

Pro Gradu -tutkielma

**Sähkökoagulaatio hartsihappoja ja kuparia sisältävien
jätevesien puhdistusmenetelmänä**

Heli Kivisaari



Jyväskylän yliopisto

Bio- ja ympäristötieteiden laitos

Ympäristötiede

12.3.2009

JYVÄSKYLÄN YLIOPISTO, Matemaattis-luonnontieteellinen tiedekunta

Bio- ja ympäristötieteiden laitos

Ympäristötiede

KIVISAARI, HELI S.: Sähkökoagulaatio hartsihappoja ja kuparia sisältävien
jätevesien puhdistusmenetelmänä

Pro gradu: 84 s. 6 liitettä (8 s.)

Työn ohjaajat: Prof. Aimo Oikari, FM Mikko Vepsäläinen

Tarkastajat: Prof. Aimo Oikari, Prof. Mika Sillanpää

Maaliskuu 2009

Hakusanat: Hartsihapot, jätevedet, kupari, sellu- ja paperiteollisuus, sähkökoagulaatio, toksisuus

TIIVISTELMÄ

Teollisuuden prosessien tavoitteina olevat energian ja vedenkulutuksen vähentäminen edellyttävät jätevesien puhdistusmenetelmien tehostamista ja nykyaikaistamista. Tulevaisuudessa puunjalostusteollisuuteen pyritään yhdistämään energia- ja kemikaalituotantoa, mikä johtaa muutoksiin myös puhdistamoissa. Sellu- ja paperiteollisuuden jätevedet sisältävät orgaanista ainetta, joista osa on puun uuteaineita kuten hartsihappoja. Hartsihappojen ja niiden johdannainien tiedetään olevan toksisia eliöille. Haitallisten yhdisteiden poistaminen jätevesistä ennen biologista puhdistusta vähentää kustannuksia ja haittavaikutuksia vesistöissä. Sähkökemiallisista puhdistusmenetelmistä sähkökoagulaation on todettu olevan tehokas erilaisten epäpuhtauksien poistamisessa. Sähkökentässä tapahtuvassa koagulaatiossa elektrodeilta liukenee metallikationeja, joiden jatkoreaktioiden tuloksena jätevesien sisältämät yhdisteet saostuvat.

Tutkimuksessa selvitettiin sähkökoagulaation tehokkuutta jätevesien sisältämän kuparin ja hartsihappojen poistamisessa. Synteettisistä jätevesistä määritettiin kahdeksan hartsihapon sekä kuparin pitoisuudet ennen ja jälkeen sähkökoagulaation. Yksinkertaisten mallijätevesien avulla tutkittiin prosessimuuttujista haitta-ainepitoisuuden, sähkövirran ja pH:n merkitystä puhdistustulokseen. Prosessimuuttujat vaikuttivat hartsihappojen ja kuparin poistotehokkuuteen eri tavoin. Koska hartsihappojen vesiliukoisuus on voimakkaasti pH-riippuvaista, vaikutti tämä puhdistustuloksiin. Suurimmat hartsihappopoistumat (93 %) saavutettiin pienimmällä tutkitulla sähkömäärällä ja heikosti happamista näytteistä. Kuparipoistumat kasvoivat sähkömäärän kasvaessa ja olivat parhaimmillaan yli 99 %. Jätevesien toksisuusmuutokset indikoivat elektrolyysin aikana tapahtuvia kemiallisia muutoksia. Toksisuus määritettiin levän (*Pseudokirchneriella subcapitata*) kasvunopeuden ja biomassan sekä valobakteerin (*Vibrio fischeri*) valontuoton estymiskokeilla. Mallijätevesien levätoksisuus poistui sähkökoagulaatiokäsittelyissä kuparipoistumien vuoksi, mutta bakteeritoksisuudessa ei muutoksia ilmennyt. Tutkimuksen tulokset osoittivat sähkökoagulaation sopivuuden hartsihappojen poistamiseen jätevesistä. Yhdistettynä aiempiin tutkimustuloksiin sähkökoagulaation käyttömahdollisuudet kustannustehokkaana ja kemikaalittomana puhdistusmenetelmänä ovat laajat soveltuen myös puunjalostusteollisuuden jätevesille.

UNIVERSITY OF JYVÄSKYLÄ, Faculty of Mathematics and Natural Sciences

Department of Biological and Environmental Sciences

Environmental Science

KIVISAARI, HELI S.: Treatment of simulated wastewaters containing resin acids and copper by electrocoagulation

Master of Science Thesis: 84 p. 6 appendices (8 p.)

Supervisors: Prof. Aimo Oikari, MSc Mikko Vepsäläinen

Inspectors: Prof. Aimo Oikari, Prof. Mika Sillanpää

March 2009

Keywords: Copper, electrocoagulation, pulp and paper industry, resin acids, toxicity, wastewater

ABSTRACT

Wastewaters from pulp and paper industry include a large amount of organic compounds. A part of those are wood extractives like resin acids which are known to cause toxic effects on organisms. In the future forest industry has a target to combine more energy and chemical production to the traditional pulp and paper production. Additionally there is a goal to decrease the consumption of energy and clean water which is necessary in a modern and sustainable wastewater treatment plant. From different electrochemical treatment methods electrocoagulation has proved to be cost-effective in removal of organic and inorganic pollutants from waters. The coagulation reactions happen in an electric field and the result is a formation of precipitate which is formed by coagulants from electrodes.

The objective of the thesis was to study the efficiency of electrocoagulation in elimination of resin acids and copper from wastewaters. Eight resin acids and copper was determined before and after electrocoagulation treatment from the simulated and synthetic wastewaters. The importance of factors such as the concentration of pollutants, pH and the amount of electric current were investigated. The factors seemed to affect by different ways to the reductions of resin acids and copper. The water solubility of resin acids depends strongly on the pH of a solution. The greatest reductions of resin acids (93 %) were achieved by using the smallest electricity current and acidic samples. The reductions of copper increased with the electrolysis time, the highest reductions being over 99 %.

The toxicity of synthetic waters was determined by inhibition of biomass and growth with green algae (*Pseudokirchneriella subcapitata*) and by inhibition of *Vibrio fischeri* luminescence. The algal toxicity was eliminated totally because of the removal of copper, but the toxicity to bacteria was invariable. Results revealed that electrocoagulation seems to be an applicable alternative to treat resin acids-containing wastewaters, for example from pulp and paper mills.

SISÄLTÖ

LYHENTEET	6
1 JOHDANTO	7
1.1 Sellu- ja paperiteollisuuden jätevedet.....	7
1.2 Jätevesien puhdistusmenetelmät.....	9
1.3 Sähkökemian ja koagulaation yhdistäminen	10
1.3.1 Kolloidikemia ja koagulaatio.....	12
1.3.2 Koaguloitumismekanismit.....	14
1.4 Sähkökoagulaation toiminta	15
1.4.1 Sähkökoagulaatioon vaikuttavat tekijät.....	18
1.4.2 EC-reaktori	23
1.5 Hartsihapot	25
1.5.1 Hartsihappojen merkitys metsäteollisuudessa	26
1.5.2 Hartsihapot jätevesissä ja niiden toksisuus.....	27
1.6 Metallit ja sähkökoagulaatio	30
1.6.1 Kuparin saostuminen	31
1.6.2 Kuparin toksisuus	32
1.7 Tutkimuksen tavoitteet	33
2 AINEISTO JA MENETELMÄT	34
2.1 Tutkittavat yhdisteet ja synteettisten jätevesien valmistus.....	34
2.2. Sähkökoagulaatiokokeet.....	36
2.3 Kemialliset analyysit	38
2.3.1 Alkuaine- ja hiilimääritykset	38
2.3.2 Hartsihappomääritykset	38
2.4 Toksisuuskokeet	40
2.4.1 Bakteerin bioluminesenssin esto	40
2.4.2 Toksisuus viherlevälle	41

3 TULOKSET	42
3.1 Hartsihappopitoisuudet ennen sähkökoagulaatiota	42
3.2 Elektrodiperäinen rauta ja hiilipitoisuudet	43
3.3 Hartsihappojen poisto sähkökoagulaatiolla.....	45
3.4 Kuparipoistumat sähkökoagulaatiossa	50
3.5 Koeliuosten toksisuusmuutokset	52
3.5.1 Hartsihappojen ja kuparin toksisuus bakteereille	53
3.5.2 Vaikutus levän biomassaan ja kasvuun	57
3.6 Tulosten tilastollinen tarkastelu.....	58
4 TULOSTEN TARKASTELU	59
4.1 Tutkimusmenetelmien arviointi	59
4.1.1 Koejätevesien koostumus	59
4.1.2 Käsittelyparametrien valinta.....	60
4.1.3 Toksisuusmääritykset	61
4.2 Hartsihappojen ja kuparin poistaminen jätevesistä sähkökoagulaatiolla	62
4.2.1 Virta ja elektrolyysiaika käsittelymuuttujina.....	64
4.2.2 pH:n vaikutus sähkökoagulaation tehoon.....	67
4.3 Sähkökoagulaation vaikutukset toksisuuteen	69
4.3.1 Toksiset yhdisteet koeliuoksissa.....	69
4.3.2 Jätevesien toksisuusmuutokset sähkökoagulaatiossa	69
4.4 Sähkökoagulaation käyttömahdollisuudet.....	72
5 JOHTOPÄÄTÖKSET	76
KIITOKSET	78
KIRJALLISUUS	79
LIITELUETTELO	85

LYHENTEET

AOX	orgaanisesti sitoutuneet halogeenit (adsorbable organic halogen)
BAT	paras käyttökelpoinen tekniikka (best available technique)
BCF	bioakkumulaatiotekijä
BOD	biologinen hapenkulutus (BHK)
CC	kemiallinen koagulaatio/saostus (chemical coagulation)
CEC	sähkökoagulaation yhdistelmämenetelmä (combined electrocoagulation)
COD	kemiallinen hapenkulutus
CMP	mekaanis-kemiallinen hionta (chemical mechanical polishing)
DW	kuivapaino (dry weight)
DHAA	dehydroabietiinihappo
DOC	liuennut orgaaninen hiili (dissolved organic carbon)
EC	sähkökoagulaatio (electrocoagulation)
EC(%)	pitoisuus, joka aiheuttaa tutkitun vasteen tietyllä prosentilla koepopulaatiosta (effective concentration)
ECF	alkuaineklooriton valkaisu (elemental chlorine free)
GC-MS	kaasukromatografi-massaspektrofotometri
ICP	induktiivisesti kytketty plasma (inductively coupled plasma)
IPA	isopimaarihappo
K_{oc}	orgaaninen hiili-vesi jakosuhte
K_{ow}	oktanoli-vesi jakosuhte
LC ₅₀	pitoisuus, joka tappaa 50 % koepopulaatiosta (lethal concentration)
NOEC	suurin pitoisuus, jossa tutkittuja vasteita ei ilmene (no observed effect concentration)
NOM	luonnolliset orgaaniset aineet (natural organic matter)
PAC	polyalumiinikloridi
pKa	happovakion kymmenkantainen logaritmi
PTFE	polytetrafluorietyyleeni
TCF	klooriton valkaisu (total chlorine free)
TOC	orgaanisen hiilen kokonaispitoisuus (total organic carbon)
TSS	kokonaiskiintoaine (total suspended solids)

1 JOHDANTO

1.1 Sellu- ja paperiteollisuuden jätevedet

Sellu- ja paperiteollisuuden jätevesien puhdistusmenetelmät ovat muuttuneet ajan myötä tehokkaammiksi ja ympäristöystävällisemmiksi. Happea kuluttavat orgaaniset yhdisteet poistetaan tehokkaasti biologisissa jätevedenpuhdistamoissa. Kloorittomien ja vähäklooristen valkaisumenetelmien (TCF ja ECF) yleistyttyä haitalliset klooriyhdisteet ovat vähentyneet huomattavasti jätevesivirroista. Vesistöjä rehevöittävien typpi- ja fosforipäästöjen määrät ovat myös minimoitu tehokkailla puhdistusmenetelmillä. Metsäteollisuuden ollessa yksi suurimmista vedenkuluttajista ovat jätevesimäärät suuria sellu- ja paperitehtaiden puhdistamoille ja puhdistamoista edelleen ympäristöön (Metsäteollisuus 2008). Taloudelliset näkökulmat ja tiukentuneet ympäristövelvoitteet asettavat sellu- ja paperiteollisuuden tilanteeseen, jossa kilpailukyvyn säilyttäminen edellyttää veden- ja energiankulutuksen sekä kemikaalien käytön vähentämistä (Metso 2008). Energiankulutusta voidaan vähentää esimerkiksi parantamalla tuotantoprosessien materiaali- ja energiatehokkuutta. Osa tehtaan energiankulutuksesta koostuu jätevesien ja -lietteen käsittelystä, joten puhdistamoiden kehittäminen ja tehokkaampien menetelmien käyttöönotto vähentäisivät osaltaan energiakustannuksia.

Teollisuuden vedenkulutusta voidaan supistaa kierrättämällä vettä prosesseissa eli suljetulla vesikierrolla. Täysin suljetun vesikierron toteuttaminen on käytännössä mahdotonta, mutta lisäämällä veden kierrätysastetta, saadaan muodostettua osittain suljettu kierto. Suljettu vesikierto johtaa liukoisen orgaanisen aineen ja suolojen konsentroitumiseen, mikäli niitä ei saada poistettua puhdistusprosesseissa (Lacorte ym. 2003). Prosessivesien kierrättämisen edellytyksenä ovatkin tehokkaat ja taloudelliset puhdistusmenetelmät, sillä veden laadun on oltava riittävä uudelleen käytettäessä. Käyttövesien epäpuhtaudet voivat johtaa häiriöihin biologisen puhdistamon toiminnassa ja tuotantoprosesseissa sekä heikentää lopputuotteen laatua (Rigol ym. 2004). Sellu- ja paperitehtaiden jätevesissä hydrofobiset orgaaniset yhdisteet ovat usein suhteellisen pieninä pitoisuuksina, mutta niiden fysikaalis-kemialliset ominaisuudet tekevät niistä vaikeasti poistettavia, konsentroituvia ja ekotoksisia. Jätevesien sisältämiä orgaanisia

yhdisteitä ovat puun uuteaineet, fenolit, erilaiset prosessikemikaalit, biosidit ja valkaisun sivutuotteet kuten dioksiinit ja furaanit. Paperitehtaassa syntyy jätevesiä keskimäärin 10 - 50 m³ ja jätelietettä 0,3 - 1 kg yhtä tuotettua paperitonnia kohti (Lacorte ym. 2003). Koska vesimäärät ovat suuria, voi alun perin pieninä pitoisuuksina esiintyvien yhdisteiden vaikutukset moninkertaistua.

Jätevesien puhdistamisesta ja laadunvalvonnasta huolimatta jätevedet vaikuttavat haitallisesti päästökohteeseensa, joka useimmiten on tehdasta lähinnä oleva vesistö. Jätevesien sisältämien puu- tai prosessiperäisten yhdisteiden tiedetään aiheuttavan ekotoksikologisia muutoksia eliöyhteisöissä. Jätevesien toksisuudet ja niihin perustuvat ekologiset riskinarvioinnit muodostavat nykyään tärkeän osa-alueen teollisuuden ympäristövastuussa (Peng & Roberts 2000). Sellu- ja paperiteollisuuden jätevesien akuutti toksisuus johtuu suurelta osin puun orgaanisista uuteaineista (Ahtiainen ym. 1996). Puun uuteaineisiin lukeutuvien hartsihappojen, sterolien, terpeenien ja niiden muuntumistuotteiden on tutkittu olevan toksisia vesieliöstölle joko konsentroitua tai jäteveden sisältäminä pitoisuuksina (Sjöström 1993). Kokonaistoksisuus muodostuu useiden bioaktiivisten yhdisteiden yhteisvaikutuksista eikä yksittäisistä aineista (Verta ym. 1996).

Puhdistamon tai sen osaprosessin toimivuuden kriteerinä on poistotehokkuus, joka voidaan määrittää veden biologisen ja kemiallisen hapen kulutuksen (BOD ja COD), kokonaistypen, fosforin ja orgaanisten halogeenien (AOX) määrien sekä kiintoainepitoisuuden (TSS) poistumien perusteella. Puhdistustavoitteina voi olla lisäksi jäteveden voimakkaan värin, hajun tai sameuden poistaminen (Peavy ym. 1985). Analyysimenetelmät ovat spesifioitu tutkittaville yhdisteille, joten tuntemattomat ja prosessisyntyiset yhdisteet jäävät tarkastelujen ulkopuolelle. Jäteveden vaikutuksia eliöihin mitataan toksisuuskokeilla. Ennen ja jälkeen prosessin tehdyt toksisuuskokeet antavat lisäksi tietoa mahdollisten haitallisten sivu- ja muuntumistuotteiden synnystä prosessin aikana. Kun päästöjen kvantitatiivisiin analyysituloksiin yhdistetään toksisuustietoja, jätevesien aiheuttamaa riskiä eliöille, ympäristölle ja puhdistamolle voidaan arvioida ja ennaltaehkäistä.

1.2 Jätevesien puhdistusmenetelmät

Jätevesien ominaisuudet ja puhdistetun veden käyttötarkoitus määrittelevät puhdistamossa käytetyt puhdistusmenetelmät. Yhdyskuntien ja teollisuuden jätevesien puhdistuksen tavoitteet ja kriteerit poikkeavat talous- ja kierrätysveden laatuvaatimuksista. Puhdistamoille myönnetyt ympäristöluvut edellyttävät toiminnalta parhaan käytettävissä olevan tekniikan (BAT) hyödyntämistä. Ympäristölainsäädäntö ja tavoitteina olevat energian- ja vedenkulutuksen vähentäminen kannustavat teollisuutta kehittämään jatkuvasti uusia ja tehokkaampia puhdistusmenetelmiä. Puhdistamoissa mekaanisten (siivilöinti, sedimentaatio, suodatus), kemiallisten (saostus, flokkulaatio, hapetus, otsonointi, ioninvaihto) ja biologisten (anaerobiset ja aerobiset) menetelmien yhdistelmillä saavutetaan usein riittävä puhtausaste. Jätevesien puhdistaminen tapahtuu useassa vaiheessa ja tiettytyyppisten epäpuhtauksien poistoon vaadittavilla menetelmillä. Esimerkiksi mekaanisilla menetelmillä poistetaan kiinteät partikkelit, kemiallisilla fosfori ja biologisessa puhdistamossa orgaaninen aine tehokkaimmin (Pokhrel & Viraraghavan 2004).

Vaikka biologinen puhdistus on todettu tehokkaaksi orgaanisten yhdisteiden poistossa, sen käyttömahdollisuuksia rajoittavat mikrobien toiminnan edellytyksenä olevat olosuhdevaatimukset ja korkeat kustannukset. Jäteveden ominaisuudet ja toksisuus voivat heikentää mikrobitoimintaa (Can ym. 2006). Veden ominaisuuksia voidaan joutua säätelemään kemiallisesti ennen biologista puhdistusta, mikä lisää jäteveden käsittelyaikaa ja kustannuksia. Esimerkiksi sellunkeitosta tulevat prosessivedet ovat liian kuumia bakteereille ja jäädyttäminen on välttämätöntä (Lacorte ym. 2003). Kemiallisten menetelmien suosiota vähentävät suuret kemikaalikulut ja jätelietteen käsittelystä aiheutuvat kustannukset

Sellu- ja paperitehtaisiin on usein yhdistetty oma puhdistamo, jossa käsitellään tuotantoprosessien jätevesijakeista kertyvät vedet sekä esikäsitellään puhdistamossa syntyvä jäteliete. Tehtaan käyttämistä raaka-aineista, energianlähteestä ja prosessikemikaaleista riippuen jätevedet sisältävät satoja erilaisia yhdisteitä, jotka määrittävät jäteveden fysikaaliset ja kemialliset ominaisuudet. Sellu- ja paperiteollisuudelle tyypilliset jätevedet sisältävät alkuperäisiä tai muuntuneita puuaineita,

prosessikemikaaleja, erityyppisiä täyte-, päällyste- ja apukemikaaleja sekä niiden reaktiotuotteita. Osa jätevesien sisältämistä haitallisista aineista syntyy puhdistusprosessien sivutuotteina, jolloin puhdistusprosessi itsessään lisää puhdistustarvetta. Yhdyskuntajätevesiin verrattuna kolloidisten partikkelien määrä on suuri ja ravinteiden määrä pieni (Lacorte ym. 2003). Jätevesien koostumus vaihtelee prosessivaiheen, virtauksien ja ajan mukaan, mikä vaikeuttaa puhdistamon toiminnalle asetettujen tavoitteiden ylläpitämistä.

1.3 Sähkökemian ja koagulaation yhdistäminen

Jätevesien käsittelyssä sähkökemialla on hyödynnetty Englannissa jo 1800-luvun lopussa. Sähkökoagulaatiomenetelmä rauta- ja alumiinielektrodeilla patentoitiin Yhdysvalloissa vuonna 1909 ja menetelmää myös käytettiin talousvesien puhdistamisessa (Chen 2003). Sähkön hinnan ja suurien alkuinvestointien vuoksi sähkökemiallisten menetelmien käyttö jäi maailmalla vähäiseksi ja tyrehtyi 1930-luvun jälkeen lähes kokonaan (Holt ym. 2005). Kiinnostus sähkökemiallisten menetelmien kehittämiseen ja käyttöönottoon on lisääntynyt 1990-luvulta lähtien. Tekninen kehitys ja tiedon lisääntyminen ovat nostaneet menetelmät esille ja tehneet niistä kilpailukykyisiä vaihtoehtoja perinteisten menetelmien rinnalle (Chen 2003).

Sähkökemiallisia puhdistusmenetelmiä ovat mm. sähkökoagulaatio, -flotaatio, -hapetus, -pelkistys ja sähkökemiallinen desinfiointi. Sähkökoagulaation ja -flotaation on todettu olevan tehokkaita erityisesti kolloidisten partikkelien, öljyjen, rasvojen sekä orgaanisten yhdisteiden poistamisessa jätevesistä. Sähkökemiallisia pelkistysmenetelmiä käytetään pääasiassa metallien eristämiseen ja sähköhapetusta mikrobien ja orgaanisten haitta-aineiden poistamiseen. Sähköfoto-oksidaatio ja sähködesinfiointi ovat uusia menetelmiä patogeenien poistamisessa ja niiden laajoja käyttömahdollisuuksia vasta tutkitaan (Chen 2003).

Sähkökoagulaation (electrocoagulation, EC) käyttöä erityyppisten jätevesien primaarisena puhdistusmenetelmänä tai vaihtoehtona kemialliselle koagulaatiolle pidetään houkuttelevana. Menetelmän käyttömahdollisuudet erilaisten epäpuhtauksien poistoon ovat laajat ja sen käyttö pienteollisuus- ja yhdyskuntajätevesipuhdistamoissa on lisääntynyt

(Holt ym. 2005). Menetelmän soveltuvuutta ominaisuuksiltaan heterogeenisille jätevesille, esimerkiksi tekstiiliteollisuuden (Bayramoglu ym. 2004; Chang ym. 2007), oliivipuristamon (Khoufi ym. 2007), viinituotannon (Kirzner ym. 2008), lietteen käsittelyn (Ilhan ym. 2008), puolijohdeteollisuuden (Lai & Lin 2003) ja sellu- ja paperitehtaiden (Boroski ym. 2008) jätevesille on selvitetty useissa tutkimuksissa. Sähkövirran käyttöä vesien desinfiointiin on myös tutkittu viime vuosina (Drees ym. 2003; Kerwick ym. 2005).

Sähkökoagulaatiolla pystytään poistamaan tehokkaasti orgaanisia yhdisteitä, mutta myös kiintoainetta ja metalleja. Ilhan ja muut (2008) vertasivat kemiallista koagulaatiota (CC) sähkökoagulaatioon (EC) lietteen COD-pitoisuuden ja sulfaatin poistossa. Tulokset osoittivat että COD-pitoisuus väheni EC-menetelmällä (30 min, 348 A/m²) rautaelektrodeilla 32 %, alumiinielektrodeilla 45 % ja CC-menetelmällä 22 %. Lietteessä sisältämä sulfaatti väheni sähkökoagulaatiossa 95 %, kun taas kemiallisessa koagulaatiossa pitoisuus kasvoi saostuskemikaalin sisältäessä sulfaattia. Puolijohdeteollisuuden jätevedet sisältävät kuparia jopa yli 100 mg/l. Lai ja Lin (2003) havaitsivat kuparin poistotehokkuuden olevan optimoiduissa olosuhteissa yli 98 % kaikilla testatuilla elektrodimateriaaleilla (alumiini, rauta ja titaani). Heidän tuloksensa osoittivat sähkökoagulaation tehokkuuden nanopartikkelien, kupari-ionien ja COD-pitoisuuden poistamisessa. Calvo ja muut (2003) sekä Carmona ja muut (2006) optimoivat sähkökoagulaation öljypitoisten jätevesien puhdistamiseen hyvin tuloksin, sillä öljysuspension määrä ja vesien COD-pitoisuudet vähenivät huomattavasti.

Sähkökoagulaation käyttöä sellu- ja paperiteollisuuden jätevesien puhdistamisessa on toistaiseksi tutkittu vähän. Ligniinin, fenoliyhdisteiden sekä BOD- ja COD-pitoisuuksien poistamisessa sähkökoagulaation on todettu toimivan hyvin. Ligniinistä poistui 92 %, fenoleista 93 % ja BOD- ja COD-poistumat olivat 80 ja 55 % sähkökäsittelyissä, joissa elektrolyyysi-aika oli 7,5 minuuttia (rautaelektrodit, 47 A/m²). Alumiinielektrodeilla vastaavat poistumat olivat muutamia prosenttiyksiköitä pienemmät fenolin ja COD-pitoisuuden osalta, mutta BOD- ja ligniini-poistumat suuremmat (Uğurlu ym. 2008). Boroskin ym. (2008) tulokset sähkökoagulaation tehokkuudesta olivat samansuuntaisia: paperitehtaan jätevesistä vähenivät epäorgaaniset ionit (NO₂⁻, PO₄²⁻, SO₄²⁻), ammoniumtyppi- ja COD-pitoisuudet 50 - 99 % 30 minuutin käsittelyissä (pH 6, 153 A/m²) sekä rauta- että alumiinielektrodeilla.

Chen (2004) sekä Mollah ja muut (2004) kuvailevat sähkökoagulaatiota ympäristöystävällisenä ja kustannustehokkaana menetelmänä. Menetelmän alkuinvestoinnit ja käyttökustannukset ovat suhteellisen pienet. Kemiallisissa menetelmissä käsittelyyn lisätään kemikaaleja, jotka voivat olla jo alkuperäisinä haitallisia tai muodostaa prosessissa sekundaarisia haitta-aineita. Sähkökoagulaatiossa prosessikemikaalilisäykset ovat vähäisiä, mikä helpottaa jatkopuhdistusta ja -sijoitusta. Sähkökentässä tapahtuva käsittely koaguloi pienet partikkelit tehokkaasti ja muodostuvat flokit ovat kooltaan suurempia ja pysyvämpiä kuin kemiallisessa koagulaatiossa.

Varsinaisten koaguloitumisreaktioiden lisäksi sähkökoagulaatioreaktorissa tapahtuu jatkuvaa sähköflotaatiota elektrodeilla muodostuvien kaasukuplien avulla. Flotaatio nopeuttaa ja tehostaa epäpuhtauksien poistumista puhdistettavasta vedestä. Lietteen vesipitoisuus on alhaisempi kuin kemiallisesti saostetun, joten syntyvän jätelietteen määrän on laskettu olevan pienempi (Mollah ym. 2001). Menetelmän heikkouksina pidetään elektrodien hapettumisesta johtuvaa kulumista ja niiden pinnalle kertyviä epäpuhtauksia, jotka lyhentävät huolto- ja vaihtovälejä. Puhdistettavilta vesiltä vaaditaan hyvää sähkönjohtokykyä, minkä aikaansaaminen vaatii suolalisäystä käsiteltäviin vesiin (Mollah ym. 2001). Sähkön hinnan vaihtelut ja kustannusten mahdollinen nousu rajoittavat osaltaan sähkökemiallisten menetelmien käyttöönottoa.

Sähkökoagulaation käyttöönotto vaatii jätevesikohtaisen menetelmäoptimoinnin. Optimointi painottuu energiankulutuksen minimointiin ja mahdollisimman suurien vesimassojen puhdistamiseen nopeasti ja tehokkaasti. Menetelmän parametrien ja sähkökemiallisten periaatteiden ymmärtäminen on edellytys prosessin kokonaisvaltaiseen kontrolloimiseen. Sähkökoagulaatio on sähkökemian, hydrodynamiikan, koagulaation ja flotaation vuorovaikutusten yhteistulos. Vasta viimeisen kymmenen vuoden aikana tutkimus on kohdistunut sähkökoagulaation dynaamiseen reaktiokinetiikkaan, mutta vieläkin tiedot koaguloitumismekanismeista ovat osin puutteellisia (Mollah ym. 2001).

1.3.1 Kolloidikemia ja koagulaatio

Jäte- ja talousvesien sameus ja väri johtuvat usein pienistä vain 10^{-3} - 10^{-5} mm kokoisista kolloidisista partikkeleista. Pienestä koosta ja massasta johtuen kolloidipartikkelit eivät

sedimentoidu vaan muodostavat nesteessä suspension. Kolloidit ovat atomeista ja molekyyleistä muodostuneita ryhmittymiä, joille partikkelien väliset repulsiovoimat antavat stabiilin olomuodon. Kolloidisten partikkelien poistaminen vesistä vaatii, että niiden väliset repulsiovoimat puretaan ja kolloideista tehdään reaktiivisia (Sincero & Sincero 2003).

Kolloidien pysyvyyttä ja reaktiomekanismeja suspensiossa voidaan tarkastella Gouy-Chapman-mallin avulla. Nestefaasissa olevilla partikkeleilla on joko negatiivinen tai positiivinen nettovaraus riippuen partikkelin kiderakenteesta, sen pintayhdisteiden ionisoitumisesta ja liuksesta adsorboituvista ioneista. Gouy-Chapman-teorian mukaan partikkelin ja nestefaasin rajapintaan muodostuu elektrostaattinen kaksoiskerros, johon kuuluvat Sternin kerros sekä diffuusiokerros. Sternin kerroksessa on partikkelin sähkövarauksille vasteioneja tiiviisti ryhmittyneenä kiinteäksi kerrokseksi ja diffuusiokerroksessa nestefaasin ionit konsentroituvat sähköisten vuorovaikutusten vuoksi Sternin kerroksen ympärille. Partikkelien pinnan kaksoiskerros synnyttää repulsiovoiman partikkelien välille estäen kolloidien yhdistymisen toisiinsa (Hendricks 2005).

Koagulaatio on sarja kemiallisia reaktioita, joiden lopputuloksena partikkelien pysyvää olomuotoa heikennetään, partikkelien väliset vetovoimat tulevat hallitseviksi ja kolloidit muodostavat suurempia ryhmittymiä, aggregaatteja. Elektrolyyttikonsentraation ollessa pieni ja kationien ollessa monovalenssisia, diffuusiokerros on paksu ja pintavarauksensa suuri. Diffuusiokerros ohenee elektrolyyttiliuoksen sisältäessä multivalensseja kationeja, jolloin partikkelin sähkövaraus heikkenee ja van der Waals -potentiaali voimistuu. Partikkelien väliset etäisyydet pienenevät ja ne sitoutuvat toisiinsa van der Waalsin vetovoimilla. Koagulaatio perustuu DVLO-teoriaan (nimien Derjaguin, Landau, Verwey ja Overbeek mukaan), joka yhdistää van der Waalsin voimat Gouy-Chapmanin kaksoiskerrosteoriaan. Kolloidisten partikkelien repulsiovoimia voidaan heikentää lisäämällä elektrolyyttiliuokseen trivalensseja ioneja, koagulantteja. Pintavarauksen heikentymisen eli neutraloinnin tehokkuuteen vaikuttavat esimerkiksi sekoituksen voimakkuus, elektrolyyttiliuoksen konsentraatio ja lämpötila (Hendricks 2005).

1.3.2 Koaguloitumismekanismit

Partikkelien koaguloituminen voi tapahtua Sinceron ja Sinceron (2003) mukaan neljän erilaisen reaktiosarjan tai niiden yhdistelmien kautta. Parhaiten tunnetaan menetelmä, jossa koagulanttilisäyksellä saadaan aikaan kolloidin kaksoiskerroksen ohentuminen ja sähkövarauksen neutraloituminen. Tämä mahdollistaa koagulanttien pääsyn kolloidin läheisyyteen, jolloin van der Waals -voimien vaikutuksesta kolloidi ja koagulantti sitoutuvat yhteen ja muodostavat ns. mikroflokkeja (Hendricks 2005). Toinen koaguloitumistapa on neutraloida kolloidien pintavaraukset lisäämällä vastakkaisvarauksellisia ioneja liuokseen, jolloin ionit adsorboituvat suoraan kolloidin pinnalle (direct charge neutralization). Kolmas mekanismi on ns. saostumalähtöinen koagulaatio, joka tapahtuu kationisten metallisuolojen kuten Al(III) tai Fe(III) avulla. Kationit muodostavat veden kanssa reagoidessaan sakkaa, jonka ytimenä ja pintana kolloidit toimivat. Saostumassa kolloidien väliset etäisyydet pienenevät ja sidoksia syntyy niiden välille.

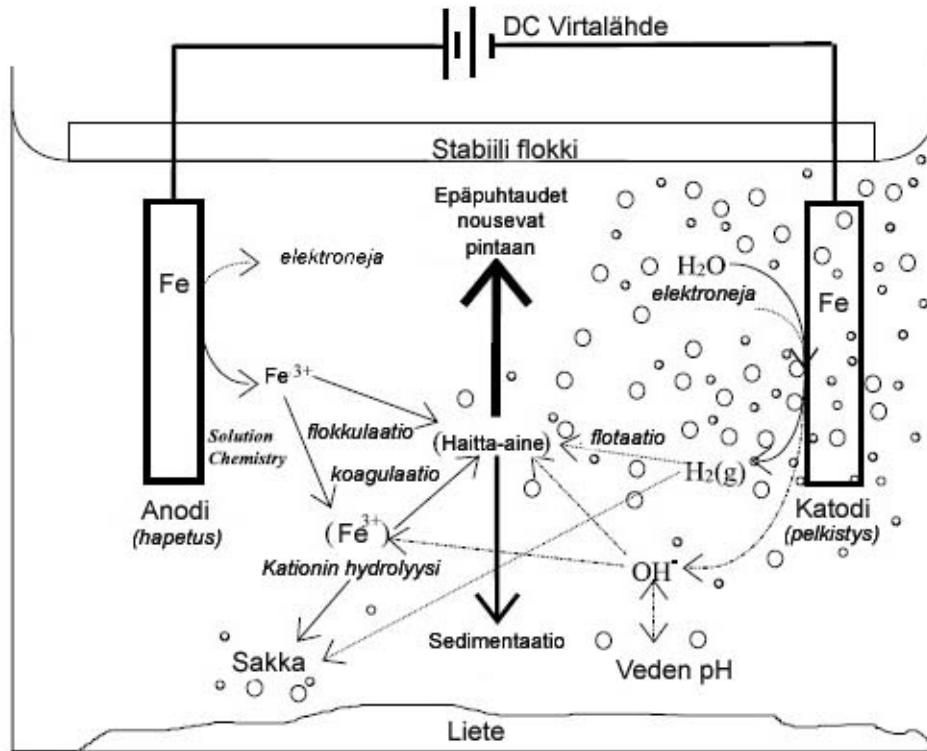
Viimeinen tunnettu koagulaatiomekanismi perustuu molekyyliin, joiden rakenteessa on kaksi aktiivista kohtaa, joista kumpaankin kolloidi voi kiinnittyä. Nämä molekyylit toimivat siltana kolloidien välillä tuoden ne lähemmäksi toisiaan, jolloin koaguloituminen on mahdollista. Käytetty koagulantti ja prosessin olosuhteet määrittävät pääasiallisen koaguloitumisreitit. Koagulaation tehostamiseksi pyritään pH säätämään alueelle, jolla mahdollisimman monet koaguloitumisreaktiosta ovat mahdollisia (Hendricks 2005). Kolloidisten partikkelien koaguloituessa muodostuu mikroflokkeja, jotka sitoutuvat toisiinsa muodostaen edelleen suurempia flokkeja. Massaltaan suuremmat flokit tai aggregaatit pystytään poistamaan kolloideja paremmin vesistä. Prosessia, jossa koaguloituneet sakkahiukkaset pyritään suurentamaan ja tiivistämään kutsutaan flokkaukseksi tai hiutaloinniksi. Flokkaus toteutetaan puhdistamoissa esimerkiksi hämmentämällä vettä tunnin ajan saostuksen jälkeen.

Elektrostaattista potentiaalia partikkelin pinnan ja kaksoiskerroksen välillä kuvataan zeta-potentiaalilla. Koagulaatioprosessin tehokkuutta voidaan arvioida määrittämällä zeta-potentiaali (Sincero & Sincero 2003). Useimpien partikkelien zeta-potentiaali on välillä -3 - (-50) mV, mutta mikroflokkien muodostuessa potentiaali lähenee nollaa. Potentiaal

kasvu laskee pH:ta, koska negatiivisesti varautuneisiin partikkeleihin on kiinnittynyt protoneita. Zeta-potentiaali toimii koagulaation kontrolliparametrina ilmaisten koagulantin riittävyyden. Potentiaalia voidaan mitata automaattisella analysaattorilla (Hendricks 2005). Kemiallinen koagulaatio tapahtuu prosessiin lisättyjen elektrolyyttien ja polyelektrolyyttien avulla. Yleisesti käytetyt koagulantit jäteveden puhdistuksessa ovat alumiini- ja rautayhdisteet kuten alumiinisulfaatti $[\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 14\text{H}_2\text{O}]$, ferrosulfaatti $[\text{FeSO}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}]$, ferrisulfaatti $[\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_2]$ ja ferrikloridi $[\text{FeCl}_3]$. Kemiallista koagulaatiota tehostetaan usein apuaineilla, erilaisilla polymeereillä, joilla pystytään tehostamaan koagulaatioreaktioita tai muuttamaan jätelietteen ominaisuuksia (Sincero & Sincero 2003).

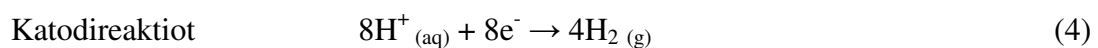
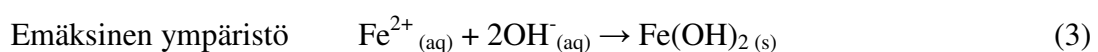
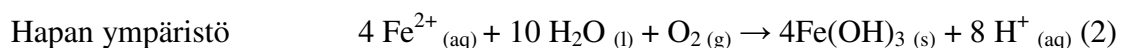
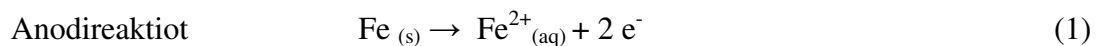
1.4 Sähkökoagulaation toiminta

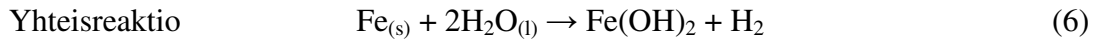
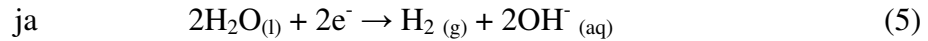
Sähkökemiallisesti tapahtuvan koagulaatioprosessin periaate on sama kuin kemiallisen koagulaation. Menetelmien välinen suurin ero on koagulantin lisäystapa. Kemiallisessa koagulaatiossa lisäys tapahtuu yksittäisinä annoksina, joiden jälkeen tapahtuva reaktioketju on rajallinen ja johtaa liuoksen tasapainotilaan. Sähkökoagulaatiossa koagulantin annostelu on jatkuvaa, jolloin myös liuoksen koostumuksen ja olosuhteiden muuttuessa jatkuvasti myös tasapainotila on dynaaminen (Holt ym. 2002). Sähkökoagulaatiossa sähkövaraukselliset partikkelit neutraloituvat ja flokit muodostuvat sähkökentässä elektrodeilta vapautuvien koagulanttien jatkoreaktioissa eikä prosessiin lisätä teollisesti valmistettuja elektrolyyttejä (kuva 1). Sähkökennossa kulkevan sähkövirran vaikutuksesta anodilla tapahtuu elektrolyyttistä hapettumista, jonka tuloksena elektrolyyttiliuokseen liukenee metalli-ioneja. Veden ja metalli-ionien hydrolyysissä muodostuu polymeerisiä metallihydrokseja, jotka voivat metalli-ionien tavoin reagoida muiden läsnä olevien molekyylien kanssa hydrolyysi-, elektrolyysi- ja ionisaatioprosesseissa tai muodostaa vapaita radikaaleja (Mollah ym. 2001).



Kuva 1. Useat fysikaaliset ja kemialliset tekijät säätelevät sähkökoagulaation kulkua. Koaguloituneet yhdisteet nousevat joko nesteen pintaan flokiksi tai sedimentoituvat reaktorin pohjalle jätelietteeneksi (Holt ym. 2002).

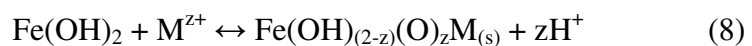
Metalliyhdisteiden muodostuminen riippuu liuoksen pH:sta, jolloin myös saostuminen tapahtuu eri olosuhteissa vallitsevina olevien metalliyhdisteiden reaktioina. Liitteessä 1 on Fe(II):n ja Fe(III):n reaktioissa muodostuvat hydroksidityypit eri pH-alueilla. Elektrodimateriaalin ollessa rauta yleisimmät reaktiot sähkökoagulaatioprosessissa ovat seuraavat (yhtälöt 1-6) (Chen 2004). Yhtälöissä s = kiinteä (solid), l = neste (liquid), g = kaasu (gas) ja aq = vesiliuos (aqueous, dissolved in water).





Sähkökemiallisissa prosesseissa tapahtuu sekä suoraa että epäsuoraa hapettumista. Suoraksi hapettumiseksi kutsutaan yhtälöiden 1 ja 2 anodireaktioita ja epäsuora hapettuminen tapahtuu puolestaan liuosfaasissa voimakkaiden hapettimien läsnä ollessa. Epäsuora hapettuminen on riippuvainen liuoksen sähkönjohtokyvystä ja sen arvioidaan olevan hapettumistavoista tavallisempi (Lai & Lin 2003).

Elektrolyysin alkuvaiheessa liuoksessa epäpuhtauksina olevat kationiset metallit pelkistyvät katodilla ja kerrostuvat katodin pinnalle (yhtälö 7). Elektrolyyttisesti tapahtuva metallipäällystyminen (galvanointi) ja metallien puhdistusmenetelmänä käytetty depositio (electrodeposition) perustuvat samoihin mekanismeihin. Sähkökoagulaatiossa elektrolyysin edetessä anodilta vapautuvien metalli-ionien määrä ja metallihydroksidien muodostuminen voimistuu nopeasti, jolloin epäpuhtauksien saostuminen ja poistuminen liuosfaasista kiihtyy (yhtälö 8).



Elektrolyysin lopussa sakka on ferroraudasta johtuen väriltään vihertävää. Liuenneet happimolekyylit hapettavat ferroraudan ferri-ioneiksi, jolloin sakan väri muuttuu punertavaksi (Meunier ym. 2006). Reaktioissa 3 ja 4 muodostuvien monomeeristen hydroksidien lisäksi liuoksen pH:sta, partikkelikoosta ja konsentraatiosta riippuen syntyy hydroksidikomplekseja kuten $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$, $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})^{2+}$, $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2^+$, $\text{Fe}_2(\text{H}_2\text{O})_8(\text{OH})_2^{4+}$ ja $\text{Fe}_2(\text{H}_2\text{O})_6(\text{OH})_4^{4+}$. Muodostuneet hydroksidit ja niiden polymeerit ovat reaktiivisia kationikoagulantteja, jotka neutraloivat sekä saostavat tehokkaasti liuoksen kolloidisia epäpuhtauksia (Mollah ym. 2004).

Elektrodeilla muodostuu veden elektrolyytisissä reaktioissa kaasukuplia. Koaguloituneet flokit kiinnittyvät katodilla muodostuviin vetykupliin (H₂) ja nousevat kuplavirran mukana nesteen pinnalle (flotaatio). Anodireaktioissa vapautunut happi puolestaan johtaa hydroksyyli-ionien (OH⁻) muodostumiseen. Sähkökoagulaation katodireaktioiden vuoksi tapahtuu koaguloitumisen kanssa samanaikaisesti sähköflotaatiota, joka tehostaa flokkien erottumista puhdistettavasta vedestä (Mollah ym. 2004). Flotaation lisäksi koaguloituneet epäpuhtaudet poistuvat vesifaasista sedimentoitumalla eli laskeutumalla gravitaatiovoiman johdosta reaktorin pohjalle. Syntynyt sakka eli liete sisältää metalleja ja suoloja sekä vedestä poistettuja epäpuhtauksia (Mollah ym. 2001). Jäteliete eristetään vesifaasista, esikäsitellään, kuivataan ja poltetaan joko puhdistamalla tai jätteidenkäsittelylaitoksissa.

1.4.1 Sähkökoagulaation vaikuttavat tekijät

Koagulaatioprosessi on useiden fysikaalisten ja kemiallisten tekijöiden yhteis- ja vuorovaikutusten tulosta. Sähkökoagulaation käyttö jätevesien puhdistusmenetelmänä vaatii prosessikohtaista parametrien optimointia, johon vaaditaan jätevesien karakterisointi sekä kvalitatiivisesti että kvantitatiivisesti. Vesien sisältämät yhdisteet vaikuttavat suoraan jätevesien fysikaalis-kemiallisiin ominaisuuksiin, joten lähtökohta tehokkaalle koaguloitumisprosessille voi olla hyvinkin epäsuotuisa. Usein olosuhteiden muuttaminen suotuisimmiksi vaatii kemikaalien lisäämistä prosessiin. Sähkökemian lainalaisuuksien perusteella voidaan kuitenkin tarkastella yksittäisten tekijöiden merkitystä sähkökoagulaation toimivuuden kannalta.

Puhdistusmenetelmän käyttökelpoisuuden määrittävät usein investointi- ja käyttökustannukset sekä puhdistustehokkuus. Alkuinvestointien jälkeen sähkökoagulaation kustannukset muodostuvat pääasiassa sähkönkulutuksesta sekä käytettävien apukemikaalien ja kuluvien osien kuten elektrodien hinnoista. Menetelmän parametreja optimoidessa lähtökohtana on minimoida prosessissa kuluva sähkömäärä. Sähkömäärä voidaan laskea sähkövirran (I) ja ajan (t) tulona (yhtälö 9).

$$Q = I * t \quad (9)$$

Prosessissa kuluva sähkömäärä ilmaistaan usein liuostilavuuden suhteen eli C/I tai As/I (C = coulombi, As = ampeerisekunti).

Virta

Sähkövirran voimakkuus vaikuttaa elektrodeilta vapautuvien metalli-ionien määrään (yhtälö 10) (Mollah ym. 2004).

$$w = I * t * M / n * F \quad (10)$$

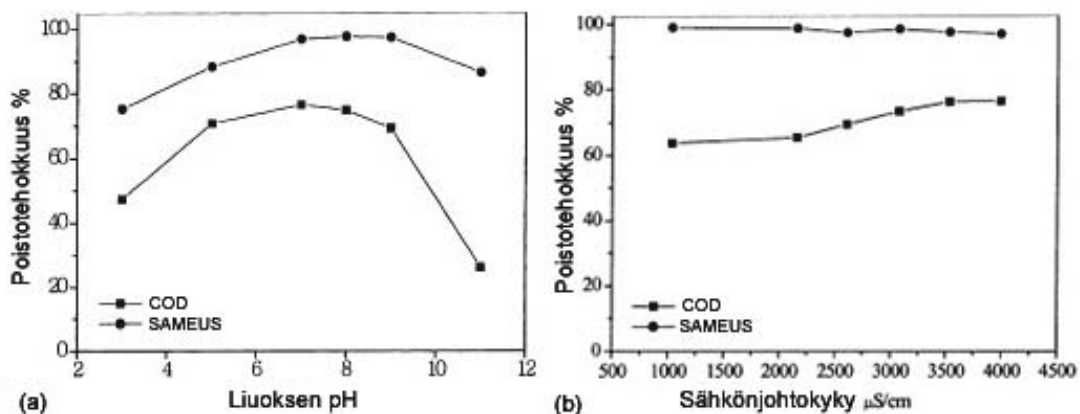
Yhtälössä w on liuenneen elektrodimateriaalin määrä (g/cm^2), I = virta (A/cm^2), t = aika (s), M = elektrodimateriaalin moolimassa ($M(Fe)= 55,85 g/mol$), n = elektronien määrä hapetus/pelkistysreaktioissa ja F = Faradayn vakio ($96\,500 C/mol$).

Sähkövirran voimistuessa koaguloituminen tehostuu, mutta liian suuren virran käyttö puolestaan lyhentää prosessikomponenttien käyttöikää ja lisää hukkaenergian määrää (Chen 2004). Chen (2004) toteaa, että käyttövirta on valittava huomioiden vallitsevat olosuhteet kuten pH, lämpötila ja jäteveden määrä. Metallionien määrän lisäksi virran suuruus vaikuttaa kaasukuplien muodostumiseen sekä molekyylien nopeuteen ja liikkumiseen nesteessä. Kaasukuplia syntyy enemmän ja niiden sekoittuminen tehostuu virran kasvaessa, mitä seuraa epäpuhtauksien poistuminen pääasiassa flotaation avulla, sedimentaation jäädessä vähäisemmäksi (Holt ym. 2002).

pH

Elektrolyyttiliuoksen happamuus vaikuttaa sähkövirran kulkuun, metallihydroksidien liukoisuuteen sekä koaguloitumisreaktioihin. pH:n merkitys korostuu jos nesteen sähkönjohtavuus on huono. Usein pH muuttuu käsittelyn aikana kohti neutraalia, emäksisten ja happamien epäpuhtauksien poistuttua liuoksesta (Chen 2004). Muutos pH:ssa tapahtuu lyhyessä ajassa heti käsittelyn alussa (Ilhan ym. 2008). Liuoksen pH vaikuttaa elektrodeilla muodostuvien kaasukuplien syntymiseen ja toisaalta katoditoiminnan voimistuminen vaikuttaa liuoksen pH-arvoon nostamalla sitä. Vetykuplat ovat pienimpiä neutraalissa pH:ssa ja kuplien koko kasvaa pH:n kasvaessa. Pienet kuplat

sitovat epäpuhtauksia tehokkaimmin (Chen 2004). Sähkökoagulaatio saattaa lisätä puskurointikykyä erityisesti emäksisissä liuksissa, mikä pienentää pH-muutosta (Bayramoglu ym. 2004). Bayramoglu ja muut (2004) laskivat mm. pH:n vaikutuksia käsittelykustannuksiin sekä COD:n ja sameuden poistoon tekstiiliteollisuuden jätevesistä (kuva 2). Rautaelektrodeilla saavutettiin suurimmat poistumat pH:n ollessa neutraali tai heikosti emäksinen. Alumiinielektrodeilla vastaavat kuvaajat olivat tasaisesti laskevia ja poistumat suurimmat happamassa liuksessa. Alumiinielektrodien pinnalle on havaittu kertyvän epäpuhtauksia pH:n ollessa neutraali tai emäksinen, mikä voi vähentää käsittelyn tehokkuutta (Koparal ym. 2008). Rautaelektrodeista ei vastaavaa tietoa löytynyt. Niistä tutkimuksista, joissa pH:n merkitystä tehokkuuteen on selvitetty, selviää että optimi-pH vaihtelee muiden käsittelyparametrien ja poistettavien haitta-aineiden ominaisuuksien mukaan.



Kuva 2. Tekstiiliteollisuuden jätevesiä käsiteltiin sähkökoagulaatiolla käyttäen rautaelektrodeja ja tulokset osoittivat (a) pH:n ja (b) sähkönjohtokyvyn merkityksen COD:n ja sameuden poistossa (Bayramoglu ym. 2004).

Sähkönjohtokyky

Prosessiveden sähkönjohtokykyä voidaan parantaa lisäämällä liukseen suoloja kuten natriumkloridia (NaCl) tai natriumsulfaattia (Na_2SO_4). Hyvä sähkönjohtokyky vähentää sähkönkulutusta ja vapaiden ionien riittävä määrä liuksessa ehkäisee myös virrankulkua estävän anionikalvon muodostumista elektrodien pinnalle. Yleisenä suosituksena on, että käsittelyyn lisätään veden sisältämien anionien lisäksi 20 % Cl^- -ioneja koagulaatioprosessin toimivuuden takaamiseksi (Chen 2004) tai Holtin ja muiden (2005)

”standardipitoisuutena” mainitsema natriumkloridipitoisuus 0,20 g/l. Kloridit voivat hapettua ja muuntua toksiseksi kloorikaasuksi sähkökoagulaation aikana eivätkä kaikki lähteet suosittele niiden käyttöä (Heidmann & Calmano 2008). Suolalisäyksen on todettu laskevan pH:ta keskimäärin 0,3 yksikköä (Bayramoglu ym. 2004). Elektrolyyttinä käytetyn natriumsulfaatin (Na_2SO_4) konsentraatio vaikutti alumiinielektrodeilla tehtyjen koagulaatioiden tehoon, siten että natriumsulfaattipitoisuuden kasvaessa paranivat myös kasviöljyjäljöstamon jätevesien COD-poistumat (Un ym. 2009).

Käsittelyaika

Käsittelyaika eli elektrolyysiaika vaikuttaa suoraan sähkömäärään ja prosessin kokonaiskestoon, joten se pyritään pitämään mahdollisimman lyhyenä. Koska elektrolyysin aikana elektrodeilta liukenee metalleja, metallipitoisen jätelietteen määrä kasvaa käsittelyn pidetessä (Meunier ym. 2006). Aiemmissa menetelmää koskevissa tutkimuksissa elektrolyysiaika vaihteli 5 - 120 minuutin välillä. Varsinaista elektrolyysiaikaa seuraa asettumisaika, jonka aikana muodostunut sakka sedimentoituu tai nousee nestefaasin pinnalle. Lai ja Lin (2006) määrittivät 30 - 60 minuutin olevan riittävä faasien asettumisajaksi puolijohdeteollisuuden jätevesien puhdistuksessa.

Elektrodit

Usein käytetyt elektrodimateriaalit ovat alumiini, rauta tai niiden yhdistelmä (Al/Fe) (Chen 2004). Koska rautaelektrodit ovat edullisempia, niitä käytetään yleensä jätevesille ja alumiinielektrodeja puolestaan talousveden puhdistamisessa (1,80 US\$/kg Al ja 0,30 US\$/kg Fe) (Bayramoglu ym. 2004). Kustannusten lisäksi elektrodimateriaalin tehokkuus tietynlaisten epäpuhtauksien poistossa ja materiaalin toksisuus on huomioitava valinnassa, esimerkiksi alumiini voi lisätä vesien toksisuutta (Mahesh ym. 2006). Elektrodit voivat olla mono- tai bi-polaarisia ja suurissa koagulaatiokennoissa niitä on useita yhdistettyinä rinnakkais- tai sarjakytkennöillä (Mollah ym. 2001). Elektrodien muodolla ja etäisyyksillä voidaan säädellä elektrolyyttiliuoksen sisäistä resistanssia ja optimoida virran kulku. Yksinkertaisten levyelektrodien lisäksi reaktoreissa käytetään erilaisia silmukka-, sauva- ja pellettielektrodeja (Holt ym. 2002).

Lämpötila

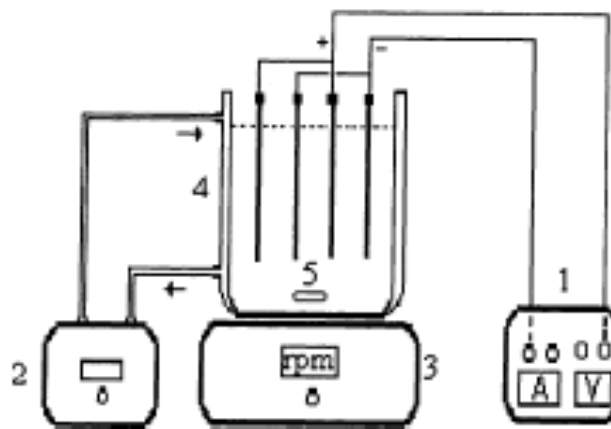
Lämpötilan nosto lisää sähkönjohtokykyä, mutta liian korkeat lämpötilat vaurioittavat elektrodeja lyhentäen niiden käyttöikä. Chen (2004) viittaa alumiinielektrodeilla tehtyyn tutkimukseen, jossa todettiin koagulaatiotehokkuuden olevan suurimmillaan 60 °C:n lämpötilassa. Korkeammissa lämpötiloissa koaguloitumistehokkuus väheni. Lämpötila vaikuttaa prosessiin myös lisäämällä saostumista: Lämpötilan ja pH:n nousu kiihdyttää metallikationien hydrolyysiä (Duan & Gregory 2003). Elektrolyyttiset reaktiot nostavat veden lämpötilaa reaktorissa. Käsittelyaika, elektrodityyppi ja virran suuruus vaikuttavat lämpötilan nousuun. Ilhan ja muut (2008) mittasivat 30 minuutin käsittelyn (348 A/m²) nostavan veden lämpötilaa reaktorissa noin kaksi astetta.

Muita tekijöitä

Elektrodien välillä kulkeva sähkövirta voi olla tasa- tai vaihtovirtaa. Yleensä käytetään tasavirtaa, jonka suuntaa vaihdetaan tietyin väliajoin. Suunnan vaihdolla estetään elektrodin pinnan hapettuminen ja varmistetaan metalli-ionien riittävä määrä (Mollah ym. 2001). Koaguloitumista tehostaa voimakas virtaus tai sekoitus. Tehokas sekoittaminen levittää ionit ja koagulantit, jolloin sekä hydrolyysi että koaguloituminen tapahtuvat nopeasti. Sähkökenttä johtaa varaukselliset partikkelit pysyvään liikkeeseen ja voimistaa koagulaatiota (Hendricks 2005). Vaikka sekoitus parantaa reaktionopeutta, liiallisen sekoituksen on todettu rikkovan flokkeja ja lisäävän sähkönkulutusta. Ilhanin ja muiden (2008) tutkimuksessa jäteveden COD-pitoisuus laski tehokkaammin ilman mekaanista sekoitusta kuin sen kanssa. Puhdistustulokseen vaikuttavat myös jäteveden sisältämät yhdisteet ja niiden pitoisuudet. Poistettavien epäpuhtauspitoisuuksien merkitystä prosessin toimivuudelle on tutkittu koskien mm. orgaanista ainesta (NOM) (Koparal ym. 2008), kromia (Bazrafshan ym. 2008) ja lyijyä (Meunier ym. 2006).

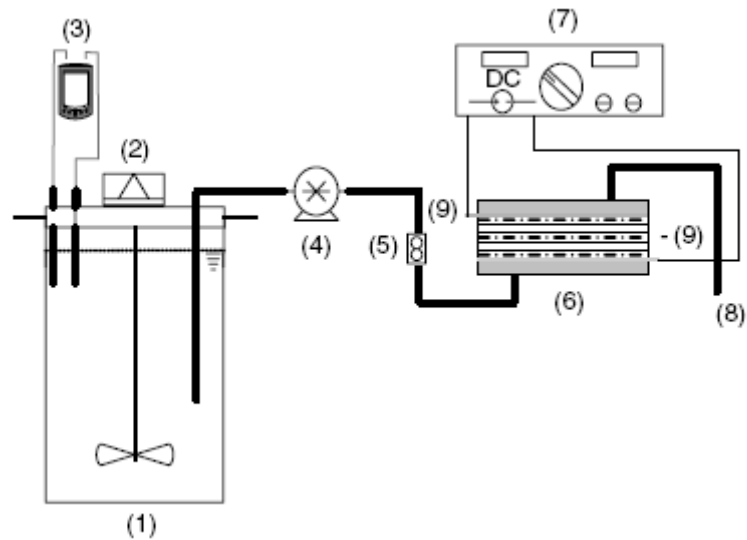
1.4.2 EC-reaktori

Yksinkertainen sähkökoagulaatioreaktori koostuu virtalähteestä, elektrolyyttiliuoksesta, elektrodeista ja sekoittajasta (kuva 3). Reaktorin koosta riippuen elektrodien määrä ja koko vaihtelevat ja jäteveden virtaus voi olla horisontaalista tai vertikaalista. Reaktorin toiminta on pääosin automatisoitua ja puhdistus voidaan toteuttaa erissä tai jatkuvalla jätevesisyötöllä.



Kuva 3. Sähkökoagulaatiokoelaitteen pääkomponentit: (1) virtalähde, (2) jäähdytysvesikierto, (3) magneettisekoittaja, (4) sähkökenno ja (5) elektrodit (Bayramoglu ym. 2004).

Holt ja muut (2005) kartoittivat käytössä olevien reaktoreiden funktionaalisia rakenteita ja summasivat kustannustehokkaimmaksi vaihtoehdoksi reaktorin, jossa jätevesi käsitellään erissä vertikaalisilla levyelektrodeilla. Tehostettu flotaatio osoittautui heidän tutkimuksensa mukaan parhaaksi tavaksi poistaa muodostuneet flokit, vaikkakin vallitsevana menetelmänä puhdistamoissa oli sedimentaatio. Kuvassa 4 on esimerkki jätevedenpuhdistamon EC-reaktorista. Yhtenäistä systemaattista ja matemaattista perustaa ei reaktoreiden toteutukseen ole vielä saatavilla ja toimivat reaktorit ovat puhdistamokohtaisten empiiristen selvitysten ja kokeiden tulosta (Holt ym. 2005).



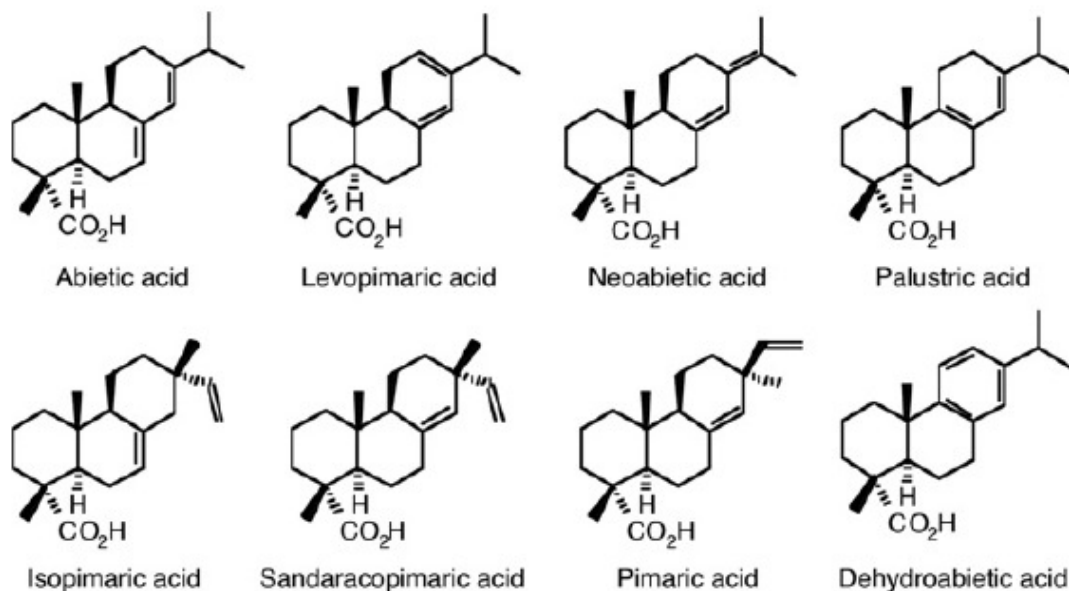
Kuva 4. Esimerkki EC-reaktorin rakenteesta ja sen osista: (1) jätevesisäiliö, (2) sekoittaja, (3) pH/johtokyky mittari, (4) pumpu, (5) virtaussäädin, (6) reaktori, (7) DC-virtalähde, (8) poistoputki, (9) elektrodit. Vastaavaa reaktoria käytettiin pilottikokeissa tekstiiliteollisuuden puhdistamossa (Chang ym. 2007).

Sähkökemiallisten puhdistusmenetelmien yhdistämistä vanhoihin menetelmiin pidetään edullisena ja käyttökelpoisena ratkaisuna. Yhdistelmämenetelmissä sähkökoagulaatioon on yhdistettynä usein sähköflotaatio, mutta myös perinteinen kemiallinen koagulaatio tai apuaineiden käyttö on osoittautunut tehokkaaksi lisäksi. Can ja muut (2006) tutkivat polyalumiinikloridi- (PAC) ja alumiinilisäysten vaikutusta sähkökoagulaation tehokkuuteen. Tulokset osoittivat että CEC-menetelmällä (combined electrocoagulation) pystyttiin tehostamaan COD-vähentämää 23 prosentista 78 prosenttiin viiden minuutin käsittelyajalla ja $0,8 \text{ kg PAC/m}^3$ lisäyksellä. Polyalumiinikloridin ja muiden apukemikaalien pinta-aktiiviset ominaisuudet johtavat flokkien nopeampaan muodostumiseen ja niiden koon suurenemiseen, jolloin koagulaatio tehostui. PAC-lisäys puolitti käsittelyajan Canin ja muiden (2006) tutkimuksessa (CEC 10 min vs. EC 20 min). Polyalumiinikloridilla voimistettun sähkökoagulaation tehokkuuden totesivat myös Mahesh ja muut (2006) soveltaessaan menetelmää intialaisen paperitehtaan jätevesille sekä Un ja muut (2009) kasviöljyjalostamon jätevesien käsittelyssä.

1.5 Hartsihapot

Varsinaisten puun rakennusaineiden selluloosan, hemiselluloosan ja ligniinin lisäksi puuainees sisältää useita uute- ja kivennäisaineita. Niitä ovat esimerkiksi terpeenit, hartsihapot, fenolit, vahat ja rasvat. Uuteaineet ja niiden pitoisuudet vaihtelevat puulajista ja kasvuolosuhteista riippuen. Havupuille tyypillisiä uuteaineita löytyy runsaasti pihkatiehyiden erittämästä pihkasta, joka koostuu pääasiassa mono- ja diterpenoideista (Sjöström 1993). Puun pintakerrosten vaurioituessa pihka suojaa puuta haitallisilta mikrobeilta ja tuhohyönteisiltä. Pihkan terpenoideista suurin osa on hartsihappoja.

Yleisimmillä hartsihapoilla on trisyklinen terpenoidirakenne, joka koostuu kolmeen renkaaseen järjestäytyneistä isopreeniyksiköistä (C_5H_8) ja niihin liittyneistä funktionaalisista ryhmistä. Kuvassa 5 on pihkan sisältämien diterpenoidien rakenteet: abietiini-, levopimaari-, neoabietaani-, palustriini-, isopimaari-, sandarakopimaari-, pimaari- ja dehydroabiетиinihapot.



Kuva 5. Havupuiden yleisimmät hartsihapot ja niiden rakenteet (Sjöström 1993).

Hartsihapot voidaan jakaa rakenteen perusteella pimaraani- ja abietaanityyppisiin hartsihappoihin. Pimaraanityyppisillä hartsihapoilla (pimaari-, sandarakopimaari- ja isopimaarihapot) 13. hiileen on kiinnittynyt vinyyli- ja metyyli-ryhmät ja abietaanityyppisillä isopropyyli- tai isopropenyyliryhmä (Sjöström 1993). Pimaraanityyppiset ovat yhdisteinä pysyvämpiä kuin abietaanityyppiset hartsihapot. Dehydroabietiinihapon rungossa on bentseenirengas ja se on aromaattinen yhdiste.

1.5.1 Hartsihappojen merkitys metsäteollisuudessa

Muiden uuteaineiden tavoin myös hartsihapot vaikuttavat puuaineksen hajuun, makuun ja väriin. Vaikka uuteaineiden osuus puun kuivamassasta on yleensä alle 10 %, niillä on merkittävä rooli sellun- ja paperinvalmistusprosesseissa sekä orgaanisen kemian teollisuudessa (Sjöström 1993). Sellu- ja paperiteollisuudessa uuteaineet ovat haitallisia tai hyödyllisiä riippuen prosessista ja tuotantovaiheesta, jossa ne esiintyvät.

Hartsihappoja irtoaa ja liukenee puuaineksesta sellun- ja paperinvalmistuksen eri prosesseissa kuten kuorinnan, sellun keiton, happidelignifikaation ja esivalkaisun aikana. Prosessin fysikaaliset ja kemialliset olosuhteet vaikuttavat hartsihappojen reaktioireitteihin. Mekaanisessa massanvalmistuksessa hartsihappojen rakenteet ovat pääasiassa stabiileja, ainoastaan osa levopimaarihapoista isomeroituu abietiinihapoksi. Kemiallisessa massanvalmistuksessa keitto-olosuhteet sen sijaan vaikuttavat ratkaisevasti hartsihappojen ominaisuuksiin. Alkalikeitossa osa hartsihapoista muuntuu vesiliukoisiksi pinta-aktiivisiksi saippuiksi. Keiton jälkeen sellu pestään ja uuteaineet jäävät jäteliemeen eli mustalipeään. Alkalikeitosta saadaan hyödynnettävinä sivutuotteina mustalipeään konsentroituneita uuteaineita turpentiinin ja mäntyöljyn muodossa (Stenius 2000). Harts- ja rasvahapot eristetään mustalipeästä tislamalla. Tislauksen aikana osa hapoista muuttuu dekarboksylaatio-, dehydraatio- ja polymeroitumisreaktioiden seurauksena, mutta lopuista saadaan tislauustuotteena rasva- ja hartsihappojen sekä neutraalien ainesosien seosta, raakamäntyöljyä. Raakamäntyöljyä eristetään selluntuotannon sivutuotteena noin 50 kg/t sellua, jos raaka-aineena on runsaasti hartsihappoja sisältävä puulaji kuten mänty (Sjöström 1993). Raakaöljystä voidaan jalostaa edelleen mäntyöljyä, jota käytetään liuottimien, maalien, liimojen, painovärien ja voiteluaineiden valmistukseen.

Vaikka suurin osa lipofiilisistä uuteaineista poistetaan sellunvalmistuksessa keitto-, happidelignifikaatio- ja pesuvaiheissa, jäljelle jäänyt osa siirtyy valkaisuprosesiin. Käytetyistä valkaisukemikaaleista riippuen osa uuteaineista reagoi niiden kanssa, jolloin muodostuu esimerkiksi hapettuneita kloorikomplekseja tai muita alkuperäisiä haitallisempia lopputuotteita (Stenius 2000). Uuteaineet ja niiden muuntumistuotteet huonontavat jo pieninä pitoisuuksina sellun laatua ja voivat näkyä lopputuotteessa värihaittina (Sjöström 1993). Uuteaineiden ominaisuudet tekevät niistä hankalasti poistettavia ja tahmeat epäpuhtaudet ovat erityisen haitallisia prosessilaitteistoille (Stenius 2000). Paperinvalmistuksessa epäpuhtaudet aiheuttavat erilaisia ongelmia: anioniset orgaaniset yhdisteet neutraloivat kationisia prosessikemikaaleja sekä lisäävät mikrobien määrää ja biofilmien muodostumista (Lacorte ym. 2003).

1.5.2 Hartsihapot jätevesissä ja niiden toksisuus

Sellu- ja paperitehtaiden jätevedet koostuvat eri tuotantovaiheiden vesistä ja jätevesijakeita tulee mm. kuorimosta, massanvalmistusprosesseista ja pesuprosesseista. Kostamo ja muut (2004) analysoivat uuteaineiden määrät kolmen erityyppisen suomalaisen sellu- ja paperitehtaan jätevesistä. Jätevedet olivat peräisin kemiallista (1) ja mekaanista massaa (2) valmistavista tehtaista sekä niiden yhdistelmää (3) käyttävästä tehtaasta. Kaikissa tehtaissa oli käytössä biologinen aktiivilietepuhdistamo. Puhdistamoon tulevien liukoisten hartsihappojen pitoisuudet olivat (1) 2260 µg/l, (2) 7850 µg/l ja (3) 11600 µg/l ja puhdistamosta lähtevässä vedessä (1) 1,5 µg/l, (2) 9,1 µg/l ja (3) 39 µg/l. Aktiivilietepuhdistuksella saatiin pääosa hartsihapoista poistettua (yli 99 % poistuma). Myös Rigol ja muut (2003) totesivat biologisen puhdistuksen kyvyn uuteaineiden poistamisessa: uuteaineiden kokonaispoistuma oli suurempi kuin 50 %.

Hartsihapot hajoavat ja biotransformoituvat biologisessa puhdistuksessa. Hartsihapoista noin 40 %:n on arvioitu muuttuvat dekarboksyloituneiksi ja hapettuneiksi johdannaisiksi, jotka voivat olla ominaisuuksiltaan haitallisempia, esimerkiksi reteeni (Kostamo ym. 2004). Erityisesti anaerobisissa olosuhteissa dehydroabietiinihapon biomuuntuminen reteeniksi voimistuu (Leppänen 1999). Kolloidimuodossa olevat haitta-aineet voivat aiheuttaa jopa 90 %:a jäteveden akuutista toksisuudesta ja hartsihappojen taipumus pysytellä kolloidipartikkeleina on suuri (Hoel & Aarsand 1995). Kostamon ja muiden

(2004) tutkimuksessa esille tulleet erot hartsihappopitoisuuksissa osoittavat selkeästi puulajin, prosessiolosuhteiden ja menetelmien merkityksen jätevesien uuteainepitoisuuksiin.

Sellu- ja paperiteollisuusperäisten uuteaineiden toksisuutta ja vaikutuksia vesiekosysteemeihin on tutkittu viime vuosina paljon. Sen ohella, että biologiset puhdistusprosessit vähentävät orgaanista ainetta merkittävästi, alentavat ne myös jätevesien toksisuutta tehokkaasti (Ahtiainen ym. 1996). Veden COD-poistuman ja toksisuutta kuvaavan toksisuusindeksin (laskettuna bakteeri-, levä-, kalatoksisuusvasteiden perusteella) on todettu korreloivan positiivisesti keskenään ($r = 0,93$). Toksisuuden ja biologisen hapenkulutuksen sekä orgaanisen kokonaishiilen väliset korrelaatiokertoimet ovat pienemmät ($r = 0,80$ (BOD) ja $r = 0,77$ (TOC)) (Verta ym. 1996). Verta ja muut (1996) totesivat suomalaisten TCF- ja ECF -menetelmiä käyttävien sellutehtaiden käsittelemättömien jätevesien toksisuusarvojen (EC_{50}) olevan luokkaa 10 - 30 tilavuus-%:a viidellä eri biotestillä määritettyinä. Eri puulajeja ja tuotantoprosesseja käyttävien tehtaiden jätevesien bakteeritoksisuudet (*Vibrio fischeri*) olivat $EC_{50} = 2 - 60$ tilavuus-%:a ja levätoksisuudet (*Selenastrum capricornutum*) 18 - 42 tilavuus-%:a.

Hartsihappojen happodissosiaatiovakiot (pK_a) ovat välillä 4,64 - 4,67 kaikilla kahdeksalla tutkitulla hartsihapolla (taulukko 1), mikä viittaa niiden taipumukseen pysyä pääosin ionisoituneessa muodossa neutraaleissa vesissä. Hartsihappojen suuret oktanoli/vesi-jakaantumiskertoimet ($\log K_{ow} = 6,35 - 6,67$) tekevät niistä hydrofobisia. Oktanoli/vesi-jakaantumiskertoimien perusteella voidaan myös päätellä hartsihapoilla olevan taipumus sitoutua orgaanisiin partikkeleihin, koska orgaaninen hiili/vesi-jakaantumiskerroin $\log K_{oc}$ voidaan arvioida yhtälöllä $0,98 * \log K_{ow} - 0,0002$ (Crosby 1998). Hartsihapot liukenevat hyvin orgaanisiin liuottimiin, mutta huonosti veteen.

Jätevesien puhdistusprosesseissa valtaosa hartsihapoista sedimentoituu ja saadaan poistettua jätelietteeseen sitoutuneena. Puhdistamosta ympäristöön päästettävät jätevedet sisältävät lähinnä liukoisessa muodossa olevia uuteaineita ja niiden kulkeutuminen vesistössä riippuu voimakkaasti vallitsevista olosuhteista. Tyypillisesti hartsihapot sitoutuvat partikkeleihin ja sedimentoituvat vesistön pohjaan, jossa ne ovat häiriöttömässä tilassa melko stabiileja. Saimaan sedimenttinäytteistä, jotka oli kerätty 4,5 kilometrin etäisyydeltä sellu- ja paperitehtaasta oli korkeimmillaan yli 1400 $\mu\text{g/g}$ (dw)

hartsihappopitoisuuksia (Leppänen 1999). Sedimentteihin sitoutuneiden yhdisteiden on kuitenkin todettu olevan biosaatavia eläimille ja ne aiheuttavat siten ekotoksikologisen riskin vesieliöstölle (Meriläinen 2007).

Toksisuus määritetään biotesteillä, joissa aineen vaikutuksia tutkitaan altistamalla koe-elioita tunnetuille pitoisuuksille kyseistä ainetta tai seosta. Vakiintuneet biotestilajit edustavat eliöyhteisön eri trofiatasoja. Biotesteissä käytettyjä vesiekosysteemin lajeja ovat esimerkiksi kalat, pohjaeläimet, vesikirput, levät ja bakteerit. Kuolleisuuden ohella tutkittava vaste voi olla biokemiallinen, fysiologinen tai eliön lisääntymiseen ja käyttäytymiseen liittyvä. Biotesteillä pyritään määrittämään tutkittavalle yhdisteelle korkein pitoisuus, jossa testilaji ei tilastollisesti reagoi tutkittavaan vasteeseen (No Observed Effect Concentration, NOEC, mg/l) tai jossa toksisuusvaste ilmenee tietyllä prosentuaalisella osuudella koeryhmässä (Effective Concentration, EC₅₀, mg/l). Jätevesien ja muiden useita yhdisteitä sisältävien seosten kohdalla toksisuusarvot on ilmaistava prosentteina (prosenttinen liuos). Pienten eliöiden kohdalla altistus ja sitä seuraava vaste perustuvat elioita ympäröivään pitoisuuteen eli aineen pitoisuuteen testiliuoksessa, koska eliöön joutuvaa annosta ei voida mitata (APHA ym. 1998).

Erot hartsihappojen rakenteissa vaikuttavat niiden vesiliukoisuuteen ja toksisuuteen: liukoisimmat hartsihapot ovat vähiten toksisia. Yksittäisistä hartsihapoista isopimaarihappo on haitallisin vesikirpuille ja sen liukoisuus veteen vähäisintä (1,70 mg/l). Vastaavasti dehydroabietiinihappo on paremmin veteen liukeneva (5,11 mg/l) ja on hartsihapoista vähiten akuuttitoksinen vesikirpuille (Peng & Roberts 2000). Hartsihappojen väliset liukoisuuserot eivät kuitenkaan ole niin suuret, että toksisuuserot voitaisiin selittää pelkästään niiden perusteella. Valobakteerin (*Vibrio fischeri*) toksisuusvasteet isopimaarihappo- ja dehydroabietiinihappo altistuksissa olivat samansuuruisia (Rigol ym. 2004). Toksisuuserot eliölajien välillä kertovat herkkyyseroista ja altistuksen keston merkityksestä. Dehydroabietiinihapon on tutkittu aiheuttavan toksisia vasteita lohessa jo 20 µl/l pitoisuutena (Oikari ym. 1983). Peng ja Roberts (2000) määrittivät yksittäisten hartsihappojen akuuttia toksisuutta (96 h) kaloille ja vesikirpuille. Koekaloista (*Salmo gairdneri*) 50 % kuoli 0,4 - 1,1 mg/l ja vesikirpuista (*Daphnia magna*) vastaavasti 50 % 0,02 - 1,00 mg/l hartsihappopitoisuuksissa (Peng & Roberts 2000). Myös Alin ja muiden (2001) tutkimus osoitti hartsihappojen olevan kaloille erittäin toksisia pitoisuuksissa 200 - 800 µl/l.

Taulukko 1. Yhteenveto havupuissa yleisesti esiintyvien hartsihappojen ominaisuuksista. Fysikaalis-kemialliset ominaisuudet on esittänyt Lahti (2005) ja vesiliukoisuudet Peng & Roberts (2000). K_{ow} =oktanolivesi jakosuhte, BCF =biokertyvyyskerroin, pK_a = happodissosiaatiovakio,

Yhdiste	log K_{ow} pH 7	BCF pH 7	pK_a	Liukoisuus veteen mg/l	Vesi- kirppu LC ₅₀ * mg/l	Bakteeri EC ₅₀ ** mg/l
Abietiinihappo	6,54	240	4,64	2,75	1,00	7,3
Dehydroabietiinihappo	6,35	181	4,66	5,11	1,89	17,2
Levopimaarihappo	6,55	266	4,67	2,54	0,75	9,0
Neoabietiinihappo	6,67	331	4,67	2,31	0,56	8,0
Palustriinihappo	6,65	303	4,65	2,41	0,55	7,9
Pimaarihappo	6,60	291	4,67	2,17	0,54	7,0
Isopimaarihappo	6,61	278	4,64	1,70	0,26	17,9
Sandarakopimaarihappo	6,60	291	4,67	1,82	0,31	8,2

* LC₅₀- arvot vesikirppuille (*Daphnia magna*), altistus 24 h (Peng & Roberts 2000).

** EC₅₀- arvot bakteereille (*Vibrio fischeri*), 15 ja 30 min keskiarvona (Rigol ym. 2004)

Jätevedessä olevien yksittäisten yhdisteiden merkitystä koko seoksen sisältöä integroivaan toksisuuteen on mahdotonta päätellä, koska seoksessa aineet voivat vaikuttaa toisiinsa vahvistaen tai kumoten. Myöskään jäteveden TOC-, BOD- ja COD-pitoisuusmuutosten perusteella ei voida arvioida toksisuutta. Toisaalta puhdistusmenetelmä ja erilaiset käsittelyt itsessään voivat johtaa toksisuusmuutoksiin. Kuten haitallisiksi listattujen aineiden vähenemää voidaan mitata kemiallisilla analyyseilla, voidaan käsittelyn vaikutusta toksisuuteen selvittää esimerkiksi malliliuoksilla, joiden koostumus tunnetaan ennen ja jälkeen käsittelyn. Tätä lähestymistapaa käytettiin nyt tehdyssä työssä.

1.6 Metallit ja sähkökoagulaatio

Kemian- ja metalliteollisuuden jätevesille on ominaista raskasmetallien ja muiden epäorgaanisten yhdisteiden suuret määrät. Esimerkiksi puolijohdeteollisuuden (CMP, chemical mechanical polishing) prosessivedet sisältävät runsaasti liuenneita ja kiintoaineeseen sitoutuneita metalleja kuten kuparia (Lai & Lin 2006). Paperi- ja selluteollisuuden jätevesissä metalleja on vaihtelevasti jätevesijakeesta ja puhdistusasteesta riippuen; esimerkiksi kuparia 9,8 - 30 µg/l, lyijyä 2,4 - 7,2 µg/l, strontiumia 150 - 230 µg/l

ja titaania 89 - 160 µg/l (Verta ym. 1996). Metalleja poistetaan jätevesistä erilaisilla menetelmillä, joista yksi käytetyimpiä on saostaminen kemiallisesti. Kemiallisessa saostuksessa syntyy paljon lietettä, joten ongelman muodostaa usein haitallisia raskasmetalleja sisältävän lietteen käsittely ja sen loppusijoitus. Liuenneet metalli-ionit ovat kooltaan hyvin pieniä eikä niiden poistaminen onnistu esimerkiksi suodattamalla (Lai & Lin 2003). Metallien poistamista jätevesistä sähkökoagulaation avulla pidetäänkin potentiaalisena ja kustannustehokkaana vaihtoehtona (Adhoum ym. 2004; Escobar ym. 2006; Meunier ym. 2006). Sähkökentässä metalli-ionit ovat liikkuvia ja jätevesissä epäpuhtauksina olevien metalli-ionien voidaan olettaa osallistuvan liuoksessa tapahtuviin reaktioihin nopeasti. Tästä syystä tutkimuksessani lisättiin koeliuoksiin vertailuaineksi kuparia hartsihappojen rinnalle.

1.6.1 Kuparin saostuminen

Kupari (Cu) on metalli, jonka ominaisuuksia ovat erinomainen sähkön- ja lämmönjohtokyky sekä korroosionkestävyys. Sitä käytetään paljon esimerkiksi elektroniikkateollisuudessa. Kupari-ionien ja -yhdisteiden reaktiokinetiikkaan ja liikkuvuuteen on pH:lla suuri merkitys. Happamassa (pH < 4) ja hapettavassa ympäristössä kupari on reaktiivisin, jolloin se esiintyy pääasiassa liukoisena, kahdenarvoisena kationina Cu^{2+} . Pelkistävissä oloissa kupari saostuu puhtaana metallina ja rikin läsnä ollessa kuparisulfidina.

Sähkökoagulaatiolla saadaan Meunierin ja muiden (2006) tutkimuksen mukaan metallipitoisista jätevesistä parhaiten poistettua kupari ja kromi (Cr). Käsittelyissä lähtöpitoisuus 100 mg/l väheni optimoiduissa olosuhteissa 30 minuutin elektrolyysiajalla alle päästöraja-arvojen (< 1 mg/l). Vastaavat poistumat lyijyllä (Pb), nikkelillä (Ni), sinkillä (Zn) ja kadmiumilla (Cd) saavutettiin 50 minuutin käsittelyajalla. Sähkökoagulaation tehokkuudesta kuparin poistossa ovat kirjoittaneet mm. Lai ja Lin (2003) sekä Adhoum ja muut (2004). Metallien välisistä eroista huolimatta menetelmän soveltuvuus metallien poistoon on hyvä.

Samoin kuin orgaanisten epäpuhtauksien saostamisessa myös metallien koagulaatioissa liuoksen pH on ratkaiseva tekijä. Metallien koaguloitumisreaktioita on tutkinut mm.

Escobar ja muut (2006) sekä Adhoum ja muut (2004). Kationiset metallit pelkistyvät katodin pinnalle happamassa liuoksessa ($\text{pH} < 5$), koska metallihydroksidien muodostuminen on vähäistä. Toisaalta alhaisessakin pH:ssa metallihydroksideja muodostuu pieniä määriä katodin pintavyöhykkeen emäksisissä olosuhteissa (Heidmann & Calmano 2008). pH:n lähestyessä neutraalia (5 - 7) alkaa metallihydroksideja muodostua ja yhdisteiden saostuminen voimistuu. Useimpien metallien koaguloituminen on tehokkainta neutraalissa liuoksessa, jossa kationit hapettuvat ja saostuvat hydroksidikomplekseina. Escobar ja muut (2006) totesivat kuparin saostuvan pH:ssa 5 - 9 sekä muodostamalla kuparihydroksideja että sitoutumalla rautahydroksideihin. Hydroksidireaktioiden ja katodilla pelkistymisen osuudet riippuvat pH:n lisäksi virran voimakkuudesta. Virran kasvaessa myös sähköstaattiset vetovoimat kasvavat ja katodiset vetovoimat heikkenevät. Kuparin katodisella pelkistymisellä on todettu olevan merkitystä kokonaisreduktioon lähinnä silloin kun elektrodien väliset etäisyydet ovat pieniä (Escobar ym. 2006). Rauta- ja muut metallikationit muodostavat hydroksyyliyhdyntöjen kanssa metallihydroksideja. Kun metallikationien määrä elektrolyysissä vähenee, nousee liuoksen pH nopeasti emäksiseksi.

1.6.2 Kuparin toksisuus

Kupari on välttämätön hivenaine biologisissa prosesseissa, mutta suurina pitoisuuksina se on hyvin toksinen eliöille. Kuparin haitallisuutta eliöille lisää sen taipumus estää muiden eliöille välttämättömien hivenaineiden, kuten raudan ja sinkin, biokemiallista sitoutumista. Kupari voi myös lisätä yhdysvaikutusten kautta muiden haitallisten metallien (Cd, Ni, Cr) toksisuutta. Kupari on erittäin toksinen pieneliöille mm. bakteereille, leville ja sienille. Kuparin LOEC-arvot leväkokeissa (*Selenastrum capricornutum*) ovat 0,01 - 0,5 mg/l ja EC₅₀-arvo levälle (*Thalassiora pseudonana*) on 0,002 - 0,005 mg/l. Kuparinitraatti Cu(NO₃)₂ on haitallinen vesieliöille hyvin pieninä pitoisuuksina (0,015 - 3,0 mg/l) (Nikunen ym. 2000).

1.7 Tutkimuksen tavoitteet

Tutkimuksessa selvitettiin sähkökoagulaation käyttömahdollisuuksia hartsihappojen ja kuparin poistamisessa jätevesistä. Sähkökoagulaation toimivuutta tutkittiin synteettisillä mallijätevesillä, joista mitattiin kahdeksan hartsihapon lisäksi kuparin pitoisuusmuutokset ennen ja jälkeen käsittelyn. Yksittäisten hartsihappojen poistumien perusteella pyrittiin arvioimaan kemiallisen rakenteen vaikutusta koaguloitumistehokkuuteen. Muunneltavina tekijöinä olivat pH, käsittelyaika sekä hartsihappo- ja kuparipitoisuudet. Erityisesti pH:lla tiedetään olevan suuri merkitys yhdisteiden reaktiomekanismeihin sähkökentässä. Aiempaa tutkimustietoa sähkökoagulaation soveltamisesta hartsihappojen poistamiseen jätevesistä ei löytynyt. Lähtökohtana tutkimukselle oli kerätä tietoa hartsihappojen käyttäytymisestä prosessissa ja tutkittujen parametrien optimoinnista. Työssä pääpaino oli hartsihappojen poistamisessa, mutta kuparipoistumia ja yleisesti metallin läsnäolon vaikutuksia prosessiin tutkittiin myös, koska kuparista oli aiempia tuloksia vertailuksi.

Sellu- ja paperiteollisuuden jätevesien toksisuuden arvioidaan johtuvan suurelta osin orgaanisista hydrofobisista yhdisteistä kuten hartsihapoista. Sähkökoagulaation vaikutuksia jäteveden toksisuuteen tutkittiin bakteeri- ja leväkokeilla. Toksisuusmuutokset tai niiden puuttuminen varmentavat prosessissa tapahtuvia kemiallisia muutoksia. Tehokas puhdistusmenetelmä vähentää jäteveden haitta-ainepitoisuuksia, mutta myös niiden toksisuutta.

2 AINEISTO JA MENETELMÄT

2.1 Tutkittavat yhdisteet ja synteettisten jätevesien valmistus

Sähkökoagulaatiokäsittelyt tehtiin synteettisille jätevesille, jotka olivat puuhartsin, kuparinitraatin ja järviveden seoksia. Analysoitavat yhdisteet olivat havupuiden yleisimmät hartsihapot ja kupari. Puuhartsin (Polish wood rosin, Hercules Corporation, Wilmington, DE, USA) sisältää kahdeksaa eri hartsihappoa kokonaispitoisuutena 95,5 %. Taulukossa 2 ovat puuhartsin sisältämät hartsihapot ja niiden prosentuaalinen jakautuminen hartsikiteissä. Puuhartsista valmistettiin kantaliuos (10 g/l) liuottamalla se ensin pieneen määrään etanolia (5 ml) ja lisäämällä pieninä annoksina 1 M NaOH -liuosta (yhteensä 5 ml). Liuoksen ollessa emäksinen onnistui sen laimentaminen tislattulla vedellä 1000 ml:si.

Taulukko 2. Puuhartsin (Hercules Corporation, USA) sisältämien hartsihappojen prosenttiosuudet (Meriläinen ym. 2007, prosenttiosuudet laskettu uudelleen huomioiden levopimaarihappo, jonka Meriläinen ja muut (2007) jättivät laskuissaan pois, mutta määrittivät toisaalla).

Hartsihappo	% (w/w)
Pimaarihappo	8,0
Sandarakopimaarihappo	1,7
Isopimaarihappo	3,1
Palustriinihappo	20,7
Dehydroabietinihappo	30,6
Abietiinihappo	22,4
Neoabietiinihappo	5,3
Levopimaarihappo	8,2

Kuparikantaliuos valmistettiin kuparinitraatista $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (241,60 g/mol, puhtaus > 99,0 %, BDH) siten että kuparin pitoisuudeksi tuli 100 mg/l. Kantaliuoksia lisättiin (12.5, 37.5, ja 125.0 ml) järviveteen, jolloin lopulliset pitoisuudet olivat 0.25, 0.75 ja 2.5 mg/l kuparia ja vastaavasti 25, 75 ja 125 mg/l puuhartsia. Jokaista käsittelysarjaa varten (pitoisuus ja pH muuttujina) koeliuoksia valmistettiin 5000 ml ja ennen pH:n säätöä

liuoksia stabiloitiin yhden tunnin ajan. Koeliuosten pH:t mitattiin puskuriliuoksilla (4, 7, 9) kalibroidulla mittarilla (Inolab pH 730 set, WTW). pH:t säädettiin käyttäen 0,5 M natriumhydroksidia tai rikkihappoa (NaOH/H₂SO₄) käsittelyn edellyttämään arvoon 5, 7 tai 9 ($\pm 0,1$).

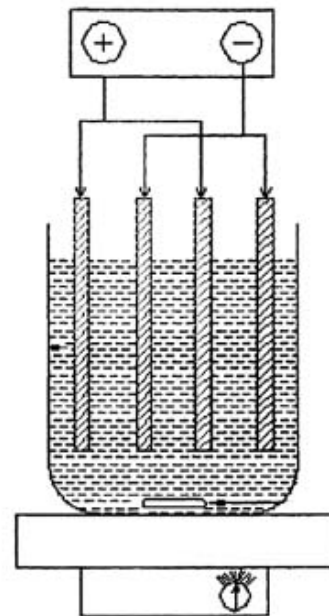
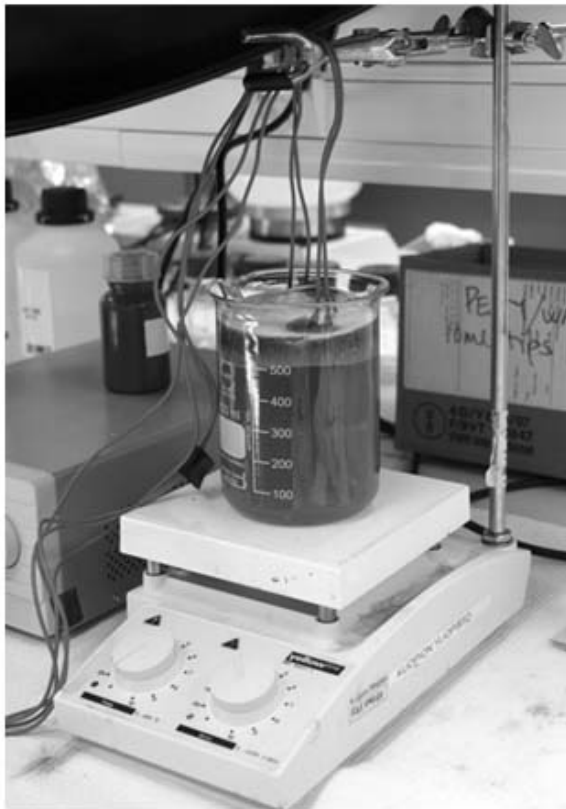
Puhtaista hartsihapoista, dehydroabietiinihaposta (DHAA, puhtaus 99,0 %, Helix, Biotechnologies, Canada) ja isopimaarihaposta (IPA, puhtaus 99,0 %, Helix, Biotechnologies, Canada) valmistettiin hartsihappoliuos, jossa pitoisuudet olivat 80 mg/l DHAA ja 20 mg/l IPA. Pimaraani- ja abietaanityyppisten hartsihappojen suhde pidettiin samana kuin puuhartsissa. Hartsihappojen liuottaminen nosti vesifaasin pH:n emäksiseksi (9,1), joten pH säädettiin arvoon $7 \pm 0,1$ rikkihapolla (H₂SO₄, 0,1 M). Tislatus veden sijasta koeliuoksissa käytettiin taustana järvivettä. Metsäteollisuuden prosessivesinä käytetään yleisesti luonnonvesiä, joten sähkökäsittelyssä realistinen tausta antaa prosessille luonnollisen reaktioalan ja koostumuksen. Järvivesi oli peräisin Palosjärvestä (Toivakka, haettu 09/07, A.Oikari) ja säilötty koeliuosten valmistukseen asti 4 °C:ssa ja pimeässä. Ennen käyttöä vesi suodatettiin imusuodatuksella (GF/C Whatman, huokoskoko n. 1,2 µm) (taulukko 3). Valmiiden koeliuosten järvivesipitoisuus oli 94, 6 %.

Taulukko 3. Suodatetun Palosjärven veden (Toivakka 9/07) alkuaine- ja hiilipitoisuudet (mg/l). Pitoisuudet on laskettu kahden määrittelyn keskiarvoina. TOC= orgaaninen kokonaishiili, IC= epäorgaaninen hiili.

Palosjärven vesi	
Muuttuja	Pitoisuus (mg/l)
pH	6,93
TOC	2,26
IC	1,50
Al	0,03
Ca	2,22
K	0,52
Mg	0,54
Na	1,50
S	0,94
Zn	0,03
P	0,006
Ni,Pb,Cu,Fe	< 0,005

2.2. Sähkökoagulaatiokokeet

Koagulaatiokäsittely toteutettiin Mikkelissä, Kuopion yliopiston soveltavan ympäristökemian laboratoriossa. Kokeet tehtiin huoneenlämmössä, 600 ml:n dekantterilaseissa (Schott) ja näytemäärä käsittelyissä oli 500 ml. Virtalähde (PSP-405) kytkettiin neljään levyelektrodiin (50 mm * 70 mm * 0,2 mm), jolloin elektrodeista kaksi toimi metalleja luovuttavina anodeina (kuva 6). Elektrodimateriaalina oli rauta. Sähkökäsittelyissä käytettiin tasavirtaa (DC) vakioituilla virranmäärällä $I = 2 \text{ A}$. Virrantiheys käsittelyissä oli 143 A/m^2 .



Kuva 6. Sähkökoagulaatiolaitteisto ja kaavio kytkennöistä, joita käytettiin koeliuosten käsittelyissä. Kytkentäkaaviossa on ylhäällä virtalähde, josta on liitetty johdot rautaisiin levyelektrodeihin. Elektrolyysiastian alla on magneettisekoittaja (muokattu Yousuf ym. 2001).

Tarvittavan sähkönjohtavuuden takaamiseksi koeliuoksiin lisättiin 20 ml 0,5 M natriumsulfaattiliuosta ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{ H}_2\text{O}$, puhtaus 99 %, Merck). Sähkökäsittelyn ajan koeliuosta sekoitettiin magneettisekoittajalla vakionopeudella 350 rpm ja jännitteen muutosta käsittelyaikana seurattiin. Käsittelymuuttujina olivat hartsihappojen ja kuparin

lähtöpitoisuudet, pH (5, 7 ja 9) sekä käsittelyajat (60, 300 ja 600 s). Käsittelymuuttujat ja toistojen määrät näkyvät koeasetelmasta (taulukko 4). Elektrodit pestiin käsittelyjen välissä 10 % HCl-liuoksella sekä vedellä käyttäen vakioitua huuhtelutapaa. Huuhtelussa elektrodit upotettiin ensin 10 kertaa puhdasta hanavettä sisältävään ja sen jälkeen 10 kertaa tislattua vettä sisältävään dekantterilasiin. Käsittelyn jälkeen liuoksia seisotettiin 10 minuuttia, jonka aikana koaguloituneet partikkelit laskeutuivat kennon pohjalle tai nousivat flokiksi pinnalle. Sakka poistettiin imusuodatuksella ja suodatinpaperilla (GF/C Whatman, huokoskoko n. 1,2 µm). Suodatuksen jälkeen liuoksesta pipetoitiin osanäytteet, jotka kestäväitettiin typpihapolla (69 %, Merck) ja säilöttiin kylmässä (4 °C) alkuaineanalyysiin saakka. Koeliuokset säilytettiin hartsihappo- ja toksisuusmäärittäystä varten pakastimessa (-18 °C) ruskeissa lasipulloissa.

Taulukko 4. Tutkimuksen koeasetelma. Muuttujina käsittelyissä aika (60, 300 ja 600 sekuntia), pH (5, 7 ja 9) sekä kuparin (0,25, 0,75 ja 1,25 mg/l) ja puuhartsin (25, 75 ja 125 mg/l) pitoisuudet (C1<C2<C3). Puhtailla hartsihapoilla, dehydroabietiini- (DHAA) ja isopimaarihapoilla (IPA) tehtiin käsittelety liuoksille, joiden pH oli 7. Taulukossa s = sekunti ja x on sähkökäsittely, jolloin niiden määrä ilmaisee rinnakkaisten käsittelyjen lukumäärän.

Käsittely	Puhdasaineet	Kupari ja puuhartsipitoisuus		
	DHAA 80 mg/l +IPA 20 mg/l	C1	C2	C3
pH 5		xxx	xxx	xxx
60 s		x	x	x
300 s		xxx	xxx	xxx
600 s		x	x	x
pH 7	xx	xxx	xxx	xxx
60 s	x	x	x	x
300 s	x	xxx	xxx	xxx
600 s	x	x	x	x
pH 9		xxx	xxx	xxx
60 s		x	x	x
300 s		xxx	xxx	xxx
600 s		x	x	x

2.3 Kemialliset analyysit

2.3.1 Alkuaine- ja hiilimääritykset

Alkuaineanalyysit tehtiin ICP-plasmalaitteistolla (iCAP 6000, Thermo Electron Corporation, USA, näytteensyöttö ASX-260). Kantajakaasuna oli argon. Alkuainestandardista mitattiin pitoisuussarja, jonka perusteella määritettiin kalibrointisuora. Kontrollinäytteen alkuainepitoisuudet mitattiin ennen ja jälkeen varsinaisten näytteiden mittaamista ja välillä näytteiden välissä. Kylmässä säilötyihin ja kestävytyihin näytteisiin (5 ml näyte ja 1 ml HNO₃) oli muodostunut sakkaa, joten ennen analyysia näytteet suodatettiin 0,45 µm PTFE -ruiskusuodattimilla (0,45µm). Näytteistä tehtiin kaksi rinnakkaista määritystä ja laitteiston toteamisraja oli 0,005 mg/l. Analyysissa määritettiin 20 alkuainetta, mutta tutkimuksessa keskityttiin kuparin (Cu) ja raudan (Fe) pitoisuuksiin. Koeliuosten hiilipitoisuus ja sähkökäsittelyn aiheuttamat pitoisuusmuutokset mitattiin hiilianalysointilaitteella (Shimadzu TOC-Vcph, Japan). Kalibrointistandardeina käytettiin kaliumvetyftalaattia (C₈H₅KO₄) kokonaishiili-määrityksissä ja epäorgaanisen hiilen määrityksissä natriumkarbonaatti (Na₂CO₃) ja natriumvetykarbonaatti (NaHCO₃). Pitoisuudet määritettiin suodatetusta järvivedestä sekä käsittelysarjasta, jonka pH oli 7, hartsihappopitoisuus 75 mg/l ja kuparipitoisuus 0,75 mg/l. Määritykset tehtiin käyttäen tuoreita pakastamattomia koeliuoksia.

2.3.2 Hartsihappomääritykset

Hartsihapot uutettiin soveltaen Soimasuon ym. (1998) laatimaa menetelmää. Pakastetut koeliuokset sulatettiin huoneenlämmössä, jonka jälkeen niitä sekoitettiin 15 minuuttia vaakasekoittajalla nopeudella 150 kierrosta/minuutti. Koeliuoksista uutettiin 25 tai 50 ml:n osanäytteet riippuen analysoitavien yhdisteiden pitoisuuksista (C1-C3). Liuottimena käytettiin heksaanin ja asetonin seosta 3:1 (v/v). Näytteisiin lisättiin ennen uuttoja sisäiset standardit; heneikosaanihappo (heneicosanic acid, puhtaus 99,0 %, capillary GC, Sigma, Sveitsi) ja heptadekeeni-happo (cis-10-heptadecenoic acid, puhtaus > 99,0 %, Sigma, Sveitsi). Standardeissa oli liuottimena metyyli-tert-butyylieetteri (MTBE) ja näytteisiin

pipetoidut tilavuudet sisälsivät 10 - 100 µg puhdasainetta. Ennen uuttoja näytteiden pH:t säädettiin happamiksi (pH 2 - 3) 1 %:lla rikkihapolla. Näytteet uutettiin ravistelijassa (170 kierrosta/min) kolme kertaa 30 minuuttia ja uuttojen välissä faasien annettiin erottua 15 minuutin ajan. Liuottimen kokonaismäärä oli 90 ml (3 x 30ml). Uuttojen jälkeen näytteet konsentroidiin pyöröhaihduttimella ja liuottimen haihdutus viimeisteltiin typpivirralla.

Kaasukromatografianalyysia varten näytteet liuotettiin pyridiiniin (100 µl) (J.T. Baker, puhtaus > 99 %, Hollanti). Silylointireagenssia N,O-bis(trimetyylisilyyli)trifluoroasetamidi (BSTFA) - 1 % trimetyylikloorisilaaniseos (TMCS) (Fluka, GC-laatu, Sveitsi) lisättiin 200 µl, näytteitä sekoitettiin yksi minuutti ja silyloitiin lämpökaapissa 30 minuuttia (70 °C). Hartsihapot (pimaari-, sandarakopimaari-, isopimaari-, palustriini-, levopimaari-, dehydroabietiini-, abietiini- ja neoabietiinihapot) analysoitiin GC-MS-laitteistolla. Kaasukromatografissa (HP 6890, Hewlett-Packard, Germany) kolonnina oli HP-5 kapillaarikolonne (pituus 30 m, halkaisija 0,2 mm) ja massadetektorina HP 5973 (Hewlett-Packard, USA). Kantajakaasuna oli helium ja injektointitilavuutena 1,0 µl (splitless mode). Ajo-ohjelma hartsihappojen erottamiselle oli seuraava: lämpötila nostettiin 100 °C:sta 180 °C:een (6 °C/min), jossa lämpötila pidettiin 15 minuuttia. Tämän jälkeen lämpötilaa nostettiin edelleen 4 °C/min 290 °C saakka ja pidettiin siinä 13 minuuttia.

Hartsihappojen pitoisuudet (µg/l) laskettiin sisäisen standardin menetelmällä. Retentioaikojen ja massaspektrin perusteella näytteistä tunnistettiin ja integroitiin sisäisten standardien ja hartsihappojen piikit. Sisäisen standardin pitoisuuden (C_{std}) ja pinta-alan (A_{std}) suhteesta laskettiin hartsihappojen piikkien aloja ($A_{näyte}$) vastaavat pitoisuudet ($C_{näyte}$) yhtälöllä 11.

$$C_{näyte} = (C_{std} * A_{näyte}) / A_{std} * R \quad (11)$$

Responssikertoimen (R) määrittäminen hartsihapoille ei ollut tutkimuksen tavoitteiden kannalta oleellista, joten laskuissa responssikertoimena oli yksi. Pitoisuudet laskettiin heptadekeenihapon pitoisuuksien perusteella heneikosaanin hapon toimiessa kontrollistandardina.

2.4 Toksisuuskokeet

2.4.1 Bakterin bioluminesenssin esto

Synteettisten jätevesien ja puhdasaineiden toksisuutta sekä toksisuusmuutoksia sähkökäsittelyissä mitattiin kineettisellä Microtox-Flash -testillä. Bakteritoksisuuden määrittäminen perustuu meriympäristössä elävän bakteerin, *Vibrio fischeri* (NRRL B-11117) bioluminesenssiin eli valontuottokykyyn ja siinä tapahtuviin muutoksiin. Bakterisolun lusiferaasientsyymit hajottavat substraattia hapen läsnä ollessa ja reaktion lopputuotteena emittoituu valoa, jonka aallonpituus on 490 nm (Steinberg ym. 1995). Fysikaaliset ja kemialliset häiriötekijät muuttavat solun metaboliaa ja rikkovat solurakenteita, jolloin myös emittoituvan valon määrä muuttuu; mitä toksisempi altistava aine on, sitä vähäisempi on valontuotto verrattuna kontrolliin. Bakteripopulaatiosta emittoituvan valon määrä on suoraan verrannollinen populaation metabolia-aktiivisuuteen (Parvez ym. 2005).

Määrittelyyn käytettiin BioToxTM -menetelmää (Aboatox, BO1243-500, Turku). Mittaukset tehtiin Sirius-luminometrillä (Berthold Detection Systems, Germany) Aboatox:n käyttöohjeen mukaisesti ja noudattaen standardiluonnoksen (ISO/CD 2006b) ohjeita ja kriteereitä. Kylmäkuivattuihin bakteereihin lisättiin herättereagenssi (2 % NaCl) ja bakteereita aktivoitiin yhden tunnin ajan 4 °C:ssa. Mittauksia ennen bakteerireagenssin lämpötila stabiloitiin vesihauteessa (15 °C, 15 min) ja mittauksen ajan lukuun ottamatta annostelu-aikaa bakteerit säilytettiin kyseisessä lämpötilassa. Jokaisesta bakteeripopulaatiosta mitattiin toksisuusvasteet vertailuaineilla ennen varsinaisia koeliuosmittauksia. Negatiivisena kontrolliaineena oli 2 % NaCl-liuos ja positiivisena vertailuaineena mitattiin kaliumdikromaatin K₂Cr₂O₇ toksisuutta.

Koeliuosten pH-arvot mitattiin ja tarvittaessa säädettiin arvoon $7 \pm 0,1$ käyttäen 0,1 ja 1 mol/l natriumhydroksidi ja suolahappoliuoksia. Koeliuoksista valmistettiin laimennussarja, jolloin jokaisesta liuoksesta mitattiin viisi eri pitoisuutta ja kaksi rinnakkaista sarjaa. Näytetilavuus kyvetissä oli 250 µl ja bakteerisuspension määrä 250 µl. Luminesenssi mitattiin näytteistä kineettisellä mittauksella ensimmäiset 15 sekuntia bakteerin lisäyksen jälkeen ja yksittäiset mittaukset 5, 15 ja 30 minuutin kontaktiaikojen jälkeen Lappalaisen

ym. (1995) kehittämän menetelmän mukaisesti. Näytteen aiheuttamien pitoisuus/vastesuhteiden perusteella laskettiin näytepitoisuus, joka vähensi valontuottoa 50 ja 20 %:a verrattuna kontrollinäytteeseen, ts. EC₅₀ ja EC₂₀- arvot.

2.4.2 Toksisuus viherlevälle

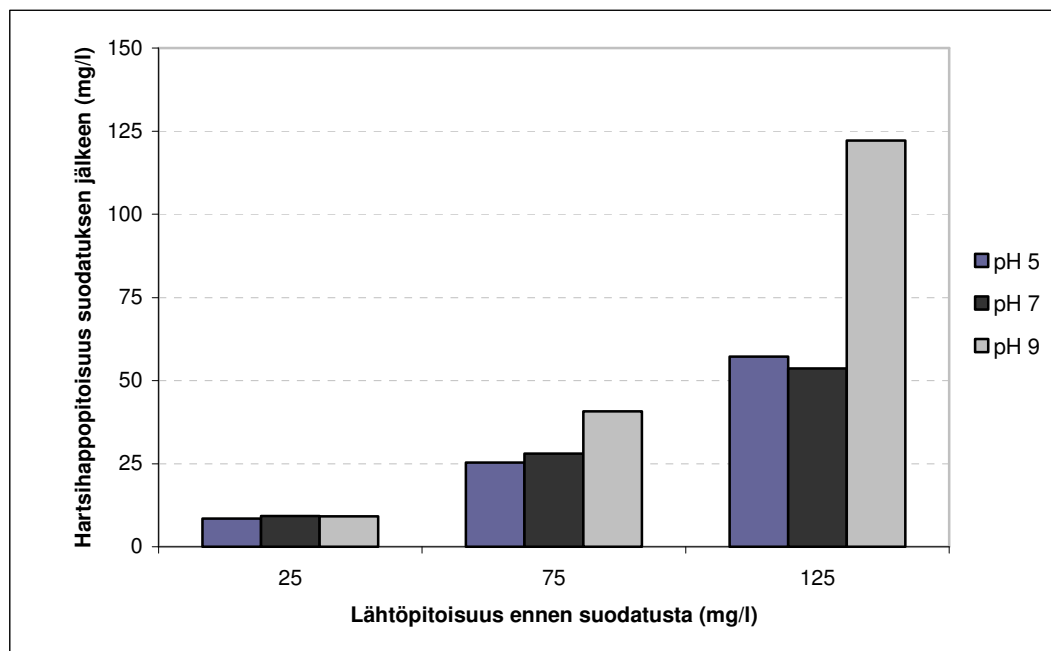
Bakteeritoksisuuden lisäksi määritettiin synteettisten jätevesien ja puhdasainoiden toksisuus yksisoluiselle makeanveden viherlevälle (*Pseudokirchneriella subcapitata*) standardin ISO:8692 (1989) mukaisesti. Standardista poiketen levän altistustilavuus pienennettiin 48 kuopan kuoppalevyn (1000µl/kuoppa) mittakaavaan. Testin aloituspäivänä eksponentiaalisessa kasvuvaiheessa olevasta leväviljelmästä määritettiin solutiheys mikroskoopin (Olympus BX40, Japan) ja solulaskukammion (Assistent, Germany) avulla. Solulaskukammion ruudukosta laskettiin 25 ruudun sisältämät solut ja niiden keskiarvon sekä ruudun tilavuuden perusteella laskettiin kyseisen leväviljelmän solutiheys. Solutiheydestä laskettiin edelleen tarvittava leväsuspension määrä, joka altistettiin kokeissa tutkittavalle aineelle tai koeliuokselle. Tutkimuksessa näytetilavuutena oli 600-800 µl/kuoppa ja leväsolutiheys 15000–20000 solua/kuoppa.

Viherlevän (*P. subcapitata*) kasvun pH-optimi on välillä 7 - 9 ja näytteiden pH:t määritettiin pH-paperilla ennen ja jälkeen altistusajan. Leväsolujen emittoima fluoresenssi mitattiin kokeen alussa ja 24, 48 ja 72 tunnin altistuksien jälkeen. Määritykset tehtiin fluorometrillä (Fluoroscanner Ascent, Labsystems, Suomi, Ex 444 nm, Em 670 nm). Kasvatusalustoina olivat steriilit 48 kuopan levyt (Greiner bio-one GmbH, Germany, TC-plate). Koeliuoksille altistettuja leväviljelmiä kasvatettiin 21 °C:n lämpötilassa, jatkuvassa valkoisessa valossa ja sekoittaen nopeudella 80 rpm. Koeliuoksista valmistettiin laimennussarjat siten, että niistä määritettiin viiden eri pitoisuuden fluoresenssit ja kaikista pitoisuuksista tehtiin neljä rinnakkaista määritystä. Negatiivisena vertailuaineena oli ravinneliuos altistus- ja pitoisuutta vastaavana konsentraationa ja positiivisena vertailuaineena kaliumdikromaatti K₂Cr₂O₇. Jokaiselle näytteelle ja pitoisuudelle mitattiin taustavaikutukset erikseen. Haitalliset aineet estävät levien kasvua ja niiden toksisuus levälle laskettiin klorofyllin tuoton ja kasvunopeuden heikentymisestä verrattuna kontrollinäytteisiin.

3 TULOKSET

3.1 Hartsihappopitoisuudet ennen sähkökoagulaatiota

Yhtenä työn tavoitteena oli kerätä tietoa hartsihappojen liukoisuudesta sekä niiden muista ominaisuuksista puhdistusprosessin muuttuvissa fysikaalis-kemiallisissa olosuhteissa. Sähkökoagulaation käsittelymuuttujana olevalla pH:lla osoittautui olevan suuri merkitys hartsihappojen liukoisuuteen jo koeliuosten valmistusvaiheessa. Koeliuokset valmistettiin 5,0 litran erissä, jolloin kullakin käsittelysarjalla (pitoisuus, pH) oli oletuksena sama lähtöpitoisuus. Lähtöpitoisuus tarkoittaa tässä työssä liuosten sisältämiä laskennallisia valmistuspitoisuuksia eli pitoisuuksia ennen käsittelyä. Sarjan sisällä koeliuokset olivat keskenään vertailukelpoisia, mutta sarjojen välillä, eri valmistuseristä johtuen, lähtöpitoisuuksissa oli eroja. Koe-erän pH säädettiin heti valmistuksen jälkeen käsittelymuuttujaksi (pH 5, 7 tai 9). Kuvassa 7 näkyy pH:n merkitys hartsihappojen liukoisuuteen. Hartsihappopitoisuuden kasvaessa (75 ja 125 mg/l) liukoisuus emäksisissä (pH 9) olosuhteissa lisääntyy huomattavasti.



Kuva 7. pH:n vaikutus hartsihappojen liukoisuuteen. Kuvassa on liuenneiden hartsihappojen pitoisuudet (mg/l) koeliuoksissa ennen sähkökoagulaatiota. X-akselilla ovat laskennalliset pitoisuudet (25, 75 ja 125 mg/l) ennen suodatusta (imusuodatus suodatinpaperilla, jonka läpäisevyys < 1,5 µm) ja y-akselilla suodatuksen jälkeen määritetyt pitoisuudet.

Hartsihappojen liukoisuusominaisuudet oli huomioitava kantaliuosta tehdessä, sillä hartsihappojen saostuminen alkoi heti pH:n laskiessa emäksisestä neutraaliksi. Saostuminen johti suodatuspoistuman kasvuun koeliuoksilla, joiden pH oli 5 tai 7.

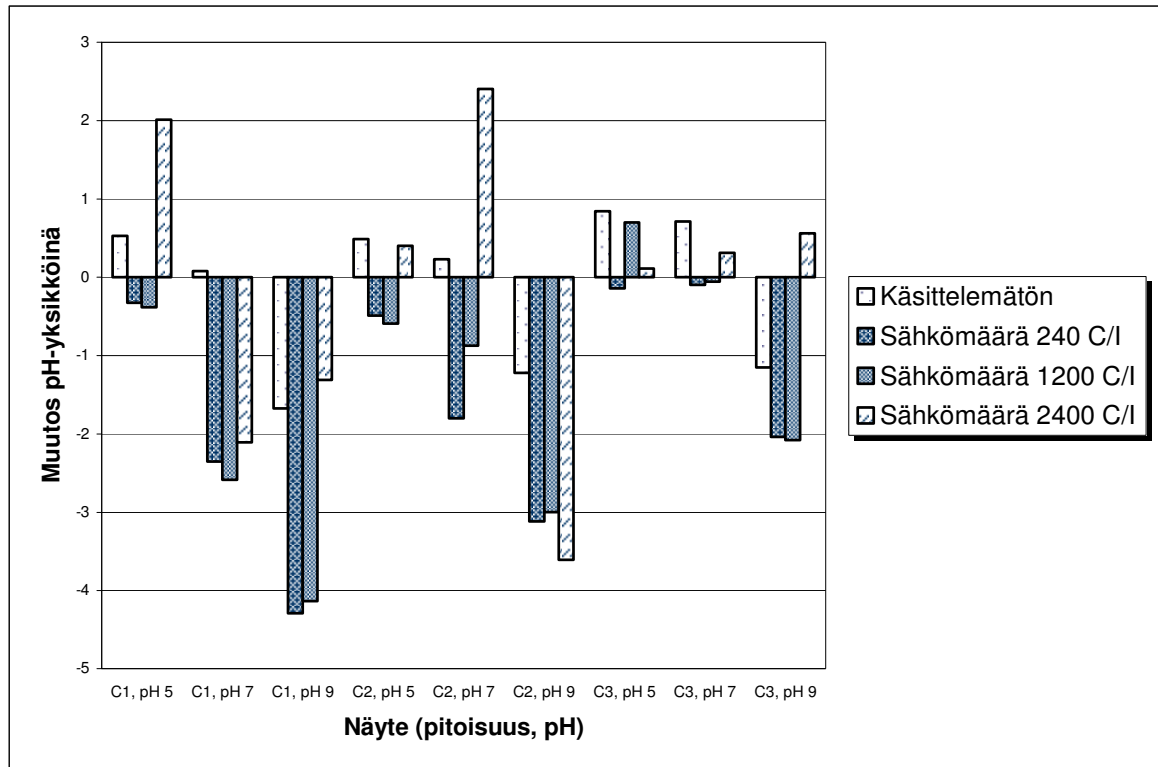
Koeliuokset suodatettiin ennen analyysija sähkökäsittelyjä, joten tulokset ilmaisevat liuenneiden yhdisteiden pitoisuuksia (partikkelikoko < 1,5 µm). Suodatinpaperin sitovaa vaikutusta pyrittiin estämään suodattamalla ensin pieni määrä koeliuoksia, joiden suodos kaadettiin pois. Suodatinpaperin ollessa kylläinen tutkituista yhdisteistä, eivät liukoiset partikkelit lisää suodatushävikkiä. Suodatuksesta johtuva hartsihappohäviö määritettiin sarjasta, jonka laskennallinen pitoisuus oli 75 mg/l ja pH 7. Hartsihappojen kokonaispoistuma oli 52 %. Levopimaarihaposta suodatus poisti 40 % ja sandarakopimaarihaposta 66 %. Muiden hartsihappojen poistumat olivat niiden välillä. Hartsihappojen liukoisuuserot ja prosentuaaliset lähtöpitoisuudet myötäilevät suodatuspoistumia. Suodatuksessa poistuneen kuparin määrä oli keskimäärin 11,0 % (4 – 29 %). pH:lla ei havaittu olevan vaikutusta liuenneen kuparin pitoisuuteen.

3.2 Elektrodiperäinen rauta ja hiilipitoisuudet

Koeliuoksista määritettiin 20 alkuainetta (mm. Al, Ca, K, Mg, Na, S, Zn, P, Ni, Pb, Cu ja Fe) ICP -laitteistolla. Tutkimustulosten kannalta oleellista tietoa olivat muutokset kupari- ja rautapitoisuuksissa. Muiden tutkittujen alkuaineiden poistumaprosenteista on otos liitteessä 2. Elektrodeista vapautuneen ja koaguloitumisreaktioiden ulkopuolelle jääneen raudan osuus vaihteli koeliuoksissa siten, että suurimmat liuenneen raudan pitoisuudet analysoitiin koeliuoksista, joissa myös hartsihappo- ja kuparipitoisuudet olivat suuret ja pH oli 5. Käsittelyajan pidetessä (300 ja 600 s) koeliuosten rautapitoisuudet pienenevät selkeästi, poikkeuksena sarja, jossa pH oli 5 ja hartsihappopitoisuus 125 mg/l (Liite 3). Liuenneen raudan pitoisuudella ja sähkökäsittelyjen jälkeen mitattujen pH-arvojen välillä oli yhteys siten, että raudan pitoisuuden kasvu pienensi pH:ta (liite 4).

Kuvassa 8 näkyvät sähkökäsittelyistä ja suodatuksesta johtuvat pH-muutokset. Käsittelemättömillä koeliuoksilla, joiden lähtö-pH oli 5, pH nousi keskimäärin 0,6 pH-yksikköä. Lähtö-pH:n ollessa 7 keskimääräinen pH-muutos oli +0,3 yksikköä ja lähtö-pH:n

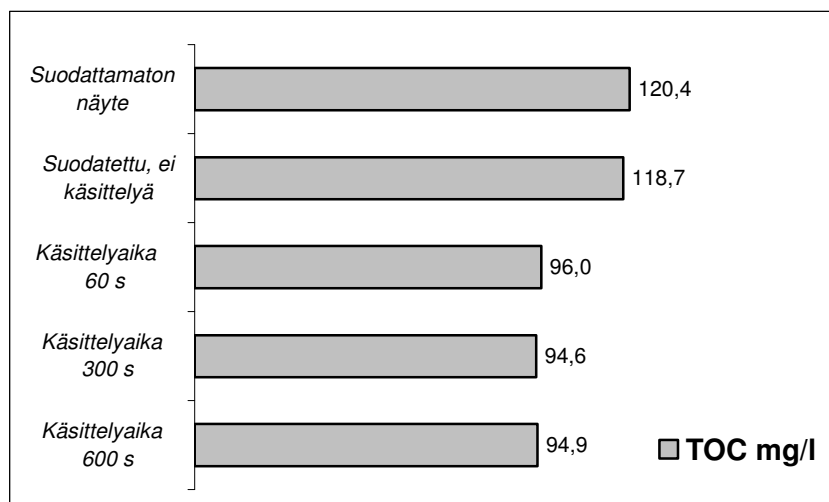
ollessa 9, muutos oli -1,2 pH-yksikköä. Pääsääntöisesti käsiteltyjen koeliuosten pH:t laskivat, voimakkaimmin kun lähtö-pH oli 9 ja vähäisintä pH:n lasku oli suurimmalla sähkömäärällä käsitellyissä koeliuoksissa, joista itse asiassa osalla pH:t olivat kohonneet lähtötilanteesta.



Kuva 8. Sähkökoagulaatiosta ja suodatuksesta johtuvat pH-muutokset koeliuoksissa. Kuvassa koeliuokset ovat neljän ryhmänä: ei-sähkökoagulaatiota, käsitelty 240, 1200 ja 2400 C/l sähkömäärillä. Ryhmät kuvaavat pH- ja lähtöpitoisuussarjoja; hartsihappojen lähtöpitoisuudet ovat C1= 25 mg/l, C2 =75 mg/l ja C3 = 125mg/l.

Koeliuossarjasta, jonka hartsihappopitoisuus oli 75 mg/l, kuparipitoisuus 0,75 mg/l ja pH 7, määritettiin hiilipitoisuudet ja tuloksista saatiin esitietoja sähkökoagulaation toimivuudesta poistaa orgaanista ainesta. Määritetyt kokonaishiilipitoisuudet (TOC) kuvaavat liukoista orgaanista ainetta (DOC) suodatetuissa koeliuoksissa. Suodattamattoman ja suodatetun koeliuoksen välillä ei ilmennyt suurta eroa (suodattamaton 120 mg/l ja suodatettu 119 mg/l) eikä sähkömäärällä havaittu olevan vaikutusta orgaanisen hiilen pitoisuuksiin (kuva 9). Orgaaninen hiili väheni pitoisuudesta 118,7 mg TOC/l pitoisuuksiin 94,9 - 96,0 mg TOC/l käsittelyn sähkömäärästä riippuen (vähemmän keskimäärin 19,8 %). Järvivedessä orgaanista hiiltä oli 2,6 mg/l ja

epäorgaanista 1,5 mg/l. Epäorgaanisen hiilen poistumat olivat suhteessa suuremmat, sillä ennen käsittelyä IC -pitoisuus oli 1,4 mg/l ja käsittelyjen jälkeen 0,1 - 0,7 mg/l (vähemmän keskimäärin 77 %). Sähkökäsittelyn voitiin todeta alentavan koeliuosten orgaanista hiilipitoisuutta ja näin ollen ilmeisesti myös hartsihappopitoisuuksia.

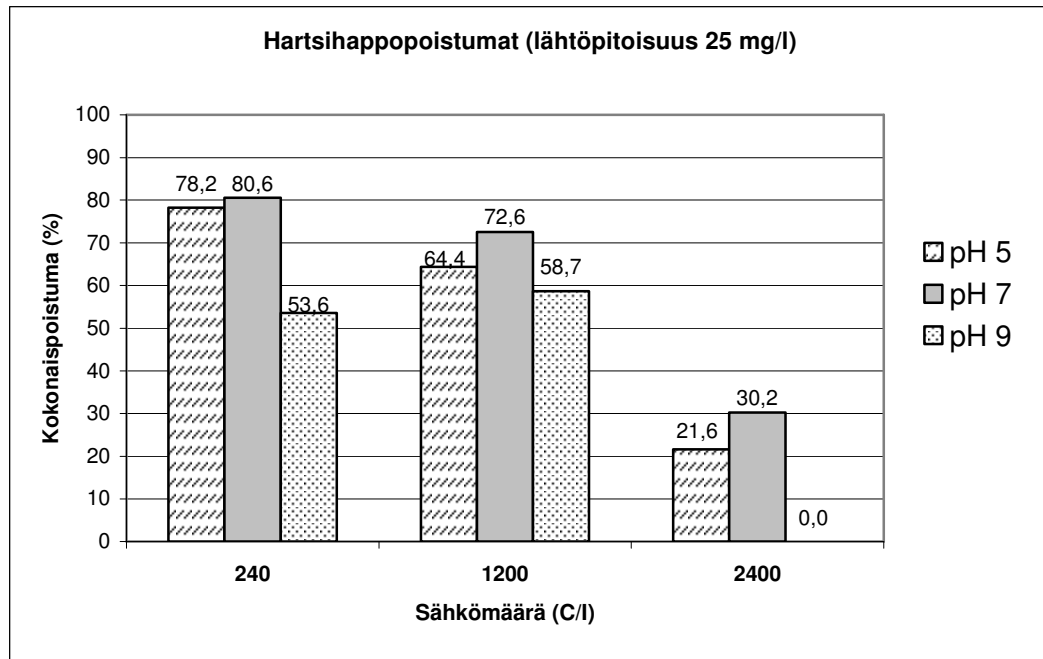


Kuva 9. Mallijätevesien orgaanisen aineen vähenemä sähkökäsittelyissä mitattiin hiilianalysaattorilla. Kuvassa on orgaanisen hiilen pitoisuudet (mg TOC/l) koesarjasta, jossa laskennallinen hartsihappopitoisuus ennen käsittelyä oli 75 mg/l ja pH 7. Suodattamaton koeliuos on järviveden valmistettu mallijätevesi, jossa on mukana myös 1,5 µm suuremmat partikkelit. Suodatettu koeliuos ja eri käsittelyjen jälkeiset hiilipitoisuudet ilmaisevat liuenneen orgaanisen hiilen määrän. Tulokset ovat esitetty kolmen rinnakkaisen määrittelyn keskiarvoina.

3.3 Hartsihappojen poisto sähkökoagulaatiolla

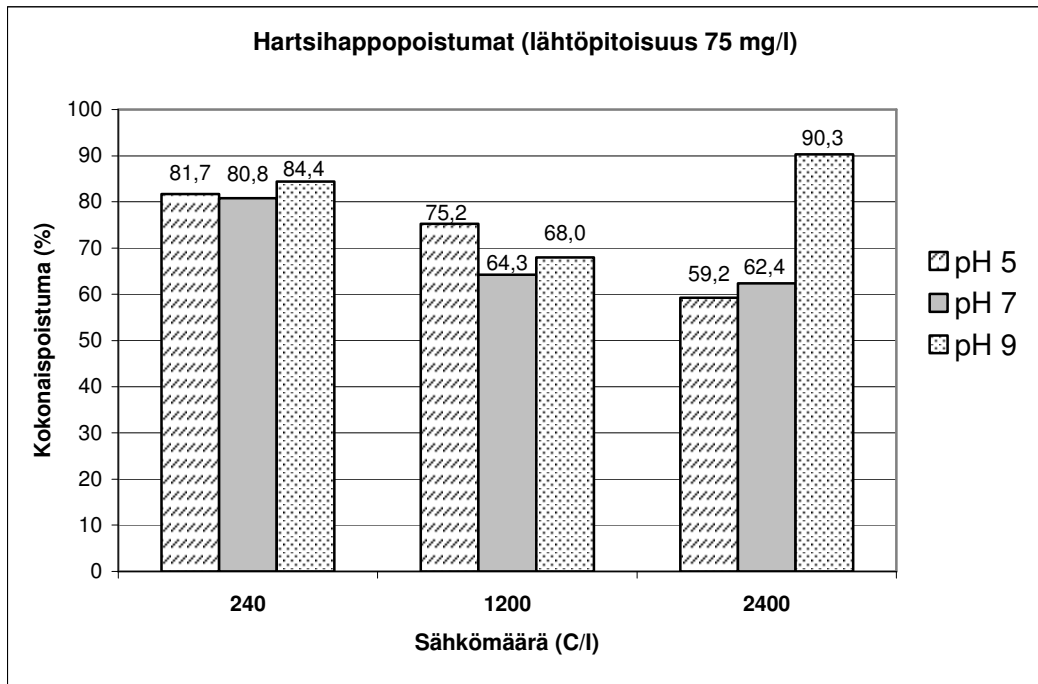
Puuhartsisi sisälsi pimaraanityyppejä hartsihappoja noin 18,0 % ja abietaanityyppejä 82,0 % (keskihajonta $s = 0,57$ ja otoskoko $n = 27$). Muutokset hartsihappojen pitoisuuksissa ilmaistaan vähennemäprosentteina (poistumat), mikä mahdollistaa koesarjojen keskinäisen vertailun toisistaan poikkeavista lähtöpitoisuuksista huolimatta. Kuvissa 10a-c ovat hartsihappojen kokonaispoistumat koesarjoista, joissa oli eri lähtöpitoisuudet. Pitoisuuden vaikutus poistumiin oli suurin, kun pH oli 5, jolloin suurimmat poistumat olivat suurimman hartsihappopitoisuuden (125 mg/l) koesarjassa. pH:n ollessa 7 lähtöpitoisuudella ei ollut juurikaan vaikutusta ja pH:n ollessa 9 poistumat olivat suurimmat koesarjassa, jonka pitoisuus oli 75 mg/l. Kuvassa 10a on pienimmällä hartsihappojen lähtöpitoisuudella (25 mg/l) saavutetut hartsihappopoistumat. Sähkömäärän ollessa 240 ja 1200 C/l poistumat olivat välillä 54 - 81 %, joista suurimmat poistumaprosentit olivat pH:ssa 7. Kun

elektrolyysi-aika oli 10 minuuttia eli käytetty sähkömäärä oli 2400 C/l, hartsihappopoistumat olivat pienimmät kaikissa koesarjoissa. Lähtö-pH:ssa 5 poistuma oli 22 %, pH:ssa 7 poistuma oli 30 % ja pH:ssa 9 ei hartsihappopoistumaa määritetty olevan ollenkaan (0 %).

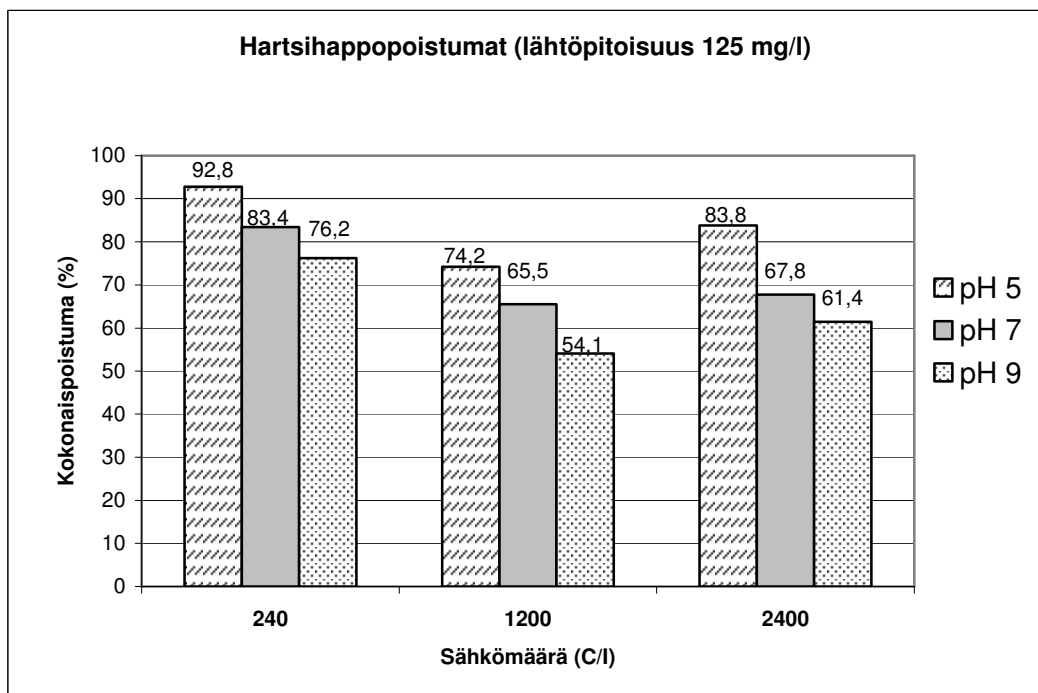


Kuva 10a. Koeliuksista määritetyt hartsihappopoistumat (%) sähkökoagulaatiokäsittelyissä, joissa hartsihappojen lähtöpitoisuus oli 25 mg/l ja muuttujina sähkömäärä ja pH. Koska virta pidettiin vakiona, käsittelyajalla 60 s sähkömäärä oli 240 C/l, 300 s:n ajalla 1200 C/l ja 600 s:n ajalla 2400 C/l. Hartsihappopitoisuudet määritettiin ennen ja jälkeen sähkökäsittelyn ja poistumaprosentit laskettiin koeliuoskohtaisesti. Tulokset ovat kolmen rinnakkaisen käsittelyn keskiarvoja käsittelemättömillä ja sähkömäärällä 1200 C/l käsitellyillä koeliuksilla, muut tulokset ovat yhdestä määryksestä.

Koeliuosten hartsihappopitoisuuden ollessa suurempi (75 mg/l, kuva 10b) myös lähtöpitoisuudesta lasketut poistumaprosentit kasvoivat ja kaikissa sähkökäsittelyissä saavutetut poistumaprosentit olivat välillä 59 - 90 %. Alhaisempaan lähtöpitoisuuteen verrattaessa lähtö-pH:ssa 9 poistumat olivat huomattavasti suuremmat ja koesarjoissa, joissa sähkömäärä oli 240 tai 2400 C/l, poistumat olivat suurimmat. Suurimmassa lähtöpitoisuudessa (125 mg/l, kuva 10c) myös poistumaprosentit olivat keskimäärin suurimmat (54 - 93 %). Lyhyemmän elektrolyysi-ajan käsittelyissä (60 s, 240 C/l) sähkökoagulaatio oli tehokkain kaikissa lähtö-pH:ssa verrattuna pidempiin elektrolyysi-aikoihin. pH-riippuvuus ilmeni koesarjojen välillä siten, että poistumaprosentit olivat suurimmat pH:n ollessa 5 ja pienimmät pH:n ollessa 9.

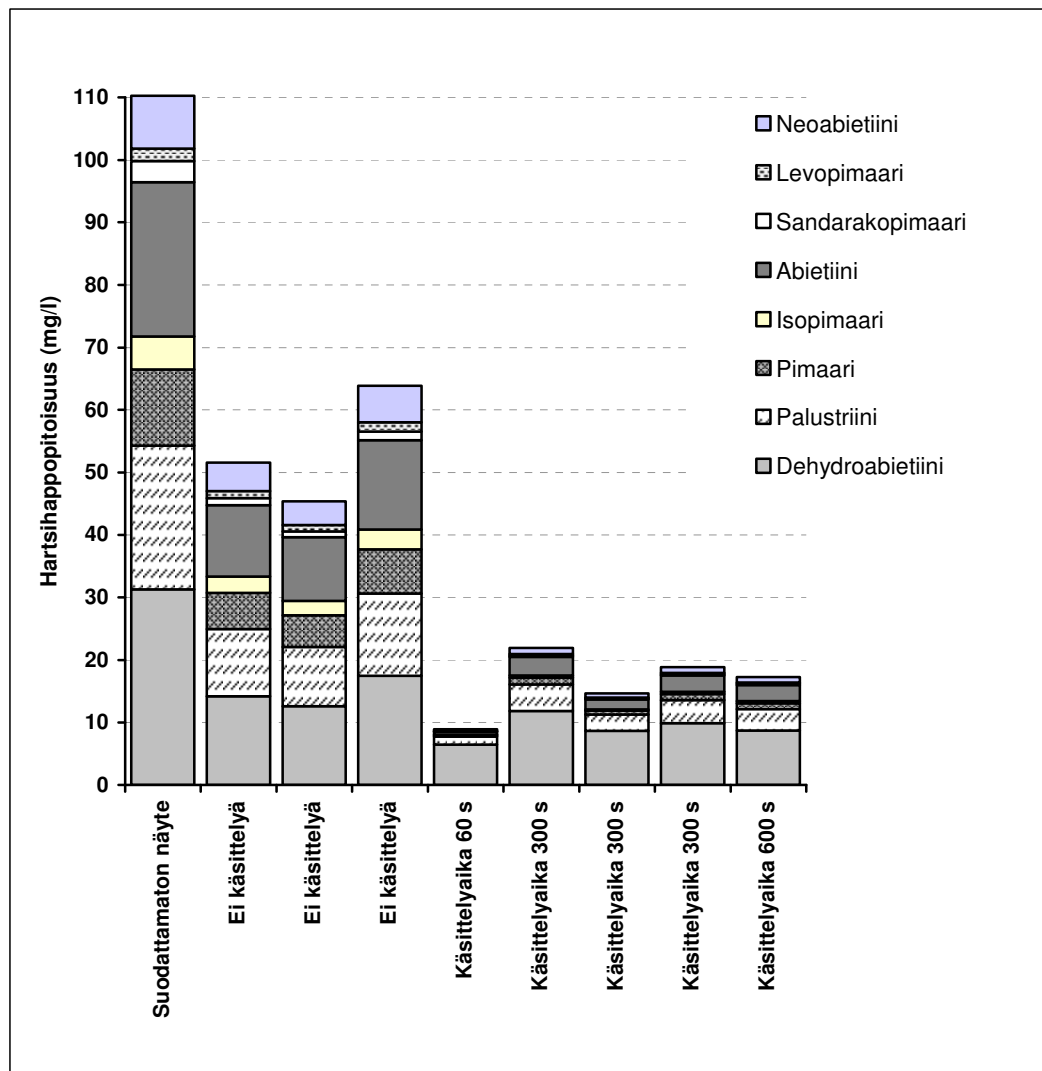


Kuva 10b. Koeliuksista määritetyt hartsihappopoistumat (%) sähkökoagulaatiokäsittelyissä, joissa hartsihappojen lähtöpitoisuus oli 75 mg/l ja muuttujina sähkömäärä ja pH (ks. kuva 10a).



Kuva 10c. Koeliuksista määritetyt hartsihappopoistumat (%) sähkökoagulaatiokäsittelyissä, joissa hartsihappojen lähtöpitoisuus oli 125 mg/l ja muuttujina sähkömäärä ja pH (ks. kuva 10a).

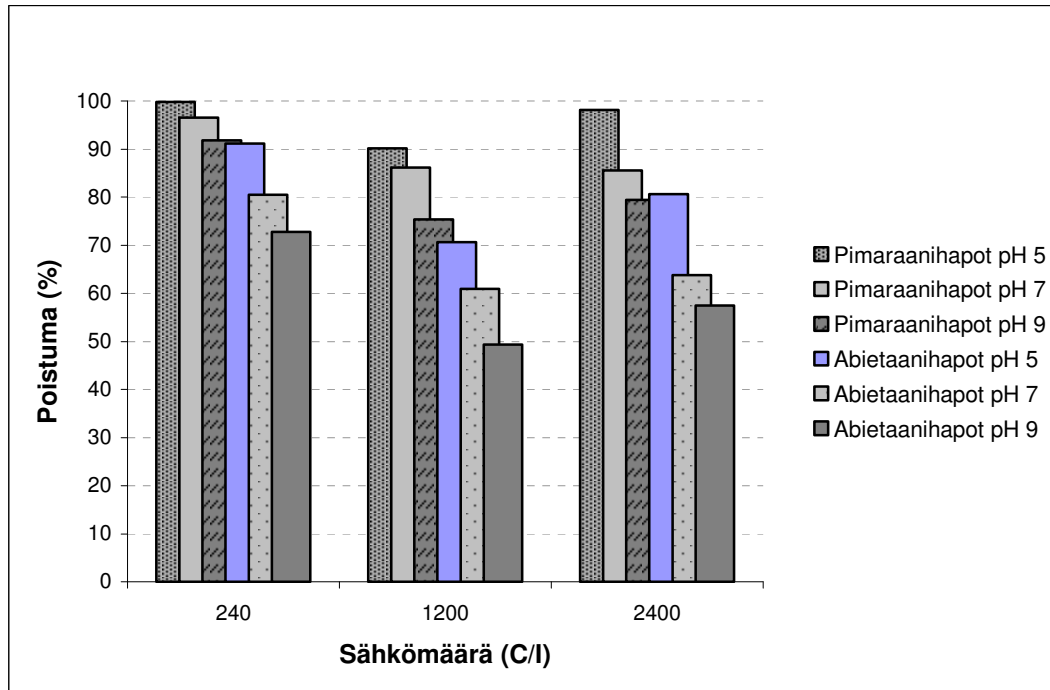
Hartsihappojen kokonaispoistumien lisäksi tutkittiin eri hartsihappotyyppien ja yksittäisten happojen pitoisuusmuutoksia sähkökäsittelyissä. Yksittäisistä hartsihapoista dehydroabietiinihapon ja abietiinihapon pitoisuudet olivat suurimmat sekä ennen että jälkeen käsittelyjen (kuva 11). Liitteessä 5 on listattuna yksittäisten hartsihappojen pitoisuudet eri lähtöpitoisuuksien ja pH:n koesarjoista kolmen määrittelyn keskiarvoina.



Kuva 11. Koesarjasta, jonka laskennallinen hartsihappopitoisuus oli 125 mg/l ja pH 7, määritettiin hartsihapot (mg/l). Kuvassa on ensimmäisenä suodattamattoman koeliuoksen sisältämät hartsihapot, joissa mukana on myös 1,5 µm suuremmat partikkelit. Käsittelemättömässä, mutta suodatetussa koeliuoksessa ja eri käsittelyajoilla puhdistetuissa liuoksissa, pitoisuudet ilmaisevat liuenneita hartsihappoja. Suodatetusta (ei käsitelty) ja 300 sekunnin ajan käsitellyistä koeliuoksista on esitetty tulokset kolmesta rinnakkaisesta käsittelystä, muissa yhdestä käsittelystä.

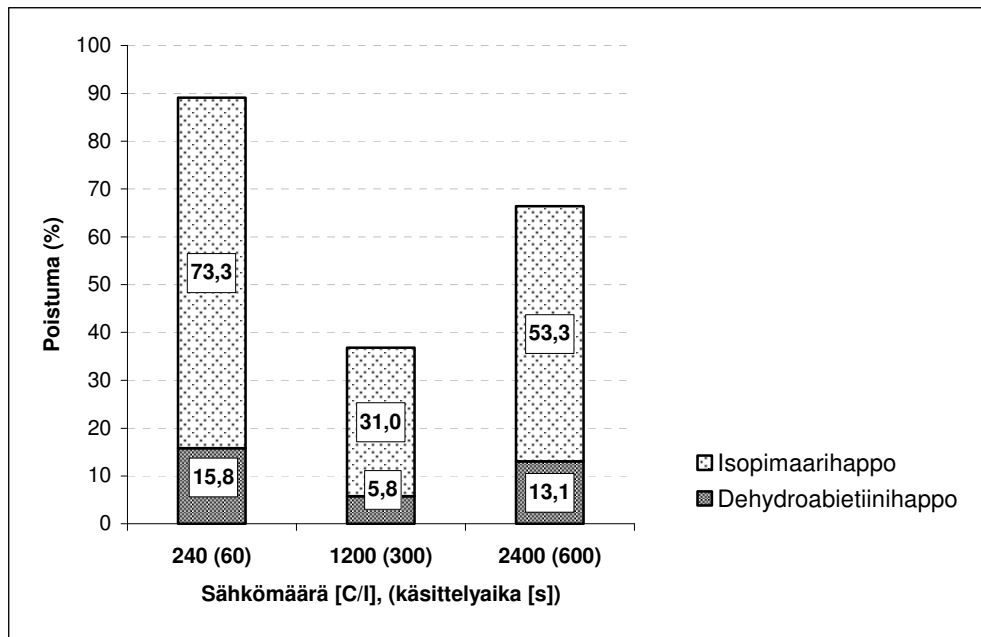
Pimaraani- ja abietaanityyppisten hartsihappojen väliset erot osoittivat pimaraanihapoilla olevan suurempi affiniteetti koaguloitumiseen, mikä johti abietaanihappojen määrien

prosenttiosuuksien kasvuun käsitellyissä koeliuoksissa. Abietaanihappojen osuus nousi kaikissa käsittelyissä alkuperäisestä 82 %:sta yli 90 %:iin. Emäksisessä pH:ssa hartsihapot koaguloituivat heikoiten ja happamassa saavutettiin suurimmat poistumat (kuva 12).



Kuva 12. Sähkökoagulaation vaikutukset pimaraani- ja abietaanihappojen pitoisuuksiin ilmaistuna poistumaprosentteina. Tulokset ovat koesarjasta, jossa hartsihappojen pitoisuus oli alussa 125 mg/l ja muuttujina sähkömäärä ja pH. Sähkömäärän 1200 C/l määrittelyssä rinnakkaisia käsittelyjä oli kolme ja muissa yksi.

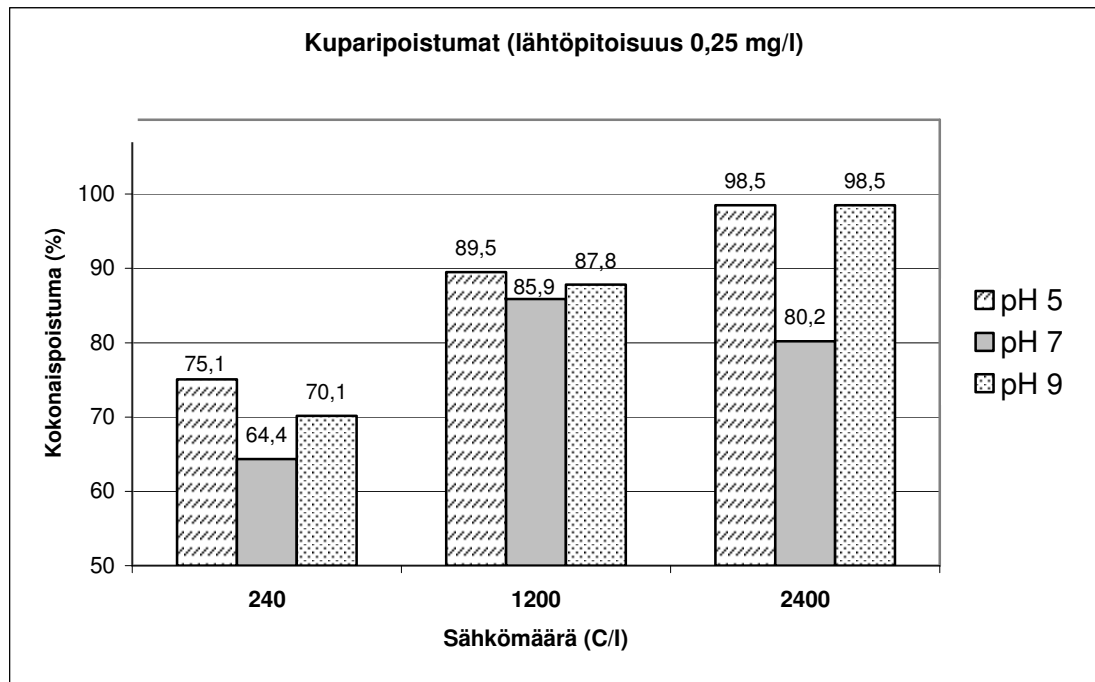
Sähkökoagulaatiolla käsiteltiin myös kahdesta puhtaasta hartsihaposta, dehydroabietiinihaposta (DHAA) ja isopimaarihaposta (IPA) valmistettu koeliuossarja. Näistä koeliuoksista puuttui kupari ja muut kuusi puuhartsiliuoksissa olevaa hartsihappoa. Sähkökäsittelyt tehtiin liuoksille, joiden pH oli alussa 7,0 (\pm 0,1). Poistumat jäivät pienemmiksi kuin puuhartsiliuoksissa, koska käsittelyissä yksittäisten hartsihappojen koaguloituminen oli vähäisempää ja niiden poistumat suhteellisen pieniä (13 - 33 %). Tulokset tukivat kuitenkin selkeästi pimaraanihappojen, joita tässä koesarjassa edusti isopimaarihappo, osalta saatua tietoa suuremmasta koaguloitumistehokkuudesta (kuva 13).



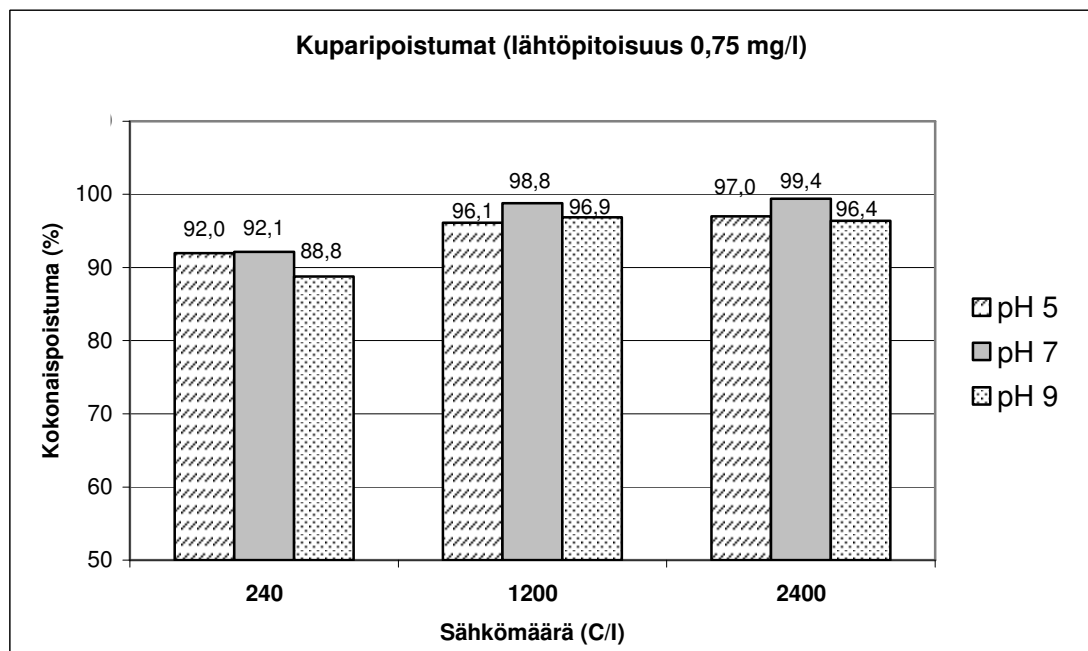
Kuva 13. Dehydroabietyllic acidin (DHA) ja isopimaric acidin (IPA) poistumat (%) sähkökäsittelyissä, joissa lähtö-pH oli 7 ja sähkömäärät 240, 1200 ja 2400 C/l. Lähtöpitoisuudet koeliuoksissa olivat 80 mg/l (DHA) ja 20 mg/l (IPA).

3.4 Kuparipoistumat sähkökoagulaatiossa

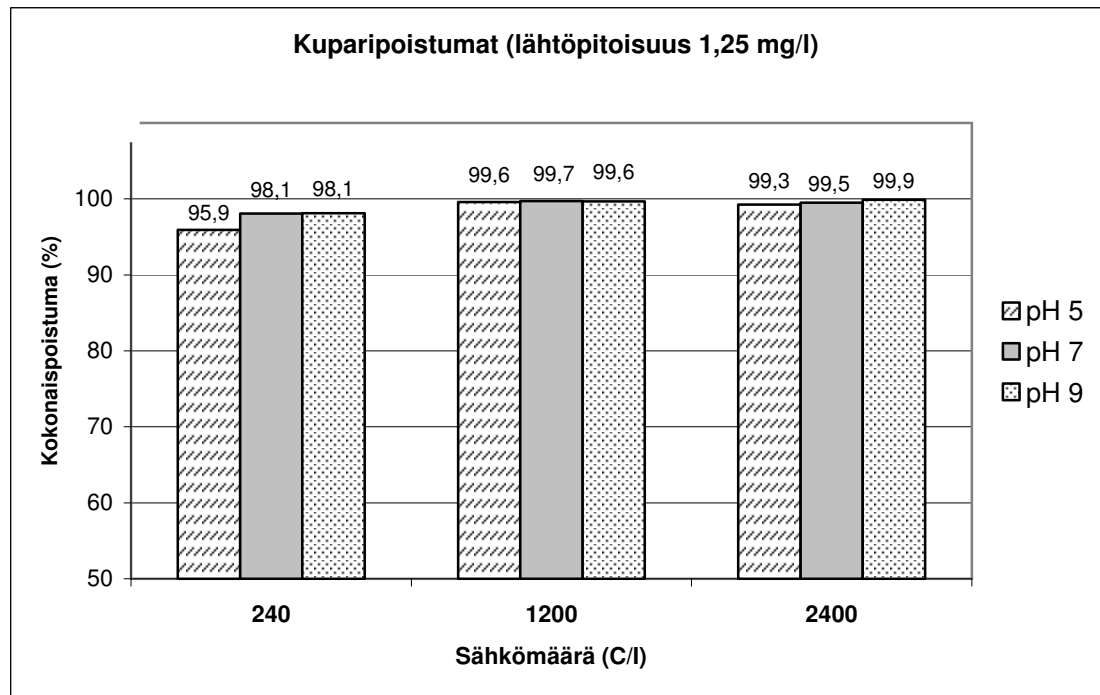
Kuparinitraatin $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ muodossa koeliuoksiin lisätty kupari saatiin poistettua sähkökäsittelyllä tehokkaasti kaikista koeliuoksista. Alkuaineanalyysissä koeliuoksista määritetyt kuparipitoisuudet olivat pieniä: 0,01 - 1,80 mg/l. Kuparin reaktioiden riippuvuus kemiallis-fysikaalista olosuhteista oli vähäisempää kuin hartsihapoilla. Kuparipoistumat olivat kaikissa käsittelyissä välillä 64,4 - 99,9 % (liite 6). Kuparipitoisuudet korreloivat positiivisesti poistumien kanssa: mitä suurempi kuparin pitoisuus koeliuoksissa oli alussa, sitä suuremmat olivat poistumat. Myös sähkömäärän kasvu paransi käsittelyn tehokkuutta. Kuparipoistumat (%) olivat pienimmät, kun lähtöpitoisuus koeliuoksissa oli 0,25 mg/l ja sähkömäärä 240 C/l (kuva 14a). Kuvista 14b ja 14c ilmenee kuparipoiston tehokkuus, kun kuparin lähtöpitoisuudet ovat 0,75 ja 1,25 mg/l. Suurimmilla lähtöpitoisuuksilla sähkökoagulaation teho oli hyvä ja puhdistetut koeliuokset sisälsivät kuparia ainoastaan alle 0,03 mg/l, kun taas ennen käsittelyä pitoisuus oli 1,25 mg/l. Poistumat olivat näin ollen kyseisissä koesarjoissa yli 95 %.



Kuva 14a. Koeliuoksista määritetyt kuparipoistumat (%) sähkökoagulaatiokäsittelyissä, joissa kuparin lähtöpitoisuus oli 0,25 mg/l ja muuttujina sähkömäärä ja pH. Koska virta pidettiin vakiona, käsittelyajalla 60 s sähkömäärä oli 240 C/l, 300 s:n ajalla 1200 C/l ja 600 s:n ajalla 2400 C/l. Kuparipitoisuudet määritettiin ennen ja jälkeen sähkökäsittelyn ja poistumaprosentit laskettiin koeliuoskohtaisesti. Käsittelyjä tehtiin kolme rinnakkaista sähkömäärällä 1200 C/l ja muilla sähkömäärillä yksi käsittely. Kuparipitoisuudet on esitetty kahden määrittelyn keskiarvoina kaikista koeliuoksista.



Kuva 14b. Koeliuoksista määritetyt kuparipoistumat (%) sähkökoagulaatiokäsittelyissä, joissa kuparin lähtöpitoisuus oli 0,75 mg/l ja muuttujina sähkömäärä ja pH (ks. kuva 14a).

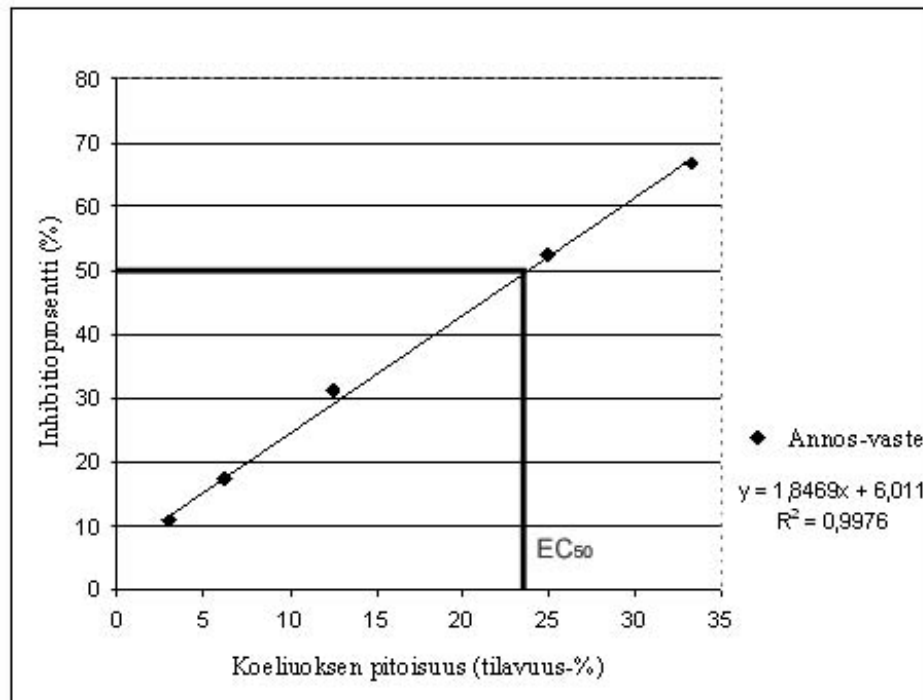


Kuva 14c. Koeliuksista määritetyt kuparipoistumat (%) sähkökoagulaatiokäsittelyissä, joissa kuparin lähtöpitoisuus oli 1,25 mg/l ja muuttujina sähkömäärä ja pH (ks. kuva 14a).

Sähkökäsittelyissä kuparia havaittiin kiinnittyneen elektrodin sähköjohdon kiinnikkeeseen, joihin muodostui kiiltävä vihertävä pinnoitus. Kuparittomien koeliuosten käsittelyssä käytettiin samoja elektrodeja, mutta kuparianalyysit osoittivat, ettei kuparia irronnut johtokomponenteista takaisin koeliuoksiin (kuparipitoisuudet alle 0,01 mg/l).

3.5 Koeliuosten toksisuusmuutokset

Koeliuoksien toksisuus määritettiin kahdella biotestillä: bakteerin bioluminesenssin estymisen perusteella ja levätoksisuutena. Esikokeiden perusteella valittiin koeliuokset, joissa hartsihappojen ja kuparin lähtöpitoisuudet olivat toksisuutta aiheuttavalla tasolla. Bakteeritoksisuus määritettiin puhtasaineista ja koeliuoksista, joissa hartsihappoja oli ennen sähkökäsittelyä 125 mg/l. Levätoksisuus määritettiin samoista koeliuoksista, paitsi koesarjasta, jonka pH oli 5. Toksisuus ilmaistaan EC_{50} -arvona, joka kertoo näytepitoisuuden (mg/l tai %), mille altistuessaan 50 prosentilla koepopulaatiosta ilmenee tutkittu toksisuusvaste. Kemikaali tai seos on sitä toksisempi, mitä pienempi on EC -arvo (kuva 15).



Kuva 15. Toksisuusarvon (EC_{50}) määrittäminen annosvaste kuvaajasta. Altistuspitoisuuden ja mitatun toksisuusvasteen perusteella lasketaan kyseisen pitoisuuden aiheuttamat inhibiatio- eli estoprosentit (y-akselilla). Linearisesta regressiosuorasta voidaan laskea aineen EC_{50} -arvo. Estoprosentit laskettiin toksisuuskoe kohtaisilla yhtälöillä, jonka jälkeen sekä bakteeri- että levätoksisuudet määritettiin regressiosuoran avulla. Kuvan esimerkissä on määritetty bakteeritoksisuus käsittelemättömälle koeliuokselle, jonka hartsihappopitoisuus oli 125 mg/l, kuparipitoisuus 1,25 mg/l ja pH 9. Bakteeritoksisuuden EC_{50} -arvo oli 23,8 tilavuusprosenttia.

3.5.1 Hartsihappojen ja kuparin toksisuus bakteereille

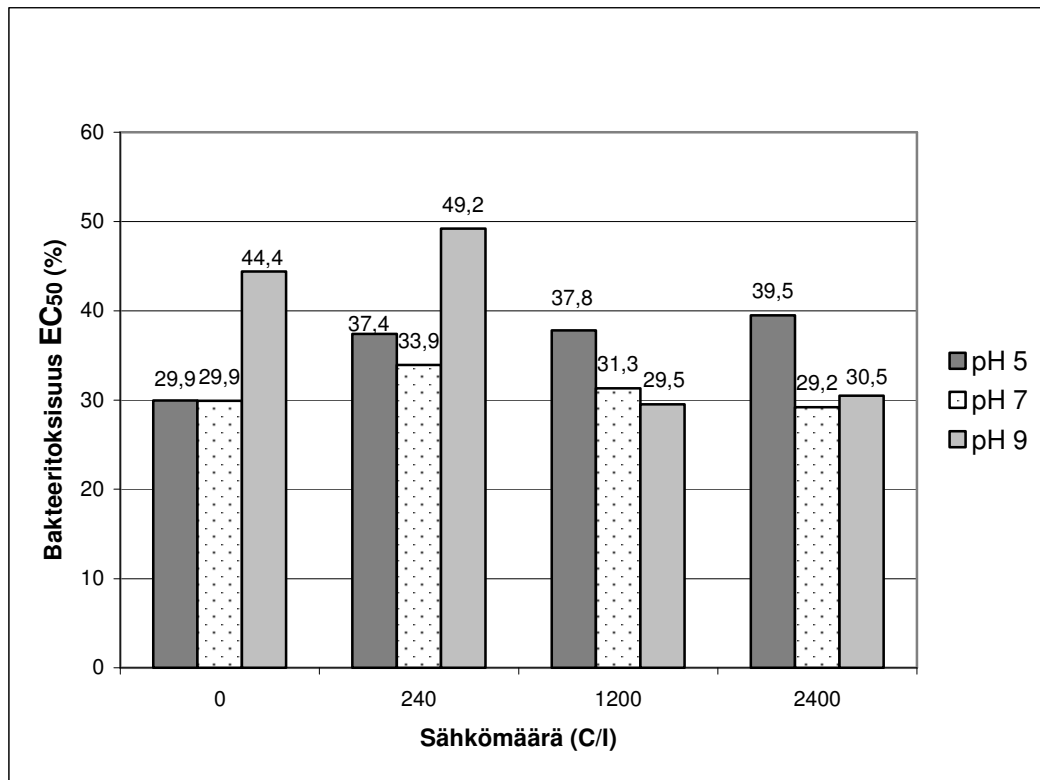
MicrotoxFlash -menetelmällä määritettiin toksisuus bakteerin bioluminesenssin inhibition perusteella käyttäen mittausaikoja 5, 15 ja 30 minuuttia. Toksisuudet laskettiin kaikille altistusajoille ja esitetyt tulokset on ilmaistu niiden keskiarvoina. Bakteerivalmisteen aktiivisuus varmistettiin positiivisella vertailuaineella ($K_2C_{12}O_7$) kaikista käytetyistä bakteerieristä. Mittauksista saatiin kaliumdikromaatin EC_{50} -arvoksi 16,0 mg/l ($n = 40$, keskihajonta = 3,6). Positiivisen kontrollin toksisuuden ollessa testistandardin (ISO/CD 21338) edellyttämällä välillä 4 - 18 mg/l, menetelmän luotettavuuden voidaan todeta olleen hyväksyttävä.

Kuparin EC_{50} -arvo oli 17,0 mg/l ja puuhartsin 38,2 mg/l bakteeritoksisuusmäärittämisissä. Puhtaista hartsihapoista dehydroabiettiinihaposta ja isopimaarihaposta (80 mg/l ja 20 mg/l) valmistetun seoksen EC_{50} -arvo oli 28,2 % (Taulukko 6).

Taulukko 6. Kuparin, puuhartsin ja isopimaari-dehydroabietiinihappoliuoksen toksisuudet määritettynä levätestillä (*Pseudokirchneriella subcapitata*) ja bioluminesoivan bakteerin (*Vibrio fischeri*) inhibitiokokeilla puhtasaineiden kantaliuoksista. Toksisuudet on laskettu EC₅₀- ja EC₂₀-arvoina ja taulukossa em = ei määritetty.

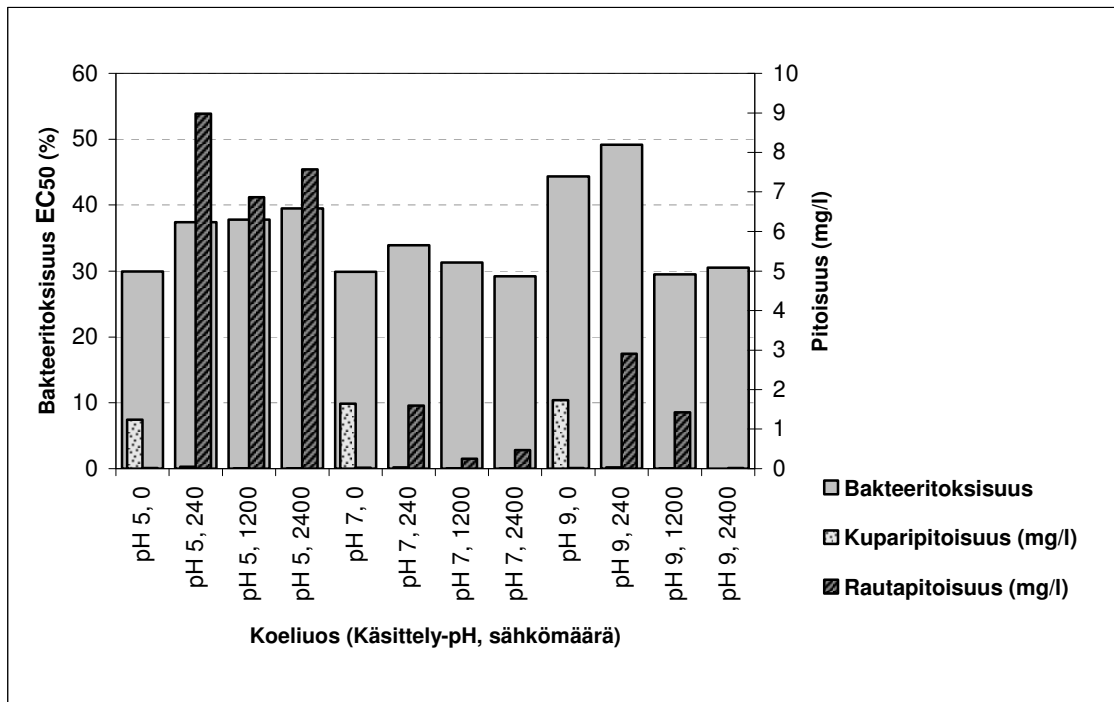
	Levätoksisuus		Bakteeritoksisuus	
	EC ₅₀ (mg/l)		EC ₅₀ (mg/l)	EC ₂₀ (mg/l)
	Biomassa	Kasvu		
Kupari	0,1	0,1	17,0	7,3
Puuharts	142,0	273,0	38,2	12,0
DHAA + IPA				
(80 + 20 mg/l)	em	em	28,1	10,5

Koesarjoista, joissa hartsihappojen pitoisuus oli 125 mg/l ja kuparipitoisuus 1,25 mg/l, määritettyjen koeliuosten bakteeritoksisuudet ovat kuvassa 16. Kuvassa olevat pH-arvot ovat käsittelyparametreja, mutta toksisuuskokeita varten pH:t säädettiin 7:ksi ($\pm 0,1$) bakteerivasteiden yhtenäistämiseksi. Bakteeritoksisuus ei muuttunut pitoisuusmuutosten mukaisesti. Vaikka hartsihappo- ja kuparipoistumat olivat merkittäviä kaikilla käytetyillä sähkömäärillä, toksisuusvähennemää ilmeni ainoastaan koeliuoksissa, joiden käsittelyssä sähkömäärä oli pienin (240 C/I) tai pH 5. Käsittely-pH:n ollessa 5, toksisuus väheni sähkökäsittelyissä 8 - 10 %, mutta käsittelyaika ei vaikuttanut vähennemän suuruuteen. Käsittely-pH:n ollessa 7 tai 9, toksisuus väheni hieman lyhyimmällä käsittelyajalla, mutta käsittelyaikaa pidennettäessä havaittiin toksisuuden lisääntyvän.

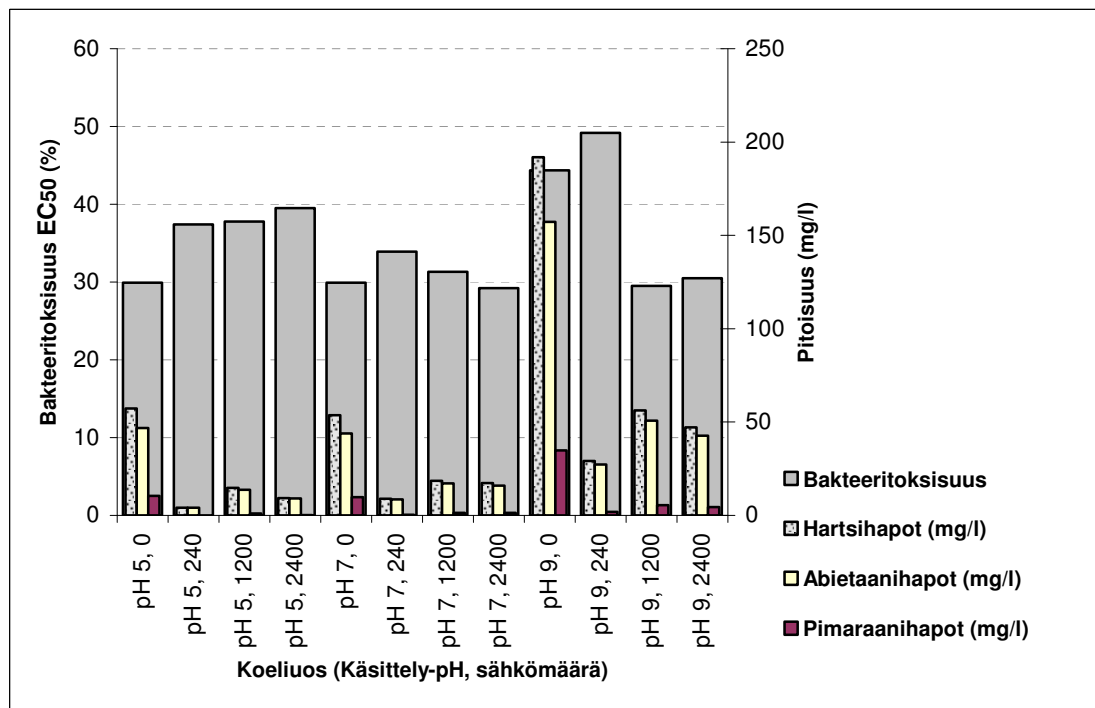


Kuva 16. Sähkökoagulaation vaikutukset bakteeritoksisuuteen, kun koeliuoksissa laskennallinen kuparipitoisuus oli 1,25 mg/l ja hartsihappopitoisuus 125 mg/l ennen käsittelyä. Käsittelyparametreina olivat sähkömäärä ja pH. Toksisuudet on ilmoitettu EC₅₀-arvoina, jotka laskettiin 5, 15 ja 30 minuutin estoprosenttien keskiarvoina.

Kuvissa 17a-b bakteeritoksisuus on yhdistetty koeliuosten sisältämiin kupari-, rauta- ja hartsihappopitoisuuksiin. Kupari- ja rautapitoisuuksilla ei ollut suoraa yhteyttä toksisuusmuutoksiin, mutta muutokset abietaanihappojen pitoisuuksissa olivat samansuuntaisia toksisuusmuutoksien kanssa. Kuvassa 17b näkyy sähkökoagulaation vaikutus abietaanityyppisten hartsihappojen pitoisuuteen ja bakteeritoksisuuteen. Bakteeritoksisuudella ei ilmennyt lineaarista riippuvuutta mitattujen kemiallisten tai fysikaalisen parametrien kanssa.



Kuva 17a. Koeliuosten bakteritoksisuudet (EC₅₀) on yhdistetty liuosten kupari- ja rautapitoisuuksiin. Tulokset ovat koesarjoista, joissa laskennallinen hartsihappopitoisuus oli 125 mg/l ja kuparipitoisuus 1,25 mg/l ennen käsittelyä. X-akselilla olevat sähkökoagulaation parametrit identifioivat yksittäisiä koeliuoksia.

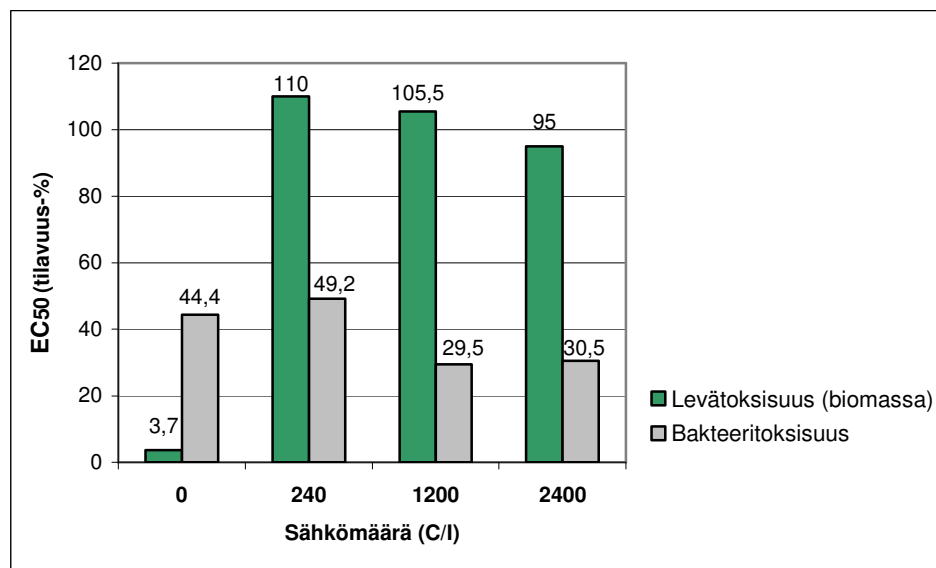


Kuva 17b. Koeliuosten bakteritoksisuudet (EC₅₀) on yhdistetty liuosten hartsihappopitoisuuksiin. Tulokset ovat koesarjoista, joissa laskennallinen hartsihappopitoisuus oli 125 mg/l ja kuparipitoisuus 1,25 mg/l ennen käsittelyä. Hartsihapot on jaettu edelleen abietaani- ja pimaraanihappoihin, jolloin niiden merkitystä toksisuuteen voidaan tarkastella erikseen.

3.5.2 Vaikutus levän biomassaan ja kasvuun

Levätoksisuus määritettiin koeliuoksista, joissa hartsihappopitoisuus oli 125 mg/l, kuparipitoisuus oli 1,25 mg/l ja pH 9. Koeliuokset olivat ennen sähkökoagulaatiota hyvin toksisia ($EC_{50} = 3,7 \%$), mutta käsittelyjen jälkeen niillä ei ollut haitallisia vaikutuksia levän kasvuun ($EC_{50} \sim 100 \%$). Sähkökäsitteltyjen koeliuosten leväsolujen määrä oli kaksinkertainen verrattuna kokeessa kontrollina toimivaan leväkasvustoon. Leväsolut hyödynsivät mahdollisesti koeliuosten sisältämää orgaanista ainetta ja järivedestä peräisin olevia hivenaineita kasvuravinteina. Käsittelemättömien koeliuosten levätoksisuus johtui kuparista, jonka EC_{50} -arvo oli 0,1 mg/l. Kuparin lähtöpitoisuus koeliuoksissa oli noin 1,25 mg/l. Kuparipitoisuuden ja levätoksisuuden välinen korrelaatio oli $r = -0,98$ (biomassa) ja $r = -0,91$ (kasvunopeus) laskettuna seitsemän havainnon perusteella.

Puhdasaineiden toksisuusmäärittelyissä puuhartsin ei havaittu vaikuttavan toksisesti leväkasvustoon alle 80 mg/l pitoisuuksissa ja sen EC_{50} -arvon levälle määritettiin olevan 142 mg/l. Koeliuosten levätoksisuus poistui sähkökoagulaatiossa kokonaan, kun taas samojen koeliuosten bakteeritoksisuus lisääntyi hieman käsittelyjen aikana (kuva 18).



Kuva 18. Koeliuosten levä- ja bakteeritoksisuudet EC_{50} -arvoina (tilavuus-%) ennen sähkökoagulaatiota (sähkömäärä 0) ja 60 sekuntia (240 C/l), 300 sekuntia (1200 C/l) ja 600 sekuntia (2400 C/l) kestävä sähkökoagulaation jälkeen. Määrittelyt on tehty koesarjasta, jonka hartsihappopitoisuus oli 125 mg/l, kuparipitoisuus 1,25 mg/l ja pH 9 ennen käsittelyä. Toksisuudet määritettiin koeliuoksista viidelle eri pitoisuudelle ja kahdesta (bakteeritoksisuus) tai neljästä (levätoksisuus) rinnakkaisesta näytteestä.

Koska koeliuosten levätoksisuus määritettiin vain koesarjasta, jonka pH oli alussa 9, ei muiden koesarjojen toksisuusmuutoksia varmasti tiedetä. Kuparipoistumien perusteella niiden voidaan arvioida olevan kuitenkin samansuuntaisia.

3.6 Tulosten tilastollinen tarkastelu

Tuloksista määritettiin tilastollisesti merkitsevät käsittelyparametrit toteutetuissa sähkökäsittelyissä. Tarkastelu tehtiin tilastollisella ohjelmalla SPSS® versio 14.0 (Statistical Product Service Solutions, Chicago, IL, USA). Sähkömäärän, pH:n ja pitoisuuden merkitystä kuparin ja yksittäisten hartsihappojen poistumiin eri ryhmien välillä tarkasteltiin parametrittomalla Kruskal-Wallis -testillä käyttäen merkitsevyytensä $p < 0,05$. Koeliuosten hartsihappojen ja kuparin lähtöpitoisuuksilla oli tilastollisesti merkitystä vain kuparin poistumaprosentteihin (%) pH:n ollessa 5 ($\chi^2 = 7,2$ %, $df = 2$, $p = 0,027$). pH:n ja sähkömäärän vaikutusta seurattiin pitoisuusmuutoksista (mg/l), joten testit tehtiin erikseen kunkin lähtöpitoisuusryhmän osalta. Pitoisuuksien ollessa pienimmät (0,25 mg/l kuparia ja 25 mg/l hartsihappoja), pH ei aiheuttanut jakaumissa eroja, mutta sähkömäärällä oli merkitystä kuparin ja hartsihappojen kokonaispoistumiin sekä yksittäisistä hartsihapoista isopimaari-, dehydroabietiini-, abietiini- ja neoabietiinihappojen poistumiin ($p < 0,05$). Kuparipitoisuuden ollessa 0,75 mg/l tai 1,25 mg/l ja hartsihappopitoisuuden 75 mg/l tai 125 mg/l sähkömäärä ei vaikuttanut kuparin eikä hartsihappojen poistumiin tilastollisesti merkitsevällä tasolla. Samoista pitoisuuksista tehdyt testit osoittivat kuitenkin pH:n vaikuttavan sekä kuparin että hartsihappojen poistumiin (kaikilla $p < 0,05$), ainoana poikkeuksena dehydroabietiinihappo ($p = 0,09$) koesarjassa, jossa oli suurin pitoisuus.

4 TULOSTEN TARKASTELO

Työn tavoitteena oli tutkia hartsihappojen ja kuparin poistamista synteettisistä jätevesistä, koeliuoksista, sähkökoagulaatiolla. Aiemmissä tutkimuksissa sähkökoagulaation on todettu olevan tehokas puhdistusmenetelmä erityyppisille jätevesille sekä orgaanisten että epäorgaanisten haitta-aineiden osalta. Erityisesti jätevesien pienet kolloidiset yhdisteet ovat ongelma perinteisille puhdistusmenetelmille. Sähkökoagulaatiossa kolloidit sitoutuvat suuremmiksi flokeiksi ja ne saadaan poistettua vesistä tehokkaammin. Hartsihappojen poistamisesta sähkökoagulaation avulla ei aiempia tuloksia löytynyt. Kuparin ja muiden metallien poistamista jätevesistä sen sijaan on tutkittu ja kokeiltu puhdistamoissa, ja kuparin tiedettiin poistuvan sähkökoagulaatiossa tehokkaasti (Escobar ym. 2006). Tässä tutkimuksessa kupari olikin positiivisena vertailuaineena, josta saatujen tulosten perusteella voitiin arvioida toimiiko menetelmä ennustettavalla tasolla. Tutkimussuunnitelmassa lähtökohtana oli oletus, että sähkövirralla voimistettujen koaguloitumisreaktioiden tuloksena hartsihapot ja kupari koaguloituvat jo lyhyellä elektrolyysiajalla ja pienellä sähkömäärällä tehokkaasti.

4.1 Tutkimusmenetelmien arviointi

4.1.1 Koejätevesien koostumus

Synteettisiä jätevesiä käytettiin malliliuoksina hartsihappoja ja metalleja sisältävistä jätevesistä. Tislattun veden sijasta koeliukset valmistettiin järviveteen, mikä teki sähkökoagulaatiossa tapahtuvista reaktioista realistisemmat. Suodatuksen aikana poistui keskimäärin 50 %:a hartsihapoista ja hieman yli 10 %:a kuparista, joten määritetyt pitoisuudet ovat liuenneessa muodossa olevia yhdisteitä eivätkä vastaa laskennallisia lähtöpitoisuuksia. Hartsihappojen on todettu myös adsorboituvan lasin pinnalle (Peng & Roberts 2000), mikä osaltaan saattoi vaikuttaa koeliuosten hartsihappopitoisuuksiin. Hartsihappojen vesiliukoisuuteen vaikuttavat mm. pH ja lämpötila, mikä johti tässäkin työssä happamien ja neutraalien koeliuosten heterogeenisyyteen.

Elektrolyysin jälkeinen laskeutumisaika oli lyhyt (10 minuuttia), joten muodostuneiden flokkien erottuminen liuosfaasista ei välttämättä tapahtunut täydellisesti. Näytteet pipetoitiin määrityksiin liuosfaasista, jolloin kyseessä oli käsiteltyjen koeliuosten osanäytteet. Koeliuokset suodatettiin käsittelyjen jälkeen ja 1,5 µm suuremmat partikkelit poistuivat ennen määrityksiä. Käsittelemättömien koeliuosten ja niiden liuosten, joissa lähtöpitoisuudet olivat suuria, suodattaminen oli hidasta. Suurimpia hartsihappopitoisuuksia sisältävien koeliuosten suodattaminen vaati suodatinpaperin vaihtoa tukkeutumisen vuoksi. Suodatinpaperin sitova vaikutus, ja siitä johtuva mahdollinen hävikki, pyrittiin estämään suodattamalla pieni erä koeliuosta ennen varsinaista näytettä ja kaatamalla suodos pois. Metalleja poistuu elektrolyysin aikana pelkistymällä katodin pinnalle ja saostumalla. Käsittelyissä kuparia poistui molemmilla reaktiomekanismeilla, sillä pelkistymistä katodin johtokomponentin kiinnikkeeseen voitiin päätellä tapahtuvan komponentin värimuutoksen perusteella. Suurin osa kuparista oletettavasti kuitenkin saostui lietteeksi eikä katodille pelkistyneen kuparin todettu kuparimääritysten perusteella liukenevan takaisin koeliuoksiin.

Käsittelyissä poistuneiden hartsihappojen ja kuparin määrät laskettiin poistumaprosentteina, joten samansuuruiset poistumat ovat mahdollisia, vaikka lähtöpitoisuudet poikkeavat toisistaan. Poistumaprosentit laskettiin analyysinäytteistä määritellyistä pitoisuuksista eikä laskennallisista lähtöpitoisuuksista, mikä paransi tulosten luotettavuutta.

4.1.2 Käsittelyparametrien valinta

Käsittelyajat pidettiin lyhyinä ja ne valittiin pieneltä aika-akselilta, koska tavoitteena oli maksimoida saatujen tulosten soveltamismahdollisuudet kustannustehokkaasti. Elektrolyysiaikojen ja FM Mikko Vepsäläisen (Kuopion yliopisto) aiempien tutkimusten perusteella valitun ja vakiona pidetyn sähkövirran tulona laskettiin käsittelyjen sähkömäärät. Valitsemalla käsittelyihin toisistaan enemmän poikkeavat sähkömäärät, myös sähkömäärän prosessia heikentävät ja tehostavat vaikutukset olisivat tulleet selkeämmin esille. Käsittelyjen toisena muuttujana oli pH (5, 7 tai 9). Koeliuokset voitiin luokitella happamiksi, neutraaleiksi tai emäksisiksi, mutta samalla pysyttiin sellu- ja paperiteollisuuden jätevesien suhteen realistisella pH-alueella. Olettavasti

sähkökoagulaatioprosessi sijoittuisi puhdistamoissa ennen aktiivilietepuhdistamo, jolloin jätevesien pH:n on hyödyllistä olla mahdollisimman lähellä mikrobien toiminnan edellytyksenä olevia arvoja. Mikrobien toiminta on tehokkainta neutraaleissa olosuhteissa, mutta lajista riippuen elinkyky säilyy pH-alueella 5 - 9 (Peavy ym. 1985).

4.1.3 Toksisuusmääritykset

Levätoksisuus määritettiin standardin ISO8692 (1989) mukaisesti, mutta menetelmäohjetta sovellettiin 48 kuopan levyille (kuoppatilavuus 1000 µl) sopivaksi. Standardoitujen toksisuuskokeiden teko pienoismittakaavassa mahdollistaa kokeiden teon pienistä näytemääristä. Pienemmät näytetilavuudet lisäävät tulosten luotettavuutta, koska rinnakkaisia määryksiä voidaan tehdä huomattavasti enemmän samoilla resursseilla. Menetelmämuutoksen etuja ovat myös pienempi tilantarve ja syntyvän jätteen vähäinen määrä. Pienoismittakaavan käyttöä ainakin vesikirppu- (*D. magna*) ja kalakokeissa (*Pimephales promelas*) on aiemmin testattu ja tulokset osoitettiin vertailukelpoisiksi standarditilavuuksista saatujen tulosten kanssa (Powell ym. 1996). Heidän tutkimuksessaan selvitettiin myös erilaisten yhdisteiden adsorptiota kuoppien seinämiin ja kuoppalevymateriaalin toksisuutta, mutta kumpaakaan ei ilmennyt tuloksiin vaikuttavalla tasolla. Standardissa testin hyväksyttävyyden ehtoina ovat kontrollin solutiheyden kasvu 72 tunnissa yli 16-kertaiseksi, jonka lisäksi pH:n muutos saa olla maksimissaan $\pm 1,5$ yksikköä (ISO 1989). Menetelmän käyttöönottoa muokattiin nämä kriteerit täyttäväksi ja positiivisena vertailuaineena käytetyn kaliumdikromaatin mitattu toksisuus vastasi standarditilavuuksilla saatuja toksisuusarvoja sekä levänkasvun että biomassan inhibitioiden kohdalla.

Hartsihappojen ja kuparin levätoksisuuden määrittämisessä on huomioitava yhdisteiden kemialliset ja fysikaaliset ominaisuudet. Kumpikin tutkituista ryhmistä (hartsihapot ja metallit) luokitellaan standardin ISO14442 (2006a) mukaan yhdisteisiin, joiden erityispiirteet vaativat lisäohjeistusta testausta varten. Hartsihapot ovat huonosti veteen liukenevia (liukoisuus < 10 mg/l pH 7:ssä) ja kantaliuoksen teko vaati orgaanisen liuottimen käyttöä. Tutkimuksessa kantaliuos valmistettiin liuottamalla puuhartsin etanoliin (5 ml/l H₂O), jolloin koeliuoksissa etanolia oli enimmillään 125 µl/l. Toksisuuskokeita varten näytteitä laimennettiin ja liuottimen loppupitoisuudet jäivät alle leväsoluja

häiritsevän tason (liuotinpitoisuus < 100 µl/l). Huonosta vesiliukoisuudesta johtuen osa hartsihapoista oli koeliuksissa partikkeleina, mikä saattaa aiheuttaa häiriöitä toksisuusmittauksissa (ISO 2006a). Tutkimuksessa näytetausta mitattiin kaikille laimennoksille erikseen ja mittaukset tehtiin fluorometrillä, jolloin partikkelien vaikutukset voitiin eliminoida tuloksista.

Metallien spesiaatio vaikuttaa niiden biosaatavuuteen ja toksisuuteen (Sillanpää & Oikari 1996). Vetyionit ja metallit kilpailevat leväsolun pinnan ligandeista, mikä yhdessä metallien spesiaation kanssa tekee liuoksen pH:sta merkittävän toksisuustekijän. Metallien toksisuuteen vaikuttavien vuorovaikutusmekanismien merkitystä voidaan vähentää esimerkiksi lyhentämällä altistusaikaa, puskuroinnilla ja säätlemällä leväkokeissa käytetyn kasvuravinteen ionikonsentraatiota (ISO 2006a). Tässä tutkimuksessa kuparille saatiin kirjallisuusarvoja vastaavat toksisuusarvot keskittymällä pH:lle asetettujen standardikriteerien täyttämiseen. Koeliuksista ei mitattu happipitoisuuksia kokeita ennen eikä niiden jälkeen, joten sen vaikutuksia toksisuustuloksiin ei tiedetä. Bakteerikokeiden lyhyestä kestosta ja näyteputkien toistuvasta sekoituksesta johtuen happipitoisuuden voidaan kuitenkin olettaa olevan riittävä bakteeritoksisuusmäärittäyksissä. Levätoksisuuteen liian pieni happipitoisuus voi vaikuttaa selkeämmin, koska riittävä happipitoisuus on oleellinen levän kasvuille. Tässä työssä levätoksisuuskokeiden tulokset olivat yksiselitteisiä eli toksisuuden vähentyminen oli selkeää, joten happipitoisuudella tuskin oli suurta merkitystä. Altistusaikana kontrollilevän kasvunopeus oli vaaditulla tasolla, joten menetelmästä johtuvaa happivajetta ei havaittu.

4.2 Hartsihappojen ja kuparin poistaminen jätevesistä sähkökoagulaatiolla

Sähkökäsittelyillä saavutetut hartsihappopoistumat vaihtelivat välillä 0 – 93 %. Suurin osa käytetyistä muuttujayhdistelmistä (sähkömäärä ja pH) vähensi koeliuosten hartsihappopitoisuutta 54 – 93 %. Alle 50 %:n poistumat määritettiin koeliuksista, joiden laskennallinen hartsihappopitoisuus oli 25 mg/l ja sähkömäärä 2400 C/l. Näissä liuksissa hartsihappopoistumat olivat 22 % (pH 5), 30 % (pH 7) ja 0 % (pH 9). Hartsihappojen heikolla koaguloitumisella voi olla yhteys koagulantin vähäiseen määrään, sillä liuksista määritetyt rautapitoisuudet olivat käsittelyjen jälkeen ainoastaan 0,01 mg/l liuksissa, joissa poistumat olivat 0 ja 22 %. Toisaalta poistuma jäi 30 %:iin myös koeliuksessa,

jonka rautapitoisuus oli 1,6 mg/l. Kyseiset liuokset olivat koesarjoissa, joiden käsittelyt tehtiin viimeisinä, joten elektrodien mahdollinen passivoituminen voi vaikuttaa osaltaan tuloksiin. Rautakationien lisäksi merkittävässä roolissa koaguloitumisprosessissa saattoi olla kupari-ionit, joiden pitoisuus kyseisissä liuoksissa jäi alle toteamisrajan eli niitä ei käytännössä ollut lainkaan. Koeliuksille, joiden poistumat olivat poikkeuksellisen pienet, yhteistä oli hartsihappojen ja kuparin vähäiset pitoisuudet; ennen käsittelyä hartsihappoja oli keskimäärin 9 mg/l ja kuparia vain 0,19 mg/l. pH vaikutti poistumiin samalla tavalla kuin muissa pienimpien pitoisuuksien koesarjoissa; suurimmat poistumat olivat liuoksissa, joiden pH oli 7 ja pienimmät pH:n ollessa 9. Kyseiset liuokset olivat eri päivinä valmistetuista koesarjoista ja kaikkien koeliuosten uutot sekä hartsihappomääritykset tehtiin satunnaisessa järjestyksessä. Täten systemaattisen virheen mahdollisuus on vähäinen.

Kuparipoistumat olivat käsittelyissä välillä 64 - 99,9 % ja alle 80 %:n poistumat - samoin kuin hartsihapoilla - pienimmän kuparipitoisuuden (0,25 mg/l) koesarjassa, mutta sähkömäärällä 240 C/l. Tilastollisesti merkitseväksi lähtöpitoisuus osoittautui testeissä kuparin poistumisissa käytettäessä sähkömäärää 240 C/l. Escobarin ja muiden (2006) tutkimuksessa päästiin vastaavilla käsittelymuuttujilla samansuuruisiin kuparipoistumiin (73 - 93 %). Heidän tutkimuksessaan kuparipitoisuus (lähtöpitoisuudet 1,0 - 3,0 mg/l) vaikutti tuloksiin siten, että pienimmillä lähtöpitoisuuksilla saatiin pienimmät suhteelliset poistumat, mikä vastaa tässä tutkimuksessa saatuja tuloksia.

Tutkimuksessani kuparipitoisuuksista pienimmällä (0,25 mg/l) poistumat olivat vähäisimmät ja samoista koeliuksista analysoidut rautapitoisuudet suurimmat verrattaessa koeliuksiin, joissa yhdisteiden lähtöpitoisuudet olivat korkeammat. Näissä koeliuksissa myös hartsihappopitoisuudet olivat pienimmät eli haitta-aineita oli vähän, jolloin kationeja saattoi olla ylen määrin koaguloitumisreaktioihin. Haitta-aineiden (tässä kupari ja hartsihapot) pitoisuuksien ollessa pienet voi koaguloitumistehokkuus heiketä koagulanttien ja haitta-aineiden törmäys- ja koaguloitumismahdollisuuksien vähetessä. Hartsihappojen kohdalla keskimääräistä pienemmät poistumat olivat myös liuoksissa, joissa pitoisuudet olivat pienimmät, mutta sähkömäärä oli suuri. Öljyä sisältävien jätevesien puhdistuksessa öljykonsentraation kasvun todettiin vähentävän sähkökoagulaation tehoa, minkä arveltiin johtuvan koagulantin vähäisestä määrästä suhteessa saostettaviin epäpuhtauksiin (Bensadok ym. 2008). Elektrodeilta liukenevien metallikationien ja niiden reaktioissa

syntyvien saostavien hydroksidien määrän on oltava riittävä koagulaatioprosessissa. Jos koagulanttia on liian paljon suhteessa saostettaviin epäpuhtauksiin, elektrodimateriaalia kuluu turhaan ja rautahydroksidit poistuvat prosessista koaguloimatta haitta-aineita ja jätelietteen määrä kasvaa. Jäteveden sisältämällä haitta-ainekonsentraatioilla ei ole havaittu olevan merkitystä jätelietteen määrään (Meunier ym. 2006).

Tarkasteltaessa pimaraani- ja abietaanityyppisten hartsihappojen poistumia selviää, että sähkökoagulaatio oli tehokkaampi pimaraanityyppisten happojen poistamisessa. Puuhartsin sisältämistä hartsihapoista pimaraanihappojen kokonaispoistumat olivat suuremmat kuin abietaanihappopoistumat. Pimaraanihappojen liukoisuus veteen on huonompi eli suhteessa suurempi osa niistä poistuu suodatuksessa, jos liukoisuus ylittyy. Pimaraanihapot ovat keskimäärin toksisempi hartsihapporyhmä, joten sähkökäsittely toimii teoriassa suotuisasti myös toksisuuden poistajana. Korpela (2006) totesi hartsihappojen flotaatiota koskevassa tutkimuksessaan, että puuaineksen yleisimpien hartsihappojen kolloidikemiallisissa ominaisuuksissa ei ole suuria eroja.

4.2.1 Virta ja elektrolyysi aika käsittelymuuttujina

Varsinaisina käsittelyparametreina oli työssäni sähkömäärä ja pH. Sähkömäärän lisääminen, joko pidentämällä elektrolyysiä tai nostamalla sähkövirtaa, lisää myös prosessin kustannuksia. Tässä työssä sähkövirta pidettiin vakiona ja sähkömäärää muutettiin lisäämällä elektrolyysiä 60 sekunnista 600 sekuntiin (60, 300 ja 600 s). Aiemmissä tutkimuksissa käytetyt elektrolyysiajat vaihtelevat 5 minuutista huomattavasti pidempiin aikoihin (120 minuuttia) ja valitut ajat olivat niihin verrattuna lyhyitä. Sähkömäärän kasvu vaikutti tuloksiin selkeästi parantaen kuparin poistumia, mutta sen merkitys hartsihappopoistumiin oli vähäisempää ja jopa päinvastaista. Abietaanihapoista dehydroabietiini-, abietiini- ja neoabietiinihappojen poistumat paranivat sähkömäärän kasvaessa. Käsittelyissä parhaimmat hartsihappojen kokonaispoistumat saavutettiin lyhyimmällä ajalla eli 60 sekuntia kestäväällä elektrolyysillä sekä puuhartsiliuosten että erillisen isopimaari- ja dehydroabietiinihappokokeen kohdalla.

Bukhari (2008) tutki sähkövirran ja käsittelyajan vaikutuksia yhdyskuntajätevesien sisältämän kiintoaineen (TSS) ja sameuden poistossa. Hänen koeasetelmänsä sähkövirrat

olivat 0,05 - 0,8 A ja käsittelyajat 5 - 50 minuuttia. Kiintoainepoistumat kasvoivat elektrodiperäisen raudan eli koagulantin määrän kasvaessa. Virran ollessa pieni (0,05 ja 0,1 A) vaadittiin yli 80 %:n TSS-poistumiin 50 minuutin käsittelyaika ja suurimmilla virroilla (0,4 ja 0,8 A) saavutettiin yli 90 %:n TSS-poistumat viidessä minuutissa (Bukhari 2008). Käsittelyjen parametreja vastaavat sähkömäärät olivat pientä virtaa käytettäessä 150 - 300 C/I ja tätä suuremmissa käsittelyissä 120 - 240 C/I. Bukharin (2008) tulosten perusteella sähkökoagulaatiossa kannattaa suosia suurempaa virtaa, mutta lyhyempää käsittelyaika. Omassa työssäni tulokset olivat hartsihappopoistumien osalta samansuuntaiset kuin Bukharin (2008) tulokset, lyhyimmällä käsittelyajalla (60 s) saavutettiin parhaimmat poistumat; toisaalta koska virta oli vakio kaikilla käsittelyajoilla, oli sähkömäärä 10-kertainen elektrolyysin kestäessä 10 minuuttia.

Koagulaation tuloksena muodostuvan sakan syntymekanismeihin vaikuttaa pH:n lisäksi käytetty sähkömäärä. Sähkömäärä vaikuttaa suoraan koagulantin, tässä työssä rautakationien, määrään ja koaguloitumistehokkuuteen. Rautaelektrodeilta liukeneva rauta on ferro- tai ferrimuodossa. Sähkövirran ollessa pieni, vesiliukoisempi ferrorauta on yleisempi muoto liuoksessa. Kationinen ferrorauta neutralisoi kolloidisten haitta-aineiden pintavaraukset, jolloin mikroflokkien muodostuminen on mahdollista. Hapen läsnä ollessa ferro-muotoinen rauta hapettuu ferriraudaksi, joka vähemmän vesiliukoisena muodostaa pysyvää sakkaa. Tällöin koaguloituminen tapahtuu kolloidisten yhdisteiden sitoutuessa sakkaan ja koaguloitumismekanismi on saostumalähtöinen (Bukhari ym.2008). Pääsääntöisesti ferriraudan merkitys koaguloitumisprosessissa ja sen tehokkuudessa on huomattavasti suurempi kuin ferromuotoisen raudan.

Vallitsevien koaguloitumismekanismien voitiin päätellä vaihtelevan eri sähkömäärien (240, 1200 ja 2400 C/I) välillä myös tässä työssä. Lyhyen elektrolyysin aikana (60 s) elektrodeilta irtosi ferrorautaa, joka neutralisoi hartsihappokolloidien negatiivisen zeta-potentiaalin sekä koaguloi hartsihappomolekyylit. Elektrolyysin pidetessä (300 s ja 600 s) suurempi osuus ferroraudasta ehti hapettua ferriraudaksi. Hapettumisen tuloksena sakan määrä kasvoi ja osa hartsihapoista reagoi liuosfaasissa olevien saostuneiden ferrikationien kanssa. Koska tässä tutkimuksessa sähkövirta oli 2 A ja sähkömäärät huomattavasti suuremmat kuin esimerkiksi Bukharin (2008) tutkimuksessa, eri koaguloitumismekanismien oletetaan tapahtuvan samanaikaisemmin ilman viivevaiheita.

Holt ja muut (2002) tutkivat alumiinielektrodien kykyä savikolloidien aiheuttaman sameuden poistamiseen jakaen prosessin viive-, reaktio- ja stabiilivaiheisiin. Tulosten perusteella suurimmalla virralla (2 A) viivevaihe oli lyhyin (10 minuuttia). Viivevaiheen aikana sameudessa ei tapahtunut muutosta, mutta elektrolyysin edetessä 10 - 20 minuutin kuluessa reaktiiviseen vaiheeseen, sameus väheni 90 %. Stabiilivaiheen (20 - 50 min) aikana sameus väheni edelleen, mutta hitaammin. Eri vaiheissa ilmenevien koaguloitumisintensiteettien voimakkuudet riippuivat prosessissa olevan koagulantin määrästä. Sähkövirran pienentäminen johti kaikkien koaguloitumisvaiheiden pidentymiseen (Holt ym. 2002).

Tässä työssä ei hartsihappopoistumien perusteella pystytty erilaisia reaktiovaiheita selvästi erottamaan, koska koaguloituminen oli tehokkainta lyhyimmässä käsittelyssä eli ensimmäisen minuutin aikana. Rautamääritykset osoittivat koagulanttia olevan tarpeeksi prosessissa. Hartsihappopoistumat vähenivät edelleen käsittelyajan pidetessä, jolloin koaguloitumisprosessi voidaan jaksottaa seuraavasti: 0 - 60 sekunnin välinen aika sisälsi sekä viivevaiheen että reaktiivisen vaiheen, jota seurasi stabiilivaihe. Kuparipoistumat olivat pienimmät lyhyillä (60 s) elektrolyysiajoilla eli viivevaihe saattoi kestää kuparin koagulaatiossa pidempään kuin 60 sekuntia. Kationisen kuparin poistumisessa kyseessä saattoi olla myös kilpailutilanne raudan kanssa. Metallipoistumien tiedetään vähenevän, kun elektrolyysissä on runsaasti muita metalleja (Heidmann & Calmano 2008).

Koagulaatiossa muodostunut sakka joko sedimentoituu pohjalle tai nousee katodilla muodostuneisiin vetykupliin kiinnittyneenä nestefaasin pintaan. Elektrolyysin jälkeisenä laskeutumisaikana voitiin todeta sedimentoitumisen olevan voimakkaampaa. Flotaatiota tapahtui lähinnä elektrolyysin aikana, mutta jonkin verran myös sähkövirran katkaisun jälkeen. Lyhyellä elektrolyysiajalla koaguloituneet flokit sedimentoituiivat pääasiassa pohjalle ja pidemmillä elektrolyysiajoilla pinnalle kertyneen vaahtomaisen lietteen määrä kasvoi huomattavasti. Holt ja muut (2002) huomioivat tutkimuksessaan virran kasvun lisäävän kuplatiheyttä ja kuplien sekoittumista, mikä lisäsi flotaation määrää. Samasta ilmiöstä on kyse myös tässä tutkimuksessa havaitussa flotaation voimistumisessa. Vaikka virta oli käsittelyissä vakio, johti suurempi sähkömäärä kuplatiheyden kasvuun ja koagulantin määrän kasvaessa myös kupliin kiinnittyi enemmän rautayhdisteitä ja epäpuhtauksia.

4.2.2 pH:n vaikutus sähkökoagulaation tehoon

Työn keskeisin käsittelyparametri oli pH. Sen merkitystä tarkasteltiin koesarjoissa, joissa sähkömäärä oli 1200 C/l. Koska rinnakkaisia käsittelyjä tehtiin kolme, tulokset ovat luotettavampia. Tilastollisesti testattuna pH:lla oli merkitystä sekä kuparin että hartsihappojen poistumiin ($p < 0,05$) keskimmaisissa ja korkeimmissa pitoisuuksissa. Käsittelyjä varten koeliuosten pH:t säädettiin ja voidaan olettaa, että pH:n ollessa 5 hartsihapoista suuri osa on liukenemattomina partikkeleina. Sähkökäsittelyjen jälkeiset suodatuspoistumat olivat myös suuremmat pH:ssa 5 kuin pH:ssa 7 tai 9. Näin ollen analysoidut hartsihappopitoisuudet olivat pienimmät käsittelemättömissä ja happamissa koeliuoksissa sekä koeliuoksissa, joiden pH:t jäivät alle neutraalin käsittelyistä huolimatta. Hartsihappojen dissosiaatio ja reaktiot riippuvat voimakkaasti vallitsevasta pH:sta. Jo heikosti happamassa liuoksessa (pH 6) hartsihapot ovat hydrofobisia; $\log K_{ow} \sim 5$ ja liukoisuus veteen $\sim 5 \text{ mg/l}$ ja pH 8:ssa niiden hydrofobisuus on $\log K_{ow} \sim 3$ ja liukoisuus $\sim 200 \text{ g/l}$. Jo kahden yksikön pH-muutos vaikuttaa hartsihappojen fysikaalis-kemiallisiin ominaisuuksiin merkittävästi (Werker & Hall 1999). Emäksisessä liuoksessa hartsihapot ovat varmimmin aidosti liuenneina ja niiden liikkuvuus sähkökentässä on suurempi kuin happamassa liuoksessa.

Tulokset osoittivat hartsihappopoistumien olevan suurimmat niissä koesarjoissa, joissa pH oli 5 ja hartsihappopitoisuus alussa 75 tai 125 mg/l. Happamissa olosuhteissa sedimentaation kautta poistuvien hartsihappojen osuus oli todennäköisesti suurempi kuin pinnalle nousevien hartsihappojen. Vastaavasti pienimmät hartsihappopoistumat olivat pH:n ollessa 9. Huomioitaessa myös muilla sähkömäärillä kuin 1200 C/l tehdyt käsittelyt, lähtöpitoisuuden ollessa 125 mg/l suurimmat poistumat olivat pH:ssa 5 ja pienimmät pH:ssa 9. Hartsihappopitoisuuksissa 25 ja 75 mg/l pH-riippuvuus poistumaprosentteihin eri sähkömäärillä ei ollut yhtenäistä.

Kupari poistui käsittelyissä parhaiten neutraaleista koeliuoksista (pH 7). Tulos vastaa aiempaa tietoa metallien koaguloitumistehokkuuksista, jonka mukaan metallihydroksidien muodostuminen voimistuu pH-välillä 5 - 7 (Escobar ym. 2006). Pienimmät poistumat olivat pH:ssa 5, mikä voi viitata osin metallien taipumukseen pysytellä ioneina happamassa ympäristössä. Adhoumin ja muiden (2004) kokeissa kuparin poistotehokkuus lisääntyi

voimakkaasti pH-välillä 2 - 4 ja pH:ssa 4 poistumat olivat suurimmillaan, joskin poistotehokkuus pysyi lähes maksimissaan vielä pH-välillä 4 - 9. Omissa kokeissani kaikki pH:t olivat tällä maksimaalisen poistotehokkuuden alueella, joten pH:n vaikutukset eivät olleet niin selkeästi havaittavissa.

Sähkökoagulaation tehokkuuteen pH vaikuttaa haitta-aineiden oman spesiaation lisäksi hydroksidiyhdisteiden muodostumisen kautta. Haitta-aineiden saostumisen edellytyksenä on koagulantin eli rautahydroksidien riittävä pitoisuus prosessissa. Koeliuosten rautapitoisuudet määritettiin ennen ja jälkeen sähkökäsittelyjen ja tulokset osoittivat rautapitoisuuden vähenevän elektrolyysiajan pidetessä. Mitä pidempään elektrolyysi kesti, sitä enemmän rautaa saostui ja koeliuoksissa oli vähemmän liuenut rautaa. Liuoksissa joiden pH oli 5, rautaa oli jäänyt suurin määrä saostumatta. Voimakkainta Fe(III):n saostuminen $\text{Fe}(\text{OH})_3$:nä on pH-välillä 7 - 10 ja Fe(II):n saostuminen $\text{Fe}(\text{OH})_2$:nä emäksisissä olosuhteissa $\text{pH} > 8$. Suotuisin pH-alue eri hydroksidien muodostumiselle on välillä 6-10. Raudan saostuminen on ehtona toimivalle koagulaatioprosessille. Prosessin pH vaikuttaa myös energiankulutukseen, sillä se on vähäisintä happamissa ja emäksisissä pH:ssa, koska silloin ionikonsentraatiot ovat suurimmat (H^+ ja OH^-) ja lisäksi Fe(III) on liuenneessa muodossa (Írdemez ym. 2006).

Liuoksen koostumus muuttuu sähkökoagulaatiossa, mikä johtaa myös liuoksen pH-muutoksiin. Tässä tutkimuksessa mitatut pH-muutokset ilmaisivat emäksisten liuosten pH:n laskevan ja happamien nousevan. Koeliuosten pH-muutokset johtuvat osin yhdisteiden poistumisesta sakan mukana ja osin liukoisten hydroksyyli-ionien määrästä. Kun rautapitoisuus oli pieni, jäi hydroksyyli-ioneja enemmän saostumatta ja liuoksen pH nousi. Raudan ferri- ja ferro-muodot vaikuttavat pH-muutokseen eri voimakkuuksilla, joten niiden pitoisuuksien vaihtelut muuttavat prosessin aikana pH:ta. Sähkökoagulaation aikana tapahtuvaa pH-muutosta jätevesissä pystytään joissain tapauksissa hyödyntämään puhdistamoissa (Koparal ym. 2008).

4.3 Sähkökoagulaation vaikutukset toksisuuteen

4.3.1 Toksiset yhdisteet koeliuoksissa

Koeliuosten toksisuutta bakteerille ja viherlevälle on tarkasteltu analysoitujen hartsihappo- ja kuparipitoisuuksien perusteella. Vasteet johtuvat kuitenkin kaikista seoksen sisältämistä yhdisteistä, joille testieliöt altistuvat kokeiden aikana. Poistumien suhteen tutkittujen yhdisteiden lisäksi koeliuokset sisälsivät mm. pH:n säätöreagensseja (H_2SO_4 ja NaOH) sekä luonnonveden sisältämiä aineita. Järviveden valmistettujen koeliuosten pH:t asettuivat ensin alueelle 6,8 - 7,1, joten lähtö-pH:n ollessa 7, olivat säätöreagenssilisäykset minimaalisia. Käytettyjen natrium- ja sulfaattimäärien voidaan kuitenkin olettaa olevan täysin haitattomia toksisuusmäärityksissä. Koeliuosten taustana käytetystä järvivedestä määritettiin useita alkuaineita, mutta veden sisältämiä muita yhdisteitä ei määritetty. Pienen määrän tuntemattomia yhdisteitä saattoi sisältää myös puuhartsia, jonka hartsihappopitoisuus oli 95,5 %. Koeliuosten sähkönjohtavuutta parannettiin natriumsulfaatilla (Na_2SO_4), mikä lisäsi sulfaattipitoisuutta liuoksissa. Suodatinpaperista mahdollisesti liukenevien yhdisteiden toksisuudesta on esitetty epäilyksiä, mutta tässä tutkimuksessa käytettyjen suodatinpaperien ominaisuudet jätetään huomioimatta.

Tutkimuksen koeliuokset olivat siis lukuisten yhdisteiden seoksia, joista osa voidaan luokitella haitattomiksi eliöille. Elektrolyysin ja säilytyksen aikana yhdisteet voivat reagoida keskenään ja loppu- ja sivutuotteina syntyvät yhdisteet voivat olla alkuperäisiä toksisempia. Eri koesarjojen (pH, pitoisuus) väliset ja koesarjojen sisäiset kemialliset erot pyrittiin minimoimaan täsmällisellä työskentelytavalla. Tästä johtuen suurimmat koostumuserot ovat elektrolyysiperäisiä ja ilmenevät näin ollen käsittelemättömien ja käsiteltyjen koeliuosten välillä, mikä vähentää sarjojen sisäisen vertailun luotettavuutta.

4.3.2 Jätevesien toksisuusmuutokset sähkökoagulaatiossa

Sähkökoagulaation vaikutuksia toksisuuteen voidaan tarkastella esimerkiksi poistumien eli pitoisuusmuutosten kautta. Puhdasaineille määritettyjen toksisuusarvojen perusteella valittiin toksisuuskokeisiin koesarjat, joissa hartsihappo- ja kuparipitoisuudet olivat

korkeimmat (125 mg/l ja 1,25 mg/l). Kuparin tiedetään olevan hyvin toksinen leville ja työssä kuparin EC_{50} -arvoksi laskettiin sekä biomassan että kasvun muutoksista määritettynä noin 0,1 mg/l. Tulokset vastaavat kirjallisuudessa mainittuja toksisuusarvoja (Nikunen ym. 2000).

Puuhartsin levätoksisuus oli huomattavasti vähäisempää ($EC_{50} = 142$ mg/l) kuin sen toksisuus bakteerille ($EC_{50} = 38,2$ mg/l). Kuparin bakteeritoksisuus puolestaan oli $EC_{50} = 17,0$ mg/l. Pelkkien yksittäisten aineiden aiheuttamien vasteiden perusteella voidaan selittää myös koeliuosten toksisuutta ja muutoksia siinä. Kun kupari poistui sähkökäsittelyissä lähes kokonaan, myös levätoksisuudessa tapahtui suuri muutos. Käsittelemättömän koeliuoksen levätoksisuus oli keskimäärin $EC_{50} \approx 3,7$ %, mutta käsiteltyjen EC_{50} oli 95 - 110 %, siis jopa lievästi kasvua lisäävää.

Yhdistettäessä koeliuosten hartsihappopitoisuudet toksisuusarvoihin, nähdään leväkasvun kiihtyvän tai pysyvän kontrollin tasolla, kun hartsihappopitoisuus oli pienempi kuin 35 mg/l. Pitoisuuden ollessa suurempi, myös toksisia vasteita alkoi ilmetä. Leväsolut hyödyntävät koeliuosten sisältämiä epäorgaanisia ravinteita ja hivenaineita kasvussaan. Huomioitava on, että kasvua stimuloivien ravinteiden vaikutus voi peittää läsnä olevien toksisten yhdisteiden aiheuttamia vasteita. Ahtiainen ja muut (1996) myös huomasivat levätoksisuuskokeissaan selluteollisuusperäisten ja puhdistettujen jätevesien stimuloivan levän kasvua.

Bakteeritoksisuudessa haitta-aineiden vaikutukset olivat päinvastaiset kuin levätoksisuudessa. Kuparipitoisuudet olivat koeliuoksissa niin pieniä, että ne eivät vaikuttaneet bakteeritoksisuuteen; kuparin EC_{50} -arvo on 17,0 mg/l ja koeliuokset sisälsivät kuparia korkeimmillaan 1,25 mg/l. Valobakteerien vaste oli herkempi hartsihapoille kuin kuparille. Selkeimmin oli nähtävissä abietaanityyppisten hartsihappojen ja bakteeritoksisuuden välinen yhteys. Puuhartsin sisältämistä hartsihapoista 80 %:a oli abietaanityypisiä, joten toksisuus korreloi niiden kanssa selkeämmin kuin pienempinä pitoisuuksina olevien pimaraanihappojen.

Kirjallisuuden mukaan yksittäisten hartsihappojen valobakteeritoksisuudet (EC_{50}) ovat välillä 7 - 17,9 mg/l (Rigol ym. 2004). Rigol ja muut (2004) määrittivät isopimaarihapon ja dehydroabietiinihapon olevan hartsihapoista vähiten toksisia ($EC_{50} = 17,2$ ja 17,9 mg/l).

Tässä työssä määritettiin bakteeritoksisuus myös kyseisten yksittäisten hartsihappojen seokselle (80 mg/l DHAA + 20 mg/l IPA) ja sen EC₅₀-arvo oli 28,1 mg/l. Tulos viittaa hartsihappojen toksisuusvasteiden olevan summautuvia eli additiivisia. Hartsihappojen toksisuuden additiivisesta luonteesta päätelmiä tekivät myös Rigol ja muut (2004) tutkimuksessaan. Hartsihappojen toksisuuden on todettu kasvavan pH:n laskiessa, koska ionimuodossa hapot ovat vähemmän toksisia (B.C.Research 1975). Työn käsittelyparametrina olleen pH:n vaikutukset toksisuuteen ovat epäsuoria, koska toksisuuskokeita varten liuosten pH:t säädettiin (pH 7).

Koeliuosten levätoksisuus väheni - ilmeisesti kuparin poistuessa - lähes kokonaan sähkökäsittelyssä, mutta bakteeritoksisuus väheni vain heikosti tai ei ollenkaan. Eri eliölajien fysiologiset toksisuusvasteet voivat poiketa toisistaan huomattavasti ja lajien välillä on siksi herkkyyseroja. Ahtiainen ja muut (1996) määrittivät selluteollisuuden jätevesien toksisuuden käyttäen viittä eri eliölajia (kahdella bakteerilajilla sekä levä-, vesikirppu- ja kalakokeilla). Valobakteeri (*V. fischeri*), jota myös itse käytin, osoittautui herkimmäksi, mikä voi viitata selluteollisuuden jätevesien sisältävän yhdisteitä, jotka vaikuttavat spesifisesti kyseisen bakteerilajin metaboliaan. Ympäristökijöiden kuten pH:n, happi-, ioni- ja suolapitoisuuksien suhteen eri habitaateissa elävillä lajeilla on erilaiset vaatimukset. Poikkeamat eliöiden optimiolosuhteista vaikuttavat joko suoraan tai epäsuorasti haitta-ainealtistukseen (Postma ym. 2002). Tutkimuksessani koeliuoksista ennen sähkökäsittelyjä ja niiden jälkeen määritetyt toksisuudet ovat keskenään vertailukelpoisia.

Sähkökoagulaation vaikutuksista jätevesien toksisuuteen oli saatavilla vain muutama aiempi tutkimus. Khoufi ja muut (2006, 2007) tutkivat eri menetelmiä mm. sähkökoagulaatiota oliivipuristamon jätevesien sisältämien toksisten yhdisteiden poistamisessa. Jätevesissä suurina pitoisuuksina olevat orgaaniset fenoliyhdisteet vaikuttivat haitallisesti anaerobisessa mikrobipuhdistamossa, joten vesien toksisuutta oli vähennettävä ennen puhdistamoa. Sähkökoagulaatioprosessissa jätevesistä poistettiin heidän tutkimuksessa sekä fenoliyhdisteet että toksisuus (valobakteeri- ja fytotoksisuus) tehokkaasti. Difenolipoistumat olivat keskimäärin 97 %:a. Omassa työssäni toksisuus määritettiin saman bakteerin valontuoton estymisen eli energiametabolian häiriöiden perusteella. Kyseisenlainen mikrobittoksisuus voi ennakoida jätevesien mahdollisia vaikutuksia biologisen puhdistamon mikrobikannoille, mistä hyvänä esimerkkinä on

Khoufin ja muiden (2007) tutkimus ja sen lähtökohta. Heidän tutkimuksensa toteutettiin koelaitteistolla, joten tietoja menetelmän toimivuudesta esikäsittelynä biologiselle puhdistamolle ei ollut saatavilla.

Khoufin ja muiden (2007) kokeissa koagulaatioprosessia seurasi kuuden vuorokauden sedimentaatio, jonka aikana valobakteeritoksisuus väheni vielä 40 %. Teoriassa vastaavat toksisuusalenemat olisivat mahdollisia myös hartsihappoja koskien, jos elektrolyysin jälkeistä asettumisaikaa pidennettäisiin, sillä jätevedessä liuenneessa muodossa olevat mikrokolloidit voisivat reagoida sakan kanssa ja haitta-ainekonsentraatiot pienentyä. Toisaalta asettumisajan pidentäminen useisiin vuorokausiin hidastaisi puhdistusprosessia ja olosuhteiden muuttuessa haitta-aineiden käänteisreaktiota voi ilmetä.

Sähkökoagulaation vaikutuksista toksisuuteen kirjoittivat myös Chang ja muut (2007). Tekstiiliteollisuuden jätevesien käsittelyyn optimoidulla sähkökoagulaatiolla poistettiin tehokkaasti vesien BOD- ja COD-pitoisuuksia ja samalla poistui jäteveden voimakas väri sekä toksisuus. Käsittelemättömät jätevedet olivat hyvin toksisia, EC_{50} -arvot vaihtelivat välillä 6,6 - 25 tilavuus-%:a. Sähkökoagulaation jälkeen toksisuus oli vähentynyt voimakkaasti ja jäteveden EC_{50} -arvo oli keskimäärin 100 tilavuus-%:a. Chang ja muut (2007) käyttivät elektrolyysissä rautaelektrodeja ja toksisuuden raju alenema käsittelyjen aikana viittaisi siihen, että toksisia yhdisteitä ei muodostunut elektrolyysin aikana.

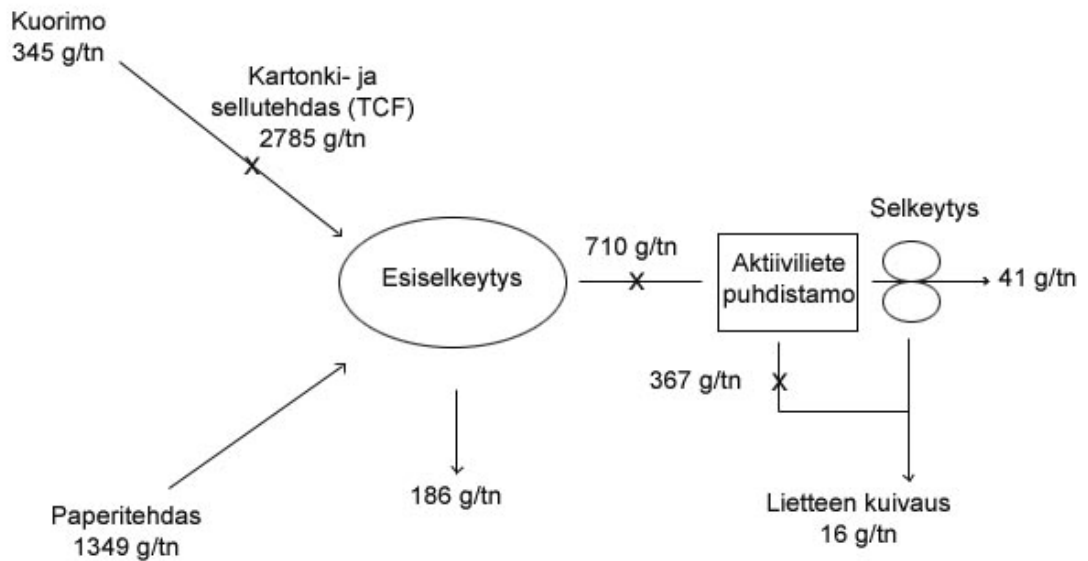
4.4 Sähkökoagulaation käyttömahdollisuudet

Teollisuuden jätevedet sisältävät hyvin erityyppisiä yhdisteitä ja niiden pitoisuudet voivat vaihdella suuresti ajan ja prosessin mukaan. Yksittäisten haitta-aineiden tai aineryhmien poistotehokkuuksia ja niiden käyttäytymistä dynaamisessa prosessissa on vaikea tai mahdotonta selvittää tarkasti. Yksinkertaistettujen koejätevesikäsittelyjen perusteella pystytään keräämään tietoa, jonka perusteella voidaan arvioida tai ennustaa prosessin käyttömahdollisuuksia. Puuperäisinä yhdisteinä hartsihappoja on pääasiassa metsäteollisuuden jätevesissä, mutta jäämiä löytyy myös esimerkiksi raakamäntyöljyä jatkojalostavan kemianteollisuuden jätevesistä. Sellu- ja paperiteollisuuden tuotantoprosesseissa hartsihapot aiheuttavat ongelmia epäpuhtauksina, joten niiden tehokas

poistaminen on edellytyksenä hyvälaatuiselle lopputuotteelle. Jätevesien suuret BOD-kuormat lisäävät biologisessa puhdistuksessa ilmastuksen tarvetta, mikä nostaa puhdistusprosessin käyttökustannuksia. BOD-kuorma muodostuu pääasiassa orgaanisista partikkeleista ja ennen biologista puhdistusta jätevesien BOD-kuormaa voidaan pienentää esiselkeytyksellä kuten sedimentaatiolla. Esiselkeytys vähentää jätevesien hartsihappopitoisuutta keskimäärin 50 - 60 %:a ja puusterolipitoisuutta 60 - 70 %:a (Kostamo ym. 2003). Sedimentaatioprosessia tehostetaan usein lisäämällä saostavia kemikaaleja eli kemiallisella koagulaatioprosessilla.

Tässä tutkimuksessa sähkökoagulaatiolla aikaansaadut hartsihappopoistumat olivat parhaimmillaan yli 90 %:a. Vastaavaan poistotehokkuuteen voisi päästä yhdistämällä sähkökoagulaatio optimoiduissa olosuhteissa esiselkeytysprosessiin. EC-reaktorin sijoittamismahdollisuuksia aktiivipuhdistamon ilmastusaltaaseen tai jälkisaostusprosessiksi sekundäärikäsittelyn jälkeen täytyy selvittää tarkemmin. Koska sähkökoagulaation tiedetään olevan tehokas menetelmä sekä orgaanisten että epäorgaanisten kolloidien poistamisessa, voidaan olettaa, että sillä päästäisiin vähintään kemiallisella saostuksella saatujen puhdistustulosten tasolle. Korvaamalla kemiallinen saostus sähkökoagulaatiolla kemikaalikustannukset ja jätelietteen määrät vähentyisi ja todennäköisesti puhdistusteho kasvaisi.

Aiemmissä tutkimuksissa on määritetty sellu- ja paperitehtaan puhdistamoon tulevien jätevesijakeiden valobakteeritoksisuutta. Toksisimpia puhdistamoon tulevia jakeita olivat esiselkeytyksessä syntyvä primaariliete ja jätevesijakeista kuorimon jätevedet (Kostamo ym. 2003). Sellutehtaan jätevesien akuutin toksisuuden tiedetään johtuvan suurelta osin kuorimon vesistä (Virkola & Honkanen 1985). Kuorimon jätevedet sisältävät erityisesti puun uuteaineita kuten hartsihappoja (kuva 19). Täten sähkökoagulaatio voisi soveltua kuorimojätevesien esipuhdistusmenetelmäksi ennen kuorimojakeen yhdistämistä sellunvalmistusprosessien muihin jätevesiin. Hartsihappojen poisto mahdollisimman varhaisessa vaiheessa vähentäisi haitta-ainekuormitusta esiselkeytyksessä ja sieltä aktiivilietepuhdistamoon lähtevien vesien uuteainepitoisuuksia ja toksisuutta.



Kuva 19. Sellu- ja paperitehtaan puhdistamoon tulevien ja sieltä lähtevien jätevesijakeiden hartsihappopitoisuudet (g/tn sellua). Esimerkkinä oleva suomalainen tehdas tuottaa mekaanista sellua 1500 t/d ja kemiallista sellua (TCF) 1766 t/d. Kuvassa x osoittaa paikat, joista näytteet on otettu hartsihappomäärityksin (muokattu Kostamo ym. 2004).

Sellu- ja paperitehtaissa pyritään myös siirtymään suljetumpaan vesikiertoon, joka toteutetaan kierrättämällä vesiä osaprosessista toiseen tai prosessin sisällä. Kierrätysvedet voidaan johtaa prosessiin, jossa kelpaa huonompilaatuinen vesi tai kierrätysvesiä voidaan puhdistaa tehtaan sisäisillä puhdistusprosesseilla (Hendricks 2006). Sähkökoagulaation käyttömahdollisuuksiin lukeutuu kierrätysvesien puhdistaminen. Erityisesti toksisten kuorimovesien puhdistaminen ja kierrätys voisi olla taloudellisesti kannattavaa vedenkulutuksen ja samalla jätevesimäärien vähetessä.

Sähkökoagulaatioprosessin edellytyksenä ovat toiminnallisesti tehokkaat elektrodit. Elektrodien passivoituminen, mikä johtuu niiden hapettumisesta tai epäpuhtauksien kertymisestä niiden pintaan, estää metallin liukenemisen ja esteettömän elektronisiirron (Holt ym. 2005). Elektrodien passivoituminen on toistaiseksi ratkaisematon ongelma ja uusien elektrodimateriaalien käyttöönottoa tutkitaan. Elektrodien vaihto- ja huoltokulujen

lisäksi sähkökoagulaation energiankulutus määrittää menetelmän kustannukset. Puhdistusketjun alkuun sijoitettu sähkökoagulaatioreaktori voi lisätä esipuhdistuksen kustannuksia tai muuttaa perinteisten menetelmien kemikaalikustannukset energiakustannuksiksi. Esiselkeytyksen tehostuminen puolestaan vähentää aktiivilietepuhdistamon käyttökustannuksia.

Sähkökoagulaation kokonaiskustannuksista kuitenkin vain pieni osa muodostuu energiankulutuksesta. Lietteenkäsittelyn osuuden on laskettu olevan jopa 95 % sähkökoagulaation kustannuksista. Sähkökoagulaatiossa syntyvän lietteen vesipitoisuus on pienempi eikä prosessi lisää lietteen suolapitoisuutta kuten kemiallinen koagulaatio. Jätelietteen ominaisuuksista johtuen lietteenkäsittelykustannukset jäävät pienemmiksi kuin kemiallisessa koagulaatiossa muodostuvan lietteen (Meunier ym. 2006). Energiakustannuksiin ja hiilidioksidipäästöihin voidaan vaikuttaa käyttämällä sähkökemiallisissa menetelmissä uusiutuvia energiamuotoja. Esimerkiksi biomassan alueellinen kasvatus tai aurinkoenergian paikallinen tuotanto tehtaissa voisi osoittautua kannattavaksi ratkaisuksi.

Sähkökemiallisella desinfioinnilla on onnistuttu poistamaan tehokkaasti patogeenejä talousvesistä (Kerwick ym. 2005). Tämä voidaan huomioida lisänäkökohtana sähkökoagulaation käytössä. Jos sähkömäärä on tarpeeksi suuri, se tuhoaa jätevesien sisältämiä mikrobeja myös sähkökoagulaatioprosessin aikana. Kemikaalipoistumien lisäksi sähkökoagulaatiolla saataisiin parannettua veden mikrobiologista laatua, mistä on hyötyä erityisesti kierrätysvesien käytössä ja aktiivilietepuhdistamoissa. Sähkökoagulaatioreaktorin olosuhteet ja käsittelymuuttujat vaikuttavat eri tavoin kemiallisesti erilaisten yhdisteiden poistotehokkuuksiin. Heterogeenisten jätevesien puhdistamisessa voisi tämän huomioida muuttamalla reaktorin olosuhteita prosessin aikana. Jos jätevesisyöttö on jatkuvaa, vastaavanlainen selektiivinen koagulaatioprosessi voitaisiin toteuttaa sijoittamalla useampi EC-reaktori peräkkäin.

5 JOHTOPÄÄTÖKSET

Tutkimuksessani sähkökoagulaation tehokkuutta puhdistusmenetelmänä tarkasteltiin haitta-aineiden eli hartsihappojen ja kuparin pitoisuusmuutosten perusteella. Näkökulma poikkeaa useammista aiemmista tutkimuksista, joissa käsittelyn tehokkuus on määritetty COD- ja BOD-arvojen sekä värimuutosten perusteella. Lähestymistavasta johtuen tutkimuksesta saatiin yksityiskohtaisempaa tietoa hartsihappojen, kuparin ja oletettavasti muidenkin rakenteellisesti samankaltaisten yhdisteiden koaguloitumisesta ja eri olosuhteiden vaikutuksesta koaguloitumiskykyyn. Sähkökoagulaation aikana koeliuosten hartsihappo- ja kuparipitoisuudet vähenivät selkeästi. Sähkömäärä ja jäteveden pH vaikuttivat poistotehokkuuteen. Orgaanisille hartsihapoille ja epäorgaaniselle kuparille optimiolosuhteet olivat erilaiset. Hartsihapot poistuivat tehokkaimmin pienimmällä sähkömäärällä ja kuparin poistumat kasvoivat sähkömäärän kasvaessa. pH:n vaikutus ei ollut yhtä selkeä, mutta neutraalissa pH:ssa puhdistustulokset olivat keskimäärin parhaat.

Tulosten perusteella ja koskien kahta erityyppistä haitta-aineryhmää sähkökoagulaation optimi-pH voisi olla heikosti hapan (pH 5 - 6). Sähkövirran ollessa tarpeeksi suuri jo lyhyelläkin elektrolyysiajalla saavutetaan menetelmällä vaadittava puhtausaste. Sähkökoagulaation parametrien optimointi on tehtävä puhdistamokohtaisesti ja se edellyttää jätevesien koostumuksen tuntemista. Heterogeenisten jätevesien suhteen fysikaaliset käsittelymuuttujat kuten sähkövirta, elektrolyysi-aika, virtausnopeus ja lietteen poistomekanismit on valittava tavoitteellisten kompromissien kautta.

Toksisuusmääritysten käyttö puhdistusmenetelmien arvioinneissa on yleistymässä tiukentuvan ympäristölainsäädännön vuoksi ja myös puhdistustehokkuuden indikaattorina. Tutkimuksen mallijätevesien kuparipitoisuudet olivat ennen sähkökoagulaatiota hyvin toksisia levälle, mutta toksisuus poistui käsittelyn aikana. Koejätevesien toksisuus bakteereille oli vähäisempää kuin levälle eikä sähkökoagulaatio vaikuttanut merkittävästi siihen. Bakteeritoksisuuden aiheuttajaksi ei pystytty selittämään varmasti hartsihappoja eikä kuparia. Tutkimuksessani menetelmämuuttujien merkitystä kokonaisprosessille tutkittiin pelkistetyillä laboratorioskokeilla. Tulosten soveltaminen käytäntöön edellyttää suuremmalla mittakaavalla ja oikeilla jätevesillä tehtyjä tutkimuksia laboratoriossa ja edelleen koepuhdistamoissa. Vasta pilottikokeilla pystytään arvioimaan realistisesti niin

menetelmän tehokkuus kuin kustannuksetkin. Tässä työssä ei haitta-ainepitoisuuden eikä metallilisen vaikutuksista saatu selkeitä tuloksia koeasetelman heikkouksien vuoksi. Jatkotutkimuksissa voisi selvittää tarkemmin jäteveden muiden komponenttien, kuten kilpailevien yhdisteiden, merkitystä puhdistustehokkuuteen.

Puunjalostusteollisuus on muutosvaiheessa ja nykyisessä muodossaan sen tulevaisuus on epävarmaa. Tulevaisuudessa metsäteollisuudessa tullaan yhdistelemään ja hyödyntämään eloperäistä ainetta monipuolisesti. Tällä hetkellä tavoitteena on esimerkiksi yhdistää sellu- ja paperitehtaisiin biojalostamo, jossa tuotetaan paperikuidun lisäksi biodieseliä ja kemikaaleja (Tekniikka & Talous 2008). Vaikka teollisuuden prosessit muuttuvat, jätevesiä syntyy edelleen ja niitä on puhdistettava. Integroidun biojalostamon jätevesien koostumukset voivat poiketa huomattavasti nykyisistä eikä perinteisillä puhdistusmenetelmillä saavuteta puhdistustavoitteita. Uusien ja tehokkaiden menetelmien kehittäminen ja käyttöönotto ajankohtaistuu ja lisääntyy.

KIITOKSET

Kiitokset kaikille niille henkilöille, jotka ovat mahdollistaneet pro gradu -tutkielmani tekemisen sekä auttaneet sen etenemisen ja valmistumisen kanssa. Erityisesti haluan kiittää Kuopion yliopiston professori Mika Sillanpäästä ja Jyväskylän yliopiston professori Aimo Oikaria. Ohjaajaani Mikko Vepsäläistä kiitän asiantuntevasta avusta ja kannustuksesta. Laboratoriossa sain apua ja neuvoja Katja Kaihilalta ja Taija Holmilta Mikkelissä sekä Leena Siitoselta ja Mervi Koistiselta Jyväskylässä, kiitos heille. Ystäväni Mika Metsänranta ja Heli Rämänen olivat korvaamattomia tukijoita ja neuvonantajia koko prosessin ajan. Ajasta ja jatkuvasta avusta kiitos kuuluu miehelleni Ilkka Jokiselle.

KIRJALLISUUS

Adhoum, N., Monse, L., Bellakhal, N. & Belgaied, J-E. 2004. Treatment of electroplating wastewater containing Cu^{2+} , Zn^{2+} and Cr (VI) by electrocoagulation. *Journal of Hazardous Materials B112*, 207 – 213.

Ahtiainen, J., Nakari, T. & Silvonen, J. 1996. Toxicity of TCF and ECF pulp bleaching effluents assessed by biological toxicity tests. Teoksessa: Servos M.R., Munkittrick K.R, Carey, J.H. & Van Der Kraak, G.J. (toim.), *Environmental fate and effects of pulp and paper mill effluents*. St.Lucie Press, Florida, USA

Ali, M. & Sreekrisnan, T.R. 2001. Aquatic toxicity from pulp and paper mill effluents: a review. *Advances in Environmental Research* 5, 175 – 196.

APHA 1998. American Public Health Association, American Water Works Association & Water Environment Federation. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. 20th Edition. United Book Press, Washington DC, 1000 s.

Bayramoglu, M., Kobya, M., Can, O.T. & Sozbir, M. 2004. Operating cost analysis of electrocoagulation of textile dye wastewater. *Separation and Purification Technology* 37, 117 – 125.

Bazrafshan, E., Mahvi, A.H., Naseri, S. & Mesdaghinia, A.R. 2008. Performance evaluation of electrocoagulation process for removal of chromium (VI) from synthetic chromium solutions using iron and aluminum electrodes. *Turkish Journal of Engineering & Environmental Sciences* 32, 59 – 66.

B.C. Research. 1975. Identification and treatment of toxic materials in mechanical pulping effluents. Final report on cpar project no. 149. Canadian Forestry Service, Ottawa, Ontario.

Bensadok, K., Benammar, S., Lopicque, F. & Nezzal, G. 2008. Electrocoagulation of cutting oil emulsions using aluminium plate electrodes. *Journal of Hazardous Materials* 152, 423 – 430.

Boroski, M., Rodrigues, A.C., Garcia, J.C., Gerola, A.P., Nozaki, J. & Hioka, N. 2008. The effect of operational parameters on electrocoagulation-flotation process followed by photocatalysis applied to the decontamination of water effluents from cellulose and paper factories. *Journal of Hazardous Materials*, painossa.

Bukhari, A.A. 2008. Investigation of the electro-coagulation treatment process for the removal of total suspended solids and turbidity from municipal wastewater. *Bioresource Technology* 99, 914 – 921.

Calvo, L.S., Leclerc, J-P., Tanguy, G., Cames, M.C., Patermotte, G., Valentin, G., Rostan A. & Lopicque, F. 2003. An electrocoagulation unit for the purification of soluble oil wastes of high COD. *Environmental Progress* 22, 57 – 61.

- Can, O.T., Kobya, M., Demirbas, E. & Bayramoglu, M. 2006. Treatment of the textile wastewater by combined electrocoagulation. *Chemosphere* 62, 181 – 187.
- Carmona, M., Khemish, M., Leclerc, J-P. & Lopicque, F. 2006. A simple model to predict the removal of oil suspensions from water using the electrocoagulation technique. *Chemical Engineering Science* 61, 1237 – 1246.
- Chang, E-E., Hsing, H-J., Ko, C-S. & Chiang, P-C. 2007. Decolorization, mineralization, and toxicity reduction of acid orange 6 by iron-sacrificed plates in the electrocoagulation process. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 82, 488 – 495.
- Chen, G. 2004. Electrochemical technologies in wastewater treatment. *Separation and Purification Technology* 38, 11 – 41.
- Crosby, D.G. 1998. *Environmental toxicology and chemistry*. Oxford University Press, New York. 336 s.
- Drees, K.P., Abbaszadegan, M. & Maier, R.M. 2003. Comparative electrochemical inactivation of bacteria and bacteriophage. *Water Research* 37, 2291 – 2300.
- Duan, J. & Gregory, J. 2003. Coagulation by hydrolysing metal salts. *Advances in Colloid and Interface Science* 100 -102, 475 – 502.
- Escobar, C., Soto-Salazar, C. & Toral, M.I. 2006. Optimization of the electrocoagulation process for the removal of copper, lead and cadmium in natural waters and simulated wastewater. *Journal of Environmental Management* 81, 384 – 391.
- Heidmann, I. & Calmano, W. 2008. Removal of Zn(II), Cu(II), Ni(II),Ag(I) and Cr(VI) present in aqueous solutions by aluminium electrocoagulation. *Journal of Hazardous Materials* 152, 934 – 941.
- Hendricks, D. 2005. *Water treatment unit processes - physical and chemical*. CRC Press, Taylor & Francis Group, USA. 1266 s.
- Hoel, H. & Aarsand, R. 1995. Acute toxicity of colloidal and dissolved material in TMP effluents. *Nordic Pulp & Paper Research Journal* 2, 98 – 109.
- Holt, P.K, Barton,G.W., Wark, M. & Mitchell, C.A. 2002. A quantitative comparison between chemical dosing and electrocoagulation. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical & Engineering Aspects* 211, 233 – 248.
- Holt, P.K, Barton, G.W. & Mitchell, C.A. 2005. The future of electrocoagulation as a localised water treatment technology. *Chemosphere* 59, 355 – 367.
- Ilhan, F., Kurt, U., Apaydin, O.& Gonullu, M.T. 2008. Treatment of leachate by electrocoagulation using aluminum and iron electrodes. *Journal of Hazardous Materials* 154, 381 – 389.

İrdemez, S., Demircioğlu, N. & Yildiz, Y.S. 2006. The effects of pH on phosphate removal from wastewater by electrocoagulation with iron plate electrodes. *Journal of Hazardous Materials B137*, 1231 – 1235.

ISO 1989. Water quality, Freshwater algal growth inhibition test with *Scenedesmus subspicatus* and *Selenastrum capricornutum*. The International Organization for Standardization 8692:1989, Paris, France.

ISO 2006a. Water quality- Guidelines for algal growth inhibition tests with poorly soluble materials, volatile compounds, metals and waste water. The International Organization for Standardization 14442:2006. 14 s.

ISO 2006b. Water quality- Kinetic determination of the inhibitory effects of sediment and other solids and colour containing samples on the light emission of *Vibrio fischeri* (Kinetic luminescent bacteria test). The International Organization for Standardization ISO/CD 21338:2006. 15s.

Kerwick, M.I., Reddy, S. M., Chamberlain, A. H.L & Holt, D. M. 2005. Electrochemical disinfection, an environmentally acceptable method of drinking water disinfection? *Electrochimica Acta* 50, 5270 – 5277.

Khoufi, S., Aloui, F. & Sayadi, S. 2006. Treatment of olive oil mill wastewater by combined process electro-Fenton reaction and anaerobic digestion. *Water Research*, 40, 2007 – 2016.

Khoufi, S., Feki, F. & Sayadi, S. 2007. Detoxication of olive mill wastewater by electrocoagulation and sedimentation processes. *Journal of Hazardous Materials* 142, 58 – 67.

Kirzner, F., Zimmels, Y. & Shraiber, Y. 2008. Combined treatment of highly contaminated winery wastewater. *Separation and Purification Technology* 63, 38 – 44.

Koparal, A.S., Yildiz, Y.S., Keskinler, B. & Demircioğlu, N. 2008. Effect of initial pH on the removal of humic substances from wastewater by electrocoagulation. *Separation and Purification Technology* 59, 175 – 182.

Korpela, A. 2006. Removal of resin from mechanical pulps by selective flotation: mechanisms of resin flotation and yield loss of fibers. *Journal of Wood Chemistry and Technology* 26, 175 – 186.

Kostamo, A. & Kukkonen, J.V.K. 2003. Removal of resin acids and sterols from pulp mill effluents by activated sludge treatment. *Water Research* 37, 2813 – 2820.

Kostamo, A., Holmbom, B. & Kukkonen, J. 2004. Fate of wood extractives in wastewater treatment plants at kraft pulp mills and mechanical pulp mills. *Water Research* 38, 972 – 982.

Lacorte, S., Latorre, A., Barcelo, D., Rigol, A., Malmqvist, A. & Welander, T. 2003. Organic compounds in paper-mill process waters and effluents. *Trends in Analytical Chemistry* 22, 725 – 737.

- Lahti, M. 2005. Sedimentit sellu- ja paperiteollisuuden jätevesien vierasaineiden altistuslähteinä kaloilla. Ympäristötieteen Pro gradu-tutkielma. Jyväskylän yliopisto, 64 s.
- Lai, C. & Lin, S.H. 2003. Electrocoagulation of chemical mechanical polishing (CMP) wastewater from semiconductor fabrication. - Chemical Engineering Journal 95, 205 – 211.
- Lai, C-H. & Lin, K-S. 2006. Sludge conditioning characteristics of copper chemical mechanical polishing wastewater treated by electrocoagulation. Journal of Hazardous Materials B136, 183 – 187.
- Lappalainen, J., Juvonen, R., Vaajasaari, K. & Karp, M. 1999. A New flash method for measuring the toxicity of solid and colored samples. Chemosphere 38, 5, 1069 – 1083.
- Leppänen H. 1999. The fate of resin acids and resin acid-derived compounds in aquatic environment contaminated by chemical wood industry. Jyväskylä Studies in Biological and Environmental Sciences 80, 45 s.
- Mahesh, S., Prasad, B., Mall, I.D. & Mishra, I.M. 2006. Electrochemical degradation of pulp and paper mill wastewater. Part 1. COD and color removal. Industrial & Engineering Chemistry Research, 45, 2830 – 2839.
- Meriläinen, P. 2007. Exposure assessment of animals to sediments contaminated by pulp and paper mills. Jyväskylä Studies in Biological and Environmental Science 180, 80 s.
- Meriläinen, P.S., Krasnov, A. & Oikari, A. 2007. Time- and concentration-dependent metabolic and genomic responses to exposure to resin acids in brown trout (*Salmo trutta m. lacustris*). Environmental Toxicology and Chemistry 26, 1827-1835.
- Metso 2008. Metson teknologiaratkaisut vähentäneet veden- ja energiankulutusta. Kestävän kehityksen artikkelit. Metso Oyj; <http://www.metso.com>. Luettu 1.4.2008.
- Metsäteollisuus ry. 2008. Ympäristötilastot. <http://www.metsateollisuus.fi/Tilastopalvelu>, Luettu 10.9.2008.
- Meunier, N., Drogui, P., Montané, C., Hausler, R., Blais, J-F. & Mercier, G. 2006. Heavy metals removal from acidic and saline soil leachate using either electrochemical coagulation or chemical precipitation. Journal of Environmental Engineering 132, 545 – 554.
- Mollah, M., Schennach, R., Parga, J. & Cocke, D. 2001. Electrocoagulation (EC) – Science and applications. Journal of Hazardous Materials B84, 29 – 41.
- Mollah, M., Morkovsky, P., Gomes, J., Kesmez, M., Parga, J. & Cocke, L. 2004. Fundamentals, present and future perspectives of electrocoagulation. Journal of Hazardous Materials B114, 199 – 210.
- Nikunen, E., Leinonen, R., Kemiläinen, B. & Kultamaa, A. 2000. Environmental properties of chemicals. Environmental guide 71. Finnish Environment Institute, Helsinki, Finland. 1165 s.

Oikari, A., Lonn, B.E., Caastren, M., Nakari, T., Nikinmaa B.S., Bister, H. & Virtanen, E. 1983. Toxicological effects of dehydroabietic acid (DHAA) on the trout, *Salmo gairdneri* Richardson in fresh water. *Water Research* 17, 81 – 98.

Parvez, S., Venkataraman, C. & Mukherji, S. 2005. A review on advantages of implementing luminescence inhibition test (*Vibrio fischeri*) for acute toxicity prediction of chemicals. *Environmental International* 32, 265 – 268.

Peavy, H.S., Rowe, D.R & Tchobanoglus, G. 1985. *Environmental engineering*. McGraw-Hill Book Company, Singapore, 699 s.

Peng, G. & Roberts J. 2000. Solubility and toxicity of resin acids. *Water Research* 34, 10, 2779-2785.

Pokhrel, D. & Viraraghavan, T. 2004. Treatment of pulp and paper mill wastewater – a review. *Science of the Total Environment* 333, 37 – 58.

Postma, J.F., de Valk, S., Dubbeldam, M., Maas, J.L, Tonkes, M., Schipper, C.A. & Kater, B.J. 2002. Confounding factors in bioassays with freshwater and marine organisms. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 53, 226 – 237.

Powell, R.L., Moser, M., Kimerle, R.A., McKenzie, D.E. & McKee, M. 1996. Use of a miniaturized test system for determining acute toxicity of toxicity identification evaluation fractions. *Ecotoxicology and environmental safety* 35, 1 – 6.

Rigol, A., Latorre, A., Lacorte, S. & Barcelo, D. 2003. Direct determination of resin and fatty acids in process waters of paper industries by liquid chromatography/mass spectrometry. *Journal of Mass spectrometry* 38, 417 – 426.

Rigol, A., Latorre, A., Lacorte, S. & Barcelo, D. 2004. Bioluminescence inhibition assays for toxicity screening of wood extractives and biocides in paper mill process waters. *Environmental Toxicology and Chemistry* 2, 330 – 347.

Sillanpää, M. & Oikari, A. 1996. Assessing the impact of complexation by EDTA and DTPA on heavy metal toxicity using Microtox bioassay. *Chemosphere* 32, 8, 1485 – 1497.

Sincero, A. & Sincero, G. 2003. *Physical-chemical treatment of water and wastewater*. CRC Press & IWA Publishing, USA, 832 s.

Sjöström, E.1993. *Wood chemistry: Fundamentals and application*. 2. painos, Academic Press Inc., San Diego, 293 s.

Soimasuo, M.R., Karels, A.E, Leppänen, H., Santti, R. & Oikari, A.O.J. 1998. Biomarker responses in whitefish (*Coregonus lavaretus* L. s.l.) experimentally exposed in a large lake receiving effluents from pulp paper industry -*Archives of Environmental Contamination and Toxicology* 34, 69 - 80.

Steinberg, S., Poziomek, E., Engelman, W. & Rogers, K. 1995. A review of environmental applications of bioluminescence measurements. *Chemosphere* 30, 11, 2155 – 2197.

Stenius, P. 2000. Forest Products Chemistry. Papermaking Science and Technology. Fabet Oy, Jyväskylä, 350 s.

Tekniikka & Talous. 2008. Tulevaisuuden sellutehdas tuottaa kuitua, biodieseliä ja kemikaaleja. Kari Ojanperä; 9.1.2008.<http://www.tekniikkatalous.fi/metsa/article53886.ece>

Uğurlu, M., Gürses, A., Doğar, Ç. & Yalçın, M. 2008. The removal of lignin and phenol from paper mill effluents by electrocoagulation. *Journal of Environmental Management* 87, 420 – 428.

Un, U.T., Koparal, A.S. & Ogutveren, U.B. 2009. Electrocoagulation of vegetable oil refinery wastewater using aluminium electrodes. *Journal of Environmental Management* 90, 428 – 433.

Verta, M., Ahtiainen, J., Nakari, T., Langi, A. & Talka, E. 1996. The effect of waste constituents on the toxicity of TCF and ECF pulp bleaching effluents. Kirjassa: Servos M.R., Munkittrick K.R, Carey, J.H. & Van Der Kraak, G.J. (toim.), *Environmental fate and effects of pulp and paper mill effluents*. St.Lucie Press, Florida, USA.

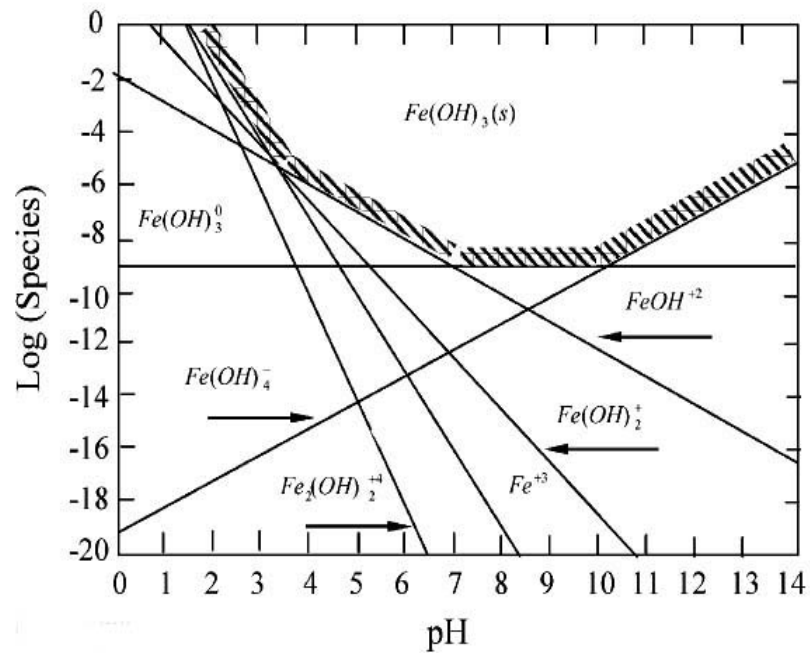
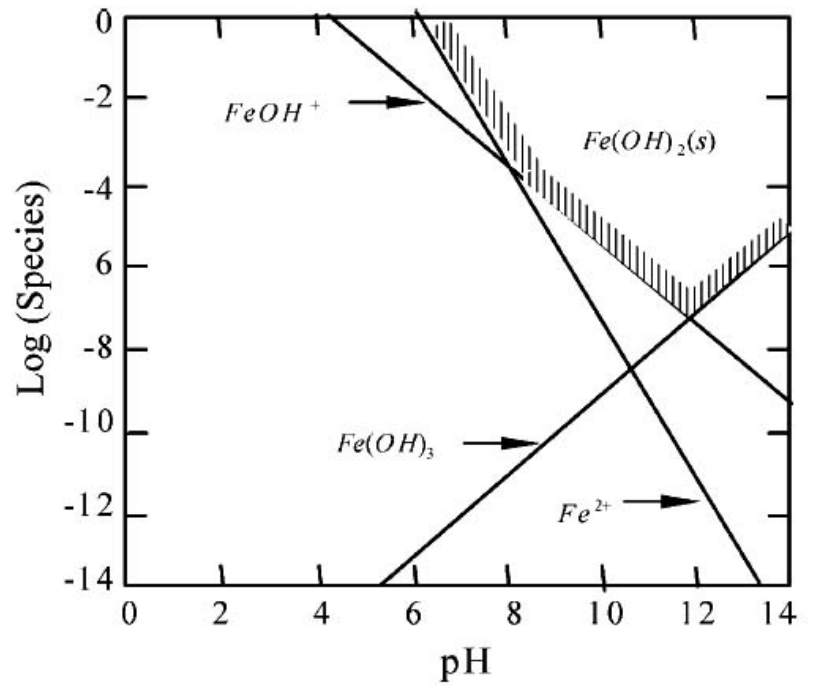
Virkola, N-E. & Honkanen K. 1985. Wastewater characteristics. *Water Science and Technology*, 17, 1 – 28.

Werker, A.G. & Hall E.R. 1999. Limitations for biological removal of resin acids from pulp mill effluent. *Water Science and Technology* 40, 281 – 288.

LIITELUETTELO

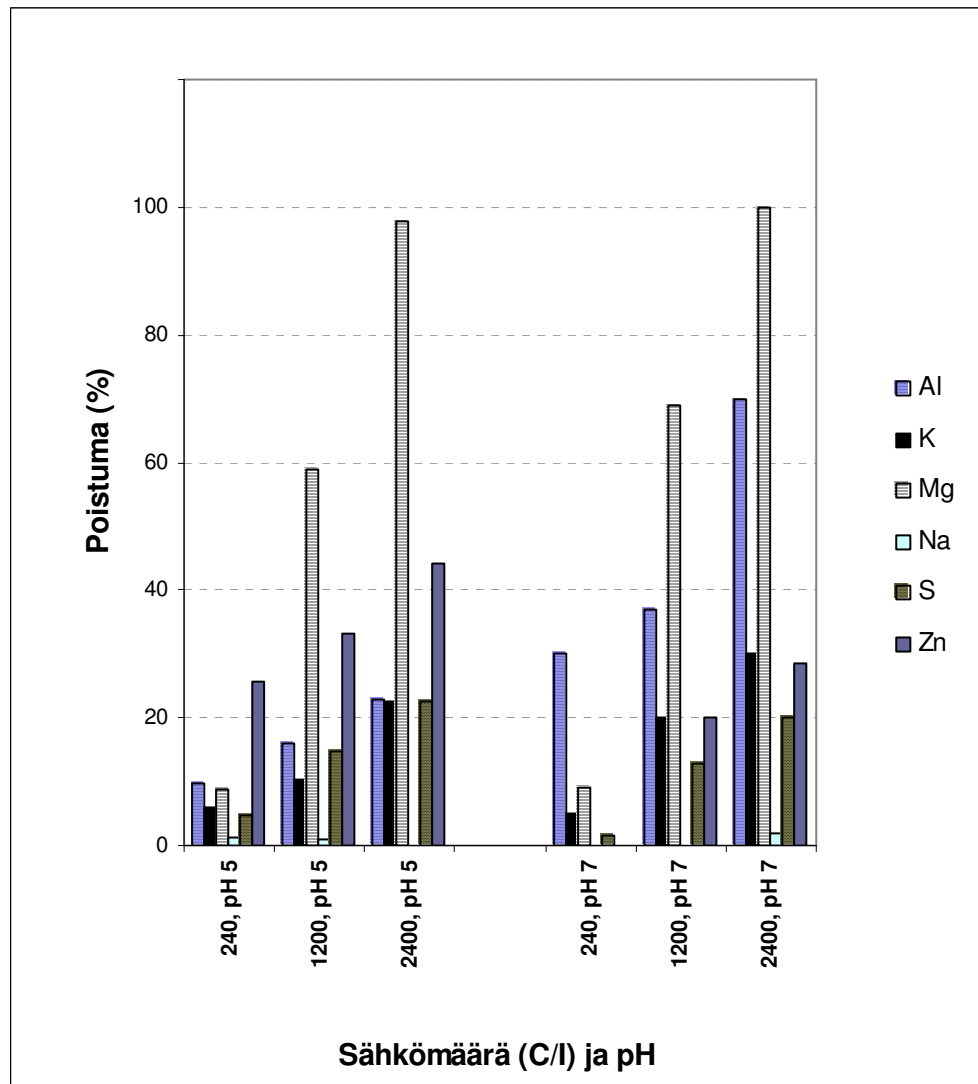
LIITE 1. pH:N VAIKUTUS RAUTAHYDROKSIDIEN MUODOSTUMISESSA	86
LIITE 2. ALKUAINENOISTUMAT SÄHKÖKOAGULAATIOSSA	87
LIITE 3. ELEKTRODIPERÄINEN RAUTA KOELIUOKSISSA SÄHKÖKOAGULAATION JÄLKEEN.	88
LIITE 4. KOELIUOSTEN RAUTAPITOISUUDET JA pH-ARVOT.....	90
LIITE 5. PUUHARTSIN SISÄLTÄMIEN HARTSIHAPPOJEN PITOISUUDET KOELIUOKSISSA ENNEN JA JÄLKEEN SÄHKÖKOAGULAATION.....	91
LIITE 6. TYÖN KÄSITTELYMUUTTUUJAT JA KOELIUOSTEN HARTSIHAPPO- JA KUPARIPOISTUMAT SÄHKÖKOAGULAATIOSSA.	92

LIITE 1. pH:n vaikutus rautahydroksidien muodostumisessa



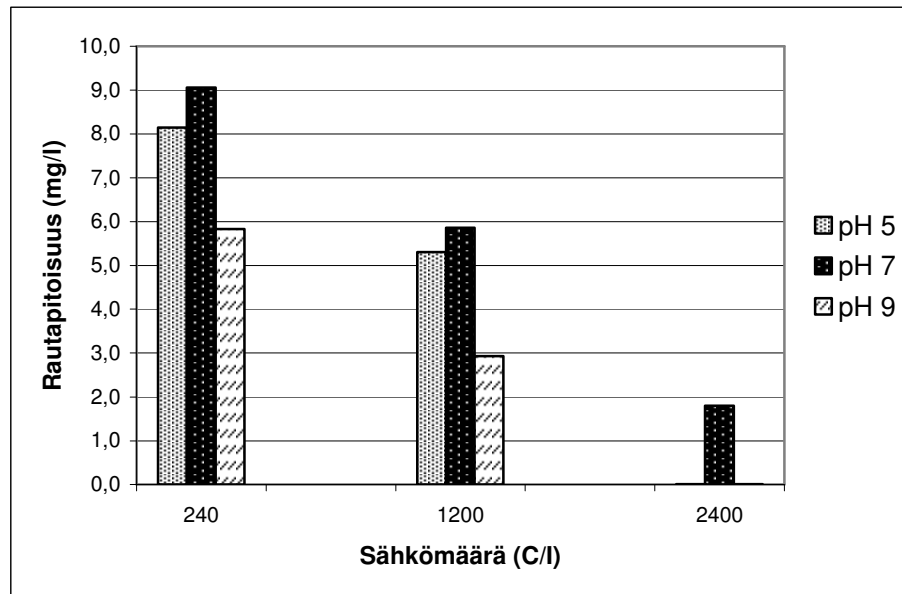
Kuva 20. Raudan (Fe(II) yläkuvassa ja Fe(III) alakuvassa) hydrolyysissä muodostuvien hydroksidien pH-riippuvuus ja osuudet eri pH:ssa (İrdemez ym. 2006).

LIITE 2. Alkuainepoistumat sähkökoagulaatiossa

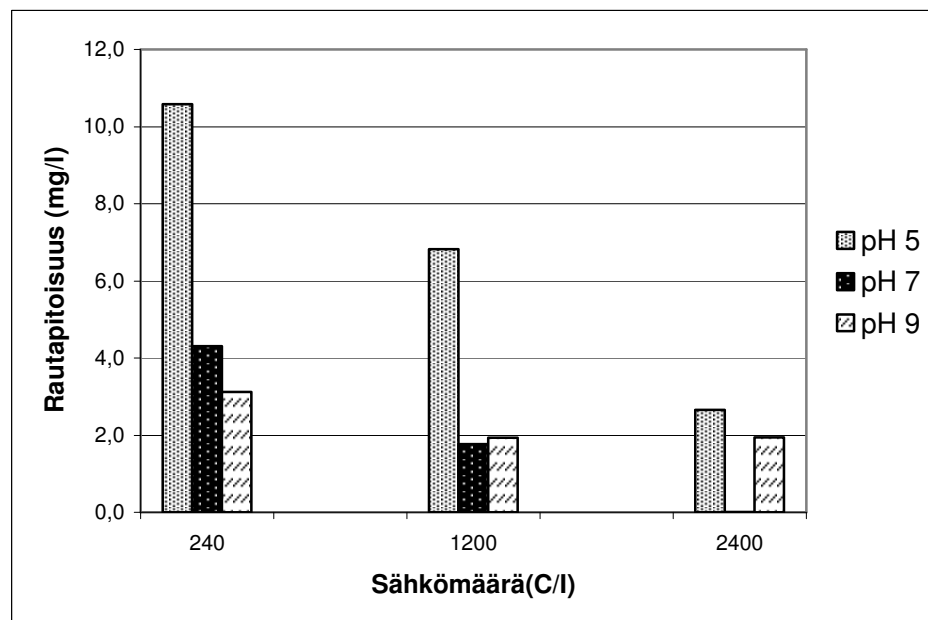


Kuva 23. Alkuaineanalyseissa määritettyjen alumiinin, kaliumin, magnesiumin, natriumin, rikin ja sinkin pitoisuuksien mukaan lasketut poistuma-prosentit on esitetty kuvassa kahdesta koesarjasta. Koesarjoissa laskennallinen hartsihappopitoisuus oli ennen sähkökäsittelyä 75 mg/l ja kuparipitoisuus 0,75 mg/l ja pH oli vasemmanpuoleisissa käsittelyissä 5 ja oikeanpuoleisissa 7. Käsittelymuuttujina oli pH ja sähkömäärä. Koeliuosten alkuainepitoisuudet olivat ennen käsittelyä seuraavat; alumiini keskimäärin 0,04 mg/l, kalium 0,6 mg/l, magnesium 0,05 mg/l, natrium 68 mg/l, rikki 46 mg/l ja sinkki 0,05 mg/l.

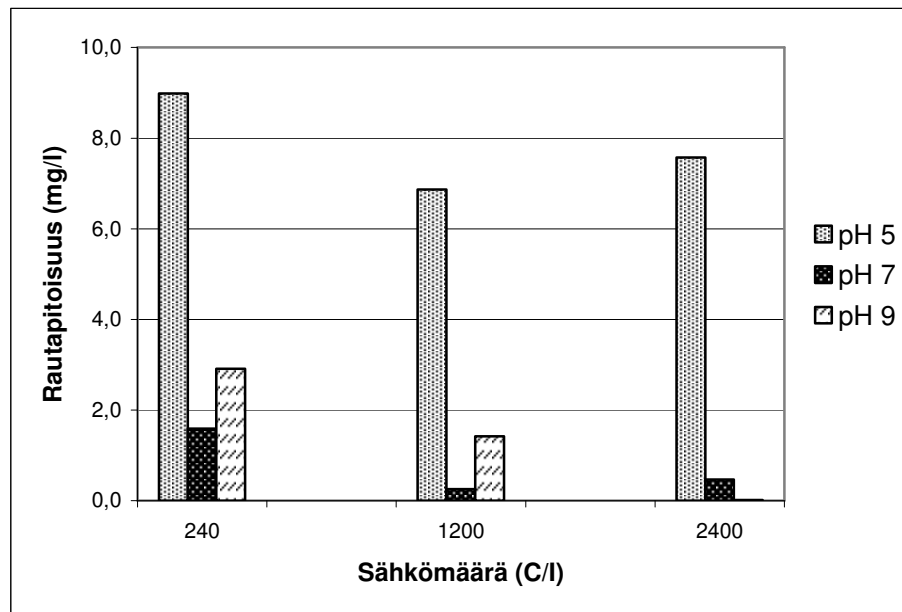
LIITE 3. Elektrodiperäinen rauta koeliuksissa sähkökoagulaation jälkeen.



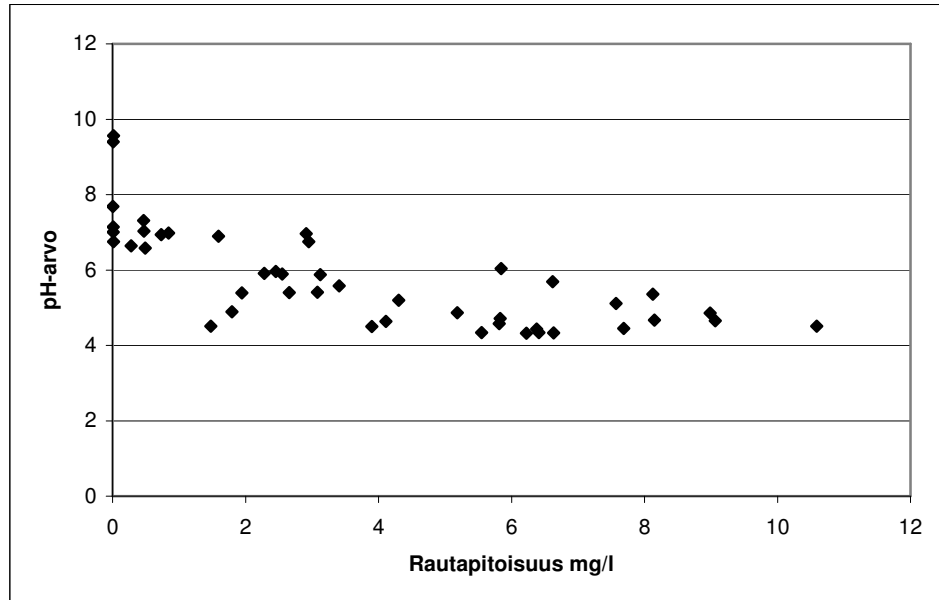
Kuva 21a. Rautaelektrodeilta liuenneen raudan pitoisuudet (mg/l) on määritetty koeliuksista sähkökoagulaation ja suodatuksen jälkeen. Kuvassa koesarja, jossa hartsihappojen lähtöpitoisuus oli 25 mg/l ja kuparin 0, 25 mg/l. Käsittelymuuttujina ovat sähkömäärä ja pH.



Kuva 21b. Rautaelektrodeilta liuenneen raudan pitoisuudet (mg/l) on määritetty koeliuksista sähkökoagulaation ja suodatuksen jälkeen. Kuvassa koesarja, jossa hartsihappojen lähtöpitoisuus oli 75 mg/l ja kuparin 0, 75 mg/l. Käsittelymuuttujina ovat sähkömäärä ja pH.



Kuva 21c. Rautaelektrodeilta liuenneen raudan pitoisuudet (mg/l) on määritetty koeliuoksista sähkökoagulaation ja suodatuksen jälkeen. Kuvassa koesarja, jossa hartsihappojen lähtöpitoisuus oli 125 mg/l ja kuparin 1,25 mg/l. Käsittelymuuttujina ovat sähkömäärä ja pH.

LIITE 4. Koeliuosten rautapitoisuudet ja pH-arvot.

Kuva 22. Yhteenveto koeliuosten rautapitoisuuksista ja pH-arvoista sähkökäsittelyjen jälkeen. Kuvassa ei ole eriteltyä koeliuoksia käsittelyparametrien mukaan vaan esitetty rautapitoisuuden vaikutukset pH-arvoon yleisesti. Yksi havaintopiste vastaa yhtä koeliuosta.

LIITE 5. Puuhartsin sisältämien hartsihappojen pitoisuudet koeliuksissa ennen ja jälkeen sähkökoagulaation.

Taulukko 7. Yksittäisten hartsihappojen pitoisuudet (mg/l) koeliuksissa, joissa laskennalliset kokonaislähtöpitoisuudet olivat 25, 75 ja 125 mg/l. Koeliukset, joiden sähkömäärä on 0, ovat suodatettuja kontrollikoeliuksia ja sähkömäärän ollessa 1200 C/I, koeliuos on käsitelty 5 minuutin elektrolyysiajalla. Pitoisuudet on laskettu kolmen määrittelyn keskiarvoina (n = 3). Hartsihappojen lyhenteet: Pim = pimaarihappo, San = sandakopimaarihappo, IPA = isopimaarihappo, Pal = palustrinihappo, Levo = levopimaarihappo, DHAA = dehydroabietiinihappo, Abi = abietiinihappo ja Neo = neoabietiinihappo. Viimeisessä sarakkeessa on hartsihappojen kokonaismäärä (mg/l).

Lähtö- pitoisuus mg/l	Sähkömäärä C/l	pH alussa	Pim mg/l	San mg/l	IPA mg/l	Pal mg/l	Levo mg/l	DHAA mg/l	Abi mg/l	Neo mg/l	Yhteensä mg/l
25	0	5	0,9	0,1	0,4	1,7	0,1	2,8	1,8	0,5	8,5
25	1200	5	0,2	0,0	0,1	0,6	0,0	1,6	0,5	0,1	3,0
25	0	7	1,0	0,0	0,4	1,7	0,2	2,9	2,1	0,7	9,1
25	1200	7	0,1	0,0	0,0	0,3	0,2	1,4	0,3	0,1	2,5
25	0	9	1,0	0,0	0,4	1,7	0,1	2,8	2,1	0,7	8,9
25	1200	9	0,2	0,0	0,1	0,7	0,0	1,9	0,6	0,2	3,7
75	0	5	2,9	0,5	1,3	5,1	0,7	6,8	5,6	2,5	25,4
75	1200	5	0,2	0,0	0,1	1,2	0,1	3,7	0,8	0,2	6,3
75	0	7	3,1	0,6	1,5	5,4	0,8	7,5	6,0	3,1	28,0
75	1200	7	0,6	0,1	0,2	2,0	0,1	4,8	1,5	0,7	10,0
75	0	9	4,5	0,9	2,0	8,2	0,9	11,4	8,9	4,0	40,7
75	1200	9	0,8	0,1	0,3	2,7	0,2	6,2	1,9	0,8	13,0
125	0	5	6,4	1,2	2,9	11,8	1,3	15,3	13,0	5,4	57,2
125	1200	5	0,7	0,1	0,2	2,8	0,2	8,4	1,9	0,4	14,7
125	0	7	6,0	0,0	2,7	11,1	1,2	14,8	12,0	4,7	52,5
125	1200	7	0,9	0,0	0,3	3,5	0,2	10,1	2,4	0,8	18,3
125	0	9	21,4	4,0	9,4	40,4	3,8	54,6	42,9	15,5	191,9
125	1200	9	3,5	0,6	1,3	11,9	0,8	26,5	8,9	2,6	56,1

LIITE 6. Työn käsittelymuuttujat ja koeliuosten hartsihappo- ja kuparipoistumat sähkökoagulaatiossa.

Taulukko 8. Taulukkoon on listattu työn käsittelymuuttujat. Ensimmäisissä sarakkeissa ovat laskennalliset hartsihappopitoisuudet (RA) ja kuparipitoisuudet (Cu) ennen käsittelyä. Virta oli käsittelyissä vakio (2 A), joten taulukoituja sähkömääriä vastaavat käsittelyajat 60, 300 ja 600 sekuntia. Hartsihappojen ja kuparin poistumat on ilmaistu poistumaprosentteina (%). Poistumat on laskettu sähkömäärällä 1200 C/I kolmen käsittelyn keskiarvona ja muilla sähkömäärillä yhden käsittelyn tuloksena.

Pitoisuus (RA) mg/l	Pitoisuus (Cu) mg/l	pH	Sähkömäärä C/I	RA poistuma- %	Cu poistuma- %
25	0,25	5	240	78,2	75,1
25	0,25	5	1200	64,4	89,5
25	0,25	5	2400	21,6	98,5
25	0,25	7	240	80,6	64,4
25	0,25	7	1200	72,6	85,9
25	0,25	7	2400	30,2	80,2
25	0,25	9	240	53,6	70,1
25	0,25	9	1200	58,7	87,8
25	0,25	9	2400	0,0	98,5
75	0,75	5	240	81,7	92,0
75	0,75	5	1200	75,2	96,1
75	0,75	5	2400	59,2	97,0
75	0,75	7	240	80,8	92,1
75	0,75	7	1200	64,3	98,8
75	0,75	7	2400	62,4	99,4
75	0,75	9	240	84,4	88,8
75	0,75	9	1200	68,0	96,9
75	0,75	9	2400	90,3	96,4
125	1,25	5	240	92,8	95,9
125	1,25	5	1200	74,2	99,6
125	1,25	5	2400	83,8	99,3
125	1,25	7	240	83,4	98,1
125	1,25	7	1200	65,5	99,7
125	1,25	7	2400	67,8	99,5
125	1,25	9	240	76,2	98,1
125	1,25	9	1200	54,1	99,6
125	1,25	9	2400	61,4	99,9