



VAASAN AMMATTIKORKEAKOULU
VASA YRKESHÖGSKOLA
UNIVERSITY OF APPLIED SCIENCES

Annika Kangasvieri

HYDROFOBOINTILIIMAN HUUHTE- LUVEDEN JÄTTEENKÄSITTELY

Tekniikka ja Liikenne
2013

ALKUSANAT

Opinnäytetyö tehtiin Vaasan Kemiralle kevään 2013 aikana, josta suuri osa työn soveltavasta osiosta toteutettiin Technobotnian ympäristölaboratoriossa sekä myös Stormossenin jätteenkäsittelylaitoksella.

Haluaisin kiittää erityisesti ympäristölaboratorion henkilökuntaa Eija Iivaria sekä Sonja Heikkilää, Vaasan Kemiran projektipäällikköä Sirpa Muotiota ja Stormossenin tiiminvetäjää Thomas Kalanderia. Suurimman kiitoksen osoitan opinnäyttyöni ohjaajalle Pekka Sténille, jonka panostus opinnäytetyöhöni on ollut huomattava. Lopuksi kiitän ystäviäni, erityisesti Iidaa ja Siniä kuuntelusta, avusta ja tuesta sekä perhettäni ja kaikkia työn valmistumisen aikana minua tukeneita.

Vaasassa 7.6.2013

Annika Kangasvieri

TIIVISTELMÄ

Tekijä	Annika Kangasvieri
Opinnäytetyön nimi	Hydrofobointiliiman huuhteluveden jätteenkäsittely
Vuosi	2013
Kieli	suomi
Sivumäärä	42
Ohjaaja	Pekka Stén

Opinnäytetyö suoritettiin Kemiran toimeksiannosta. Vaasan Kemiran tehtailla syntyy lähes viikoittain hydrofobointiliiman valmistuksen myötä huuhteluvesiä, mitkä ovat luokittelematonta jätettä. Pieni osa huuhteluvedestä kuljetetaan Stormossenin jätteenkäsittelylaitokselle mädätykseen. Työn tavoitteena oli selvittää mahdollisuutta johtaa huuhteluvettä Pättin puhdistamolle tai suurempina määrinä Stormossenille mädätykseen.

Työn teoriaosassa selvitettiin yleisesti teollisuusjätevesien johtamista viemäriverkostoon, sen lainsäädäntöä, kuten ympäristönsuojelulaki ja -asetus, vaadittava ympäristölupa ja viemärintisopimus. Lisäksi työssä paneudutaan biojätteen käsittelyyn ja erityisesti biojätteen mädätykseen. Soveltava osio koostuu Stormossenilla suoritetusta syöttökokeilusta, jossa bioreaktoriin syötettiin normaalia suurempi määrä huuhteluvettä, sekä laboratoriossa tehdyistä kokeista, joilla karakterisoi huuhteluveden ominaisuuksia sekä sen vaikutusta aktiivilietteen ominaishapenkulutukseen.

Työssä havaittiin, että huuhteluveden käyttö parantaa biokaasun tuotantoa mädätyksessä, mutta aiheuttaa syötteen paisumista reaktorissa. Päivittäisesti huuhteluvettä ei voitaisi syöttää, sopivan syöttövälin tutkiminen vaatisi lisäkokeiluja. Huuhteluvettä ei voida johtaa sellaisenaan Pättin puhdistamolle jo pelkästään sen matalan pH:n takia. Huuhteluvesi ei kuitenkaan vaikuta näiden kokeiden perusteella aktiivilietteen toimintaan merkittävän häiritsevästi sen määrän pysyessä kohtuullisena.

ABSTRACT

Author	Annika Kangasvieri
Title	Treatment Of Industrial Wastewater
Year	2013
Language	Finnish
Pages	42
Name of Supervisor	Pekka Stén

Kemira Chemicals Oy commissioned this thesis. While preparing internal sizing chemicals for paper industry, the Kemira plants in Vaasa produce rinse water, which is waste that is unclassified. A small amount of the rinse water is transported to the Stormossen waste management unit for digesting. The aim of this thesis to find out, if it's possible to lead the rinse water to the Pätt wastewater treatment plant, or transport larger quantities of the water to Stormossen waste management for digesting.

The theory portion of this thesis clarifies the process of leading industrial wastewater into sewer systems in general, and also the legislation around the subject, such as the environmental laws and regulations, the environmental permits required and the sewerage contracts. This thesis also studies biodegradable waste disposal and especially the digesting of biodegradable waste. The applied portion of the thesis was performed at Stormossen with an experiment, where rinse water was fed to the bioreactor in larger quantities than usual. The applied portion also included laboratory experiments, where the qualities of the rinse water and its effects on the oxygen consumption of activated sludge were characterized.

It was discovered in the thesis, that using rinse water increases the production of biogas in the digesting process. The rinse water could not be fed daily, the correct time between feeding rinse water would require more testing. The rinse water cannot be led to the Pätt wastewater treatment plant because of the low pH -values alone. Based on these tests the rinse water does not affect disturbingly to the function of activated sludge, when the quantity of rinse water is kept reasonable.

Keywords	digesting, industrial wastewater, biogas, legislation, AKD dispersion
----------	---

SISÄLLYS

TIIVISTELMÄ

ABSTRACT

1	JOHDANTO JA TYÖN TAVOITE	4
2	KEMIRA	5
	2.1 Historiaa	5
	2.2 Kemiran Vaasan tehtaat	6
	2.3 AKD-liima	7
	2.4 Ab Stormossen Oy ja yhteistyö Kemiran kanssa	9
3	LAINSÄÄDÄNTÖ.....	10
	3.1 Ympäristönsuojelulaki ja -asetus	10
	3.2 Jätelaki ja kemikaalilaki.....	11
	3.3 Teollisuusjätevesisopimukset ja niihin liittyvät asiakirjat	11
	3.4 Kemiran ympäristölupa ja viemärointisopimus	13
4	BIOJÄTTEEN KÄSITTELY	15
	4.1 Biojäte	15
	4.2 Kompostointi.....	15
	4.3 Mädätys.....	16
	4.4 Biokaasulaitos	17
	4.4.1 Stormossenin biokaasulaitos	19
	4.5 Syöteseoksen valmistaminen	24
5	SYÖTTÖKOKEILU STORMOSSENILLA	26
	5.1 Tulokset.....	26
	5.2 Johtopäätökset.....	27
6	LIIMAN VAIKUTUS AKTIIVILIIETTEESEEN JA PUHDISTAMON TOIMINTAAN	28
	6.1 Tuotteen karakterisointi	28
	6.1.1 pH ja johtokyky.....	28
	6.1.2 Kiintoaine	30
	6.1.3 Kemiallinen hapenkulutus dikromaattimenetelmällä.....	31
	6.1.4 BOD ₇	32

6.2 Liiman vaikutusta aktiivilietteen ominaishapenkulutussnopeuteen	35
6.3 Tulokset.....	37
LÄHTEET.....	40

KUVIO- JA TAULUKKOLUETTELO

Kuvio 1.	Alkyyliketeenidimeeri, missä R-ryhmät ovat 14–16 s. 8 hiiliatomia pitkiä hiilivetyketjuja.	
Kuvio 2.	Stormossenin kompostointikenttä, jossa kompostoidaan bioreaktoreiden mädätysjäännöksiä.	s. 19
Kuvio 3.	Kaavio Stormossenin biojätteen esikäsittelystä	s. 20
Kuvio 4.	Puhdistamolietettä vastaanottava säiliö Stormossenilla kallion sisällä.	s. 21
Kuvio 5.	Kemiran AKD -liiman huuhteluvesisäiliön etuala.	s. 22
Kuvio 6.	Kemiran AKD -liiman huuhteluvesisäiliö Stormossenilla.	s. 22
Kuvio 7.	Stormossenin kuivauslinko, jossa kuivataan mädätettyä puhdistamojätettä.	s. 23
Kuvio 8.	Kuivattua puhdistamolietteen mädätysjäännöstä ennen kompostointia.	s. 24
Kuvio 9.	Monitorikuva bioreaktorista 1.	s.27
Taulukko 1.	AKD -liiman ja sen huuhteluveden pH -arvot ja johtokyky.	s. 29
Taulukko 2.	Liiman kiintoaine	s. 30
Taulukko 3.	Näytteiden kemiallinen hapenkulutus dikromaattimenetelmällä.	s. 32
Taulukko 4.	Perinteisellä BOD ₇ -mittauksella saadut tulokset 574MP-merkkisestä AKD-liimasta.	s. 34
Taulukko 5.	Ominaishapenkulutusnopeus erisuurilla AKD-liimalisäyksillä.	s. 36
Kuvaaja 1.	Hapenkulutusnopeus 5 ml:n liimalisäyksellä.	s. 36
Kuvaaja 2.	Ominaishapenkulutuksen muuttuminen AKD-liimalisäyksen kasvaessa.	s. 37

1 JOHDANTO JA TYÖN TAVOITE

Opinnäytetyössä tutkittiin Kemiran tuottaman liiman prosessisäiliöiden huuhteluvesien sisältöä ja mahdollisuutta, että näitä huuhteluvesiä voisi johtaa viemäriverkostoon. Vaasan Kemira valmistaa AKD-vahasta paperinvalmistuksessa käytettävää liimaa, jolla paperin pinta saadaan hydrofobiseksi eli vettä hylkiväksi. Kyseisen liiman huonon säilyvyyden takia sitä valmistetaan vain silloin kun sitä tilataan. Liimaerien välissä liimaprosessisäiliöt huuhdellaan ja huuhteluvedet otetaan talteen Kemiran tehdasalueelle säiliöihin.

Liiman tuotannossa syntyviä huuhteluvesiä on Kemiran tehdasalueella yhteensä n. 80 m³. Stormossenin jätteenkäsittelylaitokselle kuljetetaan näistä vesistä viikossa noin 10 m³, missä huuhteluvesiä käytetään puhdistamojätteen mädätykseen. Huuhteluvesien väri on voimakkaan valkoinen, eikä esimerkiksi niiden johtokyky ole tarpeeksi pieni, jotta ne voitaisiin johtaa Kemiran viemärisopimuksen mukaisesti Vaasan Vedelle. Liiman huuhteluvesi ei ole toksista, ja se on tällä hetkellä luokittelematonta jätettä.

Opinnäytetyössä selvitettiin, voisiko pesuvesiä käyttää Stormossenilla enemmän jatkuvana syöttönä, jolloin huuhteluvettä voisi johtaa bioreaktoriin pieni määrä tietyin väliajoin. Puhdistamoliete vaatii mädätyksen onnistumiseksi veden lisäystä, joten lisäämällä huuhteluveden käyttöä mädätyksessä saataisiin myös Stormossenin vedenoton tarvetta vähennettyä.

Huuhteluvesien johtaminen Vaasan vedelle Pättin puhdistamolle on myös tarkastelun aiheena, mutta vesien johtamisessa Vaasan Vedelle on vaarana, että huuhteluvesi vahingoittaa Pättin puhdistamon aktiivilieteprosessia. Huuhteluvesi vaahoutuu helposti, eikä sen inhiboivaa tai mahdollisesti bakteereita tuhoavaa vaikutusta aktiivilietteeseen tiedetä. Liiman eri ominaisuuksien, kuten sen vaikutusta aktiivilietteen ominaishapenkulutuksenopeuteen ja biologisen sekä kemiallisen hapenkulutukseen, määrittämiseksi tehtiin laboratoriokokeita Technobotnian ympäristölaboratoriossa.

2 KEMIRA

Kemira on kemianteollisuuden kansainvälinen yritys, jonka pääkonttori sijaitsee Helsingissä. Yrityksen liikevaihto on yli 2 miljardia dollaria, ja se pyrkii olemaan johtava vesikemian yritys. Kemiran asiakkaina on paljon vettä käyttävät ja käsittelevät yritykset, joille Kemira tarjoaa veden määrän ja laadun hallintaan liittyviä ratkaisuja, joilla yritysten energia-, vesi- ja raaka-ainetehokkuutta saadaan parannettua. Yrityksen toiminta on jaettu neljään osaan, jotka ovat Paper, Oil & Mining, Municipal & Industrial ja Chemsolutions. Kolme ensimmäiseksi mainittua segmenttiä muodostavat suurimman osan Kemiran ydintuotteista ja sovelluksista. Kemiran toimitusjohtajana on toiminut huhtikuusta 2012 lähtien Wolfgang Büchele. (Kemira 2013)

Paper-segmentin asiakkaita on paperi- ja massateollisuus, joille Kemira tarjoaa kemiallisia ratkaisuja pakkaus- ja pehmopaperien koko tuotantoprosessiin. Oil & Mining -segmentti tuottaa kemiallisia erotus- ja prosessiratkaisuja öljy- ja kaivosteollisuudelle, kuten öljyn, kaasun ja metallien talteenottoon. Municipal & Industrial -segmentti tuottaa sovelluksia ja ratkaisuja vesienkäsittelyyn kunnallisille juoma- ja jätevedenkäsittelylaitoksille ja teollisille jäte- ja prosessivedenkäsittelylaitoksille. Chemsolutions-segmentti tuottaa kemikaaleja rehu-, nahka-, pesuaine- ja kemianteollisuuteen sekä maataloille ja lentokentille. Chemsolutions-segmentin päätuotteita ovat muurahaishappo, nahan parkitustuotteet sekä tuotteet, jotka perustuvat orgaanisiin happoihin. (Kemira 2013)

2.1 Historiaa

Kemiran tarina alkoi vuonna 1920, kun Kotkaan rakennettiin superfosfaattitehdas ja Lappeenrantaan rikkihappotehtaat. Tällöin Kemiran nimenä oli vielä Valtion Rikkihappo- ja superfosfaattitehtaat, ja tehtaiden rakentaminen ja tuotanto mahdollisti myös muun kotimaisen teollisuuden, kuten ruutiteollisuuden, kehittymisen. Tuolloin tehtaat työllistivät noin 200 työntekijää. Vuodesta 1933 vuoteen 1968 yritys toimi osakeyhtiönä maatalousministeriön alaisena, jonka jälkeen kauppa- ja teollisuusministeriön alaisena. (Kemira Internet-sivut 2013)

Yhtiö laajeni Kokkolaan ja Harjavaltaan 1940-vuosikymmenellä sodan aikaan, jolloin yritykseen myös liitettiin Valtion ruutitehtaan laitokset Vihtavuorella sekä Kaasu- ja suojeluvarikon laitokset Vaasassa. Kemiran tuotantopohja laajeni teollisuuskemikaalien tuotantoon 1950-luvulta alkaen. Vuonna 1961 yhtiön nimi muutettiin Rikkihappo Oy:ksi, ja se muuttui Kemira Oy:ksi jo vuonna 1972 yritysfuusioiden myötä. Useiden yritysostojen ja uusien tehtaiden rakentamisen myötä myös Kemiran tuotanto kasvoi merkittävästi. (Kemira Internet-sivut 2013)

1960-luvulla Kemira aloitti lannoitteiden viennin ulkomaille, ja ensimmäinen ulkomainen yritysosto oli vuonna 1982, jolloin Kemira osti pienen lannoitetehtaan Englannista. 80-luvulla Kemira osti enimmäkseen lannoiteteollisuuteen keskittyneitä tehtaita ja yrityksiä mm. Hollannista, Belgiasta, Tanskasta sekä Englannista. Euroopan ulkopuolelle Kemira laajeni yritys- ja tehdasostojen myötä USA:han vuonna 1989, yhteisyrityksien myötä Thaimaahan vuonna 1995 ja Brasiliaan vuonna 1996. Sittemmin Kemira on jatkanut laajenemistaan, nykyään Kemiralla on toimintaa ympäri maailmaa viidellä eri mantereella. (Kemira Internet-sivut 2013)

Vuonna 1994 Kemirassa tapahtui rakennemuutos, kun Kemiran tulosryhmät yhtiöitettiin, jolloin konserniyhtiön Kemira Oy lisäksi uusia yhtiöitä oli mm. Kemira Chemicals Oy, Kemira Pigments Oy, Kemira Agro Oy ja Kemira Safety Oy. Samana vuonna Kemira Oy muuttui pörssi-yhtiöksi. (Kemira Internet-sivut 2013)

2000-luvulla Kemira kohdisti tuotteensa ja palvelunsa paljon vettä käyttäville asiakasryhmille, jotka tarvitsevat sovelluksia ja keinoja veden määrän ja laadun hallintaan. Vuonna 2008 Kemiran päästrategiaksi nostettiin vesiosaaminen. (Kemira Internet-sivut 2013)

2.2 Kemiran Vaasan tehtaot

Kemiran Vaasan tehdas on keskittynyt paperin valmistuksessa tarvittavien polymeerikemikaalien, kuten dispergointi-, valkaisu- ja vaahdonestoaineiden tuotantoon. Vaasan tehdas tuotti limanestoaineita, maatalouskemikaaleja sekä puun-suojakemikaaleja ennen siirtymistään Kemiran alaisuuteen vuonna 1972. 1990-luvulla Kemiran Vaasan tehdas keskitti toimintansa pelkästään paperinvalmistuk-

sessä tarvittavien kemikaalien sekä turvallisuusvarusteiden tuottamiseen. 2000-luvulta eteenpäin Vaasan Kemira on keskittynyt vain paperinvalmistuksen kemikaalien tuotantoon. (Kemira Internet-sivut 2013)

Kemiralla on Vaasassa kolme tehdasta: polyelektrolyyttitehdas, joka tuottaa mm. polymeereja vedenpuhdistukseen, erikoiskemikaalitehdas, joka tuottaa paperinvalmistuksessa vaadittavia liimoja ja valkaisuaineita, sekä kemikaalitehdas, joka tuottaa mm. vaahdonestoaineita ja biosideja. (Vaasa site presentation 2012)

23.4.2013 Kemira julkisti tiedotteen, jonka mukaan Kemiran Vaasan tuotanto pyritään siirtämään muihin yksiköihin, jonka seurauksena tuotanto aiotaan lopettaa Vaasassa vuoden 2013 loppuun mennessä. Tuotannon yhdistämisellä muihin yksiköihin parannetaan prosessikemikaalien tuotantoverkon tehokkuutta ja käyttöastetta. ((Kemira Internet-sivut 2013)

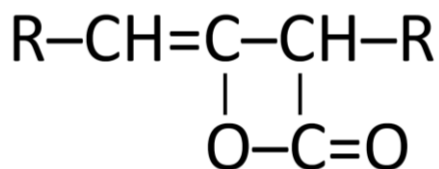
2.3 AKD-liima

Lyhenne AKD tarkoittaa alkyyliketeneidimeeriä, joka on paperinliimaukseen soveltuva neutraaliliima. Toinen neutraaliliimauksessa käytetty hydrofobiliima on ASA-liima, eli alkyleenimeripihkahappoanhydridistä valmistettu liima. Käyttämällä neutraaliliimoja paperinvalmistuksessa pystytään paperinvalmistuksen märkäprosessi toteuttamaan neutraalissa pH:ssa, jolloin voidaan käyttää täyteaineena kalsiumkarbonaattia. Kalsiumkarbonaatti CaCO_3 on halpaa ja helposti saatavilla, ja käyttämällä sitä täyteaineena sekä prosessin neutraalilla pH:lla saadaan paperiin hyvä vetolujuus, painettavuus, kemikaalinkestävyys ja huokoisuus. Lisäksi prosessin neutraalin pH:n avulla vähennetään paperin toispuoleisuutta ja prosessilaitteiden korroosiota, prosessin ominaisvedenkulutusta ja prosessin vaatimia epäorgaanisia liuennetta aineita. (Hägglom-Ahnger, Komulainen 2003; Neimo 1996)

AKD-liima reagoi selluloosan kanssa ollen näin hyvin reaktiivinen liima. Alkyyliketeneidimeeriä valmistetaan teknisestä steariinihaposta. AKD-liima pysyy vahamaisena huoneenlämpötilassa, eikä se liukune veteen laisinkaan. Liimasta voidaan valmistaa kuitenkin stabiili dispersio tärkkelyksen kanssa, jolloin saadaan AKD-emulsio, missä AKD-vahan osuus on n. 20 % ja kuiva-aineen 7–17 %. Suo-

jakolloidina käytetty tärkkelys on yleensä kationista, joten myös saadulla dispersiolla on kationinen varaus. AKD-dispersio pysyy stabiilina viileissä ja pH-arvoltaan alle 5 olevissa oloissa, joten paperinvalmistajille toimitetut AKD-dispersiot ovat yleensä pH-arvoltaan happamia. Liima on huonosti säilyvää, noin 20 asteessa sen säilymisaika on 4 viikkoa, pitempiaikainen säilyttäminen vaatii kylmemmän lämpötilan, kuitenkin niin ettei liima jäädy (Stèn 1997; Neimo 1996)

Neutraaliliimauksessa AKD-dispersio muodostaa sidoksen selluloosan hydroksyyli-ryhmän kanssa siten, että vahan hydrofobiset ryhmät osoittavat pois päin kuidun pinnasta tehden myös valmiin paperin pinnasta hydrofobista. AKD-liimauksessa paras lopputulos saavutetaan pH-alueessa 7,5–8,5, mikä neutraaliprosessissa yleensä on täyteaineena käytetyn kalsiumkarbonaatin puskurointikyvyyn ansiosta. Kalsiumakarbonaattia käytettäessä myös alkalisuus on riittävä, mutta tarvittaessa alkalisuutta voidaan nostaa natriumbikarbonaatilla tai natriumkarbonaatilla. Liian suuri alkalisuus aiheutuu yleensä hydroksidi-ioneista OH⁻, joita prosessiin tulee natriumkarbonaatin NaCO₃, natriumhydroksidin NaOH tai kalsiumhydroksidin Ca(OH)₂ suuresta annostuksesta, ja saattaa aiheuttaa liimauksen vähenemistä paperikoneesta poistamisen jälkeen (Neimo: Papermaking chemistry) AKD-liimauksen onnistuminen vaatii paperirainan lämpökäsittelyä, sillä AKD-liiman reaktionopeus on alhainen. Paperinkuivatuksessa käytetty lämpötila 70–110 °C on riittävä, mutta liimautuneisuuden kypsyminen saattaa jatkua vielä koneullassa paperikoneen jälkeen. Myös liimausprosessin alkalisuus vaikuttaa liimauksen onnistumiseen. (Stèn 1997; Neimo 1999; Neimo 1996)



Kuvio 1. Alkyylidiketeenidimeeri, missä R-ryhmät 14–16 hiiliatomia pitkiä hiiliveytyketjuja.

Kemira valmistaa AKD-vahasta FennoSize KD -kauppanimellä myytäviä alkyylidiketeenidimeeridispersioita. Tuotteiden valmistuksessa käytetään monia erilaisia reseptejä, joissa mm. tärkkelyksen ja AKD-vahan osuudet valmiista tuotteesta

vaihtelevat. AKD-vahan käyttö liimauksessa antaa tehokkaan suojan maitohappo- ja vastaan sekä aiheuttaa sen, että Fennosize KD -liimoja voidaan käyttää lievästi happamista erittäin alkaliisiin, pH-arvoltaan jopa 10, prosesseihin. (Muotio 2013; Kemira Internet-sivut 2013)

2.4 Ab Stormossen Oy ja yhteistyö Kemiran kanssa

Ab Stormossen Oy on vaasalainen jätealan osakeyhtiö, joka toimii Vaasan lisäksi kuudella muulla pohjalaisella paikkakunnalla: Vöyrissä, Vähäkyrössä, Korsnäsissä, Isokyrössä, Mustasaarella ja Maalahdessa. Hyötykäyttöasemia Stormossenilla on yhteensä 12 ja yhtiön palveluksia käyttää noin 100 000 toiminta-alueen asukasta. Yhtiön jätekeskus toimii Koivulahdessa Mustasaarella. Stormossenin tavoitteena on olla kokoluokassaan Suomen johtava jätealan yhtiö sekä edistää puhdasta lähiympäristöä ja kestävän kehityksen mukaista kustannustehokasta jätehuoltoa. (Stormossenin Internet-sivut 2013)

Stormossenilla käsitellään kotitalouksien biojätteitä sekä puhdistamolietettä ja teollisuuden lietteitä kahdessa reaktorissa. Reaktori 1:ssä mädätetään enimmäkseen puhdistamolietteitä, kun taas reaktori 2:ssä kotitalouksien biojätettä. Mädätyksen tuloksena saadaan biokaasua. Mädätetystä jätteestä valmistetaan lopuksi kompostoinnin avulla maanparannusainetta. Vuonna 2011 Stormossenilla mädätettiin biojätettä 36 650 t. Vuonna 2012 Bioreaktori 1:ssä mädätettiin 16 018 t puhdistamolietettä, bioreaktori 2:ssä 10 867 t biologista jätettä. (Stormossen 2011; Stormossen 2012)

Stormossenilla Kemiran AKD-liiman huuhteluvesi johdetaan varastointisäiliöstä mädätysreaktoriin, jossa mädätetään Pättin puhdistamon lietettä. Liette on kuivattu puhdistamolla kuljetuksen helpottamiseksi ja se vaatii veden lisäystä mädätyksen onnistumiseksi. Huuhteluvesi syötetään reaktoriin kertasyötöllä veden kanssa. Liiman huuhteluveden käyttö mädätyksessä on aikaisemmin aiheuttanut reaktorissa jonkin verran vaahtoamisongelmia sekä paineen kasvua. (Kalander 2013)

3 LAINSÄÄDÄNTÖ

Tärkein teollisuusjätevesiä koskeva laki on ympäristönsuojelulaki (4.2.2000/86) ja siihen liittyvä asetus (18.2.2000/169). Näiden lisäksi teollisuusjätevesiä koskee tärkeimpinä lakeina mm. kemikaalilaki (14.8.1989/744) ja jätelaki (17.6.2011/646). Teollisuusjätevesien johtamiseen liittyviä asiakirjoja on mm. ympäristölupa, teollisuusjätevesisopimus, vesihuoltolaitosten yleiset toimitusehdot sekä käyttö- ja liittymissopimukset.

3.1 Ympäristönsuojelulaki ja -asetus

Ympäristönsuojelulakia sovelletaan toimintaan, josta voi aiheutua ympäristön pilaantumista ja josta syntyy jätettä ja jätteenkäsittelyä. Lailla mm. pyritään tukemaan kestäväää kehitystä ja luonnonvarojen kestäväää käyttöä, ehkäisemään ympäristön pilaantumista ja takaamaan monimuotoinen, terve ja hyvinvoiva ympäristö myös tulevaisuudessa. Laki pyrkii takaamaan että kaikessa toiminnassa käytetään parasta käyttökelpoista tekniikkaa, ympäristön kannalta edullisinta käytäntöä, varovaisuus- ja huolellisuusperiaatetta sekä ennaltaehkäisyn ja haittojen minimoimisen periaatetta. (Ympäristönsuojelulaki 2000)

Ympäristönsuojeluasetus kertoo sen, minkälaisilla toiminnoilla tulee olla ympäristölupa. Pääasiassa kaikilla toiminnoilla joilla voi olla ympäristöä pilaavaa vaikutusta, tulee olla voimassa oleva ympäristölupa, tarkemmin ympäristölupaa vaativat toiminnot löytyvät ympäristönsuojeluasetuksesta. Asetuksessa on lueteltuna ympäristölupaa vaativia teollisuudenaloja, kuten metsä-, metalli- ja kemianteollisuus ja sekä toimintoja, kuten eri kemikaalien valmistus, varastointi ja kuljetus. Asetuksessa on lueteltuna myös aineita, joiden päästäminen viemäriin vaatii ympäristöluvan. Tällaisia aineita on mm. elohopea ja sen yhdisteet, kadmium ja sen yhdisteet, syanidit, fluoridit, pysyvät hiilivedyt, orgaaniset halogeeniyhdisteet sekä muita ympäristölle, vesiympäristölle tai terveydelle haitallisia tai vaarallisia yhdisteitä. Näiden lisäksi asetuksessa on annettu mm. rehevöitymistä aiheuttaville aineille ja happitasapainoon epäedullisesti vaikuttaville aineille päästöraja-arvoja, jotka voivat sisältyä ympäristölupaan. (Ympäristönsuojeluasetus 2000)

Ympäristönsuojeluasetus saattaa vaatia jäteveden esikäsittelyä ennen vesien johtamista viemäriin, jotta jätevesi täyttäisi laatuvaatimukset. Esikäsittelyllä estetään vesihuoltolaitoksen purkuvesistä johtuva ympäristön pilaantuminen, jäteveden ja lietteen käsittelyprosessin vaarantuminen sekä puhdistamon ja viemäriverkoston vaurioituminen, varmistetaan lietteen jatkohyödyntäminen ja turvallinen käsittely, viemäriverkoston toiminta ja työntekijöiden terveyden suojele. Ympäristönsuojeluasetuksessa mainitaan, että ympäristölupa määrää tarvittaessa jätevesien esikäsittelystä kun teollisuusjätevesiä johdetaan viemärin kautta yleiselle puhdistamolle. (Ympäristönsuojeluasetus 2000)

3.2 Jätelaki ja kemikaalilaki

Jätelaille pyritään vähentämään jätteen määrää, haitallisuutta ja kaatopaikkakäsittelyä sekä lisäämään jätteen kierrätystä ja hyödyntämistä. Jätelain mukaan jätteen tuottajan tulee olla selvillä jätteen vaikutuksista ympäristöön ja terveyteen, jätteen vähentämismahdollisuuksista ja jätehuollosta. Jätteestä tulee myös tietää jätehuollon kannalta tärkeitä asioita, kuten sen laatu, laji, määrä ja alkuperä. Jätelaista löytyy liite, joka sisältää ominaisuudet sekä kemikaalilainsäädäntöön perustuvat raja-arvot, joiden perusteella jäte voidaan luokitella vaaralliseksi jätteeksi. Kemikaalilain mukaan kemikaalin tuottaja merkitsee kemikaalin vaaralliseksi. Vaaralliseksi luokiteltu kemikaali on vaarallista myös käytöstä poistettuna, jolloin se luokitellaan vaaralliseksi jätteeksi. (Teollisuusjätevesiopas 2011)

3.3 Teollisuusjätevesisopimukset ja niihin liittyvät asiakirjat

Teollisuusjätevesien johtamisesta viemäriin tehdään vesilaitoksen kanssa teollisuusjätevesisopimus sekä normaali liittymis- ja käyttösopimus. Liittymissopimus tehdään joko kirjallisesti tai sähköisesti vesilaitoksen ja kiinteistön omistajan tai liittyjän kanssa, jolloin sovitaan myös liittymisehdoista. Käyttösopimus voidaan tehdä omistajan sijaan myös kiinteistön käyttäjän kanssa. Tapauskohtaisesti voidaan tehdä myös tilapäinen sopimus, joka koskee satunnaisia jätevesieriä. Näiden lisäksi teollisuusjätevesien johtamiseen liittyviä asiakirjoja ovat vesihuoltolaitoksen omat toimitusehdot ja toiminnanharjoittajalle, eli jätevesien tuottajalle myönnetty ympäristölupa sekä mahdolliset aiesopimukset vesihuoltolaitoksen ja toi-

minnanharjoittajan kesken, joissa voidaan sopia esimerkiksi investointeihin ja maksuihin liittyvistä asioista. (Teollisuusjätevesiopus 2011)

Liittymissopimusta tehtäessä tehdään myös teollisuusjätevesisopimus, mutta se voidaan tehdä myös jälkikäteen ja sitä voidaan myös muuttaa tarvittaessa tai irtisanoa sopimus, jos se todetaan tarpeettomaksi. Teollisuusjätevesisopimus tehdään silloin, kun halutaan viemäroidä asumisjätevesistä poikkeavaa jätevettä, joka sisältää puhdistamon tai viemäriverkoston toimintaan, työntekijöiden työturvallisuuteen, tai vastaanottavaan vesistöön tilaan vaikuttavia aineita. Teollisuusjätevesisopimuksella jätevedelle asetetaan tällöin asumisjätevesien johtamisesta eroavia raja-arvoja, vaatimuksia, tarkkailuvelvoitteita tai maksuperusteita. Teollisuusjätevesisopimusta laadittaessa tulee ottaa huomioon Valtioneuvoston asetuksessa vesiympäristölle vaarallisista ja haitallisista aineista 1022/2006 ja asetuksen muutoksessa 868/2010 mainitut aineet, joita ei saa päästää viemäriverkoston eikä pintavesiin. Tällaisia aineita ovat mm. aldrini, DDT, hiilitetrakloridi ja kloroformi eli trikloorimetaani. Tässä asetuksessa mainitaan lisäksi mm. suurimmat sallitut päästöraja-arvot haitallisille aineille, kuten elohopealle ja sen yhdisteille sekä kadmiumille, sekä taulukoituna vesiympäristölle vaaralliset ja haitalliset aineet. (Teollisuusjätevesiopus 2011; Valtioneuvoston asetus 1022/2006; Asetuksen muutos 868/2010)

Teollisuusjätevesisopimuksessa osapuolet voivat sopia vesihuoltolaitoksen toimintusehtojen noudattamisesta tai niiden soveltamisesta. Sopimuksessa tulisi olla lisäksi kirjattuna siirtymisajat ja toimenpiteet, mikäli sopimusta halutaan muuttaa tai sen muuttaminen on tarpeellista viemärlaitoksen toiminnan kannalta tai muusta pakottavasta syystä, kuten lainsäädännön muuttumisesta. Sopimuksessa voidaan asettaa raja-arvoja joillekin viemäroitävän jäteveden sisältämille aineille, ja siitä tulee käydä ilmi viemäroitävän jäteveden määrä sekä mahdollinen jäteveden esikäsitteily. Lisäksi sopimuksessa voidaan sopia teollisuusjäteveden tarkkailuohjelmasta, jätevesimaksuista, toiminnoista poikkeustilanteissa eli toiminnanharjoittajan ilmoitusvelvollisuudesta vesilaitokselle vaara- ja poikkeustilanteissa, sopimuksen irtisanomisesta, voimaantulosta, korvausvelvollisuudesta, voimassaolo-

ajasta sekä tuomioistuimissa, jossa käsitellään sopimuksen tehneiden mahdollisesti ilmeneviä erimielisyyksiä. (Teollisuusjätevesiopus 2011)

Jos viemäriin halutaan satunnaisesti johtaa jätevedettä, joka on määrältään pieni, eroaa vain vähän asumisjätevedestä tai sitä tulee vain kertaluontoisesti, tehdään vesihuoltolaitoksen ja toiminnanharjoittajan kesken tilapäinen sopimus. Sopimusta varten vesihuoltolaitos tarvitsee johdettavasta jätevedestä tietoja, kuten jäteveden syntymistapa ja -paikka, sen sisältämät vaaralliset aineet ja niiden pitoisuudet, määrä, tehdyt analyysitulokset, jäteveden sisältämien aineiden käyttöturvallisuustiedotteet, sekä toiminnanharjoittajan yhteystiedot, ympäristölupapäätöksen, viemäröinnin ajankohdan, osoitteen ja mahdollisesti myös näytteen johdettavasta jätevedestä. Erikseen kerättyjä haitallisia aineita, kuten vanhentuneita pesuaineita, ei saa johtaa viemäriin, joten tilapäistä sopimusta ei tällaisista nesteistä voida tehdä, vaan ne tulee hävittää jollain muulla tavalla. (Teollisuusjätevesiopus 2011)

3.4 Kemiran ympäristölupa ja viemäröintisopimus

Kemira harjoittaa kemianteollisuutta, joten sillä tulee olla ympäristölupa toiminnalleen. Länsi-Suomen ympäristökeskus on myöntänyt Vaasassa sijaitsevalle Kemira Oyj:lle ympäristöluvan 6.6.2006. Kemiran ympäristöluvassa mainitaan, että jätteet tulee lajitella syntyperämukaisesti sekä toimittaa mahdollisuuksien mukaisesti hyötykäyttöön. Vaasassa Kemira ei hyödynnä tuottamaansa jätettä, vaan kaikki jäte toimitetaan muualle, Stormossenille toimitetaan esimerkiksi neutraali-liimajäte sekä laatuviikaiset AKD-vahaerät. (Kemira ympäristölupa 2006)

Kemiran Vaasan ympäristöluvassa mainitaan laatuvaatimuksia kunnalliseen viemäriverkostoon laskettavalle jätevedelle. Jätevesi ei saa olla liian hapanta tai emäksistä, sen pH-arvon on siis oltava 6,0–9,5, kokoomanäytteen kiintoainepitoisuus ei saa ylittää arvoa $0,3 \text{ kg/m}^3$, jäteveden virtaama ei keskiarvovuorokautena saa ylittää $1\,200 \text{ m}^3$ ja maksimivuorokautena $2\,400 \text{ m}^3$ eikä tunnissa 100 m^3 . Lisäksi jäteveden lämpötila saa olla korkeintaan 45 °C ja biologisen hapenkulutuksen (BOD_7) keskiavuorokautena ei saa ylittää 360 kg/d , maksimivuorokautena 720 kg/d ja kokoomanäytteen $0,3 \text{ kg/m}^3$. (Kemira ympäristölupa 2006)

Vaasan Veden yleisiä toimitusehtoja käsittelevässä ohjeessa (1.3.2003) annetaan myös rajoituksia viemäriin laskettavalle vedelle, ellei liittymis- ja käyttö sopimuksessa ole sovittu muuta. Johdettava jätevesi ei saa aiheuttaa vaaraa eikä häiriötä puhdistamoiden toiminnalle, pumppaamoille tai viemäreille eikä jätevesilietteen hyötykäytölle tai käsittelylle, puhdistettua vettä vastaanottavalle vesistölle tai puhdistamon työntekijöille. Viemäriin ei saa johtaa ongelmajätteitä, kuten bensiniä ja liuottimia tai palo- ja räjähdysvaaraa aiheuttavia aineita, eikä aineita ja esineitä, jotka saattavat viemäriverkostossa tai reagoidessaan viemärivereden kanssa aiheuttaa tukkeutumia, lämpötilan nousua, myrkyjä tai syöpymistä. Jäteveden pH-arvon tulee olla välillä 6–11, lämpötilan korkeintaan 40 °C. Lisäksi vesilaitokselle toimitetulle jätevedelle on annettu raja-arvoja mm. elohopealle, hopealle, kadmiumille, kromille, kuparille, lyijylle, nikkelille, sinkille, syanidille, kokonaihiilivedyille sekä sähkönjohtavuudelle. (Vaasan vesi, yleiset toimitusehdot 2003)

Yleisesti jätevedenpuhdistamot antavat raja-arvoja viemäriin johdettavalle vedelle, esimerkiksi Helsingin Seudun ympäristöpalveluilla on raja-arvot metalleille sekä pH:lle, lämpötilalle, sulfaattien määrälle ja kokonaihsyanidille. Tapauskohtaisesti annetaan raja-arvoja laimentamattoman jäteveden sisältämälle kiintoainelle, rasvoille, biologiselle hapenkulutukselle ja typenpoistoa häiritseville aineille. Kemira Chemicals on tehnyt liittymis- ja käyttö sopimuksen Vaasan Veden kanssa vuonna 2011, jolloin sopimukseen liitettiin myös Kemiran aikaisemmin Vaasan kaupungin kanssa tekemä erillissopimus. Tapauksissa, joissa yleisissä toimitusehdoissa ja vesilaitoksen kanssa tehdyissä sopimuksissa on ristiriitaisuuksia, noudatetaan sopimusta. Sopimuksessa voidaan siis sopia toiminnanharjoittajan kanssa tavallisista toimitusehdoista poikkeavia ehtoja. (HSY 2010; Muotio 2013; Teollisuusjätevesiopus 2011)

4 BIOJÄTTEEN KÄSITTELY

Biojätettä käsitellään Suomessa kompostoimalla tai mädättämällä biokaasulaitoksissa. Tavoitteena on, ettei biojätettä kuljeteta kaatopaikoille, missä se tuottaa kasvihuonekaasuja. Biokaasulaitoksia on Suomessa enimmäkseen kolmea erityyppistä laitosta: jätevedenpuhdistamoiden biokaasulaitoksia, maatilojen biokaasulaitoksia sekä yhteislaitoksia, joissa mädätetään lähes kaikenlaista orgaanista ainesta sisältävää materiaalia. (Latvala 2009)

4.1 Biojäte

Biojäte voi hajota joko aerobisesti hapen avulla tai anaerobisesti hapettomissa oloissa. Sitä syntyy yhdyskunnissa, maataloudessa ja teollisuudessa sekä jätevesien käsittelyssä. Teollisuuden tuottamat jätemäärät ovat näistä suurimpia, mutta myös eniten hyödynnettävissä ennen jätteen käsittelyä, mm. rehuteollisuuden raaka-aineena tai poltettavana jätteenä. Maatalouden tuottamasta biojätteestä suurin yksittäinen jae on eläinten lanta. Kemiallista biojätteen käsittelyä on poltto ja pyrolyysi, biokemiallista lahotus ja mädätys. (Laukkanen, Hartikainen, Kostia, Rautio 2003; Stormossen 2011)

Biojätteet käsitellään jätteiden vastaanottokeskuksissa joko mädättämällä tai kompostoimalla. Näin estetään biojätteen pääsy kaatopaikoille, missä se muodostaa haitallisia kasvihuonekaasuja metaania sekä hiilidioksidia ja aiheuttaa hygieenisii ongelmia. Biojäte toimii ravinnonlähteenä kaatopaikoilla eläville eläimille, kuten rotille, jotka voivat levittää tauteja ympäristöön ja aiheuttaa aineellista vahinkoa. Mädäntyvä biojäte aiheuttaa kasvihuonekaasujen lisäksi hajuhaittoja. Mädätyksen ja kompostoinnin jälkeen käytetystä jätteestä saadaan ravintopitoista maanparannusainetta, jota voidaan käyttää lannoitteena. (Laukkanen ym. 2003)

4.2 Kompostointi

Kompostointi on vanha biojätteen käsittelymenetelmä, ja sitä on käytetty yhdyskuntajätteen käsittelyyn jo 1900-vuosisadan alusta lähtien. Kompostointi soveltuu pääsääntöisesti eloperäiselle jätteelle, jota lahotetaan kontrolloidusti, jolloin kom-

postoinnin tuloksena saadaan kompostihumusta. Kompostointi vaatii oikein toimiakseen riittävästi happea, jota varten jätteen tulee olla tarpeeksi kuohkea tai sitä ilmastetaan. Lisäksi kompostissa tulee olla kompostointiin sopiva kosteus, tarpeeksi ravinteita, kompostin pH-alueen tulee olla lähellä neutraalia ja lämpötilan 20–60 °C. Kompostoreja on monenlaisia, esimerkiksi talouksien kotitalousjätteen kompostoreita, kompostikasoja eli aumoja sekä tarkkaan koneellisesti valvottuja ja ohjattuja kompostireaktoreita. (Laukkanen ym. 2003)

4.3 Mädätys

Suomessa mädätys ei ole vielä kovinkaan suuressa käytössä, vaikka se on erityisesti märän jätteen ja lietteen käsittelyssä joissain tapauksissa taloudellisin vaihtoehto jätteen käsittelylle ja tuottaa uusiutuvaa energiaa, biokaasua. Mädätyksessä syntyvän biokaasun koostumus riippuu lähtöaineista ja prosessin toiminnasta, mutta tyypillisesti se sisältää 55–75% metaania, 25–45% hiilidioksidia ja lisäksi typpeä ja rikkiyhdisteitä. (Laukkanen ym. 2003)

Mädätys on anaerobista hajoamista, jossa bakteerit hajottavat orgaanista ainesta. Hajoamisprosessi voidaan jakaa neljään osaan: hydrolyysiin, happokäymiseen, etikkahappokäymiseen sekä metaanikäymiseen. Mädätyksen ensimmäisessä vaiheessa, hydrolyysissä, fermentatiiviset bakteerit hydrolysoivat eli pilkkovat monimutkaisia orgaanisia yhdisteitä, kuten hiilihydraatteja, proteiineja ja lipidejä, erittämiensä entsyymien avulla liukoiksi yhdisteiksi. Hydrolyysin hajoamistuotteita ovat sokerit, aminohapot ja pitkäketjuiset rasvahapot. Aminohapoista irtoaa tässä vaiheessa ammoniakkia, joka liukenee käsittelyjäännökseen. (Latvala 2009; Laukkanen ym. 2003)

Happokäymisessä hydrolyysin hajoamistuotteet hajoavat edelleen lyhytketjuisiksi karboksyylihapoiksi ja alkoholeiksi. Hajoamisen kolmas vaihe on asetogeneesi eli etikkahappokäyminen, jossa hajoamistuotteina on asetaatti-ioneja sekä hiilidioksidia ja vetyä. Anaerobisen hajoamisen viimeisessä vaiheessa metanogeenisissä eli metaanikäymisessä metanogeeniset bakteerit tuottavat metaania asetogeenin tuotteista. Anaerobisesta hajoamisesta muodostuneesta metaanista n. 70 % muodostuu asetaatti-ioneista, jolloin prosessia kutsutaan asetiklastiseksi metanogeen-

siksi ja 30 % vedystä, jolloin prosessin nimi on hydrogenotrofinen metanogeneesi. (Latvala 2009; Lampinen 2004)

Jotta mädätysprosessi ja tätä myöten kaasuntuotto onnistuisi, tulee prosessin ympäristötekijöiden, kuten pH:n, lämpötilan, haihtuvien happojen, ammoniakkin ja sulfidien pitoisuuksien olla sopivilla tasoilla. Tasainen neutraali pH on optimi prosessin onnistumiselle, sillä erityisesti metaania tuottavat bakteerit eivät toimi liian alhaisessa pH:ssa, kun taas haponmuodostajabakteerit tuhoutuvat liian korkeassa pH:ssa. Mädätysprosessissa voi toimia kahdenlaisia bakteereja, joko mesofiilisiä bakteereja, joiden kasvun kannalta optimilämpötila on 30–45 °C tai termofiilisiä bakteereja, joilla optimilämpötila on 50–60 °C. Sen perusteella, kumpaa lämpötila-alueita käytetään, voidaan biokaasuprosessi jakaa joko mesofiiliseen tai termofiiliseen mädätykseen. Termofiilinen mädätys vaatii mesofiiliseen prosessiin nähden enemmän lämmitystä, mutta sillä on nopeampi käsittelyaika, mahdollisuus suurempaan kuormitukseen ja lisäksi sillä saavutetaan parempi hygienisointitaso. (Latvala 2009; Lampinen 2004)

Mädätyksen lopputuotteista myös mädätysjäännös voidaan hyötykäyttää lannoitteena. Prosessiin syötetyn aineksen ravinteet ovat mädätyksen jälkeen muuttuneet vesiliukoiseen muotoon ioneiksi, jolloin ne ovat myös helposti kasvien hyödynnettävissä. Mädätysjäännöksen patogeenipitoisuus laskee merkittävästi ja hygienisointitaso kasvaa verrattuna kompostointiin. (Lampinen 2004)

4.4 Biokaasulaitos

Biokaasulaitoksen mädätysprosessi voi olla jatkuva tai puolijatkuva prosessi, tai laitos voi toimia panosperiaatteella. Biokaasun muodostuksen prosessit voidaan jakaa kuiva-aineen pitoisuuden perusteella märkä- ja kuivaprosesseihin sekä lämpötilan perusteella kylmiin, lämpimiin ja kuumiin prosesseihin. Biokaasuprosessi jaetaan neljään osaan, jotka ovat esikäsitteily, mädätys, jälkikäsitteily sekä kaasunkäyttö. (Laukkanen ym. 2003)

Ennen biokaasuprosessia jätteestä poistetaan biohajoamattomat aineet, kuten hiekka, metalli ja muovit. Tämän jälkeen syöte erotellaan ja hydrolysoidaan esikä-

sittelyssä. Kiinteä orgaaninen aines saadaan tällöin liukenevaan muotoon. Hydrolysaatiota voidaan katalysoida biologisilla käsittelymenetelmillä, kuten happokäymisellä, aerobisella käsittelyllä tai entsyymikäsittelyllä, fysikaalisilla käsittelymenetelmillä, joita ovat jätteen hienontaminen sekä lämpö- ja ultraäänikäsittelyt, tai kemiallisilla käsittelymenetelmillä. Esikäsittelyn tarkoituksena on mädätettävän jätteen homogenisointi, jotta koko seos olisi tasalaatuista, ja seoksen sisältämän orgaanisen kuorman saattaminen mädätysprosessin kannalta toivotulle tasolle. (Laukkanen ym. 2003; Latvala 2009)

Prosessin seuraava osa, mädätys, tapahtuu reaktorissa, joka on yleensä joko täyssekoitteinen tai tulppavirtausreaktori. Tulppavirtausreaktori on putkimainen reaktori, jossa syöte kulkee syöttöjärjestyksessä prosessin läpi, ja se sopii hyvin kuiville materiaaleille. Reaktioaika on tällöin vakio. Yleisemmin käytetään täyssekoitusreaktorissa, jolloin prosessi on jatkuvatoiminen ja täyssekoitteinen märkäprosessi. Täyssekoitteisessa prosessissa käsittelyjäännöstä poistetaan ennen syötteen lisäämistä. Syötesestä sekoitetaan reaktorissa kaasulla, kierrätyspumpauksella tai mekaanisilla sekoittimilla, kuten lapasekoittimilla. Sekoittamalla saadaan syötteeseen hyvä lämmönjakaantuminen ja varmistetaan syötteen ja mädätykseen osallistuvien bakteerien hyvä kontakti sekä estetään mädätysmateriaalin kerrostuminen. (Latvala 2009)

Biokaasuntuotannon jälkikäsittelynä on prosessista saadun mädätysjäännöksen varastointi ja mekaaninen kuivaus. Jotta mädätysjäännöstä voitaisiin käyttää lannoitteena, pitää se kompostoida tai vanhentaa, kuivata termisesti, kalkkistabiloida tai prosessoida termofiilisesti tai kemiallisella hydrolyysillä. Mädätysjäännös kuivataan mekaanisesti joko lingolla, suotonauhapuristimella tai ruuvikuivauksella tai termisellä kuivauksella, jossa jäännöksestä haihdutetaan vettä lämmön avulla. Kuivausta voidaan edistää polymeerien käytöllä. Linkokuivaus perustuu keskipaikoisvoimalla kiihdytettyyn laskeutumiseen, jossa kiintoaines laskeutuu lingossa pyörivän rummun pohjalle. Suotonauhakuivauksessa käytetään suotonauhapuristinta sekä lisänä polymeereja. Suotonauhakuivauksessa liete suodatetaan painovoiman ja puristus- ja leikkausvoimien avulla. (Laukkanen ym. 2003; Latvala 2009)

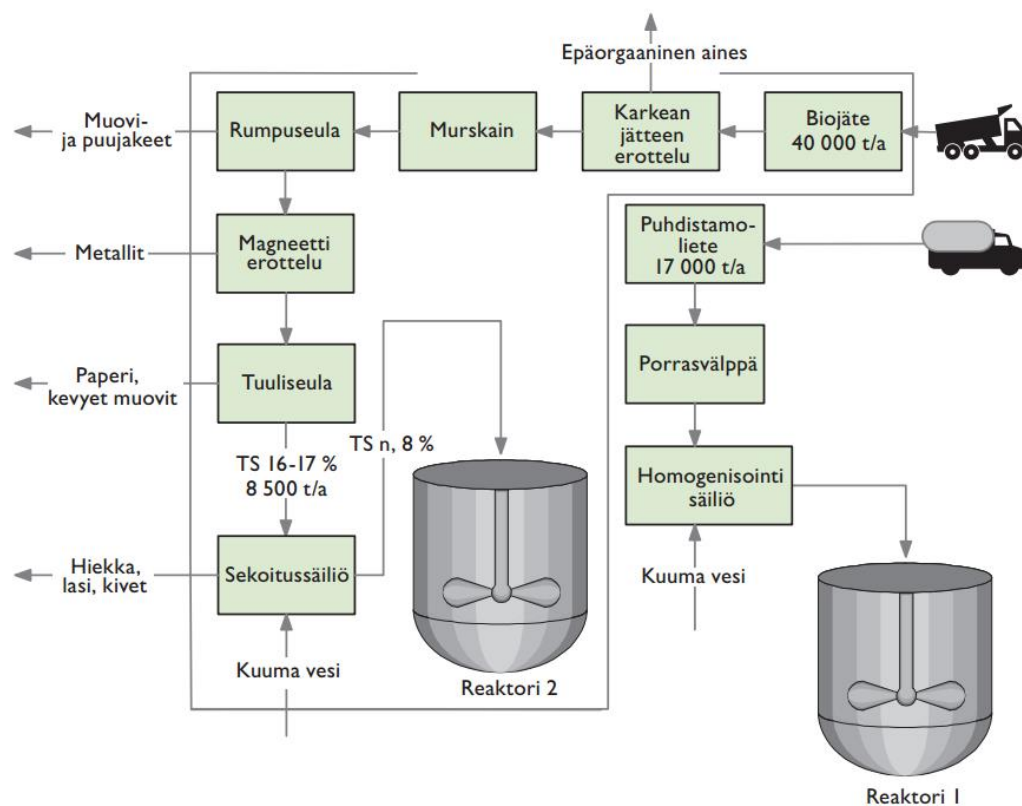
4.4.1 Stormossenin biokaasulaitos

Stormossenin MBT-laitos (Mechanical Biological Treatment) oli valmistuessaan Suomen ensimmäinen yhteismädättämö. MBT-laitoksella mädätetään Stormossenin toiminta-alueella kertyneiden keittiöjätteen, biojätteen ja puhdistamolietteen lisäksi Botniarosk Oy:n keittiöjätettä, Ekorosk Oy:n märkäjätettä sekä Millespakka Oy:n ja Vestia Oy:n biojätettä. Stormossenin bioreaktorit on rakennettu kallion sisään. Kallion alapuolella aukealla sijaitsee kuvassa 2 esitetyt kompostointiaumat, joissa kompostoidaan mädätettyä bioreaktorista poistettua lietettä 2 vuotta. Evira on myöntänyt mädätysjäännöksestä muodostuvalle maanparannuskompostille hyväksynnän. Biokaasulaitokselta saatua biokaasua poltetaan kaasumoottorissa sähköksi, jota käytetään enimmäkseen Stormossenin omia tarpeita varten, mutta ylijäämäkaasulla lämmitetään myös mm. Botnia-halli ja 3 muuta rakennusta, sekä biokaasusta saatavaa ylimääräistä sähköä myydään Vaasan Sähkölle. (Jääskeläinen 2009; Stormossen 2012)



Kuvio 2. Stormossenin kompostointikenttä, jossa kompostoidaan bioreaktoreiden mädätysjäännöksiä.

Keittiöjäte vastaanotetaan Stormossenilla vastaanottosiiloon, josta se johdetaan murskaimeen kuljettimella. Kuljettimelta saadaan poistettua nostokauhalla suurimmat väärin lajitellut jakeet ennen murskainta ja erottelua. Murskaimen jälkeen jäte kuljetetaan rumpuseulaan, jossa saadaan poistettua jätteestä muovi- ja puujakeet. Metallit poistetaan rumpuseulan jälkeen magneettierottelussa, kevyet jakeet, kuten paperit ja kevyet muovit poistetaan tuuliseulassa. Tämän esikäsittelyn jälkeen biojätteen kuiva-ainepitoisuus on n. 16–17 %, joten sitä lasketaan lisäämällä biojätteen sekaan kuumaa, noin 50 °C lämmintä vettä. Samalla saadaan nostettua biojätteen lämpötilaa. Stormossenin uudistuneen lajittelun myötä biojäte on jo valmiiksi lajiteltua ja hyvin märkää, joten vedenlisäystä ei tarvita. Viipymä reaktorissa 2 on noin 2 viikkoa. Kuviossa 3 on kuvattu Stormossenin kumpaankin bioreaktoriin menevän jätteen esikäsittely kaaviona vuodelta 2009, missä bioreaktoriin 2 menevän biojätteen käsittely on saattanut muuttua vuonna 2012 uudistuneen lajittelun myötä. Kumpikin reaktori toimii termofiilisellä alueella, eli n. 50–55 °C lämpötilassa. (Latvala 2009; Kalander 2013)

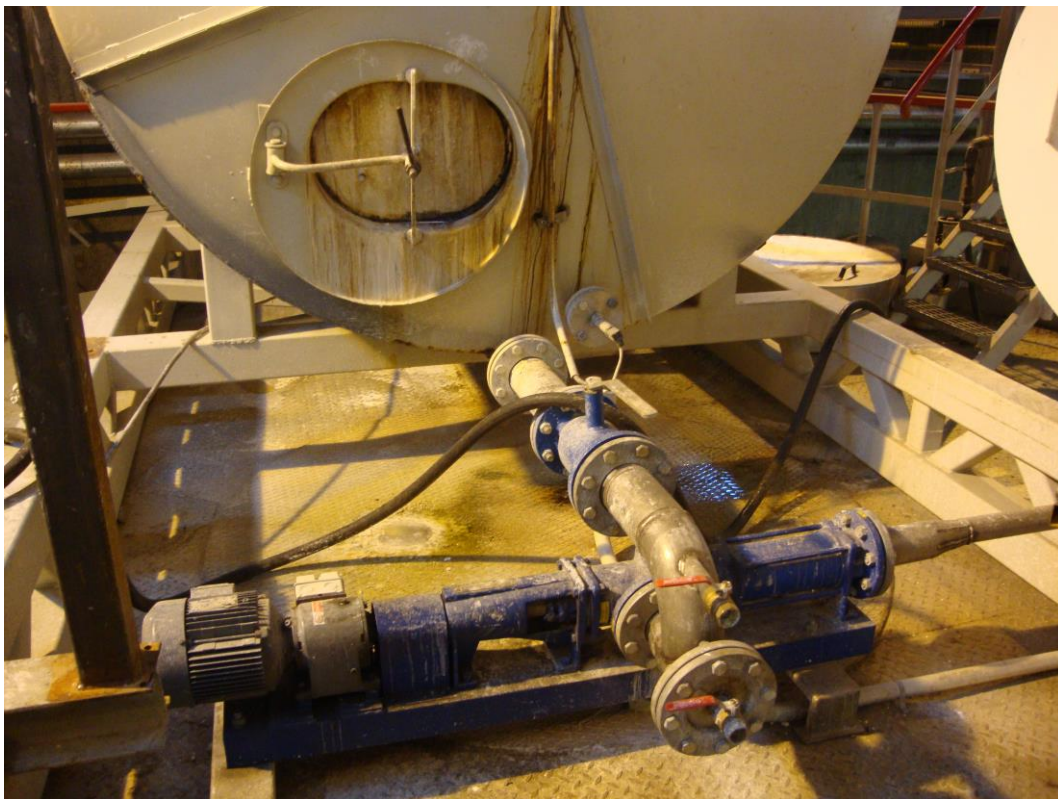


Kuvio 3. Kaavio Stormossenin biojätteen esikäsittelystä. (Latvala 2009)

Bioreaktori 1:ssä mädätysreaktio toimii parhaiten 52–53 °C lämpötilassa, eikä siinä ole kuvioista 3 esitetystä poiketen mekaanista sekoitusta, toisin kuin mitä edellisessä kaaviossa on kuvattu. Stormossenille saapuva puhdistamoliete pumpataan porrasväljän kautta homogenisointisäiliöön, jossa siihen lisätään lämmintä vettä. Kuvio 4 esittää puhdistamolietteen vastaanottavaa säiliötä. Kemiran liiman huuhteluvesi lisätään tässä vaiheessa puhdistamolietteen veden lisäyksen yhteydessä. Kuviossa 5 ja 6 on kuvattu Kemiran liiman huuhteluvettä sisältävä säiliö. Homogenisoinnin jälkeen liete pumpataan reaktori 1:een, missä sen viipymä on noin 2 viikkoa. (Latvala 2009; Kalandar 2013)



Kuvio 4. Puhdistamolietettä vastaanottava säiliö Stormossenilla kallion sisällä.



Kuvio 5. Kemiran AKD -liiman huuhteluvesisäiliön etuala.



Kuvio 6. Kemiran AKD -liiman huuhteluvesisäiliö Stormossenilla.

Kummankin reaktorin mädätysjäännöksiin lisätään polymeeria ja ne kuivataan. Stormossenilla on käytössä mädätysjäännöksen kuivaukseen sekä linko, että suonauhakuivaus. Kuviossa 7. on esitetty Stormossenin kuivauslinko, jossa kuivataan puhdistamolietteen mädätysjäännöstä ja kuviossa 8. kuivattu puhdistamolietteen mädätysjäännöstä. Kuivattuun mädätysjäännökseen lisätään risuhaketta ennen sen siirtoa kompostointiaumoihin. Kuivauksesta saatu vesi käsitellään ensin Stormossenin omassa puhdistamossa ennen kuin se johdetaan Vaasan kaupungin jätevedenpuhdistamolle. (Latvala 2009; Laukkanen ym. 2003)



Kuvio 7. Stormossenin kuivauslinko, jossa kuivataan mädätettyä puhdistamojätettä.



Kuvio 8. Kuivattua puhdistamolietteen mädätysjäännöstä ennen kompostointia.

4.5 Syöteseoksen valmistaminen

Biokaasulaitoksella käytettyjen syötteiden ominaisuuksista olisi hyvä tietää mm. se, miten syöte käyttäytyy biokaasuprosessissa ja mitä se sisältää. Pahimmassa tapauksessa ennakolta biokaasuprosessin kannalta hyväksi oletettu syöte saattaa-kin inhiboida prosessia tai prosessin käsittelyjäännös ei kelpaa jatkokäsittelyyn eikä jatkokäyttöön. Hyvä syöte sisältää tarpeeksi orgaanista ainesta, joka hajotessaan muodostaa metaania. Liian suuri kuorma orgaanista ainesta kuormittaa reak-

toria liikaa huonontaen näin biokaasuntuottoa ja käsittelyjäännöksen laatua. Organisen aineen osuus syötteen kuiva-aineesta määrittää sen paljonko biokaasulaitos tuottaa biokaasua. (Latvala 2009)

Reaktoriin syötetty biojäte tulee olla myös kuiva-ainepitoisuudeltaan prosessiin sopiva. Liian kuiva syöte saattaa aiheuttaa laiterikkoja tai riittämättömän syötteen sekoituksen, jolloin myös biokaasua saadaan tuotettua syötteestä vähemmän. Yleensä märkäprosessilla toimivissa biokaasulaitoksissa syötteen kuiva-ainepitoisuus on alle 15 % syötteen kokonaispainosta. Kuiva-ainepitoisuutta voidaan säätää syötteen esikäsittelyssä, jossa mädätettävään jätteeseen lisätään vettä tai kosteampaa syötettä kuten puhdistamolietettä. (Latvala 2009)

5 SYÖTTÖKOKEILU STORMOSSENILLA

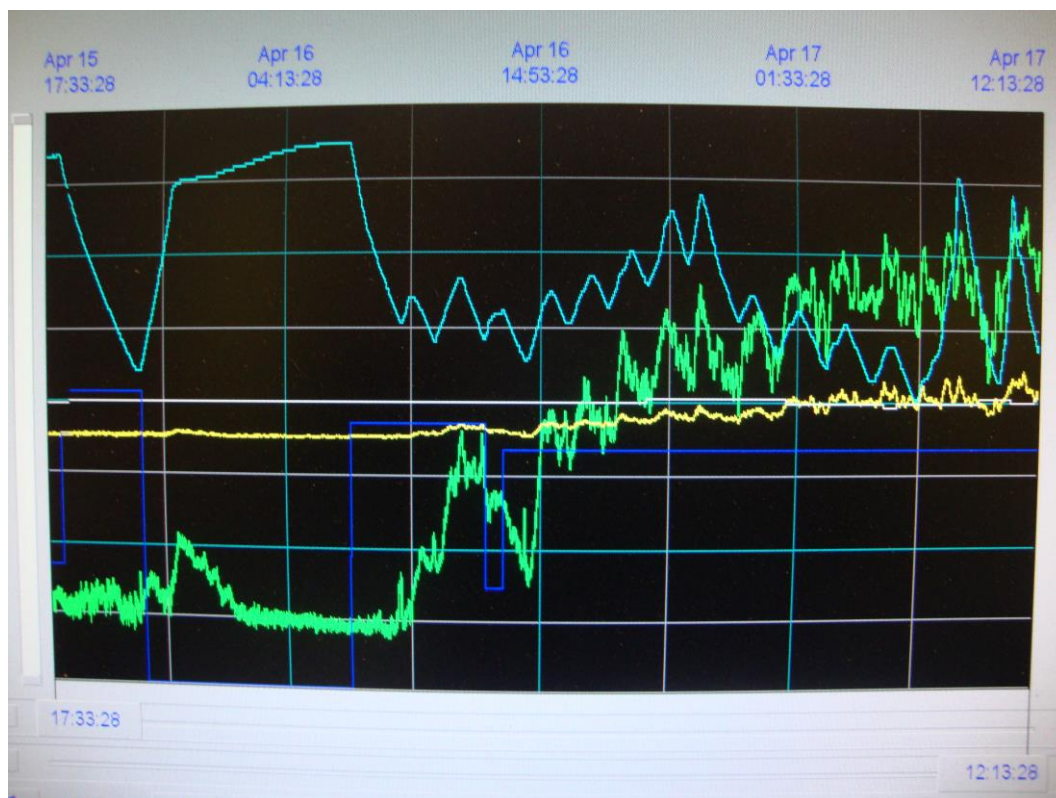
16.4. Stormossenilla kokeiltiin yhden työpäivän (8 h) ajan yhteensä n.2000 litran Kemiran huuhteluliiman syöttämistä bioreaktoriin pienissä kerta-annoksissa (noin 250–300 litraa) kerran tunnissa yhdessä veden kanssa. Samalla seurattiin liiman huuhteluveden lisäyksen vaikutuksia biokaasun tuotantoon ja bioreaktorin toimintaan. Päätin puhdistamolietettä lisättiin reaktoriin kuten normaalisti, $9,7 \text{ m}^3$ tunnissa.

Puhdistamolietettä mädättävän bioreaktorin kokonaistilavuus on 1500 m^3 . Kallioon sijoitetun reaktorin korkeus on 29 metriä. Syöttö reaktoriin tapahtuu reaktorin keskiosasta. (Kalander 2013)

5.1 Tulokset

Bioreaktorissa olevan mädätettävän aineksen pinta nousi voimakkaasti aina huuhteluveden pumppauksen jälkeen, mutta laski kuitenkin jonkin verran ajan kuluessa, ei kuitenkaan pumppausta edeltävälle tasolle. Biokaasun (metaani) tuotanto lisääntyi voimakkaasti huuhteluvesilietteen lisäämisen jälkeen ja pysyi korkealla myös lisäämisen jälkeen seuraavaan päivään, jolloin tarkastelu lopetettiin. Tarkastelun aikana biokaasun tuotanto reaktorissa kasvoi maksimissaan kuusinkertaiseksi. Biokaasun aiheuttama paine kasvoi reaktorissa jonkin verran, tarkastelun aikana maksimissaan kaksinkertaiseksi. Metaanin osuus biokaasusta laski tarkastelun aikana 67 prosentista 60 prosenttiin.

Kuviossa 9 on kuva monitorista, jolla seurataan mm. bioreaktorissa olevan aineksen pinnankorkeutta, lietteen syöttömääriä sekä muodostuvan kaasun määrää. Kuvassa turkoosi viivan väri kuvaa välisäiliön pinnan muuttumista, eli seoksen paisumista. Vihreä viiva kuvaa biokaasunmuodostumisen määrää, tummansininen viiva syötettyä puhdistamolietettä ja keltainen viiva kaasunpainetta. Turkoosin viivan piikit osuvat ajankohtiin, jolloin huuhteluvettä on lisätty reaktoriin.



Kuvio 9. Monitorikuva bioreaktorista 1.

5.2 Johtopäätökset

Biokaasun tuotannon kannalta AKD-liiman huuhteluveden käytön lisääminen kasvattaisi biokaasun tuotantoa. Bioreaktorissa olevan aineksen paisuminen on kuitenkin ongelma, vaikka syötteen lisääminen jaksotettaisiinkin pienempiin eriin. Huuhteluvettä ei siis pystyttäisi käyttämään päivittäin, tai ainakin sopivan määrän ja jaksotuksen, jolla huuhteluvettä reaktoriin syötetään, selvittäminen vaatii lisätutkimuksia ja kokeiluja, joita ei tämän työn puitteissa voitu tehdä. Myös mädätysseoksen paisuminen ja sen ehkäiseminen vaatii lisätutkimuksia. Mädätysseoksen paisuessa mädätysseosta poistetaan 0-putken kautta (sijaitsee maanpinnalla), jolloin mädätysseoksen viipymä reaktorissa saattaa lyhentyä merkittävästi, eikä mädätys ole ollut tuossa ajassa täydellistä.

6 LIIMAN VAIKUTUS AKTIIVILIIETTEESEEN JA PUHDISTAMON TOIMINTAAN

Palosaarella Technobotnialla tehdyissä laboratorioskokeissa pyrittiin selvittämään huuhteluveden sopivuus johdettavaksi Pättin puhdistamolle karakterisoimalla hydrofobointiliimaa sekä tutkimalla sen vaikutusta aktiivilietteen toimintaan aktiivilietteen ominaishapenkulutuksen kautta. Kokeissa käytettiin enimmäkseen jo valmiita tuotteita, sillä sen koostumus pysyy lähes samana liimaerien vaihtelevuudesta huolimatta, kun taas liiman huuhteluveden koostumus vaihtelee laimeasta hyvinkin väkevään.

Ensimmäisenä laboratorioskokeissa määriteltiin tuotteen sekä huuhteluveden ominaisuuksia. Näytteiden karakterisointi aloitettiin mittaamalla näytteiden kemiallista hapenkulutusta dikromaattimenetelmällä. Kemiallisen hapenkulutuksen perusteella pystyy ennustamaan näytteiden biologista hapenkulutusta, joka määritettiin näytteistä sekä perinteisellä mittauksella että manometrisellä menetelmällä. Tuotteesta sekä huuhteluvedestä mitattiin pH ja sähkönjohtavuus. Aivan viimeiseksi mitattiin liiman vaikutusta aktiivilietteen ominaishapenkulutuksen nopeuteen kun aktiivilietteen sekaan lisättiin erisuuria liimamääriä.

6.1 Tuotteen karakterisointi

Valmiin tuotteen koostumusta karakterisoitiin mittaamalla valmiin tuotteen sekä huuhteluveden pH sekä johtokyky ja valmiin tuotteen kiintoainepitoisuus, kemiallinen hapenkulutus eli COD (chemical oxygen demand) ja biologinen hapenkulutus BOD (biological oxygen demand).

6.1.1 pH ja johtokyky

Jäteveden korkea pH-arvo aiheuttaa erityisesti betoniputkistoissa korroosiota ja puhdistamalla pH:n vaihtelu aiheuttaa häiriöitä mikro-organismien toiminnassa. Liian korkea tai matala pH häiritsee biologista prosessia, sillä mikro-organismit toimivat parhaiten neutraalissa, 7–8 pH-arvossa. Suuri johtokyky ei varsinaisesti

vaikuta puhdistamon toimintaa, mutta se on merkki siitä, että jätevesi sisältää paljon ioneja. Jätevesi sisältää tällöin paljon liuennutta ainesta. (Teollisuusjätevesiopas 2011) Biokaasun tuotannossa metaania tuottavat mikro-organismit toimivat parhaiten neutraalissa, pH-arvoltaan 6,7–7,5, oloissa. (Deublein, Steinhauser 2011)

Tuotteen pH:n mittaamiseen käytettiin Radiometer PHM201 merkkistä pH-mittaria, jossa elektrodina oli pHC2005-8 –elektrodi, sekä Orion 420 A+ –pH-mittaria, jossa elektrodina käytettiin Orion 9157BN -elektrodiä. Ominaisjohtokyvyn mittaamisessa käytettiin Radiometer CDM 2010 merkkistä johtokykymittaria, jossa elektrodina oli CDC 641T, 101 06–F06 –elektrodi. Johtokykymittarin kennovakio oli $1,022 \text{ cm}^{-1}$. Valmiin tuotteen lisäksi mitattiin myös tuotteesta puhtaaseen automaattiveteen tehtyjen laimennosten, joiden laimennossuhteet olivat 1:100, 1:500 ja 1:1000, pH-arvot.

Taulukko 1. AKD -liiman ja sen huuhteluveden pH -arvot ja ominaisjohtokyky.

Näyte	pH	Ominaisjohtokyky mS/cm
Huuhteluvesi	3,7	7,78
Huuhteluvesi (toinen näyte)	3,7	3,66
AKD (Hydrores)	3,5	-
AKD (Hydrores) 1: 100	4,3	-
AKD (Hydrores) 1: 500	4,6	-
AKD (Hydrores) 1: 1000	4,8	-

6.1.2 Kiintoaine

Johdattaessa teollisuusjätevesiä viemäriin on jäteveden kuiva-aineen pitoisuuden raja-arvona yleisesti 300–800 mg/l, riippuen kiintoaineen ominaisuuksista ja koostumuksesta. Viemärissä jäteveden sisältämä korkea kiintoainepitoisuus saattaa tukkia putkistoja ja mikäli se ei ole biologisesti hajoavaa se voi vaikuttaa lietteen laskeutumiseen, lietteen kuivaukseen, kasvattaa puhdistamolla syntyvän lietteen määrää ja hankaloittaa lietteen hyötykäyttömahdollisuuksia. (Teollisuusjätevesiopas 2011)

Liiman kuiva-ainepitoisuus määritettiin Kemiran käyttämällä menetelmällä, jossa 3 g näytettä sisältävää upokasta lämmitetään 12 tunnin ajan 105 °C asteessa. Ennen tätä mittauksessa käytetyt upokkaat vakiopainotettiin pitämällä niitä 105 °C asteessa tunnin ajan, ja punnitsemalla niiden painon jäähtymisen jälkeen, sekä toistamalla tätä siihen asti, ettei upokkaiden paino jäähtymisen jälkeen ollut muuttunut edellisistä mittauksista. (Muotio 2013)

Taulukko 2. Liiman kiintoaine

Näyte	Kiintoaine (mg/l)	Kiintoaine (g/l)
574MP-liima	219 000	219
574MP-liima	219 000	219
574MP-liima	222 000	222
574MP-liima	219 000	219
huuhteluvesi	159 000	159
huuhteluvesi	160 000	160
huuhteluvesi	160 000	160

6.1.3 Kemiallinen hapenkulutus dikromaattimenetelmällä

Määrittämällä kemiallinen hapenkulutus näytteestä saadaan likiarvoisesti selville näytteen kuluttama teoreettinen hapenkulutus silloin kun kaikki näytteen sisältämä orgaaninen aines hapettuu epäorgaaniseksi. Dikromaattimenetelmällä saadaan hapetettua näytteen orgaanisesta aineksestä 90–100 %. (SFS 5504). COD_{Cr} -arvot määritettiin noudattamalla standardia SFS 5504. Työssä käytettiin kaupallisia COD-määrittämiseen tarkoitettuja koeputkia (Merck, 0-150 mg/l COD cell test 1.1875), joissa oli etukäteen valmiiksi annostellut määrät reagensseja ($K_2Cr_2O_7$, H_2SO_4 , Ag_2SO_4). Näytteitä tuli laimentaa voimakkaasti, jotta menetelmällä pystyttiin saamaan tuloksia.

Näytteen COD_{Cr} -arvo yksikössä mg/l voidaan laskea kaavan (1) avulla:

$$COD_{Cr} = \frac{8000 \frac{mg}{mol} * C_{Fe} * (V_1 - V_2)}{V_3} \quad (1)$$

Missä

C_{Fe} = titrauksessa käytetyn rauta(II)liuoksen konsentraatio (ml/l)

V_1 = Nollanäytteen kulutus (ml)

V_2 = Näytteen kulutus (ml)

V_3 = Näytteen tilavuus (ml)

8000 mg/mol = muuntokerroin

Taulukko 3. Näytteiden kemiallinen hapenkulutus dikromaattimenetelmällä.

Näyte	Laimennos	Laimentamattoman näytteen COD _{Cr} (mg/l)
AKD-liima (Hydrores)	1:10 000	436 000
AKD-liima (Hydrores)	1:10 000	452 000
AKD-liima (Hydrores)	1:32 000	384 000
AKD-liima (Hydrores)	1:32 000	460 800
Huuhteluvesi	1:10 000	344 000
Huuhteluvesi	1:10 000	352 000
AKD-liima (574MP)	1:3 200	398 080
AKD-liima (574MP)	1:3 200	389 120
AKD-liima (574MP)	1:5 000	412 000
AKD-liima (574MP)	1:5 000	418 000

6.1.4 BOD₇

Näytteen biokemiallista hapenkulutusta mitataan seitsemän päivää kestäväällä ko-keella, jossa näytettä sisältävän liuoksen happipitoisuus mitataan mittauksen alus- ja 7 päivän inkubointiajan lopussa. Liuoksen happipitoisuuksien erotuksesta saadaan selville näytteen sisältämän orgaanisen aineen mikrobivälitteiseen hapet- tumiseen liittyvä hapenkulutus. Suomessa BOD-määrityksen inkubointiaika on 7 päivää, sillä työvuorot on tällä aikavälillä helpompi järjestää. Yleensä käytössä on

5 päivän pituinen BOD₅-määritys, joka soveltuu paremmin mm. jokivesien ominaisuuksien määrittämiseen. (Soveltamisopas Valtioneuvoston jätevesipäätökseen 1995)

Jätevesien sisältämä BOD₇-arvo on yksi parametri, jota seurataan kun jätevesien johdetaan viemäriverkostoon. Jäteveden korkea BOD₇-arvo voi aiheuttaa viemäriverkostossa hajuhaittoja sekä metaanin muodostumista, mikä aiheuttaa räjähdysvaaraa sekä korroosiota anaerobisen käymisen myötä. Myös vedenpuhdistamon prosessien mitoituksessa ja puhdistusprosessin tehokkuutta mitattaessa käytetään hyväksi BOD₇-määrittystä. Puhdistamon ilmastusaltaan hapetusteho voi olla liian pieni, jos puhdistamolle tulee liian suuri määrä hapettavaa orgaanista ainesta. Tämä saattaa johtaa aktiivilietteen bakteerien kuolemiseen tai rihmamaisten bakteerien liikakasvuun, joka taas johtaa huonosti laskeutuvaan lietteeseen. Puhdistamon typenpoistoprosessiin lisätään helposti hajoavaa orgaanista ainesta, kuten metanolia, joten suuren BOD₇-kuorman sisältää teollisuusjätevettä pystyisi mahdollisesti hyödyntämään puhdistusprosessin typenpoistossa. (Teollisuusjätevesiopus 2011)

BOD₇ -mittauksessa näytteeseen lisätään bakteereja sisältävää jätevettä ja sitä laimennetaan ilmalla kuplitetulla tislattulla laimennusvedellä, johon on lisätty seuraavat reagenssit: pH-arvoltaan 7,2 olevaa fosfaattipuskuria, magnesiumfulfaattiheptahydraattiliuosta, kalsiumkloridiliuosta ja rauta(III)kloridiheksahydraattiliuosta (SFS-EN 1899-1). Näytteeseen lisätään lisäksi inhiboivaksi aineeksi allyylitioureaa (ATU), joka estää nitrifikaation mutta ei vaikuta orgaanisen aineen hapettumiseen. Nitrifikaatiossa ammoniumtyppi hapettuu nitraatiksi. Nitrifikaation alkaminen vesissä riippuu ympäristöoloista ja se saattaa kuluttaa paljon happea riippuen sen täydellisyydestä. Jotta BOD₇-tulokset olisivat vertailukelpoisia, halutaan nitrifikaatio yleensä estää. Happipitoisuus mitataan mittauksen alussa ja lopussa, joten mittauksen lopussa happea tulee olla näytteessä jäljellä tarpeeksi määrittämisen onnistumiseksi. Jotta näytteeseen ei muodostu lisähappea yhteyttämisen takia, pidetään näytepulloja pimeässä kaapissa, jossa on ottaa huomioon myös laimennosveden aiheuttama hapenkulutus. Tulokset BOD₇-mittauksesta löytyy taulukosta 4. (Laukkanen ym. 2003)

Perinteisen BOD₇-mittauksen lisäksi biologista hapenkulutusta pystytään seuraamaan tiiviisti suljetuissa näytepulloissa muuttuvan paineen seuraamisen avulla. Mittauksessa käytettiin WTW:n OxiTop-laitteistoa. Tällainen manometrinen BOD₇-seuranta on menetelmänä melko uusi. Hapenkulutusta pystytään tällä menetelmällä seuraamaan näytteen koko inkuboinnin ajan, jolloin saadaan tarkemmin selville mm. näytteen hapenkulutuksen muutosnopeudet. Manometrisessä BOD₇-mittauksessa näytepullossa oleva orgaaninen aines hapettuu ja tuottaa hiilidioksidia, joka sitoutuu pulloon lisättyyn emäksiseen kemikaaliin, eikä vaikuta näin pullossa olevaan paineeseen. Pullon ilmatilassa olevasta ilmasta liukenee happea näytteeseen, jolloin pullon paine alenee. Paineen alenemisesta saadaan laskettua näytteen hapenkulutus ja voidaan piirtää näytteen hapenkulutusta kuvaava kuvaaja. AKD-liimasta tehdyistä manometrisistä BOD₇-määrytyksistä ei saatu luotettavia tuloksia. (Laukkanen ym. 2003)

Hapenkulutusta kuvaavasta kuvaajasta voitaisiin nähdä esimerkiksi sen, miten helposti hapettuminen näytteessä alkaa. Viivästynyt hapettumisen alkaminen saattaa indikoida mikrobitoimintaa estävien aineiden läsnäoloa näytteessä, tai hajottajilla ei ole hajotustoiminnan kannalta optimaalisia entsyymejä käytössä, jolloin ne joutuvat syntetisoimaan näytteessä olevien substraattien hajottamiseen tarvittavat entsyymit. (Laukkanen ym. 2003)

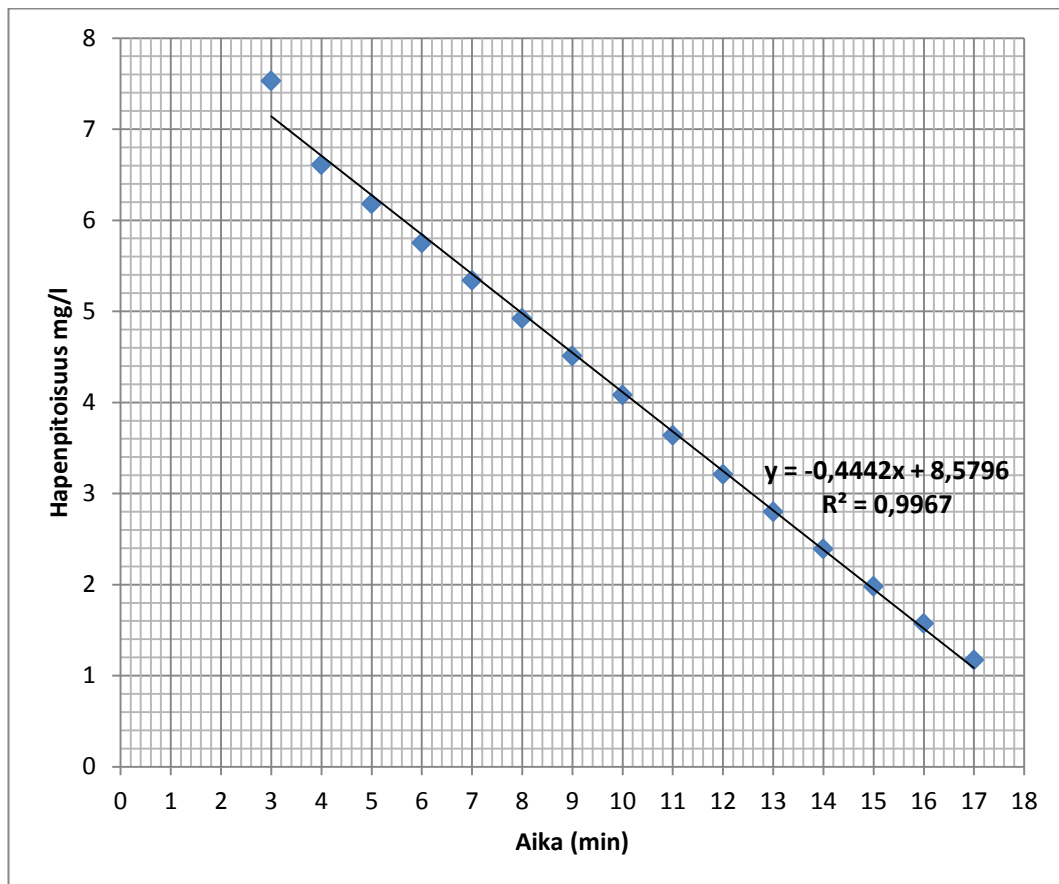
Taulukko 4. Perinteisellä BOD₇-mittauksella saadut tulokset 574MP-merkkisestä AKD-liimasta.

Näyte	BOD ₇ (mg/l)	BOD ₇ (g/l)
AKD-liima (574MP) 1:50 000	336500	336,5
AKD-liima (574MP) 1:50 000	385500	385,5
AKD-liima (574MP) 1:80 000	292800	292,8
AKD-liima (574MP) 1:80 000	304800	304,8
AKD-liima (574MP) 1:80 000	308000	308

6.2 Liiman vaikutusta aktiivilietteen ominaishapenkulutuksen nopeuteen

Työssä tutkittiin valmiin liimatuotteen vaikutusta aktiivilietteen ominaishapenkulutuksen nopeuteen. Aktiivilietteeseen sekoitettiin eri suuria määriä 574MP-liimaa, ja ominaishapenkulutuksen muutoksista näkyi, mikäli liima inhiboi aktiivilietteen toimintaa. Pättin puhdistamolta haetun aktiivilietteen kiintoainepitoisuus määritettiin jo kumotun standardin SFS-EN 3037 mukaisesti.

AKD-liiman vaikutusta Pättin puhdistamon aktiivilietteen ominaishapenkulutukseen mitattiin ohjeessa OECD guideline for testing of chemicals (209, 4.4.1984) kuvatus menetelmän mukaisesti. Koe tehtiin erisuurilla AKD-liimalisäyksillä (5 ml, 10 ml, 20 ml ja 50 ml) aktiivilietteen sekaan. Synteettisessä jätevedessä BOD₇ on noin 22 000 mg/l, joten 0-näytteen BOD₇-kuorma on noin 220 mg. Liuoksen sisältämää BOD₇-kuormaa kasvatettiin aluksi 5 ml liimalisäyksellä seitsenkertaiseksi, jonka jälkeen tehdyissä analyyseissä lisättävää BOD₇-kuormaa kaksinkertaistettiin aina viimeiseen, 50 ml liimalisäykseen saakka. Ohjeen mukaan valmistettua näytettä sisältävää liuosta kuplitettiin ilmalla 30 min ajan, jonka jälkeen sen hapenkulutusta mitattiin minuutin välein kymmenen minuutin ajan. Tuloksista pystytään piirtämään kuvaajan 2 kaltainen kuvaaja sekä suora, jonka kulmaker-toimen avulla pystytään määrittämään liuoksen sisältämän kuivan aktiivilietteen hapenkulutuksen nopeus. (OECD 1984)



Kuvaaja 1. Hapenkulutusnopeus 5 ml:n liimalisäyksellä.

Jakamalla kuvaajaan sovitetun suoran kulmakertoimen suuruus aktiivilietteen kiintoainepitoisuudella saadaan tulokseksi aktiivilietteen ominaishapenkulutus minuuttia kohti. Kertomalla tämä 60:lla saadaan tulokseksi aktiivilietteen ominaishapenkulutus tuntia kohti.

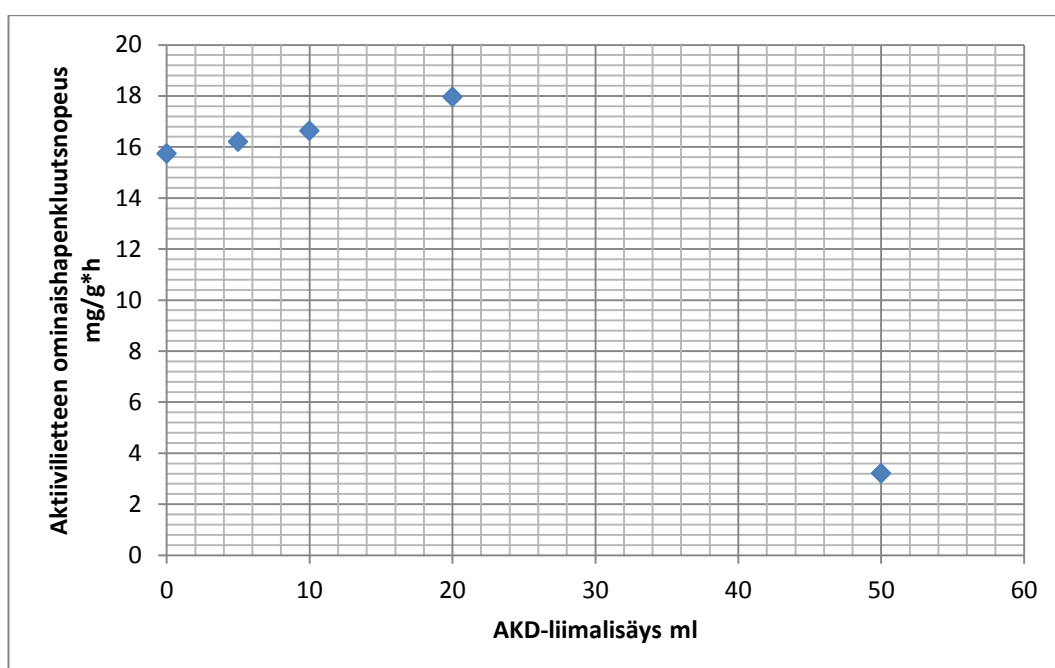
$$\frac{0,4442 \frac{\text{mg/l}}{\text{min}}}{1,645 \frac{\text{g}}{\text{l}}} * 60 \frac{\text{min}}{\text{h}} = 16,20 \frac{\text{mg}}{\text{g} \cdot \text{h}}$$

Taulukko 5. Ominaishapenkulutusnopeus erisuurilla AKD-liimalisäyksillä.

AKD-liimalisäys (574MP)	Ominaishapenkulutusnopeus (mg/g*h)	BOD ₇ -kuorma liuok- sessa (mg)
0 (0-näyte)	15,73	220
5 ml	16,2	1 500

10 ml	16,62	3 000
20 ml	17,96	6 000
50 ml	3,2	15 000

Saaduista ominaishapenkulutussnopeuksista voidaan piirtää kuvaaja, joka kuvaa ominaishapenkulutusta erisuurilla AKD-liiman lisäyksillä.



Kuvaaja 2. Ominaishapenkulutuksen muuttuminen AKD-liimalisäyksen kasvaessa.

6.3 Tulokset

AKD-liiman COD_{Cr} - ja BOD_7 -arvot olivat hyvin suuria, kuten myös johtokyky. Näytteen pH oli puolestaan hyvin hapan, joka puhdistamolle johdettaessa on haitallinen aktiivilietteen toiminnalle, ja vaatii liiman laimentumista viemäriverkostossa tai laimentamista käytettäessä huuhteluvettä mädätykseen. AKD-liiman (574MP) COD_{Cr} - ja BOD_7 - tuloksien keskiarvoista laskettu COD_{Cr}/BOD_7 -suhde on pieni, noin 1,24, mikä kertoo sen, että liiman hapettava aines on biologisesti helposti hajoavaa (About water treatment 2003). Tämä viittaa siihen, että liiman

huuhteluvettä, eli sen vesiliuosta voisi hyvin johtaa aktiivilietelaitokselle ainakin pieniä määriä. Liian suuri lisäys johtaa aktiivilietteen kuolemiseen, sillä puhdistamon ilmastusaltaan teho ei ehkä riitä liiman orgaanisen aineen hapettumiseen vaativaan hapetustasoon, eikä aktiiviliete voi hyvin anaerobisissa oloissa. Puhdistamalla liimaa tai sen huuhteluvettä voisi mahdollisesti käyttää myös typenpoistossa, jossa tarvitaan helposti hajoavaa orgaanista ainesta. Tämä vaatisi kuitenkin puhdistamolta erityisjärjestelyjä ja lisäkokeita.

Jotta puhdistamon aktiivilietteen jätteenhajottamisprosessi toimisi toivotulla tasolla, tulee bakteereilla olla käytössä tarpeeksi ravinteita. BOD₇:N:P-suhteen tulee olla korkeakuormitteisella aktiivilietelaitoksella noin 100:5:1. BOD₇-arvo oli liiman suhteen hyvin korkea, joten myös sen mikrobivälitteinen hapettuminen vaatii hapettumisprosessin onnistumiseksi tarpeeksi suuren määrän typpeä ja fosforia, mikä saadaan esimerkiksi näitä ravinteita runsaasti sisältävistä jätevesistä. Ravinteiden puuttuminen mädätysprosessissa vaikuttaa biokaasun tuottonopeuteen, tällöin ravinteiden suhde on kuitenkin eri. Prosessista puuttuva ravinne on prosessia rajoittava minimitekijä. Näiden ravinteiden puuttuminen saattaa näkyä mm. manometrisestä BOD₇-mittauksesta saadusta kuvaajasta ja aktiivilietteen hapenkulutuksesta. (Laukkanen ym. 2003)

Aktiivilietteen ominaishapenkulutus ei juuri muutu AKD-liimalisäyksen kasvaessa, mutta jossain vaiheessa liimalisäys muuttuu reaktiota inhiboivaksi. Analyysin tuloksista huomataan, ettei liimalisäyksillä ole varsinaisesti vaikutusta aktiivilietteen ominaishapenkulutukseen, vaikka näyteliuoksen BOD₇-kuorma kasvaa lähes 30-kertaisesti. Kuvaajan viimeisessä analyysissä (50 ml AKD-liimalisäys, aktiivilietteen ominaishapenkulutus 3,2 mg/g*h) AKD-liimalisäys on näytteeseen nähden suuri, eikä tällöin kuvaa realistisesti puhdistamomittakaavassa liiman inhiboivaa vaikutusta. BOD₇-kuorman lisäys viimeisessä analyysissä oli siis 68-kertainen verrattuna nollanäytteeseen.

Puhdistamon aktiivilietetoiminta voi jakaa kolmeen ryhmään; suuri, normaali ja matala kuormitus, riippuen päivittäisestä lietekuormasta, eli puhdistamolleen vuorokaudessa tulevan BOD₇-kuorman määrästä. Suuri kuormitus on 0,8–1,5, normaali

0,3–0,7 ja matala kuormitus 0,05–0,2 kg BOD₇/ kg aktiivilietettä päivässä. Kuormituksen määrä vaikuttaa lieteikään ilmastusaltaassa: suurella kuormituksella lieteikä on pitkä, 1,5–3 päivää, normaalilla 3–8 päivää ja matalalla kuormituksella 10–30 päivää. (About water treatment 2003) Puhdistamon lietekuorma voidaan laskea seuraavalla kaavalla (2):

$$\text{Lietekuorma} = \frac{Q * BOD_7}{V * SS} \quad (2)$$

Missä Q on tuleva jätevesimäärä (m³/d), BOD₇ kuvaa BOD₇ kuormaa jätevedessä (kg BOD₇/m³), V ilmastusaltaan tilavuus (m³) ja SS aktiivilietteen lietepitoisuus (kg lietettä/m³) (About water treatment 2003).

Pättin puhdistamon tulevalle jätevesivirtaamalle on mitoitettu arvo 40 600 m³/d. Vuodessa jätevedenpuhdistamolle tulevasta jätevesimäärästä laskettuna jätevesivirtaama vuorokautta kohti on kuitenkin noin 20 000 m³. Ilmastusaltaiden yhteenlaskettu tilavuus on 5500 m³ ja sen tilakuormaksi on mitoitettu 1,4 kg BOD₇/m³ (Kangas 2004). Laboratoriokokeissa aktiivilietteen lietepitoisuudeksi saatiin noin 4,7 kg/m³. Puhdistamon mitoitetuksi lietekuormaksi saadaan tällöin 2,2 kg BOD₇/ kg aktiivilietettä päivässä. Vaasan Veden vuosikertomuksen 2012 mukaan puhdistamon lietekuorma vuonna 2012 oli alle 0,1 kg BOD₇/ kg aktiivilietettä päivässä. Vuosikertomuksesta nähdään myös, että puhdistamolle tulevan jäteveden BOD₇-arvo oli noin 250 mg/l. Oletetaan, että jatkossa liiman huuhteluvettä johdettaisiin puhdistamolle noin 2 m³ päivässä. Tällöin liiman huuhteluveden puhdistamolle tuleva tilakuorma päivää kohti on maksimissaan 0,6 kg BOD₇/m³, mikä on paljon pienempi kuin mitä tilakuorma, jolle puhdistamo on mitoitettu. Kun lasketaan lietekuorma ilman liimalisäystä (vuosikertomuksen jäteveden keskiarvoisen BOD₇-arvon ja jätevesivirtaamalla laskettuna) lietekuormaksi saadaan tällöin 0,19 kg BOD₇/ kg aktiivilietettä päivässä. Liimalisäyksen kanssa lietekuorma on 0,22 kg BOD₇/ kg aktiivilietettä päivässä. Lietekuorma ei siis merkittävästi kasva.

LÄHTEET

- A 18.2.2000/169. Ympäristönsuojeluasetus. Säädös säädöstietopankki Finlexin sivuilla. Viitattu 4.6.2013. <http://www.finlex.fi/fi/laki/ajantasa/2000/20000169>
- A 23.11.2006/1022. Valtioneuvoston asetus vesiympäristölle vaarallisista ja haitallisista aineista. Säädös säädöstietopankki Finlexin sivuilla. Viitattu 4.6.2013. <http://www.finlex.fi/fi/laki/ajantasa/2006/20061022>
- Deublein, D., Steinhäuser, A. 2011. Biogas from Waste and Renewable Resources, Toim. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim. s.125
OECD guideline for testing of chemicals (209, 4.4.1984) ”Activated sludge respiration inhibition”
- Gillberg, L., Hansen, B., Karlsson, I., Nordström Enkel, A., Pålsson, A. ilmestynyt 2003. About water treatment, Toim. Lindquist Agneta, Kemira Kemwater, Helsinki
- HSY. 2010. Viikinmäen ja Suomenojan jätevedenpuhdistamoille johdettavien jätevesien raja-arvot 1.1.2010 alkaen.
- Hägglom-Ahnger, U., Komulainen, P. 2003. Paperin ja kartongin valmistus. Kemiallinen metsäteollisuus II: Opetushallitus
- Jääskeläinen, A. 2009. Tutustumiskierros keskitetyille biokaasulaitoksille 14.9-15.9.2009. Vipuvoimaa EU:lta 2007-2013 pdf. Viitattu 31.4.2013
http://portal.savonia.fi/img/amk/sisalto/teknologia_ja_ymparisto/ymparistotekniikka/Biokaasulaitoskierros%20syyskuu%2009.pdf
- Kalander, T. 2013 Tiiminvetäjä, Ab Stormossen Oy. Tapaamiset 8.3.2013, 4.4.2013, 16.4.2013, 17.4.2013.
- Kangas, A. 2004. Jätevedenpuhdistamojen toiminta ja toteutukset. Vesi- ja viemärilaitosyhdistyksen monistesarja Nro 15, Helsinki 2004.
- Kemira 2013, Kemiran Internet-sivut. Viitattu 5.4.2013 <http://www.kemira.com/fi>
- Kemiran historia. 2013. Kemiran Internet-sivut. Viitattu 5.4.2013 <http://www.kemira.com/fi/konserni/historia/Sivut/default.aspx>
- Kemira organisaatio. 2013. Kemiran Internet-sivut. Viitattu 5.4.2013 <http://www.kemira.com/fi/konserni/organisaatio/Sivut/default.aspx>
- Kemira tuotteet. 2013. Kemiran Internet-sivut, Fennosize-kd –liima. Viitattu 10.5.2013
<http://www.kemira.com/fi/toimialat-sovellukset/Sivut/fennosize-kd.aspx>

Kemira Vaasa site presentation. 2012. Powerpoint, sähköposti Sirpa Muotiolta

Lampinen, A. 2004. Biokaasun tuotanto ja hyödyntäminen. Dimensio, 3/2004, 4–6. Viitattu 8.3.2013
http://www.kaapeli.fi/~tep/projektit/liikenteen_biopolttoaineet/Dimensio_Biokaasujuttu.pdf

Latvala, M. 2009. Paras käytettävissä oleva tekniikka: Biokaasun tuotanto suomalaisessa toimintaympäristössä. Suomen ympäristökeskus, Suomen ympäristö 24/2009. Viitattu 8.3.2013
<http://www.ymparisto.fi/download.asp?contentid=106756&lan=FI>

Laukkanen, T., Hartikainen, T., Kostia, S. ja Rautio, M.. 2003. Ympäristönsuojelun biotekniikka. Virtuaaliammattikorkeakoulun tuotantorengas. Mikkelin ammattikorkeakoulu.

Muotio, S. 2013. Projektipäällikkö. Sähköposti Liiman kiintoainepitoisuuden mittausta, 8.4.2013. viitattu 10.4.2013

Muotio, S. 2013 Projektipäällikkö. Kemira Chemicals Oy. Tapaaminen 25.2.2013

Muutos 868/2010. Valtioneuvoston asetus vesiympäristölle vaarallisista ja haitallisista aineista annetun valtioneuvoston asetuksen muuttamisesta. Säädös säädöstietopankki Finlexin sivuilla. Viitattu 4.6.2013.
<http://www.finlex.fi/fi/laki/ajantasa/2006/20061022>

Neimo, L.1996. AKD-sulppuliimauksen hallintaan liittyviä tekijöitä. AEL-INSKO-koulutusmateriaali, paperinvalmistuksen kemia.

Neimo, L. 1999. Internal sizing of paper. Teoksessa Papermaking Science and Technology, Book 4: Papermaking chemistry. Toim. Neimo Leo, Helsinki, Fapet Oy.

SFS-EN 3037. Veden kiintoaineen määrittäminen. Determination of suspended matter content of water. 1974. Finnish Standards Association SFS. Helsinki: SFS

SFS-EN 1899-1 Veden laatu. Biokemiallisen hapenkulutuksen (BOD_n) määrittäminen vuorokauden kuluttua. Osa 1: Laimennus- ja siirrostusmenetelmä. Allyyliotiourealisäys. 1998. Finnish Standards Association SFS. Helsinki: SFS

SFS 5504 Veden kemiallisen hapen kulutuksen (COD_{Cr}) määrittäminen suljetulla putkimenetelmällä. Hapetus dikromaattilla. 1988. Finnish Standards Association SFS. Helsinki: SFS

Stén, M. 1997. Johdatus paperikemiaan, Toim. Marko Riepponen ja Hannu Manner, Lappeenranta, Lappeenrannan teknillinen korkeakoulu s.142-146

Stormossenin vuosikertomus 2011. Stormossenin Internet-sivut. Viitattu 8.3.2013
http://www.stormossen.fi/tmp_stormossen2_site_3.asp?sua=2&lang=1&s=202

Stormossenin vuosikertomus 2012. Stormossen Internet-sivut. Viitattu 1.6.2013
http://www.stormossen.fi/tmp_stormossen2_site_3.asp?sua=2&lang=1&s=202

Stormossen yrityskuvaus. 2013. Stormossenin Internet-sivut. Viitattu 23.5.2013
<http://www.stormossen.fi/Yrityskuvaus>

Vaasan Vesi, Yleiset toimitusehdot 1.3.2003

Ympäristölupapäätös Ab Avfallsservice Stormossen Jätehuolto Oy. 17.10.2006.
Diaarinumero LSU-2004-Y-1253. Länsi-Suomen Ympäristökeskus.

Ympäristölupapäätös Kemira Oyj.6.6.2005. Diaarinumero LSU-2003-Y-500(111). Länsi-Suomen Ympäristökeskus.

Ympäristösuojelulaki. L 4.2.2000/86. Säädos säädöstietopankki Finlexin sivuilla.
Viitattu 4.6.2013. <http://www.finlex.fi/fi/laki/ajantasa/2000/20000086>

Vaasan Vesi. vuosikertomus 2012. Viitattu 2.6.2013
<http://www.vaasanvesi.fi/Suomeksi/Esittely/Vuosikertomukset>

Vesi- ja viemärlaitosyhdisty VVY. 1995. Soveltamisopas Valtioneuvoston jätevesipäätökseen. Valtioneuvoston päätös 365/94 yleisestä viemäristä ja eräiltä teollisuudenaloilta vesiin johdettavien jätevesien sekä teollisuudesta yleiseen viemäriin johdettavien jätevesien käsittelystä, Helsinki