarkastelu jätevesien käsittelyn tehostamisesta Suomessa. Vesilaitosyhdistyksen monistesarja nro 42. Helsinki. Viitattu 24.4.2017 Luettavissa:

[https://www.google.fi/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=1&cad=rja&uact=8&ved=0ahUKEwiP7oTAKpfUAhVB\\_iwKHYxeCbAQFgg1MAA&url=https%3A%2F%2Fwww.vvy.fi%2Ffiles%2F5154%2FJatevedenkasittelyn\\_teknis-taloudellinen\\_selvitys\\_21042016.pdf&usq=AFQjCNEajdaB8\\_2mI92ePNicCcaCRBiuog](https://www.google.fi/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=1&cad=rja&uact=8&ved=0ahUKEwiP7oTAKpfUAhVB_iwKHYxeCbAQFgg1MAA&url=https%3A%2F%2Fwww.vvy.fi%2Ffiles%2F5154%2FJatevedenkasittelyn_teknis-taloudellinen_selvitys_21042016.pdf&usq=AFQjCNEajdaB8_2mI92ePNicCcaCRBiuog)

Suomen ympäristökeskus 2014, Toksisuustestauksen soveltuvuus suomalaisten yhdyskuntajätevesien tarkkailuun ja haitallisten aineiden riskinarviointiin. Suomen ympäristökeskuksen raportteja 7/2014

Suomen ympäristökeskus. Policy Brief – Näkökulmia ympäristöpolitiikkaan. Viitattu 17.05.2017 Luettavissa: [http://www.syke.fi/fi-FI/Julkaisut/SYKE\\_Policy\\_Briefs](http://www.syke.fi/fi-FI/Julkaisut/SYKE_Policy_Briefs)

Toivikko S. 2017, Lietteen käsittely ja hyödyntäminen tänään ja tulevaisuudessa. Powerpoint-diat. Luettavissa:  
[https://www.vvy.fi/koulutus\\_ja\\_vesihuoltopaivat/vesihuoltopaivat/esitelmaarkisto/vesihuolto2017](https://www.vvy.fi/koulutus_ja_vesihuoltopaivat/vesihuoltopaivat/esitelmaarkisto/vesihuolto2017)

Turun seudun puhdistamo Oy. Verkkosivusto; ”Etusivu ja toiminta” sekä ”Prosessikuvaus” Viitattu 15.2.2017 <http://www.turunseudunpuhdistamo.fi/>

Vieno N. 2007. Occurrence of Pharmaceuticals in Finnish Sewage Treatment Plants, Surface Waters and Their Elimination in Drinking Water Treatment Processes. Tampereen teknillinen yliopisto. Julkaisu 666.

Vieno N. 2014. Haitalliset aineet jätevedenpuhdistamoilla -hankkeen loppuraportti.

Vieno N. 2015 Orgaaniset haitta-aineet kunnallisessa ja haja-asutuksen jätevedessä ja lietteessä. Powerpoint -esitys. Viitattu 28.3.2017. Luettavissa:  
[https://www.slideshare.net/envieno/orgaaniset-haittaaineet-kunnallisessa-ja-hajaasutuksen-jtevedess-ja-lietteess?next\\_slideshow=1](https://www.slideshare.net/envieno/orgaaniset-haittaaineet-kunnallisessa-ja-hajaasutuksen-jtevedess-ja-lietteess?next_slideshow=1)

Vieno N. 2015 power point -esitys. Viitattu 20.3.2017 Luettavissa:  
<https://www.slideshare.net/envieno/jtevesien-haitalliset-aineet>

Vieno N. 2015. Haitta-aineet puhdistamo- ja hajalietteissä.

Ympäristöhallinnon yhteinen verkkopalvelu –verkkosivusto. Päästörekisterit. Viitattu 12.3.2017 [http://www.ymparisto.fi/fi-FI/Asiointi\\_luvat\\_ja\\_ymparistovaikutusten\\_arviointi/Luvat\\_ilmoitukset\\_ja\\_rekisterointi/Paastotiedon\\_ilmoittaminen\\_paastorekistereihin\\_PRTR/Paastorekisterit](http://www.ymparisto.fi/fi-FI/Asiointi_luvat_ja_ymparistovaikutusten_arviointi/Luvat_ilmoitukset_ja_rekisterointi/Paastotiedon_ilmoittaminen_paastorekistereihin_PRTR/Paastorekisterit)

Ympäristöministeriö, Vesiympäristölle vaarallisista ja haitallisista aineista annettujen säädösten soveltaminen. 2012 <http://www.ym.fi/download/noname/%7BAA1E882C-EB78-4D7F-9DD0-486BB08179F6%7D/31651>

## Liite 1 Pilottilaitteistojen hintatietoja.

Toimittaja	Hinta	Teho	Koko	Tietoja laitteistosta	Lähde
<b>Wapulec Oy</b>	Noin 1000 – 2000 €/kk	250 W	Vaatii parin neliön verran lattiatilaa ja parin metrin verran tilaa korkeudeltaan	Sisältää pulssigeneraattorin, pumpun, reaktoriyksikön sekä erillisen happigeneraattorin.	Henry Hatakka, Wapulec Oy, 27.5.2017
<b>OWA Oy</b>	1900 €/vk	-	3.5 x 1.5 x 3.0	Kapasiteetti 1-20 m <sup>3</sup> /h veden laadusta riippuen.	Jaakko Pellinen, OWA Oy, 27.5.2017
<b>Ozonetech Oy</b>	2500 €/kk	-	-	-	Dmitrii Pukki, Ozonetech Oy, 24.5.2017



## Liite 2. Analyysien hintatietoja.

Näytteiden analyysien hintoja		Lähde:
<b>Diklofenaakki</b>	367,50€/näyte (ALV 0%, hinta voimassa vuoden 2017 loppuun)	Nina Leino, LSVSY ry, 27.9.2017
<b>Fenolit</b>	77€/näyte (ALV 0%, hinta voimassa vuoden 2017 loppuun)	Nina Leino, LSVSY ry, 27.9.2017
<b>Ftalaatit</b>	169,50€/näyte (ALV 0%, hinta voimassa vuoden 2017 loppuun)	Nina Leino, LSVSY ry, 27.9.2017
<b>Bromatut difenyylietterit</b>	237€/näyte (ALV 0%, hinta voimassa vuoden 2017 loppuun)	Nina Leino, LSVSY ry, 27.9.2017
<b>Tulosten raportointi testausselesteena</b>	22,50E/näyte (ALV 0%, hinta voimassa vuoden 2017 loppuun)	Nina Leino, LSVSY ry, 27.9.2017
<b>Nitrifikaation inhibition (ISO 9509)</b>	900€/näyte (ALV 0%, hinta voimassa vuoden 2017 loppuun)	Sirpa Väntsi, KVVY ry, 2.10.2017
<b>BOD<sub>7ATU</sub></b>	43,70€/näyte (ALV 0%, hinta voimassa vuoden 2017 loppuun)	Sirpa Väntsi, KVVY ry, 2.10.2017
<b>COD<sub>cr</sub></b>	29,35€/näyte (ALV 0%, hinta voimassa vuoden 2017 loppuun)	Sirpa Väntsi, KVVY ry, 2.10.2017
<b>Liukoinen fosfori</b>	47,75€/näyte (ALV 0%, hinta voimassa vuoden 2017 loppuun)	Sirpa Väntsi, KVVY ry, 2.10.2017

## Liite 3 Kappaleessa viisi kuvattujen koeajojen ja pilottikohteiden tiedot.

kohde	Esikäsitelty yhdyksuntajätevesi (Kanada)	Esikäsitelty yhdyksuntajätevesi (USA)	Esikäsitelty yhdyksuntajätevesi (Espanja ja Ranska)	Kaatopaikan suotovesi (Puola)	Kaatopaikan suotovesi (Malesia)	Kaatopaikan suotovesi (Slovenia)	Sairaalajätevesi (Espanja)	Sairaalajätevesi (Turkki)	Sairaalajätevesi (Tanska)	Puhdistamolajete (Kiina)	Puhdistamolajete (Intia)	Puhdistamolajete (Espanja)
Näytteen koko	koko jätevesi	6 L	2,5 L	2 dm <sup>3</sup>	2 L	1,0 dm <sup>3</sup>	0,7 L	1500 ml	100 ml	10 L	2 L	10 L
pH:n vaihteluväli (*=puskuroitu)	-	alussa noin 7,0, otsonoinnin aikana 7,9 – 6,9 (0,6 mg O <sub>3</sub> /min)	alussa 7,6 – 8,5	alussa 6,8 – 7,1	3 – 10*	alussa 8,1 – 9,4	alussa 8,46 – 8,67, lopussa 8,10 – 8,24	3, 7 ja 11*	5,00, 6,25, 7,00*, 7,75, 9,00	alussa 6,2, lopussa 4,2	alussa 7,53	mesofiilinen 7,8 – > 8,0, termofiilinen 7,7 – > 8,3
Lämpötila	-	18 – 20C	20C	-	< 15 C	-	20	noin 20 C	noin 15 C	-	huoneenlämpö	huoneenlämpö
Reagenssit	otsoni	otsoni	otsoni	otsoni	otsoni / otsoni + Fenton + vetyperoksidit / otsoni + persulfaatti	otsoni / Fenton	otsoni ja vetyperoksidit	otsoni ja vetyperoksidit	otsoni + vetyperoksidit	otsoni	otsoni	otsoni
Otsonin annos vedessä (* = optimaalisin)	16,5 mg O <sub>3</sub> /l	1,0 ja 7,8 mg O <sub>3</sub> /l (laskennallinen arvo)	30 – 70 mg/L	-	-	-	-	-	0,7 mg O <sub>3</sub> /mg DOC	-	-	-
Otsonin annostamäärä kaasussa	-	0,60 ja 4,70 mg O <sub>3</sub> /min	60 L/h NTP ja 40 mg/L NTP	0,9 dm <sup>3</sup> /min pitoisuudella 1,8 g/m <sup>3</sup>	200 – 1000 ml/min 1bar, pitoisuus 30 – 80 g/m <sup>3</sup> NTP	10 dm <sup>3</sup> /h ja otsonin max. tuotanto 5 g/h	pitoisuus 45, 55, 70 g Nm <sup>-3</sup> , kaasun virtaama 1,5 NL/min	2,96 g/1h, kaasun virtaama 100L/h	pitoisuus 70 – 90 mg/l	100 mg/g MLLS, pitoisuus 45 mg/L, 1,6 L/min	2 l/min, 2,8 g/h	20 mg O <sub>3</sub> /g TSS, kaasu 240 l/h
Reagointiajat (*=optimaalisin)	arvioitu alle 15 min	10 min *	180 min	5 – 30 min	otsoni 60 min / otsoni + Fenton 90 min / otsoni + persulfaatti 210 min	20 – 40 min *	10 ja 20 min	60 min	otsonin kesto jätevedessä oli noin 1 – 20min, otsonoinnin aikaa ei tiedossa	otsonointi päällä jaksottain, aikaa ei tiedossa	20 min – 4h	otsonia lisättiin noin 2h ajan, jotta päästiin annostamäärään 20 mg O <sub>3</sub> /g TSS
Lähde	Luciano Paoloni, 7.4.2017	Mines ym. 2009	Marce ym. 2015	Lebiocka ym. 2008	Abu Amr ym. 2015	Derco ym. 2009	Ferre-Aracil ym. 2016	Balcioglu & Ötker 2002	Hansen ym. 2015	Qiang ym. 2015	Gupta ym. 2015	Carballa ym. 2007