



VAASAN AMMATTIKORKEAKOULU
VASA YRKESHÖGSKOLA
UNIVERSITY OF APPLIED SCIENCES

Jari-Jussi Syrjä

POHJAVESILAITOKSEN FLOTAATION,
MANGAANINPOISTON JA NITRIFI-
KAATION TEHOSTAMINEN

Tekniikka ja liikenne
2014

ALKUSANAT

Tämä opinnäytetyö on tehty Lappavesi Oy:lle. Haluan kiittää Lappavesi Oy:n ja Lapuan Jätevesi Oy:n henkilökuntaa kaikesta saamastani tuesta. Erityisen kiitoksen ansaitsee toimitusjohtaja Olli Keski-Saari. Työsuhteessa tehty opinnäytetyö kasvatti itsenäiseen ja vastuulliseen toimintaan sekä samalla piti perheeni kiinni leivän syrjässä.

Kiitän Vaasan ympäristötekniikan yliopettajaa, Pekka Sténiä opinnäytetyöni asiantuntevasta ja kannustavasta ohjauksesta.

Haluan kiittää läheisiäni kaikesta siitä tuesta, jonka olette minulle antaneet ja mahdollistaneet opintojeni loppuun saattamisen.

Emilia, Jaakko ja Arttu – te olette olleet henkisiä valmentajiani aina syntymästänne saakka. Rakas vaimoni on kantanut minut läpi vaikeiden aikojen. Kiitos Essi!

Seinäjoella 19.3.2014

Jari-Jussi Syrjä

TIIVISTELMÄ

Tekijä	Jari-Jussi Syrjä
Opinnäytetyön nimi	Pohjavesilaitoksen flotaation, mangaaninpoiston ja nitrifikaation tehostaminen
Vuosi	2014
Kieli	suomi
Sivumäärä	51 + 1 liite
Ohjaaja	Pekka Stén

Tämä opinnäytetyö tehtiin Lappavesi Oy:n toimeksiantona pohjavesilaitoksen vedenkäsittelyprosessin tehostamiseksi. Kauhavan kaupungilta vuokrattu vanha vedenottamo, Nahkala, saneerattiin varalaitokseksi, ja työt valmistuivat vuonna 2013. Modernin vesilaitoksen tehtävänä on varmistaa Kauhavan keskusta-alueen talousvedensaanti poikkeustilanteissa.

Opinnäytteeseen sisältyy kolme kehityskohdetta. Ensimmäisessä osassa keskitytään flotaatioselkeytykseen ja sen optimointiin. Työn toisessa vaiheessa perehdytään mangaaninpoistoon ja pyritään löytämään laitokselle soveltuvin poistomenetelmä. Kolmas päämäärä on biologisen typenpoiston eli nitrifikaation tehostaminen.

Nahkalan pohjavesi sisältää runsaasti rautaa, mangaania ja ammoniumtyyppiä. Rauta saatiin poistumaan raakavedestä polymeerillä tehostetun flotaation avulla. Mangaani pidättyi suodattimille kemiallisen hapettimen, kaliumpermanganaatin, avulla. Ammoniumtyypen poistamiseksi valittu nitrifikaatio ei käynnistynyt riittävästä alkaliteetista ja happipitoisuudesta huolimatta. Nitrifikaatiota yritettiin tehostaa nitrifioivan laitoksen huuhtelueffluentilla ja lisäämällä veteen mikrobeille käyttökelpoista fosforia. Fosforilla saattoi olla suotuisa vaikutus, mutta varmuutta tähän ei koejakson aikana saatu.

ABSTRACT

Author	Jari-Jussi Syrjä
Title	Improving the Performance of Flotation, Manganese Removal and Nitrification at Groundwater Treatment Plant
Year	2014
Language	Finnish
Pages	51 + 1 Appendix
Name of Supervisor	Pekka Stén

This thesis was made as a commission for Lappavesi Oy to improve the performance of groundwater treatment process. The former water plant Nahkala, rented from the city of Kauhava, was renovated for reserve capacity purposes and was completed in 2013. As a modern auxiliary waterworks, its task is to ensure the supply of drinking water in exceptional circumstances in the center area of Kauhava.

The thesis includes three development stages. The first stage focuses on clarification by flotation and its optimization. The second stage focuses on manganese removal and aims to find the most appropriate removing method for the plant. The third aim is to improve the biological nitrogen removal, in other words nitrification.

The groundwater of Nahkala contains a lot of iron, manganese and ammonium nitrogen. Various methods to remove these from the drinking water were studied during the thesis. Iron was removed from the raw water by flotation using an organic polymer as a coagulant aid. Manganese was removed and filtered by using a chemical oxidant, potassium permanganate. The removal of ammonium by nitrification did not start despite of high enough alkalinity and dissolved oxygen concentration. There was an attempt to improve the nitrification by using an effluent from nitrifying plant and increasing the concentration of microbially available phosphorus in the water. The added phosphorus may have had a beneficial effect, but this was not confirmed during the experimental period.

SISÄLLYS

TIIVISTELMÄ

ABSTRACT

LYHENNE- JA TERMILUETTELO

1	JOHDANTO	6
2	POHJAVEDEN KÄSITTELYÄ VAATIVIA OMINAISUUKSIA	7
	2.1 Rauta	7
	2.2 Mangaani.....	8
	2.3 Ammonium	11
3	VEDENKÄSITTELYMENETELMIÄ	14
	3.1 Flotaatio	14
	3.2 Mangaaninpoisto hapettamalla ja suodattamalla	16
	3.3 Nitrifikaatio.....	19
4	NAHKALAN VESILAITOS	23
	4.1 Nahkalan pohjavesialue	23
	4.2 Kauhavan Nahkalan vanha vedenottamo ja vesilaitos.....	24
	4.3 Saneeratun laitoksen yleiskuvaus	27
	4.4 Prosessin yleiskuvaus vuonna 2013.....	27
5	KOEAJOJEN VAIHEET JA TULOKSET	30
	5.1 Lähtötilanne	30
	5.2 Flotaation tehostaminen	33
	5.3 Mangaaninpoiston tehostaminen	38
	5.4 Biologisen typenpoiston tehostaminen	42
6	TULOSTEN TARKASTELUA	46
7	YHTEENVETO	48
	LÄHTEET.....	49
	LIITTEET	

LYHENNE- JA TERMILUETTELO

alkaliteetti	Veden puskurikyky, eli kyky vastustaa pH:n muutosta lisättäessä happoa
anioninen	negatiivisesti varautunut
autotrofi	omavarainen (mikrobi, jonka hiilenlähde on hiilidioksidi)
COD _{Mn}	kemiallinen hapenkulutus määritettynä permanganaattimenetelmällä
effluentti	poiste
flokkaus	hiutaloittaminen, hiutaloituminen
flokki	erillisten kiintoainehiukkasten muodostama löysä ryhmittymä
flokkulaatio	flokin muodostuminen
hapetus-pelkistyspotentiaali	aineen luontainen kyky vastaanottaa tai luovuttaa elektroneja
inhibitio	estyminen (mikrobiologia), hidastuminen (kemiallinen)
koagulaatio	kaikki ne prosessit, jotka mahdollistavat pienten partikkelien yhteenliittymisen hiukkasiksi
MAP	mikrobeille käyttökelpoinen fosfori
normaalilämpötila	lämpötila on 0 °C = 273,15 K
normaalipaine	paine on 1 bar = 100 kPa
redox-potentiaali	hapetus-pelkistyspotentiaali
strippaus	irrottaminen, erottaminen
VNa 461/2000	Sosiaali- ja terveysministeriön asetus talousveden laatuvaatimuksista ja valvontatutkimuksista

1 JOHDANTO

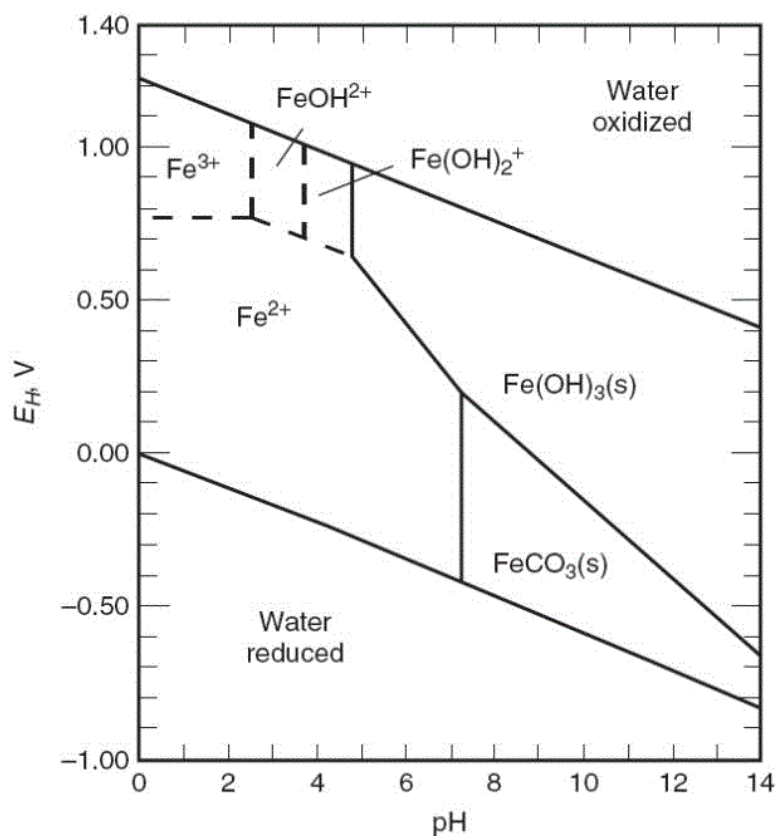
Tutkimus toteutettiin Lappavesi Oy:n toimeksiantona Kauhavan varavesilaitoksella. Lappavesi Oy on neljän kunnan (Lapua, Kauhava, Kuortane ja Seinäjoki) omistama vedenhankintayhtiö. Lappavesi Oy myy kaiken valmistamansa 100 %:n pohjaveden kunnallisille vesiyhtiöille ja paikallisille vesiosuuskunnille. Kauhavan Nahkalan vesilaitoksen tarkoituksena on tuottaa kaupungin poikkeustilanteessa tarvitsema talousvesi. Tutkimuksen tavoitteena oli saada varavesilaitokselta lähtevän veden laatu täyttämään talousvesiasetuksen vaatimukset ja käyttökelpoisuuden perustuvat laatusuositukset. Laitoksen raudanpoisto vaati tehokkaan flotaation, ja raakaveden mangaanin poistamiseksi tutkittiin varalaitokselle käyttökelpointa menetelmää. Laatusuositusten mukaisen ammoniumpitoisuuden saavuttamiseksi tehostettiin ammoniumin biologista hapettumista nitraatiksi.

Pohjaveden osuus vesilaitosten tuottamasta vedestä on 61 %, mistä osa on teko-pohjavettä. Suomessa on arviolta 3800 vedenhankintaa varten tärkeää tai vedenhankintaan soveltuvaa pohjavesialuetta. Näistä 1095 sijaitsee läntisellä vesienhoitoalueella. Pohjaveden käyttö on kasvussa. Pohjavesi on suojassa maakerrosten alla, joten se on laadultaan parempaa kuin pintavesi. Pohjavesi mielletään usein paremman makuiseksi ja hajuiseksi. Länsi-Suomen pohjavesivarat esiintyvät pääosin jääkauden sulamisvaiheessa syntyneissä hiekka- ja soraumuodostumissa. Alueen pohjavedet ovat pääosin hyvälaatuisia. Ongelmia aiheutuu veden happamudesta ja kallioperästä liuenneista maametalleista, raudasta ja mangaanista. Pohjavedessä on havaittu lisäksi paikoin luontaisesti korkeita ammonium-, fluoridi-, humus-, kloridi- ja sulfaattipitoisuuksia. Veden saatavuuden turvaamiseksi on otettava käyttöön heikompilaatuisia pohjavesivaroja. Tämä edellyttää tehokkaampaa vedenkäsittelyä ja jo olemassa olevien prosessien tehostamista.

2 POHJAVEDEN KÄSITTELYÄ VAATIVIA OMINAISUUKSIA

2.1 Rauta

Rauta on yleisin ja käytetyin raskasmetalli. Suuri rautapitoisuus on yleinen ongelma suomalaisessa pohjavedessä. Rauta esiintyy pohjavedessä kahdella eri hapetusluvulla. Kahdenarvoinen ferrorauta, Fe^{2+} , on yleensä liukoisessa muodossa ja kolmenarvoinen ferrirauta, Fe^{3+} , on yleensä saostuneena. Hapetus-pelkistysolosuhteet ja pH määräävät raudan olomuodon (Kuvio 1) /24, 25–26/.

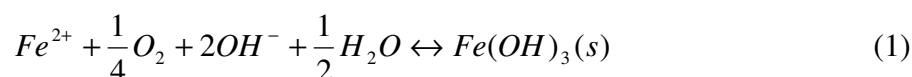


Kuvio 1. Raudan hapetusasteet ja niitä vastaavat yhdisteet eri hapetus-pelkistyspotentiaali- ja pH-arvoilla /2, 1549/.

Hapetus-pelkistyspotentiaalin tai pH:n noustessa liukoinen rauta (Fe^{2+} , FeOH^+) voi saostua rauta(II)- tai rauta(III)hydroksidina ($\text{Fe}(\text{OH})_2$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$). Raudan esiintymismuotoon pohjavedessä vaikuttavat erityisesti myös veden liukoiset bikarbonaatti- ja sulfaattiyhdisteet. Rauta voi olla pohjavedessä myös luonnonvesien orgaaniseen ainekseen, humukseen, sitoutuneena, jolloin sen poistaminen vedestä hankaloituu /31; 39/.

Raudan ei ole todettu olevan ihmiselle vaarallinen. Raudasta aiheutuvat haitat ovat teknisiä ja esteettisiä. Rauta saostuu pienilläkin pitoisuuksilla muodostaen ruostekerrostumia saniteetti- ja talouskalusteisiin sekä värjäten pestäviä tekstiilejä. Vesi-johtoverkostoon saattaa syntyä mikrobikasvustoa, joka sitoo itseensä vedessä olevaa rautaa synnyttäen saostumia. Talousvedessä oleva liukoinen rauta maistuu epämiellyttävän ruosteiselta pitoisuudesta 0,3 mg/l ylöspäin. Talousvesiasetuksen mukainen enimmäispitoisuus raudalle on 0,2 mg/l /6; 37/.

Raudan poistamiseksi käsiteltävästä vedestä käytetään yleisesti kolmea eri menetelmää. Yleisin menetelmä on pelkistyneen raudan hapettaminen kolmenarvoiseksi, jolloin se saostuu ja on usein suodatettavissa. Kaavassa 1 on esitetty raudan hapetusreaktio hapella /4, 355–363/:

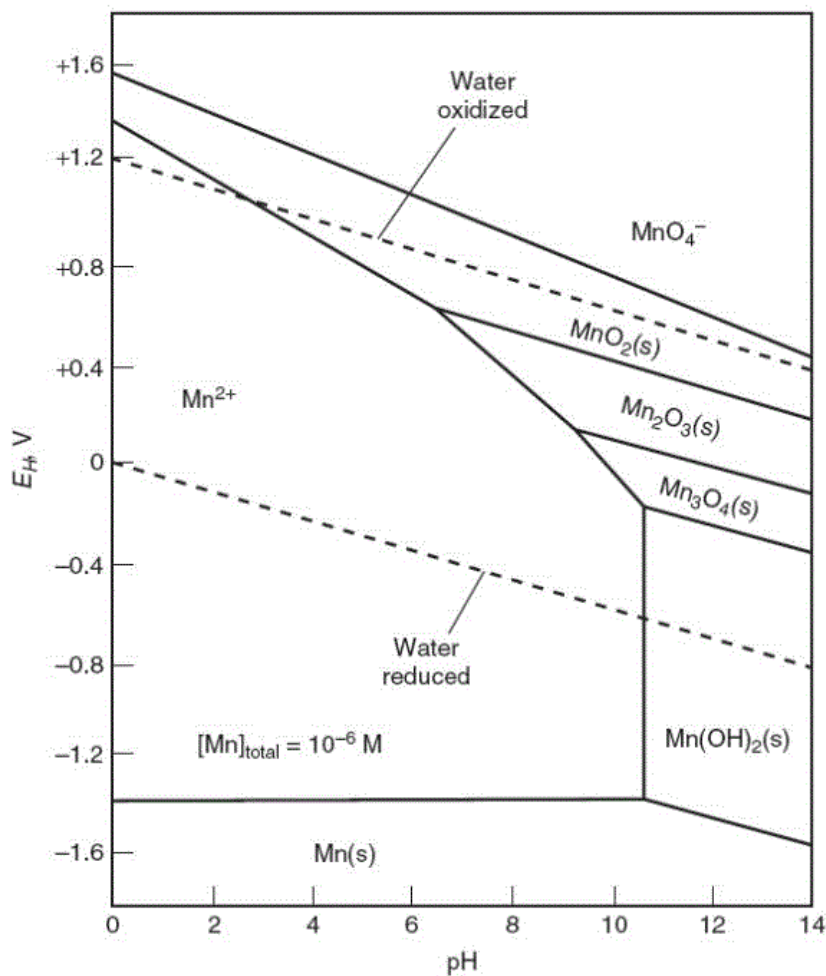


Myös ioninvaihto sekä raudan stabilointi polyfosfaattien ja silikaattien avulla ovat yleisesti käytössä olevia raudanpoistomenetelmiä /4, 363–369/.

2.2 Mangaani

Raudan ohella siirtymämetalleihin lukeutuva mangaani on kolmanneksi yleisin raskasmetalli. Luonnosta mangaania löytyy pääosin oksideina, kuten MnO_2 , Mn_2O_3 ja Mn_3O_4 . Mangaanilla on kahdeksan mahdollista hapetustilaa: 0, I, III, IV, V, VI ja VII. Luonnonvesissä niukkaliukoinen mangaani esiintyy kahden-, kolmen- tai neljänarvoisena. Mangaani muodostaa hapetusluvulla VII vesiliukoisena purppuranpunaisen permanganaatti-ionin (MnO_4^-), joka tunnetaan voimak-

kaana hapettimena. Niukkahappisessa pohjavedessä mangaanin liukoisuus kasvaa, ja kahdenarvoinen mangaani, Mn^{2+} , on liuenneessa muodossa. Mangaania esiintyy pohjavedessä yleisesti raudan kanssa samoilla alueilla. Vyöhykkeissä, joissa pohjaveden pinta vaihtelee, pelkistynyttä mangaania on erityisesti. Vallitseva hapetus-pelkistyspotentiaali ja pH määräävät mangaanin hapetusasteen myös pohjavedessä (Kuvio 2) /4, 369; 6; 39/.

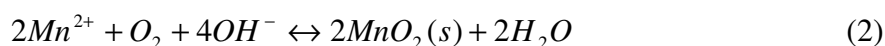


Kuvio 2. Mangaanin hapetusasteet ja niitä vastaavat olomuodot eri hapetus-pelkistyspotentiaalin ja pH:n arvoilla /2, 1555/.

Liukoinen kahdenarvoinen mangaani reagoi hitaasti ilman hapen kanssa hapettuen neljänarvoiseksi mangaanidioksidiksi. Mangaanin esiintymismuotoon pohjavedessä vaikuttavat läsnä olevat liukoiset anionit, erityisesti bikarbonaatti ja sulfaatti. Mangaanin kloridit, nitraatit ja sulfaatit ovat vesiliukoisia, ja hydroksidit, karbonaatit sekä erityisesti oksidit ovat niukkaliukoisia /2; 6, 225/.

Mangaanin haittavaikutukset ovat pääosin samankaltaiset kuin raudan. Suuri mangaanipitoisuus aiheuttaa vedessä epämiellyttävää hajua ja makua. Mangaani saattaa raudan tavoin värjätä pestäviä tekstiilejä, lisätä veden sameutta ja tukkia saniteetti- ja talouskalusteita. Verkostossa mangaani saostuu mustana oksidina ja toimii lisäksi substraattina lisäten bakteerikasvua. Mangaanin on aikaisemmin todettu aiheuttavan terveyshaittoja vasta yli 0,5 mg/l pitoisuudella. Terveystieteiden tutkimuskeskuksen (THL) tutkimusprofessori Komulainen on julkaissut vuonna 2013 mangaanin terveyshaittoista tiedotteen *Mangaani on terveysriski juomavedessä* /10/. Tiedotteessa todetaan mangaanin olevan neurotoksinen metalli, mutta samalla se on välttämätön hivenaine. Komulainen toteaa mangaanin vaikutuksen olevan erityisesti lapsiin samankaltainen kuin lyijyn. Artikkelissa todetaan yli 100 µg/l mangaanipitoisuuksilla olevan vaikutusta lasten kognitiiviseen ja motoriseen kehitykseen. Talousvesiasetuksen (VNa 461/2000) laatusuosituksen mukainen raja-arvo mangaanille on 50 µg/l. Nykyinen talousvesinormitus perustuu enemmän mangaanin aiheuttamiin esteettisiin haittoihin kuin myrkyllisyyteen. Talousvedellä ei ole terveysperusteista raja-arvoa mangaanille Suomessa eikä EU-tasolla /6; 10; 37/.

Liukoista mangaania poistetaan raakavedestä lähinnä hapetukseen ja suodattamiseen sekä ioninvaihtoon perustuvien menetelmien avulla. Mangaanin hapettaminen kiinteäksi neljänarvoiseksi mangaanidioksidiksi (MnO₂) ilman hapen avulla on haastavaa. Kaavassa 2 on kuvattu mangaanin hapettaminen hapen avulla /4, 374/.



Mangaanin kemiallinen hapettaminen vaatii pH:n nostamisen yli 9 tai voimakkaan hapettimen, kuten permanganaatin tai kloorin käyttämistä. Mangaanin hapetus-

reaktiossa muodostuva mangaanidioksidi katalysoi hapettumista ja laskee tarvittavaa pH-arvoa. Suodattimella tapahtuva bio- eli bakteeritoiminta katalysoi ja mahdollistaa mangaanin hapettumisen puhdasta kemiallista hapetusta alemmalla hapetus-pelkistyspotentiaalilla ja pH:n arvolla. Hapetukselle suotuisan bakteeritoiminnan yhteydessä puhutaan biologisesta hapetuksesta. Biologisen hapetuksen mekanismeja ei vielä pystytä täysin selittämään, ja sille on esitetty useita eri teorioita. Kemiallisen ja biologisen hapetuksen välinen ero on häilyvä. Useimmin puhutaan biologisesti katalysoidusta hapetuksesta /7; 31, 404–405; 35/.

2.3 Ammonium

Ammoniakki, NH_3 , on tyypin yhdiste, joka normaalilämpötilassa ja paineessa on kaasumaisessa olomuodossa. Ammoniakki on hyvin vesiliukoinen ja sen vesiliuos on vahvasti emäksinen. Ammonium, NH_4^+ , on ammoniakkia vastaava heikko happo. Lähes kaikki ammoniumyhdisteet ovat erittäin vesiliukoisia. Ammoniumia syntyy typpipitoisten orgaanisten yhdisteiden hajoamistuotteena ja viittaa veden likaantumiseen. Ammoniumtyypin runsas pitoisuus viittaa ihmisen toimintaan ja on osoitus veden saastumisesta /6, 220; 39/.

Hapettomissa olosuhteissa ammonium on maaperässä ja pohjavedessä suhteellisen pysyvä yhdiste. Pohjaveden kohonneen ammoniumpitoisuuden syinä yleensä ovat maatalouden lannoitteet, karja- ja turkistalous sekä teollisuuden ja asutuksen jätevedet. Ammoniumtyyppi esiintyy myös luontaisesti tietyillä pohjavesialueilla. Länsi-Suomen rannikon pohjavesialueiden kohonneiden ammoniumpitoisuuksien yhtenä syynä pidetään Itämeren nuorimman vaiheen, Litorinanmeren, aikaisia pohjasedimenttejä. Hapellisissa olosuhteissa ammoniumtyyppi hapettuu nitrifikaatiobakteerien toimesta ensin nitriitiksi, NO_2^- , ja edelleen nitraatiksi, NO_3^- /1; 6, 220/.

Ammonium aiheuttaa suurina pitoisuuksina veteen pistävää hajua ja makua. Vedestä saatavia ammoniumsuoloja ei pidetä ihmiselle myrkyllisenä, koska niitä saadaan ravinnosta huomattavasti enemmän. Ammonium saattaa hapettua verkostossa edelleen nitriitiksi, jolla sen sijaan on haitallisia terveysvaikutuksia etenkin

pienille lapsille. Nitriitin on osoitettu aiheuttavan imeväisikäisille lapsille häiriötä veren punasolujen happiaineenvaihduntaan. Lisäksi nitriitillä epäillään olevan osuutta mahalaukun ja virtsarakon syövän synnyssä. Suurempien ammoniumpitoisuuksien on osoitettu olevan myrkyllisiä vesiorganismeille ja kaloille. Talousvesiasetuksen laatusuosituksen enimmäispitoisuus ammoniumille on 0,5 mg/l. Ammoniumin hapetusreaktioissa syntyville nitriitille on laatuvaatimusten enimmäispitoisuus 0,5 mg/l ja nitraatille 50 mg/l /6, 220; 17; 37/.

Vesihuollossa ammonium lisää desinfiointiaineena käytetyn kloorin kulutusta. Ammonium reagoi kloorin kanssa muodostaen kloorin amiineja eli kloramiineja, joita käytetään myös desinfiointiaineina. Kloramiinit ovat klooria pysyvämpiä yhdisteitä, mutta niiden desinfiointiteho on selkeästi klooria heikompi. Kloorin reaktiot ammoniakkin kanssa on esitetty yhtälöissä 3–5 /6; 12; 36, 34–35/.



Ammoniumia poistetaan raakavedestä biologisin, kemiallisin ja fysikaalisin menetelmin. Biologinen ammoniumtyypen hapetus eli nitrifikaatio on näistä kustannustehokkain keino. Nitrifikaatio esitetään myöhemmin kappaleessa 3. /14, 179–187/.

Taitepistekloorauksessa kloori reagoi ammoniumtyypen kanssa lämpötilasta ja pH:sta riippuen taitepisteeseen, jonka jälkeen vapaata klooria jää veteen. Syntyvillä kloramiineilla haittavaikutukset ovat ammoniumia pienemmät, ja lisäksi kloramiinit toimivat desinfiointiaineena putkistoissa. Faust ja Aly raportoivat taitepisteen olevan kloorin ja typen ainemääräsuhteella 1,66 (5 °C, pH 7) ja 1,72 (20 °C, pH 7). Ammoniumin tehokas poistaminen kloorin avulla vaatii tehokkaan sekoituksen ja riittävän reagointiajan. Taitepistekloorausta ei enää yleisesti käytetä ammoniumin poistoon, koska se on kustannustehotonta ja saattaa aiheuttaa veteen pahan hajun ja maun. Kloori saattaa myös reagoida raakaveden orgaanisen aineksen kanssa muodostaen karsinogeenisia trihalometaaneja /36; 4, 490–503/.

Fysikaalis-kemiallisessa ilmastrippauksessa käytetään hyväksi aineensirtoa nesteestä kaasufaasiin. Veden ammoniumtyyppi esiintyy pH:sta riippuen veteen liuenneena ammonium-ionina (NH_4^+) tai kaasumaisena ammoniakkimuodossa (NH_3). Ilmastrippauksessa veteen syötetty ilma syrjäyttää ammoniakkin ja ammoniakki siirtyy kaasufaasiin. Strippauksen avulla saadaan vedestä lisäksi poistettua muita epäorgaanisia aineita sekä haihtuvia orgaanisia yhdisteitä. Tehokas strippaus ammoniumin poistamiseksi vaatii korkean pH:n ja lämpötilan. Vasta pH-arvolla 9,5 ja lämpötilassa 20 °C yli puolet typestä on ammoniakkina. Yleisesti strippauksessa veden pH säädetään välille 10,8–11,5, jolloin lähtevän veden pH on säädettävä esimerkiksi hiilidioksidin avulla. Talousvesiasetuksen (VNa 461/2000) mukaan talousveden pH:n tulee olla välillä 6,5–9,5 /2, 1034–1049; 37/.

Muita ammoniuminpoistoon käytettäviä menetelmiä ovat erilaiset ioninvaihto- ja kalvotekniikoihin perustuvat menetelmät sekä otsonointi. Näiden käyttäminen on vielä vähäistä lähinnä niiden kustannustehottomuudesta johtuen /14, 179–188/.

3 VEDENKÄSITTELYMENETELMIÄ

3.1 Flotaatio

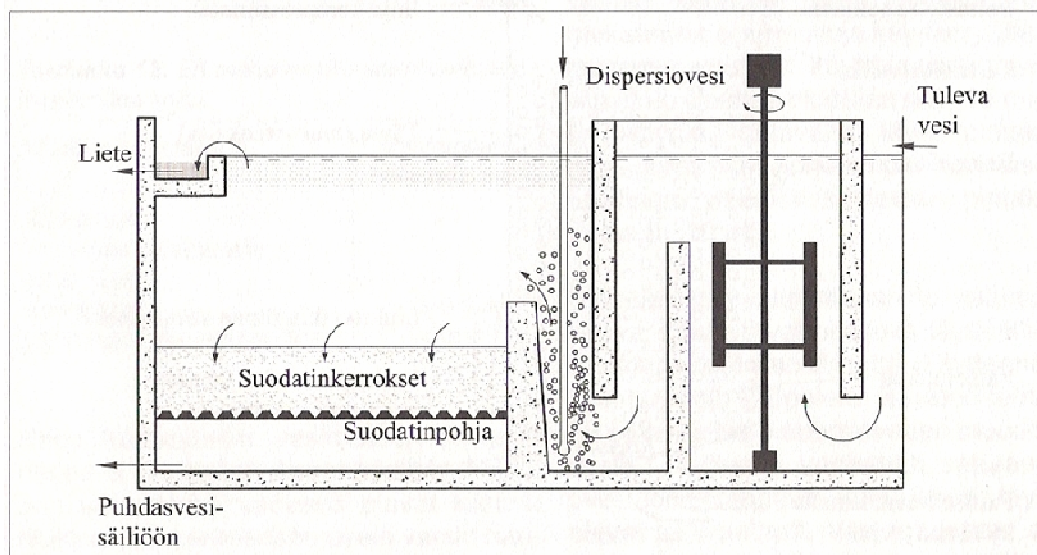
Flotaatio on fysikaalinen yksikköoperaatio, jossa kiintoaineet tai nestemäiset partikkelit saadaan vettä kevyemmäksi mikrokokoisten kaasukuplien, yleensä ilman avulla. Tällöin poistettava aines nousee veden pinnalle muodostaen lietemäisen patjan, pintalietteen. Vesilaitostekniikassa flotaatiota käytetään selkeytysmenetelmänä, kun erotetaan kevyitä partikkeleita, liuennutta orgaanista ainetta ja sameutta aiheuttavia aineita, jotka koagulaatio-flokkulaatio-prosessissa muodostavat kevyen flokin. Matalissa lämpötiloissa flotaatio toimii gravitaatiiselkeytystä paremmin. Flotaatio toimii pienemmällä flokkikoolla, joten koagulaatioon ja flokkulaatioon tarvittava aika on lyhyempi. Muita flotaation etuja on pieni tilantarve, suuri selkeytyskapasiteetti laskeutukseen verrattuna ja erittäin tiivis liete. Flotaation avulla päästään tehokkaasti eroon raakaveden levistä ja alkueläimistä /4, 700–721; 7/.

Flotaatio jaetaan luonnolliseen ja ilmaflotaatioon. Luonnollista flotaatiota käytetään vettä kevyempien partikkelien erottamiseen. Kevyet öljyt ja rasvat erotetaan luonnollisen flotaation avulla jätevedenpuhdistuksessa. Luonnolliseen flotaatioon kuluvat myös ilmiöt, joissa luontaisesti syntyy kaasua nostaen pinnalle kevyitä hiukkasia ja vaahtoa. Ilmaflotaatiossa ilmaa johdetaan joko suoraan normaali-paineisena veteen tai sitä liuotetaan ensin erillisessä paineastiassa. Vakuumiflotaatio kuuluu myös ilmaflotaatioon ja sitä käytetään jätevesien käsittelyssä. Talousvesilaitostekniikassa käytetään lähinnä paineflotaatiota (DAF), jossa dispersiovetä valmistetaan usein täytekappaleilla täytetyssä paineastiassa. Täytekappaleilla lisätään veden pinta-alaa ja helpotetaan näin ilman liukenemista veteen. Dispersioveden avulla myös käsiteltävän veden happipitoisuus kasvaa /4, 700–721; 7, 97–102/.

Oikeanlainen kemiallinen koagulaatio ja flokkulaatio ovat toimivan flotaation kannalta tärkeää. Ilmakuplat tarttuvat ainoastaan, kun flokit ovat rakenteeltaan kestäviä ja kevyitä. Flokin rakenne, pintaominaisuudet ja kyky tarttua ilmakuplaan

ovat edellytyksenä toimivalle flotaatiolle. Lisäksi ilmamäärä, ilmakuplien koko ja nousukyky sekä ilman liukoisuus käytettävässä paineessa ovat tärkeitä. Ilmakuplat kiinnittyvät tai tarttuvat eri vuorovaikutuksin flokkiin, nostaen tämän lietteenä pinnalle /4, 700-721; 7/.

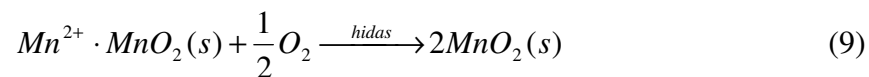
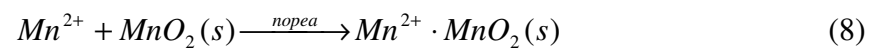
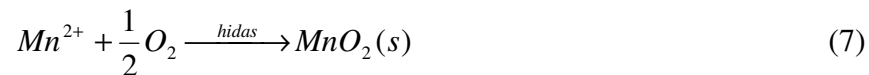
Dispersiovesi johdetaan flotaatioaltaan pohjalle riittävän hienoina kuplina, jolloin flotaation ensimmäisessä vyöhykkeessä, kontaktivyöhykkeessä, kuplat tarttuvat flokin pinnalle. Kontaktivyöhykkeessä veden sekoittumisen tulee olla riittävää, jotta ylöspäin noustessaan ilma yhdistyy flokkien kanssa tehokkaasti. Kontaktivyöhykkeen jälkeisessä erotusvyöhykkeessä vesi selkeytyy lietteen noustessa pinnalle. Liete poistetaan pinnalta erilaisilla kaapimilla tai päästetään pois altaan ylijuoksuna. Talousveden valmistuksessa flotaatio on yhdistetty usein suodatinyksikön kanssa. Näitä kutsutaan flotaatio-suodatusyksiköiksi, joita rakennetaan varsinkin vanhojen vesilaitosten saneerausten yhteydessä. Kuviossa 3 on esitetty periaatekuva flotaatio-suodatusyksiköstä /4; 7/.



Kuvio 3. Flotaatio-suodatusyksikkö /7, 102/.

3.2 Mangaaninpoisto hapettamalla ja suodattamalla

Mangaani (II) saadaan saostumaan hapettamalla se neljänarvoiseksi mangaani(IV)dioksidiksi. Mangaanin hapettaminen kemiallisesti ilmastamalla on hidasta pH:n ollessa alle 9. Liukoisen kahdenarvoisen mangaanin hapetusreaktio on kolmevaiheinen (yhtälöt 7–9) /4, 369–370/.



Reaktio on autokatalyyttinen eli reaktiossa syntyvä mangaanidioksidi (MnO_2) katalysoi reaktiota yhtälön 10 mukaisesti /4, 1557/.

$$-\frac{d[Mn^{2+}]}{dt} = k_0[Mn^{2+}] + k_1[Mn^{2+}][MnO_2] \quad (10)$$

missä

$$k_0 = 4 \cdot 10^{12} [O_2(aq)][OH^-]^2$$

$$k_1 = 10^{18} [O_2(aq)][OH^-]^2$$

Sijoittamalla arvot k_0 ja k_1 yhtälöön 10 saadaan:

$$-\frac{d[Mn^{2+}]}{dt} = (1 + 2,5 \cdot 10^5 [MnO_2]) \cdot ([Mn^{2+}][O_2(aq)][OH^-]^2) \quad (11)$$

Kaava 10 havainnollistaa mangaanidioksidin voimakkaan katalyyttisen vaikutuksen. Katalyyttinen mangaanioksidikerros saattaa syntyä ajan myötä mangaanipitoisia vesiä käsittelevien laitosten suodatinhiekan pintaan. Saatavilla on myös kaupallisia oksidipitoisia hiekkvoja, joiden toimivuus tulee selvittää prosessikohtaisesti /4; 19/.

Mangaanin hapetusnopeus on riippuvainen myös hapen määrästä (yhtälö 12) /2, 1558/.

$$-\frac{d[Mn^{2+}]}{dt} = k_3 p_{O_2} [OH^-]^2 [Mn^{2+}] = k[Mn^{2+}] \quad (12)$$

missä $k_3 = \text{nopeusvakio, } l^2 / \text{mol}^2 \cdot \text{min} \cdot \text{atm}$

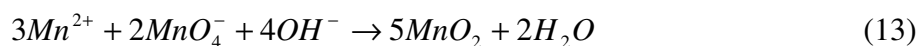
$k = \text{ensimmäisen asteen reaktionopeusvakio, } \text{min}^{-1}$

Koska mangaanin hapettaminen ilmastamalla on haastavaa, korvataan ilman happi usein tehokkaammalla hapettimella, kuten kloorilla tai permanganaatilla /2, 1561–1567; 4, 371–373/.

Taulukko 1. Mangaania hapettavia kemikaaleja ja niiden määriä /2, 1556/.

Hapetin	Reaktioyhtälö	Hapettimen tarve, mg/mg Mn ²⁺
Happi	$2MnSO_4 + 2Ca(HCO_3)_2 + O_2 \rightarrow 2CaSO_4 + 2H_2O + 4CO_2$	0,29
Kloori	$Mn(HCO_3)_2 + Ca(HCO_3)_2 + Cl_2 \rightarrow MnO_2 + CaCl_2 + 2H_2O + 4CO_2$	1,29
Kloori- dioksidi	$Mn(HCO_3)_2 + 2NaHCO_3 + 2ClO_2 \rightarrow MnO_2 + 2NaClO_2 + 2H_2O + 4CO_2$	2,46
Kaliumper- manganaatti	$3Mn(HCO_3)_2 + 2KMnO_4 \rightarrow 5MnO_2 + 2KHCO_3 + 2H_2O + 4CO_2$	1,92

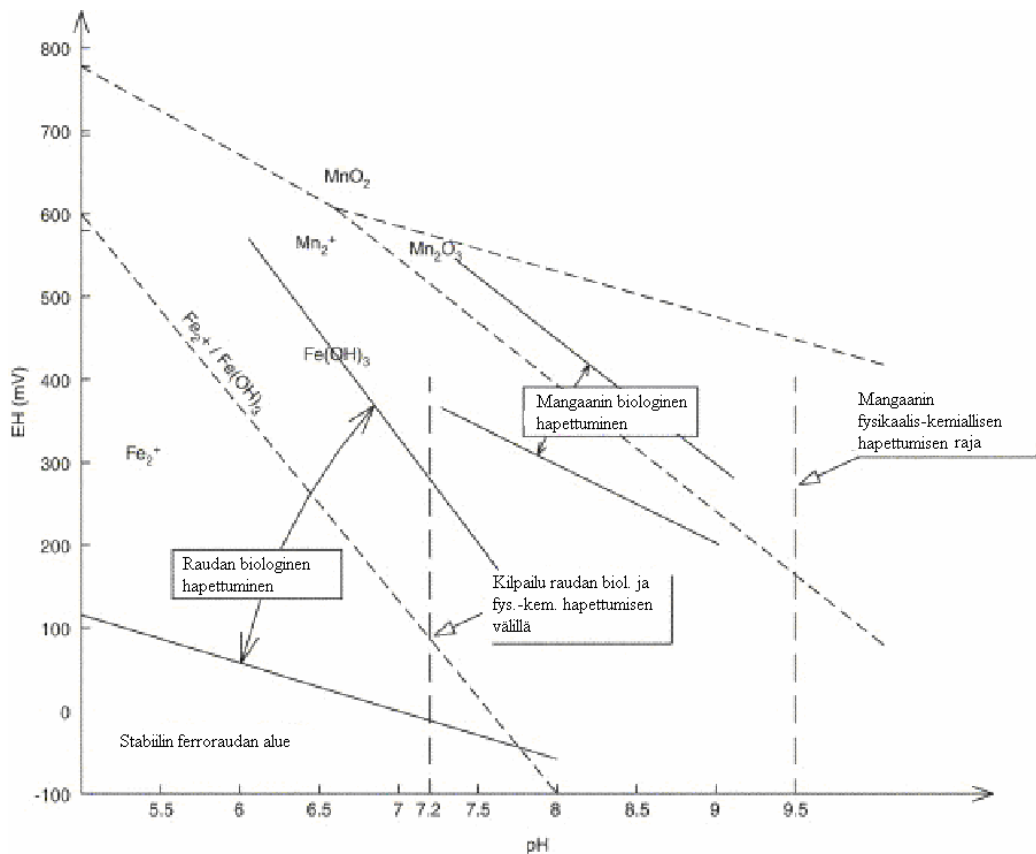
Suodattimille tuleva mangaanipitoinen vesi voi tietyn ajan kuluttua muodostaa suodatinhiekan pintaan autokatalyyttisen mangaanidioksidikerroksen, jolloin hapettimen tarve pienenee. Permanganaatti reagoi kahdenarvoisen mangaanin kanssa yhtälön 13 mukaisesti /4, 376/.



Permanganaatti on tehokas hapetin, mutta sen annostelu on haastavaa. Liian pienellä permanganaattimäärällä osa veden mangaanista jää hapettumatta, kun taas

liian suurella permanganaattiannoksella veteen jää hapettimesta peräisin olevaa liukoista mangaania. Permanganaatin käytöllä saadaan generoitua katalyyttistä mangaanidioksidipintaa muita hapettimia nopeammin (Taulukko 1) /2/.

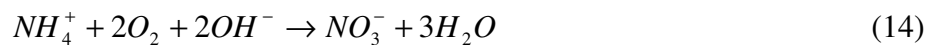
Mangaania biologisesti hapettavan bakteerikannan kehittyminen suodattimille pienentää vaadittavaa pH arvoa 7,5:een, mutta kasvattaa samalla tarvittavaa happipitoisuutta, jonka tulee olla yli 7 mg/l. Riittävän bakteerikannan kehittyminen kestää useita kuukausia. Myös eräät pelkistynyttä rautaa hapettavat bakteerit katalysoivat mangaanin hapettumista ja saostumista. Biotoiminnan myötä kemikaalien ja energian tarve pienenee. Kuviossa 5 on havainnollistettu biotoiminnan merkitys hapetus-pelkistyspotentiaaliin ja pH-arvoon /16; 25/.



Kuvio 4. Mangaanibakteerien ja fysikaalis-kemiallisen hapettumisen rajat /23, 17/.

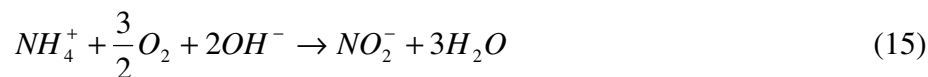
3.3 Nitrifikaatio

Typen biologinen hapettaminen eli nitrifikaatio on hitaasti käynnistyvä reaktio, joka vaatii runsaasti liuennutta happea ja alkaliteettia. Nitrifikaatio voidaan esittää seuraavasti /14, 180/:



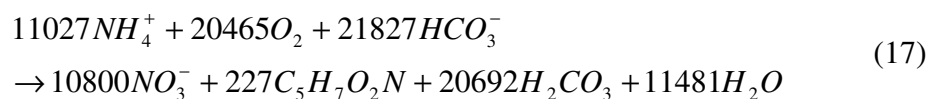
Reaktio voidaan jakaa osareaktioihin, joihin osallistuvat eri mikrobikannat. Ensimmäisessä vaiheessa Nitrosomonas-bakteerit hapettavat ammoniumtypen nitriitiksi. Ensimmäisen vaiheen nitritaatioissa (yhtälö 15) syntyvä nitriitti on pysymätön typpiyhdiste, joka rajoittaa koko nitrifikaatioprosessin nopeutta. Nitrifikaation

toisessa vaiheessa Nitrobacter-kanta hapettaa nitriitin edelleen nitrataatiossa nitraatiksi (yhtälö 16) /7/.



Nitrataatiossa ammoniummono-oksigenaasi- ja hydroksyyliamiinioksidoreduktaasi-entsyymit katalysoivat ammoniumin hapettumista nitriitiksi ja nitrataatiossa taas katalysaattorina toimii nitriittioksidoreduktaasientsyymi /38, 11-38/.

Nitrifikaatiobakteerit ovat autotrofeja eli tarvitsevat lisääntyäkseen epäorgaanista hiiltä. Nitrifikaatioreaktio voidaankin kirjoittaa seuraavasti /7/:



Kaava 17 on summareaktioyhtälö Karttusen Vesihuolto II:ssa (2004) esittämille nitritaation ja nitrataation reaktioille. Reaktioyhtälössä $C_5H_7O_2N$ kuvaa muodostuvaa biomassaa. Nitrifikaatiobakteerit, erityisesti riittävät Nitrosomonas-kannat, kasvavat hitaasti. Yhtälö 17 havainnollistaa nitrifikaation tarvitseman hapen ja bikarbonaattialkaliteetin määrää. Nitrifikaatiossa yksi milligramma ammoniumtipeä kuluttaa 4,6 mg happea ja alkaliteetti pienenee tällöin 8,64 mg HCO_3^- eli 0,14 mmol /7/. Optimi-pH nitrifikaatiolle on 7,5–8,5 /7/. Ammoniumia hapettaville bakteerilajeille (Nitrosomonas) optimaalinen ympäristön pH-arvo on 7,5–8,0 /38/ ja Nitrobacter- lajeille 7,6–7,8 /38/. Täysi inhibitio tapahtuu pH-arvolla 5,8 /21/.

Nitrifikaatiobakteerit vaativat stabiilit olosuhteet ja ovat herkkiä erilaisille inhibiittoreille. Taulukossa 2 on esitetty erilaisia epäorgaanisia inhibiittoreita ja niiden inhiboivia pitoisuustasoja. Lisäksi on joukko orgaanisia yhdisteitä, kuten tiourea, joiden tiedetään inhiboivan nitrifikaatiobakteerien toimintaa /21, 23/.

Taulukko 2. Nitrifikaatiota inhiboivia metalleja /21/.

Inhibiittori	Pitoisuus, mg/l
Kupari, Cu	0,05 - 0,56
Nikkeli, Ni	>0,25
Kromi (III), Cr ³⁺	>0,25
Sinkki, Zn	0,08-0,5
Koboltti, Co	0,08-0,5

Kuten aikaisemmin mainittiin, myös nitrifikaation välituotteella nitriitillä voi olla inhiboiva vaikutus. Mikäli nitriitti ei edelleen hapetu nitraatiksi, koko nitrifikaatioprosessi pysähtyy. Nitriittiä hapettavat Nitrobacter-bakteerit tarvitsevat erityisesti fosforia tai pikemminkin mikrobeille käyttökelpoista fosforia, MAP, aineenvaihduntaansa. Lehtolan mukaan pienikin fosfaattilisäys (0–5 µg/l P) nostaa mikrobien kasvunopeutta /13, 41; 15; 38/.

Nitrifikaation optimilämpötila on 30–35 °C, nitrifikaatiobakteerien metabolia hidastuu voimakkaasti lämpötilan laskiessa. Nitrifikaatiobakteerien kasvunopeus lämpötilan funktiona esitetään seuraavasti /7, 211–212/:

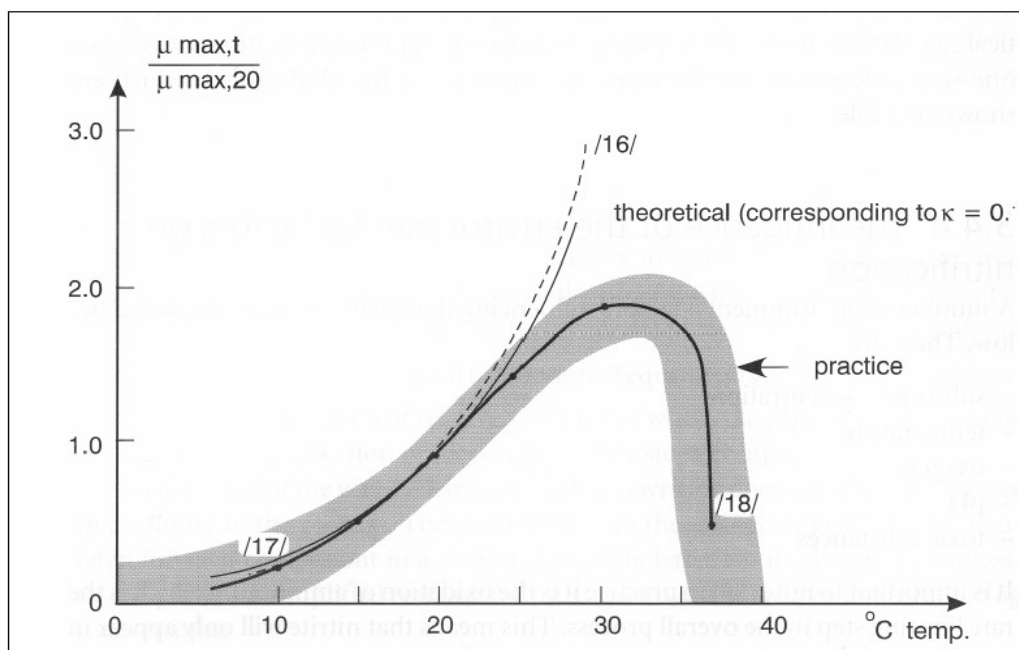
$$\mu_T = \mu_{15} \cdot e^{a(T-15)} \quad (18)$$

μ_T = kasvunopeus lämpötilassa T, °C

μ_{15} = kasvunopeus 15 °C lämpötilassa

a = kerroin, 0,116–0,18 (aktiivilietteenä)

Kuvio 5 havainnollistaa nitrifikaatiobakteerien kasvunopeuden ja lämpötilan välistä riippuvuutta.



Kuvio 5. Nitrifikaatiobakteerien kasvunopeuskäyrä lämpötilan funktiona /5/.

Vaikka nitrifikaatioon osallistuvien bakteerien aineenvaihdunta hidastuu voimakkaasti alle 10 °C lämpötilassa, on ammoniumin biologinen hapetus käytössä useilla talousvettä tuottavilla pohja- ja pintavesilaitoksilla /18; 32; 33/.

Riittävän nitrifikaatiobakteerikannan kasvamiseen saattaa kulua useita kuukausia. Bakteerikanta voidaan tuoda jo toimivasta prosessista. Bakteereja on tuotu onnistuneesti nitrifioivan laitoksen suodatinhiekan tai huuhtelueffluentin mukana. Tällöin nitrifikaation käynnistymiseen kuluu kuukausien sijaan vain viikkoja. Myös mangaanidioksidipitoisella hiekalla on havaittu olevan positiivinen vaikutus nitrifikaatiobakteerien toiminnalle /32; 33/.

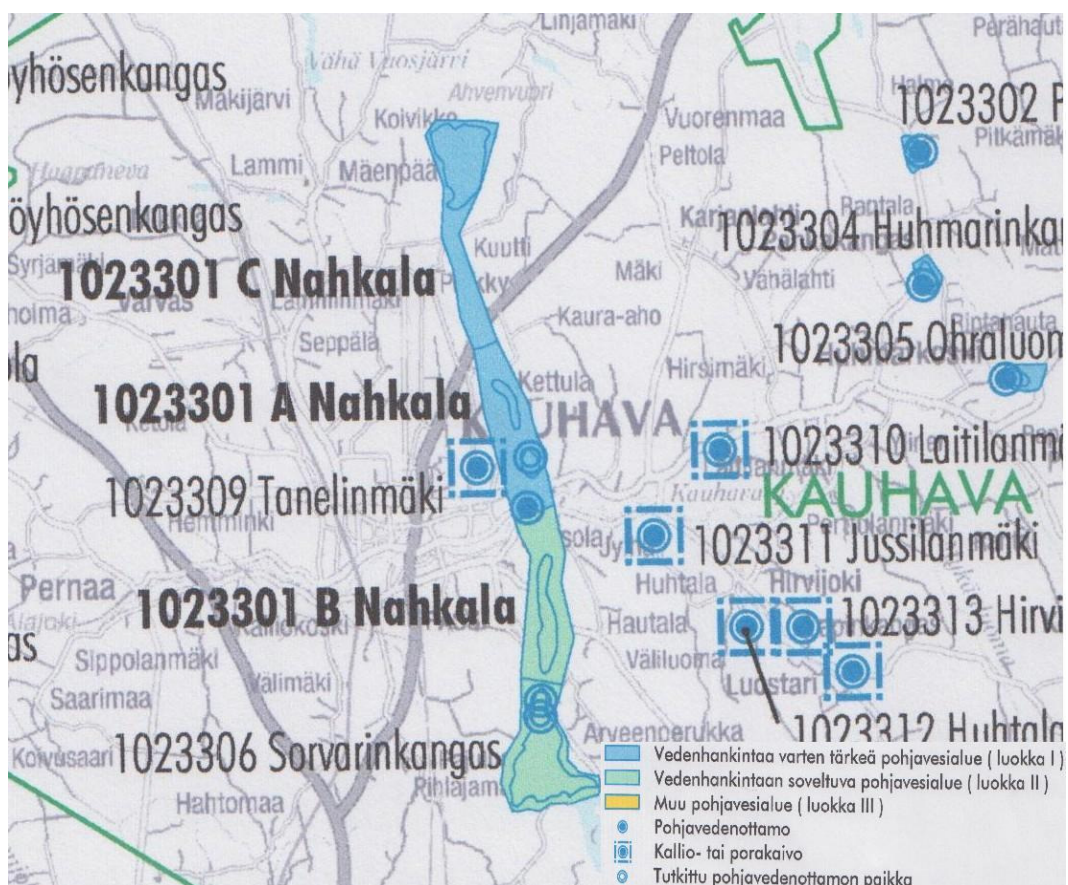
4 NAHKALAN VESILAITOS

4.1 Nahkalan pohjavesialue

Nahkalan pohjavesialue, Nahkala A, sijaitsee Kauhavan kaupungin keskustan tuntumassa ja on luokiteltu I-luokan pohjavesialueeksi. I-luokan pohjavesialueella tarkoitetaan vedenhankintaan tärkeää pohjavesialuetta, jonka vettä käytetään tai tullaan käyttämään 20–30 vuoden kuluessa tai tarvitaan esimerkiksi kriisiajan vedenhankintaa varten. Nahkala A on osa luode-kaakkosuuntaista harjujaksoa, joka kulkee Pietarsaaresta Markbyn ja Åvistin kautta Kauhavalle jatkuen Lapuan ohi, minkä jälkeen se vähitellen painuu näkyvistä. Muodostuma on silttipeitteinen, reunoiltaan savi- ja silttipeitteinen, ja maa-aines karkenee syvemmälle mentäessä. Pohjaveden virtaussuunta on kohti etelää, josta vettä purkautuu Kauhavanjokeen /1/.

Pohjavesialueen kokonaispinta-ala on 4,4 km², josta varsinaisen muodostumisalueen osuus on 1,0 km². Nahkala A:n pohjavesialue on kokonaisuudessaan maa- ja metsätalouskäytössä. Alueen eteläosassa on Kauhavan kunnan vanha vedenotamo, lisäksi alueella on muutama yksityinen kaivo. Alueen pohjoisosassa on maanottotoimintaa ja alueella on kohtuullisen paljon asutusta. Nahkala A:n eteläpuolella sijaitsevalla Nahkala B:n pohjavesialueella on myös kaksi hautausmaata /1/.

Kauhavan kaupungin pohjavesialueelle laaditaan suojelusuunnitelmaa ja se valmistuu keväällä 2014. Suojelusuunnitelman avulla pyritään turvaamaan pohjaveden laatu ja määrä hyvänä. Kauhavan kaupunki vastaa suunnitelman laadinnasta käyttäen apuna Pohjanmaan ELY-keskuksen asiantuntijoita. Lisäksi hankkeella on ohjausryhmä, jossa on mukana myös alueen maanviljelijöiden, maa-ainestenottajien sekä yrittäjien edustajia /8/.



Kuvio 6. Pohjavesialueet Nahkala A ja B /1, 2/.

4.2 Kauhavan Nahkalan vanha vedenottamo ja vesilaitos

Kauhavan vanha vedenottamo, Nahkala, otettiin käyttöön vuonna 1964. Nahkala oli aiemmin Kauhavan tärkein talousveden lähde. Laitoksen käytöstä luovuttiin 1980-luvun loppupuolella pohjaveden korkean ammoniumtyppipitoisuuden vuoksi. Yleensä korkea ammoniumpitoisuus viittaa veden saastumiseen lähinnä ihmisen toiminnan tuloksena. Pohjaveden korkean ammoniumpitoisuuden syynä saattaa olla alueen muinainen geologia ja hydrologia. Nahkalan pohjavesialue on ollut veden peittämä Itämeren varhaisvaiheen Litorinanmeren aikana. Ammonium voisi olla peräisin merenpohjaan kerrostuneista eliöistä, jotka alueen alavasta luonteesta johtuen ovat sedimentoituneet myös pohjavedenpinnan alapuolelle. Hapet-

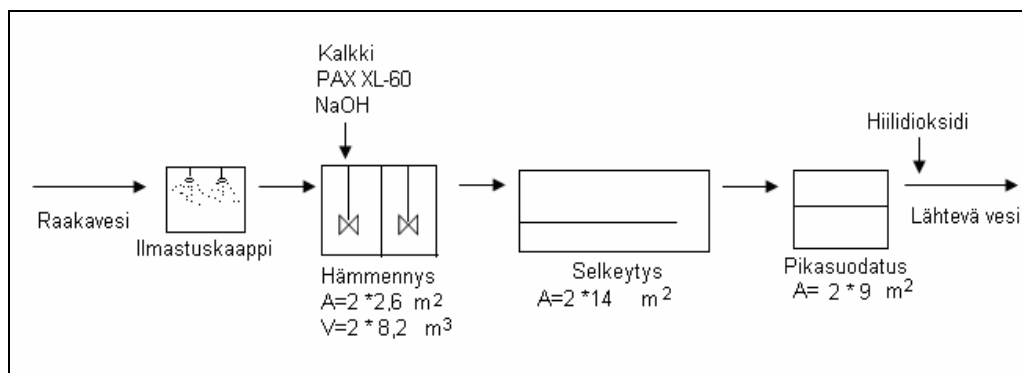
tomissa olosuhteissa eliöiden jäänteistä peräisin olevat typpiyhdisteet ovat ammoniummuodossa. Teoriaa tukee alueen pohjaveden korkea sulfaattipitoisuus /1, 23/.

Nahkalan pohjavesi sisältää runsaasti rautaa, mangaania ja ammoniumtyppiä. Lisäksi vesi on hapanta, sen hiilidioksidipitoisuus on korkea ja vedessä on paljon orgaanista ainetta. Taulukossa 3 on esitetty pohjaveden laatuparametreja vuosilta 2004–2006. Tulokset vuosilta 2004–2005 on kerätty Nahkalan pohjavesiselvityksen kairauspisteestä, joka sijaitsee laitoksen pohjoispuolella noin 50 metrin etäisyydellä /1/. Vuoden 2006 tulokset on kerätty laitoksen koeajojen yhteydessä saaduista analyysituloksista /23/.

Taulukko 3. Nahkalan raakaveden laatu vuosina 2004–2006 /23/.

Analyysi	2004–2005	2006
Rauta, mg/l	30 - 33	32 - 40
Mangaani, mg/l	1,3 - 1,7	1,2 - 1,3
pH	6,2 - 6,3	6,1
Happi, mg/l	<0,3	0,9
Alkaliteetti, mmol/l	1,4 - 1,6	-
Hiilidioksidi, mg/l	120 - 140	-
COD _{Mn} , mg/l	6,8 - 7,9	-
TOC, mg/l	-	1,7
Ammonium, mg/l	1,3 - 1,7	1,7
Nitriitti, mg/l	-	<0,02
Nitraatti, mg/l	-	<0,5
Nitraatti-nitriittityppi, µg/l	<5	
Väri, mg Pt/l	60 - 88	-
Lämpötila, °C	5,8 - 5,9	-
Sähkönjohtavuus, µS/cm	430 - 470	-
Kokonaiskovuus, °dH	5,4 - 6,7	-
Kloridi, mg/l	27 - 29	-
Fosfori, mg/l	0,41 - 0,5	-
Sulfaatti, mg/l	98	-
Kupari, mg/l	0,0016	-

Nahkalan vanha vedenkäsittelyprosessi oli mitoitettu 90 m³/h tuotolle, ja se koostui ilmastuksesta, flokkauksesta, selkeytyksestä ja pikasuodatuksesta. Alkalointiin käytettiin kalkkia ja lipeää, minkä lisäksi kemiallisena koagulanttina oli polyalumiinisilikaattikloridi, PAX-XL 60. Lopuksi pH:n säätöön käytettiin tarvittaessa hiilidioksidia, CO₂. Nahkalan vanhan vesilaitoksen vedenkäsittelyprosessi on esitetty Kuviossa 7 /9; 23/.



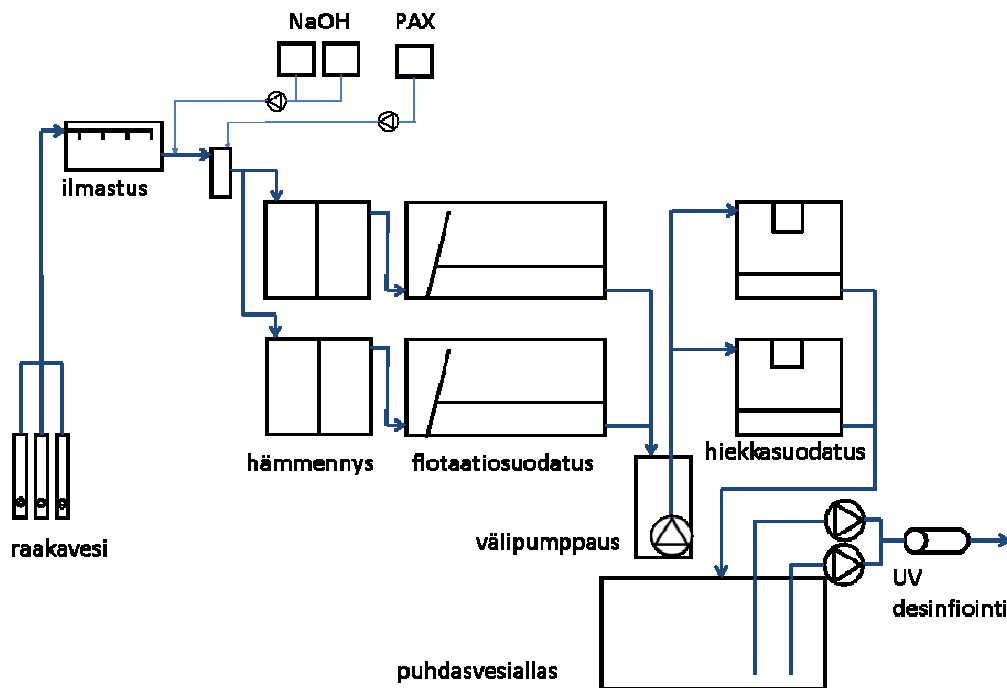
Kuvio 7. Nahkalan vanha vedenkäsittelyprosessi /23, 48/.

4.3 Saneeratun laitoksen yleiskuvaus

Nahkalan pohjavedenotto saneerattiin Lappavesi Oy:n varalaitokseksi, ja työt valmistuivat kesällä 2013. Suunnittelusta vastasi Pöyry Finland Oy, ja laitoksen pääurakoitsijana toimi Econet Oy. Laitos on mitoitettu raakavesivirtaamalle $70 \text{ m}^3/\text{h}$, ja sen tarkoitus on turvata talousvedensaanti Kauhavan keskusta-alueella. Pohjavesi pumpataan kolmesta kaivosta, ja sisältää suuria pitoisuuksia rautaa ja mangaania, jotka poistetaan selkeyttämällä ja suodattamalla. Erityisesti raakaveden korkea rautapitoisuus edellyttää selkeytystä. Lisäksi raakaveden ammoniumpitoisuus ylittää talousvedelle asetetun laatusuosituksen. Laitos on suunniteltu poistamaan raakaveden ammonium biologisen hapetuksen eli nitrifikaation avulla /3; 20/.

4.4 Prosessin yleiskuvaus vuonna 2013

Laitoksen nykyinen vedenkäsittely koostuu ilmastuksesta, alkaloinnista, saostuksesta sekä flotaatio- ja hiekkasuodattuksesta. Veden hygieeninen laatu varmistetaan UV-desinfioinnilla sekä tarvittaessa klooraamalla vesi hypokloriitilla. Kuviossa 8 on esitetty Nahkalan vedenkäsittelyprosessi nyky muodossaan /3; 20/.



Kuvio 8. Kauhavan Nahkalan vedenkäsittelyprosessi 2013 /34, 4/.

Ilmastuksessa lasketaan raakaveden hiilidioksidipitoisuutta alipaineisesti sekä lisätään veden happipitoisuutta, jolloin osa raudasta hapettuu kolmenarvoiseksi ja saostuu. Ilmastuksen jälkeen raakaveteen syötetään natriumhydroksidia eli lipeää pH:n ja alkaliteetin nostamiseksi. Alkaloinnin jälkeen veteen syötetään pikasekoituksessa saostuskemikaalina käytettävää polyalumiinikloridia. Jakolaatikolla käsitelty raakavesi jaetaan kahteen rinnakkaiseen kaksivaiheiseen hämmennykseen. Hämmennyksessä flokkikokoa kasvatetaan flotaatiolle sopivaan muotoon. Jälkimmäiseltä hämmentimeltä alakautta purkautuvaan veteen syötetään dispersiovedettä. Dispersioveden avulla vedestä poistettavat hiukkaset nostetaan pintaan pintalietteenä, joka kerätään pois kaapimien avulla. Suurin osa raudasta, osa mangaanista sekä orgaaninen aines poistuu flotaation pintalietteenä. Flokkiin sitoutumaton, vajoava rauta ja saostunut mangaani poistuu suodatinhiekkään sitoutumalla. Suunnitelman mukaan myös nitrifikaation eli ammoniumin biologinen hapettuminen tapahtuu flotaatio-suodatinyksikön alaosan suodatinosassa /3; 20/.

Flotaatiosuodattimilta vesi johdetaan välisäiliöön (välipumppaus), jossa veden happipitoisuutta voidaan nostaa dispersioveden avulla. Dispersiovetä johdetaan säiliön ilmastuslautaselle. Hapen lisääminen mahdollistaa jäljelle jääneen ammoniumin ja mangaanin hapettumisen sekä pidättymisen hiekkasuodattimilla. Veden kemiallinen laatu varmistetaan pumppaamalla vesi välisäiliöstä kahdelle hiekkasuodattimelle, jossa ammonium ja mangaani saostuvat ja pidättyvät hiekkaan /3; 20/.

Hiekkasuodattimilta vesi johdetaan noin 250 m³:n puhtasvesialtaaseen. Puhtasvesialtaasta vesi pumpataan kahden verkostopumpun avulla UV-laitteen läpi talousvesiverkostoon. UV-desinfiointin avulla varmistetaan veden hygieeninen laatu, ja tarvittaessa lähtevä vesi voidaan desinfioida hypokloriitin avulla /3; 20/.

5 KOEAJOJEN VAIHEET JA TULOKSET

5.1 Lähtötilanne

Lappavesi Oy suoritti koeajoja kahdessa jaksossa Kauhavan Nahkalan laitoksella elo- ja syyskuussa 2013. Koeajojaksojen pituudet olivat kolme ja kaksi viikkoa. Koeajojen tavoitteena oli varmistua laitoksen häiriöttömästä toiminnasta ja saada käyttökokemuksia laitteistojen toimivuudesta sekä käyttäytymisestä. Lisäksi kerättiin kemiallisia tuloksia ja pyrittiin varmistamaan, että lähtevä vesi täyttäisi talousvedelle asetetut laatuvaatimukset /11/.

Kemiallista laatua seurattiin laboratoriokokein sekä itse päivittäin tehdyin rauta- ja mangaanianalyysien. Lisäksi mitattiin veden happipitoisuutta ja pH-arvoa prosessin eri kohdista. Rauta saatiin poistettua talousvesiasetuksen mukaiseksi kaikilla käytetyillä pH-arvoilla, lähtevän veden sameus pääosin oli hyvä ja veden happipitoisuus sekä alkaliteetti olivat riittävät nitrifikaatiobaktereiden toiminnan kannalta. Taulukossa 4 on esitetty kemiallisia laatutekijöitä koeajojen ajalta /11/.

Taulukko 4. Elo-syyskuussa 2013 tehtyjen koeajojen aikana saatuja kemiallisia laatutekijöitä (Seilab Oy).

	Hiekkasuodattimilta lähtevä vesi		
	16.8.2013	30.8.2013	20.9.2013
Rauta, mg/l	0,05	0,05	0,03
Mangaani, mg/l	0,02	0,21	0,21
pH	9,20	8,20	9,10
Alkaliteetti, mmol/l	2,10	1,70	2,00
COD _{Mn} , mg/l	2,50	2,70	1,90
Ammonium, mg/l	1,31	1,44	1,50
Nitriitti, mg/l	0,67	0,14	<0,01
Nitraatti, mg/l	<0,2	<0,2	<0,2

Koeajojaksoissa oli havaittu flotaatiossa syntyvän pintalietteen olevan vähäistä ja mekaanisesti heikosti kestävä. Flotaatiosuodattimille kertyi erittäin hienojakoista helposti tukkivaa sakkaa. Tulosten mukaan parhaat tulokset mangaaninpoiston osalta saatiin, kun hämmennyksen pH oli 9 tai enemmän. Lisäksi todettiin, että pelkkä pH-arvon nostaminen ei riitä talousvesiasetuksen mukaiseen mangaanipitoisuuden saavuttamiseen. Koeajoissa ei saatu näyttöä nitrifikaation käynnistymisestä, vaikka prosessissa oli todettu olevan riittävästi happea ja alkaliteettia. Lisäksi elokuussa otetuista vesinäytteistä oli löytynyt koliformisia bakteereja. Myös kokonaispesäkeluvut olivat korkeat hiekkasuodattimelta ja puhdasvesialtaasta otetuissa näytteissä. Prosessi klooridesinfioitiin Lappavesi Oy:n koeajojaksojen välissä, mutta tästä huolimatta syyskuussa otetuista näytteistä löytyi yhä koliformisia bakteereja ja kokonaispesäkeluku oli laskusuunnassa /11/.

Standardissa SFS-EN ISO 6222 käsitellään pesäkelukumenetelmiä. Pesäkelaskumenetelmien avulla pystytään havaitsemaan muutokset odotetuissa luvuissa jatkuvan ja riittävän pitkän seurannan aikana. Äkillinen pesäkeluvun nousu voi olla varoitus vakavasta saastumisesta. Standardissa SFS-EN ISO 3016 puolestaan todetaan, että koliformisia bakteereita tavataan ihmisten ja talalämpöisten eläinten suolistossa. Näitä bakteereja pidetään merkinä ulosteperäisestä likaantumisesta. *Escherichia coli*, *E. Coli*, on koliforminen bakteerilaji, jota tavataan lähes yksinomaan ulosteessa. Muut koliformiset bakteerit saattavat lisääntyä myös maassa sekä teollisuuden ja asutuksen jätevesissä. Muiden koliformisten bakteerien, kuin *E. Colin*, löytyminen ei ole selkeä todiste ulosteperäisestä saastumisesta. Koliformiset bakteerit voivat merkitä häiriötä vedenkäsittelyssä tai jakelussa /29; 30/.

Laitoksen ja koko sen prosessin klooridesinfiointi päätettiin uusina aikoina kokeita. Klooridesinfioinnissa eli kloorauksessa käytettiin laitokselle toimitettua 10 % natriumhypokloriittiliuosta. Veden yläpuoliset pinnat kloorattiin loka-kuun 2013 puolivälissä 2,5 % natriumhypokloriittiliuoksella, käyttäen apuna 5 litran paineruiskua. Kloorattaviin pintoihin kuului nyt myös ilmastuskaappi sekä kaivojen yläpuoliset tilat. Seuraavana päivänä suodattimet ja hämmennysaltaat tyhjätettiin. Puhdasvesialtaaseen lisättiin 29 litraa 10 % natriumhypokloriittia, jol-

loin täyteen puhdasvesialtaaseen saatiin aluksi aktiivisen kloorin pitoisuudeksi noin 10 mg/l. Lisäksi kumpaankin käytössä olevaan kaivoon syötettiin 5 % natriumhypokloriittia, virtausmäärään nähden annoksella 15 mg/l, noin tunnin ajan. Lopuksi suodattimet täytettiin pumppaamalla huuhteluvesipumpulla klooripitoista vettä puhdasvesialtaasta. Koko prosessi täyttyi näin klooripitoisella vedellä, jossa aktiivisen kloorin määrä oli aluksi 10–15 mg/l.

Veden sisältämä ammonium reagoi kloorin kanssa muodostaen klooramiineja (yhtälöt 3–5), jolloin desinfiointivaikutus heikkenee merkittävästi ja aktiivisen kloorin määrä laskee. Toisaalta hapettavana kemikaalina kloori reagoi veden pelkistyneiden komponenttien, kuten kahdenarvoisen raudan ja mangaanin kanssa, pienentäen edelleen aktiivisen kloorin määrää. Kahden vuorokauden kuluttua kloorauksen aloittamisesta puhdasvesiallas ajettiin täyteen pienellä virtaamalla. Tällöin kloorille ominaista hajua ei ollut enää havaittavissa. Kloorattu prosessi jätettiin seisomaan reilun kahden vuorokauden ajaksi.

Laitoksen desinfioinnin teho määritettiin lokakuun lopussa otetuilla näytteillä. Näytteet otettiin hiekkasuodattimilta ja laitokselta lähtevästä (puhdasvesiallas) vedestä ja toimitettiin Seilab Oy:n laboratorioon analysoitavaksi. Viralliset tulokset valmistuivat 7.11.2013 (taulukko 5).

Taulukko 5. Vesien mikrobiologinen laatu lokakuun 2013 kloorauksen jälkeen.

	Hiekkasuodattimilta lähtevä vesi	Laitokselta lähtevä vesi, puhdasvesiallas
Heterotrofinen pesäkeluku, pmy/ml	350	460
Koliformiset bakteerit, pmy/100ml	56	0
E. Coli, pmy/100ml	0	0

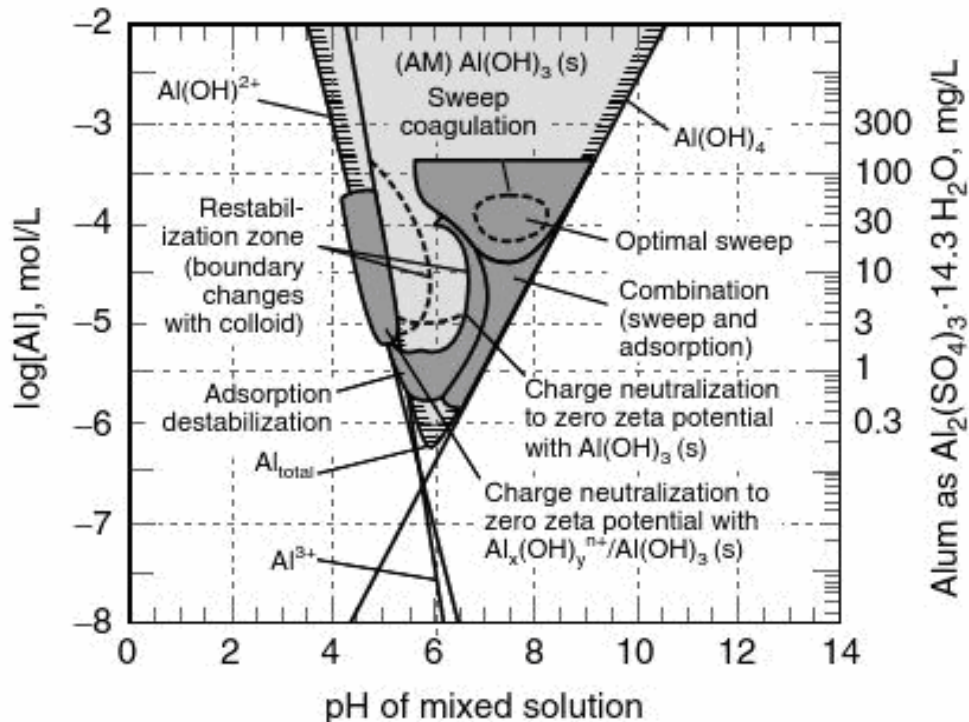
Koliformisia bakteereja löytyi hiekkasuodattimilta lähtevästä vedestä kloorauksesta huolimatta. Laitokselta lähtevästä vedestä (puhdasvesiallas) ei enää löytynyt koliformisia bakteereja ja pesäkeluvut laskivat molemmissa näytteissä edelliseen

näytteenottokertaan nähden. Koska koliformisten bakteerien ja heterotrofisten pesäkkeiden määrät olivat laskussa, ja koska laitosta ei vielä liitetty vesijohtoverkostoon, tarvetta kloorauksen uusimiselle ei todettu olevan. Laitoksella prosessoitu vesi johdettiin puhtasvesialtaan ylivuotona ulkona sijaitsevaan huuhtelun jätevesien tasausaltaaseen, josta se osin laskettiin Kauhavanjokeen.

5.2 Flotaation tehostaminen

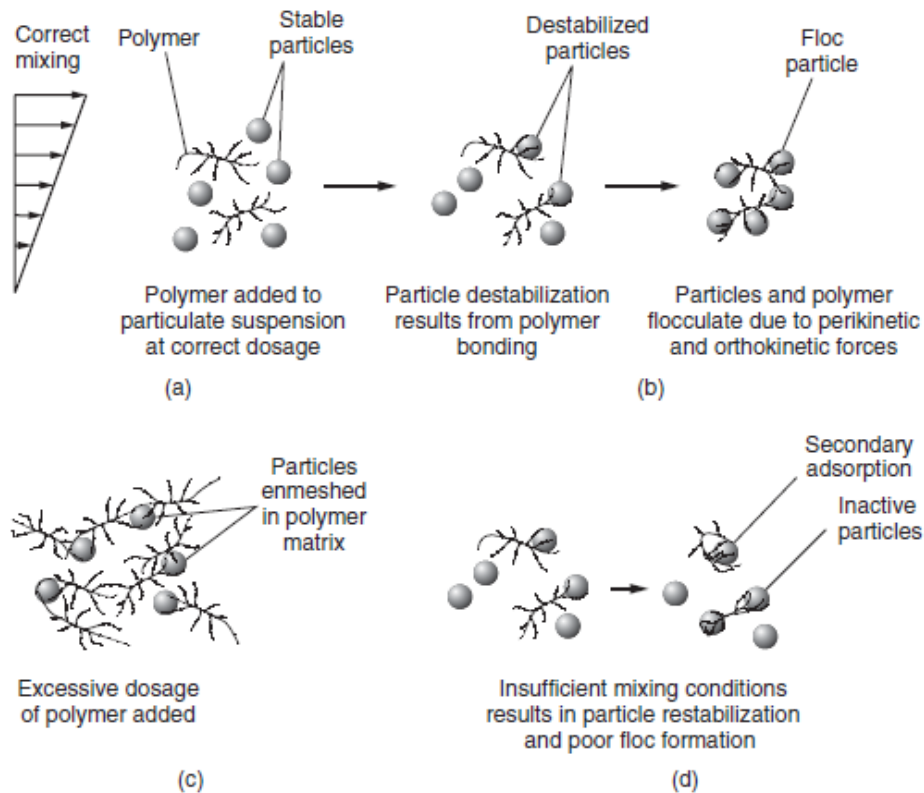
Kokeiden päämääränä oli selvittää tarkemmin apukoagulantin, polymeerin, vaikutusta syntyvän flokin ominaisuuksiin. Laitoksen flotaatioprosessi ei toiminut suunnitellusti. Pintalietettä syntyi vähän ja se pyrki laskeutumaan tukkien flotaatio-suodatusyksikön suodatinosan. Myös Piispanen oli tutkinut Nahkalan vettä ja todennut alumiinikoagulantilla saatavan sakan olevan pienikokoista, kevyttä ja heikosti laskeutuvaa. Työssään hän kokeili myös apukoagulanttia, kationista polyakryyliamidia. Johtopäätöksissään Piispanen totesi gravitaatioselkeytyksen soveltuvan paremmin Nahkalan vedelle /19, 65–66/. Flotaation kannalta kokojakaumaa ja tiheyttä tärkeämpiä tekijöitä ovat flokkien rakenne sekä pintaominaisuudet /7; 19/.

Raakaveden rautapitoisuus on todettu niin suureksi, että se vaatii sekä selkeytyksen että suodatuksen. Selkeytys on suunniteltu toteutettavaksi flotaation avulla /20/. Koagulantiksi valittu polyalumiinikloridi, PAX-XL 100, toimii parhaimmillaan pH-alueella 5–6 /7/. Kirjallisuudessa pH-optimeiksi mainitaan 5,7–6,2 /4/ tai 5,5–7,7 /2/. Kuviossa 9 on esitetty alumiinin koagulaatioprosessi pH:n funktiona /2/.



Kuvio 9. Koagulaatio alumiinisuoloja käytettäessä /2, 564/.

Neutraalia korkeammalla pH-alueella alumiini muodostaa varaukseltaan negatiivisia kompleksi-ioneja, jotka ovat koagulaation kannalta tehottomia. Raudan ja mangaanin kemiallinen hapettuminen vaatii neutraalia korkeammat pH-olosuhteet. Raudalle on mainittu pH-optimiksi 7,5–8 ja mangaanille yli 9. Raudan hapettuminen itsessään kuluttaa alkaliiteettä, joten kaiken hapettumisen varmistamiseksi on prosessin alussa vettä alkaloitava siten, että pH asettuu yli 8:n. Mangaaninpoisto flotaatiosuodattimilla vaatii etualkaloinnin säätöä niin, että pH hämmennyksessä asettuu yli 9:n. Koaguloinnissa raudan ja mangaanin poistamiseksi vaaditulla pH-alueella syntyy anionisia alumiinihydroksidi-komplekseja, jotka eivät toimi flotaation kannalta positiivisesti vaan ovat pikemminkin liukoisessa muodossa. Negatiivisesti varautuneet kompleksi-ionit voidaan saattaa flotaatiolle sopiviksi partikkeleiksi käyttämällä positiivisesti varautunutta apukoagulanttia, kuten polyakryyliamidipolymeeriä. Kuviossa 10 on havainnollistettu polymeerin avulla tapahtuva partikkelien destabiloituminen silloittumalla /2; 4/.



Kuvio 10. Polymeerin avulla tapahtuva silloittuminen /2, 560/.

Lappavesi Oy valitsi yhdessä polymeeriä maahantuovan yrityksen edustajan kanssa Nahkalan prosessiin kokeiltavan apukoagulantin. Apukoagulantti, kationinen keskipitkä polyakryyliamidi, valittiin laitoksella tehtyjen esikokeiden perusteella lokakuussa 2013. Polyakryyliamidi saattaa sisältää pieniä määriä myrkyllistä monomeriään, akryyliamidia, ja siksi sen käytölle ja laadulle on asetettu suositukset SFS-standardissa, SFS-EN 1410 ja 1407. Polyakryyliamidi saa sisältää monomeriään akryyliamidia enintään 0,02 % ja sen annostusmäärä ei tulisi ylittää 0,5 mg/l. Talousvesiasetuksen (VNa 461/2000) mukaan laskennallinen akryyliamidipitoisuus ei saa talousvedessä ylittää arvoa 0,10 mg/l /26; 27; 37/.

Polymeerikokeet Nahkalan laitoksella aloitettiin lokakuun 2013 lopulla. Tätä ennen polymeerille rakennettiin liuotus- ja varastointilaitteisto. SFS-standardissa 1410 todetaan tyyppillisen varastointiliuoksen pitoisuudeksi 0,1–0,5 % ja syöttö-

liuokselle 0,01–0,05 %. Tyypillinen käytetty annos on 0,1–0,2 mg/l /27/. Ensimmäinen valmistettu polymeeriliuos sisälsi 0,3 % valittua polyakryyliamidia ja sitä syötettiin laimentamattomana prosessiin. Toimitetun, kiinteän polymeerin oletettiin olevan 100 %:a. Aluksi laitoksella suoritetuissa kokeissa polymeeriä syötettiin ainoastaan toiselle flotaatiosuodattimelle. Laitoksen molemmat flotaatio-suodatusyksiköt olivat kuitenkin käytössä mahdollisen pintalietteen laadunmuutoksen havaitsemiseksi. Ensimmäiset kokeillut annosmäärät, 0,075–0,15 g/m³, syötettiin annostelupumpulla jakolaatikon toiselle flotaatiosuodattimelle purkautuvaan haaraan. Pintalietteen laadussa ei havaittu paranemista, mutta sen sijaan suodattimelle syntynyt sakka oli huomattavasti suurempaa kuin vertailtavassa yksikössä.

Koagulantin ja apukoagulanttina käytettävän polymeerin toimivuutta erilaisilla annoksilla tutkittiin astiakokein Lapuan Jätevesi Oy:n laboratorioissa 30.10. ja 5.11.2013. Astiakokein pyrittiin löytämään flokeille optimaalinen rakenne. Johtopäätökset tehtiin visuaalisiin havaintoihin perustuen. Raakavesi ja käytettävät kemikaalit tuotiin Nahkalan laitokselta.

Ensimmäisten astiakokeiden järjestelyt olivat seuraavat:

- i. Etualkalointi: pH 8,3–8,5.
- ii. PAX-XL 100: 0, 10, 20, 30, 40, 50 mg/l (g/m³).
- iii. Polymeeri: 0; 0,03; 0,06; 0,12; 0,24 mg/l (g/m³).
- iv. PAX & polymeeri: 20 & 0,06 mg/l (g/m³).

Ensimmäisten astiakokeiden perusteella polyalumiinikloridin määräksi riitti annos 20 mg/l. Pelkällä polymeerillä ei ollut silmämääräisesti vaikutusta veden sameuteen ja väriin. Polymeeriä PAX-koagulantin lisänä käytettäessä sameus ja väri olivat lähes identtiset kuin pelkkää alumiinia käytettäessä, mutta syntynyt flokki oli kooltaan suurempaa. Koetulokset rohkaisivat jatkamaan astiakokeita.

Toisessa astiakoesarjassa päädyttiin PAX-koagulantin määrään 25 mg/l, koska aikaisemmin laitoksella saatujen kokemusten mukaan annoksen tulisi olla vähintään 30 mg/l. Polymeerin määrää nostettiin suuremman flokin kasvattamiseksi.

Toisen astiakoesarjan testiparametrit olivat:

- i. Etualkalointi: pH 8,2–8,5.
- ii. PAX XL 100: 25 ja 50 mg/l (g/m^3).
- iii. Polymeeri: 0; 0,125; 0,25; 0,5; 1,0 mg/l (g/m^3).

Silmämääräisesti kevyttä, mutta samalla isokokoista flokkia syntyi parhaiten PAX:n ja polymeerin annoksilla 25 ja 0,5 mg/l. Flokin koko kasvoi polymeerin määrää lisättäessä, mutta samalla sen laskeutuvuus lisääntyi. Lisäksi parhaaksi todettu tulos oli standardin mukainen annossuositusmaksimi. Lopuksi testattiin vielä onko alumiinin määrän kasvattamisella vaikutusta lopputulokseen. Piispanen oli todennut flotaation toimivan Nahkalan koelaitoksella parhaimmin suurella alumiinikoagulanttiannoksella /19/. Kokeet toistettiin kuten aiemmin, mutta nyt käytettiin PAX-koagulantin määrää 50 mg/l. Visuaalisesti paras flokki syntyi tällöinkin polymeerin annoksella 0,5 mg/l, mutta paino oli selkeästi suurempi kuin aiemmassa koesarjassa, mikä havaittiin laskeutuvuuden lisääntymisenä.

Samaan aikaan laitoksella suodattimien huuhteluväli kasvoi, joten polymeerianosta pienennettiin edelleen asteittain aina $0,03 \text{ g/m}^3$ saakka ja syöttöpistettä siirrettiin vaiheittain lähemmäksi dispersiovesikaukaloa. Polymeerin käyttö lähinnä tukki flotaatio-suodatinyksikön suodatinosan, eikä sen käytöllä ollut pintalietettä parantavaa ominaisuutta.

Marraskuun 2013 alussa laitokselle rakennettiin polymeerin laimennusyksikkö, josta toivottiin olevan apua suodattimien tukkeutumisen estämiseksi. Laimennusyksikkö rakennettiin 25 litran sammioista, jonka pohjalle asennettiin läpivienti. Läpiviennin kautta laimennettu polymeeri purkautui painovoimaisesti. Sammion yläosaan syötettiin polymeerin varastointiliuosta ja vettä, siten että nesteen tilavuus astiassa asettui 20 litran tasolle. Näin polymeeriliuos saatiin osittain laimene-

maan ja sekoittumaan paremmin käsiteltävän veden kanssa. Polymeerin syöttöpisteeksi valittiin jälkimmäisen hämmentimen loppuosa, lähellä alivirtausseinämää. Polymeerin laimentamisella saatiin aikaan haluttu vaikutus, ja PAX-koagulantin sekä polymeerin määrä sovitettiin lähelle astiakokeilla saatuja annosmääriä. Nyt PAX:n määrällä 25 g/m^3 ja polymeerin annoksella $0,45 \text{ g/m}^3$ pintalietteen määrässä ja laadussa tapahtui selkeä parannus. Suodattimien huuhteluväli asettui samalle tasolle kuin ennen polymeerin käyttöä.

Marras–joulukuun 2013 aikana polymeerin annoksella ja syöttöpaikalla haettiin yhä parempaa tulosta. Samalla koagulantin määrää kokeiltiin pienentää. PAX-koagulantin ja polymeerin annoksiksi vakiintui 20 ja $0,25 \text{ g/m}^3$. Polymeerin syöttöpisteeksi soveltui parhaiten dispersiovesikaukalo. Polymeerin sisältämän akryyliamidin laskennallinen maksimipitoisuus em. annoksella oli $0,05 \text{ mg/l}$.

5.3 Mangaaninpoiston tehostaminen

Mangaaninpoiston tehostamisella haettiin varalaitokselle soveltuvaa menetelmää mangaanin poistamiseksi. Nahkalan raakavedestä oli analysoitu korkeita mangaanipitoisuuksia, ja saneerauksen suunnitteluarvona oli käytetty raakaveden mangaanipitoisuutta $1,3\text{--}1,7 \text{ mg/l}$. Elo–syyskuussa 2013 otetuista raakavesinäytteissä oli mangaania keskimäärin $0,85 \text{ mg/l}$. Aikaisempien koeajotulosten mukaan parhaat tulokset mangaaninpoiston osalta saatiin, kun pH nykyisen prosessin alus- sa oli yli 9. Talousvesiasetuksen mukaan veden pH voi olla jopa $9,5$ /37/.

Liian korkealla pH-arvolla on prosessin kannalta negatiivisia vaikutuksia. Kuten todettua koagulanttina käytettävä alumiini muodostaa korkeassa pH:ssa negatiivisia kompleksi-ioneja, jotka ovat koagulaatiota ajatellen tehottomia. Mangaanin biologinen hapetus pienentää vaadittavaa pH-arvoa $7,5$:een, mutta kasvattaa samalla tarvittavaa happipitoisuutta, jonka tulee olla yli 7 mg/l . Dispersioveden käyttö sallii Nahkalan prosessissa happipitoisuuden nousun, mutta myös nitrifikaatio vaatii useita milligrammoja happea. Nitrifikaatiolle optimaalinen pH on alle 9, eikä varalaitoksen toimintaa haluttu rakentaa pelkästään bakteeritoiminnan varaan.

Vaihtoehtoiset kemialliset hapettimet mangaaninpoistamiseksi ovat lähinnä permanganaatti ja kloori. Kloori pyrkii reagoimaan veden ammoniumin kanssa muodostaen kloramiineja, joten sen hapetusvaikutus ei tutkittavassa vedessä ole parhaimmillaan. Permanganaatti ei reagoi raakaveden ammoniumtyypen kanssa ja reaktiotuloksena saadaan enemmän katalyyttistä mangaanidioksidia. Mangaanidioksidi katalysoi mangaanin ja raudan hapettumista. Mangaanidioksidilla tiedetään olevan myös nitrifikaatiota katalysoiva vaikutus. Kokeilla pyrittiin löytämään permanganaatille prosessin kannalta toimivin annos ja annostuspaikka. Samalla koejakson aikana saostuisi mangaanidioksidipintaista autokatalyyttistä massaa suodatinhiekkojen päälle

Koejakson alussa havaittiin raakaveden vaatiman alkaloinnin suhteen suuria eroja käytössä olleiden kaivojen (kaivo 1 ja 2) välillä. Pumpattavan raakaveden määräästä riippuen kaivon 1 raakaveden alkalointiin kului 30–45 % enemmän lipeää (natriumhydroksidia) kuin kaivon 2 raakavesi vaati saman pH:n saavuttamiseksi. Raakavedet päätettiin tutkia kaivokohtaisesti. Raakavesinäytteet otettiin laitoksen sisällä olevasta näytteenottopisteestä lokakuussa 2013. Ennen näytteidenottoa vettä pumpattiin ko. kaivosta noin kahden tunnin ajan virtaamalla 40 m³/h näytteiden edustavuuden varmistamiseksi. Vesinäytteet analysoitiin Seilab Oy:n laboratoriossa ja tulokset valmistuivat 11.11.2013. Raakavesinäytteiden tulokset on esitetty taulukossa 6.

Taulukko 6. Marraskuussa 2013 analysoidut raakavesitulokset.

	Raakavesi, Kaivo 1	Raakavesi, Kaivo 2
Rauta, mg/l	24	16
Mangaani, mg/l	0,86	0,49
Ammonium, mg/l	1,6	1,2
Ammoniumtyppi, mg/l	1,2	0,94
Nitriitti, mg/l	0,05	0,04
Nitriittityppi, mg/l	0,014	0,011
Nitraatti, mg/l	<0,2	<0,2
Nitraattityppi, mg/l	<0,06	<0,06
Alkaliteetti, mmol/l	0,9	0,87
pH	6,6	6,6
COD _{Mn} , mg/l	6,1	5,2
TOC, mg/l	4,3	4,4
Hiilidioksidi, mg/l	45	44
Sähkönjohtokyky, μ S/cm	410	280
Väri, mg Pt /l	70	40

Raakavesinäytteiden laatu poikkesi voimakkaasti keskenään tutkittujen parametrien osalta, vaikka kaivojen etäisyys toisistaan on ainoastaan noin 30 metriä. Kriittisimpien laatutekijöiden kuten raudan, mangaanin ja ammoniumin pitoisuudet olivat kaivosta 2 pumpatussa vedessä huomattavasti pienemmät.

Nahkalan laitoksella kokeiltiin kaliumpermanganaatin käyttöä mangaanin kemiallisena hapettimena. Permanganaatti on tehokas hapetin, mutta sen annostelu on haastavaa. Liian pienellä permanganaattimäärällä osa veden mangaanista jää hapettumatta, kun taas liian suurella permanganaattiannoksella veteen jää hapettimesta peräisin olevaa liukoista mangaania. Permanganaatti reagoi kahdenarvoisen mangaanin kanssa aikaisemmin mainitun yhtälön 13 mukaisesti. Prosessiin käytettiin 3 % kaliumpermanganaattiliuosta, jota syötettiin annostelupumpulla. Permanganaatin syöttöliuos valmistettiin liuottamalla 96,5 % kaliumpermanganaattia

veteen. Syöttöliuoksen pitoisuus valittiin kaliumpermanganaatin liukoisuuden mukaan siten, että kaikki liuotettava permanganaatti liukenee varmuudella laitoksen käyttölämpötilassa. SFS-standardin SFS-EN 12672 mukaan kaliumpermanganaatin liukoisuus lämpötilan funktiona on /28/:

$$KMnO_4 (g / l) = 30,55 + 0,796(T, C^\circ) + 0,0392(T, C^\circ)^2 \quad (18)$$

Ensimmäiset permanganaatin syöttökokeet aloitettiin marraskuun 2013 alussa. Aloitusannos laskettiin flotaatiosuodattimilta lähtevän veden mangaanipitoisuuden mukaan siten, että permanganaatti riittää hapettamaan stoikiometrisesti puolet veden liukoisesta mangaanista. Permanganaatin syöttö järjestettiin jakolaatikolle, ja aloitusannos riitti hapettamaan noin 60 % raakaveden mangaanista pH-arvolla 8,3. Permanganaatin annosta lisättiin asteittain, kunnes lähtevän veden mangaanipitoisuus oli Lappavesi Oy:n Hach DR/2010 -analysaattorilla mitattuna 0. Permanganaattiannos oli tällöin $0,6 \text{ g/m}^3$ syötettynä jakolaatikolle prosessin alkuun, jolloin raakaveden liukoinen mangaani pidättyi jo flotaatiosuodattimille. Koska flotaatio-suodatinyksiköt oli suunniteltu raudan ja ammoniumin poistamiseksi, siirrettiin permanganaatin syöttö välisäiliöön. Flotaatiosuodattimille pidätymätön mangaani saostui hiekkasuodattimille mangaanidioksidina. Myös raudan osalta hiekkasuodatetusta vedestä saatiin aikaisempaa pienempiä analyysituloksia. Mangaani saatiin poistettua käsiteltävästä vedestä uudella järjestelyllä annoksella $0,45 \text{ g/m}^3$, mikä teoreettisesti riittää hapettamaan $0,23 \text{ mg/l}$ kahdenarvoista liukoista mangaania (yhtälö 13).

Koejakson lopussa, tammikuussa 2014, mangaanin poistumista raakavedestä keuhkettiin ilman permanganaatin käyttöä. Prosessia ajettiin sen nykyisellä maksimivirtaamalla $55 \text{ m}^3/\text{h}$. Ensimmäinen hiekkasuodatettu näyte otettiin vuorokauden kuluttua permanganaatin syötön lopettamisesta, ja sen mangaanipitoisuudeksi saatiin $0,001 \text{ mg/l}$ veden pH:n ollessa 8,6. Kahden vuorokauden jälkeen hiekka- ja flotaatiosuodattimilta lähtevissä vesissä mangaanin pitoisuus oli $0,12 \text{ mg/l}$ pH-arvolla 8,2. Voimakas pH-riippuvuus oli yhä edelleen havaittavissa, eivätkä hiekkasuodattimet kyenneet nyt pidättämään mangaania lainkaan. Mangaaninpoisto toimi alemmalla pH-arvolla, mikä viittasi mangaanidioksidin autokatalyyttiseen

toimintaan tai biologisen mangaaninpoiston käynnistymiseen suodattimilla. Varavesilaitoksen mangaaninpoiston toimivuus ei ollut vielä osoitettavissa ilman permanganaatin käyttöä.

5.4 Biologisen typenpoiston tehostaminen

Lokakuussa 2013 aloitetun koejakson tarkoituksena oli saattaa olosuhteet biologiseen typenpoistoon osallistuvien nitrifikaatiobakteerien toiminnalle otolliseksi. Tarvittaessa tehtäisiin toimenpiteitä nitrifikaation käynnistämiseksi tai tehostamiseksi. Raakavesien ammoniumpitoisuudet määritettiin Seilab Oy:ssä lokamarraskuussa 2013. Raakavesien ammoniumpitoisuudet olivat 1,6 ja 1,2 mg/l (taulukko 5). Talousvesiasetuksen laatusuosituksen enimmäispitoisuus on 0,5 mg/l.

Laitoksen prosessi saatiin typenpoistoa lukuun ottamatta toimimaan marrasjoulukuussa 2013. Ensimmäiset ammoniummääritykset suoritettiin Lappavesi Oy:n Hach DR/2010 -analysaattorilla marraskuun puolivälissä. Ensimmäiset määritetyt ammoniumpitoisuudet olivat 0,9–1,1 mg/l. Tuloksiin sisältyi systemaattista analyysivirhettä pipetin tarkkuudesta johtuen. Käytettyä Finnpipettiä ei ollut kalibroitu ja pipetointivirhe oli noin 20 %. Saatu ammoniumpitoisuus oli siis kauttaaltaan liian pieni. Virhe pipetin tarkkuudessa havaittiin 1.12.2013, ja se kalibroidiin uudelleen. Taulukossa 7 on lueteltu analyysitulokset ammoniumin osalta 13.11.2013 alkaen.

Taulukko 7. Suodattimilta lähtevistä vesistä määritetyt ammoniumpitoisuudet.

pvm	Ammonium, mg/l	
	Flotaatiosuodattimilta lähtevä vesi	Hiekkasuodattimilta lähtevä vesi
13.11.2013	-	1,1
20.11.2013	1,0	1,0
21.11.2013	1,1	1,1
23.11.2013	1,1	1,1
28.11.2013	1,1	1,1
29.11.2013	0,9	0,9
1.12.2013	-	1,1
4.12.2013	1,1	1,1
13.12.2013	1,1	1,1
16.12.2013	-	1,2
20.12.2013	1,2	1,2
31.12.2013	-	1,1
7.1.2014	-	0,7
22.1.2014	-	0,8

Laitoksen dispersiovesi toimii tehokkaana ilmastimena, mikä todettiin happimitauksin. Nitrifikaatio tarvitsee myös paljon alkaliteettia. Flotaatio- ja hiekkasuodattimelta lähtevän veden alkaliteetit määritettiin Vaasan ammattikorkeakoulun laboratoriossa marraskuun 2013 lopulla. Lisäksi vesistä määritettiin pH, johtokyky ja redox-potentiaali. Saadut analyysitulokset on ilmoitettu taulukossa 8.

Taulukko 8. Nahkalan suodattimilta lähtevistä vesistä Vaasassa tehdyt analyysit.

	Flotaatiosuodattimilta lähtevä vesi	Hiekkasuodattimilta lähtevä vesi
Alkaliteetti, mmol/l	3,28	2,95
pH	8,30	8,70
Johtokyky, mS/m	34,9	34,8
Redox, mV	157	178

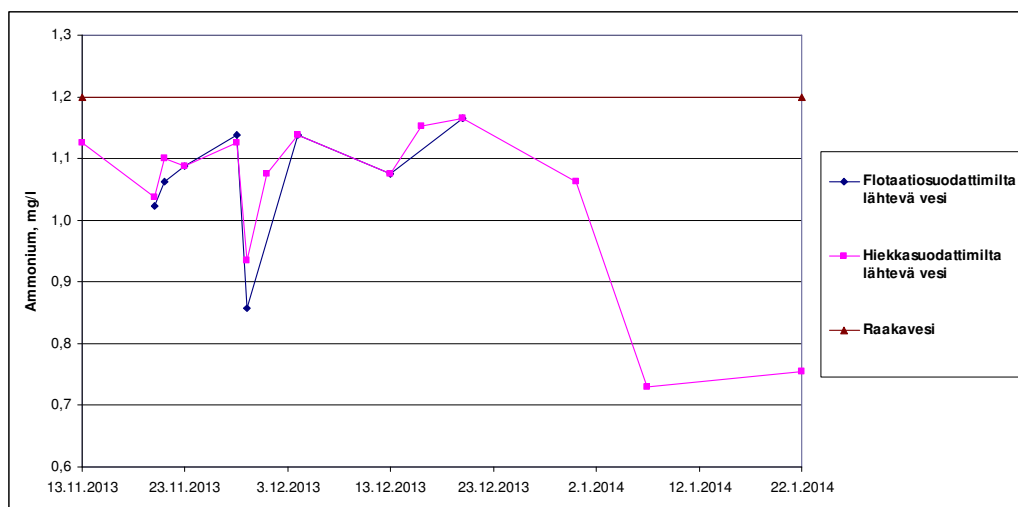
Saadut alkaliteetti-arvot ovat riittävät nitrifikaatiobakteerien toiminnalle. Joulukuun 2013 alkuun mennessä saatujen analyysitulosten sekä laitoksella tehtyjen happi- ja pH-mittausten perusteella ei saatu viitteitä biologisen typenpoiston käynnistymisestä.

Nitrifikaation käynnistämiseksi Nahkalan vesilaitokselle tuotiin nitrifioivan laitoksen hiekkasuodattimien huuhtelueffluenttia eli huuhtelun jätevettä. Lakeuden Vesi Oy:n vuokraamalla Koskuuslähteen vesilaitoksella raakaveden ammoniumtyppipitoisuus on Nahkalan raakaveden luokkaa, ja ammonium poistetaan nitrifikaation avulla. Esimerkiksi Štembal ryhmineen sai nitrifikaation käynnistymisen lyhenemään kuukausista muutamiin viikkoihin huuhtelemalla uutta suodatinhiekkaa nitrifioivan laitoksen huuhtelueffluentilla /32/. Suodattimien huuhtelun jätevesi pumpattiin Koskuuslähteellä pesun aikana hiekan päältä. Huuhtelueffluentti, noin 10 m³, kuljetettiin säiliöautolla Nahkalaan ja pumpattiin edelleen toiselle tyhjennetylle flotaatiosuodattimelle.

Noudettua huuhtelueffluenttia sekoitettiin flotaatiosuodattimen hiekkään huuhteluilmakompressorilla. Tuotua effluenttia ja flotaatiosuodattimen hiekkaa sekoitettiin ajoittain noin kahden vuorokauden ajan, minkä jälkeen se pumpattiin edelleen rinnakkaiselle, tyhjennetylle flotaatiosuodattimelle. Noin viikon kuluttua tuotu huuhtelueffluentti pumpattiin vielä tyhjennetyille hiekkasuodattimille kahdeksi vuorokaudeksi laitoksen ollessa pysäytettynä tämän ajan. Huuhteluilmakompressorilla sekoittaen tarkoituksena oli myös ilmastaa tuotua effluenttia. Huuhtelueffluentilla ei saatu analyysien mukaan haluttua vaikutusta nitrifikaation käynnisty-

miseksi. Tämä todettiin Hach DR/2010 -analysaattorilla tehdyin ammonium- ja nitraattianalyysin sekä laitoksella suoritettujen happi- ja pH-mittausten avulla.

Tammikuun 2014 aikana lisättiin hiekkasuodattimelle lähtevän veden fosfaattipitoisuutta. Flotaatio on kemiallisen koagulaation ansiosta tehokas fosfaatin (fosforin) poistaja. Lehtolan tutkimusten mukaan kemiallinen koagulaatio poisti 84 % kokonaisfosforista ja 97 % mikrobeille käyttökelpoisesta fosforista /13, 42/. Nitri-fikaatiossa erityisesti Nitrobacter-bakteerit tarvitsevat fosfaattia toimiakseen tehokkaasti /38/. Laimennettua fosforihappoliuosta pumpattiin välisäiliöön siten, että annokseksi tuli virtaamaan nähden 50 mg/m^3 ($50 \text{ } \mu\text{g/l}$). Syöttöä jatkettiin noin viikon ajan. Hiekkasuodattimilta lähtevän veden ammoniumpitoisuus laski hie-man fosfaatin syötön myötä (Kuvio 11).



Kuvio 11. Nahkalan suodattimilta lähtevien vesien ammoniumpitoisuus.

6 TULOSTEN TARKASTELUA

Apukoagulantiksi valittu polymeeri toimi erinomaisesti ja flotaatioselkeytys toimi suunnitellusti. Polymeerin annostusmäärä voi olla vieläkin pienempi, mikäli se laimennettaisiin tehokkaammin ja annosteltaisiin tasaisemmin koko altaan leveydelle.

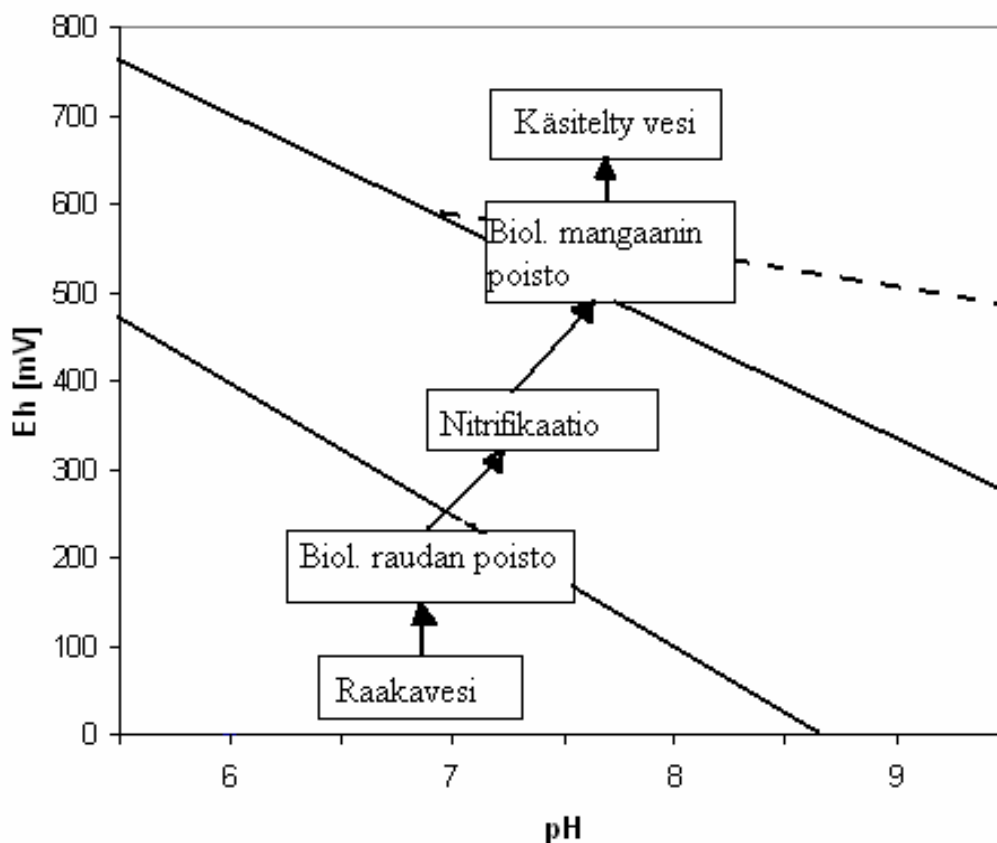
Mangaani saatiin poistettua vedestä tehokkaasti kaliumpermanganaatin avulla. Prosessin kannalta toimivin annostelupaikka on välisäiliö. Kokeet antoivat viitteitä siitä, että mangaani on osin poistettavissa ilman kemiallista hapetinta. Suodattun veden pH-arvolla 8,6 suodattimille pidättynyt mangaani viittaa joko mangaanin autokatalyyttiseen hapettumiseen ja/tai biologisen toiminnan käynnistymiseen. Hapettavien bakteerien toiminta mahdollistaa mangaanin hapettumisen matalammilla hapetus-pelkistyspotentiaali- ja pH-arvoilla.

Ammoniumin biologisesta hapettumisesta, nitrifikaatiosta, saatiin viitteitä vasta koejakson lopulla. Ammoniumtyppi poistui käsiteltävästä vedestä lähinnä flotaatiosuodattimilla. Nitrifikaation kannalta tärkeimpien tekijöiden osalta happea oli riittävästi ja alkaliteetti oli riittävän korkea Nahkalan vedessä. Vieraat bakteerikannat saattoivat estää nitrifikaatiobakteerien tehokkaan kasvun suodattimille. Koejakson aikana ei pystytty järjestämään riittävän pitkää ja stabiilia jaksoa eikä nitrifikaatiobakteerien kasvuille optimaalisia olosuhteita. Nitrifikaation käynnistyminen varsinkin matalissa lämpötiloissa vaatii huomattavan pitkän ajan.

Biologisen typenpoiston toimivuuden todentaminen vaatii jatkotutkimuksia ja kokeita. Prosessi tulee desinfioida vielä uudelleen esimerkiksi riittävällä kloorauksella. Klooraus tulee suorittaa siten, että veden ammonium otetaan huomioon tehokkaan aktiivisen kloorin määrän aikaansaamiseksi. Mikrobeille soveltuvan fosforin lisäämisellä oli bakteerien toiminnan kannalta positiivinen vaikutus varsinkin, kun kemiallinen koagulaatio poistaa suuren osan raakaveden fosforista. Lisäksi nitrifioivan laitoksen hiekalla tai huuhtelueffluentilla voi olla erittäin edullinen vaikutus nitrifikaation käynnistymiseen, kun ensin on varmistettu laitoksen

mikrobiologinen laatu. Myös mangaanidioksidipitoisella hiekalla voi olla erittäin positiivinen vaikutus ammoniuminpoiston suhteen.

Ammoniumin ja mangaaninpoisto nivoutuvat osin yhteen, koska niin kauan kun vedessä on ammoniumia, haittaa nitritaation nitriitti mangaanin hapettumista mangaanidioksidiksi. Kuviossa 12 on esitetty Mouchetin /23/ näkemys biologisista puhdistusvaiheista vedelle, joka sisältää rautaa, mangaania ja ammoniumia. Tämä toimii ohjenuorana myös Nahkalan vedenkäsittelyn toteuttamisessa prosessin eri osissa.



Kuvio 12. Biologiset puhdistusvaiheet vedelle, joka sisältää rautaa, mangaania ja ammoniumia /23, 30; 16/.

7 YHTEENVETO

Lappavesi Oy:n Kauhavan kaupungilta vuokraaman Nahkalan vesilaitokselta lähtevä vesi on nyt talousvesiasetuksen (VNa 461/2000) laatuvaatimusten mukaista, mutta asetuksen laatusuosituksen mukaiseen ammoniumpitoisuuteen ei vielä päästä. Varalaitoksen vettä voi siis pumpata kaupungin verkostoon, mikäli tilanne sitä vaatii.

Flotaatio toimii suunnitellusti, ja koko flotaatio-suodatinyksikön suunniteltu selkeytys- ja suodatuskapasiteetti on nyt käytössä.

Pohjaveden suuri mangaanipitoisuus saadaan poistettua prosessissa kaliumpermanganaatin avulla. Sille on löydetty soveltuva annos ja annostuspiste.

Nitrifikaatiobakteerien toiminnasta ei ole vielä selkeää näyttöä. Lähtevän veden ammoniumpitoisuus on kuitenkin laskussa, mikä viitanee nitrifioivien bakteerien hitaaseen kasvuun.

Nahkalan vedenkäsittelyprosessista ja sen ominaisuuksista on kerätty yksityiskohdista tietoa lokakuun 2013 ja tammikuun 2014 välisenä aikana yhteensä noin 90 käyttöpäivän ajalta. Tämä on raportoitu erikseen helmikuussa 2014. Jari-Jussi Syrjän laatima 58-sivuinen raportti, Nahkalan vesilaitos Koeajo kemiallisen ja mikrobiologisen laadun parantamiseksi 11.10.2013 - 31.1.2014, on toimitettu toimeksiantajalle helmikuun 2014 lopulla /34/.

LÄHTEET

- /1/ Antikainen, M. & Hintsala J. 2006. Nahkalan Pohjavesiselvitys (alueet 10 223 01 A, B ja C). Vaasa. Länsi-Suomen ympäristökeskus.
- /2/ Crittenden, J. Trussell, R. Hand, D. Howe, K. & Tchobanoglous, G. 2005. MWH's Water Treatment - Principles and Design. 3. painos. New Jersey, USA. Wiley.
- /3/ Econet Oy. 2013. Lappavesi Oy Nahkalan laitoksen prosessiselostus.
- /4/ Faust, S. & Aly, M. 1998. Chemistry of water treatment. 2. painos. Michigan, USA. Lewis Publishers.
- /5/ Henze, M., Harremoës, P., la Cour Jansen, J. & Arvin, E. 2002. Wastewater treatment, Biological and chemical processes. 3. painos. Germany. Springer-Verlag Berlin Heidelberg.
- /6/ Karttunen, E. 2003. Vesihuolto I. Helsinki. RIL 124-1.
- /7/ Karttunen, E. 2004. Vesihuolto II. Helsinki. RIL 124-2.
- /8/ Kauhavan kaupunki. 2013. Kauhavan pohjavesialueiden suojeleusuunnitelma. Viitattu 25.2.2014. http://www.kauhava.fi/files/8461/Kauhavan_pohjavesialueiden_suojeleusuunnitelma.pdf
- /9/ Kemira. 2003. About Water Treatment. Kemira Kemwater.
- /10/ Komulainen, H. 2013. Mangaani on terveystarve juomavedessä. THL. Viitattu 21.2.2014. http://www.thl.fi/fi_FI/web/fi/tiedote?id=34166
- /11/ Konttila, S. 2013. Nahkalan koekäyttöraportti 7.10.2013. Lapua. Lappavesi Oy.
- /12/ Lahti, H., Vieno, N. & Kaunisto, T. 2011. Talousveden käsittelykemikaalit ja standardisointi. Vesi-Instituutin raportteja 3. Viitattu 19.2.2014. www.prizz.fi/vesijulkaisut
- /13/ Lehtola, M. 2002. Microbially available phosphorus in drinking water, Academic Dissertation. National Public Health Institute, Department of Environmental Health, Laboratory of Microbiology, Kuopio University. Kuopio, Finland. Kuopio University Printing Office. <http://www.ktl.fi/julkaisut/asarja.html>.
- /14/ Lekang, O. 2013. Aquaculture Engineering. 2. painos. Somerset, NJ, USA. Wiley.
- /15/ Miettinen, I. 1998. Microbial Growth and Chemical Quality in Finnish Drinking Waters. Publications of the National Public Health Institute A23/1998. Kuopio. Kuopio University Printing Office.

- /16/ Mouchet, P. 1992. From conventional to biological removal of iron and manganese in France. *Journal AWWA*, vol. 84, Nro 8, s. 158-167.
- /17/ Mussalo-Rauhamaa, H. & Jaakkola, J. 1993. *Ympäristöterveyden käsikirja*. Jyväskylä. Duodecim.
- /18/ Nguyen, V.A., Pham, T.N., Nguyen, H.T., Nguyen, V.T., Tran, D.H., Tran, H.N., Leu, T.B. & Furukawa, K. 2004. Nitrogen Ammonia Removal from Ground Water by Nitrification - Denitrification Process with a Novel Acryl Bio-film Carrier Material. Vietnam. Hanoi University of Civil Engineering.
- /19/ Piispanen, J. 2012. Rautaa, mangaania, ammoniumia ja humusta sisältävien pohjavesien käsittely – pii ja raudan hapettuminen, mangaanioksidipintaiset suodatusmassat, selkeytettävyyys sekä ammoniumin biologinen poisto. *Lisensiaatintyö*. Oulun yliopisto. Prosessi- ja ympäristötekniikan osasto.
- /20/ Pöyry Finland Oy. 2012. Lappavesi oy Nahkalan vedenottamo Laitoksen modernisointi. *Prosessin mitoitus- ja toimintaselostus*.
- /21/ Rantanen, P. 2010. Biologinen typen- ja fosforinpoisto jätevesistä – nitrifikaation tehostaminen vapaasti kelluvilla kantoainekappaleilla. *Lisensiaatintyö*. Espoo. Aalto Yliopisto. Yhdyskunta- ja ympäristötekniikan laitos.
- /22/ Rautio, L., Siiro, P., Haldin, L., Storberg, K-E., Nuotio, E. & Westberg, V. 2009. Kokemäenjoen-Saaristomeren-Selkämeren vesienhoitoalueen vesienhoitosuunnitelma vuoteen 2015. Länsi-Suomen, Lounais-Suomen, Hämeen ja Keski-Suomen ympäristökeskus. Viitattu 16.2.2014. http://www.miljo.fi/fiFI/Vesi_ja_meri/Vesien_ja_merensuojelu/Vesienhoidon_suunnittelu_ja_yhteistyö/Vesienhoito_ELYkeskuksissa/EtelaPohjanmaa_Pohjanmaa_ja_KeskiPohjanmaa/Vesienhoidon_suunnittelu_ja_yhteistyö__E%2823159%29
- /23/ Rönqvist, J. 2006. Raudan, mangaanin, humuksen ja ammoniumin samanaikainen poisto pohjavedestä – käytännön kokemuksia ja poiston onnistumiseen vaikuttavia parametreja. *Diplomityö*. Oulun yliopisto. Prosessi- ja ympäristötekniikan osasto.
- /24/ Sallanko, J. 2003. Otsoni ja vetyperoksidi pohjaveden puhdistuksessa, *Väitöskirja*. Oulun yliopisto. Prosessi- ja ympäristötekniikan osasto. Vesi- ja ympäristötekniikan laboratorio.
- /25/ Seppänen, H. 1988. Biological treatment of groundwater in basins with floating filters – II. The role of micro-organisms in floating filters. *Water Science and Technology* 20(3), 185-187.
- /26/ SFS-EN 1407. 2008. Chemicals used for treatment of water intended for human consumption. Anionic and non-ionic polyacrylamides. Helsinki. Suomen Standardoimisliitto SFS ry.

- /27/ SFS-EN 1410. 2008. Chemicals used for treatment of water intended for human consumption. Cationic polyacrylamides. Helsinki. Suomen Standardoimisliitto SFS ry.
- /28/ SFS-EN 12762. 2009. Chemicals used for treatment of water intended for human consumption. Potassium permanganate. Helsinki. Suomen Standardoimisliitto SFS ry.
- /29/ SFS-EN ISO 6222. 1999. Veden laatu. Viljeltävien mikro-organismien lukumäärä laskeminen. Pesäkelasku siirrostamalla agar-ravintoalustaan. Helsinki. Suomen Standardoimisliitto SFS ry.
- /30/ SFS 3016. 2011. Veden laatu. Koliformisten bakteerien kokonaismäärän määrittely kalvosuodatusmenetelmällä. Helsinki. Suomen Standardoimisliitto SFS ry.
- /31/ Snoeyink, V. & Jenkins D. 1980. Water Chemistry. 1. painos. New York, USA. Wiley.
- /32/ Štembal, T., Markić, M., Briški, F. & Sipos, L. 2004. Rapid start-up of biofilters for removal of ammonium, iron and manganese from ground water. Journal of water supply, research and technology – Aqua, nro 53, s. 509-518.
- /33/ Štembal, T., Markić, M., Ribičić, N., Briški, F. & Sipos, L. 2005. Removal of ammonia, iron and manganese from groundwaters of northern Croatia-pilot plant studies. Process Biochemistry vol. 40 s. 327-335.
- /34/ Syrjä, J-J. 2014. Nahkalan vesilaitos Koeajo kemiallisen ja mikrobiologisen laadun parantamiseksi 11.10.2013 - 31.1.2014. 21.2.2014. Lapua. Lappavesi Oy.
- /35/ Tekerlekopoulou, A. & Vayenas, D. 2007. Simultaneous biological removal of ammonia, iron and manganese from potable water using a trickling filter. Biochemical Engineering Journal 39 (2008), 215–220. Luettavissa: www.elsevier.com
- /36/ VVY. 2006. Talousveden klooraus. Helsinki. Vesi- ja viemärlaitosyhdistys.
- /37/ VVY. 2000. Soveltamisopas talousvesiasetukseen 461/2000. Helsinki. Vesi- ja viemärlaitosyhdistys.
- /38/ Ward, B. & Arp, D. 2011. Nitrification. 1. painos. Washington, USA. ASM Press
- /39/ Zumdahl, S. 1993. Chemistry. 3. painos. Toronto, Canada. D. C. Health and Company.

LIITE

	Hiekkasuodattimilta lähtevä vesi				Flotaatiosuodattimilta lähtevä vesi					
	pH	Fe (mg/l)	Mn (mg/l)	NH ₄ -N (mg/l)	NO ₃ -N (mg/l)	pH	Fe (mg/l)	Mn (mg/l)	NH ₄ -N (mg/l)	NO ₃ -N (mg/l)
8.11.2013	8,2	0,03	0,190			8,4	0,04	0,194		
9.11.2013	8,5	0,05	0,094			8,4	0,07	0,098		
12.11.2013	8,2	0,03	0,068			8,0	0,03	0,068		
13.11.2013	7,9	0,03	0,047	0,88		8,1	0,03	0,048		
14.11.2013	8,2	0,03	0,001			8,1	0,03	0,000		
15.11.2013	8,6	0,01	0,001			8,5	0,08	0,078		
16.11.2013	8,2	0,02	0,009			8,2	0,02	0,087		
19.11.2013	8,1	0,02	0,001			8,2	0,02	0,121		
20.11.2013	8,1	0,01	0,001	0,81		8,2	0,02	0,082	0,80	
21.11.2013		0,02	0,000	0,86			0,02	0,075	0,83	
23.11.2013		0,02	0,000	0,85			0,01	0,042	0,85	
28.11.2013	8,4	0,02	0,006	0,88		8,3	0,03	0,163	0,89	
29.11.2013	8,6	0,01	0,000	0,73	0,0	8,6	0,01	0,085	0,87	0,0
1.12.2013	8,7	0,02	0,003	0,84	0,2	8,8	0,01	0,066	0,86	
3.12.2013	9,0	0,03	0,002			8,6	0,02	0,110		
4.12.2013	8,4	0,01	0,001	0,88	0,3	8,1	0,02	0,194	0,89	
12.12.2013	9,1	0,05	0,215							
13.12.2013	8,8	0,03	0,022	0,84		8,2	0,04	0,175	0,84	
16.12.2013	8,7		0,003	0,90	0,3	8,3		0,087		
17.12.2013										
19.12.2013	8,4	0,01	0,037		0,4	7,9	0,03	0,035		
20.12.2013	8,9	0,04	0,025		0,3		0,03	0,010	0,91	
23.12.2013	8,8	0,01	0,002		0,3	8,3	0,01	0,002		0,3
30.12.2013	8,4				0,9					
31.12.2013	8,6		0,006	0,83	0,6	8,8		0,007		0,4
2.1.2014	8,6		0,002		0,2	8,7		0,006		
3.1.2014	8,1		0,006			8,2		0,150		
4.1.2014			0,009		0,3					
7.1.2014			0,007	0,57	0,7					
8.1.2014					0,5					
9.1.2014	8,1	0,01	0,008		0,4	8,2	0,05	0,260		
14.1.2014	8,1		0,008							
17.1.2014	8,2		0,017							
20.1.2014	8,7	0,01	0,004							
22.1.2014	8,1			0,59						
23.1.2014	8,6									
24.1.2014	8,5		0,005							
27.1.2014	8,6	0,03	0,001							
28.1.2014	8,5	0,02	0,001							
29.1.2014	8,6	0,01	0,001							
30.1.2014	8,7	0,00	0,001							
31.1.2014	8,3	0,02	0,153							

Analysaattori: Hach DR/2010 -spektrofotometri

Menetelmät:

- Rauta: Method 8008, Iron, total (0 to 3,00 mg/l)

- Mangaani: Method 8149, Manganese, LR (0 to 0,700 mg/l)

- Ammoniumtyppi: Method 8155, Nitrogen, Ammonia (0 to 0,50 mg/l NH₃-N)

- Nitraattityppi: Method 8171, Nitrate, MR (0 to 4,5 mg/l NO₃⁻-N)