

**YHDYSKUNTAJÄTEVEDENPUHDISTAMON REJEKTIVESIEN
ERILLISKÄSITTELY**

Biologinen typenpoisto panostoisessa reaktorissa ja ftalaattien käyttäytyminen
prosessissa

Jyväskylän yliopisto
Bio- ja ympäristötieteiden laitos
Ympäristötieteen pro gradu –tutkielma
Heinäkuu 2006

JYVÄSKYLÄN YLIOPISTO
Matemaattis-luonnontieteellinen tiedekunta
Bio- ja ympäristötieteiden laitos
Ympäristötiede

RUISSALO; MARIA KANERVA: Yhdyskuntajätevedenpuhdistamon
rejktivesien erilliskäsittely
Pro gradu –tutkielma: 96 s.
Työn ohjaajat: FT Sanna Marttinen ja
Prof. Jukka Rintala
Tarkastajat: Prof. Jukka Rintala ja
FT Jari Jokela

Heinäkuu 2006

Hakusanat: rejktivesi, biologinen typenpoisto, panostoiminen reaktori (SBR), ftalaatit, DEHP

TIIVISTELMÄ

Yhdyskuntajätevedenpuhdistamon lietteenkäsittelyssä syntyy rejktivettä, kun liete vedetöidään tai kuivataan. Yleensä rejktivesi kierrätetään puhdistamon alkupäähän, jolloin se muodostaa puhdistamolla sisäisen kierron. Lietteen anaerobisen käsittelyn jälkeisen rejktiveden ominaisuuksia ovat korkea ammoniumtyypipitoisuus ja suhteellisen alhainen biohajoavan orgaanisen aineksen määrä. Typeä poistavalla rejktiveden erilliskäsittelyllä voidaan pienentää puhdistamon pääprosessiin tulevaa kuormaa ja puhdistamolta lähtevän veden tyypipitoisuutta. Yksi vaihtoehto rejktivesien biologiseen typenpoistoon on panostoiminen reaktori (SBR). Ftalaatit ovat pääasiassa muovin pehmentimenä käytettäviä yleisesti esiintyviä orgaanisia aineita. Niistä jätevesissä suurimpina pitoisuuksina esiintyy di-2-etyyliheksyyliftalaatti (DEHP). Se on hydrofobinen yhdiste, joka sitoutuu lietteeseen ja kulkeutuu jätevedenpuhdistamolla lietteen käsittelyyn ja sieltä rejktivesien mukana puhdistamon sisäiseen kiertoon.

Tässä tutkimustyössä tutkittiin Jyväskylän Nenäinniemen jätevedenpuhdistamon rejktivesien typenpoistoa panostoimisessa reaktorissa (sykli 6 h, viipymä 2 d, SRT 6 d, NH₄-N -kuorma 74–112 mgN/l) kahdella erilaisella syklin käsittelyvaiheella (reaktori 1: anoksinen vaihe 120 min ja aerobinen vaihe 120 min, reaktori 3: 4 * anoksinen vaihe 30 min ja aerobinen vaihe 30 min). Molemmista reaktoreista saavutettiin 99 %:n ammoniumtyypivähenemä ja 85–94 %:n kokonaistyyppivähenemä. Lähtevän veden nitraattipitoisuus reaktorissa 1 vaihteli välillä 9–60 mgN/l ja reaktorissa 3 välillä 11–68 mgN/l. TCOD:n vähenemä oli noin 90 % ja SCOD:n parhaimmillaan 85–88 %. Vesifaasista DEHP:sta poistui keskimäärin 95 %. DEHP:sta lietteeseen sitoutui keskimäärin 59 % ja 39 % biohajosi. Reaktoreiden kesken ei havaittu merkittäviä eroja. Reaktoreissa saavutettiin lähes täydellinen nitrifikaatio, mutta SCOD:n vähentyminen käsiteltävässä vedessä heikensi denitrifikaatiota.

UNIVERSITY OF JYVÄSKYLÄ
Faculty of Mathematics and Natural Sciences
Department of Biological and Environmental Science
Environmental Science

RUISSALO, MARIA KANERVA: Reject water treatment at sewage
treatment plant
Master of Science Thesis: 96 p.
Instructors: PhD Sanna Marttinen and
Prof. Jukka Rintala
Examiners: Prof. Jukka Rintala and
PhD Jari Jokela
July 2006

Keywords: reject water, biological nitrogen removal, sequencing batch reactor (SBR), phthalates, DEHP

ABSTRACT

Reject water is produced, when sludge is dewatered in the sludge treatment in municipal sewage treatment plants (STPs). Reject water is often recycled to the headworks of the STP, thus forming an internal process stream. Characteristics of reject water after anaerobic digestion are high ammonia-nitrogen concentration and relatively low amount of biodegradable organic matter. Nitrogen removing separated reject water treatment can reduced the nitrogen load on the main process and nitrogen concentrations in STP effluents. One option for biological nitrogen removal from reject waters is the sequencing batch reactor (SBR).

Phthalates are mainly used as a plasticizers and are common organic pollutants in sewages. Among the phthalates, bis(2-ethylhexyl) phthalate (DEHP) is detected in the highest concentrations. It is a hydrophobic compound, which is sorbed to sludge and therefore drifted into the sludge treatment and from there along the reject waters to the internal process stream of a STP.

This study is about the nitrogen removal from reject waters of Jyväskylä STP by SBR (6-h cycle, HRT 2 d, SRT 6 d, NH₄-N loadingrate 74–112 mgN/l) with two different aerobic/anoxic periods (reactor 1: anoxic react 120 min and aerobic react 120 min, reactor 3: 4 * anoxic react 30 min and aerobic react 30 min). A 99 % ammonia-nitrogen and 85-95 % total nitrogen removal was achieved in both reactors. The effluent nitrate-nitrogen concentration in reactor 1 varied between 9-60 mgN/l and in reactor 3 between 11-68 mgN/l. TCOD removal was around 90% and SCOD at maximum 85-88 %. The DEHP removal efficiency from the water phase was on average 95 %. From the DEHP 59 % was sorbed to sludges and 39 % was totally removed. Any notable differences between the reactors were not detected. The conditions required for the nitrification were achieved, but denitrification declined with decreasing SCOD in the influent.

Lyhenteet

BBP	butyylibentsyyliftalaatti, butyl benzyl phthalate
CH ₃ OH	metanoli, methanol
COD	kemiallinen hapenkulutus, chemical oxygen demand
DBP	di-n-butyyliftalaatti, dibutyl phthalate
DEHP	bis-(2-etyyliheksyyli)ftalaatti, di-2-etyyliheksyyliftalaatti, bis(2-ethylhexyl) phthalate
DEP	dietyyliftalaatti, diethyl phthalate
DMP	dimetyyliftalaatti, dimethyl phthalate
DOP	di-n-oktyyliftalaatti, di-n-octyl phthalate
GC/MS	kaasukromatografi-massaspektrometri, gas chromatography-mass spectrometry
HRT	hydraulinen viipymä, hydraulic retention time
LC ₅₀	keskimääräinen tappava pitoisuus, median lethal concentration
MEHP	mono-2-etyyliheksyyliftalaatti, mono(2-ethylhexyl) phthalate
MLSS	lietteen kiintoaine, mixed liquor suspended solids
N ₂ O	dityppioksidi, typpioksiduuli, ilokaasu, nitrous oxide
NaOH	natriumhydroksidi, sodium hydroxide
N ₂ H ₄	hydratsiini, hydrazine
NH ₂ OH	hydroksyyliamiini, hydroxylamine
NH ₃	ammoniakki, ammonia
NH ₄ ⁺	ammoniumioni, ammonium ion
NH ₄ -N	ammoniumtyppi, ammonia nitrogen
NO	typpimonoksidi, nitric oxide
NO ₂	typpidioksidi, nitrogen dioxide
NO ₂ ⁻	nitriitti-ioni, nitrite ion
NO ₃ ⁻	nitraatti-ioni, nitrate ion
NO ₂ -N	nitriittityppi, nitrite nitrogen
NO ₃ -N	nitraattityppi, nitrate nitrogen

ORP	redox-potentiaali, oxidation-reduction potential
SBBR	jaksoittain toimiva biofilmipanosreaktori, sequencing batch biofilm reactor
SBR	jaksoittain toimiva panosreaktori, sequencing batch reactor
SCOD	liukoinen kemiallinen hapenkulutus, soluble chemical oxygen demand
SND	samanaikainen nitrifikaatio ja denitrifikaatio, simultaneous nitrification and denitrification
SS	kiintoaine, suspended solids
SRT	lieteikä, solids retention time
SVI	lieteindeksi, sludge volume index
TCOD	kemiallinen kokonaishapenkulutus, total chemical oxygen demand
TKN	Kjeldahl-tyyppi, total Kjeldahl nitrogen, orgN + NH ₄ -N
TN	kokonaistyyppi, total nitrogen
TS	kuiva-aine, total solids

SISÄLLYSLUETTELO

TIIVISTELMÄ	2
ABSTRACT	3
Lyhenteet	4
SISÄLLYSLUETTELO	6
1. JOHDANTO	8
2. BIOLOGINEN TYPENPOISTO PANOSTOIMISESSA REAKTORISSA	10
2.1 Jätevesien typenpoisto	10
2.1.1 Nitrifikaatio	12
2.1.2 Denitrifikaatio	14
2.1.3 Typenpoistoprosesseja	17
2.2 Panostoiminen reaktori (SBR)	21
2.3 Biologinen typenpoisto panostoisessa reaktorissa	25
3. REJEKTIVESIEN ERILLISKÄSITTELY	30
3.1 Erilliskäsittely	31
3.2 Käsittelymenetelmät	32
3.2.1 Fysikaalis-kemialliset käsittelymenetelmät	32
3.2.2 Biologiset käsittelymenetelmät	35
3.3 Täydenmittakaavan laitokset	40
4. FTALAAITIT	43
4.1 Ftalaattien ominaisuuksia	43
4.2 Ftalaatit yhdyskuntajätevesissä	45
4.3 Ftalaatit jätevedenpuhdistamolla	46
5. AINEISTO JA MENETELMÄT	50
5.1 Käsiteltävä vesi	50
5.2 Lieteympä	51
5.3 Koejärjestelyt	51
5.4. Analyysimenetelmät	53
5.4.1 Näytteenotto ja näytteiden esikäsittely	53
5.4.2 Fysikaaliset ja kemialliset analyysit	54

5.4.3 Ftalaattianalyysi	55
6. TULOKSET	59
6.1 Rejektivesi	59
6.2 Panostoimiset reaktorit	62
6.2.1 Reaktoreiden olosuhteet	62
6.2.2 Typpi ja COD	65
6.2.3 Ftalaatit	70
7. TULOSTEN TARKASTELO	73
8. JOHTOPÄÄTÖKSET	81
KIITOKSET	83
KIRJALLISUUSLUETTELO	84

1. JOHDANTO

Yhdyskuntajätevedenpuhdistamoja suunniteltaessa yksi tärkeimmistä keskittymisen kohteista on nykyään jäteveden ravinteiden poisto. Koska fosfori on minimiravinne useissa suomalaisissa järvissä, kaikilta yhdyskuntajätevedenpuhdistamoilta vaaditaan jo fosforin poistoa. Typpi on fosforin ohella tärkein ravinne, joka kuormittaa purkuvesistöjä. Luonnonvesiin joutuessaan typen yhdisteet kuluttavat happea vesistöissä ja ne voivat olla myrkyllisiä monille vesiorganismeille.

Valtioneuvoston periaatepäätöksessä vesiensuojelun tavoitteista vuoteen 2005 (Ympäristöministeriö 1998) asetettu tavoite 50 prosentin keskimääräinen typenpoisto on saavutettu. Valmisteilla olevassa ympäristöministeriön vuoteen 2015 ulottuvissa vesiensuojelun suuntaviivoissa todetaan kuitenkin, että yhdyskuntien jäteveden typenpoistossa on edelleen kehittämistä. Perinteisiä aktiivilietelaitoksia tuleekin modernisoida niin, että niissä voidaan toteuttaa biologinen typen poisto.

Rejektivesien erilliskäsittely on yksi vaihtoehto puhdistamoprosessin uudistamiseksi. Rejektivedet ovat lietteen käsittelyssä lietteestä erotettuja vesiä, jotka yleensä palautetaan puhdistamon prosessien alkuun. Anaerobisesti käsitellyn lietteen rejektiveden ammoniumtyypipitoisuus on suuri. Palutettaessa vedet uudelleen puhdistusprosessiin syntyy typen sisäinen kierto, joka voi muodostaa jopa neljänneksen kaikesta prosessin alkuun tulevasta ammoniumtypestä (Janus & van der Roest 1997). Jätevedenpuhdistamon typenpoistoa voidaan tehostaa käsittelemällä rejektivedet erillisenä jakeena.

Euroopan unionin vesipolitiikan puitedirektiivin (2000) tavoitteena on ehkäistä pinta- ja pohjavesien tilan heikkeneminen koko Euroopan unionin alueella. Direktiivin mukaan vesistöjä pilaavien aineiden eli prioriteettiaineiden aiheuttamaa pilaantumista on vähennettävä. Yksi vesipuitedirektiivin mukaisista

prioriteettiaineista on bis-(2-etyyliheksyyli)ftalaatti (DEHP), joka on jätevesissä yleisimmin esiintyvä ftalaatti.

Yhdyskuntajätevedenpuhdistamolla on hyvät mahdollisuudet poistaa vedestä ftalaatit ja vähentää niiden aiheuttamaa ympäristökuormitusta. DEHP poistuu jätevedenpuhdistamolla vesifaasista osaksi biohajoamalla ja osaksi sitoutumalla lietteeseen. Suurin osa jäteveden DEHP:sta on sitoutuneena kiintoaineeseen ja kulkeutuu puhdistamolla lietteenkäsittelyyn (Marttinen ym. 2003a). Lietteen käsittelyyn tulevasta DEHP:sta osa kiertää rejektivesien mukana takaisin prosessin alkuun, joten rejektivesien erilliskäsittely vaikuttaa ftalaattien kiertoon jätevedenpuhdistamolla.

Tämän tutkielman tavoitteena oli tutkia yhdyskuntajätevedenpuhdistamon rejektiveden erilliskäsittelyä kokonaistyyppä poistavalla menetelmällä. Samalla kokeessa tutkittiin rejektivesissä olevien ftalaattien käyttäytymistä. Käytettävän puhdistusmenetelmän tuli olla biologinen, koska orgaaniset haitta-aineet (ftalaatit) hajoavat jätevedenpuhdistamolla biologisessa prosessissa. Koska lietteen mädätyksestä tulevassa rejektivedessä on typpipitoisuuteen verrattuna vähän helposti biohajoavaa orgaanista ainetta, käsiteltiin sen mukana tiivistämön rejektivesiä denitrifikaation hiilenlähteenä. Reaktorityypiksi valittiin jaksoittain toimiva panosreaktori (SBR).

2. BIOLOGINEN TYPENPOISTO PANOSTOIMISESSA REAKTORISSA

2.1 Jätevesien typenpoisto

Typpi esiintyy yhdyskuntien jätevedessä lähinnä ammoniumtyyppinä ja orgaanisena tyyppinä. Käsittelemättömässä jätevedessä on yleensä vähän tai ei ollenkaan nitriittiä ja nitraattia. Käsittelemättömän jäteveden laskeminen purkuvesistöön kuluttaa happea, kun vesistössä tapahtuu luonnostaan ammoniumtyypen hapettumista. Tärkein syy typpiyhdisteiden poistoon yhdyskuntien jätevesistä on kuitenkin niiden purkuvesistöjä rehevöittävä vaikutus. Sekä ammonium- että nitraattityppi ovat ravinteita, jotka johtavat vesistöjen rehevöitymiseen ja siten lisääntyneeseen hapenkulutukseen.

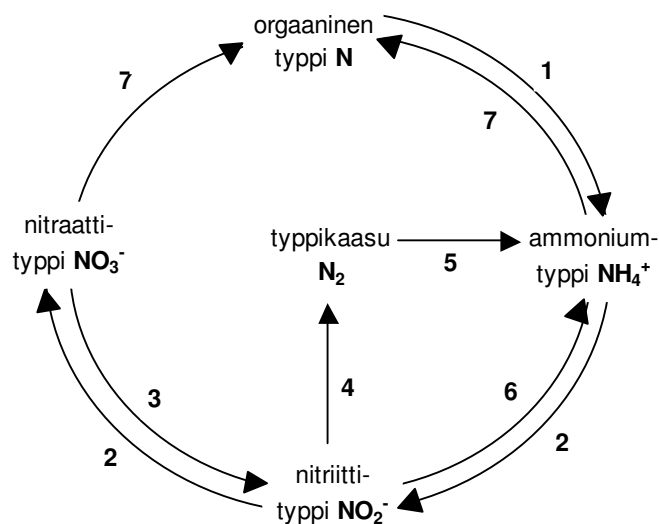
Jäteveden typpiyhdisteillä on lisäksi haitallisia vaikutuksia, joiden takia niiden puhdistaminen yhdyskuntajätevesistä on tarpeen. Puhdistamattoman jäteveden ammoniumtyypen ionisoimaton muoto, ammoniakki (NH_3), on toksista vesieliöille jo melko pieninä pitoisuuksina. Esimerkiksi makean veden kaloille ammoniakkin 48 ja 96 tunnin altistuksen raportoidut LC_{50} -arvot ovat 0,56–2,48 mgNH_3/l (IPCS 1986). Nitriitin ja nitraatin joutuminen jäteveden kautta juomaveteen tulisi estää, sillä ne saattavat aiheuttaa methemoglobinemiaa varsinkin pienille lapsille. Methemoglobinemiassa nitraatti ja nitriitti pelkistyvät elimistössä, mikä hapettaa hemoglobiinin methemoglobiiniksi, jolloin hemoglobiini ei pysty enää sitomaan happea ja kudosten hapensaanti heikkenee. Erittäin korkeissa nitraatin ja nitriitin pitoisuuksissa seurauksena saattaa olla kuolema (Suomalainen lääkärikeskus 1996). Lisäksi on todettu, että nitraatit ja nitriitit voivat reagoida aminohappojen kanssa mahalaukussa ja muodostaa nitrosoamiineja, joiden on havaittu olevan karsinogeenisia (Wahlström 1990).

Jäteveden typen poistamisessa voidaan käyttää fysikaalisia ja biologisia menetelmiä. Fysikaalisilla menetelmillä, esimerkiksi laskeuttamalla, saadaan jätevedestä pois kiintoaineen sisältämää orgaanista typpeä. Kaikki typen liukoiset

muodot jäävät kuitenkin näin käsiteltyyn veteen. Liukoisten typpiyhdisteiden puhdistukseen soveltuu biologinen typenpoisto.

Fysikaalisia ja kemiallisia menetelmiä typen poistoon ovat ammoniakkin strippaus, klooraus, ioninvaihto, suodatus, dialyysi ja käänteisosmoosi (Bitton 1994).

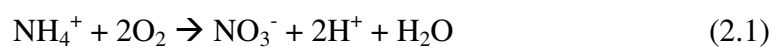
Tyypillinen jäteveden biologinen typenpoisto koostuu kahdesta eri vaiheesta; nitrifikaatiosta ja denitrifikaatiosta. Nitrifikaatiossa ammoniumtyppi hapetetaan nitraattitypeksi, joka pelkistyy denitrifikaatiossa typpikaasuksi. Lisäksi biologisessa käsittelyssä mikro-organismit assimiloivat ravinnoksi käyttämästään ammoniumtypestä orgaanista typpeä solumassansa. Niiden kuollessa osa assimiloituneesta typeistä vapautuu takaisin typen kiertoon (Metcalf & Eddy 1991). Kuvassa 1 on esitetty biologiseen typenpoistoon liittyvät typpiyhdisteiden vuorovaikutukset typen kierrossa. Biologisessa typenpoistossa vapautuu ilmakehään myös pieniä määriä typpioksidia (NO) ja typpidioksidia (NO₂) (Stüven & Bock 2001).



Kuva 1. Typenkierto jäteveden puhdistuksessa: 1 ammonifikaatio, 2 nitrifikaatio, 3 pelkistyminen, 4 denitrifikaatio, 5 fiksaatio, 6 assimilatiivinen pelkistyminen ja 7 assimilaatio.

2.1.1 Nitrifikaatio

Nitrifikaatio on kaksivaiheinen biologinen prosessi, joka tapahtuu aerobisissa olosuhteissa. Nitrifikaation toteuttavat pääasiassa kaksi autotrofista eli hiilen lähteenään epäorgaanista hiilidioksidia käyttävää bakteeriryhmää. Aluksi *Nitrosomonas* -suvun bakteerit hapettavat ammoniumtyyppisen nitriitiksi (NO_2^-) ja *Nitrobacter* -suvun bakteerit nitriitin edelleen nitraatiksi (NO_3^-). Yksinkertaistettuna reaktioyhtälö on:



Prosessissa syntyy energiaa, mutta niin vähän, että nitrifioiville bakteereille on tyypillistä hidas kasvu. Normaaliolosuhteissa nitriitin hapettuminen on nopeampaa kuin ammoniumin hapettuminen. Siksi nitriittiä ei kerry nitrifioiviin prosesseihin (Wanner 1997). Heterotrofisten, orgaanista hiiltä käyttävien, bakteerien toteuttama nitrifikaatio on myös mahdollinen. Heterotrofisella nitrifikaatiolla ei kuitenkaan ole merkittävää vaikutusta, koska se on paljon autotrofista nitrifikaatiota hitaampi prosessi (Bitton 1994).

Nitrifikaatioon vaikuttavat prosessiolosuhteet kuten liuenneen hapen pitoisuus, lämpötila ja pH. Nitrifikaatioreaktiossa yhtä hapettunutta ammoniumtyyppigrammaa kohti kuluu noin 4,3 grammaa happea (Metcalf & Eddy 1991). Suurikaan happipitoisuus ei inhiboi nitrifikaatiota, mutta liuenneen hapen pitoisuuden tulee olla suurempi kuin 2 mg/l, jotta nitrifikaatio olisi tehokasta. Alhaisilla happipitoisuuksilla (>0,5 mg/l) nitrifikaatio ei ole täydellistä ja tällöin muodostuu typpioksiduulia (N_2O) (Zheng ym. 1994).

Lämpötila vaikuttaa nitrifioivien bakteerien kasvunopeuteen ja siten nitrifikaationopeuteen merkittävästi. Nitrifioijien kasvunopeus on suurin 30–35°C:ssa. Lämpötilan noustessa yli 35 °C nitrifikaationopeus laskee nopeasti eikä termofiilisissa olosuhteissa (50–60°C) enää tapahdu nitrifikaatiota (Henze ym. 1997). Nitrifikaation toteuttaville mikrobiryhmille on määritetty ryhmäkohtaiset

optimilämpötilat, jotka ovat *Nitrosomonas*-bakteereille 35 °C ja *Nitrobacter*-bakteereille 38 °C (Grunditz & Dalhammar 2001). Lämpötilan laskiessa nitrifikaationopeus laskee. Useissa kaatopaikkavesien käsittelykokeissa nitrifikaatiota on havaittu tapahtuvan myös alhaisissa lämpötiloissa. Sekä Hoilijoki ym. (2000) että Jokela ym. (2002) ovat todenneet nitrifikaatiota tapahtuvan 5-10 °C.

Nitrifioivat bakteerit ovat herkkiä pH:n vaihteluille. Nitrifikaatio toimii pH:ssa 6-9 ja pH-optimi on välillä 7.5-8.6 (Metcalf & Eddy 1991). Aktiivilietteestä eristettyjen *Nitrosomonas*- ja *Nitrobacter*-bakteerien puhtasviljelmäkokeissa pH-optimiksi on todettu 8.1 ja 7.9 (Grunditz & Dalhammar 2001). Kun pH nousee yli 9.8:n tai laskee alle 7.0:n, on nitrifikaationopeus korkeintaan puolet optimista (Surampalli ym. 1997).

Nitrifikaatiossa pH laskee, koska ammoniumtypen hapettuessa kuluu veden sisältämää alkaliniteettia. Prosessissa kuluu alkaliniteettia 0,14 mol/mgNH₄, joka vastaa 7,14 mg kalsiumkarbonaattia (CaCO₃) (Bitton 1994).

Nitrifioivien bakteerien kasvunopeus on alhaisempi kuin heterotrofisten bakteereiden, joten nitrifikaatioon tarvitaan pitkä lieteikä. Nitrifikaation lieteiän tulee olla yli 4 d (Bitton 1994). Orgaanisen aineksen alhainen määrä suhteessa typen määrään on nitrifioiville bakteereille edullinen, sillä niiden määrä kasvaa BOD/TKN -suhteen alentuessa.

Nitrifioivien bakteerien hitaan kasvunopeuden takia nitrifikaatioprosessi on herkkä ympäristötekijöiden muutoksien lisäksi monille inhiboiville aineille. Pienikin inhibitio voi lopettaa nitrifikaation kokonaan. Toksisimmat yhdisteet nitrifioiville bakteereille ovat syanidi, tiourea, fenoli, aniliinit ja raskasmetallit (hopea, elohopea, nikkeli, kromi, kupari ja sinkki) (Bitton 1994).

Nitrifikaation substraatin ammoniumtypen ionisoimattomat muodot ammoniakki (NH₃) ja typpihapoke (HNO₂) inhiboivat nitrifikaatiota (Anthonisen ym. 1976).

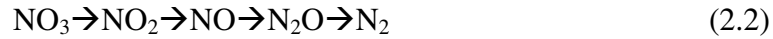
Ionisoimattomien muotojen esiintyminen riippuu pH:sta. pH:n ollessa neutraali lähes kaikki ammoniumtyppi on ammonium-ioneina, mutta pH:n noustessa yli 8.5 vapaan ammoniakkin osuus kasvaa merkittäväksi (Henze ym. 1997). Suurina pitoisuuksina myös ammoniumtyppi inhiboi nitrifikaatiota, kun pH nousee ja vapaan ammoniakkin osuus kasvaa. Ammoniumtyppikuormitus yli 1,0 kgN/m³d vähentää nitrifikaatiota merkittävästi (Im ym. 2001). Ammoniikki inhiboi *Nitrobacter*-bakteereita suuremmilla konsentraatioilla kuin 0,1 mgN/l (Ghyoot ym. 1999).

Nitrifikaatioprosessi voidaan toteuttaa jätevedenpuhdistamolla kahdella erilaisella menetelmällä. Toisessa vaihtoehdossa nitrifikaatio tapahtuu samassa orgaanisen aineksen hapettumisen kanssa ja toisessa omassa erillisessä prosessissaan. Nitrifikaation prosessivalintaan vaikuttaa muun muassa käsiteltävän jäteveden BOD/TKN –suhde. Jos BOD/TKN –suhde on alhainen (alle 3) nitrifikaatio kannattaa toteuttaa erillisessä vaiheessa (Metcalf & Eddy 1991). Nitrifikaatioprosessi voidaan toteuttaa joko aktiiviliete- tai biofilmiprosesseina. Mikrobien hidas kasvu on suurin ongelma nitrifikaation toteutuksessa jätevedenpuhdistamoilla (Henze ym. 1997). Koska nitrifikaatio on voimakkaasti lämpötilariippuvainen, aiheuttavat jäteveden alhaiset lämpötilat Suomessa ongelmia nitrifikaation toteutuksessa.

2.1.2 Denitrifikaatio

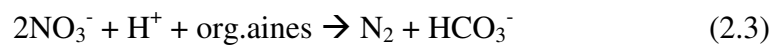
Denitrifikaatiossa useat heterotrofiset bakteerit muuttavat nitraatin molekulaariseksi typeksi anoksisissa olosuhteissa eli olosuhteissa, joissa ei ole liukoista happea.

Denitrifikaatio on monivaiheinen prosessi, jossa nitraatti muutetaan ensin takaisin nitriitiksi ja siitä edelleen välituotteiden kautta typpikaasuksi. Nitraatin pelkistymisreitti typpikaasuksi on



Myös välituotteet NO ja N₂O ovat kaasuja ja ne voivat vapautua ilmakehään. Jos prosessi ei toimi kunnolla, saattaa näiden haitallisten välituotteiden osuus kasvaa. Normaalitylanteessa välituotteiden pitoisuudet ovat tuhannesosia (Henze ym. 1997).

Nitraatti pelkistyy typpikaasuksi seuraavan yhtälön mukaisesti:



Denitrifikaation toteuttavat bakteerit ovat fakultatiivisesti anaerobeja eli ne voivat käyttää soluhengitykseensä joko liukoista tai nitraattiin ja nitriittiin sitoutunutta happea. Ne suosivat liukoista happea, mutta jos sitä ei ole käytettävissä, käyttävät ne hapen asemesta nitriitin ja nitraatin sisältämää happea soluhengitykseensä. Prosessin sanotaan tapahtuvan anoksisissa eikä anaerobisissa oloissa, koska prosessin biokemialliset periaatteet eivät ole anaerobiset vaan se on modifikaatio aerobisesta prosessista.

Jotta denitrifikaatiota tapahtuisi, täytyy prosessissa olla sopivaa orgaanista ainetta bakteerien energian lähteeksi. Hiilen lähde voi olla joko sisäinen tai ulkoinen. Prosessin sisäisiä hiilen lähteitä ovat jäteveden sisältämät yhdisteet ja lietteen oma ravintosisältö. Ulkoinen hiilen lähde on jokin prosessiin lisättävä yhdiste kuten metanoli, glukoosi tai asetaatti. Ulkoisena hiilen lähteenä voidaan käyttää myös jätteitä, jotka sisältävät liukoista hiiltä. Tällaisia ovat esimerkiksi elintarviketeollisuuden jätteet kuten panimojätteet ja melassi (Bitton 1994). Sisäisen hiilen lähteen käyttämisen etuina ovat edullisuus ja denitrifikaation kanssa yhtäaikainen BOD-vähenemä sekä vähäisempi lietteen tuotto. Helposti hajoavilla orgaanisilla yhdisteillä saavutetaan suurempi denitrifikaationopeus kuin vaikeammin hajoavilla yhdisteillä. Yhden nitraattimoolin pelkistämiseen tarvitaan 5/6 moolia metanolia (CH₃OH). Lisäksi hiiltä kuluu denitrifikaatiossa soluhengitykseen ja solusynteesiin (Bitton 1994).

Denitrifikaatiota tapahtuu 5 ja 50 °C:n välillä. Termofiilisissa olosuhteissa on myös havaittu denitrifikaatiota. Denitrifikaationopeus on ollut noin 50 % suurempi kuin 35 °C:ssa (Henze ym. 1997). Vaikka denitrifikaatiota on havaittu laajalla lämpötilavälillä, ovat denitrifikaatiota toteuttavat mikrobit herkkiä lämpötilan vaihteluille (Metcalf & Eddy 1991).

Denitrifikaatioreaktiossa alkaliniteetti lisääntyy 0,07 mol eli 3,6 mg CaCO₃ jokaista pelkistynyttä nitraattityppigrammaa kohti (Bitton 1994). Puolet nitrifikaatiossa menetetyistä alkaliniteetista saadaan denitrifikaatiossa takaisin ja samalla prosessin pH jälleen kohoaa. Denitrifikaation toteuttamiseen osallistuvien mikrobipopulaatioiden optimaalinen pH on erilainen. Denitrifikaation suotuisin pH-alue on kuitenkin välillä 7-8 (Metcalf & Eddy 1991). Alhaisissa pH-arvoissa (< 7) haitallisten typpioksidien, erityisesti N₂O:n, pitoisuudet lopputuotteessa kasvavat (Henze ym. 1997). Epätäydellistä denitrifikaatiota, jolloin muodostuu N₂O:a (jopa 8 % muodostuvasta kaasusta), aiheuttavat alhaisen pH:n lisäksi lyhyt lieteikä (SRT) ja orgaanisen aineen vähäinen määrä nitraattiin verrattuna (Bitton 1994).

Denitrifioivat bakteerit ovat nitrifioivia bakteereja vähemmän herkkiä toksisille yhdisteille (Bitton 1994). Liunneen hapen pitoisuuden kasvaessa yhteen milligrammaan litrassa, laskee denitrifikaationopeus lineaarisesti nolnaan. Tämä johtuu siitä, kun denitrifioivat bakteerit siirtyvät käyttämään helpommin saatavilla olevaa liukoista happea soluhengitykseensä.

Koska jäteveden typpi on yleensä ammonium-muodossa, ei denitrifikaatioprosessia tarvita yksinään vaan nitrifikaatioprosessiin yhdistettynä. Denitrifikaatioprosessi voidaan toteuttaa sekä aktiiviliete- että biofilmiprosessina. Aktiivilieteprosessissa lietteen laskeutumisessa selkeytysaltaassa saattaa ilmetä ongelmia, kun huonosti veteen liukeneva denitrifikaatiossa muodostuva N₂ nousee kuplina pintaan ja nostaa samalla lietettä mukanaan.

2.1.3 Typenpoistoprosesseja

Nitrifikaation ja denitrifikaation voi yhdistää jätevedenpuhdistuksessa monella tavalla. ND-prosessissa on ensin nitrifikaatiovaihe ja sen jälkeen denitrifikaatiovaihe. Tällöin denitrifikaatioon on lisättävä orgaanista hiiltä, koska suurin osa jäteveden sisältämästä orgaanisesta aineksesta on jo kulutettu aerobisessa nitrifikaatiovaiheessa. Toinen mahdollisuus yhdistää prosessit on nk. DN-prosessi, jossa denitrifikaatiovaihe on ennen nitrifikaatiota. Orgaanisen hiilen lähteenä on tällöin jäteveden sisältämä hiili. Nitrifikaatiossa syntyvä nitraatti kierrätetään takaisin denitrifikaatioprosessiin.

Perinteisten eri altaissa tai altaan eri osissa tapahtuvien nitrifikaation ja denitrifikaation lisäksi niiden on todettu voivan tapahtua myös samassa ympäristössä. SND (simultaneous nitrification and denitrification) eli samanaikainen nitrifikaatio ja denitrifikaatio on samassa reaktorissa identtisissä olosuhteissa samanaikaisesti tapahtuvaa nitrifikaatiota ja denitrifikaatiota. SND:tä on todettu tapahtuvaksi kahden toisistaan poikkeavan – biologisen ja fysikaalisen-ilmion seurauksena (Münch ym. 1996). Fysikaalisessa ilmiössä flokkien tai biofilmin pinnalla liunneen hapen pitoisuus on korkea ja olosuhteet nitrifikaation tapahtumiselle suotuisat. Happipitoisuus kuitenkin pienenee biofilmissä tai flokissa sisemmälle mentäessä niin, että sinne muodostuu denitrifioiville mikrobeille suotuisat hapettomat olosuhteet (Pochana & Keller 1999). Biologisen ilmiön mukaan samanaikainen nitrifikaatio ja denitrifikaatio tapahtuu aerobisissa olosuhteissa ja sen toteuttavat nitrifioivat ja aerobiset denitrifioivat bakteerit. Tällä hetkellä tunnettuja aerobisia denitrifioivia bakteereita ovat mm. *Thiosphaera pantotropha* ja *Microvirgula Aerodenitrificans* (Geraats ym. 1990, Kshirsagar ym. 1995, Patureau ym. 1998, Patureau ym. 2001). Aerobiset denitrifioivat bakteerit esiintyvät yleensä olosuhteissa, joissa aerobiset ja anoksiset vaiheet vuorottelevat (Patureau ym. 2001). Patureau ym. (2000) toteavat tutkimuksiensa yhteenvetona, että aerobisella denitrifikaatiolla on merkittävä vaikutus sekä jätevedenkäsittelyprosesseissa että luonnon ekosysteemeissä.

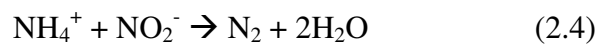
Jäteveden puhdistuksessa samanaikaisella nitrifikaatiolla ja denitrifikaatiolla on merkittäviä etuja perinteisiin erillisiin nitrifikaatioon ja denitrifikaatioon verrattuna. SND tarjoaa mahdollisuuden säästää kustannuksissa, koska prosessissa ei tarvita anoksista osaa tai ainakin sen kokoa voidaan merkittävästi pienentää, kun denitrifikaatio tapahtuu samassa aerobisessa osassa kuin nitrifikaatio (Münch ym. 1996).

Typenpoiston toteuttaminen osittaista nitrifikaatiota käyttäen on myös todettu mahdolliseksi (Surmacz-Górska ym. 1997, Yoo ym. 1999). Osittaisessa nitrifikaatiossa nitrifikaation toinen vaihe nitrataatio ($\text{NO}_2^- \rightarrow \text{NO}_3^-$) on inhiboitunut. Tällöin substraatiksi denitrifikaatiovaiheeseen tulee nitraatin asemesta nitriitti. Typenpoisto nitriitin kautta saavutetaan alentamalla nitrataation suorittavien *Nitrobactereiden* aktiivisuutta ja parantamalla nitrifikaation ensimmäisen vaiheen nitritaation suorittavien *Nitrosomonas*-bakteereiden kasvuolosuhteita. Aktiivisuuteen ja kasvuolosuhteisiin vaikuttavat happipitoisuus, lämpötila, pH, ammoniakkin ja hydroksyyliamiinin (NH_2OH) pitoisuudet sekä retentioaika (Bae ym. 2001, Surmacz-Górska ym. 1997, Yoo ym. 1999). Osittaiseen nitrifikaatioon tarvitaan 25 % vähemmän happea kuin nitraatiksi hapettamiseen ja sen jälkeiseen denitrifikaatiovaiheeseen jopa 40 % vähemmän liukoista hiiltä (van Dongen ym. 2001a).

Sharon-prosessi (Single reactor system for high ammonium removal over nitrite) perustuu osittaiseen nitrifikaatioon. Se toteutetaan koko ajan sekoitetussa jatkuvatoimisessa reaktorissa ilman lietteen kierrätystä lyhyellä retentioajalla (n. 1 d) korkeassa lämpötilassa (30–40 °C). Tällaisesta prosessista nitriitin hapettajabakteerit huuhtoutuvat pois ja aerobisessa vaiheessa reaktorissa syntyy vain nitriittiä. Sharon-prosessin käsiteltyyn veteen jää kuitenkin ammoniumtyypeä 50–100 mgN/l, joten prosessi sopii parhaiten käytettäväksi paljon ammoniumtyypeä sisältäville jätevesille (>500 mgN/l) (van Dongen ym. 2001a, van Dongen ym. 2001b, Hellinga ym. 1998). Sharon-prosessin jälkeen tarvitaan myös anoksinen denitrifikaatiovaihe, jotta nitrifikaatiossa laskenut pH nousisi.

Tämä voidaan toteuttaa nitrifikaation kanssa samassa reaktorissa jaksoittaisella ilmastuksella (Hellinga ym. 1998, van Kempen ym. 2001).

Anammox-prosessissa (Anaerobic ammonium oxidation) anaerobisissa olosuhteissa ammoniumtyppi hapettuu nitriitin toimiessa elektronin vastaanottajana ja lopputuotteena muodostuu typpikaasua (Mulder ym. 1995, Jetten ym. 1998). Anammox on autotrofinen prosessi eli siinä ei tarvita sisäistä eikä ulkoista hiilen lähdettä. Prosessin reaktioyhtälö on:



Käsiteltävän veden ammoniumin ja nitriitin suhteen tulee olla 1:1,3. Ylimääräinen nitriitti hapettuu anaerobisesti nitraatiksi (Schmidt ym. 2003). Reaktion välituotteita ovat hydratsiini (N_2H_4) ja hydroksyyliamiini (Jetten ym. 2002). Anammox-prosessista vastaavat *Planctomycetales*-lahkoon kuuluvat bakteerit (Strous ym. 1999). Näiden bakteerien kasvunopeus prosessissa on hyvin hidas ja sitä seuraava vähäinen ylijäämälietteentuotto on erityinen Anammox-prosessin hyöty. Alhaisen kasvunopeuden takia prosessi kuitenkin tarvitsee tehokkaan lietteen kierrätyksen ja prosessin käynnistymisvaihe on erittäin hidas (Jetten ym. 1997, van Dongen ym. 2001a). Anammox-prosessi voidaan yhdistää Sharon-prosessiin. Ensin vettä käsitellään Sharon-prosessissa siten, että ammoniumtypen ja nitriitin suhde käsitellyssä vedessä on seuraavana olevalle Anammox-prosessille sopiva. Sharon-Anammox -prosessissa yhdistyvät molempien prosessien edut perinteiseen biologiseen typenpoistoon verrattuna. Lisäksi käsiteltäessä Sharon-prosessilla vain osa jäteveden sisältämästä ammoniumtypestä, on käsiteltävän veden alkaliniteetti usein suoraan riittävä (van Dongen ym. 2001b).

CANON-prosessi (Completely autotrophic nitrogen removal over nitrite) on yhdistelmä osittaisesta nitrifikaatiosta ja Anammox-prosessista. Sekä aerobinen että anaerobinen ammoniumin hapetus tapahtuvat samassa reaktorissa, jonka happipitoisuutta on rajoitettu. Lopputuotteena syntyy typpikaasua ja vähäinen

määrä nitraattia (Jetten ym. 2002, Sliemers ym. 2002). Prosessia on tutkittu vasta laboratoriomittakaavassa, mutta sitä on havaittu tapahtuvan perinteisessä nitrifikaatioprosessissa, jonka olosuhteet eivät ole optimaaliset (Schmidt ym. 2003). Tällainen aerobinen deammonifikaatio on havaittu nitrifioivissa biologisissa kiekkokontaktoreissa (rotating biological contactor, RBC) (Hippen ym. 1997, Hippen ym. 2001).

Edellisten typenpoistoprosessien lisäksi on tutkittu ja kehitetty myös NO_x- ja OLAND-prosessit. NO_x-prosessissa typpimonoksidin tai typpidioksidin läsnä ollessa *Nitrosomonas*-bakteerien kaltaiset mikro-organismit nitrifioivat ja denitrifioivat yhtäaikaaisesti. Kontrolloiden ja stimuloiden näiden organismien denitrifikaatioaktiivisuutta lisäämällä typpioksideja prosessiin saadaan päätuotteena typpikaasua jopa täysin hapellisissa olosuhteissa (Schmidt ym. 2003). OLAND (Oxygen-limited autotrophic nitrification and denitrification) on uusi yhdessä reaktorissa toimiva typenpoistoprosessi ilman COD:n lisäystä (Kuai & Verstraete 1998). Prosessin ammoniumkuormitus on melko alhainen eikä sen toteutusmekanismikään ole vielä täysin selvillä (Schmidt ym. 2003).

Taulukko 1. Biologisten typenpoistoprosessien ominaisuuksia (Schmidt ym. 2003).

	Nitrifikaatio /denitri- fikaatio	Sharon	Anammox	Canon	NO _x	Aerobinen deammoni- fikaatio
Biofilmi/ aktiiviliete	+/+	-/+	+/-	+/-	-/+	+/-
NH ₄ ⁺ - kuormitus (kgN/m ³ d)	2-8	0,5-1,5	10-20	2-3	5	1-2
N-vähennä	95 %	90 %	90 %	90 %	95 %	60 %
Sovellus- taso	vakiintunut	2 täyden mittakaavan	täyden mittakaavan valmisteilla	laboratorio	pilot	2 täyden mittakaavan
Investointi- kustannukset	keski- määräiset	keski- määräiset	alhaiset	keski- määräiset	keski- määräiset	keski- määräiset
Käyttö- kustannukset	korkeat	alhaiset	erittäin alhaiset	alhaiset	alhaiset	alhaiset

2.2 Panostoiminen reaktori (SBR)

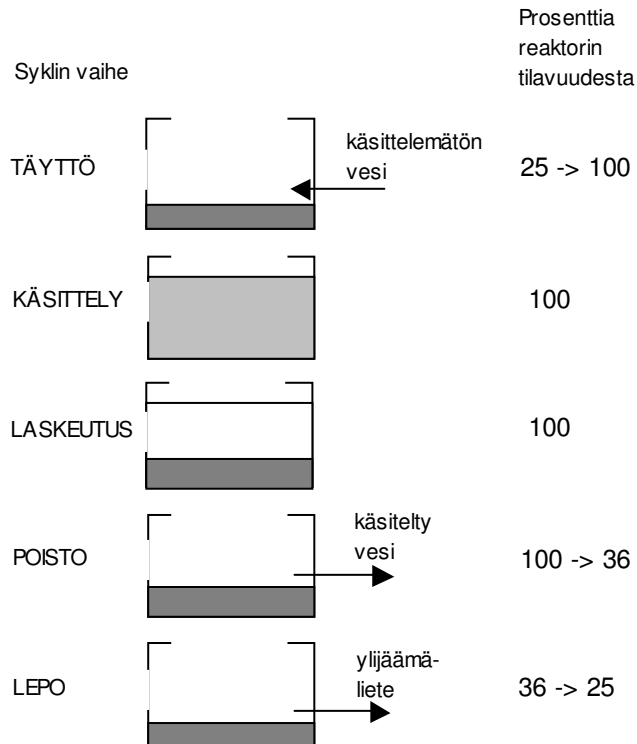
Panostoiminen reaktori on aktiivilieteprosessi, jossa jätevesi puhdistetaan yhdessä reaktorissa. Panostoimisen reaktorin prosessi koostuu sykleistä, joista jokaiseen kuuluu täyttö, käsittelyvaihe ja selkeytys. Panostoiminen reaktori täytetään tietyssä ajassa, jonka jälkeen jäteveden annetaan reagoida panosprosessin tapaan kunnes ei-toivotut yhdisteet häviävät. Biologisen käsittelyvaiheen jälkeen liete laskeutetaan ja puhdistettu vesi poistetaan reaktorin yläosasta.

Ensimmäiset panosprosessit olivat käytössä jo 1914-1920. Tekniikan kehittyessä panostoimisia prosesseja ryhdyttiin kehittämään edelleen 1980-luvun alussa (Arora ym. 1985). Panostoimisia reaktoreita on käytetty laajasti laboratoriomittakaavassa ja onnistuneesti suuremmassakin mittakaavassa sekä yhdyskunta- että teollisuusjätevesille (Artan ym. 2001, Wilderer ym. 2001). Esimerkiksi Saksassa oli vuonna 2001 käytössä yli 200 panostoimista jätevedenpuhdistamoita. Niistä puhdistamoita, joiden asukasvastineluku on yli 100, oli yhdyskuntajätevesille 138 ja teollisuuden jätevesille 51. Loput puhdistamoista olivat pieniä puhdistamoita (Teichgräber ym. 2001). Suomessa useat viemäriverkostoston ulkopuolella toimivat biologiset pienpuhdistamot ovat panostoimisia puhdistamoita. Panostoimiset reaktorit soveltuvatkin parhaiten käytettäväksi, kun käsiteltävän veden määrä on vähäinen tai vaihteleva.

Tyypillinen panostoimisen reaktorin sykli koostuu viidestä vaiheesta: täytöstä, käsittelystä, laskeutuksesta, poistosta ja lepoaiheesta (Kuva 2). Syklien kestot vaihtelevat suuresti eri ratkaisuisissa. Syklin kesto voi olla muutamasta tunnista vuorokauteen.

Täyttövaiheen aikana panosreaktori toimii tasausaltaana ja sillä voidaan tasata sekä huippuvirtauksia että kuormituspiikkejä. Pienemmällä virtaamalla reaktorin syklin kesto voidaan pitää ennallaan, mutta reaktoriin johdettavan veden määrää voidaan vähentää ja käyttää vain osaa reaktorin tilavuudesta. Jos käsiteltävää vettä muodostuu jatkuvasti, tarvitaan veden varastointia ennen panosreaktoria tai useita

rinnakkaisia reaktoreita, joista aina yksi on täyttövaiheessa. Reaktorin täyttö voi myös olla jatkuvaa, jolloin reaktoriin syötetään uutta käsittelemätöntä vettä sekä täyttö- että käsittelyvaiheen ajan.



Kuva 2. Panostoimisen reaktorin syklin vaiheet (Arora ym. 1985).

Keskeiset aktiivilietekäsittelyyn liittyvät biologiset periaatteet eivät riipu siitä käytetäänkö panos- vai jatkuvatoimista prosessia. Panostoimisessa reaktorissa käsittelyvaihetta voidaan optimoida monella tavalla. Perinteiset panostoimiset reaktorit suunniteltiin orgaanisen aineksen ja kiintoaineen poistoon. Käsittelyvaihe voidaan kuitenkin jakaa useisiin lyhyempiin vaiheisiin, joissa olosuhteet vaihtelevat. Reaktorin olosuhteet voidaan muokata anaerobiseksi, anoksisiksi tai aerobiseksi ja siten reaktori voidaan muuttaa nitrifikaation, denitrifikaation ja biologisen fosforinpoiston reaktioiden vaatimusten mukaiseksi. Käsiteltävää vettä voidaan pitää panosreaktorissa niin kauan, että se saavuttaa

vaaditun ominaisuuden. Ilmastamalla tai sekoittamalla reaktorin sisältöä jo täyttövaiheessa saadaan biologisten prosessien aikaa pidemmäksi.

Jos käsiteltävän veden ominaisuudet vaihtelevat tai kun halutaan minimoida hapettamiseen kuluva energia, kannattaa reaktoriin asentaa reaaliaikainen mittaus. Käsittelyvaihe voidaan lopettaa, kun liunneen hapen pitoisuus, ORP tai pH saavuttavat tason, joka indikoi haluttujen biologisten reaktioiden olevan valmiita (Andreottola ym. 2001, Wilderer ym. 2001, Yu ym. 2000).

Panostoimisessa reaktorissa liete laskeutuu ihanteellisissa olosuhteissa, koska laskeutuksen aikana reaktorissa ei ole minkäänlaista virtaamaa (Arora ym. 1985). Sama liete pysyy koko ajan reaktorissa eikä lietteen huuhtoutumista pääse tapahtumaan. SRT on avainparametri määriteltäessä biologista prosessia kuten panostoimista prosessia, jonka tulee saavuttaa tietyt käsittelyvaatimukset. Teichgräber ym. (2001) esittävät SRT:n laskukaavaksi panostoimiselle reaktorille saksalaisen standardin ATV-A 131 mukaan:

$$SRT = \left(\frac{nV_{SBR} X_R}{SP} \right) \left(\frac{t_h}{t_c} \right) \quad (2.5),$$

jossa	n	reaktoreiden määrä
	$V_{SBR} [m^3]$	reaktorin tilavuus
	$X_R [kg/m^3]$	täytetyn reaktorin kiintoainepitoisuus
	$SP [kg/d]$	ylijäämälietteen tuotto
	$t_c [h]$	syklin kesto
	$t_h [h]$	biologisen käsittelyn kesto.

Kun liete on laskeutunut, poistetaan käsitelty vesi (kirkaste) reaktoreista pumppaamalla tai painovoimaisesti. Sen jälkeen reaktori jätetään lepovaiheeseen kunnes uuden syklin täyttövaihe jälleen alkaa. Lepovaihetta tarvitaan muun

muassa käytettäessä useita reaktoreita, jotta reaktoreiden syklit saadaan samanlaisiksi. Lepovaiheessa poistetaan yleensä myös mahdollinen ylijäämäliete. Panostoimiset jätevedenpuhdistamot koostuvat tyypillisesti useasta biologisesta reaktorista, koska täyttövaihe on usein vain pieni osa kokonaissyklistä. Reaktoreiden huollon ja kunnossapidon takia tulisi jokaisessa puhdistamossa olla ainakin kaksi reaktoria. Suurilla panostoimisilla puhdistamoilla käsitellyn veden tasausallas, jolla saadaan tasoitettua virtausta purkuvesistöön, voi olla tarpeellinen. Suurin osa panostoimisista puhdistamoista toimii hyvin (Wilderer ym. 2001).

Panosprosessin käytön esitetään olevan joustavaa ja sen prosessien kontrolloinnin helpompaa kuin perinteisen aktiivilieteprosessin (Arora ym. 1985). Reaktorin prosesseja voidaan optimoida käsiteltäessä jätevettä, jonka ominaisuudet vaihtelevat paljon, ja siten voidaan saavuttaa kustannustehokasta jäteveden puhdistusta. Lietteen selkeytystä tai lietteen palauttamiseen tarvittavia laitteistoja ei tarvita, koska sama liete on aina reaktorissa. Reaktioliete ei pääse huuhtoutumaan pois säiliöstä, koska sitä voidaan pitää reaktorissa niin kauan kuin on tarpeen. Mikrobien rihmamaista kasvua voidaan kontrolloida vaihtelemalla käyttöolosuhteita täytön aikana (Arora ym. 1985).

Panostoimisen reaktorin etuja on myös sen vaatima vähäinen pinta-ala. Virtaaman tasaus, esiselkeytys, biologinen käsittely ja jälkiselkeytys voidaan toteuttaa samassa reaktorissa. Monilla panostoimista tekniikkaa käyttävillä jätevedenpuhdistamoilla energian tarve on alhaisempi kuin suurimmalla osalla niihin kooltaan verrattavissa olevista perinteisistä puhdistamoista (Steinmetz ym. 2002). Panostoimisissa reaktoreissa tarvitaan kuitenkin monimutkaisempia laitteistoja kuin perinteisissä aktiivilieteprosesseissa. Tällaisia ovat muun muassa aikaan kytketyt hallintalaitteistot, kuten automatisoidut kytkimet, pumput ja venttiilit. Verrattaessa kokonaiskustannuksia, on jatkuvatoimisella aktiivilietepuhdistamolla hiukan panostoimista puhdistamoa korkeammat kustannukset (Hopkins ym. 2001).

Vaihtoehto panostoimiselle aktiivilietereaktorille on panostoiminen biofilmireaktori (SBBR, sequencing batch biofilm reactor) (Altinbas 2001, Garzón-Zúñiga & González-Martínes 1996, Wilderer ym. 2001). Koska biofilmiprosessissa kantaja-aineeseen sitoutuu suuri määrä biomassaa, kannatta sitä käyttää jäteveden puhdistuksessa silloin, kun halutut mikro-organismit ovat erittäin hidaskasvuisia. Jos kasvua tapahtuu paljon tai käsiteltävän veden kiintoainepitoisuus on suuri, saattaa biofilmireaktori tukkeutua. Biofilmipanosreaktoreita voidaan käyttää yhtä monipuolisesti kuin aktiivilietepanostoimisia reaktoreitakin. Ensimmäinen SBBR suunniteltiin Saksassa 1980-luvulla käsittelemään kaatopaikan suotovesiä (Wilderer ym. 2001).

SBBR:ssä reaktorin kantaja-aine voi olla pakattuna tai se voi liikkua reaktorissa vapaasti. Sykli on muuten samanlainen kuin perinteisessä SBR:ssä, mutta laskeutusvaihetta ei tarvita. Panostoimisessa biofilmireaktorissa koko reaktorin tilavuus voidaan vaihtaa kerralla, kun tavallisessa SBR:ssä voidaan vaihtaa korkeintaan noin 70 % reaktorin tilavuudesta (Wilderer ym. 2001). Biofilmireaktori on pestävä säännöllisesti, mikä vähentää sen puhdistuskapasiteettia. Reaktoriin ei kannata johtaa kovin kiintoainepitoisia jätevesiä eikä käsitellä sellaisia vesiä, joista seuraa voimakas mikrobien kasvu, koska pesuja kannattaa tehdä mahdollisimman harvoin. Pesu käsiteltävällä jätevedellä vähentää puhdistusprosessin ajassa olevaa taukoa, kun uuden syklin täyttövaihe on jo tapahtunut reaktorin pesun aikana (Wilderer ym. 2001).

2.3 Biologinen typenpoisto panostoimisessa reaktorissa

Typen biologiseen poistoon suunnitellun panostoimisen reaktorin syklissä on sekä anoksinen että aerobinen vaihe. Reaktorissa tapahtuu nitrifikaatiota silloin, kun siellä on happea ja denitrifikaatiota silloin, kun reaktorin happipitoisuus on alhainen tai happea ei ole ollenkaan. Kirjallisuudessa on esitetty useita syklivaihtoehtoja, joilla on saavutettu sekä ammoniumtypen että kokonaistypen merkittäviä vähenemisiä (Andreottola ym. 1997, Kargi & Uygur 2003a, Obaja ym.

2003). Kokonaistypen poistoon soveltuvissa panostoisissa reaktoreissa vaihtelee syklien lisäksi myös denitrifikaation hiilen lähde.

Nitrifioivat bakteerit ovat hidaskasvuisia ja panostoiset reaktorit sopivat nitrifikaatioon hyvin, koska niissä ei tapahdu bakteerien huuhtoutumista liian pienelläkään SRT:llä. Hapetuksen riittävä kesto on merkittävä tekijä typen poistossa panostoisissa reaktoreissa ja ilmastuksen tarve riippuu käsiteltävän veden ammoniumtyppipitoisuudesta. Yhdessä syklissä olevan ilmastuksen tulee olla riittävän pitkä täydellisen nitrifikaation saavuttamiseen. Yalmaz ja Öztürk (2001) kasvattivat tutkimuksessaan 24 tunnin syklin aerobista vaihetta kuudesta tunnista kymmeneen, mikä lisäsi anaerobisesti käsitellyn kaatopaikan suotoveden nitrifikaatiotehokkuutta 35–40 %:sta 95–100 %:iin. Nitrifikaatioon suunnitellussa SBR:ssä voidaan saavuttaa käsitellyn veden ammoniumpitoisuus 1-2 mg/l (Surampalli ym. 1997). Paras ammoniumtypen vähenemä on saavutettu COD/NH₄-N/PO₄-P -suhteessa 100/3,08/0,4 (Kargi & Uygur 2003a). Jos panosreaktorissa ei saavuteta täydellistä nitrifikaatiota syynä voi olla joko liian lyhyt ilmastusaika tai liian korkea orgaaninen kuormitus (Garzón-Zúñiga & González-Martínes 1996).

SBBR:n on todettu soveltuvan hyvin hidaskasvuisille nitrifioiville bakteereille (Gieseke ym. 2002). Aerobisen käsittelyvaiheen happipitoisuuden tulisi olla korkea, jopa 7 mg/l, ja sen tulisi kestää tarpeeksi pitkään, jotta biofilmin alempiin kerroksiin ei syntyisi hapettomia kohtia. Biofilmin sisäosien hapenpuute voi kuitenkin johtaa aerobisessa vaiheessa samanaikaiseen nitrifikaatioon ja denitrifikaatioon (Altınbas 2001, Garzón-Zúñiga & González-Martínes 1996, Gieseke ym. 2002, Wilderer ym. 2001).

Ilmastetun käsittelyvaiheen jälkeen panostoisisen reaktorin jätevedessä on nitraattia tai nitriittiä ja denitrifikaatio käynnistyy happipitoisuuden pudotessa tarpeeksi alas. Kun liukoisen orgaanisen aineen määrä käsiteltävässä vedessä laskee, nousee panostoisesta reaktorista lähtevän veden nitraattipitoisuus, kun täydellinen denitrifikaatio estyy (Furumai ym. 1999). Hiili/typpi –suhteen tulee olla korkeampi kuin 1,7, jotta voidaan saavuttaa täydellinen denitrifikaatio (Obaja

ym. 2003). Jos käsiteltävässä vedessä ei ole tarpeeksi orgaanista ainesta, pitää sitä lisätä (Bernardes & Klapwijk 1996). Syöttövaiheella on tärkeä merkitys ulkoisen hiilenlähteen tehokkaassa käytössä. Syöttöä aerobisessa vaiheessa on vältettävä, jotta saavutettaisiin tehokas typen poisto. Anoksisessa vaiheessa syötettäessä hiili on pelkästään denitrifioivien bakteerien käytössä. Jos sykli alkaa anoksisella vaiheella, on jäteveden hiili suoraan denitrifioivien bakteereiden käytössä. Kun sykli koostuu useista alasykleistä ja jokaisessa anoksisessa vaiheessa syötetään uutta käsittelemätöntä vettä, voidaan enemmän hiilestä käyttää denitrifikaatioon (Andreottola ym. 1997).

Käyttämällä käsittelemätöntä kaatopaikan suotovettä denitrifikaation hiilen lähteenä saavutettiin anaerobisesti käsitellyn suotoveden panostoimisessa käsittelyssä 80 %:n denitrifikaatiotehokkuus (Yalmaz ja Öztürk 2001). Lisäämällä helpommin hajoavaa hiilen lähdettä ($\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$) saavutettiin suurempi denitrifikaatiotehokkuus (90 %) ja lähtevän veden NO_x^- -N -pitoisuus riippui anoksista vaihetta edeltäneen vaiheen nitrifikaation tehokkuudesta.

Myös syklin laskeutusvaiheessa on todettu denitrifikaatiota ja silloin voidaan saavuttaa huomattava kokonaistypen vähenemä (>30 %). Laskeutusvaiheen keston täytyy silloin olla niin pitkä, että reaktorissa mahdollisesti oleva happi ehtii kulumaan loppuun (Kazmi & Furumai 2000).

Ensimmäisiä julkaistuja tutkimuksia kokonaistypenpoistosta panostoimisessa reaktorissa oli Allemanin ja Irvinen (1980) koe, jossa sykli koostui anoksisesta syöttövaiheesta (2h), ilmastetusta käsittelystä (3h), anoksisesta käsittelyvaiheesta (3 h), ilmastetusta käsittelystä (0,33h), laskeutuksesta (1h) ja poistovaiheesta (0,17h). Vaikka anoksiseen käsittelyvaiheeseen ei lisätty hiiltä, saavutettiin kokonaistypen vähenemä 92 %.

Kellerin ym. (1997) tutkimuksessa teurastamon typpipitoista anaerobisesti käsiteltyä jätevettä puhdistettaessa kuuden tunnin syklissä, joka koostui vaihtelevista olosuhteista siten, että aerobista käsittelyä oli yhteensä 2,5 h ja

anoksista 3 h, päästiin 97 % ammoniumtyppiväheneeseen. Kun denitrifikaatio ilman ulkoista hiilen lähdettä toimi myös hyvin, niin lähtevän veden kokonaistyyppipitoisuus oli enää 11–19 mg/l, kun alkuperäinen TKN-pitoisuus oli 170–200 mg/l.

Sykli, joka koostuu useista anoksisista ja aerobisista vaiheista on ravinteiden poistossa tehokkaampi kuin vähemmän vaiheita sisältävä sykli (Demuynck ym. 1994, Kargi & Uygur 2003b). Andreottola ym. (1997) määrittivät jätevedelle, jonka on COD:N-suhde alhainen, kolmesta alasyklistä koostuvan syklin optimaalisen reaktiovaiheiden keston. Optimaalinen kesto määriteltiin niin, että käsitellyssä vedessä saavutettiin typen yhdisteiden yhteenlaskettu minimi. Tulokseksi saatiin alasykli, jossa anoksinen vaihe kesti 3 tuntia 18 minuuttia ja sitä seuraava aerobinen vaihe 4 tuntia 12 minuuttia.

Samanaikaista nitrifikaatiota ja denitrifikaatiota on havaittu tapahtuvan panostoimisen reaktorin jaksoittain ilmastetuissa olosuhteissa ja sen osuus kokonaistypenpoistosta voi olla tällöin jopa puolet (Keller ym. 1997, Patureau ym. 2001).

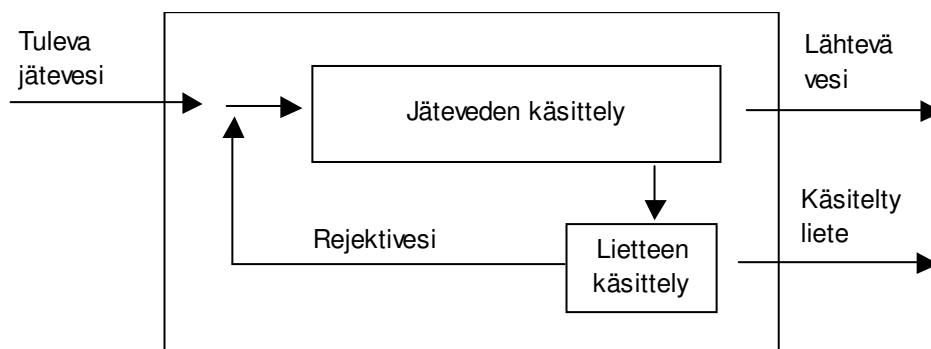
Reaaliaikaisesti kontrolloidussa panostoimisessa reaktorissa nitrifikaatio voidaan toteuttaa siten, että vain nitrifikaation ensimmäinen vaihe toteutuu ja reaktoriin kertyy nitriittiä. Tällöin denitrifikaatiossa tarvitaan vähemmän hiilen lähdettä. Tällaisessa reaktorissa voidaan myös saavuttaa suurempi typen vähenemä kuin reaktorissa, joka toimii vastaavissa olosuhteissa, mutta jossa on ennalta määritetyt syklien kestot. Denitrifikaatio kuluttaa kaiken nitraatin ja nitriitin reaktorista varmemmin, kun sykli on reaaliaikaisesti kontrolloitu, eivätkä muutokset reaktoriin tulevan veden tyyppipitoisuudessa aiheuta muutoksia lähtevän veden nitraatti- ja nitriittipitoisuuksissa (Yu ym. 2000).

Biologiseen typenpoistoon soveltuvaan panostoimisen reaktorin sykliin pystytään lisäämään olosuhteita muokkaamalla melko helposti myös biologinen fosforinpoisto. Sykli alkaa silloin vaiheella, jossa on fosforinpoistoa varten

anaerobiset olosuhteet. Nitraatti anaerobisessa vaiheessa tai laskeutusvaiheessa voi rajoittaa biologista fosforinpoistoa (Bernardes & Klapwijk 1996, Kazmi & Furumai 2000).

3. REJEKTIVESIEN ERILLISKÄSITTELY

Yhdyskuntajätevedenpuhdistamon rejektivesi (reject water, sludge liquor) on vettä, joka erotetaan lietteestä sitä tiivistettäessä, stabiloitaessa tai vedetöitäessä. Liette voi olla joko anaerobisesti käsiteltyä tai esiselkeytyksessä muodostunutta primaarilietettä. Rejektivesi palautetaan puhdistamon prosessiin joko ennen mekaanista käsittelyä tai biologisen käsittelyn alkuun. Siten puhdistamolla muodostuu sisäinen kierto (Kuva 3). Sisäisen kierron virtaama ei välttämättä ole jatkuvaa, sillä usein anaerobikäsitellyn jälkeistä lietettä vedetöidään jaksottaisesti.



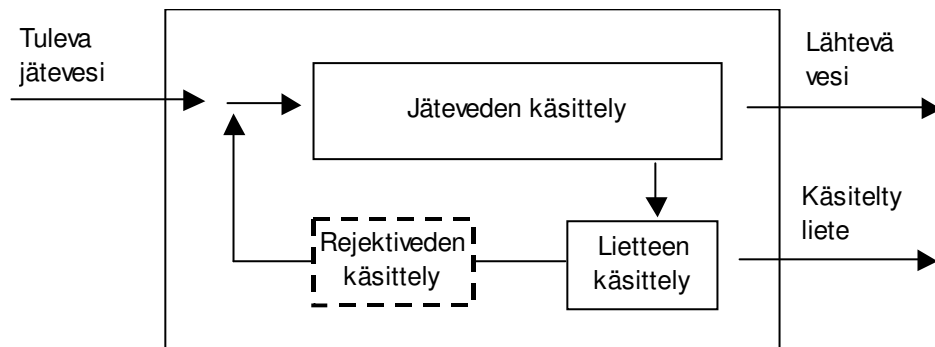
Kuva 3. Kaavakuva jätevedenpuhdistamosta.

Anaerobikäsitellyn jälkeinen rejektivesi voi sisältää jopa 1000 mg/l ammoniumtyyppiä sekä huomattavat pitoisuudet fosfaattia ja COD:ta (Arnold ym. 2000, Hellinga ym. 1998). Lietteen anaerobisen ja termisen käsittelyn jälkeen suurin osa rejektivesien COD:sta on vaikeasti biohajoavaa (Teichgräber & Stein 1994, Yalmaz & Öztürk 2001). Anaerobisesti käsitellystä lietteestä erotetun rejektiveden lämpötila on tyypillisesti noin 30 °C ja pH 8.1–8.4 (Hellinga ym. 1998).

Anaerobisessa käsittelyssä osa lietteen orgaanisesta tyyppistä muuttuu liukoiseksi ammoniumtyypeksi ja siksi anaerobikäsittelystä tulevan rejektiveden palauttaminen yhdyskuntajätevedenpuhdistamon prosessin alkuun voi aiheuttaa merkittävän ammoniumtyppikuorman puhdistamolle ja saattaa vaikuttaa lähtevän veden tyypipitoisuuteen merkittävästi. Rejektivedessä voi olla jopa 25 % puhdistamolle tulevasta tyyppistä, vaikka rejektiveden osuus kokonaisvirtaamasta on vain 2 % (Janus & van der Roest 1997). Rejektiveden aiheuttamia kuormitushuippuja voidaan kontrolloida, ainakin jossain määrin, syöttämällä rejektivettä biologisen puhdistuksen alkuun ainoastaan muuten matalan kuormituksen vaiheessa kuten öisin. Vaihtoehto tällaiselle säännöstelylle on rejektivesien erilliskäsittely.

3.1 Erilliskäsittely

Rejektivesien erilliskäsittely on kuin pieni puhdistamo ison puhdistamon sisällä (Kuva 4). Rejektivesien erilliskäsittelyyn sekä sen ja puhdistamon pääprosessin osittaiseen yhdistämiseen on valittavissa lukuisia vaihtoehtoja. Erilliskäsittelyyn voidaan rakentaa uusia rakenteita, mutta usein voidaan käyttää hyödyksi valmiita rakenteita, jotka ovat käyneet muuten tarpeettomiksi. Erittäin tyypipitoisen veden erilliskäsittelyllä voidaan merkittävästi vähentää sekä kustannuksia että puhdistamolle tarvittavaa pinta-alaa (Janus & van der Roest 1997).



Kuva 4. Kaavakuva jätevedenpuhdistamosta, jossa on rejektivesien erilliskäsittely.

Rejektivettä muodostuu myös muualla kuin yhdyskuntajäteveden puhdistamoilla anaerobisen käsittelyn tuloksena. Anaerobinen käsittely lisääntyy ja prosessien kokonaisvaltaiset ratkaisut tarvitsevat myös lietteen kuivatuksessa syntyvän rejektiveden käsittelyn.

3.2 Käsittelymenetelmät

Rejektivettä voidaan käsitellä samoin kuin muutakin jätevettä. Jäteveden käsittelyvaihtoehtoja ovat fysikaalis-kemialliset sekä biologiset käsittelymenetelmät. Rejektiveden käsittelyssä on otettava huomioon veden erityisominaisuudet eli suuri ammoniumtyppipitoisuus ja anaerobikäsittelyn jälkeinen orgaanisen aineen vaikea biohajoavuus.

3.2.1 Fysikaalis-kemialliset käsittelymenetelmät

Rejektiveden erilliskäsittelyä varten testattuja fysikaalis-kemiallisia jätevedenkäsittelymenetelmiä ovat struviittisaostus ja ammoniakkistriippaus. Fysikaalis-kemiallisten käsittelymenetelmien etuna on se, että ne käynnistyvät välittömästi, eivätkä ne tarvitse jatkuvaa virtaamaa toimiakseen.

Struviittisaostus eli magnesium-ammonium-fosfaatti –prosessi (MAF-prosessi) perustuu liukenemattoman $MgNH_4PO_4$:n syntyyn. Rejektivedessä ammoniumtyypin pitoisuus on suuri, mutta magnesiumin ja fosfaatin pitoisuudet pieniä (Janus & van der Roest 1997). Kun veteen lisätään magnesiumia ja fosfaattia ja pH nostetaan 8.5-10, muodostuu MAF-kiteitä, jotka laskeutuvat painovoiman vaikutuksesta. Siegristin (1996) mukaan MAF-prosessi on käyttökelpoinen menetelmä rejektiveden ammoniumtyppipitoisuuden vähentämiseen, koska sillä on päästy kokeissa 85–90 %:n vähenemään ammoniumtyppipitoisuudessa, kun pH säädettiin natriumhydroksilla 9.0:aan.

STOWA:n (Dutch Foundation for Applied Water Research) tekemän kokeen tarkoituksena oli löytää optimaaliset olosuhteet MAF-prosessia varten. Laboratoriokokeissa tulokseksi saatiin, että kun pH oli yli 9,5, rejektiveden ammoniumtyypivähennys nousi 90 %:iin. Optimaaliseksi molaariseksi N:P:Mg – suhteeksi saatiin 1:1:1,1 (Janus & van der Roest 1997). Suuremman mittakaavan kokeita ei tehty, koska MAF:ia kierrättävässä CAFR-prosessissa (Chemische Ammonium Fällung und Rezecklierung) oli käytännön ongelmia. Kun magnesiumia ja fosfaattia kierrätettiin takaisin prosessiin, kiersi suurin osa ammoniakista mukana. Ilman kierrätystä magnesiumin ja fosfaatin lisääminen olisi tullut kalliiksi.

Rejektivesi sisältää paljon ammoniumtyyppiä ja struviittisaostuksessa kuluu paljon kemikaaleja. Rejektivesien ammoniumtyypenpoistoon struviittisaostusmenetelmä on kallis. Lopputuotteena syntyvä struviitti soveltuu lannoitteeksi, mutta sen vedetöinti ja kuivaaminen on myös kallista.

Nostamalla jäteveden pH:ta liukoisena oleva ammoniumtyppi muuttuu ammoniakiksi. Strippausprosessissa ammoniakki siirtyy nestefaasista kaasufaasiin kohdatessaan reaktoriin syötetyn kaasun. Kaasuna voi toimia joko ilma tai vesihöyry. Ammoniakin liukoisuus veteen lisääntyy lämpötilan laskiessa eli alhaisemmassa lämpötilassa tarvitaan enemmän kaasua saman puhdistustuloksen saavuttamiseksi. Stippausprosessi ei ole kovinkaan herkkä prosessiin tulevan veden laadun muutoksille (Teichgräber & Stein 1994). Vapautunut ammoniakki sidotaan esimerkiksi rikkihapolla ammoniumsulfaatiksi ((NH₄)₂SO₄), jota voidaan käyttää raaka-aineena lannoitetuotannossa (Siegrist 1996).

Höyrystrippausprosessin on todettu kokeessa soveltuvan rejektivesien puhdistamiseen, ja sillä on saavutettu yli 90 %:n typenpoistotehokkuus (Teichgräber ja Stein 1994). Taulukossa 2. on esitetty arvoja termisesti käsitellyn lietteen rejektiveden koostumuksesta sekä ennen ja jälkeen strippauksen että strippaamalla pois saadusta konsentraatista. Anaerobisen lietteenkäsittelyn jälkeisen rejektiveden COD-pitoisuus on alhaisempi ja sitä voidaan käsitellä

helpommin kuin termisesti käsitellyn lietteen rejektivettä. Strippaukseen tarvittiin höyryä 0,11 t/m³ rejektivettä. Kokeen maksimikapasiteetti oli 25 m³/d. Natriumhydroksidin lisääminen ennen strippausta nostaa pH:ta ja vähentää tarvittavan höyryn määrää. Anaerobisen käsittelyn jälkeinen rejektivesi sisältää paljon hiilidioksidia ja sen poisto on välttämätöntä ennen strippausta. Ilman hiilidioksidinpoistoa muodostuu magnesiumivetykarbonaattia (NH₄HCO₃⁻), joka tukkii laitteistoa. Hiilidioksidin poistaminen nostaa käsiteltävän veden pH:ta. Teichgräberin ja Steinin (1994) kokeessa pH nousi tällöin 9.5–9.9:ään ja ilman muuta pH:n nostoa voitiin jopa 90 % ammoniumtypestä poistaa. Siegristin (1996) strippauskokeessa päästiin jopa 97 %:n ammoniumtyypivähennykseen rejektiveden pH:n ollessa yli 10 ja lämpötilan 10–22 °C.

Taulukko 2. Tyypilliset arvot termisesti käsitellyn lietteen rejektiveden käsittelyssä höyrystrippauksella (Teichgräber & Stein 1994).

	Käsiteltävä	Käsitelty	Konsentraatti
NH ₄ -N (mg/l)	1250	110	130000
TKN (mg/l)			0
COD(mg/l)	3150	2750	5640
pH	7.6	8.8	

Ilmastrippaus on struviittisaostusta halvempi käsittelymenetelmä, mutta kuitenkin biologisia käsittelymenetelmiä kalliimpi monimutkaisen prosessin ja syntyvän ammoniumsulfaattiliuoksen jatkokäsittelyn takia. Jos jätevedenpuhdistamolla on käytettävissä ylimääräistä ns. jäte-energiaa lietteenpoltosta tai anaerobikäsittelystä, höyrystrippaus on sovelias vaihtoehto rejektiveden ammoniumtyypin poistoon (Siegrist 1996). Strippausprosessista vapautuu erittäin haisevia kaasuja, jotka pitää käsitellä erikseen (Teichgräber & Stein 1994).

Taulukossa 3 on esitetty fysikaalis-kemiallisten rejektiveden käsittelymenetelmien edut ja haitat. Molemmilla käsittelymenetelmillä strippauksella ja

struviittisaostuksella päästään hyvään ammoniumtypenvähennykseen. Molemmissa syntyvät kuitenkin paljon lopputuotetta, jonka jälkikäsittely, esimerkiksi kuivaaminen, on kallista. Fysikaalis-kemiallisten jätevedenkäsittelymenetelmien lopputuotteeseen sisältyvät kuitenkin myös positiivisia puolia, sillä maapallolla jo kiertävässä oleva typpi säilyy käytettävissä.

Taulukko 3. Fysikaalis-kemialliset rejektiveden käsittelymenetelmät.

Käsittelymenetelmä	Edut	Haitat
Struviittisaostus	Hyvä ammoniumtypen vähenemä	Kalliit käyttökustannukset Lopputuotteen vedetöinti ja kuivaus Struviittia kierrättävä prosessi monimutkainen
Ammoniakkistriippaus	Hyvä ammoniumtypen vähenemä Ei herkkä tulevan veden laadun muutoksille	Suuri energiantarve Vapautuu haisevia kaasuja Paljon lopputuotetta

3.2.2 Biologiset käsittelymenetelmät

Biologinen käsittely on verrattain halpa jäteveden käsittelymenetelmä eikä siinä muodostu ei-toivottuja sivutuotteita kuten fysikaalis-kemiallisilla puhdistusmenetelmillä (Rostron ym. 2001). Biologisen typenpoiston etu on myös se, että se poistaa ammoniumtypen lisäksi jäteveden orgaanista typpeä toisin kuin fysikaaliset ja kemialliset menetelmät. Puhdistamalla, jolla on jo biologinen ravinteidenpoisto, ajoittainen rejektivesistä tuleva lisätyppi voidaan poistaa prosessia kasvattamalla joko suurentamalla denitrifikaatiovaiheen tilavuutta tai lisäämällä siihen enemmän ulkoista hiilenlähdettä. Helposti hajoavan orgaanisen hiilen määrä anaerobisesti käsitellyssä rejektivedessä on vähäinen ja mahdolliseen denitrifikaatioprosessiin pitää lisätä ulkoista hiilen lähdettä kuten metanolia

(Arnold ym. 2000). Jos anoksinen vaihe on liian pieni orgaanisen hiilen lisäämiseen, erillinen panostoiminen nitrifikaatio- ja denitrifikaatioreaktori on hyvä vaihtoehto (Siegrist 1996). Rejektiveden biologisessa typenpoistossa tulee erityisesti ottaa huomioon se, että anaerobisesti käsitellyn rejektiveden alkaliniteetti riittää vain noin puolen ammoniumtypen nitrifikaatioon (Mossakowska ym. 1997).

Aktiivilietteeseen perustuvia tutkittuja menetelmiä rejektiviesien biologisesta typenpoistosta ovat jatkuva- ja panostoimiset reaktorit. Teichgräber ja Stein (1994) ja Jeavons ym. (1998) ovat toteuttaneet jatkuvatoimisessa reaktorissa termisesti käsitellyn lietteen rejektiveden biologisen typenpoiston. Teichgräberin ja Steinin (1994) kokeessa tavoitteeksi asetettu vähintään 90 %:n typenpoistotehokkuus (TKN) saavutettiin lietekuormalla 0,14 kgN/(kg/d) (Taulukko 4). Kokeen perusteella prosessiin tulevan veden kiintoaineen määrää tulee rajoittaa, jotta nitrifikaatioon tarvittava lieteikä voidaan saavuttaa. Liiallinen metanolin lisääminen denitrifikaation ulkoiseksi hiilen lähteeksi johti lopulta nitrifikaation romahtamiseen. Kokeen mukaan prosessissa kuluu metanolia korkeintaan 3 l/kgN.

Taulukko 4. Tyypilliset arvot termisesti käsitellyn lietteen rejektiveden käsittelyssä nitrifikaatio/denitrifikaatioprosessilla (Teichgräber & Stein 1994).

	käsiteltävä (mg/l)	käsitelty (mg/l)	vähennemä (%)
NH ₄ -N	610	2	100
TKN	670	83	88
COD	710	280	61

Arnold ym. (2000) tutkivat laboratoriomittakaavan kokeessa panostoimisen reaktorin soveltuvuutta rejektiveden nitrifikaatioon. Reaktorissa käsiteltävän veden keskimääräinen ammoniumtyppipitoisuus oli 600–700 mgN/l, COD-arvo oli 800–1300 mg/l, kiintoaineen (SS) määrä oli alle 400 mg/l ja pH 8.2–8.4.

Reaktorin lämpötila vaihteli rejektivesille tyypillisessä lämpötilassa 28–32 °C:n välillä. Sykli koostui täytöstä, aerobisesta käsittelyvaiheesta, laskeutuksesta ja poistovaiheesta. Jotta nitrifikaation aiheuttama pH:n lasku vältettiin, lisättiin reaktoriin käsittelyvaiheessa NaOH:a. Lisättävän NaOH:n määrä vaikutti merkittävästi puhdistusprosessiin. Kun pH pidettiin 7 yläpuolella, NaOH:ia kului 2,85 g/gNH₄-N. Vaahtoaminen aiheutti ongelmia reaktoreissa, jos pH:n vaihtelut olivat suuria. Nitrifikaation tehokkuus vaihteli 0,6–0,8 kgNH₄-N/m²d. Reaktorin kiintoainepitoisuus voitiin vakiinnuttaa 5-6 gSS/l ja käsitellyn veden COD-arvo oli 500–750 mg/l.

Laboratoriomittakaavan kokeissa Janus & van der Roest (1997) käyttivät rejektiveden käsittelyyn nitrifikaatio- ja denitrifikaatiovaiheita panosreaktorissa. Kontrolloimalla aerobisen vaiheen pituutta nitrifikaatiovaiheessa muodostui nitriittiä ja prosessin energian tarve väheni ilmastusajan lyhentyessä. Osittaisen nitrifikaation jälkeinen denitrifikaatio tarvitsi myös vähemmän mikrobien hiilenlähdettä. Pilot-mittakaavan kokeet toteutettiin jatkuvatoimisessa reaktorissa, jossa nitrifikaatio- ja denitrifikaatiovaiheet oli eroteltu. Optimaalinen 95 % Kjeldahl-tyyppi –vähenemä saavutettiin kun anaerobinen hydraulinen retentioaika oli 2,5 d, anoksinen hydraulinen retentioaika oli 1,25 d, lämpötila oli 35 °C ja pH 7.

Taulukko 5. Aktiivilietemenetelmät rejektiveden käsittelyssä.

	Edut	Haitat
Jatkuvatoiminen reaktori	yksinkertainen prosessi	mikrobien huuhtoutuminen pois reaktorista haisevien kaasujen vapautuminen
Panosreaktori	mikrobien pysyminen reaktorissa vähäinen tilantarve	vaahdonmuodostus

Janus & van der Roest (1997) lisäsivät jatkuvatoimiseen denitrifikaatio-nitrifikaatio-aktiivilieteprosessiin palautuslietteen kalvosuodatuksen. Näin reaktoriin saatiin suurempi biomassakonsentraatio (15–50 kgMLSS/m³) ja optimaaliseksi biomassakonsentraatioksi määritettiin 20 kgMLSS/m³. Kalvosuodatusprosessin vuoksi prosessin lämpötila on 35 °C, mikä on ammoniumtyypen hapettumisen kannalta optimaalinen lämpötila. Nitrifikaatioprosessissa saavutettiin tilavuuskuorma 4,4 kgN/m³d ja denitrifikaatioprosessissa 9,8 kgNO₃-N/m³d.

Anammox-prosessin pääasiallisia käyttökohteita ovat jätevedet, jotka sisältävät suuria määriä ammoniumtyyppiä ja vähän orgaanista ainesta. Tällaisia vesiä ovat esimerkiksi lietteen käsittelyn rejektivesi ja kaatopaikkojen suotovesi (Jetten ym. 1997). Anaerobisesti käsitellystä lietteestä erotetun rejektiveden lämpötila ja pH ovat yleensä optimaalisia Anammox-prosessia varten (van Dongen ym. 2001b). Myös Sharon-prosessi on käyttökelpoinen korkeissa lämpötiloissa, jolloin bakteerit kasvavat nopeasti eikä lietteenpalautusta tarvita (Hellings ym. 1998). van Dongenin ym. (2001b) kokeessa yhdistetyssä Sharon-Anammox –prosessissa rejektiveden ammoniumtyyppiä poistettiin 83 %, josta 53 % Sharon-prosessissa ja loput Anammox-prosessissa. Käsiteltyyn veteen ei jäänyt ollenkaan nitriittiä.

Biofilmi-prosessin on todettu olevan toimiva erittäin typpipitoisilla rejektivesillä. Kokeissa on saavutettu yli 90 %:n typen vähenemä. Prosessitehokkuuden kannalta biofilmi-prosessi on hiukan parempi kuin aktiivilieteprosessi (Arnold ym. 2000).

Rostron ym. (2001) tutkivat laboratoriomittakaavan nitrifikaatiokokeissa erilaisissa prosessiolosuhteissa jatkuvasekoitteisia prosesseja sekä ilman kantaja-ainetta että kantaja-aineen kanssa. Samalla he etsivät sopivaa kantaja-ainetta rejektivesiä puhdistavalle biomassalle. Reaktoreista, joissa ei ollut kantaja-ainetta, nitrifioivat bakteerit huuhtoutuivat pois. Kantaja-aineellisissa prosesseissa (Linpor, Kaldnes ja PVA-kapselointi) nitrifikaatio saatiin toimimaan. Kaikissa vaihtoehdoissa hapenpuute oli prosesseja rajoittava tekijä. Kokeen aikana

biofilmireaktorissa, jossa oli kiinteä PVA -kantaja-aine, päästiin parhaimpiin nitrifikaatiotuloksiin kaikissa koeolosuhteissa.

Janusin ja van der Roestin (1997) tutkimuksissa biofilmireaktori koostui kahdesta sisäkkäin olevasta samankeskeisestä putkesta. Sisemmässä putkessa ylöspäin virtaava ilma sekoitti puhdistettavaa vettä ja kantaja-ainetta ja ulommassa putkessa tapahtui laskeutus. Kokeen maksimi typenkuormitus, jolla nitrifikaatiota tapahtui vielä 90 %:sesti, oli 2,8 kgN/m³d. Tämän avulla täydenmittakaavan prosessin maksimi typenkuormitukseksi arvioitiin 3,3 kgN/m³d. Nitrifikaatiota rajoittavaksi tekijäksi osoittautui mikrobien hapensaanti. Prosessissa muodostuva liete kierrätettiin anoksiseen vaiheeseen, johon lisättiin metanolia ravinteeksi denitrifikaatioprosessia varten. Denitrifikaatioprosessista ei kuitenkaan saatu tuloksia kokeen aikana.

Arnoldin ym. (2000) biofilmipanosreaktorikokeessa ylöspäinvirtausreaktori, jossa oli 10 m³ kiinteä kerros kevytsoraa (raekoko 4-8 mm), oli varustettu ilmastuksella, veden kierrätyksellä sekä pesumahdollisuudella. Sykli koostui täytöstä, sekoituksesta ja nitrifikaatiosta sekä veden poistamisesta. Aluksi nitrifioivat bakteerit totutettiin korkeaan ammoniumtyypipitoisuuteen (460 mg/l) vaihtamalla panosreaktorin sisällöstä kerrallaan vain 22 %. Biofilmiprosessissa onnistunut nitrifikaatio saavutettiin kuuden viikon käytön jälkeen. Kun reaktorin sisällöstä vaihdettiin vain osa, keskimääräinen ammoniumtypen vähenemä oli 0,8–1,0 kgNH₄-N/m²d. Kun prosessi saatiin toimivaksi ja koko reaktorin sisältö vaihdettiin, keskimääräinen ammoniumtypen vähenemä 25 °C:ssa oli 1,0–1,2 kgNH₄-N/m²d. Kierrätettävään veteen lisättiin NaOH:ia, siten että reaktorissa pH oli koko ajan 7.3–7.8. Biofilmiprosessissa tarvittiin NaOH:ia 6,7 g/gNH₄-N. Samoin kuin aktiivilieteprosessissa vaahtoaminen aiheutti ongelmia, jos pH:n vaihtelut olivat suuria.

Käsiteltävän rejektiveden melko matalan kiintoainepitoisuuden (30 mg/l) takia tarvittiin reaktorin pesua vain joka toinen päivä. Pesuun käytetty vesi tiputti reaktorin lämpötilaa 10 °C:lla ja hidasti pesun jälkeistä nitrifikaatiota 70 %:lla.

Nitrifikaationopeus palasi kuitenkin ennalleen, kun reaktorin lämpötila nousi jälleen korkeammaksi.

Taulukko 6. Yhteenveto rejektiveden biologisista käsittelymenetelmistä

	Edut	Haitat
Aktiiviliete	kokonaistypen vähenemä	hidas käynnistyminen pH:n säädön tarve
Kalvobioreaktori	kokonaistypen vähenemä	monimutkainen laitteisto kalvosuodatuksen energian tarve
Sharon-Anammox	kokonaistypen vähenemä vähäinen lietteentuotto	uusi prosessi pH:n säädön tarve
Biofilmi	kokonaistypen vähenemä mikrobien pysyminen reaktorissa	hidas käynnistyminen pH:n säädön tarve reaktorin pesu tukkeutumisen estämiseksi

3.3 Täydenmittakaavan laitokset

Ruotsissa on käytössä muutamalla jätevedenpuhdistamolla panostoimisia reaktoreita, joilla poistetaan tyypeä anaerobikäsittelyn rejektivesistä (Rosén ym. 1998). Kalmarin jätevedenpuhdistamoon rakennettiin kaksi panostoimista reaktoria rejektiveden typenpoistoa varten 1990-luvun alussa. Panostoimiset reaktorit valittiin alhaisten investointikustannusten ja käytössä olevan pinta-alan vähyyden takia. Yhden syklin kesto on kahdeksan tuntia. Se koostuu ilmastetusta täytöstä, täytöstä, ilmastetusta reaktiovaiheesta, laskeutuksesta ja poistovaiheesta. Yhdessä syklissä vaihdetaan reaktorissa olevasta 3500 m³:sta 800 m³:ta. Syötöstä vain 50 m³:ta on rejektivettä ja loput puhdistamolle tulevaa jätevettä. Puhdistamolle tulevaa vettä käytetään denitrifikaation hiilenlähteenä. Prosessia säädetään online-mittauksilla, jotka mittaavat pinnankorkeutta, liukoisen hapen

pitoisuutta, lietepitoisuutta, pH:ta, ORP:a sekä ammonium- ja nitraattipitoisuuksia. Panostoimiset reaktorit toimivat hyvin ja stabiilisti (Falk & Hansson 2002).

Motalan kunnan jätevedenpuhdistamossa kahdesta tiivistysaltaasta on tehty panostoimiset reaktorit, joissa käsitellään pelkää rejektivettä. Typenpoistoon suunniteltu 8 tunnin sykli koostuu täytöstä, lyhyestä ilmastusvaiheesta, toisesta täytöstä, ilmastusvaiheesta, sekoitusvaiheesta, laskutuksesta sekä poistovaiheesta. Denitrifikaation hiilenlähteenä käytetään etanolia, jota syötetään reaktoriin anoksisen vaiheen alussa. Reaktoreista mitataan pH:ta ja ORP:a. Happipitoisuutta ei mitata, sillä reaktoreihin syötetään ilmaa maksimiteholla koko ilmastuksen ajan. Tällöin päästään happipitoisuuteen noin 8 mg/l. Reaktoreissa käsitellään vuorokaudessa 90 m³ rejektivettä. Käsiteltävän rejektiveden ammoniumtyppipitoisuus on noin 500 mg/l ja käsitellyn alle 1 mg/l. Ammoniumtypen vähenemä on siis käytännössä 100 % (Falk & Hansson 2002).

Hollannissa on käytössä Rotterdamin Dokhavenin sekä Utrechтин jätevedenpuhdistamoilla rejektivesien erilliskäsittelyssä Sharon-prosessi. Sharon-prosessi on suunniteltu erityisesti erittäin ammoniumtyppipitoisille vesille kuten anaerobisesti käsitellyille rejektivesille typenpoistoon. Näillä puhdistamoilla Sharon-prosessi toteutetaan samassa reaktorissa denitrifikaation kanssa jaksoittaisen ilmastuksen avulla. Denitrifikaation hiilenlähteeksi molemmilla puhdistamoilla käytetään metanolia. Käsiteltävän rejektiveden ammoniumtyppipitoisuus on 500–1500 mgN/l. Ammoniumtypen vähenemä on yli 95 % ja kokonaistypen poistossa voidaan päästä 90 %:n vähenemään. Molemmilla puhdistamoilla rejektiveden erilliskäsittely on laskenut puhdistamon pääprosessiin tulevaa typpikuormaa ja kuormitus puhdistamolta laskuveteen on pienentynyt selvästi (Mulder ym. 2001, van Kempen ym. 2001). Jo käytössä olevien Sharon-prosessien lisäksi on Hollannissa käynnissä useita uusia suunnittelu- ja rakennusprosesseja. Rotterdam Dockhavenin jätevedenpuhdistamolla ollaan myös parhaillaan ottamassa käyttöön Sharon-prosessin rinnalle ensimmäistä täydenmittakaavan Anammox-prosessia perinteisen denitrifikaation tilalle.

Suomessa on Kuopion Lehtoniemen jätevedenpuhdistamolla käytössä rejektiveden erilliskäsittely. Anaerobisesti käsitellystä lietteestä erotettu rejektivesi käsitellään perinteisellä biologisella DN-typenpoistoprosessilla. Rejektivedenkäsittelyallasta seuraa selkeytysallas, josta biologisesti käsitelty vesi ja ylijäämäliete johdetaan puhdistamon päälinjan aktiivilieteprosessiin. Prosessiin voidaan tarvittaessa johtaa myös puhdistamolle tulevaa vettä sekä lietteen sakeuttamoiden rejektivesiä lämpiminä aikoina (Rautiainen 1998).

4. FTALAAITIT

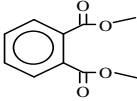
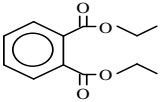
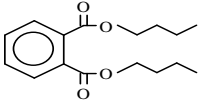
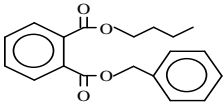
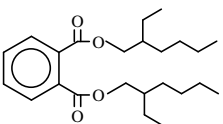
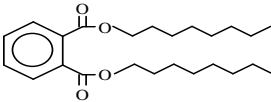
4.1 Ftalaattien ominaisuuksia

Ftalaatit eli 1,2-bentseenidikarboksyylihapon esterit ovat laajasti käytössä olevia teollisesti tuotettuja muovin pehmentimiä. Yleisin ftalaatteja sisältävä muovi on PVC. PVC-muovista jopa 60 % voi olla pehenninaineita, yleensä di(2-etyyliheksyyli)ftalaattia (DEHP). PVC:tä käytetään erityisesti rakennusteollisuudessa kuten pintamateriaaleissa, kaapeleissa ja letkuissa. Sitä löytyy myös kotitalouksista esim. pakkauksista, sadevaatteista ja lasten leluista. Muovien lisäksi ftalaatteja käytetään myös torjunta-aineissa, pesuaineissa, kosmetiikassa ja painomusteessa. Maailmanlaajuinen ftalaattien tuotto oli vuonna 1994 noin 4 miljoonaa tonnia (Anonyymi 2001).

Ftalaatit eivät muodosta vahvoja kemiallisia sidoksia muovin tai muun matriisinsa kanssa, joten ne voivat suhteellisen helposti liueta siitä irti käytön aikana tai hävittämisen jälkeen. Ftalaatit voivat vapautua ympäristöön myös valmistuksessa, jakelussa, jatkojalostuksessa tai jätteenpoltossa. Ftalaatit eivät ole pysyviä yhdisteitä, sillä niillä on joitakin hajoamisreittejä. Ne voivat hajota aerobisten ja anaerobisten bakteerien tai sädesienten hajottamana ja ilmakehässä valon kanssa reagoidessaan (Staples ym. 1997).

Kemiallisesti ftalaatit koostuvat ftaalihaposta ja jonkin alkoholin esteristä (Taulukko 7). Eri ftalaattien kemialliset, fysikaaliset ja biologiset ominaisuudet riippuvat suurelta osin alkyyliketjun pituudesta ja haaroittuneisuudesta. Yleisin ftalaatti DEHP on huonosti veteen liukeneva rasvahakuinen yhdiste. Se kertyy orgaanisiin hiukkasiin ja jäteveden lietteeseen. DEHP sitoutuu maahan, mutta sitä voi huuhtoutua myös pohjaveteen. Yksinkertaisin diftalaatti dimetyyliftalaatti eli DMP on DEHP:a vesiliukoisempi. Maaperässä se kulkeutuu kohtalaisesti tai hyvin ja vedessä sitoutuu vain osin hiukkasiin ja sedimenttiin.

Taulukko 7. Kuuden yleisen ftalaatin rakennekaavat

Ftalaatti	Lyhenne	Rakennekaava
Dimetyyliftalaatti	DMP	
Dietyyliftalaatti	DEP	
Di-n-butyyliftalaatti	DBP	
Butyylibentsyyliftalaatti	BBP	
Di-2-etyyliheksyyliftalaatti	DEHP	
Di-n-oktyyliftalaatti	DOP	

Ftalaattien välitön myrkyllisyys on melko pieni, tosin niiden toksisuuden arvioiminen on vaikeaa niiden niukan vesiliukoisuuden takia. Ftalaateilla on kuitenkin havaittu teratogeenisiä, lisääntymis- ja kehitystoksisia vaikutuksia (NTP-CERHR 2000). Jätevedessä DEHP:a esiintyy muita ftalaatteja suurempana pitoisuutena. EU:ssa toteutetun riskikartoituksen mukaan, DEHP:a ei pidetä akuutisti toksisena vesieliöille eikä myöskään haitallisena maaeliöille (Anonyymi 2001). Ruuan kautta altistumisen on kuitenkin todettu vaikuttavan kaloihin.

Nykyisen tietämyksen mukaan DEHP ei kerry ruokaketjuihin vesi- eikä maaympäristössä (Gobas ym. 2003, Anonyymi 2001).

EU on laatinut vesipuitedirektiiviin, jonka tavoitteena on saavuttaa vesistöjen hyvä ekologinen ja kemiallinen tila vuoteen 2015 mennessä. Sen yhtenä osana on tarkoitus kiinnittää huomiota vesien suojeluun vesiä pilaavien ja vaarallisten aineiden päästöjä vähentämällä. Vesipuitedirektiivin liitteenä on prioriteettiainelista, johon on luokiteltu yhdisteet, joista aiheutuu merkittävä riski vesiympäristölle tai vesiympäristön välityksellä (Karhu 2003). Tällä listalla ftalaateista on mainittu DEHP, joka kuuluu ns. uudelleen tarkasteltavien prioriteettiaineiden ryhmään. Uudelleen tarkasteltavista aineiden ominaisuuksista ja ympäristökäyttäytymisestä tarvitaan lisää näyttöä, ennen kuin päätetään luokitellaanko aine vaaralliseksi prioriteettiaineeksi (EU 2001).

4.2 Ftalaatit yhdyskuntajätevesissä

Ftalaatit kulkeutuvat jätevesiin sekä kotitalouksien ja teollisuuden päästöistä että valumavesistä. Jäteveteen ftalaatit päätyvät, kun ne irtoavat niitä sisältävistä tuotteista niiden joutuessa kosketuksiin veden kanssa. Valumavesiin ftalaatit päätyvät sateen mukana ilmasta, missä niitä on havaittu partikkeleihin sitoutuneena.

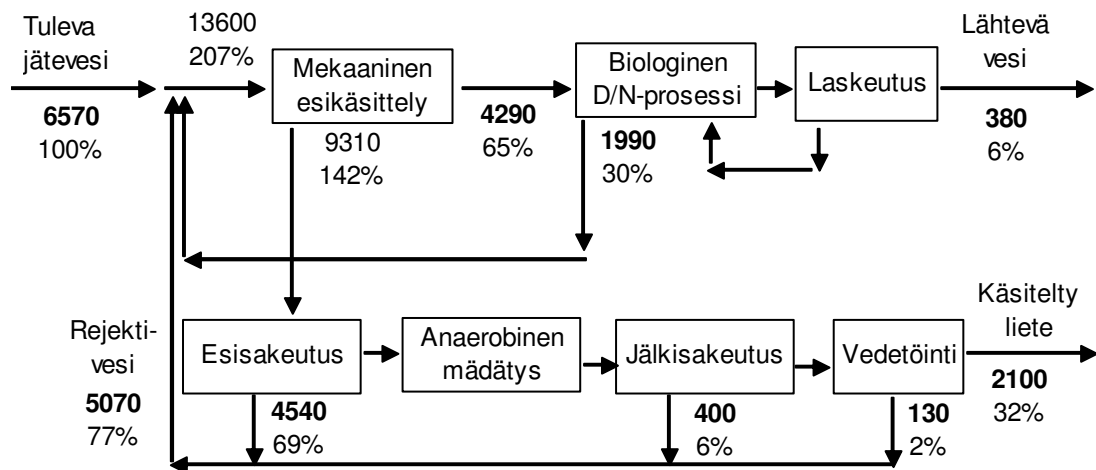
Yhdyskuntajätevesien ftalaattipitoisuudet koostuvat lähes kokonaan DEHP:sta. Marttinen ym. (2003a) tarkastelivat suomalaisia yhdyskuntajätevesiä, joissa DEHP:a esiintyi 28–122 µg/l, kun muiden tutkittujen ftalaattien pitoisuudet olivat vain muutamia mikrogrammoja litrassa. Eroja erityyppisissä jätevesissä, kuten kokonaan kotitalouksien sekä kotitalouksien ja teollisuuden jätevesien yhdistelmissä, ei havaittu. Puhdistamoille, joille johdettiin myös kaatopaikan suotovesiä noin 1 % puhdistamon DEHP:n kokonaiskuormasta tuli suotovesien mukana. Merkittävä osa DEHP:sta onkin lähtöisin kotitalouksista (Jacobsen & Guildal 2000). Jätevedenpuhdistamoiden DEHP:n kokonaiskuormitukseksi on

määritetty 9–31 mg DEHP:a vuorokaudessa asukasta kohti. Koska puhdistamoille tulevan veden ftalaattipitoisuudet eivät eroa juurikaan toisistaan, muodostuvat ftalaattikuormien erot puhdistamoiden virtaamien eroista (Marttinen 2003a).

4.3 Ftalaatit jätevedenpuhdistamolla

Jäteveden käsittelyssä orgaaniset haitta-aineet voivat joko syntyä, poistua, muuntua tai vain kulkeutua prosessin läpi. Viisi päämekanismia on haihtuminen, hajoaminen, sitoutuminen kiintoaineeseen ja lietteeseen, läpikulkeutuminen sekä syntyminen esimerkiksi kloorauksen yhteydessä (Metcalf & Eddy 1991). Ftalaattien käyttäytymiseen jätevedenpuhdistamolla vaikuttavat vesiliukoisuus, haihtuvuus, taipumus sitoutua kiintoaineeseen, biohajoavuus ja kemiallinen hajoavuus. Yleisimmät jätevesien ftalaatit eivät haihdu vedestä juuri ollenkaan ja ne ovat huonosti veteen liukenevia. Ne eivät myöskään hajoa perinteisellä biologisella puhdistamolla abioottisesti. Ftalaattien poistomekanismit jätevedenpuhdistamolla ovat siis biohajoaminen ja sitoutuminen lietteeseen. Näistä hajoaminen haitattomiksi tuotteiksi on toivottavampi tapahtuma.

Marttinen ym. (2003b) määrittivät jätevesien yleisimmän ftalaatin DEHP:n massataseet Espoon jätevedenpuhdistamolla. Nämä massataseet on esitetty kuvassa 5. Espoon Suomenojan puhdistamo on tavanomainen biologinen jätevedenpuhdistamo. Sen prosessi koostuu primaarilaskeutuksesta, jota seuraa biologinen tyyppiä poistava käsittely ja sekundäärinen laskeutus. Laskeutetut lietteet yhdistetään, tiivistetään, stabiloidaan anaerobisella käsittelyllä ja vedetöidään. Rejektivedet palautetaan puhdistamon prosessin alkuun. Koska DEHP:n liukoisuus veteen on pieni ja sen sitoutuminen jäteveden kiintoaineeseen suuri, suurin osa DEHP:sta oli sitoutunut yhdistettyyn primaari- ja sekundäärilietteeseen. Vain noin 6 % DEHP:sta oli liukoisena tai liukoiseen aineeseen sitoutuneena (Marttinen ym. 2003a).



Kuva 5. Espoon jätevedenpuhdistamon DEHP:n massataseet. Lihavoidut numerot ovat mitattuja massoja ja lihavoimattomat numerot ovat laskettuja massoja (g/d) (Marttinen ym. 2003b).

Ftalaattien molekyylikoon kasvaessa biohajoavuus heikkenee ja taipumus sitoutua kiintoaineeseen kasvaa. Ftalaatit, joiden sivuketjut ovat lyhyitä, hajoavat aerobisissa olosuhteissa nopeasti. Ftalaatit, joilla on pidemmät sivuketjut, ovat pysyvämpiä. Ne sitoutuvat vahvemmin kiintoaineeseen ja ovat siten heikommin saatavilla mikrobiologiseen hajotukseen. Sekä aerobisissa että anaerobisissa olosuhteissa dialkyyliftalaattien biohajoaminen alkaa esterihydrolyysillä muodostaen hajoamistuotteena monoalkyyliftalaatin ja alkoholin (Staples ym. 1997).

Laboratoriomittakaavan tutkimuksissa, joissa DEHP:a on lisätty jäteveeseen, sen on todettu olevan aktiivilieteprosessissa hyvin helposti biohajoavaa (O'Grady ym. 1985, Staples 1997). Pilot- ja täydenmittakaavan tarkasteluissa DEHP:n on kuitenkin usein todettu biohajoavan heikommin, koska DEHP on heikommin biosaatavana. Marttisen ym. (2003b) tutkimuksessa jätevedenpuhdistamolla keskimäärin 29 % DEHP:sta hajosi biologisesti aktiivilieteprosessissa, kun oletettiin, ettei haihtumista tai strippautumista tapahtunut ilmastusvaiheessa DEHP:n alhaisen höyrynpaineen vuoksi. Vaihtelevien aerobisten ja anoksisien

olosuhteiden on todettu olevan otollisia useiden orgaanisten haitta-aineiden hajoamiselle (Zitomer & Speece 1993). Fauser ym. (2003) saivatkin vaihtelevissa olosuhteissa tulokseksi, että DEHP:sta biohajosi prosessissa 70 %. DEHP:n hajoamistuotetta mono-2-etyyliheksyyliftalaatti ei havaittu puhdistamalla (Marttinen ym. 2003b).

Jätevedenpuhdistamalla vesifaasista poistuu 94–96 % DEHP:sta. Biologiselta puhdistamolta lähtevän veden ftalaattipitoisuus on yleensä muutamia mikrogrammoja litrassa (Marttinen 2003a, 2003b). Ftalaattien pitoisuuksille puhdistetussa jätevedessä ei ole annettu virallisia raja-arvoja. Maailman terveysjärjestö WHO on antanut suosituksen talousveden enimmäispitoisuudeksi 8 µg/l (WHO 1996) ja USA:n EPA 6 µg/l. EU ja Suomi eivät ole määritelleet ftalaateille raja-arvoa.

DEHP:n sitoutuessa jäteveden kiintoaineeseen kulkeutuu siitä suurin osa jätevedenpuhdistamalla lietteen käsittelyyn. Puhdistamon sisäisten kiertojen takia, yhdistettyjen primaari- ja sekundääriletteiden mukana lietteen käsittelyyn tulee enemmän DEHP:a kuin puhdistamolle tulevan jäteveden mukana. Marttisen ym. (2003b) laskelmissa lietteen stabiloinnin anaerobisessa prosessissa DEHP:sta biohajosi 23 % olettaen, että haihtumista tai abioottista hajoamista ei tapahtunut. Ftalaattien hajoamisesta anaerobisessa prosessissa on kuitenkin olemassa useita toisistaan poikkeavia tutkimustuloksia, joissa laboratoriokokeissa DEHP ei hajonnut ollenkaan ja toisaalta pilot-kokeissa siitä hajosi huomattavasti enemmän, jopa 61 % (Shelton ym. 1984, Ziogou ym. 1989, Parker ym. 1994).

Puhdistamalla, jolla liete käsiteltiin anaerobisesti, 35–37 % puhdistamolle tulevasta DEHP:sta päätyi lopulta lietteeseen. Puhdistamalla, jolla lietettä ei käsitelty biologisesti, lietteeseen päätyi 62 % DEHP:sta (Marttinen ym. 2003a). Vaihtelevissa aerobisissa ja anoksisissa olosuhteissa toimivalla puhdistamalla noin 20–35 % ftalaateista sitoutuu lietteeseen (Fauser ym. 2003). Puhdistamolta lähtevään jätevesilietteeseen jää joka tapauksessa niin paljon ftalaatteja, että ne voivat kulkeutua sitä kautta ympäristöön. Lietteistä mitatut DEHP-pitoisuudet

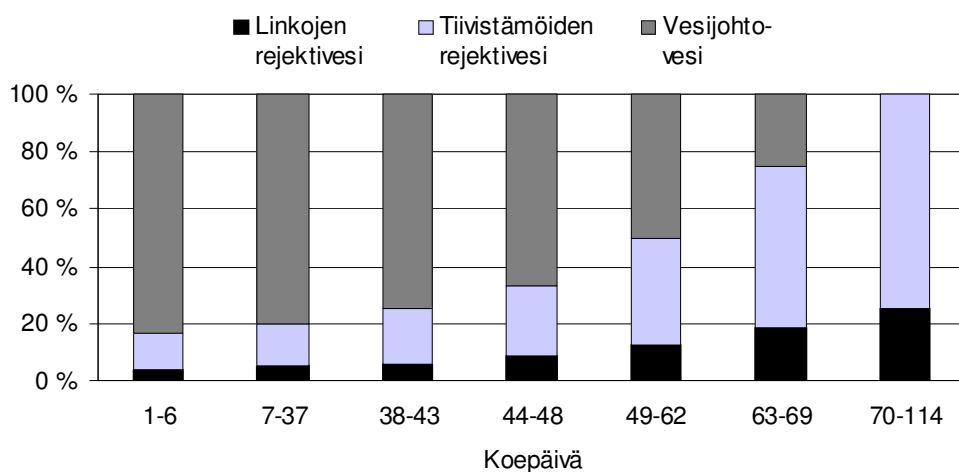
ylittivät usein EU:n ehdottaman raja-arvon 100 µg/g kemikaalin pitoisuudelle maataloudessa käytettävässä lietteessä (Euroopan komissio 2000, Cheng ym. 2000, Marttinen ym. 2003b). Kun lietteen käsittelyn rejektivedet palautetaan puhdistamon prosessien alkuun, aiheuttavat ne sisäisen ftalaattikuorman puhdistamolle. Espoon puhdistamolla noin puolet lietteen käsittelyyn tulevasta DEHP:sta kiersi takaisin prosessiin rejektiveden mukana (Marttinen 2003b).

5. AINEISTO JA MENETELMÄT

5.1 Käsiteltävä vesi

Käsiteltävä vesi vastasi tilavuussuhteiltaan Jyväskylän seudun puhdistamolla muodostuvia rejektivesiä. Vedestä $\frac{1}{4}$ oli mädättämöstä tulevaa ja $\frac{3}{4}$ tiivistämöissä muodostunutta rejektivettä. Mädättämöstä tuleva rejektivesi kerättiin käynnissä olevilta lingoilta, joita yleensä oli yksi. Tiivistämöiden rejektivesi kerättiin mahdollisuuksien mukaan kaikista kolmesta tiivistämöstä. Jos jossakin tiivistämöistä ilmeni ongelmia, ei siitä otettu vettä kokeeseen, ennen kuin sen toiminta oli normalisoitunut.

Käsiteltävää vettä laimennettiin aluksi vesijohtovedellä suhteessa 1:5, jotta anaerobisesta käsittelystä tulleen rejektiveden korkea ammoniumtyppipitoisuus ei olisi inhiboinut lisätyssä aktiivilietteessä mahdollisesti olleita nitrifioivia mikrobeja. Kokeen edetessä laimennusta pienennettiin vaiheittain kuvan 6 mukaisesti siten, että koepäivänä 70 päästiin lopulta käsittelemään laimentamatonta rejektivettä. Käsiteltävän veden pH:ta säädettiin 10 M:lla NaOH:lla pH:hon 7.5–8.0.



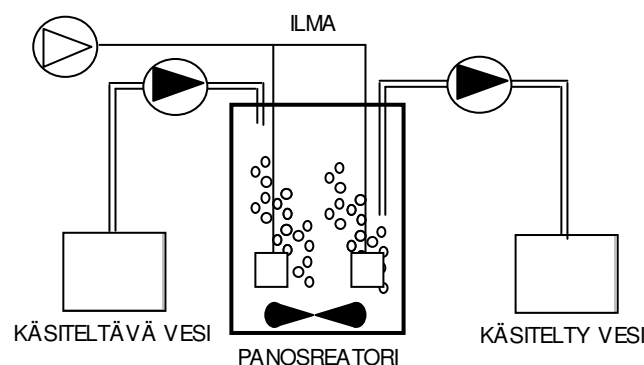
Kuva 6. Kokeessa käytetyn käsitellyn veden laimennokset.

5.2 Lieteymppi

Lieteymppi oli Jyväskylän Seudun puhdistamon aktiivilieteprosessin ilmastusaltaasta. Puhdistamolla oli havaittu tapahtuvan vähäistä nitrifikaatiota. Altaasta otettiin 20 l lietettä, jota laskeutettiin 30 minuuttia. Laskeutuneen lietteen pinnasta poistettiin 16 l vettä ja laskeutunutta lietettä käytettiin kokeissa lieteymppinä. Lieteympin kuiva-ainepitoisuus oli 6,80 gTS/l.

5.3 Koejärjestelyt

Kokeessa käytettiin kolmea lasista viiden litran reaktoriastiaa (Kuva 8). Jokaisen sisältöä sekoitettiin magneettisekoittimella (Heldolph MR, 300 rpm) sekä ilmastettiin akvaarioilmastimella (Rena Air 200, suurin ilmastusteho 160 l/h). Ilma syötettiin reaktoreihin kahden keraamisen ilmastuskiven läpi, jotta ilma saatiin jakautumaan reaktoriin tasaisesti pieninä kuplina. Jokaiseen reaktoriin laitettiin täyttö- ja tyhjennysletkut (Kuva 7). Kaikki käytetyt letkut olivat polyuretaania. Käsiteltävä vesi pumpattiin reaktoreihin letkupumpulla (Masterflex). Poistopumppausta varten letkun pää asetettiin reaktoreihin aluksi kolmen litran ja koepäivästä 21 alkaen 3,5 litran pinnankorkeudelle. Reaktoreissa oleva nestepinta ei laskenut tämän pinnan alapuolelle. Koeajo toteutettiin huoneenlämmössä (20 °C).

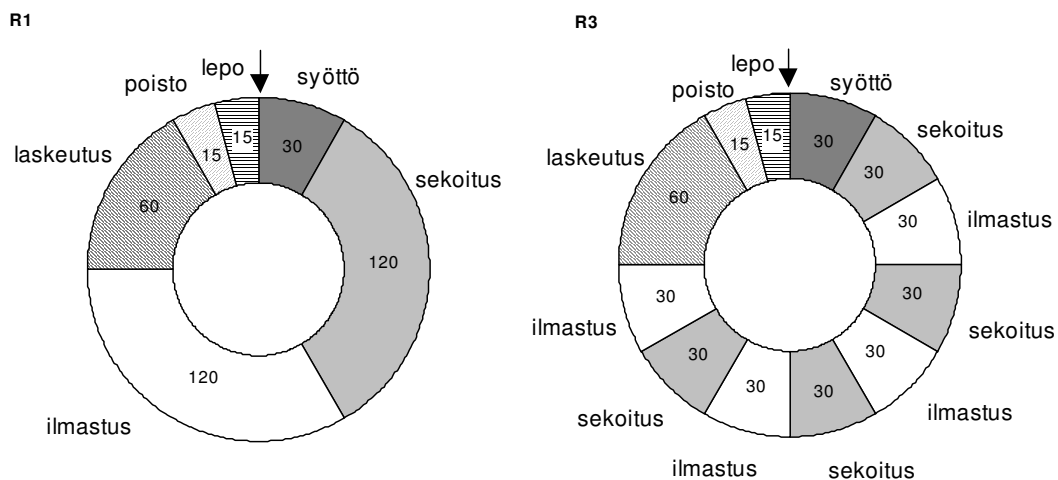


Kuva 7. Koelaitteiston prosessikaavio.



Kuva 8. Kokeen panostoimiset reaktorit

Reaktoreille säädettiin kuuden tunnin syklit (Kuva 9). Jokainen sykli koostui kuudesta vaiheesta. Nämä vaiheet olivat anoksinen syöttö, anoksinen sekoitusvaihe, aerobinen ilmastusvaihe, laskeutusvaihe, poistovaihe ja lepovaihe. Reaktoreita sekoitettiin syöttö-, sekoitus- ja ilmastusvaiheissa. Reaktoreiden 1 ja 2 syklissä oli 120 minuutin pituiset sekoitus- ja ilmastusvaiheet (120 min ja 120 min) ja reaktorissa 3 ne vuorottelivat 30 minuutin välein. Muilta osin syklit olivat identtiset. Sykliä vaihteita säädeltiin ajastimilla.



Kuva 9. Reaktoreiden syklit ja niiden vaiheiden kesto minuutteina.

Koeajoa käynnistettäessä kahteen reaktoreista (Reaktorit 1 ja 3) laitettiin 400 ml lieteyppeä ja 2600 ml 1:5 laimennettua käsiteltävää vettä. Kolmanteen reaktoriin (Reaktori 2) laitettiin 3 litraa kantaja-kappaleita (Kaldnes, Ø 9,1 mm) sekä 2400 ml laimennettua rejektivettä. Reaktoreiden syklit aloitettiin syöttövaiheella, jolloin reaktorin kokonaisnestetilaavuudeksi tuli neljä litraa. Aluksi hydraulinen viipymä oli 24 tuntia. Koepäivästä 21 alkaen virtaamaa pienennettiin ja koepäivästä 38 alkaen viipymä tasoittui noin 48 tuntiin. Reaktorin 2 koeajo keskeytettiin koepäivänä 60.

Käsiteltävä vesi pumpattiin reaktoreihin 80 litran saavista, johon vesi vaihdettiin kokonaan kolmesti viikossa. Käsiteltävän veden kiintoainepitoisuus oli alkuvaiheessa laimennettunakin suuri (>0.5 gTS/l). Kiintoaine oli helposti laskeutuvaa ja siksi yhdeksäntenä koepäivänä käsiteltävään veteen lisättiin sekoitus. Vettä sekoitettiin saavissa porakoneeseen liitetyllä sekoittimella samalla kun vettä pumpattiin reaktoreihin. Muun ajan käsiteltävä vesi oli ilman sekoitusta.

Käsiteltävän veden suuri kiintoainepitoisuus aiheutti kiintoaineen kerääntymistä reaktoreihin. Reaktoreista poistettiin lietettä kolmesti viikossa. Reaktorista 1 lietettä poistettiin keskimäärin 150 ml/d ja reaktorista 3 poistettiin 160 ml/d. Koepäivästä 70 lähtien SRT oli molemmissa reaktoreissa noin 6 d.

5.4. Analyysimenetelmät

5.4.1 Näytteenotto ja näytteiden esikäsittely

Fysikaalisiin ja kemiallisiin analyyseihin käsiteltävästä vedestä otetut näytteet olivat kertaanäytteitä. Käsitellyn veden määritykset tehtiin aluksi vuorokauden kokoomanäytteistä ja täyden kuormituksen aikana yksittäisen syklin kokoomanäytteestä. Lietteestä tehtiin analyyseihin käytettiin reaktorista syklin lepovaiheessa poistettua ylijäämaliettä.

Alkaliniteetti ja kiintoaine analysoitiin sekä pH mitattiin heti näytteenoton jälkeen. Muutamaa poikkeusta lukuun ottamatta kaikki typpi-analyysit tehtiin välittömästi näytteenoton jälkeen. Muutama näyte pakastettiin ennen analysointia. Kaikki COD-näytteet pakastettiin. Happipitoisuudet ja lämpötilat mitattiin suoraan reaktoreista.

Ftalaattianalyysijä varten sekä käsiteltävästä että käsitellystä vedestä otettiin vuorokauden kokoomanäytteet lasisiin 2,5 litran näytepulloihin. Käsitellyn veden näytteet säilytettiin analysointiin asti näytepulloissa pakastettuna (-20°C). Käsiteltävän veden näytteet sentrifugoitiin näytteenoton jälkeen teräksisissä putkissa (Sorvall RC5C, roottorina SS-34, +18°C, 30600g, 20 min). Vesi ja sakka erotettiin ja säilytettiin pakastettuina analysointiin asti. Lietenäytteet otettiin reaktorin lepovaiheessa heti vesinäytteiden oton jälkeen kertänäytteinä 100 ml:n kolveihin ja pakastettiin. Ennen analysointia lietenäytteet ja käsiteltävästä vedestä erotettu sakka kuivattiin kylmäkuivaajassa (HETOSICC CD 52).

5.4.2 Fysikaaliset ja kemialliset analyysit

Käsiteltävästä vedestä mitattiin pH aina, kun sitä tehtiin uusi erä. Käsitellyistä vesistä pH mitattiin kokoomanäytteistä kolmasti viikossa. pH mitattiin standardin SFS3021 (Suomen Standardoimisliitto 1979) mukaisesti (Mettler Toledo MP225). Lämpötiloja mitattiin manuaalisella mittarilla muutaman kerran koeajon aikana. Liuenneen hapen pitoisuudet syklin eri vaiheissa mitattiin suoraan reaktoreista kannettavalla happimittarilla (Hanna liuenneen hapen mittari HI9143).

Alkaliniteetti määritettiin standardin SFS-EN ISO 9963-1 (Suomen Standardoimisliitto 1996) mukaan. Määrittäminen tehtiin käsiteltävästä vedestä aina, kun sitä tehtiin uusi erä.

Ammonium- ja nitraattityyppipitoisuudet määritettiin koepäivinä 38–81 kahdesti viikossa ja koepäivinä 82–114 kerran viikossa käsiteltävästä ja käsitellyistä

vesistä sekä ylijäämälietteestä. Ammoniumtyyppipitoisuus määritettiin standardin SFS3032 (Suomen Standardoimisliitto 1976) mukaisesti. Nitraattityyppipitoisuudet määritettiin fotometrisella natriumsalisylaattimenetelmällä standardia SFS 5752 (Suomen Standardoimisliitto 1993) mukailleen. Sekä ammonium- että nitraattityypimäärityksissä absorbanssit mitattiin Hitachi U-2000 spektrofotometrillä. Kokonaistyyppinäytteitä otettiin kokeen aikana viisi kertaa samoista näytekohdista kuin ammonium- ja nitraattityypinäytteitä. Kokonaistyyppimääritykset tehtiin standardin SFS-EN ISO 11905-1 (Suomen Standardoimisliitto 1998) mukaisesti Jyväskylän yliopiston ympäristöntutkimuskeskuksessa.

Kemiallinen hapenkulutus (COD) määritettiin standardin SFS 5504 (Suomen Standardoimisliitto 1988) mukaan dikromaattimenetelmällä. Sekä käsiteltävästä vedestä että reaktoreista lähtevistä vesistä määritettiin liukoinen (SCOD) ja kokonaishapenkulutus (TCOD). Kaikki kemiallisen hapenkulutuksen analyysit tehtiin pakastetuista näytteistä. Liukoisen hapenkulutuksen näytteet suodatettiin ennen pakastusta GF/A-lasikuitusuodattimien (Whatmann, 1,6µm) läpi.

Reaktoreiden lietteen kiintoaine (MLSS) ja käsiteltävän ja käsitellyn veden kiintoainepitoisuus (SS) määritettiin Standard Methods'n (APHA, 1998) mukaan. Suodattimena käytettiin GF/A -lasikuitusuodattimia (Whatman, 1,6µm). Kuivaainepitoisuus (TS) määritettiin standardin SFS 3008 (Suomen Standardoimisliitto 1990) mukaan.

5.4.3 Ftalaattianalyysi

Ftalaattianalyysissä käytettiin lasiastioita, joiden pesuun kiinnitettiin erityistä huomiota. Ensin astiat huuhdeltiin ja harjattiin asetonilla sekä pestiin pesuaineella (Deconex). Astioissa pidettiin suolahappoa yön yli. Hapon jälkeen astiat pestiin ensin ultraäänihauhteessa ja sen jälkeen joko käsin tai pesukoneessa. Kuivuneet

astiat huuhdeltiin etanolilla ja niitä pidettiin uunissa 400°C:ssa yön yli. Ennen käyttöä astiat huuhdeltiin vielä heksaanilla.

Reaktoreista lähtevistä vesistä, joiden kiintoainepitoisuus oli pieni, ftalaatit uutettiin neste-nesteuutolla. Lähtevien vesien näytetilavuus oli 100 ml. Käsiteltävän veden näytteiden sentrifugissa eroteltu nestefaasi uutettiin myös neste-nesteuutolla. Näillä näytteillä näytemäärä oli 40 ml. Vesinäytteisiin lisättiin 5 ml dikloorimetaania (CH_2Cl_2 , J.T.Baker, >99,5 %) ja niitä ravisteltiin erotussuppilossa 30 minuutin ajan. Muodostuneen emulsion rikkomiseksi näytteitä pakastettiin erotussuppiloissa noin tunnin ajan, jonka jälkeen uute ja vesi erottuivat helpommin toisistaan. Uute erotettiin ja uutto toistettiin kahdesti. Yhdistetyt osauutteet haihdutettiin pyöröhaihduttimessa pienempään tilavuuteen ja siirrettiin koeputkeen.

Sentrifugissa erotettu käsiteltävän veden näytteiden kylmäkuivattu sakka uutettiin 12 ml lasissa koeputkissa ultraäänihauteessa. Koeputkiin lisättiin 5 ml CH_2Cl_2 ja niitä pidettiin ultraäänihauteessa (35°C) 30 minuutin ajan. Uute erotettiin ja uutto toistettiin kahdesti. Yhdistetyt osauutteet haihdutettiin typpellä (N_2 , 99,5 %) noin 1 ml:aan. Näytteelle tehtiin pylväspuhdistus, jossa näyte laskettiin läpi 1,5 g:sta aluminaa (Al_2O_3 , neutraali, Merck). Ennen käyttöä aluminaa kuivattiin 400°C:ssa yön yli, jäädytettiin eksikaattorissa ja deaktivoitiin 3 %:lla tislattua vettä. Aluminaa laitettiin pasteur-pipettiin, joka kunnostettiin laskemalla siitä läpi 10 ml heksaania. Tämän jälkeen näyte siirrettiin pylvääseen ja ftalaatit eluoiitiin 12 ml:lla heksaani-dikloorimetaani seosta suhteessa 1:1 (heksaani, Rathburn, HPLC Grade). Analysointia varten säilytettiin läpi laskettu liotinseos.

Kuivatuista lietenäytteistä punnittiin noin 0,5 g näytettä 40 ml:n lasisiin koeputkiin. Putkiin lisättiin 30 ml CH_2Cl_2 :a ja ne laitettiin ultraäänihauteeseen 35°C:een 30 minuutiksi. Uute erotettiin kolviin ja uutto toistettiin kahdesti. Yhdistetyt osauutteet haihdutettiin pyöröhaihduttimessa n. 3 ml:aan ja siirrettiin koeputkeen.

Ftalaattien analysoinnissa käytettiin sisäisen standardin menetelmää. Standardina oli 9-bromi-fenantreeni (Lancaster, Morecambe, Englanti). Koeputkeen siirrettyihin uutteisiin lisättiin sisäinen standardi 10µg 9-bromi-fenantreenia (100 µl 100µg/ml). Vesi- ja sakkanäytteiden uutteen haihdutettiin tyypellä noin 100 µl:aan ja siirrettiin insertteihin ja ne edelleen ampulleihin. Lietenäytteet haihdutettiin tyypellä noin 1 ml:aan ja siirrettiin vialeihin.

Analyysilaitteistona käytettiin kaasukromatografi-massaspektrometriä (GC/MS) (Hewlett Packard 6890). Kaasukromatografian kolonni oli HP-5, pituus 30 m, sisähalkaisija 0,25 mm ja faasin paksuus 0,25 µm. Kantokaasuna oli helium (AGA, 99,9996 %). Ftalaattien määrittämiseen käytettiin seuraavaa uuniohjelmää: 4 minuuttia 115 °C:ssa, lämpötilannosto 275 °C:een 16 °C/min ja 275 °C:ssa 15 minuuttia.

Ftalaattien mittausta suoritettiin SIM-ajoina (Selected Ion Monitoring), joissa tutkittavat ftalaatit tunnistettiin kolmen massaionin avulla. Taulukossa 8. on esitetty tutkitut ftalaatit, niiden retentioajat sekä peruspiikit että sekundaaripiikit.

Taulukko 8. Tutkitut ftalaatit, niiden retentioajat sekä perus- ja sekundaaripiikit

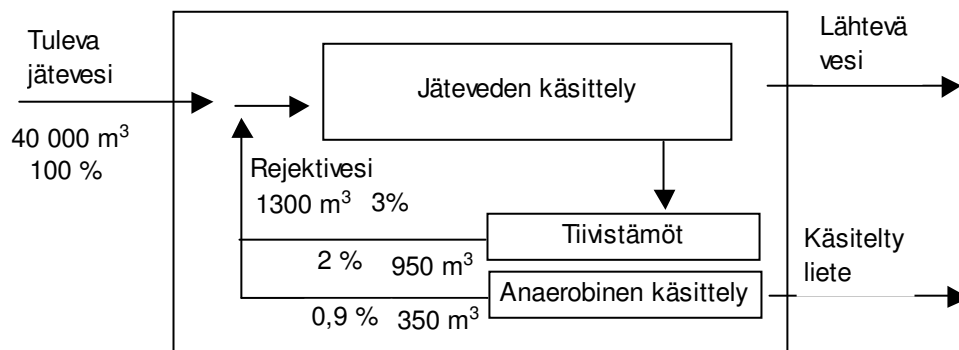
Ftalaatti	Lyhenne	Retentioaika (min)	Peruspiikki	Sekundääripiikit
Dimetyyliftalaatti	DMP	7,96	163	164, 194
Dietyyliftalaatti	DEP	9,11	149	150, 177
Di- <i>n</i> -butyyliftalaatti	DBP	11,75	149	205,223
Butyylibentsyyli-ftalaatti	BBP	14,03	149	123,206
Bis(2-etyyliheksyyli)-ftalaatti	DEHP	15,09	149	167,279
Di- <i>n</i> -oktyyliftalaatti	DOP	16,50	149	150, 279

Näytteiden ftalaattipitoisuuksien määrittämiseksi GC/MS kalibroitiin säännöllisesti. Alkuperäinen standardi (AccuStandard, Inc. M-8060 – Phthalate esters) sisälsi 2,0 mg/ml kutakin kuutta tutkittavaa ftalaattia iso-oktaanissa. Standardista tehtiin työliuokset, jotka sisälsivät ftalaatteja 100 µg/ml, 10 µg/ml ja 1 µg/ml . Näistä laimennoksista tehtiin ftalaattistandardit 0,05 µg/ml, 0,10 µg/ml, 0,50 µg/ml, 1,00 µg/ml, 5,00 µg/ml ja 10 µg/ml. Nämä standardit ajettiin ja niiden pitoisuuksien perusteella piirrettiin kalibraatio-suora.

6. TULOKSET

6.1 Rejktivesi

Nenäinniemen jätevedenpuhdistamon mitoituslietemäärä anaerobisesta käsittelystä on 450 m³/d, jonka kiintoainekuormapitoisuus on 300 kg/d sekä tiivistämöistä 950 m³/d, jonka kiintoainekuorma on 700 kg/d. Rejktivesiä muodostuu lingoilta noin 350 m³/d ja tiivistämöistä noin 950 m³/d. Mädättämön lietettä vedetöidään lingoilla keskimäärin joka toinen päivä ja päivittäinen virtaama on saatu jakamalla kerralla käsitelty vesimäärä kahdelle vuorokaudelle. Puhdistamolle tulee käsiteltävää vettä 40000 n. m³/d (vuosi 2003). Linkojen rejktiveden osuus käsittelyyn johdettavasta kokonaisvirtaamasta on alle prosentin ja tiivistämöiden rejktivesien osuus kaksi prosenttia (Kuva 10).



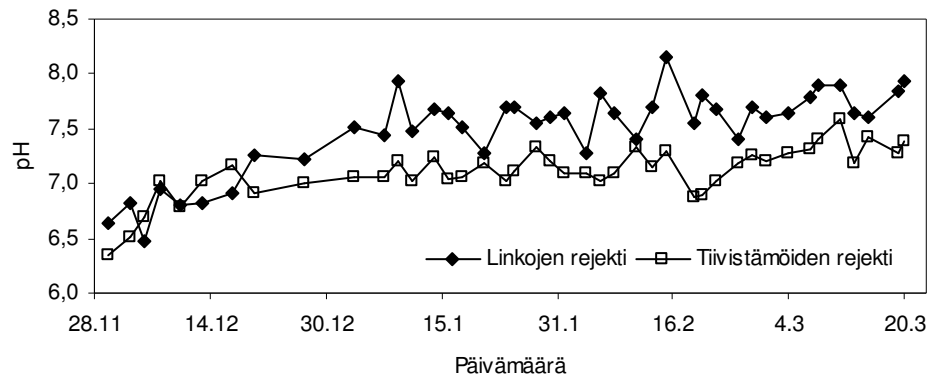
Kuva 10. Nenäinniemen jätevedenpuhdistamon käsiteltävän veden ja rejktiveden määrä ja osuudet virtaamasta.

Nenäinniemen jätevedenpuhdistamon rejktivesien ominaisuuksia seurattiin koeajon aikana. Ominaisuudet vaihtelivat melko paljon (Taulukko 9). Varsinkin rejktiveden kuiva-ainepitoisuudessa oli suuria vaihteluja, mikä selittää myös kokonaisCOD:n vaihtelut. Vain pieni osa rejktiveden kokonaisCOD:sta oli liukoisessa muodossa. Suurin osa rejktivesien ammoniumtypestä tuli mädättämön rejktivedestä (keskimäärin 72 %), mutta myös tiivistämöiden rejktivedessä oli ammoniumtypeä. Nitraattitypeä ei ollut rejktivesissä

lainkaan. Määdättämöstä tulevan veden lämpötila oli noin 30 °C. Tiivistämöiden rejektiveden lämpötila oli huomattavasti alhaisempi. Linkojen rejektiveden pH oli lähes poikkeuksetta korkeampi kuin tiivistämöiden rejektiveden (Kuva 11).

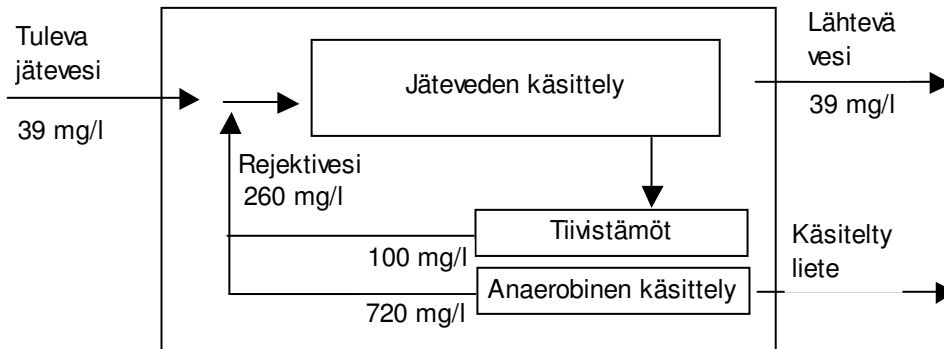
Taulukko 9. Nenäinniemen jätevedenpuhdistamon rejektivesien ominaisuuksia.

	Linkojen rejektivesi	Tiivistämöiden rejektivesi
NH ₄ -N (mg/l)	720±260	99±61
NO ₃ -N (mg/l)	1±1	1±1
TCOD (mgO ₂ /l)	4100±2000	4400±2900
SCOD (mgO ₂ /l)	680±85	730±13
TS (g/l)	5,4±2,3	1,3±0,2
pH	7.3±0.8	7.1±0.5
T(°C)	29±1	12±1



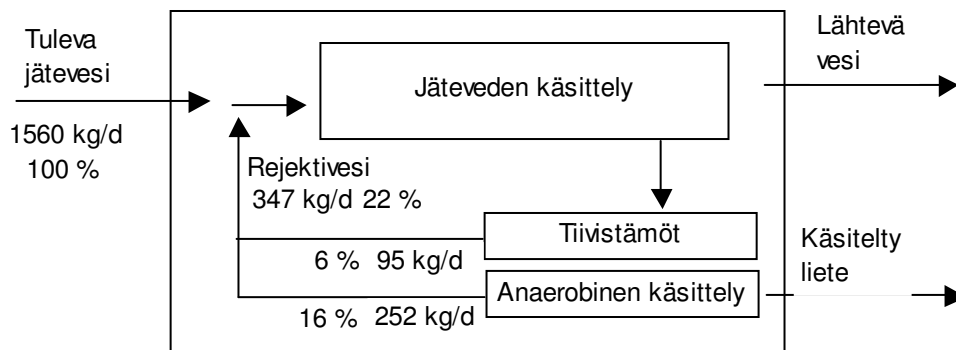
Kuva 11. Rejektivesien pH 30.11.2001–20.3.2002.

Nenäinniemen jätevedenpuhdistamoon tulevan veden keskimääräinen ammoniumtyyppipitoisuus vuonna 2002 oli 39 mg/l. Puhdistamolta lähtevän veden ammoniumtyyppipitoisuus oli myös 39 mg/l. Anaerobisesta käsittelystä tulevan rejektiveden ammoniumtyyppipitoisuus oli koeajon aikana keskimäärin 720 mg/l ja tiivistämöistä tulevan veden ammoniumtyyppipitoisuus 100 mg/l (Kuva 12).



Kuva 12. Ammoniumtyppipitoisuudet Nenäinniemen jätevedenpuhdistamolla. Rejktivesien keskimääräiset pitoisuudet 30.11.2001–20.3.2002 sekä tulevan ja lähtevän veden pitoisuudet vuoden 2002 keskiarvo.

Puhdistamolle tuleva ammoniumtyppikuorma oli vuonna 2002 keskimäärin 1500 kg/d. Linkojen rejktiveden mukana puhdistamon alkuun palautui 252 kg ja tiivistämöiden rejktivesien mukana 95 kg ammoniumtyppeä päivittäin. Rejktivesien mukana päivittäin tullut ammoniumtypen osuus oli näin ollen 22 % puhdistamolle tulevasta kuormituksesta. Tästä 16 % tuli mädättämön rejktivesistä ja loput tiivistämöiden rejktivesistä (Kuva 13).



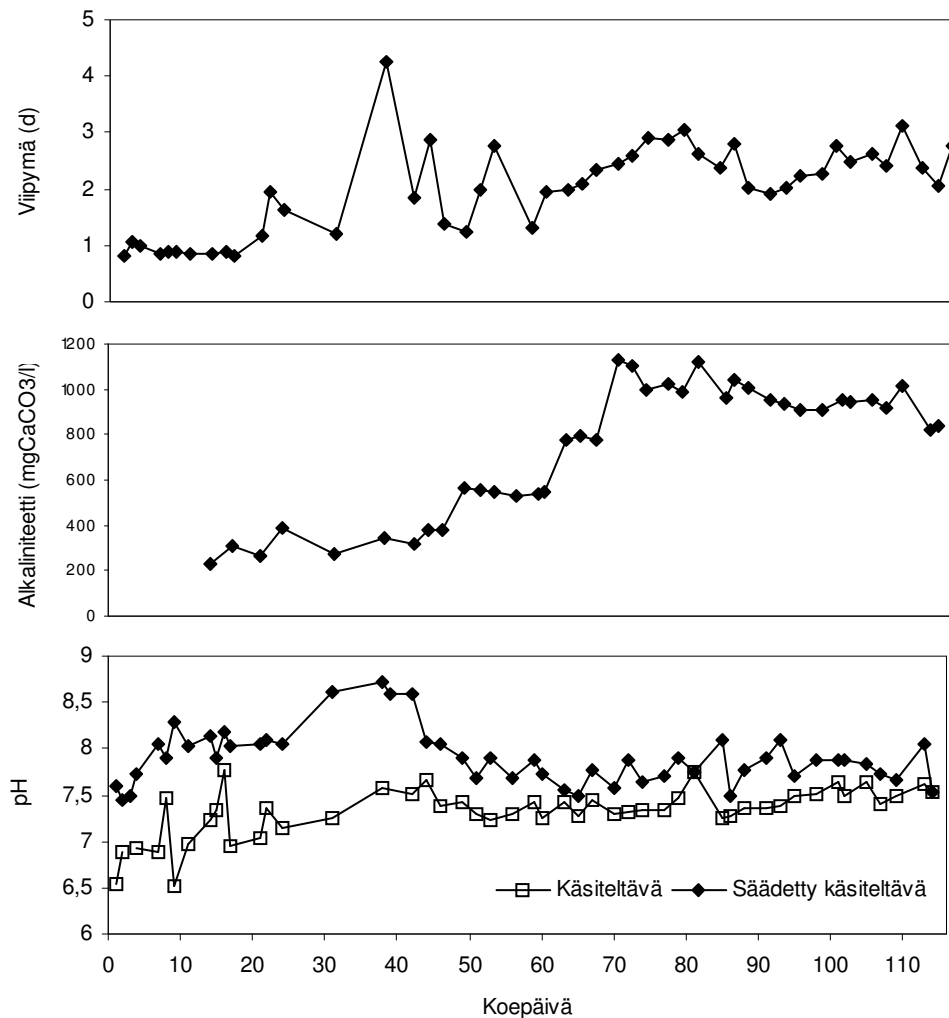
Kuva 13. Nenäinniemen jätevedenpuhdistamon käsiteltävän veden ja rejktiveden päivittäiset ammoniumtyppikuormat ja niiden osuudet puhdistamon kuormituksesta. Rejktivesien keskimääräiset kuormat 30.11.2001–20.3.2002 sekä tulevan ja lähtevän veden kuormat vuoden 2002 keskiarvo.

6.2 Panostoimiset reaktorit

Panostoimisten reaktoreiden tulokset on esitetty reaktoreiden 1 ja 3 osalta. Reaktorin 2 kantaja-aineellinen panostoiminen prosessi lopetettiin koepäivänä 60. Käsiteltävän reaktiveden suuri kiintoainepitoisuus aiheutti ongelmia kantoaineprosessin hallinnassa. Ammoniumtypen ja COD:n vähenemä oli kaikilla tehdyillä analysointikerroilla reaktorissa 2 pienempi kuin kahdessa muussa reaktorissa.

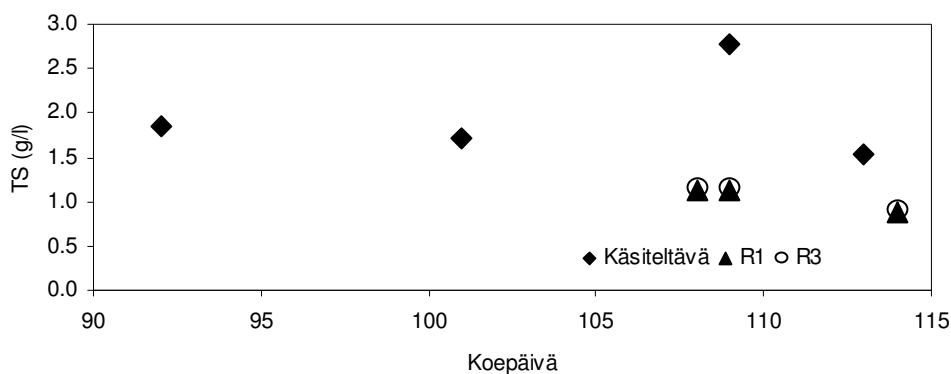
6.2.1 Reaktoreiden olosuhteet

Panostoimisten reaktoreiden koeajon aikana seurattiin säännöllisesti virtaamaa, pH:ta ja alkaliniteettia. Viipymä oli kokeen alussa noin vuorokausi, mutta sitä kasvatettiin koepäivän 21 jälkeen (Kuva 14). Sen jälkeen viipymä vaihteli 1,2 ja 4,2 vuorokauden välillä, kunnes vakiintui keskimäärin 2,5 vuorokauden koepäivästä 60 alkaen. Reaktoreihin syötetyn veden alkaliniteetti kasvoi, kun laimennusta vähennettiin. Täyden kuormituksen vaiheessa koepäivän 70 arvosta 1100 mgCaCO₃/l alkaliniteetti laski loppua kohden hiukan ollen alimmillaan 820 mgCaCO₃/l. Käsiteltävän veden pH:ta säädettiin koko kokeen ajan ylemmäksi. Käsiteltävän veden pH vaihteli kokeen aikana välillä 6.5–7.7 ja säädetyn käsiteltävän pH välillä 7.5 ja 8.7. (Kuva 14).

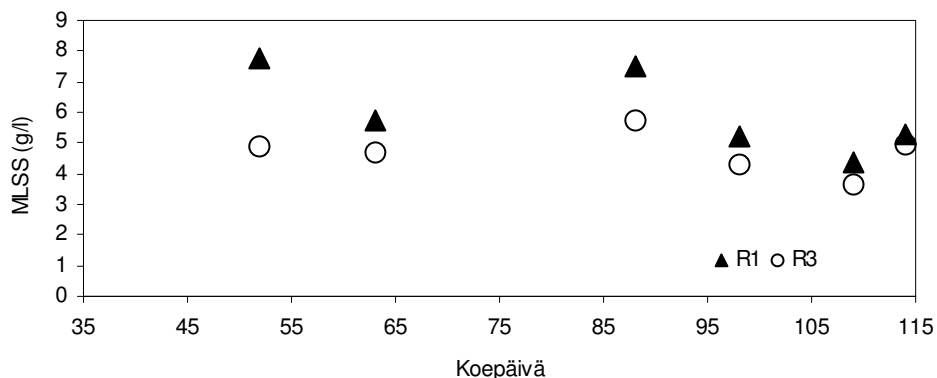


Kuva 14. Käsiteltävän veden viipymä, alkaliniteetti ja pH kokeen aikana.

Käsiteltävän veden kuiva-ainepitoisuudet analysoitiin neljästi koeajon aikana. Kuiva-ainepitoisuus oli 1,5–2,8 g/l (Kuva 15). Reaktoreista määritettiin lietteen kiintoainepitoisuus (MLSS) kuusi kertaa koeajon aikana. Näyte otettiin reaktoreista, kun ne oli juuri täytetty uuden syklin alussa. Reaktorissa 1 lietteen MLSS oli alussa selvästi reaktorin 3 lietteen MLSS:a suurempi. Ero tasoittui koeajon loppua kohti. Reaktorin 1 lietteen kiintoainepitoisuus oli 4,4–7,7 g/l ja reaktorin 3 3,6–5,7 g/l (Kuva 16). Molemmissa reaktoreissa happipitoisuus oli anoksisissa vaiheissa lähes nolla ja nousi ilmastusvaiheessa nopeasti noin 6 mgO₂/l (R1 Kuva 20).

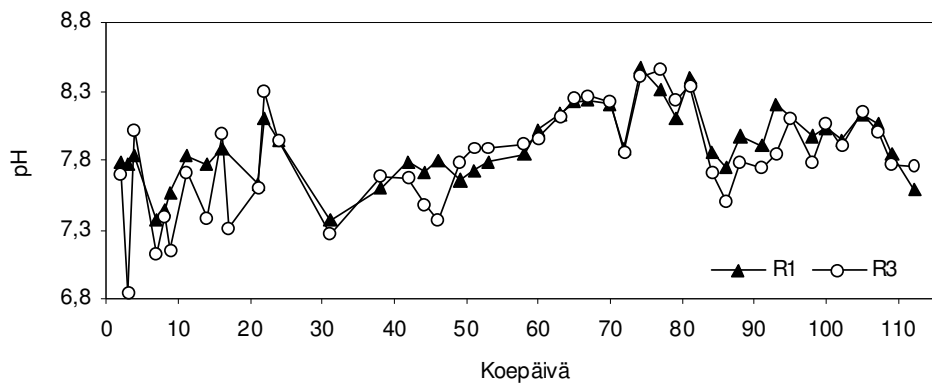


Kuva 15. Käsiteltävän veden ja reaktoreista lähtevän veden kuiva-ainepitoisuuksia kokeen aikana.



Kuva 16. Reaktoreiden lietteiden MLSS koeajon aikana.

Reaktoreista lähtevistä vesistä mitattiin pH kolmesti viikossa koko koeajon ajan. Reaktoreista lähteneiden vesien pH:t eivät eronneet toisistaan merkittävästi missään vaiheessa koeajoa (Kuva 17). Lisäksi reaktoreista määritettiin alkaliniteetti kaksi kertaa koeajon aikana (Taulukko 10). Näillä määrittäyksillä tarkastettiin, että reaktoreissa on tarpeeksi alkaliniteettia nitrifikaatiota varten.



Kuva 17. Reaktoreista lähtevän veden pH:t kokeen aikana.

Taulukko 10. Reaktoreista lähtevien vesien alkaliniteetit (mgCaCO₃/l) koepäivinä 24 ja 98.

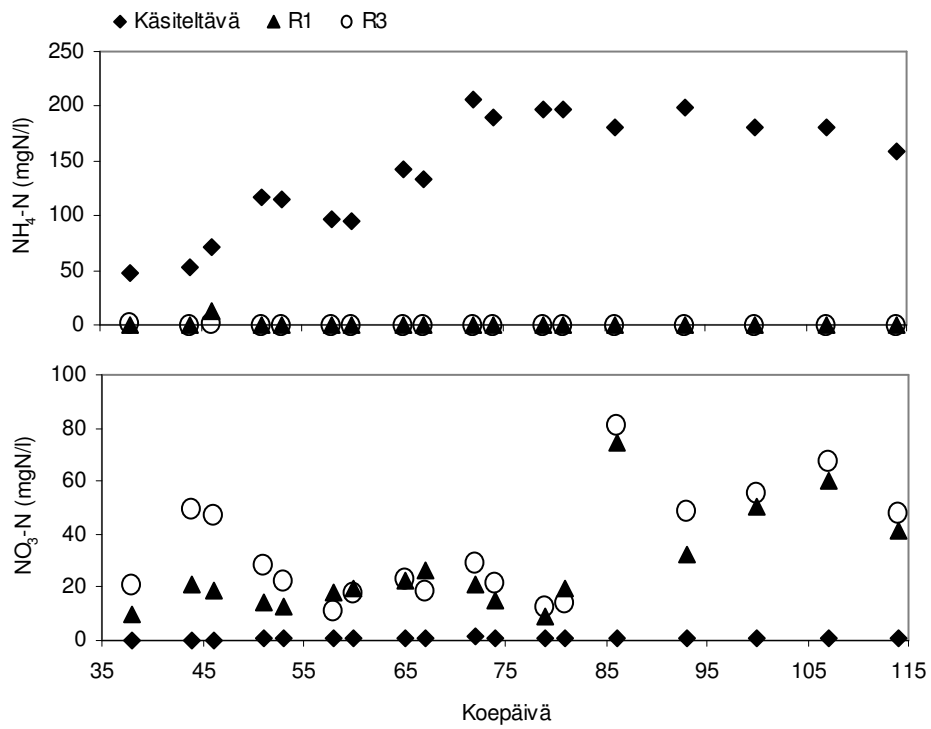
	Koepäivä	
Reaktori	24	98
R1	135	98
R3	131	66

6.2.2 Typpi ja COD

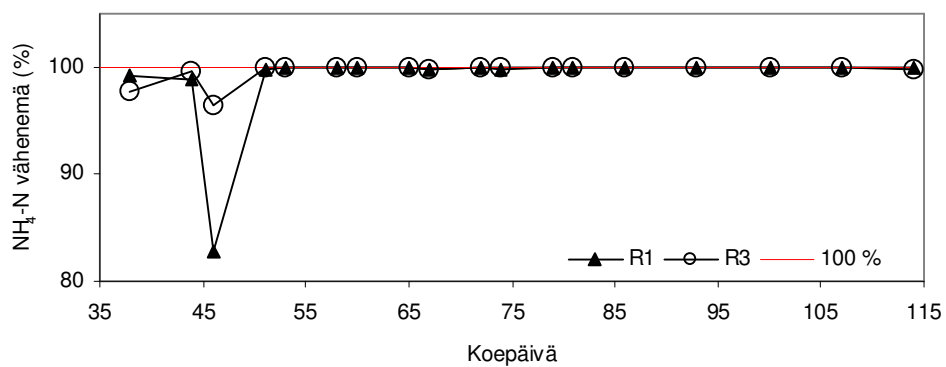
Ammoniumtyppipitoisuuden määritykset aloitettiin koepäivänä 38. Tällöin käsiteltävän veden ammoniumtyppipitoisuus oli 47 mgN/l. Täyden kuormituksen aikana koepäivinä 72–115 käsiteltävän veden ammoniumtyppipitoisuus vaihteli välillä 160–210 mgN/l ja ammoniumtyppikuormitus välillä 74–112 mgN/l d. Käsitellyn veden ammoniumtyppipitoisuudet olivat koepäivästä 51 alkaen reaktoreissa 1 ja 3 0,1–0,3 mgN/l (Kuva 18). Ammoniumtyppien vähenemä oli yli 99,7 % molemmissa reaktoreissa (Kuva 19). Kuvassa 20 on esitetty ammoniumtyppipitoisuuden vaihtelu reaktorin 1 yksittäisessä syklissä.

Ammoniumtyyppipitoisuus kasvoi reaktorissa, kun uutta käsiteltävää vettä pumpattiin reaktoriin. Reaktorin sisältö laimensi käsiteltävää vettä niin, että syklin alkuvaiheessakaan ammoniumtyyppipitoisuus ei ollut reaktorissa enää kuin noin 15 % käsiteltävän veden pitoisuudesta. Ammoniumtyyppipitoisuus pysyi samalla tasolla anoksisen sekoitusvaiheen ajan. Ammoniumtyyppipitoisuus väheni heti ilmastusvaiheen alusta alkaen ja laski vielä laskeutusvaiheenkin aikana kunnes kaikki happi oli käytetty reaktorista loppuun. Kuvassa 20 esitetystä näytteenottosyklissä kaikki ammoniumtyppi ei poistunut reaktorista, mutta viikon kokoomänäytteessä käsitellyn veden ammoniumtyyppipitoisuus oli silti vain 0,1 mgN/l.

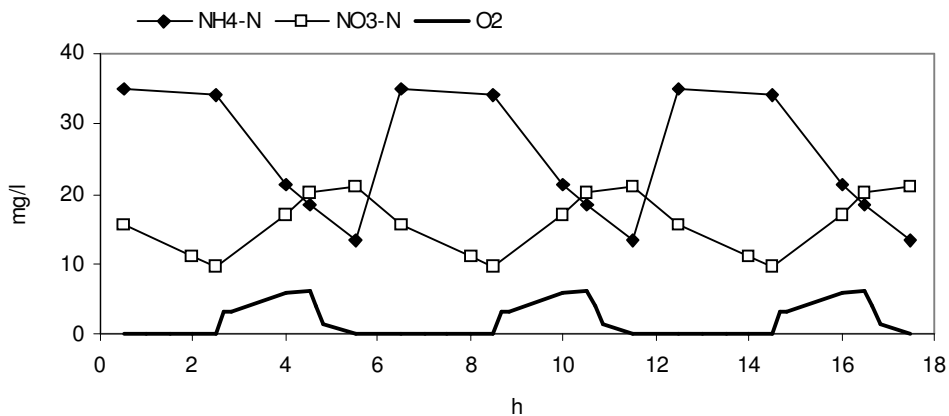
Nitraattityyppipitoisuuden määritykset aloitettiin samaan aikaan ammoniumtyyppimääritysten kanssa. Koeajon aikana käsiteltävässä vedessä oli nitraattityppeä jatkuvasti alle 2 mgN/l ja kuorma oli 0,1–0,7 mgN/d. Koepäivinä 38–81 reaktorista 1 lähtevän veden nitraattityyppipitoisuudet olivat 9,1–26 mgN/l. Koepäivänä 86 nitraattipitoisuus oli 74 mgN/l. Koeajon lopun nitraattipitoisuus reaktorista 1 lähtevässä vedessä välillä 33–60 mgN/l. Reaktorista 3 lähtevässä vedessä nitraattipitoisuus oli koepäivinä 38–81 11–29 mgN/l. Koepäivän 86 nitraattipitoisuus oli 81 mgN/l. Koepäivästä 81 eteenpäin nitraattipitoisuus oli 48 - 68 mgN/l (Kuva 18). Reaktorin 1 yksittäisessä syklissä nitraattityypen pitoisuus reaktorissa laimeni, kun reaktoriin lisättiin käsiteltävää vettä (Kuva 20). Pitoisuus väheni edelleen koko hapettoman vaiheen ajan, kunnes ilmastusvaiheessa lähti jälleen nousuun ammoniumtyypen hapettuessa nitraattitypeksi. Laskeutusvaiheessa nitraattityypen pitoisuus kasvoi vain hiukan, vaikka ammoniumtyyppipitoisuus väheni edelleen.



Kuva 18. Käsiteltävän ja reaktoreista lähtevien vesien NH₄-N ja NO₃-N pitoisuudet koepäivästä 38 lähtien.



Kuva 19. Ammoniumtyypen vähenemä reaktoreissa koepäivästä 38 lähtien.



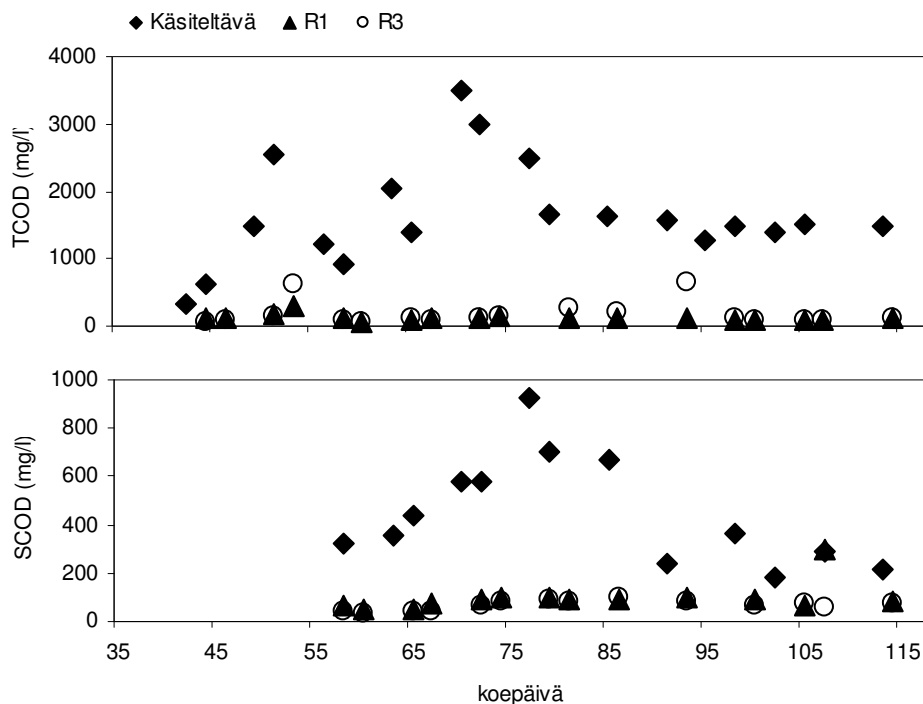
Kuva 20. Reaktorin 1 syklin ammoniumtyppi- ja nitraattityypipitoisuudet (mgN/l) sekä reaktorin happipitoisuus (mgO₂/l) koepäivältä 94. Sama sykli on esitetty kolme kertaa peräkkäin.

Koeajon aikana kokonaistyyppimäärytyksiä (TN) tehtiin neljä kertaa (Taulukko 11). Käsiteltävän veden kokonaistypestä 45–70 % oli ammoniumtypeä ja <0,5 % nitraattitypeä. Nitriittitypeä (NO₂-N) ei määritetty, mutta sitä ei kertynyt reaktoreihin. Tämän ositti se, että reaktoreissa käsiteltyjen vesien kokonaistyyppi ja nitraattipitoisuudet olivat lähes samat. Kokonaistypen vähenemä oli täyden kuormituksen vaiheessa 85–94 %.

Taulukko 11. Käsiteltävän ja reaktoreista lähtevän veden kokonais-, ammonium- ja nitraattityypipitoisuuksia.

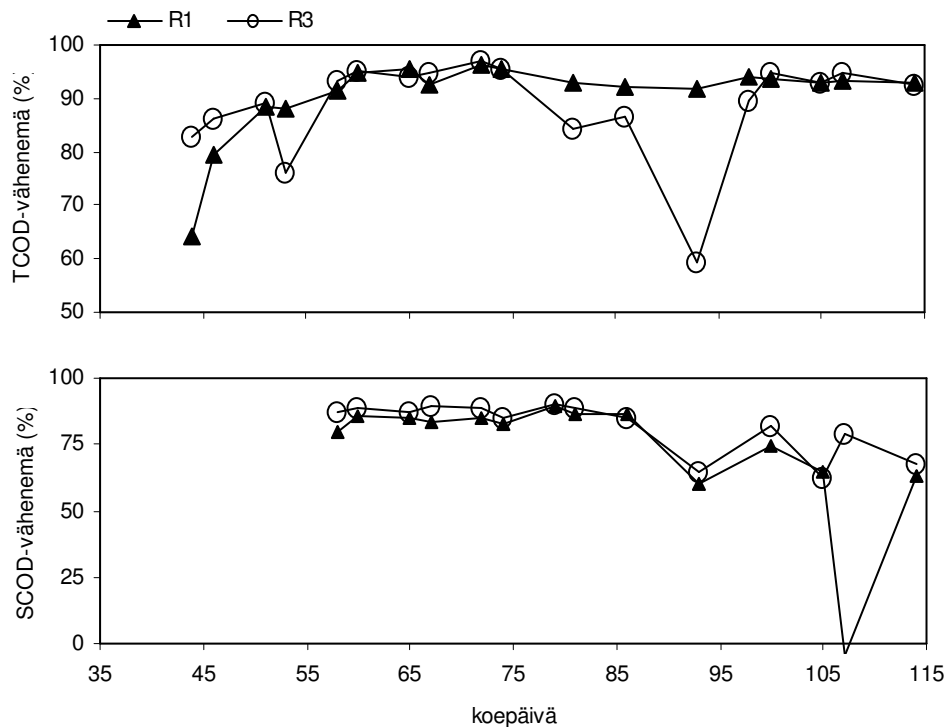
Koe-päivä	Käsiteltävä			Käsitelty R1			Käsitelty R3		
	TN mgN/l	NH ₄ -N mgN/l	NO ₃ -N mgN/l	TN mgN/l	NH ₄ -N mgN/l	NO ₃ -N mgN/l	TN mgN/l	NH ₄ -N mgN/l	NO ₃ -N mgN/l
44	77	54	0,3	28	0,6	21	60	0,2	50
51	170	118	0,7	18	0,3	15	36	0,1	28
72	350	206	1,7	22	0,2	21	31	0,2	29
114	360	159	0,8	38	0,2	41	53	0,3	48

Koeajon kokonaisCOD:n (TCOD) määritykset aloitettiin koepäivänä 42 ja liukoisen COD (SCOD) mittaukset koepäivänä 58. Käsiteltävässä vedessä sekä liukoisen että TCOD:n arvot vaihtelivat suuresti koko koeajon ajan. Täyden kuormituksen aikana koepäivinä 72–114 käsiteltävän veden TCOD-arvo vaihteli välillä 1,3–1,7 gO₂/l ja kuorma 0,5–1,3 gCOD/l. Täyden kuormituksen vaiheen alussa SCOD-arvo oli 670–920 mgO₂/l, mutta koepäivästä 91 alkaen enää 190–360 mgO₂/l. Liukoisen COD:n kuorma aleni samaan aikaan 170–260 mgCOD/l:sta 70–130 mgCOD/l:aan. Reaktorissa 1 käsitellyn veden TCOD-arvo oli 49–310 mgO₂/l ja SCOD-arvo 47–100 mgO₂/l paitsi koepäivänä 107, jolloin SCOD-arvo oli 300 mgO₂/l. Reaktorissa 3 käsitellyn veden TCOD-arvo oli 46–640 mgO₂/l ja SCOD-arvo 36–100 mgO₂/l (Kuva 21).



Kuva 21. Käsiteltävän ja reaktoreista R1 ja R3 lähtevien vesien TCOD-arvot koepäivästä 42 ja SCOD-arvot koepäivästä 58 lähtien.

KokonaisCOD:n vähenemä vaihteli kokeen aikana. Vähenemä oli reaktorissa 1 keskimäärin 91 % ja reaktorissa 3 keskimäärin 89 %. Liukoisen COD:n vähenemä oli reaktorissa 1 koepäivään 93 asti 85 % ja reaktorissa 3 se oli 88 %. Koepäivästä 93 alkaen reaktorissa 1 SCOD:n vähenemä oli -4,2–74 % ja reaktorissa 3 vähenemä oli 62–82 % (Kuva 22).



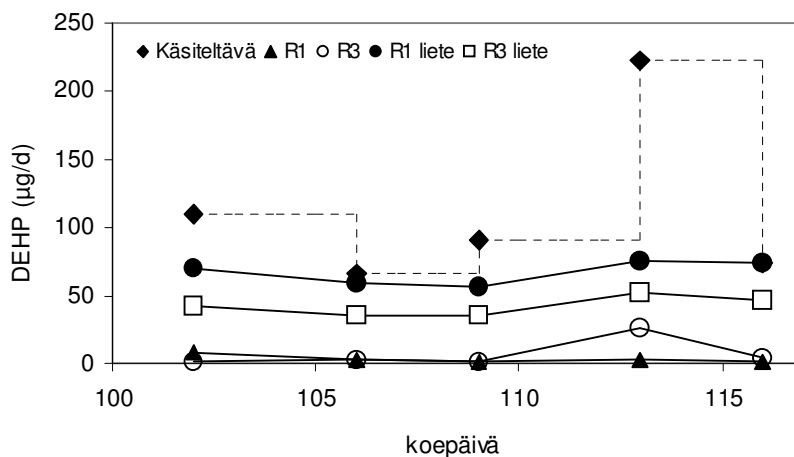
Kuva 22. TCOD:n vähenemä reaktoreissa 1 ja 3 koepäivästä 44 ja SCOD:n vähenemä koepäivästä 58 lähtien.

6.2.3 Ftalaatit

Ftalaattien analysointi aloitettiin vasta, kun systeemi oli tasaantunut ja alkuperäinen ympäristö oli vaihtunut uuteen lietteeseen. Käsiteltävän ja käsitellyn veden sekä lietteen ftalaattipitoisuudet määritettiin koepäivinä 101–116 eli 15 viimeisenä päivänä. Kaikissa näytteissä 60–98 % ftalaattien kokonaispitoisuudesta oli DEHP:a. Muita tutkittuja ftalaatteja oli vain muutamia mikrogrammoja. Käsiteltävässä vedessä oli alhaisia pitoisuuksia kaikkia muitakin määritettyjä

ftalaatteja (DMP, DEP, DBP, BBP ja DOP) kuitenkin yhteensä vain noin viidesosa ftalaattien kokonaispitoisuudesta. Käsitellyssä vedessä oli enää kolmea ftalaattia; DEP:a, DBP:a ja DEHP:a. Liete- ja sakkanäytteissä DEHP:n osuus oli suurempi kuin vesinäytteissä. DEHP:n osuus ftalaattien kokonaismäärästä oli niin merkittävä, että tuloksissa on keskitytty sen käyttäytymiseen prosessissa.

Käsiteltävän veden DEHP-pitoisuus vaihteli välillä 41–119 µg/l ja siksi reaktoreiden DEHP-kuorma vaihteli suuresti (Kuva 23 ja Taulukko 12). 85–98 % käsiteltävän veden DEHP:sta oli sitoutunut partikkeleihin. Niissä näytteissä, joiden kiintoainepitoisuus oli suurempi, oli DEHP-pitoisuuskin siten suurempi. Kaikki käsiteltävän veden näytteet olivat eri eristä käsiteltävää vettä.



Kuva 23. Reaktoreiden DEHP taseet koepäivinä 101–116.

Huolimatta suuresta vaihtelusta reaktoreiden DEHP-kuormissa, käsitellyn veden DEHP pitoisuudet pysyivät alhaisina kaikissa näytteissä. Reaktorissa 1 vesifaasista poistui 97 % ja reaktorissa 3 keskimäärin 95 % DEHP:sta. Hydrofobisille yhdisteille tyypillisesti suurin osa DEHP:sta sitoutui lietteeseen. Keskimääräiset DEHP:n kokonaisvähennykset olivat reaktorissa 36 % reaktorissa 1 ja 42 % reaktorissa 3.

Taulukko 12. Käsiteltävän ja reaktoreista lähtevän veden sekä reaktoreista poistetun lietteen DEHP-pitoisuuksia.

Koe- päivä	Käsiteltävä			Käsitelty	Käsitelty	Liete	Liete
	Liukoinen $\mu\text{g/l}$	Sitoutunut partikkeleihin $\mu\text{g/g kp}$	Kokonais $\mu\text{g/l}$	R1	R3	R1	R3
				$\mu\text{g/l}$	$\mu\text{g/l}$	$\mu\text{g/g kp}$	$\mu\text{g/g kp}$
102	10	112	69	5	1	49	40
106	2	68	41	2	2	40	33
109	3	82	73	1	1	39	35
113	4	75	119	1	13	50	48
116	4	75	62	1	2	51	45

7. TULOSTEN TARKASTELU

Nenäinniemen jätevedenpuhdistamolla on olemassa lietteen käsittelyn rejektivesien kierrätyksestä johtuen huomattava sisäinen kierto. 18 % puhdistamon pääprosessiin tulevasta ammoniumtyyppisestä on rejektivesissä ja siksi rejektivesien erilliskäsittelyllä voitaisiin päästä huomattavaan vähenemään myös puhdistamolta lähtevän veden ammoniumtyyppipitoisuudessa. Rejektivesien ominaisuuksissa oli suurta vaihtelua seurattuna ajankohtana, mutta anaerobisen käsittelyn jälkeinen ja tiivistämöistä tuleva rejektivesi erosivat toisistaan ominaisuuksiltaan samankaltaisesti koko seurattun ajan. Typen poiston osalta lingoilta tuleva anaerobisen käsittelyn läpi käynyt vesi on olennaisempi jae rejektivedestä, koska sen ammoniumtyyppipitoisuus on huomattavasti suurempi. Tiivistämöiden vesi on kuitenkin tarpeen biologisen typenpoiston denitrifikaation hiilen lähteenä, sillä anaerobisen prosessin läpikäyneen rejektiveden orgaaninen aines on vaikeasti biohajoavaa. Sisäisen hiilenlähteen käyttö biologisessa typenpoistossa on ulkoista hiilenlähdeä halvempaa ja samalla voidaan saavuttaa hyötyä BOD:n vähenemänä.

Anaerobisen käsittelyn jälkeisen rejektiveden lämpötila oli seurattuna aikana noin 30 °C. Se on tyypillistä tällaiselle vedelle ja soveltuu erinomaisesti biologiseen käsittelyyn (Arnold ym. 2000, Hellinga ym. 1998). Tiivistämöiden rejektiveden lämpötila on varsinkin talvella huomattavasti alhaisempi. Tässä tutkimuksessa lämpötilan vaikutusta prosessiin ei seurattu, vaan käsiteltävän veden lämpötila oli noin 20 °C. Anaerobisesta käsittelystä tulevan rejektiveden pH on tyypillisesti 8.1–8.4 (Hellinga ym. 1998). Nenäinniemen jätevedenpuhdistamolla lingoilta tulleen anaerobisesti käsitellyn rejektiveden pH vaihteli, mutta oli kuitenkin suurimman osan ajasta välillä 7.5–8.0. Tiivistämöiltä tulevan rejektiveden pH (keskimäärin 7.1) laskee kokeessa käsiteltävän veden pH:ta (keskimäärin 7.3) siinä määrin, että sitä tuli säätää nitrifikaation tehostamiseksi. Käsiteltävän veden pH oli säätämisen jälkeen keskimäärin 7.9, joka on nitrifikaation optimi pH alueella (Metcalf & Eddy 1991). Denitrifikaatiota varten pH:n säätöä ei olisi tarvittu.

Käsiteltävän veden alkaliniteetti, joka myös nousi denitrifikaatiovaiheessa, riitti täydellisen nitrifikaation saavuttamiseen.

Panostoimiset reaktorit soveltuvat hyvin anaerobisesti käsitellystä lietteestä erotetun rejektiveden käsittelyyn, koska käsiteltävää vettä ei synny jatkuvasti. Panostoimisen reaktorin on todettu soveltuvan myös muunlaisten ravinteita sisältävien jätevesien, esimerkiksi biojätteen ja teollisuuden jätevesien kuten teurastamoilla syntyvien jätteiden anaerobisen käsittelyn rejektiveden käsittelyyn (Graja & Wilderer 2001, Keller ym. 1997).

Käsiteltävän veden kuiva-ainepitoisuus vaihteli kokeen aikana, kun puhdistamalla ilmeni tilapäisiä toimintaongelmia lietteen vedetöinnissä. Vaihtelu ei varsinaisesti häirinnyt prosessia, mutta yhdessä syklissä vaihtuvaa vesimäärää vähennettiin eli virtaamaa pienennettiin koepäivänä 21, koska kaikki liete ei ehtinyt laskeutusvaiheen aikana laskeutua. Jätevedenpuhdistamon sisäistä kiertoa puhdistettaessa ei prosessista lähtevän veden kiintoainepitoisuudella kuitenkaan ole merkitystä, koska vesi palautetaan puhdistamon pääprosessiin (Arnold ym. 2000, Hellinga ym. 1998) ja siksi panostoimisten reaktoreiden laskeutusvaihetta ei välttämättä tarvittaisi sisäisen kierron käsittelyprosessissa.

Nitrifikaation totuttamisessa jätevedenpuhdistamoilla on ongelmana nitrifikaatioon osallistuvien mikrobien hidas kasvu (Henze ym. 1997), mutta panostoimisessa reaktorissa liete saadaan helposti pysymään prosessissa ja siten saavutetaan nitrifioivien mikrobien vaatima pitkä lieteikä. Täydellisen nitrifikaation saavuttamiseksi lieteiän tulee olla vähintään 4 vuorokautta (Bitton 1994). Täyden kuormituksen aikana panostoimisissa reaktoreissa lieteikä oli kuusi vuorokautta ja lietteen kiintoainepitoisuudet olivat silloin keskimäärin reaktorissa 1 5,6 g/l ja reaktorissa 3 4,7 g/l. Ne ovat lähellä Arnoldin ym. (2000) panostoimisessa reaktorissa toteutetun rejektiveden käsittelyn lietteen kiintoainepitoisuutta, joka oli 5,5 g/l. Doylen ym. (2001) kaatopaikan suotovettä puhdistaneessa panostoimisten reaktoreiden kokeessa MLSS oli jopa 13 g/l. Reaktoreiden lietepitoisuus oli siitä tässä tutkimuksessa alle puolet, mutta

biomassan määrä oli kuitenkin riittävä käsittelemään reaktoriin tulevan määrän ammoniumtyppeä.

Panosreaktoreissa nitrifikaation ja denitrifikaation vaatimat olosuhteet voidaan toteuttaa samassa reaktorissa. Kokonaistypenpoiston vaatimien aerobisten ja anoksisten olojen saavuttamiseksi tärkein muunneltava ominaisuus olosuhteissa on liuenneen hapen pitoisuus. Ilmastusvaiheessa panostoimisten reaktoreiden liuenneen hapen pitoisuus nousi molemmissa reaktoreissa noin 6 mg/l, joten tehokkaaseen nitrifikaatioon vaadittava 2 mgO₂/l saavutettiin. Sekoitusvaiheissa happipitoisuus laski nopeasti lähes nolnaan ja anoksiset olot saavutettiin molemmissa reaktoreissa. Syklivaihtoehdot, joilla on saavutettu sekä ammoniumtypen että kokonaistypen merkittäviä vähenemisiä, ovat olleet erimittaisia riippuen lähinnä käsiteltävän veden typpipitoisuudesta, mutta kaikissa liuenneen hapen pitoisuus on ollut nitrifikaatiovaiheessa tarpeeksi korkea ja denitrifikaatiovaiheessa olematon (Andreottola ym. 1997, Kargi & Uygur 2003a, Obaja ym. 2003).

Panostoimiset reaktorit toimivat nitrifikaation osalta koko kokeen ajan hyvin. Koska reaktoreihin ei alussa lisätty nitrifioivaa mikrobiymppiä, oli sopeutusvaihe, jossa kasvatettiin jäteveden väkevyyttä hiljalleen, tärkeä. Laimentaminen oli myös tarpeen, ettei ammoniumtypen korkea pitoisuus olisi inhiboinut reaktioita, kuten inhiboi Yalmazin & Öztürkin (2001) kokeissa anaerobisesti käsitellyllä kaatopaikan suotovedellä. Kuormitus oli laimentamattoman syötön aikana 74–112 mgN/l d ja ammoniumtypen vähenemä oli koepäivästä 50 lähtien käytännössä 100 %. Nitrifikaationopeus oli keskimäärin 0,08 kgN/m³d (=0,11 kg kgNH₄-N/m³d). Arnoldin ym. (2000) kokeessa, jossa käsiteltiin rejektivettä panosreaktorissa, nitrifikaationopeus oli tähän verrattuna moninkertainen (0,6–0,8 kgNH₄-N/m³d). Perinteisen aktiivilieteprosessin suurin saavutettavissa oleva nitrifikaationopeus on 0,3–0,4 kgN/m³d (Metcalf & Eddy 1991).

Kokonaistypen poistoon soveltuviissa panostoimisissa reaktoreissa vaihtelee syklien lisäksi myös denitrifikaation hiilen lähde. Jäteveden oman orgaanisen aineksen hiilenlähteenä käytön etuja ovat kokonaistypenpoiston kanssa yhtä aikainen BOD:n vähenemä ja edullisuus. Jotta täydellisen denitrifikaation saavuttaminen olisi mahdollista, tarvitaan 3,57 g COD:ta pelkistynyttä nitraattityppigrammaa kohti (Im ym. 2001). Koeajon aikana käsiteltävässä vedessä oli nitraattityppeä jatkuvasti alle 2 mgN/l ja kuorma oli 0,1–0,7 mgN/l/d. Reaktoreiden sykli oli sellainen, että se päättyi aerobiseen vaiheeseen, jossa nitraattityppipitoisuus reaktorissa kasvoi ja reaktoreista lähtevässä käsitellyssä vedessä oli nitraattia. Koepäivinä 38–81 denitrifikaatio toimi molemmissa reaktoreissa ja lähtevän veden nitraattityppipitoisuudet olivat melko alhaiset. Koeajon lopun nitraattipitoisuus oli reaktorista 1 lähtevässä vedessä välillä 33–60 mgN/l ja reaktorista 3 lähtevässä vedessä nitraattipitoisuus 48–68 mgN/l. Denitrifikaation heikkenemiseen kokeen loppua kohti syynä oli todennäköisesti käsiteltävän veden liukoisen COD pitoisuuden selvä lasku koepäivän 85 jälkeen. Reaktorista 3 lähtevässä vedessä oli koko kokeen ajan enemmän nitraattia, koska tiheämmin vaihtelevissa aerobisissa ja anoksisissa vaiheissa osa COD:sta kului aerobisessa prosessissa eikä denitrifikaatiossa. Reaktorissa 1 käytössä ollut liukoinen hiili kului denitrifikaatiobakteereiden hiilen- ja energianlähteeksi ja siksi denitrifikaatio oli tehokkaampaa kuin reaktorissa 3.

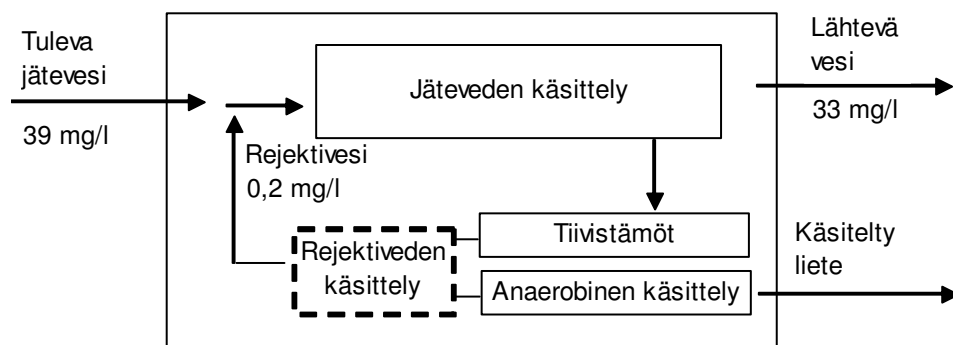
Kokonaistypen vähenemä oli 85–94 %. Osan vähenemästä pääteltiin johtuvan orgaanisen typen hajoamisesta, koska tulevasta kokonaistypestä 45–70 % oli ammoniumtyppeä ja nitraattityppeä ei juuri ollenkaan. Lähtevässä vedessä lähes kaikki kokonaistyyppi oli nitraattityppeä. Samanaikaisen nitrifikaation ja denitrifikaation osuutta ei tässä tutkimuksessa määritetty, mutta yksittäisen syklin ammonium- ja nitraattityppipitoisuudet viittasivat siihen, että molempia tapahtui. Muodostuneen nitraattityypen määrä on pienempi kuin ammoniumtypen pitoisuus reaktorissa syklin alussa, joka voidaan selittää sillä, että tapahtuu samanaikaista nitrifikaatiota ja denitrifikaatiota (Garzón-Zúñiga & González-Martínes 1996). Mahdollista on myös, että osa ammoniumtypestä sitoutui biomassaan tai se, että osa ammoniumtypestä haihtui ammoniakkinä (NH_3) ilmaan, sillä pH:ssa 7.5–8.5

vapaan ammoniakkin osuus ammoniumtyyppistä on 1-11 % (Im ym. 2001, Srinath & Loehr 1974).

Kokeen aikana reaktoreiden sekä liukoisen että kokonaisCOD:n kuormat vaihtelivat suuresti. Täyden kuormituksen aikana TCOD-kuorma oli 0,5–1,3 gCOD/l ja SCOD-kuorma 170–260 mgCOD/l, mutta koepäivästä 91 alkaen SCOD-kuorma oli enää 70–130 mgCOD/l. COD:n liukoinen osuus kului hiilen lähteenä denitrifikaatiossa ja kiinteä fraktio poistui ylijäämälietteenä. TCOD:n vähenemä oli keskimäärin 90 % molemmissa reaktoreissa. TCOD:n vähenemä riippui koko kokeen ajan siitä, karkasiko reaktoreista lietettä syklin poistovaiheessa. Jos reaktoreiden liete ei ollut ehtinyt laskeutua laskeutusvaiheen aikana, reaktorista lähti lietettä poistettavan veden mukana. Kiintoaineen ja lietteen kertymiseen reaktoreihin vaikutti käsiteltävän veden kiintoainepitoisuus, joka myös vaihteli suuresti koeajon aikana. SCOD:n vähenemä oli koepäivään 93 asti reaktorissa 1 85 % ja reaktorissa 3 88 %, mutta kuormituksen laskiessa ja denitrifikaatiotehokkuuden heikentyessä vähenemät laskivat reaktorissa 1 keskimäärin 65 %:iin ja reaktorissa 3 71 %:iin. Käsitellyn veden SCOD:n pitoisuudet olivat kuitenkin alhaisemmat, sillä reaktoreihin tulleen SCOD:n määrä vähentyi tässä vaiheessa merkittävästi. Syy SCOD:n vähenemiseen reaktiivisissa ei selvinnyt. Reaktorissa 3 SCOD:n vähenemä oli koko kokeen ajan hiukan suurempi, todennäköisesti siksi, että kaikki SCOD ei kulunut denitrifikaation hiilen lähteenä vaan osa siitä hajosi ilmastusvaiheessa.

Jos Nenäinniemen jätevedenpuhdistamolla rejektivedet erilliskäsitteläisiin, sisäisestä kierrosta tulevan ammoniumtyypin osuus voisi vähentyä 18 %:sta lähes nolnaan. Lietteen anaerobikäsitelyn rejektiveden erilliskäsittely panosprosessissa Strassin jätevedenpuhdistamolla Itävallassa on vähentänyt typen sisäistä kuormaa 16,3 %:sta 1,6 %:iin, kun puhdistusteho on ollut keskimäärin 90 % (Wett & Alex 2003). Jollei Nenäinniemen jätevedenpuhdistamon pääprosessin ammoniumtyypivähenemä muuttuisi nykyisestä (vähenemä 15 %), puhdistamolta lähtevän veden ammoniumtyypipitoisuus vähenisi pelkän rejektiveden erilliskäsittelyn ansiosta 6 mg/l eli 15 % (Kuva 24). Strassin puhdistamolla

kokonaistypenpoisto pääprosessissa on kuitenkin tehostunut 11 % rejektiveden erilliskäsittelyn alettua, kun typen sisäisen kierron aiheuttama kuorma on vähentynyt ja toisaalta rejektiveden mukana tulleet kuormituspiikit tasoittuneet. Rejektivesien erilliskäsittelyn vaikutuksesta puhdistamolla on myös säästetty ilmastukseen kuluvaa energiaa 11 % ja samalla saatu minimoitua lietteen aerobinen stabiloituminen, joka saattaa kasvattaa lietteen metaanin tuottoa (Wett & Alex 2003).



Kuva 24. Veden ammoniumtyppipitoisuudet Nenäinniemen jätevedenpuhdistamolla, kun prosessiin on lisätty omiin tuloksiin perustuva rejektiveden erilliskäsittely.

Ftalaattinäytteet otettiin vasta kokeen 15 viimeisenä päivänä, jotta lieteen laatu olisi tasaantunut ja pääprosessista otetun lieteypin mukana tulleet ftalaatit eivät olisi aiheuttaneet virhettä tuloksiin. Kaikista analysoiduista näytteistä löydettiin ftalaatteja. DEHP:n osuus ftalaateista rejektivesissä oli huomattava, 60–98 %. Aikaisemmissakin tutkimuksissa DEHP:n on todettu esiintyvän yhdyskuntajätevedessä muita ftalaatteja suurempina pitoisuuksina (Fromme ym. 2002, Marttinen ym. 2003a). Siksi tuloksissa keskityttiin tarkastelemaan DEHP:n käyttäytymistä kokonaistypen poistoon suunnitellussa panostoimisessa reaktorissa.

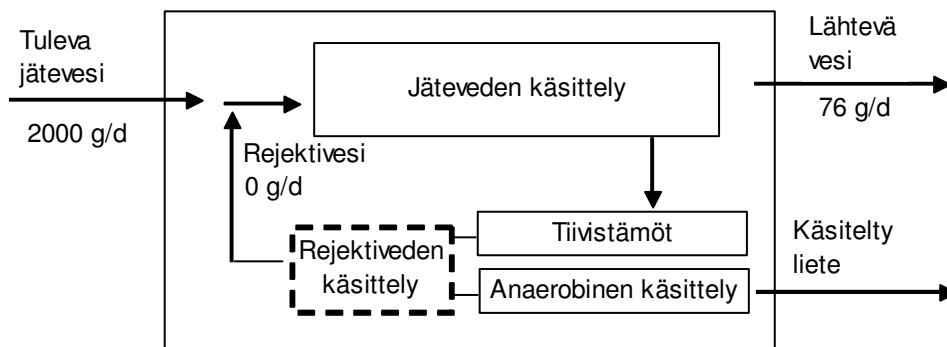
Orgaanisten haitta-aineiden, kuten DEHP:nkin, käyttäytyminen puhdistusprosessissa riippuu yhdisteen fysikaalis-kemiallisista ominaisuuksista, mutta myös jäteveden puhdistamon prosesseista ja olosuhteista. Toivottavinta olisi, että DEHP hajoaisi puhdistamalla haitattomiksi tuotteiksi. DEHP:sta poistuu puhdistamalla tyypillisesti yli 90 %, jolloin puhdistetun jäteveden pitoisuudet ovat yleensä hyvin pieniä. Poistuma perustuu osin biohajoamiseen puhdistamon aktiivilieteprosessissa ja osin sitoutumiseen lietteeseen (Fauser ym. 2003, Marttinen ym. 2003b). Sitoutuminen kiintoaineeseen voi tehdä yhdisteestä vähemmän bakteereille biosaatavan ja vaikeuttaa yhdisteen biohajoamista (Pignatello & Xing 1996). Kiintoaineen tehokas poisto on tärkeää hydrofobisten yhdisteiden kuten DEHP:n poistossa, kun yhdiste on sitoutunut kiintoaineeseen (Zitomer & Speece 1993).

Nenäinniemen jätevedenpuhdistamolle tulevan jäteveden DEHP:sta poistuu puhdistamalla noin 96 %. DEHP:a biohajoaa aktiivilieteprosessissa ja sitä sitoutuu lietteeseen. Lietteen anaerobisessa käsittelyssä osa DEHP:sta biohajoaa ja osa jää edelleen lietteeseen siten, että käsitellyssä lietteessä on 37 % puhdistamolle tulevasta DEHP:sta (Marttinen 2003a). Lietteen käsittelystä osa DEHP:sta palaa puhdistamon kiertoon lietteen käsittelyn rejektivesissä. Analysoiduissa näytteissä rejektiveden DEHP-pitoisuudet vaihtelivat. Näitä vaihteluita selitti näytteiden kiintoainepitoisuuden vaihtelu. Näytteet, joissa kiintoainepitoisuus oli suurempi, sisälsivät enemmän DEHP:a. DEHP sitoutuu kiintoaineeseen siten että yli 94 % DEHP:sta on sitoutunut partikkeleihin, joiden koko on >1µm (Marttinen ym. 2003a). Rejektivesien kiintoaineen erotuksen parantamisella olisikin suuri vaikutus niiden DEHP-pitoisuuteen.

DEHP:n kokonaisvähennemät olivat reaktorissa 1 36 % ja reaktorissa 3 39 %. Vesifaasista poistui yli 95 % DEHP:sta. Lietteeseen sitoutui reaktorissa 1 61 % ja reaktorissa 3 57 % DEHP:sta. Reaktoreiden erilaisilla sykleillä ei ollut vaikutusta DEHP:n käyttäytymiseen. DEHP:n vähennämä oli seurausta biologisesta hajoamisesta, sillä DEHP:n strippautuminen, abiottinen hajoaminen ja haihtuminen fysikaalis-kemiallisten ominaisuuksien perusteella ovat reaktoreiden

olosuhteissa olemattomia. Vähemmän on samaa tasoa kuin jätevedenpuhdistamon tyyppiä poistavassa aktiivilieteprosessissa (29 %) (Marttinen ym. 2003a). Fauserin ym. (2003) tutkimuksissa jätevedenpuhdistamolla, jota operoitiin vaihtelevissa nitrifioivissa ja denitrifioivissa olosuhteissa, DEHP:sta hajosi biologisesti jopa 70 %. Kokonaan poistetun DEHP:n osuutta voidaan kuitenkin tässä kokeessa pitää yllättävän suurena, sillä käsitelty vesi oli jo osittain käynyt läpi sekä aerobisen että anaerobisen biologisen prosessin, joissa biohajoavan DEHP:n olisi voinut olettaa jo hajonneen.

Rejektiviesien sisäisestä kierrosta pääprosessin alkuun DEHP:a palaa Nenäinniemen keskimäärin 200 g/d. Jos tämä määrä saataisiin rejektiviesien erilliskäsittelyllä lähes nolnaan, pääprosessin DEHP-kuorma putoaisi 5 %. Jos DEHP:n vähemmän pääprosessissa pysyisi ennallaan, vähentäisi se puhdistamolta veden mukana päivittäin lähtevää DEHP:n määrää 4 g eli 5 % (Kuva 25).



Kuva 25. Nenäinniemen jätevedenpuhdistamon käsiteltävän ja lähtevän veden DEHP-kuormat, kun prosessiin on lisätty omiin tuloksiin perustuva rejektiviesien erilliskäsittely.

8. JOHTOPÄÄTÖKSET

Rejktivesien erilliskäsittely on kannattavaa, koska niiden ammoniumtyppipitoisuus on huomattavasti suurempi kuin puhdistamolle tulevan veden ja yleisesti ottaen konsentroituneen veden käsittely on kustannustehokkaampaa kuin laimennetun veden käsittely. Rejktiveden typenpoistolla voidaan merkittävästi vähentää puhdistamon pääprosessin ammoniumtyppikuormaa ja samalla vaikuttaa puhdistamolta lähtevään typpikuormaan. Rejktiveden ominaisuudet kuten korkeahko lämpötila (n. 30 °C) sopivat hyvin biologiseen käsittelyyn ja anaerobisesta käsittelystä syntyvän rejktiveden jaksottaisuus panostamiseen käsittelyyn. Panostaminen biologinen reaktori sopii jo olemassa olevalle puhdistamolle jatkuvatoimista reaktoria pienemmän tilan tarpeensa vuoksi. Erillisiä nitrifikaatio- ja denitrifikaatioreaktoreita ei tarvita, vaan ne voidaan toteuttaa samassa reaktorissa.

Panostamisessa reaktorissa kuuden tunnin syklillä saavutettiin rejktiveden erilliskäsittelyssä 85–94 %:n kokonaistyyppivähennys. Ammoniumtyppi poistui lähes täysin (<1mg/l), kun ilmastettu aika syklissä oli 120 minuuttia. Kun denitrifikaatioon oli käytettävissä tarpeeksi liukoista hiiltä, nitraattipitoisuus oli alimmillaan noin 10 mgN/l. Jotta kaikki nitraatti olisi saatu pois, olisi syklin anoksista vaihetta pitänyt pidentää tai lisätä reaktoriin ulkoista hiilenlähdetä kuten metanolia. Typenpoistossa ei ollut merkittävää eroa sillä, muodostuiko sykli pidemmistä aerobisesta ja anaerobisesta vaiheesta vai useista lyhyemmistä vaiheista. Typenpoiston ohella saavutettiin myös merkittävät COD:n (TCOD n. 90 %, SCOD 65–88 %) vähennykset. SCOD:n vähennys oli hiukan suurempi, kun aerobiset ja anaerobiset olosuhteet vaihtelivat tiheämmin.

Yhdyskuntajätevedenpuhdistamo voi vähentää merkittävästi ftalaattipäästöjä pintavesiin, mutta voi myös palauttaa ftalaatit ympäristöön lietteen hyötykäytön yhteydessä. Rejktivesien kierrätys puhdistamon alkupäähän muodostaa myös ftalaattien sisäisen kierron jätevedenpuhdistamolle. Rejktiveden ftalaateista

keskimäärin 80 % oli DEHP:a (41–119 µg/l). Käsiteltävän veden DEHP:n pitoisuus voi nousta korkeaksi, jos rejektivedessä on paljon kiintoainesta, koska sillä on hydrofobisten yhdisteiden tavoin taipumus sitoutua kiintoaineeseen. Rejektiveden DEHP:sta voidaan poistaa yli 95 % biologisella tyypeä poistavalla panosreaktorilla. Siinä DEHP osittain biohajoaa (39 %) ja osittain sitoutuu lietteeseen (59 %).

KIITOKSET

Pitkäkestoinen ja välillä loputtomaltakin tuntunut gradu-projekti on lopulta saanut viimeisen pisteen. Hienoa!

Tämä työ oli osa Sanna Marttisen väitöskirjatutkimusta Potential of municipal sewage treatment plants to remove bis(2-ethylhexyl) phthalate ja toteutettiin Maj ja Tor Nesslingin säätiön rahoituksella. Työn kokeellinen osuus toteutettiin Jyväskylän Seudun Puhdistamo Oy:n Nenäinniemen jätevedenpuhdistamolla. Puhdistamon henkilökunnalle, erityisesti laboratorion henkilökunnalle, kiitokset avoimesta asenteesta, avusta ja ystävällisyydestä kokeellisen osan aikana. Kiitokset FT Sanna Marttiselle sekä professori Jukka Rintalalle työn ohjauksesta. Sannalle myös kiitokset siitä, että pääsin monipuolisesti mukaan väitöskirjatyöhösi. Yliopistolta kiitän myös opiskelukavereita ympäristötieteiden osastolta ja varsinkin koehallista innostavasta ja ennen kaikkea mukavasta työilmapiiristä. Kiitos isälle, äidille ja Ainolle sekä ystäville tuesta ja luottamuksesta. Markolle suuren suuri kiitos kärsivällisyydestä, jota koeteltiin monesti turhankin paljon. Suuret kiitokset siis kaikille teille, jotka vuosien ajan uskoitte tämän työn joskus valmistuvan ja jaksoitte kannustaa vuodesta toiseen.

KIRJALLISUUSLUETTELO

Alleman, J. & Irvine, R. 1980: Storage-induced denitrification using sequencing batch reactor operation. *Wat. Res.* 14(10): 1483-1488.

Altinbas, U. 2001: Nutrient removal from low strength domestic wastewater in sequencing batch biofilm reactor. *Wat. Sci. Tech.* 44(1): 181-186.

Andreottola, G., Bortone, G. & Tilche, A. 1997: Experimental validation of a simulation and design model for nitrogen removal in sequencing batch reactors. *Wat. Sci. Tech.* 35(1): 113-120.

Andreottola, G., Foladori, P. & Ragazzi, M. 2001: On-line control of a SBR system for nitrogen removal from industrial wastewater. *Wat. Sci. Tech.* 43(3): 93-100.

Anonyymi 2001: EU risk assessment. Bis(2-etylhexyl) phthalate CAS-No. 117-81-7. Consolidated final report, September 2001.

Anthonisen, A., Loehr, T., Prakasam, T. & Srinath, E. 1976: inhibition of nitrification by ammonia and nitrous acid. *Journal WPCF* 48(5):835-852.

APHA, 1998: Standard methods for the examination of water and wastewater, 20.painos. American Public Health Association, Washington, Yhdysvallat.

Arnold, E., Böhm, B. & Wilderer, P.A. 2000: Application of activated sludge and biofilm sequencing batch reactor technology to treat reject water from sludge dewatering systems: a comparison. *Wat. Sci. Tech.* 41(1): 115-122.

Arora, M.L., Barth, E:F. & Umphres, M.B. 1985: Technology evaluation of sequencing batch reactors. *Journal WPCF* 57(8):867-875.

Artan, N., Wilderer, P.A., Orhon, D., Morgenroth, E. & Özgür, N. 2001: The mechanism and design of sequencing batch reactor systems for nutrient removal – the state of the art. *Wat. Sci. Tech.* 43(3): 53-60.

Bae, W., Baek, S., Chung, J. & Lee, Y. 2001: Optimal operational factors for nitrite accumulation in batch reactors. *Biodegradation* 12(5):359-366.

Bernardes, R.S. & Klapwijk, A. 1996: Biological nutrient removal in a sequencing batch reactor treating domestic wastewater. *Wat. Sci. Tech.* 33(3): 29-38.

Bitton, G. 1994: Wastewater microbiology. – 478 s. Wiley-Liss, New York, Yhdysvallat.

Cheng, H.F., Chen, S.Y. & Lin, J.G. 2000: Biodegradation of di-(2-ethylhexyl) phthalate in sewage sludge. *Wat. Sci. Tech.* 41(12): 1-6.

Demuynck, C., Vanrolleghem, P.A., Mingneau, C., Liessens, J. & Verstraete, W. 1994: NDBEPR process optimization in SBRs: reduction of external carbon and oxygen supply. *Wat. Sci. Tech.* 30(4): 169-179.

van Dongen, L., Jetten, M. & Loosdrecht, M. 2001a: The combined Sharon/Anammox process. - 61 s. IWA Publishing, Lontoo, Englanti.

van Dongen, U., Jetten, M.S.M. & Loosdrecht, M.C.M. 2001b: The Sharon[®]-Anammox[®] process for treatment of ammonium rich wastewater. *Wat. Sci. Tech.* 44(1): 153-160.

Doyle, J., Watts, S., Solley, D. & Keller, J. 2001: Exceptionally high-rate nitrification in sequencing batch reactors treating high ammonia landfill leachate. *Wat. Sci. Tech.* 43(3): 315-322.

EU 2001: Neuvoston päätös 2455/2001/ETY. EYVL N:o L331 s.1-5. 15.12.2001.

Euroopan komissio 2000: Working document on sludge, 3rd draft. Brysseli 27.4.2000.

Falk, A. & Hansson, S. (2002): Rejektivattenbehandling med SBR-teknik: erfarenheter från rejektivattenanläggningen vid Sundets avloppsreningsverk i Växjö. Examensarbete, Luleå tekniska universitet. epubl.ltu.se/1402-1617/2002/193/LTU-EX-02193-SE.pdf – luettu 7.6.2005.

Fausser, P., Vikelsøe, J., Sørensen, P. & Carlsen, L. 2003: Phthalates, nonylphenols and LAS in an alternately operated wastewater treatment plant—fate modelling based on measured concentrations in wastewater and sludge. *Wat. Res.* 37(6): 1199-1441.

Fromme, H., Küchler, T., Otto, T., Pilz, K., Müller, J. & Wenzel, A. 2002: Occurrence of phthalates and bisphenol A and F in the environment. *Wat. Res.* 36(6): 1429-1438.

Furumai, H., Kazmi, A., Fujita, M., Furuya, Y. & Sasaki, K. 1999: Modeling long term nutrient removal in a sequencing batch reactor. *Wat. Res.* 33(11): 2708-2714.

Garzón-Zúñiga, M.A. & González-Martínez, S. 1996: Biological phosphate and nitrogen removal in a biofilm sequencing batch reactor. *Wat. Sci. Tech.* 34(1-2): 293-301.

Geraats, S.G.M., Hooijmans, C.M., van Niel, E.W.J, Robertson, L.A., Heijnen, J.J., Luyben, K.C.A.M. & Kuenen, J.G. 1990: The use of metabolically structured model in the study of growth, nitrification, and denitrification by *Thiosphaera pantotropha*. *Biotech. Bioeng.* 36(9): 921-930.

Ghyoot, W., Vandaele, S. & Verstraete, W. 1999: Nitrogen removal from sludge reject water with a membrane-assisted bioreactor. *Wat. Res.* 33(1): 23-32.

Gieseke, A., Arnz, P., Amann, R. & Schramm, A. 2002: Simultaneous P and N removal in sequencing batch biofilm reactor: insights from reactor- and microscale investigations. *Wat. Res.* 36(2): 501-509.

Gobas, F., Mackintosh, C., Webster, G., Ikonomou, M., Parkerton, T. & Robillard, K. 2003: Bioaccumulation of phalate esters in aquatic food-webs – Teoksessa: Staples, C. A. (toim.): Phalate esters. The handbook of environmental chemistry. Vol 3, osa Q, s. 35 -59. Springer-Verlag, Berliini Heidelberg, Saksa.

Graja, S. & Wilderer, P.A. 2001: Characterization and treatment of the liquid effluents from the anaerobic digestion of biogenic solid waste. *Wat. Sci. Tech.* 43(3): 265-274.

Grunditz, C. & Dalhammar, G. 2001: Development of nitrification inhibition assays using pure cultures on *Nitrosomonas* and *Nitrobacter*. *Wat. Res.* 35(2): 433-440.

Hellinga, C., Schellen, A.A.J.C., Mulder, J.W., Loosdrecht, M.C.M. & Heijnen, J.J. 1998: The SHARON process: An innovative method for nitrogen removal from ammonium-rich waste water. *Wat. Sci. Tech.* 37(9): 135-142.

Henze, M., Harremoës, P., Jansen, J.C. & Arvin, E. 1997: Wastewater Treatment. 2.painos. – 383 s. Springer-Verlag, Berliini, Saksa.

Hippen, A., Rosenwinkel, K-H., Baumgarten, G. & Seyfried, G.F. 1997: Aerobic deammonification: a new experience in the treatment of wastewaters. *Wat. Sci. Tech.* 35(10):111–120.

Hippen, A., Helmer, C., Kunst, S., Rosenwinkel, K.-H. & Seyfried, C.F. 2001: Six years' practical experience with aerobic/anoxic deammonification in biofilm systems. *Wat. Sci. Tech.* 44(2-3):39–48.

Hoilijoki, T., Kettunen, R. & Rintala, J. 2000: Nitrification of anaerobically pretreated municipal landfill leachate at low temperature. *Wat. Res.* 34(5): 1435-1446.

Hopkins, L.N., Lant, P.A. & Newell, R.B. 2001: Using the flexibility index to compare batch and continuous activated sludge processes. *Wat. Sci. Tech.* 43(3):35–43.

Im, J-H., Woo, H-J., Choi, M-W., Han, K-B. & Kim, C-W. 2001: Simultaneous organic and nitrogen removal from municipal landfill leachate using an anaerobic-aerobic system. *Wat. Res.* 35(10): 2403-2410.

IPCS International Programme on Chemical Safety, 1986: Environmental Health Criteria 54 - <http://www.inchem.org/documents/ehc/ehc/ehc54.htm> - luettu 10.2.2004.

Jacobsen, BN. & Guildal, T. 2000: Novel aspects for management of xenobiotic compounds in wastewater treatment plants – linking theory, field studies, regulation, engineering, and experience. *Wat. Sci. Tech.* 42(7-8):315–322.

Janus, H.M. & van der Roest, H.F. 1997: Don't reject the idea of treating reject water. *Wat. Sci. Tech.* 35(10): 27-34.

Jeavons, J., Stokes, L., Upton, J. & Bingley, M. 1998: Successful sidestream nitrification of digested sludge liquors. *Wat. Sci. Tech.* 38(3): 111-118.

Jetten, M., Horn, S. & Loosdrecht, M. 1997: Towards a more sustainable municipal wastewater treatment system. *Wat. Sci. Tech.* 35(9): 171-180.

Jetten, M.S.M., Strous, M., van de Pas-Schoonen, K.T., Schalk, J., van Dongen, U.G.J.M., van de Graaf, A.A., Logemann, S., Muyzer, G., van Loosdrecht, M.C.M. & Kuenen J.G. 1998: The anaerobic oxidation of ammonium. *FEMS Microbiol. Rev.* 22(5):421-437.

Jetten, M.S.M., Schmid, M., Schmidt, I., Wubben, M., van Dongen, U., Abma, W., Slikers, O., Revsbech, N., Beaumont, H.J.E., Ottosen, L., Volcke, E., Laanbroek, H.J., Campos-Gomez, J.L., Cole, J., van Loosdrecht, M., Mulder, J.W., Fuerst, J., Richardson, D., van de Pas, K., Mendez-Pampin, R., Third, K., Cirpus, I., van Spanning, R., Bollmann, A., Nielsen, L.P., Camp Op den, H., Schultz, C., Gundersen, J., Vanrolleghem, P.A., Strous, M., Wagner, M. & Kuenen, J.G. 2002: Improved nitrogen removal by application of new nitrogen-cycle bacteria. *Re/Views Environ. Sci. Bio/Technol.* 1(1): 51-63.

Jokela, J., Kettunen, R., Sormunen, K. & Rintala, J. 2002: Biological nitrogen removal from municipal landfill leachate: low-cost nitrification in biofilters and laboratory scale in-situ denitrification. *Wat. Res.* 36(16): 4079-4087.

Kargi, F. & Uygur, A. 2003a: Nutrient removal performance of a five-step sequencing batch reactor as a function of wastewater composition. *Process Biochemistry* 38: 1039-1045.

Kargi, F. & Uygur, A. 2003b: Biological nutrient removal in sequencing batch reactor with different number of steps. *Clean Technol. Environ. Policy* 6(1):61-65.

Karhu, E. 2003: Haitalliset aineet vesipuitedirektiivissä. *Vesitalous* 5:19-21.

Kazmi, A.A. & Furumai, H. 2000: Field investigations on reactive settling in an intermittent aeration sequencing batch reactor activated sludge process. *Wat. Sci. Tech.* 41(1): 127-135.

Keller, J., Subramaniam, K., Gösswein, J. & Greenfield, P.F. 1997: Nutrient removal from industrial wastewater using single tank sequencing batch reactors. *Wat. Sci. Tech.* 35(6): 137-144.

van Kempen, R., Mulder, J.W., Uijterlinde, C.A. & Loosdrecht, M.C.M. 2001: Overview: full scale experience on the SHARON[®] process for treatment of rejection water of digested sludge dewatering. *Wat. Sci. Tech.* 44(1): 145-152.

Kshirsagar M., Gupta A.B. & Gupta S.K. 1995: Aerobic denitrification studies on activated sludge mixed with *Thiosphaera Pantotropha*. *Environ. Technol.* 16(1):35-43.

Kuai, L & Verstraete, W. 1998: Ammonium removal by the oxygen-limited autotrophic nitrification-denitrification system. *Appl Environ Microbiol.* 64(11): 4500–4506.

Martinen, S., Kettunen, R. & Rintala, J. 2003a: Occurrence and removal of organic pollutants in sewages and landfill leachates. *Sci. Tot. Environ.* 301(1-3):1-12.

Martinen, S., Kettunen, R., Sormunen, K. & Rintala, J. 2003b: Removal of bis(2-ethylhexyl) phthalate at a sewage treatment plant. *Wat. Res.* 37(6): 1385-1393.

Metcalf & Eddy, Inc. 1991: Wastewater Engineering: Treatment, Disposal and Reuse. 3.painos. – 1334 s. McGraw-Hill, New York, Yhdysvallat.

Mossakowska, A., Reinius, L.-G. & Hultman, B. 1997: Nitrification reactions in treatment of supernatant from dewatering of digested sludge. *Water Environ. Res.* 69(6): 1128-1133.

Mulder, A., van de Graaf, A.A., Robertson, L.A. & Kuenen, J.G. 1995: Anaerobic ammonium oxidation discovered in a denitrifying fluidized bed reactor. *FEMS Microbiol. Ecol.* 16(3): 177-183.

Mulder, J., van Loosdrecht, M.C.M., Hellinga, C. & van Kempen, R. 2001: Full-scale application of the SHARON process for treatment of rejection water of digested sludge dewatering. *Wat. Sci. Tech.* 43(11): 127-134.

Münch, E., Lant, P. & Keller, J. 1996: Simultaneous nitrification and denitrification in bench-scale sequencing batch reactors. *Wat. Res.* 30(2): 277-284.

NTP-CERHR National Toxicology Program Center for the Evaluation of Risks to Human Reproduction 2000: NTP-CERHR expert panel report on di(2-ethylhexyl)phthalate. - <http://cerhr.niehs.nih.gov/news/phthalates/DEHP-final.pdf> - luettu 10.8.2005.

Obaja, D., Macé, S., Costa, J., Sans, C. & Mata-Alvarez, J. 2003: Nitrification, denitrification and biological phosphorus removal in piggery wastewater using a sequencing batch reactor. *Bioresource Technology* 87:103-111.

O'Grady, D.P., Howard, P.H. & Werner, A.F. 1985: activated sludge biodegradation of 12 commercial phalate esters. *Appl. Environ. Microbiol.* 49: 443-445.

Parker, W.J., Monteith, H. D. & Melce, H.1994: Estimation of anaerobic biodegradation rates for toxic organic compounds in municipal sludge digestion. *Wat. Res.* 28(8): 1779-1789.

Patureau, D., Bernet, N., Dabert, P., Godon, J.J., Steyer, J.P., Delgenes, J.P. & Moletta, R. 1998: Physiological, molecular and modeling studies of an anaerobic denitrifier: *Microvirgula Aerodenitrificans*. Use of its properties in an integrated nitrogen removal plant. *Wat. Sci. Tech.* 38(1): 167-175.

Patureau, D., Bernet, N., Delgenes, J.P. & Moletta, R. 2000: Effect of dissolved oxygen and carbon-nitrogen loads on denitrification by an aerobic consortium. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 54: 535-542.

Patureau, D., Helloin, E., Rustrian, E., Bouchez, T., Delgenes, J.P. & Moletta, R. 2001: Combined phosphate and nitrogen removal in a sequencing batch reactor using the aerobic denitrifier, *Microvirgula Aerodenitrificans*. *Wat. Res.* 35(1): 189-197.

Pignatello, J. J. & Xing B. 1996: Mechanisms of slow sorption of organic chemicals to natural particles. *Environ. Sci. Technol.* 30:1-11.

Pochana, K. & Keller, J. 1999: Study of factors affecting simultaneous nitrification and denitrification (SND). *Wat. Sci. Tech.* 39(6): 61-68.

Rautiainen, J. 1998: Lietteen mädättämön rejektivesien erilliskäsittely nitriifioivalla aktiivilieteprosessilla. *Vesitalous* 6:23-27.

Rosén, B., Ullman, A. & Ragnarsson, N. 1998: Upgrading for nitrogen removal, using a combination of SBR (Sequencing batch reactor) technique and unloading of existing biological stage. *Wat. Sci. Tech.* 37(9): 17-24.

Rostron, W., Stuckey, D. & Young, A. 2001: Nitrification of high strength ammonia wastewaters: comparative study of immobilisation media. *Wat. Res.* 35(5): 1169-1178.

Schmidt, I., Sliemers, O., Schmid M., Bock, E., Fuerst, J., Kuenen, J., Jetten, M. & Strous, M. 2003: New concepts of microbial treatment processes for the nitrogen removal in wastewater. *FEMS Microbiol. Rev.* 27(4): 481-492.

Shelton, D.R., Boyd, S.A. & Tiedje, J.M. 1984: Anaerobic biodegradation of phthalic acid esters in sludge. *Environ. Sci. Technol.* 27:227-244.

Siegrist, H. 1996: Nitrogen removal from digester supernatant – comparison of chemical and biological methods. *Wat. Sci. Tech.* 34(1-2): 399-406.

Sliekers, A.O., Derwort, N., Campos Gomez, J.L., Strous, M. Keunen, J.G. & Jetten, M.S.M. 2002: Completely autotrophic nitrogen removal over nitrite in one single reactor. *Wat. Res.* 36(10): 2475-2482.

Srinath, E.G. & Loehr, R.C. 1974: Ammonia desorption by diffused aeration. *Journal WPCF* 46(8):1939-1957.

Staples, C.A., Peterson, D.R., Parkerton, T.F. & Adams W.J. 1997: The environmental fate of phthalate esters: A literature review. *Chemosphere* 35(4): 667-749.

Steinmetz, H., Wiese, J. & Schmitt, T.G. 2002: Efficiency of SBR technology in municipal wastewater treatment plants. *Wat. Sci. Tech.* 46(4-5): 293-293.

Strous, M., Fuerst, J.A., Kramer, E.M., Logemann, S., Muyzer, G., van de Pas-Schoonen, K.T., Webb, R., Kuenen, J.G. & Jetten, M.S.M. 1999: Missing lithotroph identified as new planctomycete. *Nature* 400: 449-449.

Stüven, R. & Bock, E. 2001: Nitrification and denitrification as a source for NO and NO₂ production in high-strength wastewater. *Wat. Res.* 35(8): 1905-1914.

Suomalainen lääkärikeskus, 1996: Osa 4. 2.uudistettu painos. – 543s. WSOY, Porvoo.

Suomen Standardoimisliitto 1976: SFS 3032. Veden ammoniumtyypen määrittäminen. - Suomen Standardoimisliitto, Helsinki.

Suomen Standardoimisliitto 1979: SFS 3021. Veden pH-arvon määrittäminen. - Suomen Standardoimisliitto, Helsinki.

Suomen Standardoimisliitto 1988: SFS 5504. Veden kemiallisen hapen kulutuksen (COD_{Cr}) määrittäminen suljetulla putkimenetelmällä. Hapetus dikromaatilla - Suomen Standardoimisliitto, Helsinki.

Suomen Standardoimisliitto 1990: SFS 3008. Veden, lietteen ja sedimentin kuiva-aineen ja hehkutusjäätännöksen määrittäminen. - Suomen Standardoimisliitto, Helsinki.

Suomen Standardoimisliitto 1993: SFS 3008. SFS 5752. Veden nitraatin määrittäminen. Fotometrinen salisylaattimenetelmä. - Suomen Standardoimisliitto, Helsinki.

Suomen Standardoimisliitto 1996: SFS-EN ISO 9963-1. Veden laatu. Alkaliniteetin määrittäminen. Osa 1: Kokonais- ja yhdistelmäalkaliniteetin määrittäminen. - Suomen Standardoimisliitto, Helsinki.

Suomen Standardoimisliitto 1998: SFS 5504. SFS-EN ISO 11905-1. Veden laatu. Typen määrittäminen. Osa 1: Peroksodisulfaattihapetus. - Suomen Standardoimisliitto, Helsinki.

Surampalli, R., Tyagi, R., Scheible, K. & Heidman, J. 1997: Nitrification, denitrification and phosphorus removal in sequential batch reactor. *Bioresource Technology* 61:151-157.

Surmacz-Górska, J., Cichon, A. & Miksch, K. 1997: Nitrogen removal from wastewater with high ammonia nitrogen concentration via shorter nitrification and denitrification. *Wat. Sci. Tech.* 36(10): 73-78.

Teichgräber, B. & Stein, A. 1994: Nitrogen elimination from sludge treatment reject water – comparison of the steam-stripping and denitrification processes. *Wat. Sci. Tech.* 30(6): 41-51.

Teichgräber, B., Schreff, D., Ekkerlein, C. & Wilderer, P.A. 2001: SBR technology in Germany – an overview. *Wat. Sci. Tech.* 43(3): 323-330.

Wahlström, E. 1990: Ympäristökäsikirja – ympäristömmen mitat ja arvot. – 221s. Hakapaino Oy, Helsinki

Wanner, J. 1997: Microbial population dynamics in biological wastewater treatment plants. – Teoksessa: Cloete, T. & Muyima, N. (toim.): Microbial community analysis: the key to the design of biological wastewater treatment systems, s. 35 -59.

Wett, B. & Alex, J. 2003: Impacts of separate rejection water treatment on the overall plant performance. *Wat. Sci. Tech.* 48(4): 139-146.

WHO 1996: Guidelines for drinking-water quality, vol. 2, Health criteria and other supporting information. 2. painos. s. 940-949. World Health Organization, Geneve.

Wilderer, P.A., Irvine, R.L., Goronszy, M.C., Artan, N., Demoulin, G., Keller, J., Morgenroth, E., Nyhuis, G., Tanaka, K. & Torrijos, M. (toim.) 2001: Sequencing batch reactor technology. – 96 s. IWA Scientific and Technical Report Series, Scientific and Technical Report No. 10, IWA Publishing, Lontoo, Iso-Britannia.

Yalmaz, G. & Öztürk, I. 2001: Biological ammonia removal from anaerobically pre-treated landfill leachate in sequencing batch reactors (SBR). *Wat. Sci. Tech.* 43(3): 307-314.

Yu, R-F., Liaw, S-H., Cheng, W-Y. & Chang, C-N. 2000: Performance enhancement of SBR applying real-time control. *J. Env. Eng.* 30(6): 133-141.

Ympäristöministeriö 1998: Vesiensuojelun tavoitteet vuoteen 2005. – Suomen ympäristö 226. 82s.

Yoo, H., Ahn, K-H., Lee, H-J., Lee, K-H., Kwak, Y-J. & Song, K-G. 1999: Nitrogen removal from synthetic wastewater by simultaneous nitrification and denitrification (SND) via nitrite in an intermittently-aerated reactor. *Wat. Res.* 33(1):145-154).

Zheng, H., Hanaki, K. & Matsuo, T. 1994: Production of nitrous oxide gas during nitrification of wastewater. *Wat. Sci. Tech.* 30(6): 133-141.

Ziogou, K., Kirk, P.W.W. & Lester, J.N. 1989: Behaviour of phthalic acid esters during batch anaerobic digestion of sludge. *Wat. Res.* 23(6):743-748).

Zitomer, D.H. & Speece, R.E. 1993: Sequential environments for enhanced biotransformation of aqueous contaminants. *Environ. Sci. Technol.* 27:227-244.