

Aapo Jantunen

Tertiäärisen fosforinpoiston tehostaminen teollisen jäteveden aktiivilietepuhdistamossa

Metropolia Ammattikorkeakoulu

Insinööri (AMK)

Bio- ja elintarviketekniikka

Insinöörityö

25.9.2015

| | |
|---|--|
| Tekijä Otsikko Sivumäärä Aika | Aapo Jantunen Tertiäärisen fosforinpoiston tehostaminen teollisen jäteveden aktiivilietepuhdistamossa 59 sivua + 5 liitettä 25.9.2015 |
| Tutkinto | Insinööri (AMK) |
| Koulutusohjelma | Bio- ja elintarviketekniikka |
| Suuntautumisvaihtoehto | Bioprosessien suunnittelu ja käyttö |
| Ohjaaja | Lehtori Timo Seuranen |
| <p>Opinnäytetyössä tutkittiin Hangon Puhdistamo Oy:n laitoksen kemiallisen fosforinpoiston tehokkuutta ja toimintavarmuutta sekä esitettiin keinoja näiden parantamiseksi. Fosforinpoiston tehokkuutta tutkittiin laboratoriossa tehdyillä koagulointi- ja flokkulointikokeilla, joiden tuloksia verrattiin puhdistamon mittauskirjanpidon perusteella tehtyihin arvioihin. Lisäksi työssä etsittiin syitä laitoksen flotaation toimintahäiriöihin.</p> <p>Työn teoriaosuudessa käsiteltiin jäteveden koagulointia, partikkeleiden flokkulointia sekä näissä prosesseissa syntyvän kiintoaineen erotusta. Kiintoaineen erotustekniikoista työssä käsiteltiin tarkemmin flotaatiota sen ollessa käytössä Hangon Puhdistamolla, sekä lyhyesti pikahiekka- ja ultrasuodatusta.</p> <p>Koagulointi- ja flokkulointikokeet suoritettiin DuPontin Hangon tehtaan laboratoriossa flokkulointilaitteella. Kokeissa koagulointia ja partikkeleiden flokkautumista testattiin sekä koagulointiaineen että flokkulantin suhteen neljällä eri syöttötasolla. Näytteistä mitattiin pH, sameus ja liukoinen fosfori ennen koeajoja sekä niiden jälkeen. Koagulointiaineen kohdalla tuloksista saatiin malli, joka kuvaa liukoisen fosforin reduktiota koagulointiaineen pitoisuuden ja liukoisen fosforin alkupitoisuuden perusteella, ja flokkulantin suhteen löydettiin syöttötaso, jonka jälkeen aineen lisääminen ei enää parantanut flokkautumista.</p> <p>Kokeiden tulosten ja laitoksen mittauskirjanpidon perusteella havaittiin, että laitoksella on mahdollista vähentää molempien kemikaalien syöttöä alle puoleen nykyisestä parantamalla aineiden sekoittumista jäteveeseen. Varsinkin koagulointiaineen suhteen mahdollisuus kustannussäästöihin on huomattava, sillä aineen syötön optimointi vähentää myös puhdistamolla syntyvää lietettä.</p> <p>Laitoksen flotaation toimintahäiriöitä aiheuttavaa yksiselitteistä ilmiötä ei työssä löytynyt. Häiriöiden todennäköisemmäksi syyksi valikoitui flotaatiota edeltävän biologisen prosessin toimivuus, mutta tämän vaikutukselle ei löytynyt kirjallisuudesta viitteitä.</p> | |
| Avainsanat | fosfori, kemiallinen fosforinpoisto, fosforin saostus, flotaatio, jätevedenpuhdistus |

| | |
|--|--|
| Author Title Number of Pages Date | Aapo Jantunen Enhancing tertiary phosphorus removal in activated sludge plant for industrial wastewater 59 pages + 5 appendices 25 September 2015 |
| Degree | Bachelor of Engineering |
| Degree Programme | Bio Technology and Food Engineering |
| Specialisation option | Bioprocess Technology |
| Instructor | Timo Seuranen, Senior Lecturer |
| <p>In this thesis the efficiency and reliability of chemical phosphorus removal in Hangon Puhdistamo Oy's wastewater treatment plant was studied. The efficiency of coagulation and flocculation was studied by jar tests in a laboratory, and the results of the tests were compared to estimates calculated from plants measurement data. The reasons for occasional malfunctions in flotation process were also studied and solutions for the malfunction problems were proposed.</p> <p>Theory of coagulation, flocculation and solids removal in wastewater treatment were presented. In solids removal the focus was on dissolved air flotation because it is the technique used in Hangon Puhdistamo's plant, but rapid sand filtration and ultrafiltration were also mentioned briefly.</p> <p>Jar tests of coagulation and flocculation were performed with a flocculator in a laboratory of DuPont's production site in Hanko. The coagulation and flocculation agents used in the wastewater treatment plant were both tested with 4 different dosages. pH, turbidity and soluble phosphorus were measured before and after the tests. A model for estimating the reduction of soluble phosphorus by the concentration of coagulant and initial concentration of soluble phosphorus was introduced. For the flocculant, the point of efficient dosage after which no improvement happened was found.</p> <p>On the basis of the results of laboratory tests and estimates from the plants measurement data it was estimated that it would be possible to at least halve the dosage of both coagulant and flocculant by improving their mixing in the wastewater. Especially for the coagulant, this means a possibility for significant cost savings because lowering the dosage also lowers the amount of sludge produced.</p> <p>An unambiguous reason for malfunctions in the flotation process was not found. The most probable reason was found to be in the biological treatment process before the flotation, but no explanation for this was found in the literature.</p> | |
| Keywords | phosphorus, chemical phosphorus removal, dissolved air flotation, wastewater treatment |

Sisällys

| | | |
|-------|---|----|
| 1 | Johdanto | 1 |
| 2 | Yritysesittely | 2 |
| 2.1 | Hangon Puhdistamo Oy | 2 |
| 2.2 | DuPont Hanko | 3 |
| 2.3 | DuPont | 3 |
| 3 | Kemiallinen fosforinpoisto aktiivilietelaitoksessa | 4 |
| 3.1 | Fosfori jätevedessä | 4 |
| 3.2 | Kemiallisen fosforinpoiston periaatteet | 4 |
| 4 | Koagulointi | 6 |
| 4.1 | Koagulointi metallisuoloilla | 6 |
| 4.1.1 | Kolloidien sitoutuminen metallihydroksidisakkaan | 7 |
| 4.1.2 | Kolloidien sähkövarauksen neutralointi | 8 |
| 4.2 | Koagulointi polymeereillä | 9 |
| 4.3 | Muut koagulointiaineet | 10 |
| 4.4 | Koagulointiaineen sekoitus jäteveteen | 10 |
| 5 | Flokkulointi | 12 |
| 6 | Kiintoaineen erotus | 13 |
| 6.1 | Flotaatio | 13 |
| 6.1.1 | Korkeapaineflotaatio | 15 |
| 6.1.2 | Dispersioveden valmistus | 16 |
| 6.1.3 | Flotaatioaltaan kontaktialue | 17 |
| 6.1.4 | Flotaatioaltaan erotusalue | 18 |
| 6.1.5 | Uudemmat ratkaisut korkeapaineflotaatiossa | 18 |
| 6.2 | Pikahiekkasuodatus | 19 |
| 6.3 | Ultrasuodatus esimerkkinä kalvosuodatustekniikoista | 21 |
| 7 | Hangon Puhdistamo Oy:n toiminta | 23 |
| 7.1 | Laitokselle tuleva jätevesi ja sitä koskevat ympäristöluvan ehdot | 23 |
| 7.2 | Prosessikuvaus | 24 |
| 8 | Koagulointi- ja flokkulointikokeet laboratoriossa | 26 |

| | | |
|-------|--|----|
| 8.1 | Johdanto | 26 |
| 8.2 | Kokeessa käytetyt laitteet ja kemikaalit | 27 |
| 8.3 | Koeajojen ja mittausten suoritus | 27 |
| 8.4 | Testikoe ja koesuunnitelma | 28 |
| 8.5 | Tulokset | 29 |
| 8.6 | Tulosten tarkastelu | 32 |
| 8.6.1 | pH | 32 |
| 8.6.2 | Sameus | 34 |
| 8.6.3 | Liukoinen fosfori | 36 |
| 8.6.4 | Koaguloinnin tulosten vertailu puhdistamon kirjanpitoon | 39 |
| 8.6.5 | Koaguloinnin tulosten vertailu kirjallisuuteen | 42 |
| 8.6.6 | Flokkien ominaisuudet | 43 |
| 8.6.7 | Flokkuloinnin tulosten vertailu puhdistamon kirjanpitoon | 46 |
| 9 | Laitoksen fosforinpoiston tarkastelu ja vaihtoehtoja sen tehostamiseen | 46 |
| 9.1 | Koagulointi | 46 |
| 9.2 | Flokkulointi | 49 |
| 9.3 | Flotaatio | 52 |
| 10 | Yhteenveto | 55 |
| | Lähteet | 56 |
| | Liitteet | |
| | Liite 1. Koesuunnitelma | |
| | Liite 2. Kvantitatiiviset tulokset | |
| | Liite 3. Kvalitatiiviset tulokset | |
| | Liite 4. Esimerkki t-testin Excel-tulosteesta | |
| | Liite 5. Esimerkki regressioanalyysin Excel-tulosteesta | |

1 Johdanto

Fosfori on typen ohella tärkein vesistöjen rehevöitymistä aiheuttava ravinne, ja se on rajoittava tekijä etenkin makean veden vesistöissä. Valtamerillä eliöiden kasvua rajoittaa usein typen puute, mutta Itämerellä ja muilla mannerjalustoilla sekä typpi että fosfori voivat olla rajoittavia tekijöitä. Itämeren sinileväkukintojen kannalta fosforipäästöillä on kuitenkin suurempi vaikutus, sillä sinilevät voivat sitoa tarvitsemansa typen ilmakehästä. [Correl 1998; Furman ym. 2013: s. 18]

Ihmisen toiminnasta johtuvat ravinnepäästöt tulevat vesistöihin joko haja- tai piste-kuormituksina. Hajakuormituksella tarkoitetaan muun muassa maa- ja metsätaloudesta tulevaa kuormitusta, joka johtuu ravinteiden kulkeutumisesta vesistöihin esimerkiksi sateiden huuhtomana jokia ja ojia pitkin. Pistekuormituksilla taas tarkoitetaan teollisuuden tai kunnallisten jätevesien purkua tai muuta selvästi määriteltävää pistemäistä päästölähdettä. Hajakuormituksen merkitys on usein vesistöille suurempi, mutta piste-kuormitusten rajoittaminen on halvempaa ja helpompaa. [Furman ym. 2013: s. 17–19]

Pistekuormituksia rajoitetaan Suomessa aluehallintoviraston myöntämien ympäristölupien avulla. Toiminnalle, joka saattaa aiheuttaa ympäristön pilaantumista, tulee olla ympäristölupa. Ympäristöluvan tarve, lupamenettelyt sekä muut lupiin liittyvät yksityiskohdat on säädetty ympäristönsuojelulaissa. [Ympäristönsuojelulaki 2014]

Tuotantolaitoksille ja jätevedenpuhdistamoille määritellään ympäristöluvassa raja-arvot, joiden sisällä vesistöön päästettävien kuormitusten on oltava. Näitä kuormituksia ovat esimerkiksi fosfori, typpi ja biologinen hapenkulutus. Raja-arvot voivat koskea joko kuormituksen vähimmäisreduktiota, enimmäiskuormaa tai näitä molempia. Raja-arvoissa pysyminen tarkistetaan ympäristöluvassa määritetyin aikavälein, esimerkiksi neljännesvuosittain kyseisen aikavälin keskiarvoina. Ympäristölupa voidaan peruuttaa, jos raja-arvoja rikotaan toistuvasti valvontaviranomaisen kirjallisesta huomautuksesta huolimatta. [Etelä-Suomen aluehallintovirasto 2013, Ympäristönsuojelulaki 2014]

Teollisuuden jätevedet vaativat usein fosforin poistamista, jotta purkuvesistön rehevöityminen voidaan estää ja jotta ympäristöluvan ehtoissa pysytään. Fosforinpoisto voidaan toteuttaa joko biologisesti tai kemiallisesti. Biologinen menetelmä perustuu sellaisten mikrobilajien rikastamiseen aktiivilieteprosessissa, jotka kykenevät keräämään

sisälleen enemmän fosforia kuin rakennusaineeksi tarvitsevat. Kemiallinen menetelmä taas perustuu liukoisen fosforin saostamiseen ja muodostuvan sakan erottamiseen vedestä. Suomessa fosforin kemiallinen poistaminen on paljon biologista menetelmää yleisempää.

Fosforin kemiallinen poistaminen on käytössä myös Hangon Puhdistamon jätevedenpuhdistuslaitoksella, joka käsittelee sekä Fermionin Hangon tehtaasta että DuPontin Hangon tehtaasta tulevia jätevesiä. Aktiivilieteprosessiin perustuva laitos sijaitsee nykyisen DuPontin tehtaasta alueella, johon se on rakennettu vuonna 1987. Laitoksella fosforin saostuksessa muodostunut sakka erotetaan flotaation avulla, mutta prosessin toimivuuden kanssa on viime aikoina ollut ongelmia. Laitos on kuitenkin fosforin osalta pysynyt sille annetuissa lupaehdoissa, mutta tämä vaatii saostuskemikaalien suurta kulutusta.

Tämän insinööriyön tarkoituksena on verrata Hangon Puhdistamon laitoksen kemiallisen fosforinpoiston tehokkuutta tuloksiin, joihin päästään laboratorio-olosuhteissa samoilla kemikaaleilla ja samalla jätevedellä. Lisäksi työssä etsitään syitä vaihtelevaan toimintavarmuuteen ja tehottomuuteen sekä esitetään ratkaisukeinoja näiden parantamiseksi.

2 Yritysesittely

Opinnäytetyö tehtiin Hangon Puhdistamo Oy:lle DuPontin tehtaasta tiloissa ja sen henkilökunnan mahdollistamana. Tässä luvussa on lyhyet esitykset vain näistä kahdesta yrityksestä, koska Fermionin tehtaasta jätevesien osuus jätevedenpuhdistuslaitokselle tulevasta kokonaisvirrasta on vähäinen.

2.1 Hangon Puhdistamo Oy

Hangon Puhdistamo Oy on yritys, joka käsittelee DuPontin Hangon tehtaasta ja Fermionin Hangon tehtaasta tulevat jätevedet. Nämä toistensa naapurissa sijaitsevat tehtaasta vastaavat jätevesien käsittelyn kustannuksista yhdessä, mutta laitoksen sijaitessa DuPontin tehtaasta alueella, sen operoinnista vastaa pääsääntöisesti DuPontin

henkilöstö. Hangon Puhdistamolla ei ole palkattua henkilökuntaa, ja sen liikevaihto oli vuonna 2014 1,85 miljoonaa euroa. [Yritystele 2015]

2.2 DuPont Hanko

DuPontin Hangon tehtaalla tuotetaan fermentoimalla entsyymejä teollisuuden tarpeisiin. Entsyymien turvallisuutta ja käyttöominaisuuksia parannetaan kapseloimalla ne granuloiden sisälle. Valmiita tuotteita käytetään muun muassa pesuaineteollisuudessa alentamaan pesulämpötiloja ja parantamaan puhdistustuloksia sekä rehujen parantamiseen.

Toiminta nykyisen DuPontin ja Fermionin tehtaiden alueella alkoi 1974, jolloin Fermion rakensi tehtaan antibioottien valmistusta varten. Tehdas koostui fermentointilaitoksesta ja kemiallisesta tuotantolaitoksesta. 1977 Fermion myi fermentointilaitoksen Suomen Sokerille, mistä lähtien alueella on toiminut kaksi eri yritystä. [Fermion 2014]

Entsyymituotanto Hangossa alkoi 1982. Tämän jälkeen fermentointilaitos, ja sen yhteyteen vuonna 1995 rakennettu entsyymien granulointilaitos, ovat vaihtaneet omistajaa yrityskauppojen kautta muutamaan kertaan. Vuonna 1990 Hangon tehdas siirtyi osaksi Genencor International Oy:tä, josta Suomen Sokerin omistaja Cultor Oyj omisti 50 %. Vuonna 1999 tanskalainen Danisco A/S osti Cultorin ja tätä kautta puolet Genencorin osakkeista. Loput 50 % Genencorista Danisco osti yhdysvaltalaiselta Eastman Chemical Companyltä vuonna 2005. Tämän jälkeen Hangon tehdas toimi kuusi vuotta osana Daniscoa Genencor A Danisco Division nimen alla, kunnes vuoden 2011 toukokuussa yhdysvaltalainen kemianteollisuuden yritys E.I. du Pont de Nemours and Company, lyhyemmin DuPont, osti Daniscon kokonaisuudessaan. Nykyisin Hangon tehdas on osa Dupont Industrial Biosciencesia. [DuPont 2014b]

2.3 DuPont

E.I. du Pont de Nemours and Company on vuonna 1802 perustettu yhdysvaltalainen kemianteollisuuden yritys, jonka tunnetuimpia tuotteita ovat muun muassa Teflon®, Nylon® ja Kevlar®. Nykyään DuPontin toimialoja ovat muun muassa kemikaali-, energia-, muovi- ja rehuteollisuus. DuPont toimii yli 90 maassa, ja sen liikevaihto vuonna

2014 oli 35 miljardia dollaria. Suomessa DuPontilla on viisi tuotantolaitosta: Hangossa, Jämsänkoskella, Jokioisissa, Naantalissa ja Vaasassa. [DuPont 2014a; McGrath 2015]

3 Kemiallinen fosforinpoisto aktiivilietelaitoksessa

3.1 Fosfori jätevedessä

Jätevesitekniikassa fosfori voidaan jaotella karkeasti liukoisiin fosfaatteihin, eli ortofosfaatteihin, ja kiintoaineeseen sitoutuneeseen fosforiin. Fosforia esiintyy myös monissa muissa muodoissa, mutta nämä kaksi ovat jätevedenpuhdistusprosessin kannalta tärkeimmät muodot. Ortofosfaatteja kutsutaan myös reaktiiviseksi, sillä ne reagoivat väriä tuottaen muun muassa ammoniummolybdaatin kanssa. Lisäksi ne ovat eliöille helpoiten käytettävissä oleva fosforin muoto. [Harrison 1998: s. 125; Patnaik 2010: s. 345]

Ortofosfaatit ovat vedessä kolloideina. Kolloideilla tarkoitetaan partikkeleita, jotka ovat kooltaan 10^{-6} – 10^{-5} μm , eli liuenneiden aineiden ja kiintoaineen välistä [Tzoupanos ym. 2008: s. 310]. Ne ovat vedessä usein sähköisesti varautuneita, sillä ne adsorboivat ympäriltään ioneja niiden korkean pinta-aktiivisuuden takia. Tämän varauksen merkki riippuu pH:sta, mutta jäteveden normaalilla pH-alueella (>5) se on lähes poikkeuksetta negatiivinen johtuen muun muassa amino- ja karboksyyliyhmiin reaktiosta veden protonien (H^+) kanssa [Benjamin ym. 2013: s. 523; Hung ym. 2007: s. 105–106].

Jätevesiin fosfori kulkeutuu saniteettivesien, pesuaineiden ja teollisuuden prosessivesien mukana. Etenkin elintarviketeollisuuden jätevesissä fosforipitoisuudet voivat olla erittäin korkeita [Nissinen 2013].

3.2 Kemiallisen fosforinpoiston periaatteet

Fosfori esiintyy jätevedessä siis sekä kiintoaineena että kolloidisina fosfaatteina. Kiintoaineeseen sitoutunut fosfori voidaan poistaa kiintoaineen erottamiseen sopivilla tekniikoilla, mutta fosfaattien erottaminen vedestä ei onnistu perinteisillä puhdistusmenetelmillä. Ensinnäkin partikkelien yhtenäinen negatiivinen varaus aiheuttaa niiden välille hylkiviä voimia, jotka estävät niiden kasaantumisen suuremmiksi partikkeliryppäiksi, eli flokeiksi. Toiseksi niiden painovoimaiseen laskeuttamiseen kuluva aika on niiden pie-

nen koon takia useista tunneista vuosiin 100 millimetriä kohti. Näistä syistä kolloidien tilassa tapahtuvat spontaanit muutokset ovat niin hitaita, että tällaisia partikkeleita kutsutaan vedenpuhdistustekniikassa stabiileiksi. Kemiallisen fosforinpoiston tarkoituksena on destabiloinnin kautta muuntaa kolloidiset fosfaatit kiintoaineeksi, ja erottaa ne kiintoaineen poistoon soveltuvilla tekniikoilla. [Tzoupanos ym. 2008: s. 310]

Kemiallinen fosforinpoisto, eli perinteisemmin fosforin saostus, koostuu kolmesta eri osaprosessista: koaguloinnista, flokkuloinnista sekä syntyneen kiintoaineen erottamisesta jätevedestä. Koaguloinnissa fosfaattipartikkelit destabiloidaan kemikaaleilla eli mahdollistetaan niiden kerääntyminen flokeiksi. Flokkuloinnilla tehostetaan flokkien muodostumista sekä kasvatetaan niiden kokoa, jotta ne olisivat helposti erotettavissa viimeisessä vaiheessa. Kaksi ensimmäistä vaihetta voidaan toteuttaa joko erikseen puhdistusprosessien alussa tai lopussa, tai aktiivilietepuhdistamon ilmastuksen yhteydessä, jolloin puhutaan rinnakkaissaostuksesta. Tässä työssä keskitytään fosforinpoistoon, joka tapahtuu aktiivilietepuhdistamon loppupäässä biologisen prosessin jälkeen, eli niin sanottuun tertiääriseen fosforinpoistoon.

Joissain julkaisuissa koagulaatio ja flokkulointi termejä on käytetty eri tavoilla. Edellisessä kappaleessa mainitulla tavalla termejä käyttää muun muassa Frank Spellman kirjassaan *Handbook of Water and Wasterwater Treatment Plant Operations* [Spellman 2013] sekä Nazih K. Shammass kirjassa *Physicochemical Treatment Techonologies* [Hung ym. 2007]. Esimerkiksi Mark Benjamin ja Desmond Lawler käyttivät kirjassaan *Physical/Chemical Treatment Processes* pelkästään termiä flokkulointi kuvaamaan koko prosessia, eivätkä he erotelleet koagulaatiota ja flokkulointia toisistaan [Benjamin ym. 2013]. He perustelivat päätöksensä sillä, että useat kirjoittajat ovat käyttäneet termejä eri tavoilla, eivätkä he halunneet sekoittaa asiaa enempää. Tässä työssä käytetään termejä koagulaatio ja flokkulointi erikseen, ja edellisessä kappaleessa mainitulla tavalla, koska katson sen olevan sekä yleisin että selkein tapa kuvata prosessia ja jakaa se osiin.

4 Koagulointi

Koaguloinnilla tarkoitetaan jätevedessä esiintyvien kolloidisten partikkeleiden, kuten fosfaattien, destabilointia eli niiden välillä esiintyvien hylkivien voimien kumoamista. Nämä hylkivät voimat johtuvat lähinnä partikkeleiden yhtenäisestä negatiivisesta pinta-varauksesta. Koaguloinnin tarkoituksena on poistaa tuo varaus jätevesivirtaan sekoitet-tavien kemikaalien avulla, ja täten mahdollistaa partikkelien kasaantuminen flokeiksi.

Jätevedenpuhdistuksessa koagulointi toteutetaan joko kationisilla, eli positiivisesti va-rautuneilla polymeereillä tai kolmiarvoisiksi metalli-ioneiksi liukenevilla rauta- tai alumii-nisuoloilla. Näistä suoloista yleisimmin ovat käytössä alumiinisulfaatti ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$), rau-takloridi (FeCl_3) sekä rautasulfaatti. Rautasulfaattia on saatavilla kaksiarvoisena fer-rosulfaattina (FeSO_4) sekä kolmiarvoisena ferrisulfaattina ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$), joista ensimmäi-nen tulee hapettaa kolmiarvoiseksi ennen käyttöä [Duan ym. 2002: s. 476]. Metallisuo-lojen käyttö on polymeerejä yleisempää. [Benjamin ym. 2013: s. 532–535]

4.1 Koagulointi metallisuoloilla

Koagulointi metallisuoloilla perustuu kahteen eri ilmiöön: poistettavien partikkeleiden sähkövarauksen neutralointiin ja partikkeleiden sitoutumiseen kasvavaan metallihyd-roksidisakkaan [Amirtharajah ym. 1982: s. 212]. Perinteisenä fosforinpoiston mekanis-mina pidettyä MePO_4 -sakan (FePO_4 tai AlPO_4 , Me = metalli) muodostumista ei nykyi-sen käsityksen mukaan jätevedenpuhdistusprosessia tapahdu, koska fosfaattikonsent-raatit ovat liian alhaisia eikä pH ole riittävän matala [Lancaster ym. 2008: s. 11, Daig-ger ym. 2008: s. 430]. Raudan tapauksessa tämän reaktion tarvitsemia vapaita Fe^{3+} -ioneja ei esiinny lainkaan pH:n ollessa korkeampi kuin viisi, vaan ne reagoivat lähes välittömästi vedessä olevien hydroksidiryhmien kanssa muodostaen erilaisia rautahyd-roksideja, $\text{Fe}(\text{OH})_x$ [Duan ym. 2002: s. 479]. Vapaita Al^{3+} -ioneja esiintyy vielä pH:n ol-lessa kuusi [Amirtharajah ym. 1983: s. 238].

Mitä korkeampi jäteveden pH on, sitä nopeammin metallien ja hydroksidiryhmien väli-set reaktiot tapahtuvat. MePO_4 -sakan muodostumisen estämisen lisäksi metallihydrok-sidit heikentävät myös metallisuolojen kykyä neutraloida kolloidien partikkeleiden pinta-varaus [Edzwald 2013: s. 71.]. Näiden ilmiöiden takia jätevedenpuhdistuksen kannalta tärkein fosfaattien ja muiden kolloidien destabilointimekanismi on niiden sitoutuminen

metallihydroksidisakkaan [Edzwald 2013: s. 67]. Englanninkielisessä kirjallisuudessa tätä ilmiötä kutsutaan usein termillä *sweep flocculation* tai *sweep coagulation*, mutta sille ei ole vastinetta suomenkielessä [Duan ym. 2002: s. 475, Ghernaout ym. 2012].

4.1.1 Kolloidien sitoutuminen metallihydroksidisakkaan

Rauta- ja alumiini-ionit muodostavat vedessä nopeasti metallihydroksideja jäteveden normaalilla pH-alueella (>5). Perusajatuksena on, että hydroksidit ovat muotoa $\text{Me}(\text{OH})_x$, mutta myös monta metalliatomia sisältäviä hydroksideja syntyy. Niillä ei kuitenkaan uskota olevan suurta vaikutusta käytännön sovelluksissa [Duan ym. 2002: s. 477–479]. Tämä reaktio alkaa heti ionien tullessa kosketuksiin veden kanssa, ja kiinteää $\text{Me}(\text{OH})_3$ -sakkaa muodostuu jo muutamassa sekunnissa [Edzwald 2013: s. 71]. $\text{Me}(\text{OH})_3$ -sakan muodostuminen vaatii kuitenkin sen, että metallisuoloja syötetään veteen enemmän kuin siihen voi liueta [Hung ym. 2007: s. 111]. Muodostuvan sakan rakenne on hyvin avoin, ja kasvaessaan se sieppaa jäteveden partikkeleita sisäänsä.

Tällä mekanismilla toteutetun koaguloinnin metallisuolan tarve riippuu monesta asiasta, kuten jäteveden kolloidien ja kiintoaineen määrästä, liuenneiden orgaanisten aineiden määrästä, pH:sta, muodostuvista hydroksideista sekä lämpötilasta, eikä näiden kaikkien vaikutusta koagulaatioon tunneta kunnolla. Tämän takia teoreettista stoikiometristä suhdetta fosfaattien ja metalli-ionien välille ei voida määrittää, vaan annostelun optimi on etsittävä laitoskohtaisilla empiirisillä kokeilla [Lancaster ym. 2008: s. 4, Hung ym. 2007: s. 112–113].

Esimerkiksi A. Szabó ja viisi muuta tutkijaa ovat tehneet laboratoriokokeita koagulaatioon vaikuttavista parametreista [Daigger ym. 2008]. Heidän kokeissaan käyttämällä jätevedellä raudan ja fosfaatin ainemääräsuhteen tuli olla vähintään 2:1, jotta saavutettiin yli 95 % fosfaattireduktio. Tämän pisteen jälkeen koagulaatioaineen syöttö ei enää juurikaan parantanut puhdistustulosta. Optimi-pH koaguloinnille oli heidän tutkimustensa mukaan sekä alumiini- että rautapohjaisilla aineilla noin 5–7,5 [Daigger ym. 2008: s. 410].

4.1.2 Kolloidien sähkövarauksen neutralointi

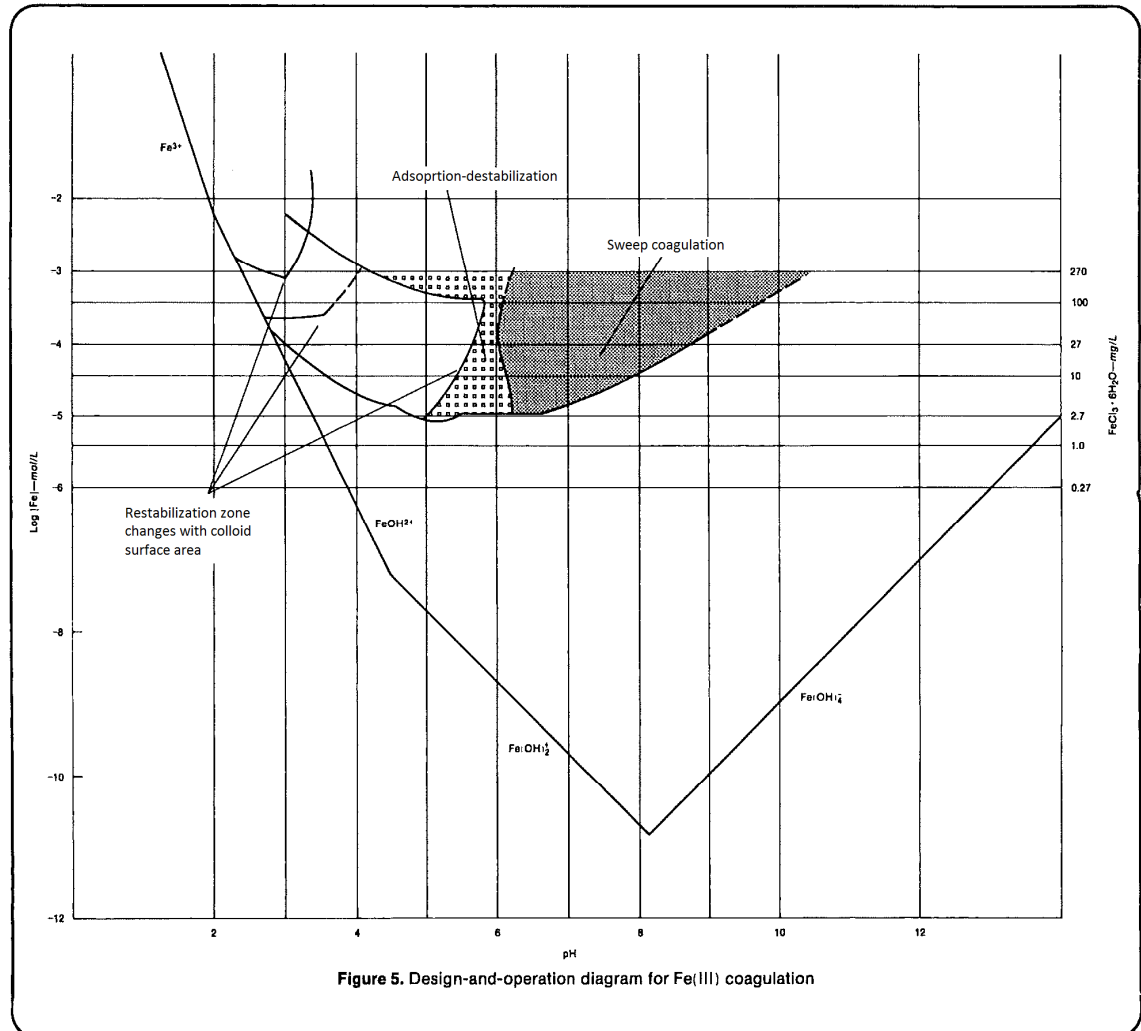
Sähkövarauksen neutraloinnilla tarkoitetaan kolloidien negatiivisten pintavarausten kumoamista syöttämällä veteen positiivisesti varautuneita korkean valenssiluvun ioneja, jotka adsorboituvat poistettavien partikkeleiden pintaan. Adsorptio johtuu kolloidien korkeasta pinta-aktiivisuudesta [Ghernaout 2012: s. 17]. Jotta partikkeleiden pintavaraus kumoutuisi täysin, täytyy niiden adsorboida juuri oikea määrä positiivisia ioneja. Jos positiivisia ioneja on jätevedessä tarjolla liikaa, kääntyy partikkeleiden pintavaraus positiiviseksi, ja ne alkavat taas hylkiä toisiaan [Hung ym. 2007: s. 112; Ghernaout ym. 2012: s. 19]. Tästä syystä koaguloitainneen syötön säätö on hyvin tarkkaa tällä mekaniismilla.

Jotta metalli-ionit adsorboituisivat poistettavien partikkeleiden pintaan, täytyy kilpailevien reaktioiden olla vähissä. Näitä reaktiota ovat lähinnä metallihydroksidien muodostuminen ja metalli-ionien reaktiot liuenneiden orgaanisten aineiden kanssa. Toisin sanoen, pH:n ja jäteveden liuenneiden orgaanisten aineiden konsentraation tulee olla hyvin alhaisia. Sekoituksen tulee myös olla voimakas, jotta metalli-ionit ja kolloidit kohtaisivat ennen kuin metallihydroksideja muodostuu. Kahdesta ensiksi mainitusta syystä varauksen neutralointia ei voida juurikaan käyttää aktiivilieteprosessista tulevan jäteveden fosfaattien destabilointiin. [Edzwald 2013: s. 70; Allerdings ym. 2015: s. 566]

Fe(OH)₃-sakan, jota rautasuoloja jäteveteen lisätessä muodostuu, isoelektrinen piste on noin 8,5. Tämän pH:n alapuolella niiden varaus on positiivinen, joten partikkeleiden sitomisen lisäksi ne myös vetävät negatiivisesti varautuneita partikkeleita puoleensa, ja voivat destabiloida niitä pintavarausten neutraloinnin kautta. Niiden varaus ei ole kuitenkaan yhtä voimakas kuin vapailta Fe³⁺-ioneilla, joten niiden kyky destabiloida negatiivisia partikkeleita on paljon huonompi. [Ghernaout ym. 2012: s. 16]

Seuraavalla sivulla olevassa kuvassa 1 on erään tutkijaryhmän esittämä kuvaus eri yllä mainittujen koaguloinnin ilmiöiden esiintymisalueista pH:n ja rautaionikonsentraation mukaan. *Restabilisation zone* tarkoittaa aluetta, jossa kolloidien pintavaraus kääntyy negatiivisesta positiiviseksi, eikä destabiloitumista tapahdu. *Adsorption-destabilization* tarkoittaa taas aluetta, jossa sähkövarauksen neutraloinnilla voidaan destabiloida kolloideja, ja *sweep coagulation* aluetta, jossa tärkein destabilointimekanismi on rautahydroksidisakkaan sitoutuminen. Lisäksi kuvaan on merkitty suorilla jokaisen pH-alueen yleisimmin esiintyvä liukoinen rautahydroksidiyhdiste ja sen teoreettinen konsentraatio

tasapainotilassa. Koagulointiin tarvittavaa kiinteää $\text{FeOH}_3(\text{s})$ -yhdistettä voi esiintyä vain näiden suorien yläpuolisella alueella.



Kuva 1. Kolmiarvoisilla metalli-ioneilla suoritettujen koaguloimien toiminta-alueet pH:n ja rautai-
onikonsentraation mukaan. [Amirtharajah ym. 1983: s. 236]

4.2 Koagulointi polymeereillä

Polymeereillä tapahtuva koagulointi perustuu kahteen eri ilmiöön: kolloidien sähkövarauksen neutralointiin sekä kolloidien yhteen sidontaan. Ensimmäiseen tehokkaimpia ovat vastakkaisen varauksen omaavat polymeerit, mutta jälkimmäiseen käytetään myös varauksettomia ja saman merkkisesti varautuneita polymeerejä. [Benjamin 2013: s. 541]

Kolloidien sähkövarauksen neutralointi polymeereillä perustuu samoihin periaatteisiin kuin metallisuolojen tapauksessa. Destabilointi sitomalla partikkelit yhteen taas perustuu polymeerien kykyyn adsorboitua kahden eri partikkelin pinnalle. Tätä varten polymeerin tulee olla niin pitkä, ettei partikkelien välinen hylkivä sähkövoima vielä sillä etäisyydellä työnnä partikkeleita kauemmas toisistaan. Näin muodostuva uusi partikkeli on pintavarauksen suhteen neutraali. [Benjamin 2013: s. 541]

Polymeerejä käytetään harvoin ainoana koagulanttina muun muassa niiden metallisuoloja korkeamman hinnan takia. Usein niitä käytetään yhdessä metallisuolojen kanssa, mutta vielä useammin flokkulointiin koaguloinnin jälkeen. [Tzoupanos ym. 2008: s. 313]

4.3 Muut koagulointiaineet

Yllä mainittujen perinteisten koagulointiaineiden lisäksi on kehitetty ja kehitteillä paljon uusia koagulantteja. Sellaisia ovat muun muassa valmiiksi hydrolysoidut metallit, kuten polyalumiinikloridi (PACl), sekä polymeerien ja metallisuolojen sekoitukset. Niiden saatavuus ja hinta ovat kuitenkin eri luokkaa kuin titaanioksidin valmistuksen sivutuotteena syntyvien rautasulfaattien. [Tzoupanos ym. 2008; Duan ym. 2002]

4.4 Koagulointiaineen sekoitus jäteveteen

Sekoituksen voimakkuutta kuvataan jätevesitekniikassa viipymäajalla (t) sekä nopeusgradientilla, joka lasketaan kaavalla:

$$G = \sqrt{\frac{P}{\mu V}} \quad (1)$$

jossa P on syötetty teho ($\text{kg}\cdot\text{m}^2/\text{s}^3$), μ on nesteen absoluuttinen viskositeetti ($\text{kg}/(\text{m}\cdot\text{s})$) ja V nesteen tilavuus reaktorissa (m^3). Nopeusgradientin yksiköksi tulee siis s^{-1} . Mekaaniselle ja hydrauliselle sekoitukselle teho lasketaan omilla kaavoillaan. Mekaanisen sekoituksen tapauksessa tehoon vaikuttavat sekoituslapojen mitat ja niiden pyörimisnopeus. Hydrauliseen sekoitukseen vaikuttavat sekä painehäviö sekoittimessa että nesteen virtausnopeus. [Edzwald 2013: s. 68; Hung ym. 2007: s. 122]

Koagulointiaineen syötölle suositellaan perinteisesti voimakasta ja lyhyttä sekoitusta. Esimerkiksi American Water Works Association ja American Society of Civil Engineers antavat yhdessä vuonna 2012 tekemissään ohjeistuksissa nopeusgradientille suositusarvon $600\text{--}1000\text{ s}^{-1}$ ja viipymäajalle $10\text{--}60\text{ s}$ [Edzwald 2013: s. 69]. Kirjassa *Physicochemical Treatment Technologies* kyseiset suositusarvot ovat perinteiselle mekaaniselle sekoitukselle $700\text{--}1000\text{ s}^{-1}$ ja $10\text{--}60\text{ s}$ sekä dynaamiselle putkisekoittimille 4000 s^{-1} ja $0,5\text{--}1,0\text{ s}$ [Hung ym. 2007: s. 125]. Suosituksissa ei kuitenkaan erotella koagulointimekanismeja, joiden sekoitustarve ei ole sama.

Kuten sähkövarauksen neutralointia koskevassa luvussa mainittiin, kolloidien stabilointiin sillä mekanismilla tarvitaan kova sekoitus. Silloin metalli-ionit on saatava törmäämään poistettavien kolloidien kanssa ennen kuin ne muodostavat metallihydroksideja. Koaguloinnin tehokkuuden on todettu kasvavan ainakin nopeusgradientin arvoon 16000 s^{-1} asti [Amirtharajah ym. 1982: s. 216]. Koaguloinnin perustuessa kolloidien sitoutumiseen metallihydroksidisakkaan, sekoituksen tarkoituksena on saada koagulointiaine levitettyä tasaisesti koko jätevesivirtaan, joten sen ei tarvitse olla niin voimakas [Edzwald 2013: s. 68 ja 71, Benjamin ym. 2013: s. 546]. Laboratoriotutkimuksissa on todettu, että koagulointiteho ei juurikaan kasva nopeusgradientin nostamisella arvon 300 s^{-1} jälkeen. [Amirtharajah ym. 1982: s. 215; Daigger ym. 2008: s. 413]. On jopa havaintoja, joissa suuren puhdistamon linjakohtaisissa puhdistustuloksissa ei esiintynyt eroja, vaikka osassa puhdistuslinjoista koagulointiaineen syötön sekoitussäiliöt eivät olleet toiminnassa, ja nopeusgradientin arvioitiin olevan 30 s^{-1} [Allerdings ym. 2015].

Käytännössä koagulointiaineen sekoitus jäteveteen toteutetaan usein mekaanisilla sekoittimilla sekoitussäiliössä, joissa nopeusgradientit ovat suuruusluokkaa $500\text{--}1000\text{ s}^{-1}$. Nopeusgradientin arvo 300 s^{-1} voidaan kuitenkin saavuttaa ilman tätä prosessivaihetta ja siitä aiheutuvia kustannuksia. Riittävä sekoitus voidaan saada aikaan esimerkiksi valitsemalla koagulointiaineen syöttöpisteeksi paikka, jossa on valmiiksi hyvät sekoitusolosuhteet virtauksen turbulentsuuden vuoksi. Tällaisia ovat esimerkiksi altaiden ylijuoksut ja Venturi-ilmiöön perustuvat virtausmittarit isommissa laitoksissa. Toinen tapa saada aikaan tarvittava sekoitus ilman mekaanisia sekoittimia on staattiset sekoittimet. Niissä sekoitus saadaan aikaan rakenteilla, jotka ohjaavat ja vastustavat virtausta, jolloin sekoituksen teho perustuu nesteen virtausnopeuteen ja painehäviöön. Tällainen sekoitus voidaan toteuttaa ohjauslevyillä varustetussa säiliössä tai staattisilla putkisekoittimilla. Hydraulisen sekoituksen ongelmana on kuitenkin säätömahdollisuuden puute ja sen riippuvuus virtausnopeudesta: puhdistamon kuormituksen laskiessa staat-

tisten sekoittimien virtausnopeus ja sekoitusteho laskevat. Lisäksi staattisten putkisekoittimien tukkeutumismahdollisuus ja niiden vaatimat pesut on otettava huomioon suunnitteluvaiheessa. Monien puhdistamoiden virtaus on lisäksi suunniteltu painovoimaiseksi, jolloin staattisten sekoittajien painehäviöitä ei voida kompensoida pump-pauksella. [Eckenfelder ym. 2004: s. 3–6; Edzwald 2013; Hung ym. 2007: s. 122–127]

5 Flokkulointi

Flokkuloinnilla tarkoitetaan koaguloinnilla destabiloitujen partikkeleiden kokoamista suuremmiksi ryppäiksi, eli flokeiksi. Koska onnistuneen koaguloinnin jälkeen partikkeleiden välillä ei enää ole hylkiviä voimia, ne voivat liittyä yhteen van der Waalsin voimien johdosta. Van der Waalsin voimat on yhteisnimitys molekyylien välisille heikoille vuorovaikutuksille. Näiden voimien vaikutusetäisyys on kuitenkin lyhyt, joten flokkien muodostumiseksi partikkeleiden liikeratojen tulee kulkea läheltä toisiaan. [Aulenbach ym. 2010: s. 201]

Flokkuloinnissa partikkeleiden välistä törmäilyä lisätään sekoituksen avulla. Lähes aina flokkien muodostumista tehostetaan myös flokkulanteilla. Flokkulantteina käytetään polymeerejä, jotka sitovat pieniä flokkeja suuremmiksi ja parantavat niiden kestävyttä, jolloin ne on helpompi poistaa kiintoaineen poiston yhteydessä. Flokkulantit syötetään jätevesivirtaan yleensä juuri ennen sekoitusvaihetta. [Eckenfelder ym. 2004: s. 100, Lancaster ym. 2008: s. 13]

Sekoituksen voimakkuuden tulee flokkuloinnissa olla pienempi kuin koaguloinnissa, koska muodostuvat flokit eivät kestä pitkäaikaisia suuria leikkausvoimia vaan hajoavat [Colic ym. 2005: s. 3]. Sekoituksen sijasta flokkuloinnin yhteydessä puhutaankin usein hämmentämisestä. Jotta flokkuloinnissa saadaan taattua haluttu määrä partikkelien törmäilyä pienemmällä sekoituksen voimakkuudella, tulee sekoitusaikaa pidentää. Kun koagulaation yhteydessä nopeusgradientit ovat luokkaa $300\text{--}1000\text{ s}^{-1}$ ja viipymäajat alle minuutin, suositellaan flokkulointiin nopeusgradientin arvoja $10\text{--}150\text{ s}^{-1}$ ja viipymäaikoja 20–40 minuuttia. Flokkuloinnista puhuttaessa käytetään myös termiä Gt , joka on nopeusgradientin ja viipymäajan tulo. Tälle termille suositellaan kokemukseräisesti arvoja väliltä 23000–210000. [Benjamin ym. 2013: s. 589, 592; Hung ym. 2007: s. 126]

Kuten koaguloinnissakin, flokkuloinnin sekoitus voidaan toteuttaa joko mekaanisilla tai hydraulisilla sekoittimilla. Flokkuloinnissa hydraulisten sekoittimien käyttö on kuitenkin yleisempää kuin koaguloinnissa. Esimerkiksi ranskalaisen Degrémontin flotaatioon perustuvassa jäteveden fosforinpoistokokonaisuudessa Greendaf™ on käytössä hydraulinen flokkulointiallas, jossa koaguloitu jätevesi pakotetaan vuorotellen ohjauslevyjen yli ja ali [Degrémont]. Varsinkin kehitysmaissa tällaiset altaat ovat yleistä, sillä tällöin ei tarvita kalliita ja huoltoa vaativia mekaanisia osia. Näissä altaissa tulee kuitenkin olla riittävä virtaus, etteivät muodostuvat flokit laskeudu niiden pohjalle. Mekaaninenkin hämmennys toteutetaan yleensä omana osaprosessinaan flokkuloinnille varatussa altaassa tai säiliössä. [Hung ym. 2007: s. 125–126]

Viime aikoina on kehitetty uusia hydraulisia flokkulointilaitteistoja niiden mekaanisia systeemeitä pienemmän energiankulutuksen sekä yksinkertaisemman rakenteen, ja hydraulisia flokkulointialtaita pienemmän pinta-alavaatimuksen takia. E. Carissimi ja J. Rubio vertailivat kahta tällaista kehitteillä olevaa pilottikoon laitteistoa artikkelissaan Polymer-bridging flocculation performance using turbulent pipe flow ja totesivat molemmat toimiviksi ratkaisuiksi flokkien syntymisen kannalta. Nämä molemmat laitteistot perustuivat turbulენტtiseen putkivirtaukseen, paineilmaan, paljon normaalia flokkulointia suurempiin nopeusgradientin arvoihin ja pienempiin viipymiin. Nopeusgradientin arvot olivat suuruusluokkaa $1400\text{--}1600\text{ s}^{-1}$ ja viipymät 5–20 s. [Carissimi ym. 2014]

6 Kiintoaineen erotus

Kemiallisessa fosforinpoistossa muodostuva kiintoaine voidaan erottaa monella tavalla, kuten selkeytyksellä, suodatuksella tai flotaatiolla. Tämän työn teoriaosuudessa käsitellään tarkemmin flotaatiota, koska se on Hangon Puhdistamolla käytössä oleva tekniikka. Lisäksi tässä osuudessa käsitellään lyhyesti pikahiekkasuodatusta, koska se on mahdollinen vaihtoehto tai lisä flotaatiolle sekä kalvosuodatusta, koska ne ovat todennäköisesti tulevaisuudessa yleistyvä tekniikka päästörajojen jatkuvasti tiukentuessa.

6.1 Flotaatio

Flotaatio on vedenpuhdistustekniikka, jolla erotetaan kiintoainetta vedestä. Tekniikka perustuu veteen muodostettaviin pieniin ilmakupliin, jotka törmätessään ja liittyessään

kiintoainepartikkeleihin laskevat niiden tiheyttä. Partikkeleiden tiheyden ollessa pienempi kuin vedellä, ne nousevat flotaatioaltaan pintaan, josta ne poistetaan joko kaapimilla tai ylijuksulla.

Flotaatio voidaan karkeasti jakaa kolmeen osaprosessiin, jotka toteutetaan yhdessä altaassa:

1. Ilman syöttö veteen ja kuplien muodostuminen
2. Kuplien ja kiintoaineflokkien törmäily ja kupla-flokki-agglomeraattien muodostuminen
3. Kupla-flokki-agglomeraattien nousu pintaan ja niiden poisto.

Ensimmäinen vaihe voidaan toteuttaa muutamalla eri tavalla. Korkeapaineflotaatiossa (dissolved air flotation, DAF) veteen syötetään korkeassa paineessa ilmalla kyllästettyä niin sanottua dispersioveettä, jolloin veteen liuennut ilma vapautuu pieninä kuplina flotaatioaltaan matalammassa paineessa. Elektroflotaatiossa (EF, electroflotation) kuplat muodostuvat vesimolekyylien elektrolyysin myötä, jolloin syntyy pieniä vety- ja happikuplia. Ilma voidaan syöttää veteen myös suoraan mekaanisesti tai pneumaattisesti (induced air flotation, IAF). Tällöin käytetään usein korkealla nopeudella pyöriviä sekoittimia. [Aulenbach ym. 2010; Rubio ym. 2001]

Tässä työssä keskitytään korkeapaineflotaatioon, koska se on jätevedenpuhdistuksessa yleisin flotaatiomekanismi ja käytössä Hangon Puhdistamolla [Rubio ym. 2001: s. 143]. Sillä ja elektroflotaatiolla saadaan muodostettua paljon pienempiä kuplia kuin mekaanisilla tai pneumaattisilla ilmansyöttölaitteistoilla. Pienemmät kuplat ja niiden suurempi pinta-alan suhde massaansa sopivat paremmin jäteveden pienten partikkeleiden poistoon. Kahdella ensiksi mainitulla tavalla saadaan aikaan kooltaan 30–100 µm kuplia ja kahdella jälkimmäisellä 700–1500 µm kuplia. Elektroflotaatiota käytetään usein pienissä ja kompakteissa vedenpuhdistusyksiköissä, mutta ei juurikaan suuremmissa jätevedenpuhdistuslaitoksissa. IAF-tekniikkaa taas käytetään paljon malmien rikastamisessa sekä öljyn ja veden erottamisessa öljynjalostusteollisuudessa. [Aulenbach ym. 2010; Rubio ym. 2001]

6.1.1 Korkeapaine-flotaatio

Korkeapaine-flotaatiolla tarkoitetaan siis flotaatiotekniikkaa, jossa ilmakuplat muodostetaan syöttämällä jäteveden korkeassa paineessa valmistettua dispersiovetä. Ilmiö perustuu Henryn lakiin, jonka mukaan kaasun osapaineen laskiessa sen konsentraatio liuoksessa laskee. Kaasun konsentraatioon vaikuttaa myös kaasukohtainen Henryn vakio, jonka arvo riippuu kyseessä olevan kaasun lisäksi lämpötilasta. Henryn lakia kuvaa kaava

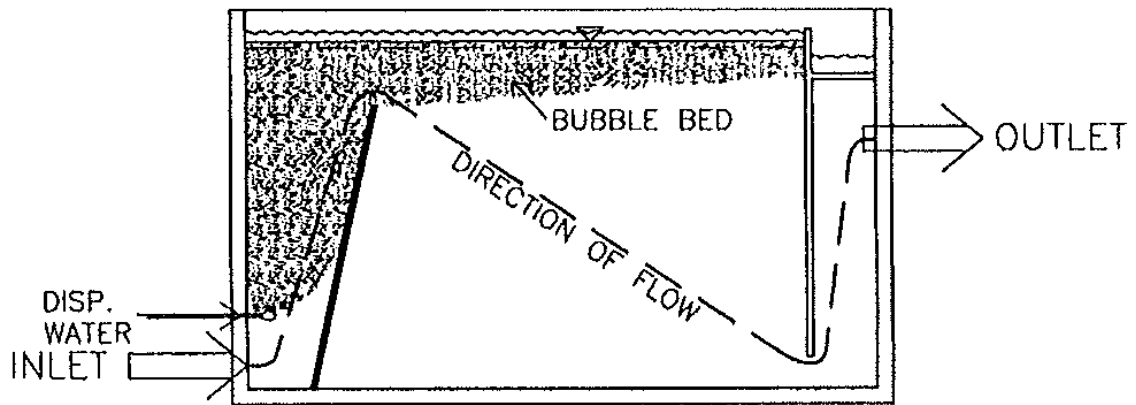
$$c = kp_o \quad (2)$$

jossa c on kaasun konsentraatio liuoksessa, k on Henryn vakio ja p_o on kaasun osapaine.

Ensimmäisissä korkeapaine-flotaatoratkaisuissa paineistettiin koko jätevesivirta tai osa siitä, mutta nykyään kuplien muodostamiseen käytetään lähinnä paineistettua dispersiovetä, joka sekoitetaan jätevesivirtaan flotaatioaltaassa. Edellisessä luvussa mainittuihin kolmeen flotaation osaprosessiin tulee siis lisäksi dispersioveden valmistus. [Aulenbach ym. 2010: s. 21–23]

Perinteisesti flotaatioallas koostuu kontakti- ja erotusalueesta. Kontaktialueella dispersiovesi syötetään ja sekoitetaan jäteveden kupla-flokki-agglomeraattien muodostamiseksi ja erotusalueella nämä agglomeraatit nousevat pintaan. Erottuva kiintoaine poistetaan lietteenä joko ylijuksulla tai kaapimien avulla puhdistetun veden poistuessa altaan takaseinästä läheltä pohjaa. Seuraavalla sivulla olevassa flotaatioaltaan rakenekuvassa (kuva 2) kontaktialue on kaltevan väliseinän vasemmalla ja erotusalue oikealla puolella.

Flotaatioaltaan kapasiteettia kuvataan pintakuormalla, joka on tilavuusvirran suhde altaan pinta-alaan. Perinteinen toisen sukupolven flotaatioallas sietää noin 5–10 m³/h pintakuormaa.



Kuva 2. Rakennekuva toisen sukupolven flotaatioaltaasta. [Kiuru 2001: s. 4]

6.1.2 Dispersioveden valmistus

Yleensä dispersiovesi valmistetaan painesäiliössä, johon pumpataan puhdistusprosessin läpikäynyttä vettä ja syötetään paineilmaa. Veden kierrätysuhde riippuu puhdistettavan veden kiintoainemäärästä ja ilman liukenemisen tehokkuudesta, mutta se on yleisesti luokkaa 5–30 % [Ainali ym. 2001: s. 5]. Sädettävä parametri on flotaatioon syötettävän ilman ja jäteveden kiintoainemäärän suhde, a/s (air/solids). Normaalisti se pyritään pitämään välillä 0,05–0,10 [Aulenbach ym. 2010: s. 386].

Painesäiliön paineella voidaan vaikuttaa ilman liukenevuuteen ja flotaatioaltaassa muodostuvien kuplien kokoon. Mitä suurempi altaan ja painesäiliön paine-ero on, sitä pienempiä muodostuvat kuplat ovat, ja sitä enemmän dispersiovedeen liukenee ilmaa. Painesäiliön paineeksi suositellaan 4–6 baarin painetta, koska tämän alueen jälkeen paineen nostamisen hyöty vähenee merkittävästi [Ainali ym. 2001: s. 7; Dassey ym. 2012: s. 6].

Paineen lisäksi ilman liukenevuuteen vaikuttaa painesäiliössä olevat täyttökappaleet, eli säiliön pakkaus, ja veden viipymäaika säiliössä. Pakkaamattomien ja pakattujen säiliöiden tehokkuudet ovat luokkaa 60–70 % ja 90–99 %. Pakattujen säiliöiden haittapuolena on kuitenkin niiden vaatima suurempi pesutiheys. Viipymäaika kasvatettaessa säiliössä päästään lähemmäksi tasapainotilaa, eli suurempaan määrään liuenutta ilmaa. Henryn lain mukaan myös lämpötilan tulisi vaikuttaa prosessiin kaasukohtaisen Henryn vakion kautta, mutta laboratoriokokeiden mukaan tätä ei ole havaittavissa [Dassey ym. 2012; Haarof ym. 1997]. Syyksi epäillään ilman liukenemisnopeuden kas-

vua lämpötilan noustessa, mikä kumoaa pienemmän liukoisuuden vaikutuksen. [Ainali ym. 2001: s. 5]

Dispersioveden valmistukseen on kehitetty yllä kuvattua perinteistä tekniikka yksinkertaisempi ja sekä käyttöönotto- että käyttökustannuksiltaan halvempi tapa. Tällöin ilmakompressori, painesäiliö ja dispersioveden kierrätyspumppu korvataan monifaasipumpulla, joka pystyy imemään ja pumppaamaan sekä ilmaa että vettä. Tällöin ilma ja vesi sekoittuvat tehokkaasti keskenään, ja ilma liukenee veteen pumpun kehittämän paineen ansiosta. Monifaasipumppuja käytettäessä päästään eroon painesäiliöistä, jotka koosta riippuen voivat vaatia painelaitelain säätämisen rekisteröinnin ja määräaikaistarkastukset [Painelaitelaki; Kauppa- ja teollisuusministeriön päätös painelaiteturvallisuudesta 1999]. Patenteja tällaisiin pumppuihin on muun muassa saksalaisella Edurilla ja japanilaisella Nikunilla. [HyXo Oy]

6.1.3 Flotaatioaltaan kontaktialue

Dispersiovesi johdetaan flotaatioaltaan kontaktialueelle lähelle altaan pohjaa sitä varten suunniteltujen suutinten tai neulaventtiilien kautta. Näiden tarkoituksena on estää paine-eron tasoittuminen ja kuplien muodostuminen ennen dispersioveden sekoittumista jäteveeseen. Liian varhainen kuplien muodostuminen aiheuttaa niiden liittymisen suuremmiksi kupliksi, jotka heikentävät prosessin kiintoaineen erotuskykyä. Neulaventtiilien suulla tätä ilmiötä tapahtuu jonkin verran. [Ainali ym. 2001: s. 5–7]

Suuttimet suunnataan tulevaa jätevesivirtaa vastaan, jolloin dispersiovesi ja jätevesi sekoittuvat paremmin. Sekoitukseen vaikuttaa myös jäteveden virtaus, jonka tulee olla riittävän suuri pienen turbulenssin aikaan saamiseksi. Turbulenssi ei saa kuitenkaan olla niin suurta, että siitä aiheutuvat leikkausvoimat rikkoisivat jätevedessä olevia flokkeja. Ilmakuplien ja jäteveden sekoittavuutta parantaa myös suutinten jakaminen tasaisesti koko virtauksen leveydelle. Kontaktialue on usein erotettu erotusalueesta kaltevala väliseinällä, joka ohjaa virtausta kohti altaan pintaa. [Ainali ym. 2001: s. 5–7]

Kupla-flokki-agglomeraatit muodostuvat joko ilmakuplien kiinnittyessä hydrofobisiin partikkeleihin tai niiden jäädessä kiinni flokkien rakenteisiin [Aulenbach ym. 2010: s. 4].

6.1.4 Flotaatioaltaan erotusalue

Kontaktialueella muodostuneet kupla-flokki-agglomeraatit erotetaan jätevesivirrasta flotaatioaltaan erotusalueella. Siellä veden virtaus on lähes altaan pinnasta kohti takaseinässä pohjan lähellä olevaa aukkoa, josta puhdistettu vesi poistuu. Tällä virtauskulmalla on vaikutusta flotaation pintakuorman sietoon, ja sille suositellaan arvoa 30–45° [Kiuru 2001]. Kaikki agglomeraatit, joiden pinnalle nousuun kuluva aika on pienempi kuin niiden viipymäaika erotusalueella, erottuvat jätevesivirrasta altaan pintaan. Agglomeraattien nousunopeuteen vaikuttaa niiden tiheys, eli käytännössä niihin kiinnittyneiden ilmakuplien kokonaistilavuus [Aulenbach ym. 2010: s. 4]. Liian tiheät flokit karkaavat joko kirkasteen mukana tai laskeutuvat altaan pohjalle. Agglomeraattien tiheyteen voidaan vaikuttaa dispersioveden syötön määrällä.

Erotusalueella virtauksen tulee olla laminaarinen kahdesta syystä: agglomeraateilla on oltava riittävästi aikaa nousta altaan pinnalle, eivätkä ne saa rikkoutua liian suuresta virtausnopeudesta aiheutuvien leikkausvoimien takia. Erotusalueen virtausnopeus on täten tärkein flotaatioaltaan kapasiteettia rajoittava tekijä. Altaan kuormituksen kasvaessa myös dispersiovetä tulee syöttää lisää, jolloin virtausnopeus erotusalueella kasvaa lisää, eivätkä kaikki agglomeraatit ehdi nousta pinnalle. Tällöin osa agglomeraateista karkaa puhdistetun veden sekaan ja puhdistustulos heikkenee.

Erotusalueella pinnalle nouseva liete poistetaan altaasta kaapimilla tai ylijuoksulla. Neliskulmaisissa altaissa käytetään joko edestakaisin liikkuvia kaapimia tai liukuhinnan tapaan pyöriviä kaapimia, jotka keräävät pintalietteen flotaatioaltaan loppupäässä olevaan lietteenkeräyskaukaloon. Pyöreissä altaissa käytetään pyöriviä kaapimia, jotka kaapivat lietteen joko altaan keskellä tai reunalla olevaan lietekaukaloon. Pohjalle kertyvän lietteen poisto hoidetaan lietetaskun kautta venttiileillä tai lokerokuljettimilla. Kaltevapohjaisissa altaissa lietteen annetaan valua ja tasapohjaisissa altaissa se siirretään taskuun pohjakaapimilla. Tasapohjaisissa altaissa, joissa ei ole lietetaskua, lietteen poisto onnistuu lappoilmiöön perustuvalla lieteimurilla tai ajoittaisella tyhjennyksellä pohjaventtiilien kautta.

6.1.5 Uudemmat ratkaisut korkeapaineflotaatiossa

Edellisessä luvussa esitetty toisen sukupolven flotaatiotekniikka on kehitetty 1960-luvulla. Tähän tekniikkaan perustuvia puhdistusyksiköitä rakennetaan vieläkin, mutta

myös suurempia pintakuormia kestäviä ja paremman puhdistustuloksen saavuttavia tekniikoita on kehitetty. Merkittävin parannus perustuu erotusalueen virtauksiin, jotka toisen sukupolven altaissa eivät ole ideaaliset. Erotusalueella virtaukset eivät ole tasaisia, vaan varsinkin altaan pohjassa ne saattavat pyöriä, ja kontakti- ja erotusalueen välisen seinän taakse voi jäädä virtauksien suhteen kuollut alue [Ainali ym. 2001: s. 16–20]. Tämä ongelma on uudemmissa versioissa poistettu siten, että puhdistettu vesi poistetaan koko altaan pohjan alalta. Altaiden pohjassa on lisäksi jokin rakenne, joka vastustaa tätä alaspäin suuntautunutta virtausta ja tasoittaa sen koko altaan poikkileikkauspinnalle. [Kiuru 2001]

Ensimmäisen kerran tällaista tekniikkaa kokeiltiin Ruotsissa 1960-luvun lopulla, jolloin kehitettiin flotaatioallas, jonka pohjana toimii hiekkasuodatin. Hiekkasuodattimen myötä virtaus on erotusalueella tasaisesti kohti altaan pohjaa, mikä mahdollistaa suurempien pintakuormien käytön. Virtausnopeuden kasvaessa myös altaan pinnalle muodostuva kuplapeti kasvaa, mikä parantaa flotaation tehokkuutta. Hiekkasuodatin poistaa myös flotaation läpi karannutta kiintoainetta. [Kiuru 2001: s. 4–5]

Samaisen idean pohjalle perustuu niin sanottu kolmannen sukupolven flotaatioallas, josta käytetään myös nimitystä pyörreflotaatio. Siinä hiekkasuodatin on korvattu ennen todellista pohjaa olevalla jäykällä reikälevyllä. Tällä levyllä voidaan ohjata virtauksia niin hyvin, että 25–40 m/h ja vielä tätäkin suuremmat pintakuormat ovat mahdollisia (vertaa perinteinen 5–10 m/h). Tällöin virtaukset flotaatioaltaan erotusalueella eivät ole enää laminaarisia, vaan selvästi turbulenttisia. Paljon korkeamman virtausnopeuden myötä erotusalueen pinnan kuplapedin paksuus voi olla yli viisinkertainen perinteiseen altaaseen verrattuna. Tällöin kuplapedin suodatuskyvyllä on suuri merkitys kiintoaineen erottamisessa. Kolmannen sukupolven flotaatioaltaat eroavat myös geometrialtaan perinteisistä altaista. Ne ovat lyhempiä sekä paljon syvempiä. Patentin tähän tekniikkaan omistaa suomalainen insinööritoimista Oy Rictor Ab. [Kiuru 2001: s. 6]

6.2 Pikaehiekkasuodatus

Pikahiekkasuodatus on prosessi, jossa puhdistettava vesi johdetaan hienojakoisen suodatusainepatjan läpi. Nimensä hiekkasuodatus saa yleisimmin käytetystä suodatusaineesta, joka on kvartsihiekkä. Myös muita suodatusaineita kuten antrasiittiä ja granuloitua aktiivihiehlä käytetään [Binnie ym. 2013: s. 144–145].

Perinteisesti jätevedenpuhdistuksessa pikahiekkasuodatus tapahtuu avoimessa altaassa, jonka pinnalle puhdistettava vesi syötetään. Vesi virtaa painovoimaisesti suodatuspatjan läpi, jolloin vedessä olevat kiintoainepartikkelit törmäävät patjan suodatusainepartikkeleihin tai jäävät niiden väliin kiinni. Altaan alaosassa on suodatuspatjaa kantava pohja, jossa olevista suuttimista suodatettu vesi poistuu patjasta. [Binnie ym. 2013; Isomäki ym. 2006: s. 38]

Pikahiekkasuodatuksen kapasiteettia kuvataan suodatusnopeudella, joka lasketaan samalla tavalla kuin flotaation kapasiteettina käytetty pintakuorma: suodattimen läpi kulkeva tilavuusvirtaus jaettuna suodattimen pinta-alalla. Pikahiekkasuodatuksen kapasiteetti on samaa luokkaa kuin perinteisissä flotaatioaltaissa, noin 6-12 m/h. Pikahiekkasuodattimilla ei kuitenkaan pystytä käsittelemään korkean kiintoainepitoisuuden jätevesiä liian nopean tukkeutumisen takia, joten niille tulevan jäteveden kiintoainepitoisuuden tulisi olla alle 100 mg/l [Binnie ym. 2013: s. 136; Cheremisinoff 2002: s. 243]. [Binnie ym. 2013: s. 140; Sutherland 2008: s. 205]

Suodatuspatja tukkeutuu ajan myötä, kun kiintoainepartikkelit kertyvät sen sisälle. Tällöin suodatin täytyy pestä. Pesu tapahtuu vastavirtahuuhteluna, jolloin suodatusprosessi täytyy keskeyttää. Vastavirtahuuhtelua tehostetaan usein paineilmalla, jonka avulla suodattimen pinnalle kertyvä kuori saadaan paremmin rikottua. Suodatuspatjan tukkeutumista voidaan mitata muutoksena suodatusnopeudessa, painehäviössä sekä suodatetun veden sameudessa, mutta vastavirtahuuhtelu voidaan tehdä myös kiintein aikaväleillä. [Binnie ym. 2013: s. 142–143; Isomäki ym. 2006: s. 38–40]

Suodatinpatja voi koostua joko yhdestä tai useammasta suodatusaineesta. Monikerroksisessa suodatuspatjassa päällä on karkeampaa ja pohjalla hienompaa suodatusainetta. Yksikerroksisen suodatuspatjan ongelmana on, etteivät partikkelit ole koskaan täysin samankokoisia. Tällöin vastavirtahuuhtelun jälkeen raskaimmat eli suurimmat suodatusainepartikkelit laskeutuvat alimmaisiksi ja pienimmät päällimmäisiksi. Monikerroksisissa tämä ongelma on ratkaistu sillä, että hienempi suodatusaine on tiheämpää kuin karkea suodatusaine. [Binnie ym. 2013: s. 144–145; Isomäki ym. 2006: s. 40]

Uudemman tekniikan pikahiekkasuodattimet ovat ratkaisseet perinteisen suodatusaltaan vastavirtahuuhtelua koskevat ongelmat. Niissä suodatuspatjan pesu on jatkuva-toimista.

Näissä suodattimissa vesi syötetään suodattimen alaosaan, josta se nousee suodatuspatjan läpi ja poistuu puhtaana suodattimen yläosasta. Suodattimen pohjalta kiintoainepitoista suodatusainetta siirretään jatkuvasti suodattimen yläosassa olevaan pesuriin, jossa kiintoaine erotetaan suodatusaineesta puhdistetulla vedellä suoritetulla vastavirtahuuhtelulla. Muodostunut liete poistuu pesurista putkea pitkin kun taas puhdistetun suodatusaineen annetaan laskeutua takaisin suodatuspatjan pinnalle. Tällöin suodatustehoa lisää myös se, että puhdistettava vesi ja suodatuspatja liikkuvat jatkuvasti toisiaan vastaan. Näihin periaatteisiin perustuu muun muassa Huber Technologyn CONTIFLOW®, Parksonin DynaSand® ja Andritzin Hydrasand®.

6.3 Ultrasuodatus esimerkkinä kalvosuodatustekniikoista

Ultrasuodatus (UF = ultrafiltration) on paineen avulla toteutettava kalvosuodatus, jossa kalvon huokoskoko on luokkaa 0,005–0,05 μm ja ajopaine 1–7 bar [Lehmonen 2012: s. 80–82; Chen ym. 2001: s. 239]. Muita vedenpuhdistuksessa käytettyjä kalvosuodatuksia ovat mikro-suodatus (MF, huokoskoko 0,03–0,4 μm), nano-suodatus (NF, <0,001 μm) ja käänteisosmoosi (RO, ~0,0001 μm) [Arola 2013: s. 4]. Ultrasuodatuksella saadaan erotettu kaikki kiintoaine sekä perinteisiin puhdistusmuotoihin verrattuna paremmin biologista hapenkulutusta, patogeenejä ja lääkeaineita. [Arola 2012: s.28; Bohdziewicz ym. 2003: s. 272; Dawande ym. 2012: s. 287]

Yleisimmin jäteveden ultrasuodatuksessa vesi pumpataan suodattimeen, jossa se kulkee suodatinkalvon pintaa pitkin. Suodattimen tulopuolen korkeamman paineen takia suurin osa vedestä ja muista kalvon reikiä pienemmistä molekyyleistä kulkeutuu kalvon läpi permeaatiksi. Tällöin kalvon huokoskoko suurempien molekyyliden ja partikkelien pitoisuus suodattamattomassa virrassa, eli konsentraatissa tai retenaatissa, kasvaa. Suodatuksen jälkeen osa konsentraatista kierrätetään takaisin suodattimen alkuun tai johdetaan toiselle suodattimelle permeaatin saannon kasvattamiseksi. Tästä suodatustavasta käytetään nimitystä cross-flow. Toinen tapa toteuttaa suodatus on niin sanottu dead-end-suodatus, jossa vesi poistuu suodattimesta ainoastaan kalvon läpi, ja kaikki kalvon huokoskoko suuremmat partikkelit jäävät kalvon tulopuolelle. Tällöin kalvo tukkeutuu nopeammin, eikä suodatus ole jatkuvatoimista, mutta permeaatin saanto on korkeampi. [Singh 2015; Sutherland 2008; Cheremisinoff 2002]

Kalvosuodatusten suurin ongelma on kalvojen tukkeutumien, kun kalvoja läpäisemättömät aineet ajan myötä kertyvät huokosten ympärille tukkien ne joko kokonaan tai osittain. Tukkeutumista pyritään estämään kalvojen materiaalin valinnalla, suodatettavan jäteveden esikäsitteilyllä ja pesemällä kalvoja sekä kemiallisesti että vastavirtapesulla. Vastavirtapesua voidaan avustaa paineilmalla samoin kuin hiekkasuodattimissa. Kalvosuodatus on myös perinteisiä tertiäripuhdistusmuotoja kalliimpaa käyttökustannuksiltaan, mutta se tuo tasaisemman puhdistustuloksen [Arola 2013: s. 28; Pöyry 2013: Liite1, s. 4]. [Singh 2015: s. 20; Lehmonen 2012: s. 88]

Pelkässä jätevedenpuhdistuksessa kalvosuodatus ei ole vielä kovin yleistä, mutta sitä käytetään esimerkiksi talousveden valmistuksessa, tehtailla prosessivesien kierrätyksessä, meriveden suolan poistoon ja kuivilla alueilla jätevesien kierrätykseen. Tällöin suodatus toteutetaan usein kahdella eri kalvotyypillä, joista jälkimmäinen on joko nanosuodatus tai vielä useammin käänteisosmoosi. Näitä suodatuksia ennen vesi esisuodatetaan joko mikro- tai ultrasuodatuksella prosessin toiminnan parantamiseksi. Hyvä esimerkki jäteveden kierrätyksestä on asukasluvultaan noin Suomen kokoinen Singapore, jonka vedentarpeesta 30 % tuotetaan jätevedestä puhdistamalla se perinteisen puhdistuksen jälkeen mikro-suodatuksella, käänteisosmoosilla ja UV-desinfioinnilla [NEWater 2015; Singh 2015: s. 264]. [Singh 2015: s.179–273]

Kalvotekniikoista jätevedenpuhdistuksessa mainittakoon vielä uudempaa tekniikkaa edustava membraanibioreaktori, jossa yhdistetään aktiivilieteprosessi ja kalvosuodatus joko mikro- tai ultrasuodatuksena. Tällöin ei ole tarvetta erilliselle jälkiselkeytykselle ja tilaa säästyy perinteiseen puhdistukseen verrattuna yli 50 % [Singh 2015: s. 274]. Membraanibioreaktoreilla on muitakin etuja perinteiseen aktiivilietepuhdistukseen verrattuna, mutta tässä työssä niihin ei paneuduta. Suomessa kunnallisessa jätevedenpuhdistuksessa membraanibioreaktoreita ei ole vielä käytössä, mutta pilottiajoja on ajettu ainakin Parikkalassa, Mikkelissä ja Vihdissä [Nissinen 2014: s. 23]. Parikkalassa on myös tehty ennakkopäätös membraanibioreaktori-tekniikkaan perustuvan jätevedenpuhdistamon rakentamisesta [Parikkalan tekninen lautakunta 2014]. Membraanibioreaktoreita käsitteleviä suomenkielisiä julkaisuja ovat muun muassa Miia Nissisen diplomityö ”Typenpoiston tehostaminen kunnallisessa jätevedenpuhdistuksessa membraanibioreaktorin avulla” sekä nuoremman tutkijan Kimmo Arolan Parikkalan jätevedenpuhdistamolle tekemä selvitystyö ”Membraanisuoatituksen hyödyntäminen kunnallisessa jätevedenpuhdistuksessa” [Nissinen 2014; Arola 2013].

7 Hangon Puhdistamo Oy:n toiminta

7.1 Laitokselle tuleva jätevesi ja sitä koskevat ympäristöluvan ehdot

Vuoden 2014 alusta vuoden 2015 huhtikuun loppuun välisenä aikana Hangon Puhdistamon laitoksen läpi kulki jätevettä keskimäärin 2000 m³ vettä päivässä. Puhdistamolle tulevan veden kiintoainemäärä ja ravinnekuormat on esitetty taulukossa 1. Puhdistamolle tuleva fosforikuorma johtuu lähinnä säiliöiden pesussa käytetystä fosforihaposta, jota käytetään aktiivilieteprosessin fosforintarpeen takia. Ilman fosforihapon käyttöä puhdistamolle tuleva fosforikuorma ei olisi riittävä typenpoiston kannalta. Fosforihapon käyttöä on teollisuudessa pyritty vähentämään sen ympäristökuormituksen ja muita pesuaineita korkeamman hinnan takia.

Taulukko 1. Hangon Puhdistamo Oy:n laitokselle 1.1.2014–30.4.2015 tulleet keskimääräiset vuorokausikuormitukset sekä näitä koskevat ympäristöluvan mukaiset lupaehdot. [Etelä-Suomen aluehallintovirasto 2013]

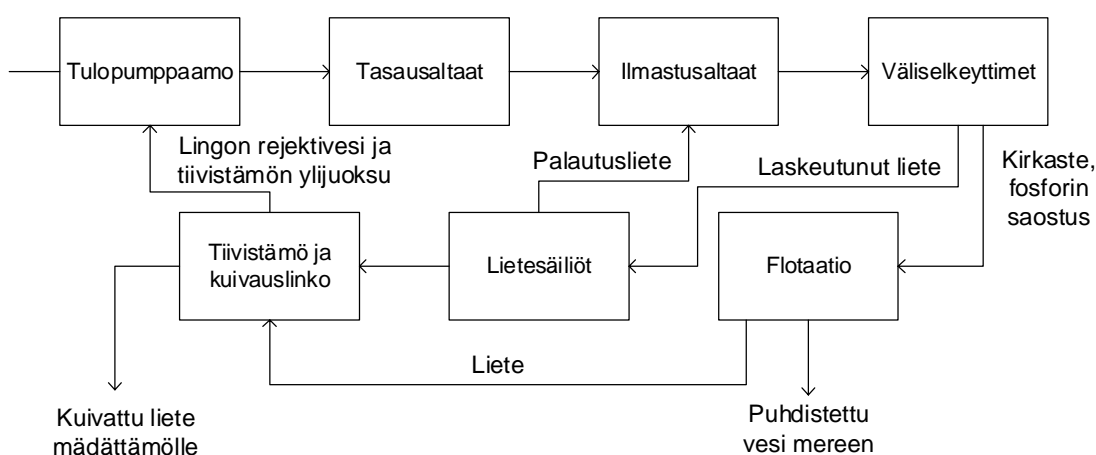
| | Tuleva (kg/d) | Lähtevä (kg/d) | Reduktio | Vanha lupaehto, reduktio | Uusi lupaehto (1.7.2015 alkaen), reduktio |
|-------------------|---------------|----------------|----------|--------------------------|---|
| Kiintoaine | 990 | 85 | 91 % | - | - |
| Typpi | 670 | 170 | 74 % | 50 % | 70 % |
| Fosfori | 78 | 1,7 | 98 % | 90 % | 95 % |
| BOD ₇ | 4600 | 16 | 100 % | 90 % | 97 % |
| COD _{Cr} | 10000 | 380 | 96 % | - | 95 % |

Ympäristöluvan lupaehtojen seurantaan varten puhdistamolta lähetetään yhden vuorokauden kokoomanäyte kerran viikossa ulkopuolisen laboratorion analysoitavaksi.

Taulukossa 1 mainittujen reduktiota koskevien lupaehtojen lisäksi uudessa ympäristöluvassa on määritetty enimmäiskuorma biologiselle hapenkulutukselle (BOD₇) ja fosforille. Fosforin enimmäiskuorma on 2,0 mg/l ja biologisen hapenkulutuksen 25 mg/l. Lisäksi kemialliselle hapenkulutukselle (COD_{Cr}) ja fosforin enimmäiskuormalle on määritetty tavoitearvot, jotka ovat 250 mg/l ja 1,5 mg/l. Ympäristöluvan lupaehtojen toteutusta tarkastellaan kalenterivuositain koko vuoden keskiarvoina. [Etelä-Suomen aluehallintovirasto 2013]

Tässä luvussa tarkasteltuna ajanjaksona (1.1.2014–30.4.2015) fosforin enimmäiskuormaa koskeva uusi lupaehto olisi hetkellisesti ylittynyt 71 mittauskerrasta 10 kertana ja tavoitearvo 13 kertana. Fosforin reduktiota koskeva lupaehto olisi hetkellisesti alittunut kahdeksana kertana. Kuukausittaisina keskiarvoina laitos olisi pysynyt uusissa lupaehtoissa koko tarkastelujakson ajan.

7.2 Prosessikuvaus



Kuva 3. Yksinkertaistettu laatikkokaavio puhdistamon prosessista.

Periaatteeltaan puhdistamo on aktiivilielaitos tertiärisellä kemiallisella fosforinpoistolla. Jätevedet laitokselle tulevat tulopumppaamon kautta. Tulopumppaamossa on kolme tulokaivoa: yksi DuPontin tehtaalta, yksi Fermionin tehtaalta ja yksi puhdistamon sisäisestä kierrosta tuleville jätevesille. Molemmilta tehtailta puhdistamolle tulevat vain tuotannosta aiheutuvat jätevedet. Tehtaiden saniteettivedet pumpataan Hangon kaupungin Suursuon jätevedenpuhdistamolle. Tulopumppaamosta jätevedet pumpataan tasausaltaisiin tai tarvittaessa suoraan ilmastusaltaisiin denitrifikaation hiilenlähteeksi.

Laitoksella on kaksi 1000 m³ tasausallasta. Näihin mahtuu nykyisellä noin 2000 m³/d virtauksella yhden päivän jätevedet kokonaisuudessaan. Tasausaltaiden tarkoitus on tasoittaa panosluonteisesta tuotannosta johtuvia eroja ravinne- ja virtauskuormissa sekä estää altaiden ylitulviminen puhdistamon häiriötilanteissa, kuten laiterikon aikana. Molempien tasausaltaiden pohjassa on ilmastimet, jotka toimivat myös sekoittimina. Ilmastuksen tarkoitus on estää hapettomien olosuhteiden ja sitä kautta hajuhaittojen synty. Tasausaltaista vedet pumpataan uppopumpuilla ilmastusaltaisiin.

Ilmastusaltaissa tapahtuu puhdistamolle tulevan typen poisto nitrifikaation ja denitrifikaation kautta. Nitrifikaatiota tekevät mikrobit vaativat hapelliset ja denitrifikaatiota tekevät hapettomat olosuhteet. Ilmastusaltaissa poistuu myös solujen kasvun ja muun aineenvaihdunnan myötä hiiltä ja jonkin verran fosforia.

Puhdistamon ilmastusaltaat ovat kaksi toisistaan erillään olevaa linjaa, jolloin toisen laitteiston ollessa epäkunnossa, voidaan ilmastusta jatkaa puolella kapasiteetilla. Tausaltaista jätevedet tulevat linjojen väliseen kuiluun, josta ne voidaan ohjata kummankin linjan kolmeen ensimmäiseen lohkokon. Molemmat linjat koostuvat viidestä eri lohkokosta, joiden välisien väliseinien avulla osa niistä voidaan pitää hapellisena ja osa hapettomina. Kaikissa viidessä lohkokossa on ilmastimet sekä kahdessa lohkokossa sekoittimet, joita käytetään lohkon ollessa hapettomana denitrifikaatioalueena. Ensimmäisissä lohkokossa on lisäksi mahdollisuus vaahdonestoaineen syöttöön. Altaiden viimeisistä lohkokosta jätevesi virtaa ylijouksukourujen kautta painovoimaisesti väliselkeyttimiin. Osa vedestä pumpataan kuitenkin takaisin ilmastusaltaan alkupäähän typenpoiston tehostamiseksi.

Laitoksella on kolme väliselkeytintä: kaksi 390 m³ ja yksi 800 m³. Niissä ilmastuksessa syntynyt liete ja muu kiintoaine laskeutuu altaiden pohjalle kirkasteen siirtyessä ylijouksuna kohti flotaatioallasta. Laskeutunut liete valuu painovoimaisesti kahteen lietesäiliöön, joista osa lietteestä pumpataan takaisin ilmastusaltaihin ja loput raakalietealtaaseen. Koagulointiaineena fosforinpoistamiseksi käytetty ferrisulfaatti syötetään toisen pienen selkeyttimen ylijouksukaukaloon, minkä jälkeen noin neljän metrin päässä muiden selkeyttimien vedet liittyvät samaan putkeen.

Flotaatiossa jätevedestä poistetaan koaguloinnin ja flokkuloinnin avulla liukoista fosforia sekä muita partikkeleita, jotka eivät laskeutuneet selkeyttimissä. Flotaatioaltaaseen koaguloitu vesi tulee sen alkupäässä olevaan flokkulointiosioon, jonka pinnalle syötetään flokkulanttina toimiva polymeeriliuos, jonka sekoittumista avustetaan syöttöpisteeseen ruiskutetulla vedellä. Flokkulointi toteutetaan kahdella pystyhämmentimellä väliseinällä muusta altaasta eristetyssä osassa. Väliseinän ali menevään veteen syötetään neulaventtiilien läpi painesäiliössä tehty dispersiovesi. Flotaatioaltaan pintaan nouseva liete kaavitaan mekaanisesti lietekuiluun, josta se kulkeutuu painovoimaisesti raakalietealtaaseen. Puhdistunut vesi poistuu altaan takaseinässä olevista rei'istä. Osa puhdistetusta vedestä ohjataan dispersioveden valmistukseen, osa polymeerin syöttöön flokkuloinnissa ja loput purkupumppaamoon, josta ne pumpataan Hangon kau-

pungin Suursuon jätevedenpuhdistamon purkuputkeen ja sitä kautta mereen. Tasapohjaisen flotaatioaltaan pohjalle kertyvä liete poistetaan aika ajoin paineilman ja veden avulla altaan pohjassa olevien venttiilien kautta. Näiden venttiilien kautta vesi ja liete kulkeutuvat sisäisen kierron kaivoon.

Raakalietealtaaseen lietesäiliöistä ja flotaatiosta tuleva liete pumpataan lietteen tiivistykseen. Lietteiden tiivistyksestä ylijouksulla poistuva vesi ohjataan sisäisen kierron kaivoon, ja altaan pohjalle tiivistynyt liete pumpataan lietteenkuivausrummulle. Ennen rummulle tuloa liete saostetaan ferrisulfaattilla, ja siihen lisätään kuivausapuaineksi polymeeriä. Rummulla kuivattu liete siirretään ruuvikuljettimella lietesiloon, joka tyhjenetään rekkoihin ja viedään mädätettäväksi. Lingon rejektivesi ohjataan sisäisen kierron kaivoon, jonne tulevat vedet pumpataan puhdistusprosessin alussa olevan tulopumppaamon sisäisten vesien kaivoon.

8 Koagulointi- ja flokkulointikokeet laboratoriossa

8.1 Johdanto

Laboratoriokokeiden tarkoituksena oli selvittää Hangon Puhdistamon laitokselle tulevan jäteveden fosforin poistoon ja riittävään flokkautumiseen tarvittavat koagulointiaineen ja flokkulantin annostelut sekä tutkia näiden kemikaalien ja mitattavien parametrien välisiä yhteyksiä. Tulosten perusteella arvioitiin puhdistamon tehokkuutta vertaamalla sen pitkän ajan kirjanpitoa laboratoriossa saatuihin tuloksiin. Kokeissa mitattiin liukoisen fosforin reduktiota sekä sameuden ja pH:n muutosta neljällä eri koagulointiaineen ja flokkulantin tasolla. Lisäksi kokeiden aikana kirjattiin ylös havaintoja flokkien rakenteista ja arvioitiin näytteisiin koeajon jälkeen jääneiden leijuvien partikkeleiden määrää. Liukoisen fosforin reduktiota koskevista tuloksista rakennettiin malli, joka kuvaa koagulointiaineen tehokkuutta laboratorio-olosuhteissa.

8.2 Kokeessa käytetyt laitteet ja kemikaalit

- Kemikaalien sekoitus ja flokkaus: Lovibond ET 740 -flocculator
- Sameuden mittaaminen: Hanna Instruments HI 88713
- pH-mittari: Meterlab PHM210
- Spektrofotometri: HACH DR/2000
- Suodatinpaperi: WhatMan™ 1820-090 GF/a
- Fosfaattireagenssi: HACH PhosVer® 3
- Koagulanttiaine: Kemira PIX-105 ferrisulfaattiliuos
- Flokkulantti: Kemira SUPERFLOC® C-494 kationinen polyakryyliamidi

8.3 Koeajojen ja mittausten suoritus

Koeajot tehtiin 600 ml näytteillä yhden litran korkeissa dekantterilaseissa, joita flokkauslaitteeseen sopi kerrallaan neljä. Näytteet kerättiin alle tunti ennen jokaista ajoa suuren väliselkeyttimen pinnalta, jolloin saatiin vaihtelevan laatuista jätevettä, ja voitiin tutkia koagulanttiaineen tehokkuudessa tapahtuvia näyte-erä kohtaisia eroja. Näytteiden väliset erot muun muassa fosfori-, kiintoaine- ja orgaanisten aineiden pitoisuuksissa oletettiin vaikuttavan koaguloinnin tehokkuuteen.

Koeajoissa käytettiin ATSM D2035 -standardin mukaisia koagulointi-, flokkaus- ja laskeutusaikoja. Koagulointi-aika oli yksi minuutti laskettuna koagulanttiaineen lisäämisestä, flokkaus 20 minuuttia flokkulantin lisäämisestä ja laskeutus 15 minuuttia. Koaguloinnin aikana sekoitusnopeus oli 150 rpm ja flokkuloinnin aikana 30 rpm. Laskeutuksen ajaksi sekoituslavat nostettiin ylös näyteastioista.

Koagulanttiaineena käytetty PIX-105 lisättiin näytteisiin puhtaana. Jauhemainen flokkulantti liuotettiin kemikaalitoimittajan ohjeiden mukaisesti 0,5 % liuokseksi ennen lisäämistä. Kemikaalit lisättiin yhdellä pipetillä järjestyksessä vasemmalta oikealle, eli näytejärjestyksessä 1,2,3 ja 4. Näytteiden järjestys oli satunnaistettu.

Laskeutuksen jälkeen näytteistä kerättiin annostelijan ja annostelukärjen avulla noin astian puolesta välistä 150 ml näytettä mittauksia varten. Tällöin näytteeseen ei jäänyt

pinnalle nousseita tai pohjalle laskeutuneita flokkeja. Näistä näytteistä mitattiin pH, sameus ja liukoinen fosfori.

Liukoisen fosfori mitattiin HACH PhosVer® 3 -fosfaattireagenssin avulla. Yksi pussillinen reagenssia sekoitettiin 25 ml:aan suodatettua näytettä, minkä jälkeen sen adsorbanssia aallonpituudella 890 nm verrattiin samasta suodoksesta otetun nollanäytteen adsorbanssiin. Adsorbanssit mitattiin HACH DR/2000 -spektrofotometrillä. Laite laski suoraan näytteiden adsorbanssierosta fosfaattipitoisuuden, josta saatiin fosforipitoisuus jakamalla se luvulla 3,1, joka on fosfaatti-ionin ja puhtaan fosforin moolimassojen suhde. Spektrofotometrin mittaustulos fosfaattipitoisuudelle oli 0,00–2,75. Fosfaattipitoisuuden ollessa tätä suurempi, tuli näytettä laimentaa 1:10 tai tarvittaessa 1:100.

Sameus ja pH mitattiin suodattamattomista näytteistä suoratoimisilla mittalaitteilla.

8.4 Testikoe ja koesuunnitelma

Ennen varsinaisia kokeita testattiin kokeen ja mittausten suorittamista sekä tarvittavia kemikaalien syöttöjä testikokeella. Tähän valittiin koagulointiaineen syöttötasoksi 300 mg/l ja 750 mg/l, joista jälkimmäinen on laitoksen kirjanpidon mukainen arvio keskimääräisestä koagulointiaineen syötöstä. Flokkulantin syöttötasoksi valittiin arvot 0 mg/l sekä 25 mg/l, joista jälkimmäinen on arvio laitoksen keskimääräisestä flokkulantin syötöstä.

Testikokeessa molemmilla koagulointiaineen syöttötasoilla poistui yli 95 % liukoisesta fosforista. Liukoisen fosforin lähtöarvo oli kuitenkin vain 4,58 mg/l, joka on selvästi alle aikavälin 1.1.2013–30.4.2015 mediaanin 7,41 mg/l. Näiden tuloksien perusteella kokeeseen valittiin neljäksi koagulointiaineen syöttötasoksi 175, 300, 425 ja 550 mg/l, joiden uskottiin osuvan molemmille puolille 95 % fosforireduktioon tarvittavaa koagulointiaineen syöttöä. Flokkulantin syötöksi 25 mg/l oli liian korkea testikokeen perusteella, koska jo 10 minuutin kohdalla kaikki flokit olivat kasaantuneet yhdeksi tiukaksi ja suureksi flokiksi. Flokkulantin neljäksi syöttötasoksi kokeita varten valittiin 0, 5, 10 ja 15 mg/l.

Koe päätettiin toistaa kokonaisuudessaan, jotta saataisiin parempi kuva jäteveden laadun vaihtelun vaikutuksesta koaguloinnin ja flokkuloinnin tehokkuuteen, sekä kokeen

toistettavuudesta. Koesuunnitelma ja näytteiden järjestyksen satunnaistukset on esitelty kokonaisuudessaan liitteessä 1.

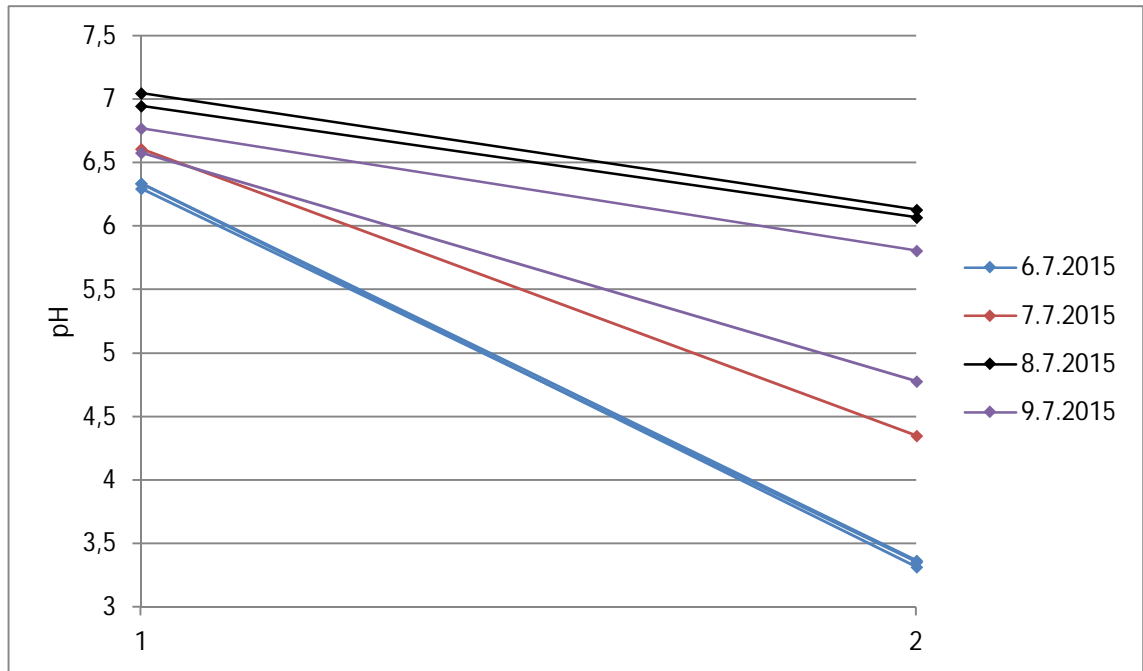
8.5 Tulokset

Kokeen tulokset on esitetty kokonaisuudessaan kahdessa osassa. Liitteessä 2 on kokeiden kvantitatiiviset tulokset eli sameuden, pH:n ja liukoisin fosforin mittaustulokset ja liitteessä 3 kvalitatiiviset tulokset eli kuvailut flokkien rakenteesta ja arviot näytteissä laskeutuksen jälkeen olevien leijuvien partikkeleiden määristä.

Kokeita varten otettiin näytteitä kahdeksan kertaa. Näytteiden väliset erot sameuden, pH:n ja liukoisin fosforin suhteen on esitetty taulukossa 2. Taulukosta nähdään, että vaihtelut näytteiden liukoisin fosforin pitoisuuksissa olivat suuria. Lisäksi näytteiden välillä oli eroja niiden puskurikyvyssä. Tämän huomaa selvästi kuvasta 4, jossa on esitelty pH:n muutos alku- ja lopputilanteen välillä korkeimman koagulointiaineen syöttötason, 550 mg/l, näytteillä. Erot näytteenottopäivän mukaan värjättyjen suorien kulmaker-toimissa kuvaavat puskurikyvyn vaihtelua.

Taulukko 2. Kokeita varten otettujen näytteiden lähtöarvot.

| | Pvm | Sameus (FTU) | pH | Liukoinen fosfori (mg/l) |
|---------|----------|--------------|------|--------------------------|
| Sarja 1 | 6.7.2015 | 13,3 | 6,30 | 7,32 |
| Sarja 2 | 6.7.2015 | 7,42 | 6,34 | 7,29 |
| Sarja 3 | 7.7.2015 | 11,5 | 6,48 | 8,13 |
| Sarja 4 | 7.7.2015 | 10,3 | 6,61 | 8,06 |
| Sarja 5 | 8.7.2015 | 9,98 | 7,05 | 11,3 |
| Sarja 6 | 8.7.2015 | 7,30 | 6,95 | 13,9 |
| Sarja 7 | 9.7.2015 | 6,28 | 6,58 | 26,8 |
| Sarja 8 | 9.7.2015 | 12,6 | 6,77 | 28,7 |



Kuva 4. pH:n muutos koaguloinnin aikana 550 mg/l syöttötason näytteillä.

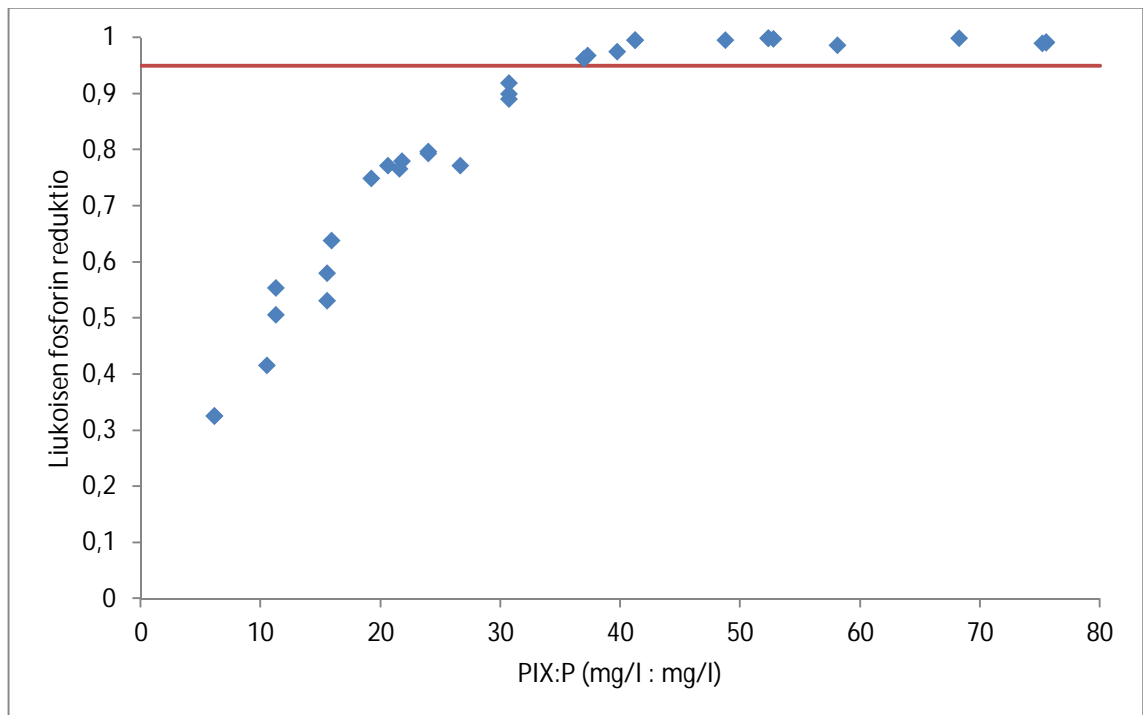
pH:n mittauksen ollessa lähinnä taustatietoa, oletettiin varsinaisten tulosten tulevan sameuden sekä liukoisen fosforin mittauksista. Sameuden avulla oli tarkoitus arvioida eroja näytteiden kiintoainepitoisuuksissa ja kemikaalien tehoa sen vähentämisessä. Sameus ei kuitenkaan osoittautunut hyväksi koaguloinnin ja flokkuloinnin onnistumisen mittariksi, koska korkeampi flokkulantti syöttö näyttäisi aiheuttavan korkeamman sameuden. Selkeytetyn jäteveden sameus oli lisäksi jo lähtötilanteessa hyvin alhainen. Taulukossa 3 on esitetty sameusmittausten tulokset.

Taulukko 3. Sameusmittausten tulokset ryhmiteltynä koagulointiaineen ja flokkulantti syöttötasojen mukaan.

| | 0 mg/l | 5 mg/l | 10 mg/l | 15 mg/l |
|----------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| 175 mg/l | 2,60 4,13 | 2,41 3,26 | 5,05 7,23 | 6,17 8,94 |
| 300 mg/l | 6,44 2,66 | 3,69 7,09 | 4,73 6,44 | 7,54 11,6 |
| 425 mg/l | 4,09 8,91 | 3,26 6,01 | 7,21 8,12 | 7,19 9,90 |
| 550 mg/l | 4,31 5,96 | 3,56 21,9 | 3,80 18,0 | 8,82 19,6 |

Liukoisen fosforin lähtöarvojen vaihteluvälin ollessa suuri, ei liukoisen fosforin loppupitoisuutta tai sen reduktiota ole mielekäästä tarkastella koagulointiaineen syötön funktio-

na. Paremmen kuvan koaguloinnin toimivuudesta laboratorio-olosuhteissa antaa kuva 5, jossa liukoisen fosforin reduktio on esitetty koagulointiaineen syötön ja näytteen liukoisen fosforin alkupitoisuuden suhteen funktiona. Suhde on laskettu konsentraatioiden suhteena ($\frac{mg/l}{mg/l}$). Tällainen tarkastelu ei olisi välttämättä ollut mahdollista tai ainakaan yhtä toimivaa, jos näytteet olisivat olleet tasalaatuisia tai jos koeajojen järjestystä ei olisi satunnaistettu. Liukoisen fosforin lähtötasohan kasvoi selvästi koko koejakson ajan. Mittausten määrä ja niiden järjestyksen satunnaisuus takasi, että mittauspisteitä on tasaisesti koko alueella tulosten tilastollista tulkintaa varten.



Kuva 5. Liukoisen fosforin reduktio koagulointiaineen (PIX) ja liukoisen fosforin (P) lähtöarvon suhteen funktiona (PIX:P-suhde). Punainen viiva kuvaa 95 % reduktiota.

Kvantitatiivisten mittausten lisäksi koeajojen aikana kuvailtiin lyhyesti jokaisen näytteen flokkien ulkonäköä viiden minuutin välein sekä arvioitiin näytteessä leijuvien partikkeleiden määrää laskeutumisaajan lopussa asteikolla 0–10. Arviot leijuvien partikkeleiden määrästä sekä flokkulantin että koagulointiaineen mukaan järjesteltynä ovat taulukossa 4. Taulukosta nähdään, että suuremmalla flokkulantin syötöllä näytteisiin jäi vähemmän leijuvia partikkeleita. Koagulointiaineella ei näyttäisi olevan vaikutusta niiden määrään.

Taulukko 4. Arviot leijuvien partikkeleiden määrästä asteikolla 0–10 lasketumisajan lopussa luokiteltuna sekä flokkulantin että koagulointiaineen mukaan. Tähdellä (*) merkittyjen mittauspisteiden kohdalla on havaittu ainakin yhden flokin rikkoutuminen kesken flokkuloinnin.

| | 0 mg/l | 5 mg/l | 10 mg/l | 15 mg/l |
|----------|--------|--------|---------|---------|
| 175 mg/l | 9 | 5* | 2 | 2 |
| | 10 | 3 | 7 | 1 |
| 300 mg/l | 9 | 7 | 2 | 1 |
| | 9 | 6 | 0 | 0 |
| 425 mg/l | 9 | 7* | 1 | 0 |
| | 9 | 3 | 1 | 3 |
| 550 mg/l | 9 | 3 | 1 | 1 |
| | 10 | 9* | 0 | 8 |

Näytekohtaiset kuvailut flokkien ulkoisista ominaisuuksista löytyvät liitteestä 3.

8.6 Tulosten tarkastelu

8.6.1 pH

Syy kuvassa 4 näkyvälle puskurikyvyn vaihtelulle löytyy todennäköisesti laitoksen biologisen puhdistuksen nitrifikaatio- ja denitrifikaatiovaiheiden toiminnasta. Nitrifikaation aikana jäteveden ammoniumtyppi (NH_4^+) muuttuu nitraatiksi (NO_3^-) ja denitrifikaation aikana nitraatti edelleen alkuainetypeksi (N_2). Kunnolla toimiessaan nitrifikaatio laskee ja denitrifikaatio taas nostaa veden alkaliniteettia [Kinnunen 2013: s. 18–20]. Koejakson aikana 6-9.7. puhdistamolla tehtyjen lähtevän veden typpimittausten perusteella nitrifikaatio toimi erinomaisesti, mutta denitrifikaation toiminta oli heikkoa. Taulukossa 5 on esitetty puhdistamonhoitajan tekemien lähtevän veden NO_3^- ja NH_4^+ -pitoisuusmittausten ja pH mittausten tulokset sekä aikavälin 1.1.2013–30.4.2015 keskiarvot ja mediaanit samoilla mittauksille vertailun vuoksi.

Taulukko 5. Hangon Puhdistamolta lähtevän veden nitraatti- ja ammoniumpitoisuudet, pH aikavälillä 6.-9.7.2015 sekä pidemmän aikavälin keskiarvot ja mediaanit.

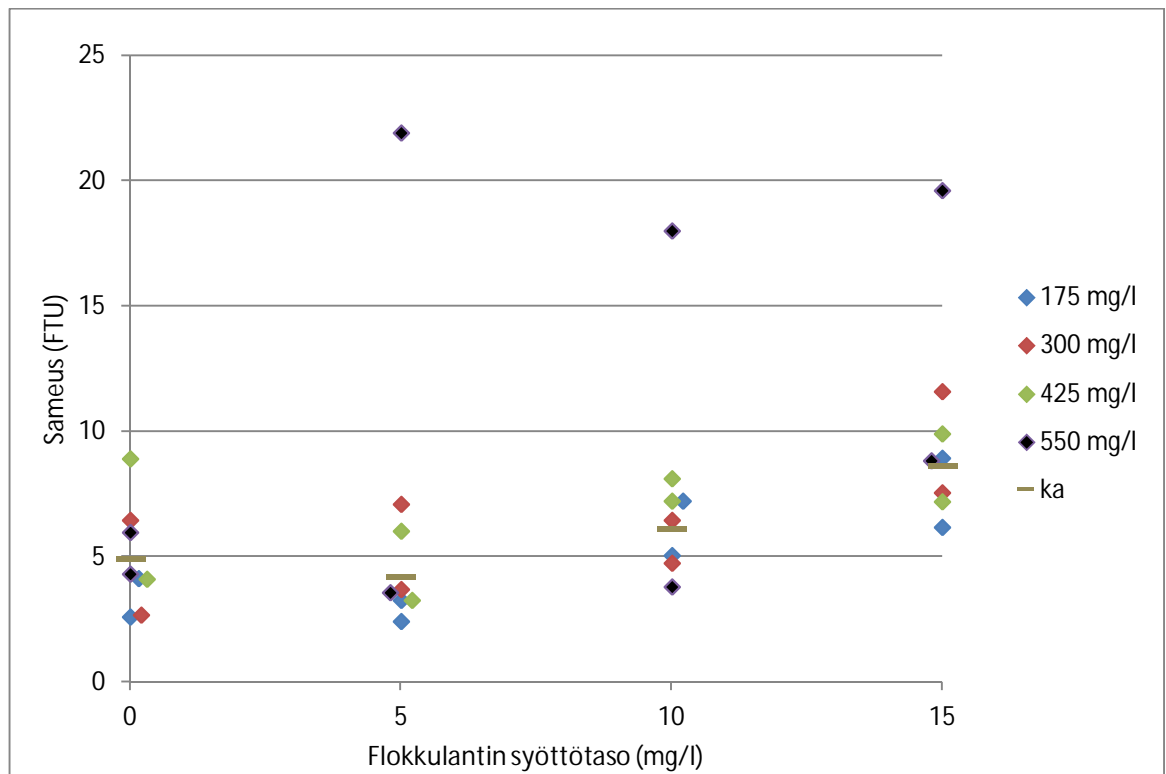
| | Lähtevän veden | | |
|-------------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|------|
| | NO ₃ ⁻ (mg/l) | NH ₄ ⁺ (mg/l) | pH |
| 6.7.2015 | 169 | 3 | 3,5 |
| 7.7.2015 | 148 | 1 | 4,4 |
| 8.7.2015 | 95 | 1 | 6,3 |
| 9.7.2015 | 120 | 1 | 5,5 |
| Keskiarvo (1.1.2013 – 30.4.2015) | 20,0 | 69,7 | 6,48 |
| Mediaani (1.1.2013 – 30.4.2015) | 11 | 60 | 6,5 |

Vertaillen kuvaa 4 ja taulukkoa 5 näyttää siltä, että lähtevän veden nitraattipitoisuudella ja koagulointiaineen aiheuttaman pH:n laskun välillä olisi yhteys. Korkeampi nitraattipitoisuus näyttäisi olevan yhteydessä koagulointiaineen aiheuttaman pH:n aleneman kanssa. Tätä havaintoa tukee myös samana aikana puhdistamolta lähteneen veden pH-mittaustulokset. Puhdistamon kirjanpito välillä 1.1.2013–30.4.2015 osoittaa myös, että nitraattipitoisuuden nousu aiheuttaa lähtevän veden pH:n laskun. 355 mittauspisteen mukaan tehtyyn regressioanalyysin perustuva p-arvo nitriittipitoisuuden vaikutukselle lähtevän veden pH:hon on alle 0,0001. Näin ollen nollahypoteesi, jonka mukaan nitriittipitoisuudella ei ole vaikutusta pH:hon, voidaan turvallisesti hylätä. Korkean nitraattipitoisuuden aikana denitrifikaatio ei siis toimi niin hyvin, että se nostaisi nitrifikaation alentamaa alkaliniteettiä tarpeeksi, ja täten koagulointiaine aiheuttaa suuremman pH:n aleneman.

Liukoisen fosforin reduktioon näytteiden alku-pH:lla ei näyttäisi olleen vaikutusta koikeissa esiintyneellä vaihteluvälillä. Regressioanalyysin mukaan alku-pH:lla on tilastollisesti merkitsevä vaikutus reduktioon, jos se on ainut selittävä muuttuja, mutta kun analyysiin otetaan mukaan näytteiden järjestysnumerot, ei pH:lla ole enää vaikutusta. Tämä johtuu siitä, että sekä näytteiden alku-pH että liukoisen fosforin alkupitoisuus kasvoivat koejakson aikana eri näytteiden välillä hyvin samalla tavalla, jolloin myös PIX:P-suhteen arvot pienenevät näytteen järjestysnumeron kasvaessa. PIX:P-suhteiden pienentyminen selittää liukoisen fosforin reduktion pienentymisen alku-pH:n vaihteluita paremmin.

8.6.2 Sameus

Kuvassa 6 on esitetty sameus flokkulantin syötön funktiona. Lisäksi pisteet on värikoodattu koagulointiaineen syöttötason mukaan. Kuvaan piirrettyjen syöttötasojen keskiarvojen laskemisessa ei otettu huomioon kolmea muista pisteistä selvästi eroavaa pistettä.



Kuva 6. Näytteiden sameus flokkulantin syötön funktiona. Ruskeat viivat kuvaavat syöttötason keskiarvoa. Lähekkäisiä mittapisteitä on luettavuuden parantamiseksi siirretty hieman x-akselilla.

Sameuden ja taulukossa 4 esitettyjen leijuvien partikkeleiden määrän välillä luulisi olevan yhteys, koska näiden partikkeleiden tulisi nostaa sameutta. Mittausten perusteella näin ei kuitenkaan ole. 10 ja 15 mg/l syöttötasoilla leijuvia partikkeleita on selvästi vähemmän kuin 0 ja 5 mg/l syöttötasoilla, mutta näiden sameudet ovat kuitenkin korkeampia. Kahden eri flokkulantin syöttötasoryhmän (0 ja 5 mg/l sekä 10 ja 15 mg/l) välinen ero sameuksissa on kaksisuuntaisen t-testin mukaan tilastollisesti merkitsevä (keskiarvot 4,56 ja 7,34, varianssit 3,61 ja 4,38, p-luku 0,00093). Excelin tuloste t-testin tuloksista on liitteessä 4, joka toimii myös muiden t-testien esimerkkitulosteena.

Leijuvien partikkeleiden määrän ja sameuden epäsuhtaan voisi selittää veteen jäävä polymeeri, joka ei poistu flokkien mukana vaan päätyy puolesta välistä laskeutettua jätevedettä otettuun näytteeseen. Tällöin se voisi nostaa selkeytetyn jäteveden valmiiksi alhaista sameutta. Suuremmalla syötöllä polymeeriä jäisi näytteeseen enemmän, koska flokkaukseen tarvittavan määrän ylittävä osa ei sitoutuisi flokkeihin vaan pysyisi liukoisessa muodossa.

Tätä teoriaa tukee ryhmien 0 ja 5 mg/l sekä 10 ja 15 mg/l välinen ero sameuksissa, mutta myös havainto siitä, että 10 ja 15 mg/l syöttöjen välillä ei ole havaittavaa eroa arvioissa leijuvien partikkeleiden määrässä, mutta niiden välillä on kaksisuuntaisen t-testin mukaan tilastollisesti merkitsevä ero sameuksien keskiarvoissa (keskiarvot 6,08 ja 8,59, varianssit 2,50 ja 3,31, p-luku 0,0173).

Tämän teorian mukaan siis flokkulantin syöttö 5 mg/l vähentäisi leijuvien partikkeleiden määrää verrattuna 0 mg/l syöttöön, mutta siitä jäisi vain vähän polymeerijäämiä näytteeseen. 10 ja 15 mg/l syötöt poistavat jo lähes kaikki leijuvat partikkelit, mutta niistä jäävä ylimääräinen polymeeri nostaisi sameutta enemmän kuin poistuvien partikkeleiden häviäminen laskee.

Yllä esitetyn teorian paikkansapitävyyttä arvioitaessa tulee kuitenkin ottaa huomioon, että arviot leijuvien partikkeleiden määrästä eivät ole kovin hyvin verrattavissa eri koeajojen välillä muuten kuin tilanteissa, joissa niitä oli todella paljon tai todella vähän. Jätevesinäytteissä on myös hyvin todennäköisesti eroja sellaisissa muuttujissa, joita ei kokeiden aikana mitattu. Näitä ovat muun muassa kiintoaineen ja muiden kolloidisten partikkeleiden määrä sekä niiden laatu. Joka tapauksessa näiden havaintojen perusteella voidaan sanoa, että kokeiden aikana sameusmittausten tulokset eivät kuvanneet näytteistä koaguloinnin ja flokkuloinnin myötä poistuvien kiintoainepartikkeleiden määrää.

Muista sameusmittausten tuloksista selvästi poikkeavat kolme pistettä ovat samat kuin 6.7.2015 ajettujen 550 mg/l koagulointiaineen syöttötason pisteet, jotka eroavat selvästi muista huonon puskurikykynsä ja alhaisen loppu-pH:n takia kuvassa 4 (kolme sinistä viivaa). Näiden kolmen mittauspisteen loppu-pH:t ovat kaikista kokeen näytteistä alhaimmat: 3,32, 3,36 ja 3,37. Myös kahdessa muussa näytteessä loppu-pH oli alle 4, mutta niistä toisen sameus oli matalampi kuin saman polymeerisyöttötason sameuk-

sien keskiarvo (pH 3,88, sameus 4,73, ka. 6,08), eikä toisenkaan sameus ollut paljoa korkeampi kuin keskiarvo (pH 3,55, sameus 9,9, ka. 8,59).

Yksi mahdollinen selitys sameuden rajulle muutokselle epätodennäköiseltä näyttävän satunnaisen virheen lisäksi voisi olla sivulla 9 olevassa kuvassa 1. Siinä on esitelty eri koaguloitimenetelmien toiminta-alueet pH:n ja Fe^{3+} -ionien konsentraation logaritmin funktiona. Tämän työn kokeissa käytettyjen koagulointiainepitoisuuksien Fe^{3+} -ionien konsentraatioiden logaritmit on esitetty taulukossa 6. Näiden kolmen korkean sameuden arvon mittauspisteet ovat kuvaan 1 piirretyllä pH:n ja rautaionipitoisuuksien *restabilization zone* alueella, jolla jäteveden partikkelit stabiloituvat uudelleen. Tällöin partikkelien pintavaraukset vaihtuu negatiivisesta neutraalin kautta positiiviseksi, koska ne adsorboivat liikaa ja/tai liian suuren positiivisen varauksen omaavia ioneja. Tällöin ne jäävät kolloideina veteen nostamaan sen sameutta.

Tällä pH:n ja rautaionipitoisuuden alueella (pH < 4) on kuitenkin myös kaksi muuta mittauspistettä (pH 3,55 ja 3,88), joiden sameudet eivät poikenneet merkittävästi muista mittauksista, kuten kaksi kappaletta ylempänä mainitaan. Partikkeleiden uudelleen stabiloitumisen raja on kuitenkin häilyvä, ja siihen vaikuttaa ainakin vedessä olevien kolloidien ominaisuudet, kuten pinta-ala [Amirtharajah ym. 1983: s. 236–237]. Edellä hahmoteltu teoria ei myöskään selitä näiden kolmen pisteen lähtötasoa reilusti korkeampaa sameutta. Tähän voisi osaltaan vaikuttaa sivuilla 44 ja 45 käsiteltävä muutos flokkulantin toiminnassa hyvin matalilla pH:n arvoilla.

Taulukko 6. Fe^{3+} -ionien konsentraatioiden logaritmit eri koagulointiaineen syöttötasoilla.

| Koagulointiaine (mg/l) | Fe^{3+} -ionien konsentraation logaritmi |
|------------------------|---|
| 175 | -3,46 |
| 300 | -3,22 |
| 425 | -3,07 |
| 550 | -2,96 |

8.6.3 Liukoinen fosfori

Liukoisen fosforin reduktiosta luotiin Excelin regressioanalyysityökalulla malli, jonka kaikki muuttujat ovat tilastollisesti merkitseviä (p-luku < 0,05). Ainoiksi muuttujiksi jäivät koagulointiaineen (PIX) pitoisuuden ja jätevesinäytteen liukoisen fosforin alkupitoisuuden suhdetta kuvaava suure PIX:P ja sen toinen potenssi (PIX:P)². Mallin luonnissa

käytettiin vain näytteitä, joiden liukoisen fosforin reduktio oli alle 99 %, sillä tätä paremman puhdistustuloksen saavuttamiseksi tarvitaan yli 40 olevia PIX:P-suhteen arvoja. Tämän pisteen yli menevän koagulointiaineen vaikutus liukoisen fosforin reduktioon on todella pieni, koska liukoista fosforia on jäljellä hyvin vähän. Tästä syystä yli 99 % reduktion näytteissä on todella korkeita PIX:P-suhteen arvoja, jotka suuren poikkeamansa takia heikentävät mallin selitystasetta. Flokkulantilla tai muilla mitatuilla suureilla ei ole kokeiden tulosten perusteella vaikutusta liukoisen fosforin reduktioon. Regressioanalyysin antama malli:

$$\text{Liukoisen fosforin reduktio} = -4,6 \cdot 10^{-4} \cdot (\text{PIX:P})^2 + 0,040 \cdot \text{PIX:P} + 0,097 \quad (3)$$

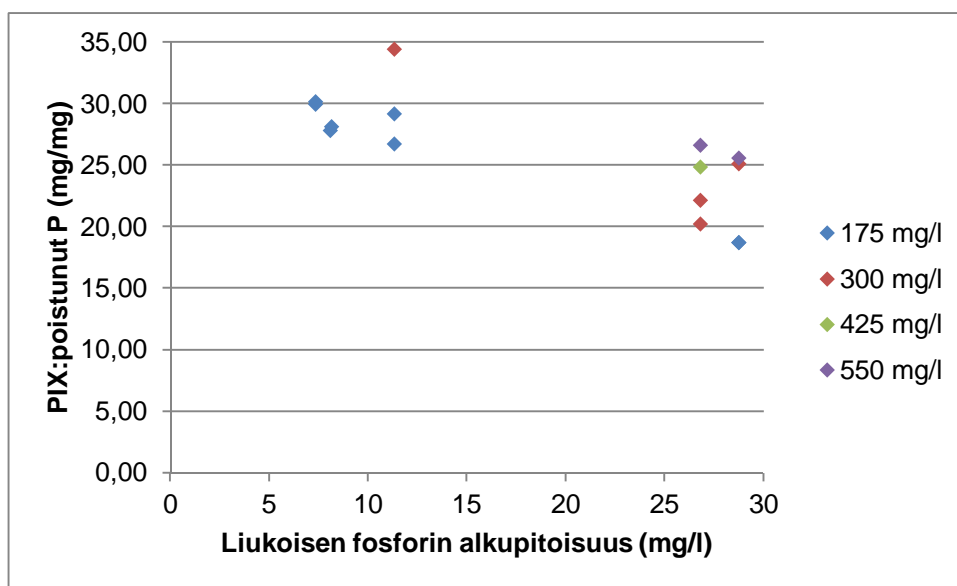
Mallin muuttujien p-luvut sekä mallin merkitsevyyttä kuvaavia suureita on taulukossa 7. Mallin selitystaste kertoo, että kuinka hyvin malli selittää liukoisen fosforin reduktion arvojen vaihtelua ja F-testisuureen merkitsevyys kertoo, että kuinka todennäköisesti liukoisen fosforin reduktion vaihtelun voisi kuvata yhtä hyvin sattumalla kuin kyseessä olevalla mallilla. Jotta malli olisi tilastollisesti merkittävä 95 % merkitsevyydellä, tulisi kaikkien muuttujien p-lukujen sekä F-testisuureen merkitsevyyden olla alle 0,05. Regressioanalyysin Excel-tuloste on esitetty liitteessä 5, joka toimii esimerkkinä myös muiden regressioanalyysien tulosteista.

Taulukko 7. Kaavan 3 mukaisen mallin muuttujien p-luvut, mallin selitystaste ja sen F-testisuureen merkitsevyys.

| | |
|--------------------------------|---------|
| Leikkauspisteen p-luku | 0,0254 |
| PIX:P p-luku | <0,0001 |
| (PIX:P) ² p-luku | <0,0001 |
| Selitystaste (R ²) | 0,970 |
| F-testisuureen merkitsevyys | <0,0001 |

Taulukossa 7 olevien tilastolukujen perusteella malli kuvaa liukoisen fosforin reduktiossa tapahtuneita vaihteluita erittäin hyvin. Malli on kuitenkin pätevä vain sillä toimintalueella, jolla tehtiin mittauksiin se perustuu. Näytteiden lähtöarvot on esitelty sivun 29 taulukossa 2. Sarjojen 7 ja 8 kohdalla, jolloin liukoisen fosforin pitoisuus oli yli 25 mg/l, ei kuitenkaan päästy yli 95 % liukoisen fosforin reduktioon, joten malli ei kykene ennustamaan niin korkeiden pitoisuuksien vaatimaa koagulointiaineen määrää. Malli ei siis ota huomioon mahdollista yhteyttä liukoisen fosforin alkupitoisuuden ja koagulointiaineen tehon välillä. Tähän yhteyteen viittaa havainto siitä, että korkeammilla liukoisen

fosforin alkupitoisuuksilla näytteistä poistui enemmän liukoista fosforia per 1 mg koagulointiainetta. Kuvassa 7 on esitetty koagulointiaineen teho liukoisen fosforin alkupitoisuuden funktiona. Tehoa kuvataan koagulointiaineen ja sen vaikutuksesta poistuneen liukoisen fosforin suhteena, jolloin korkeampi teho tarkoittaa matalampaa koagulointiaineen ja poistuneen liukoisen fosforin suhdetta. Kuvaan on otettu mukaan kaikki pisteet, joiden liukoisen fosforin reduktio on alle 80 %. Tällä varmistetaan se, että kaikissa näytteissä olisi vielä ollut poistettavaa fosforia, eikä koagulointiaine näytä fosforin puuttumisen takia tehottomalta.



Kuva 7. Koagulointiaineen teho liukoisen fosforin alkupitoisuuden funktiona.

Eri liukoisen fosforin alkupitoisuuksien välinen ero koagulointiaineen tehokkuudessa varmistettiin kaksisuuntaisella t-testillä. Pisteet jaettiin kahteen ryhmään liukoisen fosforin alkupitoisuuden mukaan. Ryhmään 1 kuuluivat kuvassa 7 selvästi oikeammalla olevat pisteet, eli ne joiden liukoisen fosforin alkupitoisuus oli yli 20. Loput pisteet kuuluivat ryhmään 2. Ryhmän yksi koagulointiaineen tehon keskiarvo oli 22,7 ja varianssi 10,3 kun ryhmän kaksi vastaavat luvut olivat 29,5 ja 6,27. Kaksisuuntaisen t-testin mukaan ryhmien keskiarvojen välillä on tilastollisesti merkitsevä ero p-luvun ollessa 0,000538.

Liukoisen fosforin alkupitoisuudesta johtuva ero koagulointiaineen tehokkuudessa voisi johtua suuremman pitoisuuden kasvattamasta koagulointiaineen ja liukoisen fosforin todennäköisyydestä törmätä toisiinsa. Tätä käsitystä tukee myös teoriaosuudessa sivulla 11 mainittu tiettyyn pisteeseen asti tapahtuva sekoitustehon noston vaikutus koaguloinnin tehokkuuteen. Olemassa on kuitenkin myös mahdollisuus sille, että jäte-

veden laadussa on ollut päiväkohtaisia eroja, sillä korkean liukoisen fosforin alkupitoisuuden omaavat näytteet on otettu 9.7.2015 ja muut kuvassa 7 esitetyt näytteet 6–8.7.2015.

8.6.4 Koaguloinnin tulosten vertailu puhdistamon kirjanpitoon

Puhdistamolla tehtyjen mittausten vertaaminen laboratorio-oloissa saatuihin tuloksiin osoittautui kuviteltu vaikeammaksi. Välillä 1.1.2013–30.5.2015 puhdistamolla tehdyistä mittauksista määritellyn mallin perusteella koagulointiaineen ja liukoisen fosforin alkupitoisuuden suhteen (PIX:P) nostaminen vähentää liukoisen fosforin reduktiota. Vaikutus on siis käänteinen laboratoriomittauksiin verrattuna. Malli rakennettiin regressioanalyysillä, johon otettiin mukaan mittauspisteet, joiden liukoisen fosforin alkupitoisuus oli välillä 5–15 mg/l ($n = 162$). Välin kavennuksella pyrittiin poistamaan ääriarvojen tuomia vaihteluita. Regressioanalyysin antama malli on tilastollisesti merkitsevä F-testisuureen ollessa vain $4,3 * 10^{-9}$, mutta ei kuitenkaan selitä havaintoja kovinkaan hyvin selityksasteen (R^2) ollessa vain 0,19.

Tämä poikkeavuus ja sen säännöllisyys, johtuu todennäköisesti siitä, että puhdistamolla koagulointiaineen syöttöä säädetään puhdistetusta vedestä tehtyjen mittausten perusteella. Tällöin syöttöä nostetaan, kun puhdistetun veden liukoinen fosforin on korkealla, ja taulukkoon kirjataan uusi korkeampi koagulointiaineen syöttö. Liukoisen fosforin reduktio on siis monessa tapauksessa saavutettu eri määrällä koagulointiainetta kuin taulukkoon on kirjattu. Lisäksi puhdistamon kirjanpidossa on suhteessa paljon vähemmän mittauspisteitä, joissa liukoisen fosforin reduktio oli alle 95 %.

Merkintätavasta johtuvaa todennäköistä virhettä yritettiin korjata käyttämällä koagulointiaineen syötön lähteenä käsin täytetyn taulukon sijaan koagulointiaineen virtausmittausta. Koagulointiaineen päiväkohtainen syöttö arvioitiin 00:00–08:00 välisen ajan virtausmittausten keskiarvosta, jolloin koagulointiaineen syöttöä ei ollut ehditty säätää päivän aikana tehdyn lähtevän veden liukoisen fosforin mittauksen perusteella.

Tällä tavalla lasketuista pisteistä tuli samankaltainen malli kuin laboratoriossa tehtyjen mittausten perusteella:

$$\text{liukoisen fosforin reduktio} = -4 * 10^{-6} * (\text{PIX:P})^2 + 0,0016 * \text{PIX:P} + 0,84 \quad (4)$$

Mallin selitysaste on kuitenkin huono, vain 0,18, mutta tilastollinen merkitsevyys on ilmeinen F-testisuureen ollessa $5,32 \cdot 10^{-5}$. Matalasta selitysasteesta voidaan arvella, että liukoisen fosforin reduktioon puhdistamalla vaikuttavat muutkin tekijät kuin vain koagulointiaineen syöttö. Muun muassa selkeyttimien ja biologisen puhdistusvaiheen toiminta voivat vaikuttaa paljon koaguloitavan veden laatuun, mutta niiden vaikutusta ei lyhyen laboratoriokoejakson aikana pystytty havaitsemaan. Toinen todennäköinen syy matalaan selitysasteeseen on koagulointiaineen vaihtelevassa sekoittuvuudessa sekä puhdistamon muissa tilapäisissä häiriötekijöissä, jotka vaikuttavat liukoisen fosforin reduktioon. Mallin tilastolukuja on esitelty taulukossa 8.

Taulukko 8. Kaavan 4 mukaisen mallin muuttujien p-luvut, mallin selitysaste ja F-testisuureen merkitsevyys.

| | |
|-------------------------------|---------|
| Leikkauspisteen p-luku | <0,0001 |
| PIX:P p-luku | 0,0012 |
| PIX:P ² p-luku | <0,0001 |
| Selitysaste (R ²) | 0,18 |
| F-testisuureen merkitsevyys | <0,0001 |

Merkittävin ero laboratoriossa tehtyjen mittausten ja puhdistamon mittausten kirjanpidon perusteella tehtyjen mallien välillä on kuitenkin x-akselin leikkauspisteessä, joka laboratoriokokeiden perusteella tehdyssä mallissa on hyvin lähellä nollaa. Tämä viittaa siihen, että koagulointiaineen syöttö on todellakin ainut liukoisen fosforin reduktioon vaikuttava tekijä, sillä jos koagulointiaineen syöttö on nolla, myös liukoisen fosforin reduktio on nolla. Puhdistamon datan perusteella tehdyn mallin mukaan leikkauspiste on 0,84, mikä ei tietenkään voi pitää paikkansa. Muuten puhdistamalla saavutettaisiin 84 % reduktio liukoisen fosforin suhteen ilman koagulointiainetta. Tämä leikkauspisteiden ero saattaa johtua siitä, että puhdistamon datassa on hyvin vähän mittauspisteitä, joissa liukoisen fosforin reduktio on alle 70 %. Tällöin malli ei kykene arvioimaan, että miten tällaiseen tulokseen voitaisiin päästä.

Yksi tapa korjata mallia on pakottaa x-akselin leikkauspiste nollaan. Tilastotieteellisesti tämä on hyvin arveluttavaa, koska sillä on suurin vaikutus mallin selitysasteeseen ja F-testisuureen merkitsevyyteen, mikä tekee mallin oikeellisuuden arvioinnin mahdottomaksi. Jos näin kuitenkin tehdään, saadaan puhdistamon datasta hyvin laboratoriomittausten kanssa samankaltainen malli:

$$\text{liukoisen fosforin reduktio} = -4,5 * 10^{-5} * (\text{PIX:P})^2 + 0,014 * \text{PIX:P} \quad (5)$$

Tämän mallin selitysasteeksi Excel antoi 0,969 ja F-testisuureen merkitsevyydeksi $1,47 * 10^{-75}$, mutta kuten yllä mainittiin, nämä luvut eivät pidä paikkaansa. Tämän mallin tarkoitus ei ole kuvata tarkasti puhdistamon liukoisen fosforin reduktiota, vaan saada jonkinlainen vertailukohta puhdistamolla ja laboratoriossa saatujen liukoisen fosforin poistotehokkuuksiin.

Taulukko 9 on yksi yritys tämän vertailun toteuttamiseen. Siinä on esitetty kaikkien kolmen yllä esitellyn mallin mukaiset arviot liukoisen fosforin reduktiosta tietyillä koagulointiaineen syötön ja liukoisen fosforin alkupitoisuuden suhteilla. Tämän taulukon perusteella puhdistamolla tarvitaan yli kaksinkertainen määrä koagulointiainetta laboratoriokokeisiin verrattuna, jotta saavutettaisiin 95 % reduktio liukoisen fosforin suhteen.

Taulukko 9. Kolmen eri mallin mukainen liukoisen fosforin reduktio eri koagulointiaineen syötön ja liukoisen fosforin alkupitoisuuden suhteen (PIX:P) mukaan.

| PIX:P | Laboratorio, kaava 3 | Puhdistamo, kaava 4 | Puhdistamo, kaava 5 |
|-------|-------------------------|------------------------|------------------------|
| 5 | 29 % | 85 % | 7 % |
| 10 | 45 % | 86 % | 14 % |
| 15 | 59 % | 87 % | 20 % |
| 20 | 71 % | 87 % | 27 % |
| 25 | 81 % | 88 % | 33 % |
| 30 | 88 % | 89 % | 39 % |
| 35 | 93 % | 90 % | 44 % |
| 40 | 96 % | 90 % | 50 % |
| 45 | 97 % | 91 % | 55 % |
| 50 | | 91 % | 60 % |
| 55 | | 92 % | 65 % |
| 60 | | 93 % | 69 % |
| 65 | | 93 % | 74 % |
| 70 | | 94 % | 78 % |
| 75 | | 94 % | 81 % |
| 80 | | 95 % | 85 % |
| 85 | | 95 % | 89 % |
| 90 | | 96 % | 92 % |
| 95 | | 96 % | 95 % |
| 100 | | 96 % | 97 % |

Toinen tapa arvioida koagulointiaineen tarvetta puhdistamalla on vertailla liukoisen fosforin reduktion keskiarvoja eri PIX:P-suhteiden välillä. Tämä vertailu osoittaa, että ensimmäinen kymmenen yksikön kokoinen väli, jossa saavutetaan keskiarvoltaan yli 95 % reduktio, on PIX:P-suhteen ollessa 70–80. Tällä välillä olevien mittauspisteiden keskiarvo on 96 % ja sen pisteistä 73 % ylittää 95 % reduktion rajan. Jotta yli 90 % mittauspisteistä saavuttaisi 95 % reduktion, täytyy PIX:P suhteen olla yli 90. Laboratorioskokeissa 100 % PIX:P suhteeltaan yli 40 olleista näytteistä saavutti yli 95 % reduktion.

Eri PIX:P-suhteiden saavuttamia puhdistustuloksia on esitetty taulukossa 10. Myös tämän vertailun perusteella puhdistamalla tarvittaisiin yli kaksinkertainen määrä koagulointiainetta laboratorioon verrattuna.

Taulukko 10. Hangon Puhdistamo Oy:n laitoksen kirjanpidosta laskettujen eri PIX:P suhteiden saavuttamat keskimääräiset liukoisen fosforinreduktiot, yli 95 % reduktion saavuttaneiden mittauspisteiden osuus ja mittauspisteiden lukumäärä.

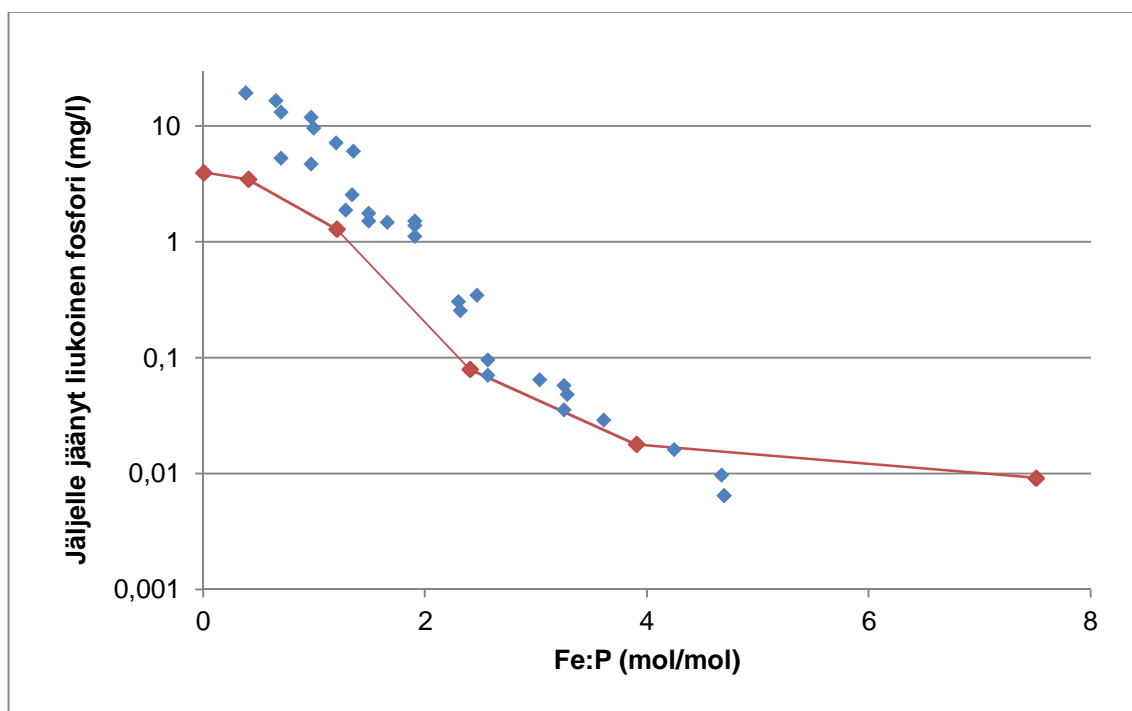
| PIX:P | Reduktion keskiarvo | Reduktio yli 95 % | Mittauspisteiden lukumäärä |
|--------|---------------------|-------------------|----------------------------|
| 0–60 | 93 % | 45 % | 11 |
| 60–70 | 84 % | 38 % | 8 |
| 70–80 | 96 % | 73 % | 11 |
| 80–90 | 97 % | 75 % | 8 |
| 90–100 | 97 % | 90 % | 10 |
| 100– | 99 % | 93 % | 54 |

Merkittävin ero puhdistamon ja laboratorion olosuhteiden välillä on koagulointiaineen sekoittumisessa. Tähän palataan luvussa 9.1.

8.6.5 Koaguloinnin tulosten vertailu kirjallisuuteen

Liukoisen fosforin reduktion tuloksia verrattiin myös kirjallisuuteen. Artikkelissa Significance of Design and Operational Variables in Chemical Phosphorus Removal koaguloinnin jälkeen jäljelle jäänyttä liukoisen fosforin pitoisuutta verrattiin syötettyjen rautatäinien ja näytteessä olleen liukoisen fosforin ainemäärien suhteeseen [Daigger ym. 2008: s. 408]. Kuvassa 8 on punaisella esitetty edellä mainitun tutkijaryhmän tulokset, kuten ne artikkelissa esitettiin ja sinisillä pisteillä tässä työssä saadut tulokset. Kuvan perusteella molempien kokeiden tuloksista muodostuvat käyrät ovat muodoltaan sa-

mankaltaiset, vaikka kokeet erosivat toisistaan liukoisen fosforin alkupitoisuudessa. Kokeissa käytetyt jätevedet ovat siis muilta ominaisuuksiltaan hyvin samankaltaisia.



Kuva 8. Liukoisen fosforin jäännöspitoisuus syötettyjen rautaionien ja liukoisen fosforin alkupitoisuuden suhteen funktiona erään tutkijaryhmän laboratorioskokeissa (punainen viiva) ja tämän työn laboratorioskokeissa (siniset pisteet). [Daigger ym. 2008: s. 408.]

8.6.6 Flokkien ominaisuudet

Flokkien ominaisuuksia kuvailtiin kokeiden aikana sanallisesti. Kokeiden jälkeen näiden sanallisten kuvausten perusteella arvioitiin, että voidaanko näytteeseen muodostuneet flokit poistaa floataation avulla. Flokkien todettiin olevan sopimattomia, jos niitä ei muodostunut lainkaan, vaan koaguloinnissa muodostuneet partikkelit jäivät irrallisiksi tai jos ne kertyivät yhdeksi raskaaksi köntiksi, jota ei floataatiossa saisi ilmakuplien avulla nostettua pinnalle. Sopiviksi flokeiksi laskettiin ne, joissa partikkelit olivat kasaantuneet selvästi flokeiksi. Vaikka tämä jaottelu on karkea, on sen käyttö perusteltua, koska floataatiossa on hyvin vaikea erottaa liian pieniä tai liian suuria flokkeja. Ryhmien välisiä eroja testattiin Excelin ANOVA-työkalulla eli varianssianalyysillä.

Koagulointiaineen mukaan luokiteltuna ryhmien välillä ei ollut eroa. Suurempi koagulointiaineen määrä näyttäisi kuitenkin tuottavan hieman suurempia flokkeja. Flok-

kulantin syötön perusteella jaotelluista ryhmistä muista erosi ainoastaan 0 mg/l syöttö, jonka mittauspisteistä yksikään ei flokkautunut kunnolla.

Arviot flokkien ko'osta on esitelty taulukossa 11. Näistä kokoluokista flotaation kannalta hyväksi arvioitiin luokat 1, 2 ja 3.

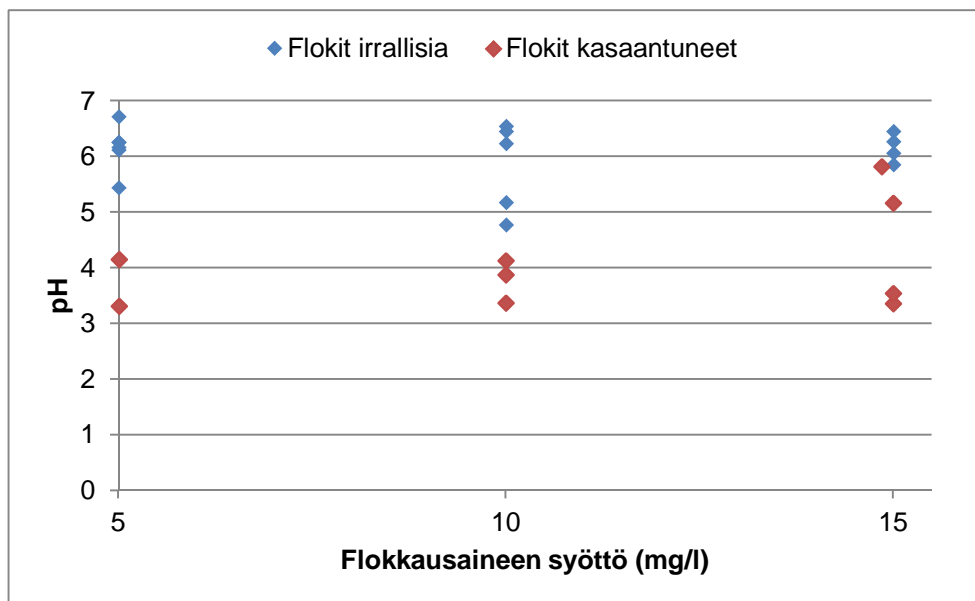
Taulukko 11. Numeroiksi koodatut arviot flokkien rakenteesta.

| | 0 mg/l | 5 mg/l | 10 mg/l | 15 mg/l |
|----------|--------|--------|---------|---------|
| 175 mg/l | 0 0 | 1 1 | 1 x | 1 4 |
| 300 mg/l | 0 0 | 1 4 | 2 4 | 2 4 |
| 425 mg/l | 0 0 | 0 2 | 4 2 | 2 4 |
| 550 mg/l | 0 0 | 2 4 | 2 4 | 3 4 |

Merkkien selitykset: 0 partikkelit eivät flokkautuneet ollenkaan, 1 pieniä flokkeja, 2 keskikokoisia, 3 suuria, 4 yksi tiivis ja suuri flokki, x flokit hienon harsona sekoittajan lavassa.

Kuten taulukosta 4 nähtiin, oli eri flokkulantin syöttötasoilla eroa näytteeseen jäävien leijuvien partikkeleiden määrän arvioissa. Tämän taulukon ja yllä esitettyjen flokkien rakenteita koskevien arvioiden perusteella syöttötasoilla 10 ja 15 mg/l saavutetaan yhtä hyvät sekä alhaisempia syöttötasoja paremmat tulokset. Koska kahden korkeamman syötön välillä ei ollut havaittavia eroja flokkaantumisessa, voidaan arvioida, että 10 mg/l annostus on näistä neljästä vaihtoehdosta lähinnä optimaalista syöttötasoa.

Flokkien kasaantuminen yhdeksi suureksi flokiksi oli ilmiö, jota tapahtui kaikilla koagulointiaineen ja yli 0 mg/l flokkulantin syöttötasoilla. Taulukon 11 perusteella ei voida sanoa sen johtuvan korkeasta flokkulantin tai kogulointiaineen syötöstä. Yhtäläisyys niiden muodostumiseen kuitenkin löytyi: ne ovat jokaisen flokkulantin syöttötason alhaisimmat loppu-pH:t omaavat näytteet. Kuvassa 9 on esitetty kaikkien näytteiden loppu-pH:t flokkulantin syötön mukaan jaoteltuna. Punaisilla merkityt pisteet ovat näytteet, joissa flokit olivat flokkausajan loppuun mennessä kerääntyneet yhdeksi tiiviiksi flokiksi ja sinisellä ne pisteet, joissa tällaista rypästä ei muodostunut.



Kuva 9. Flokkien kasaantuminen yhdeksi suureksi flokiksi loppu-pH:n ja flokkulantin syötön mukaan.

Kuvasta 9 nähdään, että flokit kasaantuivat aina yhteen pH:n ollessa alle 4,5. Tästä korkeammalla pH:lla flokit kasaantuivat vain kahdessa 15 mg/l flokkulantin syötön näytteessä, joiden pH:t olivat 5,17 ja 5,83. Kun ottaa huomioon vielä testikokeen, jossa 25 mg/l flokkulantin syötöllä molempien näytteiden flokit olivat kasaantuneet yhteen loppu-pH:iden ollessa 3,58 ja 5,99, voidaan arvioida, että isommalla flokkulantin annostuksella kasaantumista voi tapahtua korkeammassa pH:ssa kuin pienemmällä annostuksella. Näiden tulosten perusteella voisi arvioida flokkulantin toimivan tehokkaammin hyvin matalassa pH:ssa ja kasaantumisen johtuvan liiallisesta flokkaustehosta.

Kokeissa tutkittiin myös flokkausajan vaikutusta flokkeihin kirjaamalla niiden ulkonäkö ylös viiden minuutin välein. Havainnoista huomataan, että flokit muodostuivat lähes välittömästi flokkulantin syötön jälkeen, jonka jälkeen ne kasvoivat tasaisesti noin 15 minuuttiin asti. Kun jättää huomioimatta näytteet, joihin ei lisätty flokkulanttia, 15 minuutin jälkeen flokit kasvoivat 21 %:ssa (5/24) näytteistä, kun 10 ja 15 minuutin välillä kasvua tapahtui 71 %:ssa (17/24) näytteistä. Flotaation kannalta 15 minuutin viipymäaika flokkauksessa vaikuttaisi riittävältä näillä flokkulantin syöttötasoilla. Jo 10 minuutin kohdalla flokit olivat muodostuneet niin, että flotaation toimiessa hyvin senkin ajan pitäisi riittää.

8.6.7 Flokkuloinnin tulosten vertailu puhdistamon kirjanpitoon

Laitoksella flokkulanttina käytettävä polymeeri liuotetaan liuotussäiliöstä, josta sitä syötetään sekä selkeytetyn jäteveden flokkulointiin että lietteenkuivauslingolle. Valitettavasti flokkulointiin menevälle liukselle ei ole virtausmittausta ja sen annostelun säätö tapahtuu käsin syöttöpumpun manuaalisella säätöasteikolla, jonka arvojen tuottamista virtauksista ei löytynyt arvioita.

Paras arvio flokkulantin syötöstä saadaan polymeerin vuotuisesta kokonaiskulutuksesta ja polymeerin liuotukseen käytetystä vesimäärästä, joka saadaan arvioitua liuotussäiliön pintamittauksesta. Näiden lukujen mukaan puhdistamolla käytetyn polymeeriliuoksen vahvuus on noin 0,17 %, joka on polymeerin valmistajan ohjeiden mukaan sopiva käyttöliuoksen pitoisuus. Tunnissa polymeeriliuosta valmistetaan noin 1,86 m³, josta lingolle menee virtausmittauksen mukaan keskimäärin 0,75 m³/h. Tällöin flotaatioon menevä osuus olisi 1,11 m³/h, mikä tarkoittaisi jätevesivirtauksella 2000 m³/d flokkulantin syöttötasoa 25 mg/l. Tämän arvion perusteella puhdistamolla riittävään flokkautumiseen tarvitaan noin 2,5-kertainen määrä flokkulanttia laboratoriokokeisiin verrattuna. Syy tähän on flokkulantin huonossa sekoittumisessa puhdistamolla, jota käsitellään luvussa 9.2.

9 Laitoksen fosforinpoiston tarkastelu ja vaihtoehtoja sen tehostamiseen

9.1 Koagulointi

Koagulointiin laitoksella käytetään Kemiran PIX-105 ferrisulfaattia. Aine on todettu laitoksen jätevedelle tehokkaaksi puhdistamon lisäksi myös laboratoriokokeissa. Lisäksi se sopii lietteen saostusaineeksi laitoksen lietteenkuivauslingolle, joten koagulointiaineen vaihdon harkinta ei ole ajankohtaista.

Edellisessä luvussa esitettyjen tulosten perusteella koaguloinnin tehokkuutta olisi kuitenkin mahdollista parantaa. Merkittävin ero laboratoriokokeissa ja puhdistamolla toteutetussa koaguloinnissa on koagulointiaineen sekoituksen tehossa ja sen tasaisuudessa. Laboratoriossa sekoitus oli selvästi tehokkaampaa.

Kuten puhdistamon prosessikuvauksessa mainittiin, koagulanttiaine syötetään puhdistamolle toisen pienen väliselkeyttimen ylijuoksukaukaloon. Väliselkeyttimiä puhdistamolla on kolme: yksi 800 m³ ja kaksi 390 m³. Täten koagulanttiaine sekoitetaan vain neljäsosaan väliselkeyttimiltä flotaatioon tulevasta jätevesivirrasta. Loput jätevedestä yhdistyy koaguloitun virran kanssa samaan putkeen noin 4 metriä koagulanttiaineen syöttöpisteestä.

Sekoituksen tehoa ylijuoksukaukalossa on vaikea mallintaa laskennallisesti, mutta hydraulisen sekoituksen nopeusgradientti kasvaa nesteen virtausnopeuden kasvaessa. Käytännössä tämä tarkoittaa sitä, että suuremmilla virtauksilla koagulanttiaine sekoittuu ylijuoksukaukalossa olevaan jäteveteen paremmin. Ero on silmämääräisesti havaittava: suurella virtauksella ylijuoksukaukalon virtaus on selvästi turbulenttinen, ja todennäköisesti riittävä koagulanttiaineen sekoittumiseen, mutta pienellä virtauksella se on laminaarinen, jolloin sekoitusteho on riittämätön koaguloinnin kannalta.

Koko jätevesivirran koagulointiin vaikuttaa Hangon Puhdistamon tapauksessa lisäyspisteessä tapahtuvan sekoituksen lisäksi myös koaguloitun virran ja muun virran sekoittuminen putkien yhtymäkohdassa. Mitä paremmin nämä virrat sekoittuvat keskenään, sitä tasaisemmin koagulanttiaine ja sen veden kanssa muodostamat hydroksidit sekoittuvat koko jätevesivirtaan. Näiden virtojen sekoittumista on vaikea arvioida, mutta laboratorio-olosuhteissa ja puhdistamolla saavutettujen puhdistustulosten perusteella voisi olettaa, ettei se ole koaguloinnin kannalta riittävää.

Lisäksi koagulanttiaineen tehoon vaikuttaa aika, joka sen syötöstä kuluu siihen, että se on sekoittunut koko koaguloitavaan jätevesivirtaan. Sekä fosfaattipartikkeleiden sähkövarausten neutralointi että niiden sitoutuminen metallihydroksidisakkaan toimivat paremmin, kun ne ovat läsnä koagulanttiaineen syöttöhetkellä. Nykyisessä syöttöpisteessä koagulanttiaine on monta sekuntia vedessä ennen kuin koaguloitu virta tulee selkeyttimien putkilinjojen yhtymäkohtaan.

On vaikea arvioida, mikä näistä kolmesta edellä mainitusta seikasta on tärkein koaguloinnin tehokkuuden kannalta. Jos ylijuoksukaukalon sekoitus on koaguloinnille tasaisesti riittävä, voisi koaguloinnin tehokkuutta parantaa syöttämällä koagulanttiainetta jokaisen selkeyttimen ylijuoksukouruun. Helpoin ja varmin tapa parantaa koaguloinnin tehoa ja toimintavarmuutta sekä vähentää koagulanttiaineen tarvetta olisi kuitenkin koagulanttiaineen syöttöpisteen siirtäminen selkeyttimien ylijuoksuista tulevien putkien

yhtymäkohdan ja flotaatioaltaan väliin sekä varmistaa sekoituksen riittävyys. Tämä ratkaisisi kaikki kolme edellä mainittua mahdollista ongelmakohtaa.

Sekoitus syöttöpisteessä voitaisiin toteuttaa joko mekaanisella sekoittimella sekoitussäiliössä tai dynaamisella putkisekoittimella (engl. dynamic in-line mixer tai line blender). Staattisen putkisekoittimen aiheuttama painehäviö on liian suuri painovoimaiselle virtaussysteemille, jonka alku- ja loppupisteen välinen korkeusero on vain 70 cm. Putkistossa ei muutenkaan ole kohtia, joissa hydraulista sekoitusta voitaisiin hyödyntää. Dynaamisen putkisekoittimen etuja sekoitussäiliöön verrattuna on pienempi koko, helpompi asennus ja alhaisempi energian tarve. Esimerkkinä dynaamisesta putkisekoittimesta on kuvassa 10 esitelty Walker Process Equipmentin InstoMix, jossa yhdistyy nestemäisen kemikaalin syöttö ja sekoitus.



Kuva 10. InstoMix dynaaminen putkisekoitin nestemäisen kemikaalin syötöllä. Kemikaalin syöttö tapahtuu reiällisillä putkilla juuri ennen kahta eri suuntiin pyörivää sekoitinta. [Walker Process Equipment 2012]

Jos sekoituksen lisääminen putkistoon todetaan liian hankalaksi, voidaan koagulointiaineen sekoittumista parantaa pelkästään siirtämällä syöttöpaikka yllä mainittuun putkiston kohtaan. Tässä kohdassa virtaus on nopeampaa kuin pienen selkeytysaltan ylijouksukourussa, ja aine sekoittuisi paremmin koko jätevesivirtaan. Aineen tasaista leviämistä voisi myös parantaa mahdollisimman monella syöttöpisteellä eri puolelle putkea tai aineen johtamisella keskelle virtausta.

Koagulointiaineen tehokkuutta ja koaguloinnin toimintavarmuutta voidaan sekoittumisen tehostamisen lisäksi parantaa sitomalla syöttö nykyistä paremmin koagulointiin tulevan jäteveden liukoisen fosforin pitoisuuteen. Laboratoriokokeiden perusteella tarvittava syöttö voidaan laskea suoraan liukoisen fosforin pitoisuudesta ja jäteveden tilavuusvirrasta. Tällä hetkellä laitoksella mitataan koagulointiin tulevan veden liukoista fosforia laboratoriossa kolme kertaa viikossa, mutta on-line mittausjärjestelmällä liukoisen fosforin pitoisuutta voitaisiin mitata esimerkiksi kahden tunnin välein. Tällöin syöttö voitaisiin valita todellisen tarpeen mukaan, ja liukoisen fosforin pitoisuudessa tapahtuvat heilahtelut havaittaisiin heti.

9.2 Flokkulointi

Flokkulointi laitoksella tapahtuu flotaatioaltaan alkuosassa väliseinällä muusta altaasta erotetussa noin 17 m³ osiossa, jossa jäteveden viipymäaika alkuperäisellä suunnitteluvirtaamalla 800 m³/d oli 30 minuuttia. Lähes 30 vuodessa virtaama on kuitenkin nousut arvoon 2000 m³/d, joka on aikavälin 1.1.2013–30.6.2015 keskiarvo. Tällä virtaamalla viipymäaika on 12 minuuttia, ja korkeimpien virtauspiikkien aikana vain hieman yli 9 minuuttia. Näiden virtauspiikkien aikana virtaama on ollut korkeimmillaan noin 110 m³/h.

Flokkuloinnissa laitoksella käytetään kationista polyakryyliamidia, Kemiran SUPER-FLOC C-494 HMW polymeeriä, jota koagulointiaineen tapaan käytetään myös lingolla kuivauksen apuaineena. Paremman polymeerin löytämisellä ei luultavasti ole merkittävää vaikutusta puhdistustulokseen.

Sekoitus flokkulointiosiossa tapahtuu kahdella pystyhämmennimellä, joissa molemmissa on sekoituslapoina kahdeksan 100 mm levyistä ja 4,5 m pituista lautaa. Laudat on sijoitettu kahdelle eri kehälle siten, että sekä ulommalla että sisemmällä kehällä on neljä lautaa. Molemmat hämmennimet pyörivät nopeudella 6,67 rpm. Hämmennimien tuottama sekoitusteho, eli nopeusgradientti, on laskentatavasta riippuen joko 71 s⁻¹ tai 104 s⁻¹. Korkeampi luku saadaan kun lasketaan jokaisen sekoituslavan tuottama sekoitusteho erikseen ja lasketaan ne yhteen. Matalampi luku taas saadaan kun lasketaan nopeusgradientti olettamalla, että vierekkäin ulommalla ja sisemmällä kehällä olevat lavat ovat ainoastaan yksi lapa, jonka kehän säde on ulomman ja sisemmän kehän säteiden keskiarvo. Nopeusgradientit laskettiin kaavalla 6.

$$G = \sqrt{\frac{C_D A \rho v_r^3}{2\mu V}} \quad (6)$$

jossa G on nopeusgradientti (s^{-1}), C_D on vastuskerroin, A on sekoittimen pinta-ala (m^2), ρ on sekoitettavan nesteen tiheys prosessilämpötilassa (kg/m^3) v_r on lavan suhteellinen nopeus veteen verrattuna (m/s), μ on veden dynaaminen viskositeetti prosessilämpötilassa ($Pa \cdot s$) ja V säiliön tilavuus (m^3). Vastuskertoimen arvona käytettiin lukua 1,66, joka saatiin kaavasta $C_D = 0,008 \cdot b/D + 1,3$, jossa b on sekoituslavan pituus ja D sen leveys. v_r -arvolle käytettiin lisäksi kerrointa 0,5, jota suositellaan kirjassa Physicochemical Treatment Processes. Tämä kerroin tarkoittaa, että lapojen ympärillä olevan veden nopeus hämmennyt akseliin nähden on noin puolet lapojen nopeudesta. [Hung ym. 2007: s. 122–123]

Kuten flokkulointia koskevassa luvussa mainitaan, sen viipymäajalle suositellaan arvoja väliltä 20–40 minuuttia ja sekoitusteholle arvoa väliltä 10–150 s^{-1} . Tulolle $G \cdot t$ suositusarvo on 23.000–210.000. Kirjassa Physicochemical Treatment Processes suositukset on jaoteltu eri tarkoitusten mukaan, ja kiintoaineen poistolle suositellaan nopeusgradientin arvoa 50–150 s^{-1} ja tulolle $G \cdot t$ arvoja 90.000–180.000 [Hung ym. 2007: s. 126]. Hangon Puhdistamolla Gt -arvo virtauksella 2000 m^3/d on pienemmällä nopeusgradientin arvolla laskettuna 51.000 ja suuremmalla 75.000, eli molemmat arvot jäävät jälkimmäisen suosituksen alapuolelle. 110 m^3/h virtauksella Gt -arvot ovat 40.000 ja 58.000. Sekoitustehon osalta laitoksella ollaan suositusarvoissa, mutta lyhyt viipymäaika laskee Gt -arvon suositusten alapuolelle. Gt -arvon kasvattaminen suositusarvoihin sekoitustehoa lisäämällä ei kuitenkaan ole järkevää, sillä flokit eivät kestä liian suuria leikkausvoimia.

Yllä esitetyt suositusarvot ovat hyvin todennäköisesti tarkoitettu laskeuttamalla tapahtuvaa kiintoaineen erotusta varten tehtävälle flokkuloinnille sen ollessa perinteisin kiintoaineen erotustekniikka etenkin Yhdysvalloissa, josta suosituksia koskevat lähteet ovat peräisin. Kun flokit on tarkoitettu erottaa flotaatiolla, niiden ei tarvitse kasvaa yhtä suuriksi. Lisäksi laboratoriokokeiden perusteella flokkulantin avulla flokit muodostuivat hyvin nopeasti ja kasvoivat useimmissa tapauksissa jo 15 minuutissa täyteen kokonsa.

Huonosta flokkautumisesta on puhdistamolla havaintoja vain tilanteissa, joissa veden pH on alhainen, eikä koagulointiaineen syöttöä ole voitu lisätä. Tällöin partikkelit eivät

todennäköisesti destabiloidu, eikä flokkulantti saa sidottua niitä yhteen. Kiintoaineen karkaaminen laitoksen läpi johtuu kuitenkin vain harvoin flokkautumisesta, joten sen teho vaikuttaa riittävältä, joskin se vaatii toimiakseen korkean flokkulantin syötön. Viipymääjan yhä lyhentyessä saattaa se kuitenkin aika ajoin heikentää puhdistustulosta tai lisätä flokkulantin tarvetta.

Laboratoriossa ja puhdistamolla hyvään flokkautumiseen tarvittavan flokkulantin määrän välillä oli suuri ero. Laboratoriossa, jossa flokkulantti sekoittui paremmin jäteveeten, tarvittiin alle puolet puhdistamon kulutuksen arvioin mukaisesta määrästä. Puhdistamolla flokkulantti syötetään letkulla suoraan flokkausosion pinnalle, jossa sen sekoittumisesta vastaa vain veden hidas virtaus, hitaasti pyörivät hämmentimet ja syöttöpisteeseen suunnattu vesisuihku, jonka tarkoitus on pitää osion pinnalle kertyvä lietepatja poissa syöttöpisteestä.

Suuren flokkulantin kulutuksen lisäksi altaan pinnalle kertyvä lietepatja on osoitus huonosta sekoittumisesta. Myös flotaatioaltaan pohjalle kertyvä paksu lietepatja on todennäköisesti seurausta samasta ongelmasta, koska huono sekoittuminen johtaa tilanteeseen, jossa eri kohdissa flokkausosiota on huomattavia eroja flokkulantin pitoisuudessa. Jotta matalan pitoisuuden alueella flokkulanttia olisi tarpeeksi, tulee syöttöä nostaa, mutta tällöin korkean konsentraation alueella syntyy tiiviitä ja raskaita flokkeja, jotka laskeutuvat flotaatioaltaan pohjaan.

Flokkulantin sekoittumista koko jätevesivirtaan voisi parantaa siirtämällä syöttöpiste selkeytetyn jäteveden tuloputkeen, jolloin aineen sekoittumiseen voisi hyödyntää jäteveden virtausta putkessa. Tällöin myös flokkausaltaan lyhyt viipymäaika olisi käytössä kokonaan flokkautumiseen, eikä aikaa kuluisi flokkulantin sekoittumiseen. Flokkulantin riittävään, tai ainakin nykyistä parempaan, sekoittumiseen riittäisi sen syöttäminen tuloputkeen monesta, esimerkiksi neljästä eri suunnasta. Kemikaalien syöttöön on kehitetty myös erilaisia suihkutussysteemeitä, joissa käytetään kantoaineena vettä. Mekaanista sekoitusta flokkulantti ei kuitenkaan tarvitse.

9.3 Flotaatio

Hangon Puhdistamon flotaatioallas on mitoitettu vuoden 1987 virtausten mukaan. Taulukossa 12 on esitelty prosessin suunnitteluparametrit, sekä kyseiset arvot keskimääräisellä virtauksella ja korkeimpien piikkien aikana.

Taulukko 12. Laitoksen flotaation alkuperäiset suunnitteluparametrit, sekä niiden arvot keskimääräisen virtauksen ja virtauspiikkien aikana.

| | Suunnitteluparametrit | 1.1.2013–30.4.2015 virtauksen keskiarvo | Korkeimmat vir- tauspiikit |
|------------------------------------|-----------------------|--|-------------------------------|
| Virtaus (m ³ /d) | 800 | 2000 | N/A |
| Maksimivirtaus (m ³ /h) | 70 | 110 | 110 |
| Viipymäaika (min) | 72 | 27 | 21 |
| Pintakuorma (m/h) | 2,5 | 6,8 | 8,7 |
| Dispersioveden kierto | 10 % | ~12 % | ~9,5 % |

Jätevesimäärien kasvu on johtanut viipymääjan pienenemiseen sekä pintakuorman kasvuun. Alkuperäisten suunnitelmien mukainen pintakuorma on kuitenkin hyvin alhainen, vain 2,5 m/h. Tämä luku on samaa luokkaa kuin ensimmäisen sukupolven pitkissä ja matalissa flotaatioaltaissa, jotka tulivat käyttöön 1920-luvulla. Laitoksen allas on kuitenkin pituudeltaan ja syvyydeltään toisen sukupolven allas, joille suositellaan 5–7 m/h pintakuormaa, mutta jotka voivat sietää jopa 10 m/h pintakuormaa. Laitoksen flotaatioallas alkaa siis olla rakenteensa puolesta kapasiteettinsa äärirajoilla. [Kiuru 2001: s. 4–6]

Ainoa muutos, joka nykyisen altaan rakenteeseen olisi mahdollista tehdä, on erotusalueen virtauksen pakottaminen jyrkempään kulmaan. Tällä hetkellä vesi poistuu erotusalueelta pintakaapimen keräyskouruun asennetun peltilevyn ali, jolloin veden virtauksen kulma altaassa on noin 18°. Yhdessä artikkelissaan flotaatiotekniikkaan erikoistunut professori Heikki Kiuru toteaa toisen sukupolven flotaatioaltaissa käytettävän noin 30–45° kulmaa [Kiuru 2001: s. 1]. Puhdistamon flotaatioaltaassa tämä tarkoittaisi lähtevälle vedelle ohjauslevyä, jonka alareuna olisi noin 130–230 cm alempana kuin tulevan veden virtausta ohjaavan levyn yläreuna. Tällä hetkellä poistuvan veden virtausta ohjaava levyn alareuna on noin 70 cm alempana kuin tulevaa virtausta ohjaavan levyn yläreuna. Kasvattamalla virtauksen kulmaa suoraan altaan läpi menevää virtaus-

ta saataisiin vähennettyä ja altaan koko tilavuus saataisiin paremmin käyttöön. Tämä muutos parantaisi altaan pintakuorman sietokykyä.

Suurin ongelma puhdistamon flotaation toiminnassa on kuitenkin ajoittainen ilmakuplien häviäminen flotaatioaltaasta. Syytä ongelmalle on etsitty ainakin dispersiolaitteiston likaantumisesta, dispersiovesitankin ilmaventtiilin toimivuudesta ja dispersiovesisuutinten jäämisestä kasvavan pohjalietepatjan alle. Puhdistamalla tehdyistä toimenpiteistä, kuten dispersiolaitteiston pesemisestä, dispersiovesitankin paineettomana käyttämisestä tai flotaatioaltaan pohjalle lietteen liikuttamiseksi ohjatusta vesisuihkusta on ajoittain ollut apua, mutta yksikään niistä ei ole toiminut säännöllisesti. Tästä syystä laitoksella onkin epäilty, että ilmakuplien katoamisen syy voisi olla teknisten ongelmien sijaan jäteveden vaihtelevissa ominaisuuksissa. Tätä teoriaa tukee myös se, että monessa tapauksessa flotaatio on lähtenyt toimimaan ilman toimenpiteitä.

Näiden epäilyjen johdosta laitoksella mitattiin liukoisen hapen pitoisuutta vajaan kahden kuukauden ajan sekä lähtevästä vedestä että toisen pienen selkeytsaltaan pinnalta. Samalla kirjattiin ylös havaintoja ilmakuplien määrästä flotaatioaltaassa sekä lähtevän veden laadusta. Tälle ajanjaksolle osui 30 mittauspistettä, joista yhdeksässä flotaatio toimi huonosti ja 16 hyvin tai erinomaisesti. Lopuissa viidessä flotaation toiminta oli hyvän ja huonon välimaastossa. Taulukkoon 13 on merkattu mittauksen tulokset sekä kaksisuuntaisen t-testin mukainen p-luku keskiarvojen erolle. Taulukon tietojen perusteella näyttäisi siltä, että selkeyttimen veden happipitoisuuden ja flotaation toimivuuden välillä on yhteys.

Taulukko 13. Liukoisen hapen pitoisuuden keskiarvo ja varianssi selkeyttimestä sekä lähtevästä vedestä mitattuna flotaation toimiessa hyvin tai huonosti.

| | Flotaatio toimii hyvin | Flotaatio toimii huonosti | p-luku keskiarvojen erolle |
|--|------------------------|---------------------------|----------------------------|
| Happipitoisuus selkeytsaltaassa (ka, σ^2) (mg/l) | 0,34 (0,00966) | 0,41 (0,00671) | 0,0301 |
| Happipitoisuus lähtevässä vedessä (ka, σ^2) (mg/l) | 3,28 (0,234) | 3,69 (0,440) | 0,093 |

Mittauksen oletuksena oli, että matalamman happipitoisuuden aikana dispersiovesilaitteiston kapasiteetti ei riitä tuottamaan tarpeeksi ilmaa jätevetteen, vaan kaikki flotaatioon tuotu ilma kuluu veden kyllästämiseen. Mittauksen perusteella mahdollinen yhteys

on kuitenkin käänteinen, eli selkeyttimen veden matalamman happipitoisuuden aikana flotaatio toimii paremmin. Ilmiö voisi johtua vaihtelusta ilman liukoisuudessa, jolloin korkeamman liukoisuuden aikana dispersiovesilaitteiston kapasiteetti ei riitä sekä veden kyllästämiseen että kuplien muodostamiseen. Tällöin myös lähtevän veden liukoisen hapen pitoisuudessa tulisi olla ero hyvän ja huonon toiminnan aikana, mutta näiden mittausten hajonta oli kuitenkin niin suuri, ettei mittauspisteiden määrä riittänyt varmistamaan sitä. Ilman liukoisuuden vaihtelu voisi johtua muun muassa lämpötilan vaihtelusta tai jäteveden liuenneiden suolojen pitoisuuksien vaihtelusta. Erilaisia suolaliuoksia käytetään paljon molempien tehtaiden tuotannossa.

Toinen mahdollisuus on, että happipitoisuus on vain indikaattori joko tulevan veden laadun tai puhdistamon biologisen prosessin toiminnan vaihtelusta, mikä aiheuttaa myös flotaation toimimattomuuden jonkin muun ilmiön kautta. Erot liukoisen hapen pitoisuuksissa ovat kuitenkin niin pieniä. Opinnäytetyön yhteydessä keskusteltiin kahden eri flotaatiolaitteistoa myyvän yrityksen kanssa, joiden edustajien mielestä tämä olisi todennäköisin selitys, eikä dispersioveden kapasiteetin kasvattaminen auttaisi tilanteeseen.

Näiden arvioiden myötä laitoksen mittauskirjanpidon merkintöjä flotaation toimiessa verrattiin merkintöihin, jolloin flotaatio ei toiminut. Vertailu tehtiin aikavälin 1.1.2013–30.4.2015 merkinnöistä, joissa oli 216 merkintää flotaation toiminnasta. Näistä flotaatio toimi vain 71 kertana (33 %), koska toimivuustiedon lähteenä käytettiin laitoksen käyttöpäiväkirjaa, johon tehdään herkemmin merkintä flotaation ollessa epäkunnossa.

Kirjanpidosta löytyi kuitenkin yksi yhteys merkintöjen ja flotaation toimivuuden väliltä: kun biologisen prosessin denitrifikaatiovaihe on merkitty toimivaksi, on flotaatio toiminut todennäköisemmin kuin tilanteissa, joissa denitrifikaation on merkitty toimivan huonosti. Denitrifikaation toimiessa on flotaatio toiminut 38 % ajasta, eli hieman yli keskiarvon, ja sen ollessa epäkunnossa flotaatio toimi vain 21 % ajasta. Ryhmien välistä eroa testattiin Excelin ANOVA-työkalulla, eli varianssianalyysillä. Varianssianalyysin antama p-luku on 0,049, jonka perusteella voidaan olettaa, että flotaation ja denitrifikaation toiminnan välillä on yhteys. Flotaation toimimattomuuden syytä analyysin ei kuitenkaan kerro, eli ei voida olla varmoja vaikuttaako denitrifikaation toiminta flotaatioon. Molempien toimimattomuus kun voi johtua jostain kolmannelta ilmiöstä.

Biologisen prosessin toiminnan vaikutuksesta flotaation viittaa vahvasti myös 4–6.9.2015 tehty havainto, jolloin jätevesien mukana tullut ylimääräinen sokerikuorma paransi pitkään huonosti toimineet typenpoiston ja flotaation. Typenpoisto toimi huonosti todennäköisesti huonon hiili:typpi:fosfori -suhteen takia, jolloin sokerikuorman takia suhde muuttui prosessin kannalta paremmaksi. Kirjallisuudesta ei kuitenkaan löytynyt selitystä, että minkä ilmiön kautta biologisen prosessin toimivuus vaikuttaisi sen jälkeiseen flotaatioon.

10 Yhteenveto

Työn tavoitteena oli tutkia laitoksen kemiallisen fosforinpoiston tehostamismahdollisuuksia ja keinoja toimintavarmuuden parantamiseen. Hyvin onnistuneiden laboratorio-koekokeiden ja puhdistamon mittauskirjanpidon perusteella todettiin, että sekä koagulointi-aineen että flokkulantin käyttö puhdistamolla voidaan puolittaa parantamalla näiden sekoittumista jäteveteen sekä tihentämällä koagulointiin tulevan jäteveden liukoisen fosforin pitoisuuden mittaamista. Kustannussäästöjen lisäksi kemikaalien paremmalla sekoittamisella parannetaan prosessin toimintavarmuutta ja puhdistustuloksen ennustettavuutta.

Yksiselitteistä syytä laitoksen flotaation ajoittaiselle toimimattomuudelle ei löytynyt. Todennäköisemmäksi syyksi nousi biologisen puhdistusprosessin toiminnan vaihtelu, mutta ilmiö, jonka kautta se voisi vaikuttaa flotaatioon, ei ole tiedossa. Paras keino flotaation toimintavarmuuden kasvattamiseen näyttäisi olevan hyvien olosuhteiden ylläpito biologisessa puhdistusvaiheessa, joten ylimääräisen hiilenlähteen käyttämistä tulisi kokeilla, jos flotaation ongelmat jatkuvat.

Fosforihapon käyttöä tuotannossa olisi mahdollista vähentää kierrättämällä fosforia puhdistamolla. Koska fosforin saostuksessa syntynyttä lietettä ei palauteta ilmastukseen, voisi tämän toteuttaa saostamalla osan fosforikuormasta ilmastusaltaiden ja selkeytysaltaiden välillä. Metallisuoloilla saostetun fosforin vapautumisesta liukoiseen muotoon on kuitenkin ristiriitaista tietoa kirjallisuudesta, joten tämän onnistumista tulisi tutkia ennen laitosmittakaavan kokeita.

Lähteet

Ainali, Iiris, Juuso, Esko & Sorsa, Aki. 2001. Vesikemikaalien annostelutyökalun kehittäminen: Flotaation perusteet, koejaksot ja mallinnus. Oulu: Oulun yliopisto, Sääätöteknikan laboratorio.

Allerdings, Demitri, Förster, Gerrit, Uhl, Wolfgang & Vasyukova, Ekaterina. 2015. The practical influence of rapid mixing on coagulation in a full-scale water treatment plant. *Water Science & Technology* 71:4, s. 566–571.

Amirtharajah, A. & Mills, K. M. 1982. Rapid-mix design for mechanisms of alum coagulation. *Journal (American Water Works Association)* 74:4, s. 210–216.

Amirtharajah, A. & Johnson, Patrick N. 1983. Ferric chloride and alum as single and dual coagulants. *Journal (American Water Works Association)* 75:5, s. 232–239.

Arola, Kimmo. 2013. Membraanisuiutuksen hyödyntäminen kunnallisessa jätevedenpuhdistuksessa. Lappeenranta: Lappeenrannan teknillinen yliopisto.

Aulenbach, Donald B., Selke, William A., Shammas, Nazih K. & Wang, Lawrence K. 2010. *Flotation Technology*. New York: Humana Press

Benjamin, Mark M. & Lawler, Desmond F. 2013. *Water Quality Engineering: Physical/Chemical Treatment Processes*, First Edition. Hoboken, NJ: John Wiley & Sons, Inc.

Binnie, C & Kimber, M. 2013. *Basic Water Treatment (5th Edition)*. London: ICE Publishing.

Bohdziewicz, J., Korus, I. & Sroka, E. 2003. Application of Ultrafiltration and Reverse Osmosis to the Treatment of the Wastewater Produced by the Meat Industry. *Polish Journal of Environmental Studies* 12:3, s. 269–274.

Carissimi, E. & Rubio, J. 2014. Polymer-bridging flocculation performance using turbulent pipe flow. *Minerals Engineering* 70, s. 20–25. Elsevier.

Chen, J.P., Hung, Y.T., Shammas, N.K. & Wang, L.K. 2011. *Membrane and Desalination Technologies*. : New York: Humana Press.

Cheremisinoff, N. 2002. *Handbook of Water and Wastewater Treatment Technologies*. Boston: Butterworth-Heinemann.

Colic, M., Miller, J., Morse, D. & Morses, W. 2005. *New Developments in Mixing, Coagulation, Flocculation and Flotation for Industrial Wastewater Pretreatment*. Chicago, IL: Clean Water Technology, Inc.

- Correll, David L. 1998. The Role of Phosphorus in the Eutrophication of Receiving Water: A Review. *Journal of Environmental Quality* 27, s. 261–266.
- Daigger, G.T., Licskó, I., Murthy, S., Smith, S., Szabó, A & Takács, I. 2008. Significance of Design and Operational Variables in Chemical Phosphorus Removal. *Water Environment Research* 80:5, s. 407–416.
- Daigger, G.T., Murthy, S., Smith, S., Szabó, A. & Takács, I. 2008. Phosphate Complexation Model and Its Implications for Chemical Phosphorus Removal. *Water Environment Research* 80:5, s. 428–438.
- Dassey, Adam & Theegala, Chandra. 2012. Optimizing the Air Dissolution Parameters in an Unpacked Dissolved Air Flotation System. *Water* 2012 4:1, s. 1–11.
- Dawande, S.D. & Jadhao, R.K. 2012. Reverse osmosis and ultrafiltration membrane for hospital wastewater treatment. *International Journal of Chemical Sciences and Applications* 3:2, s. 283–288.
- Degrémont. Tertiary Phosphate Removal by Rapid Flotation. Verkkodokumentti. Degrémont. <http://www.degremont.com/document/?f=savoir-faire/en/degremont-innovation-greendaf-en.pdf>. Luettu 21.5.2015.
- Duan, Jimming & Gregory, John. 2002. Coagulation by hydrolysing metal salts. *Advances in Colloid and Interface Science* 100-102, s. 475–205.
- DuPont. 2014a. Building a Higher-Growth, Higher Value DuPont.
- DuPont. 2014b. Hanko Plant.
- Eckenfelder, W. W. & Hansard, W.N. 2004. *Understanding Water Quality Management – Technology and Applications*. Lancaster: DEStech Publications.
- Edzwald, James K. 2013. Coagulant mixing revisited: theory and practice. *Journal of Water Supply: Research and Technology – AQUA* 62:2, s. 67–77.
- Etelä-Suomen aluehallintovirasto, ympäristölupavastuualue. 2013. Päätös Nro 122/2013/1, Hangon Puhdistamo Oy:n ympäristölupa
- Fermion. 2014. Fermion's History. Verkkodokumentti. <http://www.fermion.fi/About-Fermion/Fermions-history/>. Luettu 15.6.2015.
- Furman, Eeva, Myrberg, Kai, Pihlajamäki, Mia & Välipakka, Pekka. 2013. *Itämeri – ympäristö ja ekologia*. Helsinki: Suomen ympäristökeskus.
- Ghernaout, B. & Ghernaout, D. 2012 Sweep flocculation as a second form of charge neutralisation – a review. *Desalination and Water Treatment* 44:1-3, s. 15–28.

Haarof J. & Steinbach S. 1997. Air transfer efficiency of packed saturators used in DAF. . Journal (American Water Works Association) 89:12, s. 71–82.

Hung, Yung-Tse, Shammass, Nazih K. & Wang, Lawrence K. 2007. Physicochemical Treatment Processes. Totowa, New Jersey: Humana Press.

HyXo Oy. Edur-monifaasipumput. Verkkodokumentti. <
<http://www.hyxo.fi/products/documents/5282325c715de/EdurFIN.pdf>>. Luettu 26.5.2015.

Isomäki, E., Kivimäki, A-L., Lahti, K. & Valve, M. 2006. Pienten pohjavesilaitosten ylläpito ja valvonta. Helsinki: Suomen ympäristökeskus.

Kauppa- ja teollisuusministeriön päätös paineturvallisuudesta. 18.10.1999, 953/1999.

Kinnunen, Jari. 2013. Jätevedenpuhdistus rinnakkaissaostuslaitoksella – esimerkkinä Kinnulan jätevedenpuhdistamo, opinnäytetyö. Oulu: Oulun seudun ammattikorkeakoulu, Rakennustekniikan koulutusohjelma.

Kiuru, H.J. 2001. Development of dissolved air flotation technology from the first generation to the newest (third) one (DAF in turbulent flow conditions). Water Science and Technology 43:8, s. 1–7.

Lancaster, C., Moller, C.G., Neethling, JB, Pincine, A.B., Smith, S. & Zhang, G.. 2008. Tertiary Phosphorus Removal. Alexandria, Virginia: Water Environment Research Foundation.

Lehmonen, Elina. 2012. Advanced wastewater treatment technologies in the removal of harmful substances, Master's Thesis. Espoo: Aalto University.

McGrath, Maggie. 2015. DuPont Fourth Quarter Sales Slide On Strenght of U.S. Dollar. Verkkodokumentti. <http://www.forbes.com/sites/maggiemcgrath/2015/01/27/dupont-fourth-quarter-sales-slide-on-strength-of-u-s-dollar/>. Luettu 15.6.2015. New Jersey: Forbes.

NEWater. 18.5.2015. Verkkodokumentti.
<http://www.pub.gov.sg/water/newater/Pages/default.aspx>. Luettu 5.6.2015.

Nissinen, Miia. 2014. Typenpoiston tehostaminen kunnallisessa jätevedenpuhdistuksessa membraanibioreaktorin avulla, diplomityö. Lappeenranta: Lappeenrannan teknillinen yliopisto.

Painelaitelaki. 1999. 27.8.1999/869.

Parikkalan tekninen lautakunta. 1.9.2014. Teknltk §45. Jätevesiratkaisu – prosessivaihtoehdon valinta ja toteutussuunnittelun aloittaminen.

Patnaik, Pradyot. 2010. Handbook of Environmental Analysis – Chemical Pollutants in Air, Water, Soil, and Solid Wastes (2nd edition). Boca Raton: Taylor & Francis.

Pöyry Finland Oy. 2013. Lappeenrannan Lämpövoima Oy: Jäteveden jälkikäsittelymenetelmät.

Harrison, Roy M. 1998. Understanding our environment: an introduction to environmental chemistry and pollution, 3rd edition. London: The Royal Society of Chemistry.

Rubio, J., Smith, R.W. & Souza, M.L. 2001. Overview of flotation as a wastewater treatment technique. Minerals Engineering 15, s. 139–155.

Singh, Rajindar. 2015. Membrane Technology and Engineering for Water Purification (2nd edition). Oxford: Elsevier.

Spellman, Frank R. 2013. Handbook of Water and Wastewater Treatment Plant Operations, Third Edition. Hoboken: Taylor and Francis.

Sutherland, Ken. 2008. Filters and filtration handbook (5th edition). Oxford: Elsevier.

Tzoupanos, N. D. & Zouboulis, A. I. 2008. Coagulation-flocculation processes in water/wastewater treatment: the application of new generation of chemical reagents. 6th IASME/WSEAS International Conference on Heat Transfer, Thermal Engineering and Environment. Greece: Aristotle University of Thessaloniki.

Walker Process Equipment. 2012. In-Line Flash Mixing: Instomix. Verkkodokumentti. <http://www.walker-process.com/prod_water_instomix.htm>. Luettu 5.8.2015.

Yritystele. 2015. Hangon Puhdistamo Oy. Verkkodokumentti. <<http://www.yritystele.fi/yrityksen-tiedot/hangon-puhdistamo-oy/taloustiedot/9361>> . Luettu 15.6.2015.

Ympäristönsuojelulaki. 2014. 27.6.2014/527.

1 (1)

Koesuunnitelma ja näytteiden satunnaistus

| | Näyte 1 | Näyte 2 | Näyte 3 | Näyte 4 | Näyte 5 | Näyte 6 | Näyte 7 | Näyte 8 |
|---------------------------------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| Koagulanttiaine (mg/l) | 175 | 300 | 425 | 550 | 175 | 300 | 425 | 550 |
| Flokkulantti (mg/l) | 0 | 0 | 0 | 0 | 5 | 5 | 5 | 5 |
| Koagulanttiaine, puhdas (ml) | 0,07 | 0,12 | 0,17 | 0,22 | 0,07 | 0,12 | 0,17 | 0,22 |
| Flokkulantti, 0,05 % liuos (ml) | 0 | 0 | 0 | 0 | 6 | 6 | 6 | 6 |

| | Aika (min) | RPM |
|--------------|------------|-----|
| Pikasekoitus | 1 | 150 |
| Flokkulointi | 20 | 30 |
| Laskeutus | 15 | 0 |

| | Näyte 9 | Näyte 10 | Näyte 11 | Näyte 12 | Näyte 13 | Näyte 14 | Näyte 15 | Näyte 16 |
|---------------------------------|---------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| Koagulanttiaine (mg/l) | 175 | 300 | 425 | 550 | 175 | 300 | 425 | 550 |
| Flokkulantti (mg/l) | 10 | 10 | 10 | 10 | 15 | 15 | 15 | 15 |
| Koagulanttiaine, puhdas (ml) | 0,07 | 0,12 | 0,17 | 0,22 | 0,07 | 0,12 | 0,17 | 0,22 |
| Flokkulantti, 0,05 % liuos (ml) | 12 | 12 | 12 | 12 | 18 | 18 | 18 | 18 |

| | | |
|---------|---|----------|
| Sarja 1 | 1 | Näyte 13 |
| | 2 | Näyte 15 |
| | 3 | Näyte 9 |
| | 4 | Näyte 16 |

| | | |
|---------|---|----------|
| Sarja 2 | 5 | Näyte 12 |
| | 6 | Näyte 10 |
| | 7 | Näyte 8 |
| | 8 | Näyte 6 |

| | | |
|---------|----|----------|
| Sarja 3 | 9 | Näyte 2 |
| | 10 | Näyte 3 |
| | 11 | Näyte 1 |
| | 12 | Näyte 11 |

| | | |
|---------|----|----------|
| Sarja 4 | 13 | Näyte 14 |
| | 14 | Näyte 4 |
| | 15 | Näyte 7 |
| | 16 | Näyte 5 |

| | | |
|---------|----|----------|
| Sarja 5 | 17 | Näyte 5 |
| | 18 | Näyte 10 |
| | 19 | Näyte 1 |
| | 20 | Näyte 8 |

| | | |
|---------|----|----------|
| Sarja 6 | 21 | Näyte 16 |
| | 22 | Näyte 11 |
| | 23 | Näyte 15 |
| | 24 | Näyte 7 |

| | | |
|---------|----|----------|
| Sarja 7 | 25 | Näyte 12 |
| | 26 | Näyte 3 |
| | 27 | Näyte 2 |
| | 28 | Näyte 14 |

| | | |
|---------|----|----------|
| Sarja 8 | 29 | Näyte 6 |
| | 30 | Näyte 4 |
| | 31 | Näyte 9 |
| | 32 | Näyte 13 |

Laboratoriokokeiden kvantitatiiviset tulokset

| Sarja | Koodi | Päivämäärä ja kellonaika | Sameus, alku (FTU) | pH, alku | Liukoinen fosfori, alku (mg/l) | PIX (mg/l) | Polymeeri (mg/l) | Sameus, loppu (FTU) | pH, loppu | Liukoinen fosfori, loppu (mg/l) |
|-------|-------|--------------------------|--------------------|----------|--------------------------------|------------|------------------|---------------------|-----------|---------------------------------|
| 1 | 1 | 6.7.15, 10.00 | 13,3 | 6,30 | 7,32 | 175 | 15 | 8,94 | 5,17 | 1,48 |
| | 2 | 6.7.15, 10.00 | 13,3 | 6,30 | 7,32 | 425 | 15 | 9,90 | 3,55 | 0,10 |
| | 3 | 6.7.15, 10.00 | 13,3 | 6,30 | 7,32 | 175 | 10 | 7,23 | 5,18 | 1,52 |
| | 4 | 6.7.15, 10.00 | 13,3 | 6,30 | 7,32 | 550 | 15 | 19,6 | 3,36 | 0,07 |
| 2 | 5 | 6.7.15, 14.00 | 7,42 | 6,34 | 7,29 | 550 | 10 | 18,0 | 3,37 | 0,06 |
| | 6 | 6.7.15, 14.00 | 7,42 | 6,34 | 7,29 | 300 | 10 | 4,73 | 3,88 | 0,03 |
| | 7 | 6.7.15, 14.00 | 7,42 | 6,34 | 7,29 | 550 | 5 | 21,9 | 3,32 | 0,06 |
| | 8 | 6.7.15, 14.00 | 7,42 | 6,34 | 7,29 | 300 | 5 | 7,09 | 4,15 | 0,04 |
| 3 | 9 | 7.7.15, 09.15 | 11,5 | 6,48 | 8,13 | 300 | 0 | 6,44 | 5,40 | 0,31 |
| | 10 | 7.7.15, 09.15 | 11,5 | 6,48 | 8,13 | 425 | 0 | 4,09 | 4,17 | 0,01 |
| | 11 | 7.7.15, 09.15 | 11,5 | 6,48 | 8,13 | 175 | 0 | 4,13 | 5,87 | 1,90 |
| | 12 | 7.7.15, 09.15 | 11,5 | 6,48 | 8,13 | 425 | 10 | 7,21 | 4,13 | 0,01 |
| 4 | 13 | 7.7.15, 13.00 | 10,3 | 6,61 | 8,06 | 300 | 15 | 11,6 | 5,83 | 0,26 |
| | 14 | 7.7.15, 13.00 | 10,3 | 6,61 | 8,06 | 550 | 0 | 5,96 | 4,35 | 0,01 |
| | 15 | 7.7.15, 13.00 | 10,3 | 6,61 | 8,06 | 425 | 5 | 6,01 | 5,45 | 0,02 |
| | 16 | 7.7.15, 13.00 | 10,3 | 6,61 | 8,06 | 175 | 5 | 3,26 | 6,17 | 1,77 |
| 5 | 17 | 8.7.15, 09.20 | 9,98 | 7,05 | 11,3 | 175 | 5 | 2,41 | 6,73 | 5,29 |
| | 18 | 8.7.15, 09.20 | 9,98 | 7,05 | 11,3 | 300 | 10 | 6,44 | 6,56 | 2,58 |
| | 19 | 8.7.15, 09.20 | 9,98 | 7,05 | 11,3 | 175 | 0 | 2,60 | 6,67 | 4,74 |
| | 20 | 8.7.15, 09.20 | 9,98 | 7,05 | 11,3 | 550 | 5 | 3,56 | 6,13 | 0,05 |

2 (2)

| Sarja | Koodi | Päivämäärä ja kellonaika | Sameus, alku (FTU) | pH, alku | Liukoinen fosfori, alku (mg/l) | PIX (mg/l) | Polymeeri (mg/l) | Sameus, loppu (FTU) | pH, loppu | Liukoinen fosfori, loppu (mg/l) |
|-------|-------|--------------------------|--------------------|----------|--------------------------------|------------|------------------|---------------------|-----------|---------------------------------|
| 6 | 21 | 8.7.15, 13.30 | 7,30 | 6,95 | 13,9 | 550 | 15 | 8,82 | 6,07 | 0,35 |
| | 22 | 8.7.15, 13.30 | 7,30 | 6,95 | 13,9 | 425 | 10 | 8,12 | 6,25 | 1,13 |
| | 23 | 8.7.15, 13.30 | 7,30 | 6,95 | 13,9 | 425 | 15 | 7,19 | 6,28 | 1,39 |
| | 24 | 8.7.15, 13.30 | 7,30 | 6,95 | 13,9 | 425 | 5 | 3,26 | 6,27 | 1,52 |
| 7 | 25 | 9.7.15, 09.15 | 6,28 | 6,58 | 26,8 | 550 | 10 | 3,80 | 4,78 | 6,10 |
| | 26 | 9.7.15, 09.15 | 6,28 | 6,58 | 26,8 | 425 | 0 | 8,91 | 5,57 | 9,68 |
| | 27 | 9.7.15, 09.15 | 6,28 | 6,58 | 26,8 | 300 | 0 | 2,66 | 5,92 | 13,2 |
| | 28 | 9.7.15, 09.15 | 6,28 | 6,58 | 26,8 | 300 | 15 | 7,54 | 5,87 | 11,9 |
| 8 | 29 | 9.7.15, 13.35 | 12,6 | 6,77 | 28,7 | 300 | 5 | 3,69 | 6,27 | 16,8 |
| | 30 | 9.7.15, 13.35 | 12,6 | 6,77 | 28,7 | 550 | 0 | 4,31 | 5,81 | 7,19 |
| | 31 | 9.7.15, 13.35 | 12,6 | 6,77 | 28,7 | 175 | 10 | 5,05 | 6,46 | 19,4 |
| | 32 | 9.7.15, 13.35 | 12,6 | 6,77 | 28,7 | 175 | 15 | 6,17 | 6,46 | 19,4 |

Laboratoriokokeiden kvalitatiiviset tulokset

Flokkien kuvailussa kirjain x kuvaa tilannetta, jossa flokkien rakenteessa ei tapahtunut muutosta edelliseen tarkkailuhetkeen verrattuna.

| Sarja | Koodi | Päivämäärä ja kellonaika | PIX (mg/l) | Polymeeri (mg/l) | Flokit 5 min | Flokit 10 min | Flokit 15 min | Flokit lopussa | leijuvien partikkeleiden määrä (0-10) | huomioita |
|-------|-------|--------------------------|------------|------------------|---|---|--|---|---------------------------------------|-----------|
| 1 | 1 | 6.7.15, 10:00 | 175 | 15 | pieni köntti, pari heikkoa flokkia, hitusia ja hiutaleita | keskikokoinen köntti, loput hiutaleina lavassa, hitusia | x | x | 1 | |
| | 2 | 6.7.15, 10:00 | 425 | 15 | isohko köntti, pari flokkia, hiutaleita ja hitusia | vain iso köntti ja hitusia | x | x | 3 | |
| | 3 | 6.7.15, 10:00 | 175 | 10 | heikko pieni köntti, pari flokkia, hiutaleita ja hitusia | ei könttiä, pari flokkia, loput hiutaleina lavassa | ei könttiä, yksi iso flokki, loput hiutaleina lavassa, hitusia | ei könttiä, kaksi isoa flokkia, loput hiutaleina lavassa, hitusia | 7 | |
| | 4 | 6.7.15, 10:00 | 550 | 15 | vain köntti ja hitusia | vain iso köntti ja hitusia | x | x | 8 | |

2 (5)

| Sarja | Koodi | Päivämäärä ja kellonaika | PIX (mg/l) | Polymeeri (mg/l) | Flokitt 5 min | Flokitt 10 min | Flokitt 15 min | Flokitt lopussa | leijuvien partikkeleiden määrä (0-10) | huomioita |
|-------|-------|--------------------------|------------|------------------|---|---|---|-----------------|---------------------------------------|--------------------|
| 2 | 5 | 6.7.15, 14:00 | 550 | 10 | köntin alku, vahvoja flokkeja | pelkkä köntti, pari hiutaletta | pelkkä köntti | x | 0 | |
| | 6 | 6.7.15, 14:00 | 300 | 10 | viisi vahvaa flokkia, muutama hiutale | pelkkä hie-man irtonainen köntti | pelkkä köntti | x | 0 | |
| | 7 | 6.7.15, 14:00 | 550 | 5 | köntin alku, muutama flokki | iso köntti ja kaksi isoa flokkia | iso köntti sekä yksi iso ja keskikokoinen flokki, paljon hiutaleita | x | 9 | yksi flokki hajosi |
| | 8 | 6.7.15, 14:00 | 300 | 5 | muutamia flokkeja, vähän könttiä | hyvin irtonainen köntti, yksi flokki | köntti ja vähän hiutaleita lavassa | x | 6 | |
| 3 | 9 | 7.7.15, 09:15 | 300 | 0 | vain pieniä hiutaleita | x | x | x | 9 | |
| | 10 | 7.7.15, 09:15 | 425 | 0 | vain pieniä hiutaleita | x | x | x | 9 | |
| | 11 | 7.7.15, 09:15 | 175 | 0 | vain pieniä hiutaleita | x | x | x | 9 | |
| | 12 | 7.7.15, 09:15 | 425 | 10 | muutama iso flokki, vähän hitusia ja hiutaleita | vain köntti sekä hiukan hitusia ja hiutaleita | x, hieman vähemmän hitusia ja hiutaleita | x | 1 | |

3 (5)

| Sarja | Koodi | Päivämäärä ja kellonaika | PIX (mg/l) | Polymeeri (mg/l) | Flokitt 5 min | Flokitt 10 min | Flokitt 15 min | Flokitt lopussa | leijuvien partikkeleiden määrä (0-10) | huomioita |
|-------|-------|--------------------------|------------|------------------|---------------------------------------|---|---------------------------------|-------------------------------|---------------------------------------|--------------------|
| 4 | 13 | 7.7.15, 13:00 | 300 | 15 | köntin alku, muutama keskikoon flokki | kolme isoa flokkia, hiutaleita lavassa | x | heikohko köntti | 0 | |
| | 14 | 7.7.15, 13:00 | 550 | 0 | pelkkiä hiutaleita | x | x | x | 9 | |
| | 15 | 7.7.15, 13:00 | 425 | 5 | paljon keskikokoisia flokkeja | x, vahvan näköisiä | x, paljon hitusia | x | 7 | yksi flokki hajosi |
| | 16 | 7.7.15, 13:00 | 175 | 5 | paljon pieniä flokkeja | x, heikohkoja, paljon hitusia | x, vähemmän hitusia | x | 5 | yksi flokki hajosi |
| 5 | 17 | 8.7.15, 09:20 | 175 | 5 | paljon pieniä flokkeja, heikohkoja | x | hieman kasvaneet ja vähentyneet | x | 3 | |
| | 18 | 8.7.15, 09:20 | 300 | 10 | melko paljon pieniä flokkeja | flokitt hieman kasvaneet ja vähentyneet | hieman kasvaneet ja vähentyneet | noin 15 keskikokoista flokkia | 2 | |
| | 19 | 8.7.15, 09:20 | 175 | 0 | pieniä hiutaleita | x | x | x | 10 | |
| | 20 | 8.7.15, 09:20 | 550 | 5 | paljon pieniä flokkeja | x | hieman kasvaneet ja vähentyneet | x | 3 | |

4 (5)

| Sarja | Koodi | Päivämäärä ja kellonaika | PIX (mg/l) | Polymeeri (mg/l) | Flokit 5 min | Flokit 10 min | Flokit 15 min | Flokit lopussa | leijuvien partikkeleiden määrä (0-10) | huomioita |
|-------|-------|--------------------------|------------|------------------|--|--|--|---------------------------------|---------------------------------------|-----------|
| 6 | 21 | 8.7.15, 13:30 | 550 | 15 | köntin alku, keskikokoisia flokkeja | reilu kymmenkunta vahvaa flokkia, muutama pienempi | 4-6 isoa, kymmenkunta keskikokoista | x | 1 | |
| | 22 | 8.7.15, 13:30 | 425 | 10 | paljon pieniä flokkeja | vähemmän ja isompia | vähemmän ja isompia, ei enää paljon, mutta runsaasti | x | 1 | |
| | 23 | 8.7.15, 13:30 | 425 | 15 | monia pieniä ja monia keskikokoisia flokkeja | vähemmän ja isompia | ~20 keskikokoista flokkia | x | 0 | |
| | 24 | 8.7.15, 13:30 | 425 | 5 | paljon pieniä flokkeja | x | vähemmän ja isompia, silti paljon | x | 3 | |
| 7 | 25 | 9.7.15, 09:15 | 550 | 10 | paljon pieniä flokkeja | kasvaneet ja vähentyneet | hieman kasvaneet ja vähentyneet | x | 1 | |
| | 26 | 9.7.15, 09:15 | 425 | 0 | pelkkiä hitusia | x | x | x | 9 | |
| | 27 | 9.7.15, 09:15 | 300 | 0 | pelkkiä hitusia | x | x | x | 9 | |
| | 28 | 9.7.15, 09:15 | 300 | 15 | paljon pieniä flokkeja | hieman kasvaneet ja vähentyneet | x | hieman kasvaneet ja vähentyneet | 1 | |

5 (5)

| Sarja | Koodi | Päivämäärä ja kellonaika | PIX (mg/l) | Polymeeri (mg/l) | Flokit 5 min | Flokit 10 min | Flokit 15 min | Flokit lopussa | leijuvien partikkeleiden määrä (0-10) | huomioita |
|-------|-------|--------------------------|------------|------------------|-----------------------------|--------------------------|--------------------------|--|---------------------------------------|-----------|
| 8 | 29 | 9.7.15, 13:35 | 300 | 5 | tosi paljon pieniä flokkeja | x | x | x | 7 | |
| | 30 | 9.7.15, 13:35 | 550 | 0 | pelkkiä hitusia | x | x | x | 10 | |
| | 31 | 9.7.15, 13:35 | 175 | 10 | paljon pieniä flokkeja | kasvaneet ja vähentyneet | x | runsaasti pieniä flokkeja | 2 | |
| | 32 | 9.7.15, 13:35 | 175 | 15 | paljon pieniä flokkeja | kasvaneet ja vähentyneet | kasvaneet ja vähentyneet | ~30 pientä, muutama keskikokoinen flokki | 2 | |

Esimerkki t-testin Excel-tulosteesta

Flokkulantin syöttötasoryhmien 0 ja 5 mg/l sekä 10 ja 15 mg/l välinen ero sameudessa.

t-Test: Two-Sample Assuming Unequal Variances

| | <i>Variable 1</i> | <i>Variable 2</i> |
|------------------------------|-------------------|-------------------|
| Mean | 4,558667 | 7,338571 |
| Variance | 3,614255 | 4,378321 |
| Observations | 15 | 14 |
| Hypothesized Mean Difference | 0 | |
| df | 26 | |
| t Stat | -3,73592 | |
| P(T<=t) one-tail | 0,000464 | |
| t Critical one-tail | 1,705618 | |
| P(T<=t) two-tail | 0,000927 | |
| t Critical two-tail | 2,055529 | |

Muuttujien keskiarvot luetaan riviltä Mean, varianssit riviltä Variance ja kaksisuuntaisen testin tapauksessa keskiarvojen eron merkitsevyyttä kuvaava p-luku riviltä P(T<=t) two-tail.

Esimerkki regressioanalyysin Excel-tulosteesta

Liukoisen fosforin reduktiota kuvaava laboratoriokeisiin perustuva malli.

SUMMARY OUTPUT

Regression Statistics

| | |
|-------------------|----------|
| Multiple R | 0,984954 |
| R Square | 0,970133 |
| Adjusted R Square | 0,966815 |
| Standard Error | 0,037464 |
| Observations | 21 |

ANOVA

| | <i>df</i> | <i>SS</i> | <i>MS</i> | <i>F</i> | <i>Significance F</i> |
|------------|-----------|-----------|-------------|----------|-----------------------|
| Regression | 2 | 0,820638 | 0,410319202 | 292,3401 | 1,8909E-14 |
| Residual | 18 | 0,025264 | 0,001403568 | | |
| Total | 20 | 0,845903 | | | |

| | <i>Coefficients</i> | <i>Standard Error</i> | <i>t Stat</i> | <i>P-value</i> | <i>Lower 95%</i> | <i>Upper 95%</i> | <i>Lower 95,0%</i> | <i>Upper 95,0%</i> |
|-----------|---------------------|-----------------------|---------------|----------------|------------------|------------------|--------------------|--------------------|
| Intercept | 0,097101 | 0,039854 | 2,436384985 | 0,025449 | 0,01336967 | 0,180831549 | 0,013369667 | 0,180831549 |
| PIX:P | 0,040264 | 0,003884 | 10,3667426 | 5,12E-09 | 0,03210375 | 0,048423354 | 0,032103747 | 0,048423354 |
| PIX:P^2 | -0,00046 | 8,42E-05 | -5,435893696 | 3,65E-05 | -0,00063448 | -0,000280751 | -0,000634479 | -0,000280751 |

RESIDUAL OUTPUT

| <i>Observation</i> | <i>Predicted Liukoisen fosforin reduk- tio</i> | <i>Residuals</i> |
|--------------------|--|------------------|
| 1 | 0,325525 | 0,000318 |
| 2 | 0,325525 | 0,000318 |
| 3 | 0,467865 | -0,05213 |
| 4 | 0,490794 | 0,01523 |
| 5 | 0,611244 | -0,07981 |
| 6 | 0,490794 | 0,063423 |
| 7 | 0,611244 | -0,03124 |
| 8 | 0,62092 | 0,017635 |
| 9 | 0,700496 | 0,048942 |
| 10 | 0,751806 | 0,014067 |
| 11 | 0,843866 | -0,07244 |
| 12 | 0,731096 | 0,041193 |
| 13 | 0,755333 | 0,024667 |
| 14 | 0,797981 | -0,00503 |
| 15 | 0,797981 | -0,00062 |
| 16 | 0,901156 | -0,01046 |
| 17 | 0,901156 | -0,00116 |
| 18 | 0,901156 | 0,017448 |
| 19 | 0,959763 | 0,002539 |
| 20 | 0,961638 | 0,006362 |
| 21 | 0,974128 | 0,000756 |
| 21 | 0,972131 | 0,002753 |
| 23 | 0,861798 | 0,038202 |
| 24 | 0,861798 | 0,0289 |
| 25 | 0,721527 | 0,050762 |
| 26 | 0,616718 | 0,021836 |
| 27 | 0,511909 | -0,00588 |
| 28 | 0,511909 | 0,042308 |
| 29 | 0,475147 | -0,05942 |
| 30 | 0,684765 | 0,064673 |
| 31 | 0,370337 | -0,04449 |
| 32 | 0,370337 | -0,04449 |

Mallin selitysaste luetaan Regression statistics -taulukon riviltä R Square ja F-testisuureen merkitsevyys ANOVA-taulukon Regression-rivin sarakkeesta Significance F.

Muuttujien kertoimet ja käyrän leikkauspiste (Intercept) luetaan kolmannen taulukon sarakkeesta Coefficients. Muuttujien ja leikkauspisteen p-luvut luetaan sarakkeesta P-value.