

Janne Paussu

# JÄRVIVEDEN HUMUKSEN POISTON OPTIMOINTI

Kemiantekniikan koulutusohjelma

2015

# JÄRVIVEDEN HUMUKSEN POISTON OPTIMOINTI

Paussu, Janne  
Satakunnan ammattikorkeakoulu  
Kemiantekniikan koulutusohjelma  
Toukokuu 2015  
Ohjaaja: Hannelius, Timo; lehtori, SAMK  
Sivumäärä: 24  
Liitteitä: 11

Asiasanat: järvi, vesi, humus, koagulointi, neutralointi, COD

---

## TIIVISTELMÄ

Opinnäytetyössä tutkittiin humuksenpoistoa vedestä. Humus poistettiin koaguloimalla ja sedimentoimalla muodostuneet flokit. Aluksi määritettiin humuspitoisten järvi-vesinäytteiden alkutila kemiallisilla analyyseillä. Humuspitoisuudet määritettiin kemiallisen hapen kulutuksella tulosten vaihdellessa 36 – 104 mg/l COD(Mn) riippuen näytteen kuormituksesta. Järvivesi sisälsi vähemmän humusta kuin turvejärvivesi, kuten oli odotettavissakin. Vesien humuspitoisuuden laskemista kokeiltiin koaguloimalla rauta(III)sulfaatilla eri annostelumäärillä. Koagulaatiokemikaalin annostelun optimimäärä riippui veden humuspitoisuudesta ja sijoittui välille 50 – 100 mg/l rauta(III)sulfaattia kuiva-aineena ilmoitettuna. Näillä annostelumäärillä näytteiden COD-arvo saatiin laskettua tasolle 6,8 - 9,5 mg/l reduktion ollessa parhaimmillaan tasolla 80...90 %. Pienemmillä koagulantin annostuksilla ei havaittu humuspitoisuuden laskemista merkittävästi.

Jotta saavutettiin hyvä humusreduktio myös raskaasti kuormitetuilla vesillä, valittiin rautakoagulantin annostelumääräksi 100 mg/l. Jatkokäsittelynä kokeiltiin käsiteltyjen näytteiden happamuuden neutralointia kalsiumoksidilla (CaO) ja kalsiumhydroksidilla (Ca(OH)<sub>2</sub>). Optimimäärä neutralointiin havaittiin olevan noin 44 mg/l kalsiumoksidia tai kalsiumhydroksidia koaguloituun näytteeseen. Lisäksi mitattiin rautapitoisuus käsittelyjen jälkeen. Neutraloinnin havaittiin vähentävän jäännösraudan määrää jopa 50 prosenttia. Jäännösraudan määrä näytteissä ei kuitenkaan ollut alun perinkään kovin suuri. Lisäksi suoritettiin yksinkertainen hiekkasuodatuskoe, jonka vaikutus prosessin lopputuloksiin jäi mitättömäksi. Tämä johtui hiekkasuodatusjärjestelyiden yksinkertaistuksista, joiden vuoksi suodatus ei päässyt vaikuttamaan optimaalisella tavalla. Koesarjoissa kokeiltiin eri annoskokoja optimaalisen lopputuloksen saavuttamiseksi. Pienemmillä tilavuuksilla saatujen tulosten arvot todennettiin toistamalla kokeet samoilla suhteellisilla kemikaalimäärillä litran vesitilavuudella. Havaittiin hyvä vastaavuus eri koetilavuuksissa saavutettujen tulosten välillä.

# OPTIMIZATION OF HUMUS REMOVAL FROM LAKE WATER

Paussu, Janne

Satakunnan ammattikorkeakoulu, Satakunta University of Applied Sciences

Degree Programme in Chemical Engineering

May 2015

Supervisor: Hannelius, Timo; Senior Lecturer, SAMK

Number of pages: 24

Appendices: 11

Keywords: lake, water, humus, coagulation, neutralization, COD

---

## ABSTRACT

The purpose of this thesis was to study humus removal from water. The removal was carried out by using iron(III)coagulant and letting the flocs formed to settle down in test samples. Pretest measurements were taken from the water samples. The humus content of the samples varied between 36 and 104 mg/l measured as COD(Mn). The humus content of the water varied depending on the source of the water. It was noticed that water from a regular lake contained less humus compared to water originating from a peat water lake. Humus removal was tested using iron(III)sulphate as the coagulant with different doses. The optimal amount of coagulant depended on the humus content. It was determined to be between 50 and 100 mg/l iron(III)sulphate measured as dry content. Using these doses the humus content was lowered to levels between 6,8 and 9,5 mg/l COD(Mn). Using smaller doses there was no significant reduction in humus content.

To ensure sufficient reduction even with heavier humus loads the 100 mg/l dose of coagulant was chosen as the base for further tests. In further testing the neutralization of the acidity of the treated samples was tested with calcium oxide (CaO) and calcium hydroxide (Ca(OH)<sub>2</sub>). The optimal neutralization dose was measured to be approximately 44 mg/l calcium oxide or calcium hydroxide added to the coagulated samples. The iron content of the samples was measured after the treatments. Neutralization lead to lower remaining iron content in treated samples. The reduction was measured to be even as high as 50 percent although the iron content was not very high in original samples. Also the effects of a simple sand filtration were tested and determined to be insignificant. This was due to the simplified nature of the filtration mechanism used in the test. The test runs were done using different dosages to determine the optimal results. The values received using smaller volumes were verified using a one liter water sample. The values received from different volumes were found to correspond with each other.

# SISÄLLYS

1	JOHDANTO.....	5
2	TEORIA .....	6
2.1	Suomen järvet ja humus.....	6
2.2	Koagulointi .....	7
2.3	Neutralointi .....	9
3	MÄÄRITYSMENETELMÄT.....	11
3.1	COD-arvo.....	11
3.2	Happamuus .....	12
3.3	Rautapitoisuus.....	12
3.4	Johtokyky.....	12
3.5	Sameus .....	13
4	KOEJÄRJESTELYT.....	14
5	TULOKSET .....	16
5.1	Alkumääritykset.....	16
5.2	Jatkomääritykset .....	16
5.2.1	COD-pitoisuuksien tulokset .....	17
5.2.2	Neutralointiannosten tulokset.....	18
5.2.3	Rautapitoisuuden määritysten tulokset.....	19
5.3	Johtopäätökset ja optimointi .....	19
5.4	Virhearviointi.....	22
	LÄHTEET.....	24
	LIITTEET	
	LIITE 1 Alkumääritysten tulokset, koagulaatioannosten tulokset, raudanmääritys	
	LIITE 2 Neutraloinnin tulokset	
	LIITE 3 COD-määrityksiä, alkumääritykset	
	LIITE 4 COD-määrityksiä, jatkomääritykset	
	LIITE 5 COD-määrityksiä, neutralointi ja suodatus	
	LIITE 6 Kuva titrauslaitteistosta	
	LIITE 7 Kuva värimuutoksista COD-titrauksessa	
	LIITE 8 Kuva hiekkasuotimesta	
	LIITE 9 Kuva koagulointiannostuksen vaikutuksesta järviveden kirkkauteen	
	LIITE 10 Kuva vesihauteesta	
	LIITE 11 AAS-mittaus rautapitoisuus	

## 1 JOHDANTO

Opinnäytetyön aiheena oli järviveden humuksenpoiston optimointi, joka on ajankohdainen ja keskeinen Suomessa, jonka järvet ja vesistöt ovat muuttumassa happamammiksi. Vesistöjen olosuhteet ovat muutostilassa. Suomen sisävesien tummuminen on jo huomioitu uutistasolla. Ainoastaan Lapissa vesien tummuminen ei ole edennyt. Vesien tummuminen aiheuttaa muutoksia järven ekologiin oloihin ja siten myös eliökantaan kuten kaloihin. Myös veden puhdistaminen talouskäyttöön hankaloituu ja kustannustaso nousee. Ilmaston lämpötilan nousu voi aiheuttaa tummumisen kiihtymistä ja takaisinkytkentäefektin vapauttaen lisää ilmastonmuutosta vahvistavia päästöjä /1./ Viimeisten 20 vuoden aikana vesistöjen humuspitoisuudet ovat kasvaneet huomattavasti, joissakin tapauksissa jopa 30 prosenttia. Suurimmassa osassa seurantajärvistä on havaittavissa nouseva trendi. Suomen tapauksessa metsäojitukset ovat laajin vaikuttaja /2./ Varsinkin soiden ojittaminen metsäkäyttöön lisää potentiaalista humuskuormitusta vesistöjen valuma-alueilla kun metsää tulevaisuudessa hakataan. Maanmuokkaustoiminnot kuten metsänhakkuu lisäävät huuhtoumaa maaperästä sateiden mukana kun maaperän sidontakyky heikkenee. Tätä taustaa vasten voidaan odottaa kuormituksen ja humuksenpoiston merkityksen kasvua raakavedenottamossa. Vesien käsittely on prosessialueena universaali ja jokaisessa kaupungissa vesiä käsitellään jossakin muodossa joko jätevesinä tai raakavesinä talousveden valmistamiseksi. Liuosten prosessikemialliset käsittelyt ovat keskeisiä aiheita kemiantekniikassa ja sopivia menettelytapoja vesienpuhdistuksessa. Humuksen poistaminen on myös perinteisen vedenpuhdistuslaitoksen osaprosessi ja laatuvaatimus. Koejärjestelyjen suorittamiseen tarvittavat laitteistot, kemikaalit ja standardit olivat käytettävissä Satakunnan Ammattikorkeakoulun kemian laboratoriossa.

## 2 TEORIA

### 2.1 Suomen järvet ja humus

Humuspitoinen vesi on luonnonvesistöissä tyypillisesti ruskeaa tai keltaista ja koesarjoissa voitiinkin havaita humuspitoisuuden lasku jo värimuutoksesta kirkkaammaksi. Humus ei ole kuitenkaan ainoa orgaaninen aines, jota kemiallinen hapenkulutus mittaa vaan myös muut orgaaniset aineet vaikuttavat tulokseen. Kemiallinen hapenkulutus on kuitenkin määritelmä, jonka avulla humuspitoisuutta voidaan arvioida /3, 60/.

Suomen vesistöjen humuspitoisuuden aiheuttama kemiallinen hapenkulutus, COD(Mn), voi vaihdella tyypillisesti 8 mg/l ja 60 mg/l välillä puroissa /3, 60/. Vesistöjen humuspitoisuus vaihtelee myös maantieteellisesti. Esimerkiksi Pohjois-Karjalassa moni pieni metsäjärvi luokitellaan humuspitoiseksi tai runsashumaiseksi /4, 17/. Purojen virtaamat ja valuma-alueet ovat kuitenkin keskenään hyvin vaihtelevia, ja järvissä tilanne tasoittuu. Vesi viipyy pidemmän aikaa järvissä jolloin varsinkin kiinteät hiukkaset ehtivät sedimentoitua ja osittain kerääntyä järveen. Sedimentoitunut aines ei kuitenkaan ole liuenneessa muodossa, jolloin järvien humuspitoisuus on pienempi kuin siihen liittyvien purojen ja ojien vesien. Järven pohjaan kerääntynyt humus aiheuttaa kuitenkin ravinnepitoisuuden kasvua humuksen muuttuessa kasveille käyttökelpoisiksi ravinteiksi ja voi aiheuttaa ruoppaustarpeen /5/. Järvien ruoppaus ei kuitenkaan aina onnistu ja menetelmä soveltuukin vain vaikeasti kuormittuneille vesistöille /6, 260/.

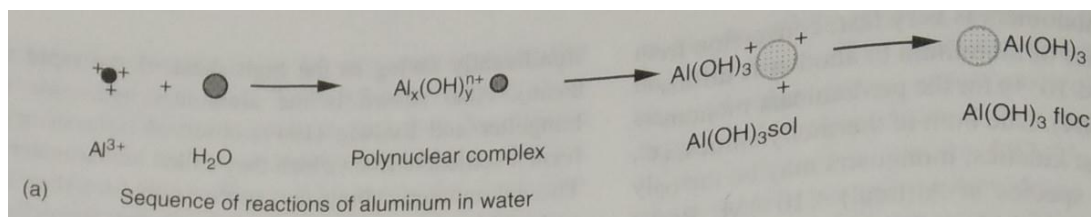
Humuspitoisuuden nousua vesissä aiheuttavat valuma-alueilla suoritettavat avohakkuut ja maanmuokkaustoiminnot, kuten turpeennostaminen. Näissä tapauksissa ravinteiden ja myös humuksen huuhtoutuminen lisääntyy. Turvetta nostetaan suoalueilta, jotka ovat otollisia humuksen muodostumiselle /3/. Koska humuspitoisuuden korjaaminen jälkitoimenpiteillä on raskasta ja onnistumiseltaan epävarmaa, on tärkeätä käsitellä humuspitoisuus jo paikanpäällä ennen kuin humuspitoinen vesi lasketaan valuma-alueelle ja edelleen järviin esimerkiksi turpeennostoalueilla. Ennen vuotta

2015 pienet turpeentuottajat ovat voineet toimia ilman puhdistamoja päästörajoineen, mutta nyt 5-10 hehtaarin tuottajien on vuoden 2017 loppuun mennessä haettava lupa ja puhdistettava vesipäästöt. Pienemmillä toimijoilla siirtymäaikaa on vuosi enemmän. Purkuvesien laadun valvonta on suoritettava ulkopuolisella toimijalla /7./

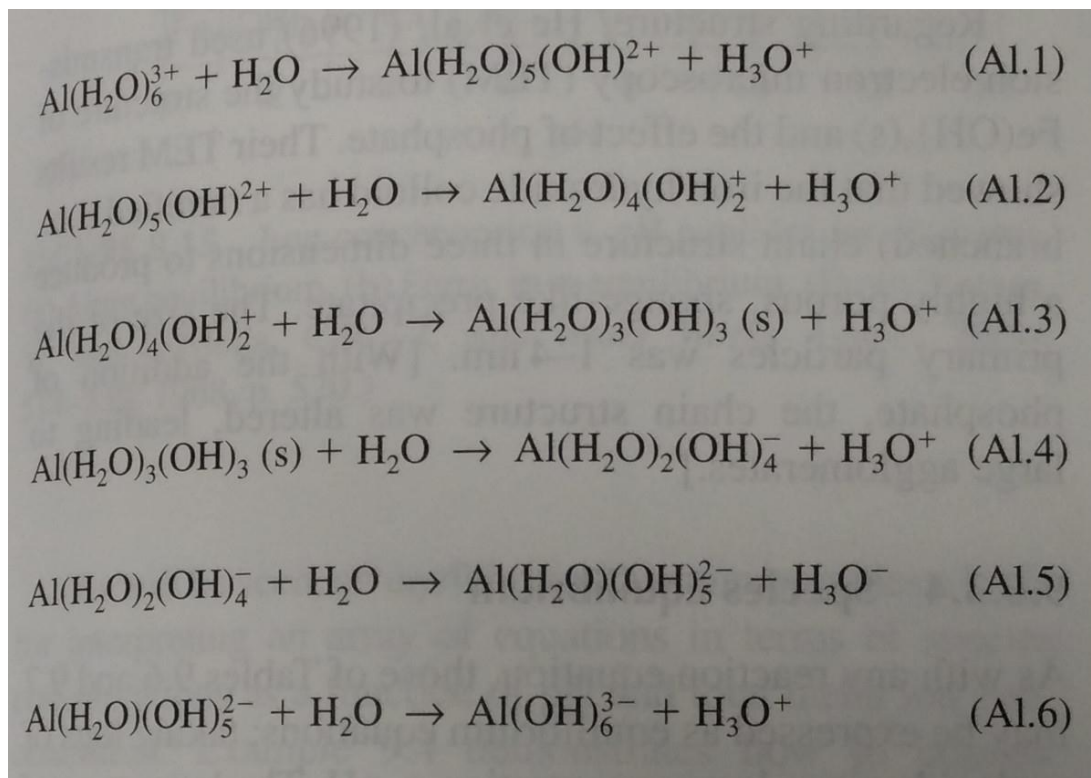
Humuksen poistaminen kemiallisesti aiheuttaa tarpeen huoltaa vesi luontoon kelpaavaksi myös käsittelyn jälkeen. Koagulanttikemikaalit ovat voimakkaasti happamia, ja Suomen järvet ovat jo tyypillisesti hieman happamia. Happamuus voi järvissä osin johtua humuspitoisuudesta ja humushapoista, jotka voivat suojata vesistöä alumiiniyhdisteiltä, mutta happamoitumisessa kuitenkin tiettyjen eliöiden elämä vaikeutuu jo pH:n arvossa kuusi ja pH:n laskettua neljään vesistön eliökanta supistuu merkittävästi. Vesistön luontainen alkaliteetti lakkaa myös toimimasta pH:n lähestyessä neljää /6, 100-102./ Koaguloituilla laskuvesillä pH saattaa kuitenkin olla jopa kolme ilman veden jatkokäsittelyä ja neutralointia.

## 2.2 Koagulointi

Koaguloinnissa pyritään purkamaan kolloidien varaukset, jotka ovat yleensä negatiivisia. Kolloidien negatiiviset varaukset aiheuttavat repulsiivoimia toisiaan kohtaan. Koagulantit muodostavat veden kanssa positiivisen varauksen omaavia komplekseja. Koagulanttien hydrolyysissa muodostamat positiiviset kompleksit neutraloivat kolloidien pintavarausten aiheuttamaa repulsiota ja mahdollistavat koaguloitumisen. Hydrolyysi tapahtuu nopeasti monien välireaktioiden kautta, joista esimerkkinä on kuvassa 1 esitetty alumiinin hydrolyysin tuotteiden muodostumista ja lopulta floccien muodostuminen. Kuvassa 2, Alumiinin hydrolysoituminen, on esitetty tarkempaa reaktiosarjaa välituotteista. Sarja ei ole kuitenkaan kokonainen vaan vain ensimmäiset kuusi reaktiota kuudestatoista reaktiosta. Reaktiosarjasta voidaan havaita, että liuokseen vapautuu runsaasti protoneja, jotka neutraloivat flokkien negatiivisia varauksia. Tästä aiheutuu kuitenkin runsas pH:n lasku, joka havaittiin pH-mittauksissa. Sama teoria pätee myös rauta(III):n hydrolyysissa.



Kuva 1, Alumiini(III):n hydrolyysin eteneminen /8, 318/.

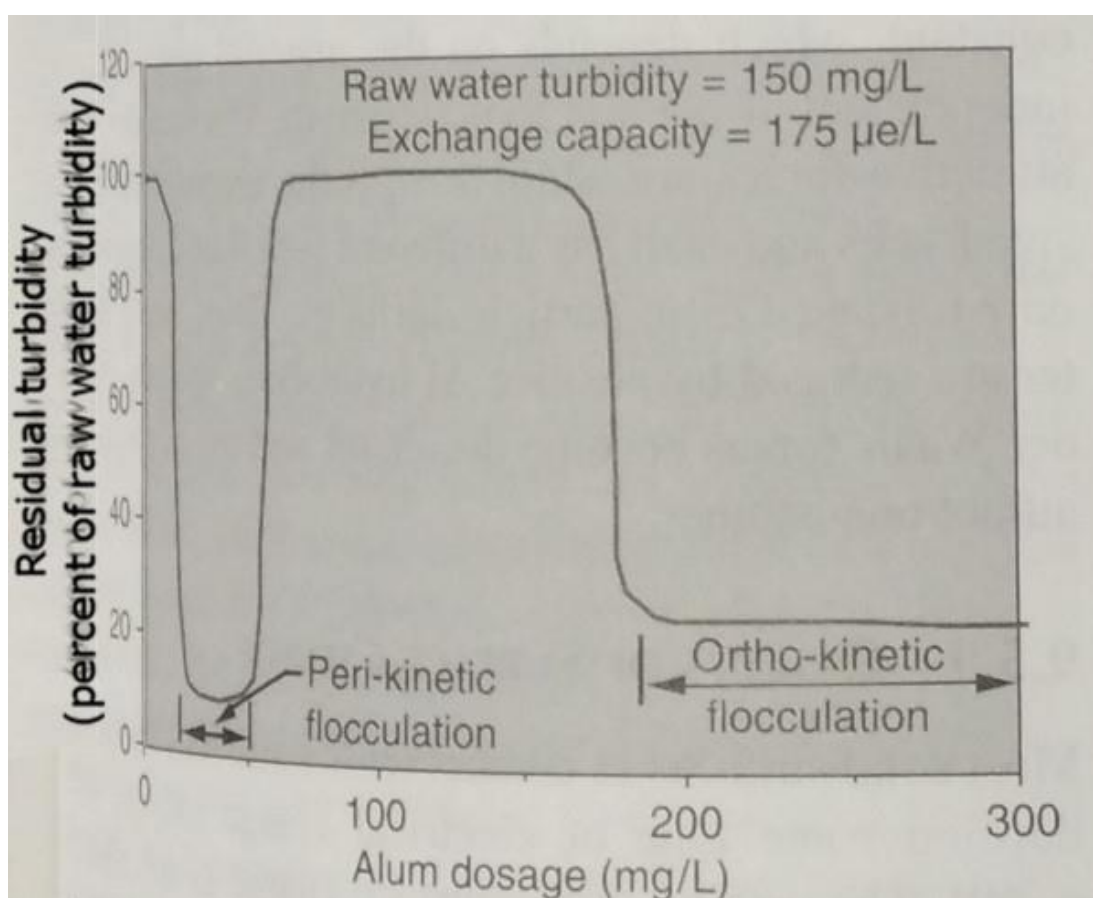


Kuva 2, Alumiinin hydrolysoituminen /8, 309/. Kaavassa Al.5  $\text{H}_3\text{O}^-$  tulisi olla  $\text{H}_3\text{O}^+$ .

Koaguloinnissa käytettiin rauta(III)sulfaattia, jonka sisältämä Fe(III) on Al(III):n ohella yleinen koaguloitkemikaali vesienpuhdistuksessa /8/. Koagulanttina käytetty  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  oli käytettävissä kiinteässä muodossa, josta valmistettiin 10 g/l - vahvuinen liuos. Kuiva-aineen kaavassa  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  veden määrä ei ollut tunnettu, mutta punnitusta varten vesisisällön oletettiin oleva noin kuusi. Myöhemmin vesisisällön määrää tarkasteltiin osana rautapitoisuuden määrittystä AAS-laitteella ja havaittiin hyvä vastaavuus. Koagulantista valmistettiin 1 g/l vahvuinen liuos, jota oli helpompi annostella tarkasti pieniin näytilavuuksiin. Laimeampi koagulanttiliuos alkoi sakkautua muutaman päivän sisällä, joten se valmistettiin joka koesarjaa varten uudestaan litran tilavuudesta kymmenen gramman emäliuoksesta, jossa ei havaittu sakkautumista tai värimuutoksia.



Koaguloinnin annostelussa on riippuvuussuhteita pH:n ja alkaliteetin kanssa ja myös liian iso koagulanttiansos voi aiheuttaa epäoptimaalisen lopputuloksen. Esimerkiksi sameutta voi jäädä liuokseen enemmän jos annos on optimaalisten alueiden välissä. Koagulanttiansoksen vaikutus vesinäytteen sameuteen nähdään kuvassa 3, jossa alumiinikoagulanttia saostuu liuokseen aiheuttaen sameuden uudelleen nousun kunnes lisäannostelu aiheuttaa kolloidipartikkelien ja saostumien yhdentymisen ja laskeutumisen. Kuvaajan muoto on yleistys ja tarkka muoto voi olla loivempi riippuen näytteen ominaisuuksista.



Kuva 3, Koagulanttiansoksen vaikutus vesinäytteen sameuteen /8, 291/.

### 2.3 Neutralointi

Koaguloinnin aiheuttama pH:n lasku voidaan neutraloida emäksisillä aineilla. Talousveden pH:ta säädetään mm. natriumhydroksidilla /9./, mutta myös kalkkituotteita kuten kalsiumoksidia ( $\text{CaO}$ ) ja kalsiumhydroksidia ( $\text{Ca(OH)}_2$ ) käytetään /10/. Koagu-

laatiassa kalkkituotteita voidaan käyttää apuaineina, jolloin niiden aiheuttama alkaliteetin ja ionien määrän nousu vahvistaa flokkien muodostumista /11/. Koesarjoihin valittiin kalsiumoksidi ja vertailun vuoksi kalsiumhydroksidi. Kalsiumoksidi reagoi veden kanssa eksotermisesti muodostaen kalsiumhydroksidia /10/. Koesarjoissa voitiin verrata, kumpi oli tehokkaampi neutraloinnissa.

### 3 MÄÄRITYSMENETELMÄT

#### 3.1 COD-arvo

Vedessä olevan orgaanisen aineen määrittäminen suoritettiin standardin SFS 3036 ohjeiden mukaisesti /12/. Ennen COD-määrittäystä vesinäytteisiin lisättiin koagulantti liuennossa muodossa konsentraatioissa 1 g Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> / litra. Koagulantin annettiin vaikuttaa ja sakan laskeutua tunnin ajan ennen COD-määrittäysten suorittamista.

COD-arvon määrittämisessä käytettiin rikkihapolla happamoitetulla kaliumperman-ganaatilla puhdistettuja koeputkia, joihin pipetoitiin 10 millilitraa näytettä. Näytteet laimennettiin ionivaihdetulla vedellä tarvittaessa. Laimennuskertoimet on merkitty liitteissä oleviin mittaustaulukoihin. Nollanäytteenä käytettiin ionivaihdettua vettä, jonka tunnuksena mittaustaulukoissa on lyhenne IE eli ion-exchanged. Koeputkiin pipetoitiin standardin mukaiset puoli millilitraa 4M rikkihappoa ja kaksi millilitraa 0,002M kaliumpermanganaatti(KMnO<sub>4</sub>)-liuosta. Koeputket peitettiin foliolla ja asetettiin vesihauteeseen 20 minuutin ajaksi. Vesihauteesta on näkyvillä kuva liitteessä 10. Vesihauteesta koeputket siirrettiin kylmään vesihauteeseen, jolloin niiden lämpötila laski huoneenlämpötilaan. Jäähdytettyihin koeputkiin pipetoitiin standardin mukaisesti yksi millilitra 0,1M kaliumjodidi(KI)-liuosta ja muutama pisara tärkkelysliuosta. Sekoituksen alaisina näytteet titrattiin BRAND Titrette 25 ml Class A precision – titraattorilla, josta on kuva liitteessä 6. Näyte kävi läpi värimuutoksia määrittäksen ja titrauksen edetessä. Titrauksen värimuutoksista on esimerkki liitteessä 7. Titraus-tuloksista laskettiin COD-arvo kaavan 1 mukaisesti.

$$COD_{Mn} = (V_{IE} - V_n) * c_{Na_2S_2O_3} * 800 * f \quad (1)$$

$$800 = \frac{16}{2} * \frac{1000}{10} \quad (2)$$

, jossa V<sub>IE</sub> = ionivaihdetun veden kuluttama titrantin kulutus, mL

V(n) = näytteen tuottama kulutus, mL

c<sub>Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub></sub> = natriumtiosulfaatin konsentraatio, mol/l

f = näytteen laimennuskerroin

Kerroin 800 saadaan hapen moolimassan puolikkaan suhteesta näytetilavuuteen, eli kaavasta  $2/12$ . Kulutuksissa on arvoja laskettaessa käytetty rinnakkaisnäytteiden keskiarvoa.

COD-arvo muutetaan kaliumpermanganaattiluvuksi kertoimella 3,95. Tämä perustuu kaliumpermanganaatin ja hapen moolimassojen suhteeseen ja siihen, että mooli permanganaattia vastaa 2,5 moolia happea  $/12$ .

### 3.2 Happamuus

Veden pH:n arvo määritettiin Metrohm 827 pH lab –mittarilla. Mittari toimii yhdistelmäelektrodilla, joka upotetaan veteen. Mittarin osoittaman luvun annettiin tasaantua. Yksikkönä tuloksissa on pH-luku. Happamuuden määrittämisellä voitiin todentaa kuinka kaukana näyte oli neutraalista pH-luvun arvosta eli seitsemästä.

### 3.3 Rautapitoisuus

Vedessä olevan raudan määrää selvitettiin atomiabsorptiospektrometrillä (AAS). Laitteena toimi Perkin Elmer instruments AAnalyst 300. AAS-laitteeseen syötettiin standardiliuoksia tunnetuissa konsentraatioissa, jolloin saadaan standardikuvaaja. Tämän jälkeen laitteeseen syötetään näytettä ja näytteen tuottamaa absorbanssia verrataan standardiliuosten tuottamaan absorbanssikuvaajaan. Rautapitoisuuden yksikkönä AAS:n tuloksissa on mg/l eli ppm. Rautapitoisuuden määrittämisellä voitiin todentaa kuinka paljon veteen jäi koagulantista peräisin olevaa rautaa.

### 3.4 Johtokyky

Johtokyvyn mittaus tehtiin inoLab Cond Level 1 – mittarilla. Johtokyvynmittauselektrodi upotettiin näytteeseen ja tuloslukeman annettiin tasaantua. Johtokyvyn yksikkönä tuloksissa on  $\mu\text{S}/\text{cm}$ . Johtokyky mittauksilla voidaan todentaa liuoksen ioni-pitoisuuden nousu sähkönjohtavuuden noustessa. Tästä syystä johtokyky mittauksilla saadaan selville liuenneiden aineiden määrä.

### 3.5 Sameus

Veden sameus määritettiin Fennolab Turb 550 IR – laitteella. Laite kalibroidaan tietyn sameuden omaavilla vesinäytteillä ja näyte asetetaan laitteeseen näytepullossa. Mittarin lukeman annettiin tasaantua. Sameuden mittayksikkönä tuloksina on NTU (Nephelometric turbidity unit). Sameuden mittauksilla voidaan todentaa koaguloitumisen ja laskeutumisen onnistumista sekä veteen sekoittuneiden aineiden määrää. Sameuteen vaikuttavat erityisesti kiinteät liukenemattomat partikkelit.

## 4 KOEJÄRJESTELYT

Koesarjoja suoritettiin sekä järvi- että turvevedelle. Vesistä määritettiin mitattavat suuret ja suureita seurattiin koesarjojen jälkeen. Turvevedelle käytettiin kolmea eri koagulanttiannosta. Järvivedelle tehtiin perusteellisemmat koesarjat, joilla selvitettiin koagulantin ja neutralointikemikaalin optimaalinen annosmäärä sekä neutraloinnin vaikutus raudan määrään ja yksinkertaisen hiekkasuodatuksen vaikutus mittasuureisiin. Koesarjoista määritettiin mittasuureet ennen ja jälkeen, ja niiden tulokset ovat eriteltyinä Tulokset-kappaleessa.

Koaguloinnissa pipetoitiin 1 g  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  / litra – vahvuista koagulanttia pipetillä dekanterilaseihin, joissa oli näytetilavuudet järvivettä tai turvevettä. Näytetilavuutena dekanterilaseissa oli 100 ml vettä. Koagulanttiliuoksen määrä riippui tavoitellusta konsentraatiosta. Esimerkiksi koagulantin 100 mg/l tavoitekonsentraatiota varten 100 ml:n järvivesinäytteeseen lisättiin 10 millilitraa koagulanttiliusta. Yksi millilitra koagulanttiliusta sisältää yhden milligramman  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ :a. Site 10 millilitraa koagulanttiliusta sisältää 10 mg koagulanttia laskettuna kiinteässä muodossa, jolloin 10 mg lisättynä 100 millilitran näytteeseen tuottaa tavoitellun 100 mg/l-konsentraation.

Neutraloinnissa 100 millilitran koaguloitu vesinäyte pyrittiin saattamaan neutraalille tai luonnonvesille tyypilliselle pH-alueelle. Neutralointikemikaaleja, kalsiumoksidi tai kalsiumhydroksidi, lisättiin vesinäytteeseen pH-mittarin elektrodin ollessa vesinäytteessä ja kokeellisesti saavutettiin neutraaloitu pH ja annosmäärä. Neutralointikemikaaleja lisättiin milligrammoittain, kunnes saavutettiin haluttu happamuus-alue lähellä neutraalia.

Raudan määrittämisessä vesinäytteistä otettiin pinnalta näyte, joka laimennettiin tavoitetilavuuteen, jotta saavutettiin raudan standardikuvaajan sisäinen alue. Oletuksena oli, että koko koagulanttilisäyksen sisältämä rautamäärä sisältyy näytteen rautakonsentraatioon, vaikka osa raudasta kuluu koagulaatiossa. Oletus oli siis tehty raskaimman mahdollisen rautakuorman mukaan. Sadan millilitran näytteistä otettiin pinnalta pipetillä 25 millilitraa ylitettä 500 millilitran mittapulloon ja laimennettiin tavoitetilavuuteen. Laskutoimitus perustuu kaavaan 3, jolla on laskettu rautapitoisuus

grammoina millilitraa kohden vesinäytteessä olettaen 100 mg/l annoskonsentraatio  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ :a ja 100 millilitran näytetilavuus. Laskusta seuraa 0,0279 mg/ml, joka kerrottuna 25 millilitralla tekee 0,6975 mg, ja jaettuna 0,5 litralla tekee 1,395 mg/l, eli noin 1,4 ppm, joka on mukana AAS:n standardisuoralla. AAS:n standardisuoran pisteet sisältävät pitoisuudet yhdestä neljään mg/l.

$$c(\text{Fe}) = \frac{n(\text{Fe}) * M(\text{Fe}_2)}{V} = \frac{2,5 * 10^{-4} \text{ mol} * \left( \frac{55,847 \text{ g}}{\text{mol}} * 2 \right)}{100 \text{ ml}} = \frac{0,0000279 \text{ g} (\text{Fe})}{1 \text{ ml}} \quad (3)$$

Suodatusta varten tehtiin yhden litran näyte, jolla voitiin demonstroida annostelukokoa koagulaatiossa ja neutraloinnissa ja verrata arvoja pienempien näytetilavuuksien tuloksiin. Suodatuksen suorittaminen ei olisi myöskään ollut mahdollista pienillä näytetilavuuksilla, sillä hiekan määrä aiheuttaisi koko näytteen imeytymisen hiekkakerrokseen eikä suodosta muodostuisi analysoitavaksi. Suodosmekanismin kuvaus nähdään liitteestä 8, Suodatusjärjestelyt. Suodatin koostui metalliastiasta jonka pohjassa on reikiä veden valumiselle. Metalliastian sisällä oli hiekkaa noin kuuden senttimetrin paksuudelta. Metalliastia oli asetettu muoviasian sisälle, jonka pohjassa oli myös reikiä veden valumiselle. Muoviasian reiät olivat eri kohdissa kuin metalliastian reiät, jotta ylimääräiseltä hiekan valumiselta vältyttäisiin. Astiaviritelmä asetettiin kahden litran dekantterilasiin, joka vastaanotti läpitulevan suodoksen.

## 5 TULOKSET

### 5.1 Alkumääritykset

Vesinäytteistä mitattiin johtokyky, sameus, pH ja COD-arvo ennen käsittelyjä. Käsiteltäviä näytteitä oli erilaisia. Ensimmäinen näyte oli turvesuo-ojasta erittäin raskaasti kuormitettua vettä, toinen näyte järvivettä, kolmas suojärvivettä. Alkumääritysten arvot on merkitty taulukkoon 1, Alkumääritykset. Alkuarvoja verratessa voidaan havaita, että järvivesi on kuormitukseltaan huomattavasti kevyempää kuin turveojan vesi. Lämpötila määritysten aikana vedessä on ollut laboratorion ilman sisälämpötila, noin 19,5 Celsius-astetta. Mittausarvot on saatu käyttämällä aiemmin mainittuja määrittämenetelmiä.

Taulukko 1. Alkumääritykset.

Näyte	COD (mg/l)	Permanganaattiluku (mg/l)	pH	Johtokyky ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ )	Sameus (NTU)
Turvevesi	104,40	412,38	5,56	136,00	68,00
Järvivesi	36,00	142,20	6,90	100,10	14,00
Suojärvi	44,80	176,96	6,53	106,70	16,00

### 5.2 Jatkomääritykset

Koaguloinnin annostelusta ja neutraloinnin annostelusta tehtiin koesarjoja, jotta löydettäisiin optimaaliset ainemäärät. Ensin kokeiltiin millä koagulantin annoskoolla saavutetaan hyvä sakkautuminen ja COD-kuorman aleneminen. Seuraavaksi kokeiltiin millä neutralointiannoksella saavutetaan pH:n nosto neutraalille tasolle. Lopuksi kokeiltiin miten neutralointikemikaalit vaikuttavat vedessä havaittavan raudan määrään sekä yksinkertaisen hiekkasuodatuksen vaikutus veden mittasuureisiin. Määritysten tarkemmat tulokset ja mittaustaulukot löytyvät liitteistä. Tekstin seassa olevat taulukot on laskettu edellä mainittujen mittaustaulukoiden arvojen perusteella. Mittausarvot on saavutettu käyttämällä aiemmin mainittuja määrittämenetelmiä.



### 5.2.1 COD-pitoisuuksien tulokset

Järvivedestä määritettiin koagulantin vaikutus eri annosmäärillä. Määritykset tehtiin tunnin kuluttua koagulanttiannosten lisäämisestä. Taulukossa 2, Järviveden jatkomääritykset, voidaan havaita, että annoskokoa 50 mg/l pienemmillä annoksilla COD-kuorman väheneminen ei ole toteutunut lähes ollenkaan ja sama havaittiin näytteiden ulkonäöstä. Näytteiden kuva on liitteessä 9, Koagulointiannostelun tulokset, järviveisi.

Taulukko 2. Järviveden jatkomääritykset

Näyte	COD (mg/l)	Permanganaattiluku (mg/l)	pH	Johtokyky (μS/cm)	Sameus (NTU)
Järvi, 100mg/l	9,47	37,39	3,58	293,00	4,20
Järvi, 80mg/l	8,27	32,65	4,00	237,00	3,90
Järvi, 65mg/l	9,47	37,39	4,65	185,00	3,25
Järvi, 50mg/l	8,27	32,65	5,50	138,00	2,75
Järvi, 35mg/l	32,67	129,03	6,25	112,20	15,90
Järvi, 20 mg/l	32,27	127,45	6,80	106,70	8,11

COD-pitoisuuden määrittäminen tehtiin myös hieman raskaamman humuskuorman sisältävälle suojärvivesinäytteelle vähemmällä koagulanttimäärällä. Taulukossa 3, Suojärven koagulanttimääritykset voidaan havaita, että raskaammalla kuormituksella 50 mg/l – annostelu koagulanttia ei tuota yhtä hyvää tulosta kuin täysimittainen 100 mg/l.

Taulukko 3. Suojärven koagulanttimääritykset

Näyte	COD(Mn), mg/l	KMnO <sub>4</sub> , mg/l
Suojärvi, 100mg/l koagulantti	5,07	20,01
Suojärvi, 50mg/l koagulantti	15,47	61,09
Suojärvi, 20mg/l koagulantti	39,47	155,89

Yksinkertaisesta hiekkasuodatukselta tehtiin yhden litran demonstraatio, josta mitattiin COD-arvot suodatuksen jälkeen välittömästi ja laskeutusajan jälkeen. Taulukossa 4, Suodatuksen vaikutus COD-arvoon, on verrattuna COD-mittausten tuloksia suodatuksesta ja ilman suodatusta.

Taulukko 4. Suodatuksen vaikutus COD-arvoon

Näyte	COD(Mn), mg/l	KMnO <sub>4</sub> , mg/l
Järvivesi, 100mg/l koagulantti plus CaO neutralointi plus suodatus	13,64	53,88
Järvivesi, 100mg/l koagulantti plus CaO neutralointi plus suodatus plus uudelleenlaskeutus	5,88	23,23
Järvivesi, 100mg/l koagulantti plus CaO neutralointi (ei suodatusta)	5,84	23,07

Happaman koaguloitun veden neutraloinnista mitattiin myös COD-arvot, jotta voidaan verrata vaikuttiko neutralointi humuksenpoiston tehokkuuteen. Neutraloitujen näytteiden COD-arvot voidaan nähdä taulukossa 5, Neutraloinnin vaikutus COD-arvoon.

Taulukko 5. Neutraloinnin vaikutus COD-arvoon

Näyte	COD(Mn), mg/l	KMnO <sub>4</sub> , mg/l
Järvivesi, 100mg/l koagulantti plus CaO neutralointi	9,51	37,55
Järvivesi, 100mg/l koagulantti plus Ca(OH) <sub>2</sub> neutralointi	8,31	32,81
Järvivesi	39,47	155,89
Järvivesi, 100mg/l koagulantti	6,83	26,97

### 5.2.2 Neutralointiannosten tulokset

Neutraloinnissa mitattiin kokeellisesti neutralointikemikaalien tarve, jotta saavutetaan lähellä neutraalia aluetta oleva pH-arvo. Taulukossa 6, Neutralointikemikaalien tarve, nähdään määrittelyn lopputulos ja kemikaalimäärät joihin päädyttiin.

Taulukko 6. Neutralointikemikaalien tarve

Näyte	Kemikaali yhteensä (mg)	pH loppuksi	pH aluksi
Järvivesi 100 ml, 100 mg/l koagulointi, Ca(OH) <sub>2</sub> -lisäys	4,40	6,90	3,06
Järvivesi 100 ml, 100 mg/l koagulointi, CaO-lisäys	4,40	6,80	3,06
Järvivesi 100 ml, 50 mg/l koagulointi, CaO-lisäys	1,20	6,02	4,49
Järvivesi 1000 ml, 100 mg/l koagulointi, CaO-lisäys	44,00	6,38	3,20

### 5.2.3 Rautapitoisuuden määritysten tulokset

Neutralointikemikaalien vaikutusta raudanmäärään arvioitiin atomiabsorptiospektrometrilla (AAS), jonka avulla saadut tulokset nähdään taulukosta 7, Raudan määrittäminen AAS-laitteella. Samalla ajolla tarkistettiin myös raudan määrä koagulanttiliuoksessa.

Taulukko 7. Raudan määrittäminen AAS-laitteella

Näyte	Rautapitoisuus alkuperäisessä näytteessä, mg/l
Järvivesi, 100 mg/l koagulanttia, Ca(OH) <sub>2</sub> -käsittely	3,38
Järvivesi, 100 mg/l koagulanttia, CaO-käsittely	2,16
Järvivesi, 100 mg/l koagulanttia	4,38
Koagulantti, 1 g/l	264,5

### 5.3 Johtopäätökset ja optimointi

Raskaammin humuskuormitettu suojärvivesi ja järvivesi eroavat toisistaan alkutilanteen suhteen, mutta myös käsittelytarpeen suhteen. Järvivedestä tehtyjen koagulanttisarjojen perusteella voidaan havaita, että jo 50 mg/l – vahvuisella koagulantin an-

nostelulla COD-arvo laskee käytännössä samalle tasolle kuin isommilla annostuksilla. Suojärviveden humuksen koaguloinnissa havaittiin, että 50 mg/l koagulanttia aiheuttaa koagulaation, mutta COD-arvon lasku ei ole samaa luokkaa kuin isommalla 100 mg/l – annoskoolla. Molemmissa koesarjoissa havaittiin, että noin 50 mg/l annoskoko on pienin annos, jolla koagulaatio vielä käynnistyy. Pienemmillä annoksilla koagulaatio ei käynnisty ja COD-arvo ei laske. Koagulaatiokemikaalin tarve riippuu siis alkukuormasta, jolloin kevyemmin kuormitetuille vesille voi riittää pienempikin annostelu, mutta raskaasti kuormitetut vaativat täyden annostuksen. Koaguloinnin puuttuminen alhaisilla annostuksilla voi johtua pH-arvosta, joka on liian korkea optimaaliselle koagulaatiolle. Hyvin alhainen pH johtaa rauta(III)-ionin hydrolyysiin, jonka tuotteet ovat hyviä alentamaan flokkien repulsiivoimia ja siten kiihdyttämään flokkien muodostumista ja liuoksen koagulaatiota /8, 290,306/. Alhaisella koagulantin annostelulla näytteen pH jäi hyvin lähelle neutraalia, jolloin koagulaatio ei pysty käynnistymään täysimittaisesti ja järviveden 35 mg/l sekä 20 mg/l koagulantin annoskoot antoivat lähes saman COD-arvon kuin käsittelemätön järvivesi. Optimaalinen koagulantin annoskoko on siis 50 ja 100 milligramman välillä litrassa riippuen näytteen humuskuormituksesta. Näytteen sameus oli alhaisin lähempänä 50 milligramman annostelua, mikä johtuu mahdollisesti koagulaation etenemisen kuvaajasta, joka oli mainittu jo aiemmin kuvassa 3 /8/.

Happamuuden neutralointiin näytteen jatkokäsittelyssä käytettiin kalsiumoksidia ja kalsiumhydroksidia jauhemaisessa muodossa. Kalsiumoksidi reagoi vedessä muodostaen kalsiumhydroksidia /10/. Moolimäärältään tarvittiin suurempi määrä kalsiumoksidia kuin kalsiumhydroksidia saavuttamaan neutraloitu pH. Tämä voi johtua reaktioketjusta, jossa kalsiumoksidi joutuu käymään läpi enemmän vaiheita kuin valmiissa muodossa oleva kalsiumhydroksidi. Painot neutralointikemikaaleilla olivat lähes samat eli 4,4 mg 100 millilitran näytteeseen. Jos näytteen pH aluksi oli korkeampi kuten pienemmällä koagulanttiannostelulla 50 mg/l, tarvittiin neutralointikemikaalia suhteessa paljon vähemmän. Koagulantin puolittaminen ei merkinnyt neutralointikemikaalin puolittamista vaan lähes neljännesosaan laskemista. Tämä johtuu liuosten pH-muutosten kuvaajan S-muotoisesta kulusta. Lähellä ekvivalenttipistettä kuvaajan kulmakerroin kasvaa jyrkästi kunnes se saavuttaa taas tasaisemman kulun. Alemmalla koagulantin annostelulla pH on korkeampi ja siten lähempänä ekvivalenttipistettä kuin suurella koagulanttiannostelulla ja siksi ekvivalenttipiste saavutetaan

pienemmällä neutralointiannostuksella. Yhden litran demonstraatioon valittiin kalsiumoksidi, jota oli pienen 100 millilitran näytteeseen lisätty 4,4 milligrammaa 100 mg/l koagulantin annostuksen neutraloimiseksi. Litran mittakaavassa lisättiin siis 44 mg kalsiumoksidia ja havaittiin, että liuos saavutti lähes saman pH-arvon kuin pienemmässä mittakaavassa.

Vaikka neutralointi on koaguloinnin apuaine vahvistaen flokkulaatiota, voitiin kuitenkin havaita, että neutraloiduista näytteistä mitatut COD-arvot eivät juurikaan eroa ilman neutralointia käsiteltyjen näytteiden COD-arvoista. Rinnakkaisvertailussa ne antavat jopa heikomman tuloksen kuin pelkkä koagulantti. Paras tulos saavutettaisiin jos neutralointikemikaalit lisätään koagulaation oltua käynnissä jo tunnin verran. Näissä koesarjoissa neutralointikemikaalit lisättiin näytteisiin muutama minuutti koagulantin lisäämisen jälkeen. Demonstraation tuottama COD-arvon laskeminen tasolle 5,84 mg/l on kuitenkin parempi kuin aiemmin mitattu 6,83 mg/l, joka saavutettiin pelkällä koagulantilla.

Rautapitoisuuden määrittämisessä havaittiin, että neutralointikemikaalit alensivat näytteen rautapitoisuutta suhteessa neutraloimattomaan huomattavasti. Kalsiumoksidin lisäys näyttäisi jopa puolittavan veteen jäävän raudan määrän. Jäännöspitoisuus vedessä ei kuitenkaan ollut kovin suuri edes neutraloimattomassa näytteessä, jolloin koagulaatiossa käytetty rauta on toiminut odotetusti kompleksi-ionin muodostajana ja laskeutunut pohjalle flokkien mukana. Neutralointikemikaalien lisäyksen aiheuttama raudan määrän alenema johtuukin luultavasti juuri flokkulaation kiihtymisestä. Kalsiumoksidin parempi tulos verrattuna kalsiumhydroksidiin voi johtua siitä, että annokset oli valittu neutraloinnin tulosten perusteella ja neutraloinnissa kalsiumoksidiä tarvitaan ainemäärällisesti enemmän kuin kalsiumhydroksidia. Jos rautasulfaatin kaikki rauta jäisi näyteliuokseen, olisi määrittämisessä havaittu noin 27,9 milligrammaa rautaa litrassa koaguloitua näytettä, kun koagulantin annostelu on 100 mg/l.

Rautapitoisuuden määrittämisessä tarkasteltiin myös koagulaatioliuosta. Yhden gramman rautasulfaattiannos sisältää moolisuhteiden mukaan 27,9 prosenttia rautaa, jolloin 1000 mg/l koagulanttia tuottaisi 279 milligrammaa rautaa ja raudan määrityksen tuloksena mitattiin 264,5 milligrammaa litrassa. Tämä on melko lähellä odotettua arvoa ja voidaankin arvioida, että koagulantin punnituksessa oletettu kuusi kidevettä

on lähellä oikeaa arvoa, joka luultavasti on hieman enemmän koska näyte antoi rautapitoisuudeksi pienemmän arvon.

Yksinkertaisen hiekkasuodatuksen mittaustulokset taulukossa 4 osoittavat, että tämän tason hiekkasuodatus ei käytännössä vaikuta COD-arvon tulokseen lainkaan. Jos suodos analysoidaan heti suodattumisen jälkeen, havaitaan, että laskeutunut aines on jälleen sekoittunut liuokseen ja COD-arvo kasvaa. Tulos voi johtua hiekkakerroksen ohuudesta tai hiekan laadusta joten vahvoja johtopäätöksiä ei tuloksen pohjalta voi päätellä.

#### 5.4 Virhearviointi

Veden ominaisuudet muuttuvat lämpötilan mukaan ja reaktioiden eteneminen riippuu myös lämpötilasta. Laboratorion lämpötila ei kuitenkaan vaihdellut juurikaan koesarjojen aikana, jolloin voidaan olettaa lämpötilan olleen vakiona lähellä 20 astetta celsiusta. Kalsiumoksidin määrä, joka koenäytteeseen lisättiin oli niin pieni, että kalsiumoksidin eksotermisen reaktion veden kanssa /3/, ei aiheuttanut muutosta veden lämpötilaan.

Koagulantin lisääminen liuenneessa muodossa nopeutti homogeenisen liuostilan saavuttamista, mutta muutti liuostilavuutta noin kymmenen prosenttia. Tämä aiheuttaa laimentavan vaikutuksen arvioitaessa tuloksia kiinteän koagulanttilisäyksen vaikutuksiin. Koagulointisarjoja myös tehtiin useita, jolloin niiden tulokset hieman eroavat toisistaan, kuten järvi veden alkuperäinen määritys 100 milligramman koagulanttiansoksellalla litrassa tuottama COD-arvo 9,47 ja neutralointikemikaalien verrokkimääritys samalla annostelulla 6,83 mg/l.

Neutraloinnin suorittamisessa tulokseen vaikuttaa kuinka pian koagulantin lisäämisestä liuokseen lisätään neutralointikemikaalit. Neutralointikemikaalien tuottama COD-arvo häviää vertailussa pelkälle koagulantille, joka voi johtua neutralointikemikaalien liian pikaisesta lisääksestä, jolloin näytteen pH nousee korkeammaksi kuin koagulaatiolle edullinen hapan alue.

Lisäsmäärissä liuoksiin ja kiinteisiin aineisiin pätevät pipettien ja vaa'an virhemarginaalit. Näiden vaikutus tuloksiin on kuitenkin suhteessa häviävän pieni. Koesarjojen mallinnus pienessä 100 millilitran kaavassa tarkastettiin litran demonstraatiolla ja arvot vastasivat suhteessa aiemmin mitattuja.

Rautasulfaatin emäliuoksesta (10 g/l rautasulfaattia) valmistettu koagulointi-liuos (1 g/l rautasulfaattia) alkoi muodostaa sakkaa, minkä johdosta rautasulfaatin 1 g/l – vahvuinen liuos tehtiin aina koesarjaa varten uudestaan 10 g/l – vahvuisesta emäliuoksesta. Emäliuoksessa ei havaittu sakkautumista. Rautasulfaatin kideveden määrä arvioitiin annosteluissa kuudeksi ja määrä tarkistettiin rautapitoisuuden AAS-analyysillä ja havaittiin hyvä vastaavuus.

Rautapitoisuuden määrä on pienempi kalsiumoksidia sisältäneessä näytteessä, vaikka odotusarvo olisi, että kalsiumhydroksidi olisi aktiivisempi flokkulaation edistäjä ja siten saavuttaisi pienemmän rautapitoisuuden. Voikin olla, että ero johtuu lisättyjen neutralointikemikaalien moolisuhteiden erosta. Kalsiumoksidia lisättiin ainemäärällisesti enemmän näytteisiin, jotta saavutettiin neutraloitu pH.

Suodatuksessa käytetty hiekka on seulottua ja laadultaan homogeenistä, mutta koejärjestelyiden yksinkertaisuus ei mahdollista merkittävän tuloksen saavuttamista. Hiekkakerros jää suhteellisen ohueksi ja virtausesteistä huolimatta osa hiekasta päätyy suotimesta näytteen mukana suodokseen.

## LÄHTEET

- /1./ Mäki-Petäjä, P. 2015. Suomen järvet ja joet tummuvat. Viitattu 22.5.2015.  
<http://www.mtv.fi/uutiset/kotimaa/artikkeli/suomen-jarvet-ja-joet-tummuvat-lohikalat-karsivat-limalevat-lisaantyyvat/5055484>
- /2./ Räike, A. 2014. Suomen vesistöjen tummuminen. Viitattu 22.5.2015.  
[http://www.vapo.fi/filebank/2071-Antti\\_Raike\\_Esitys\\_10\\_12\\_2014.pdf/](http://www.vapo.fi/filebank/2071-Antti_Raike_Esitys_10_12_2014.pdf/)
- /3./ Kotanen, J. 2005. Metsätalouden vaikutuksia pienten valuma-alueiden ominaispiirteisiin ja purojen veden laatuun. Pohjois-Karjalan Ympäristökeskus. Vantaa: Dark Oy
- /4./ Kukkonen, M. Hassinen, A. Holopainen, A. Hynynen, J. Kekäläinen, J. Leppä, M. Niinioja, R. Nykänen, J. Viljanen, M. Luotonen, H. 2007. Metsäjärvien tila ja tulevaisuus. Pohjois-Karjalan ympäristökeskus. Helsinki: Edita Prima Oy
- /5./ Encyclopedia Britannica. 2014. Humus. Viitattu 18.5.2015.  
<http://global.britannica.com/EBchecked/topic/276408/humus>
- /6./ Penttinen, K. Niinimäki J. 2010. Vesiensuojelun perusteet ja vesistöjen kunnostus. Opetushallitus. Tampere: Tampereen Yliopistopaino Oy
- /7./ Alatalo, A. 2015. Pienilläkin turvekentillä oltava lainmukainen lupa toimia. Satakunnan Kansa 27.5.2015, s. 10.
- /8./ Hendricks, D. 2006. Water Treatment Unit Processes. Physical and Chemical. Boca Raton, FL: Taylor & Francis Group.
- /9./ SFS-EN 896 Talousveden käsittelyyn tarkoitetut kemikaalit. Natriumhydroksidi. 2013. Suomen Standardisoimisliitto SFS. Helsinki: SFS
- /10./ SFS-EN 12518 Talousveden käsittelyyn tarkoitetut kemikaalit. Kalkkituotteet. 2008. 2. Painos. Suomen Standardisoimisliitto SFS. Helsinki: SFS
- /11./ Mountain Empire community college. Coagulant chemicals. Viitattu 19.5.2015.  
[http://water.me.vccs.edu/courses/env110/lesson4\\_3.htm](http://water.me.vccs.edu/courses/env110/lesson4_3.htm)
- /12./ SFS 3036 Veden kemiallisen hapen kulutuksen ( $COD_{Mn}$ -arvon tai  $KMnO_4$ -luvun) määrittäminen. Hapetus permanganaatilla. 1981. 2. Painos. Suomen Standardisoimisliitto SFS. Helsinki: SFS



## ALKUMÄÄRITYSTEN TULOKSET, KOAGULAATIOANNOSTEN TULOKSET, RAUDANMÄÄRITYS

### Näytteiden alkumäärittysten tulokset

Näyte	COD (mg/l)	Permanganaattiluku (mg/l)	pH	Johtokyky ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ )	Sameus (NTU)
Turvevesi	104,40	412,38	5,56	136,00	68,00
Järvivesi	36,00	142,20	6,90	100,10	14,00
Suojärvi	44,80	176,96	6,53	106,70	16,00

### Järviveden koagulaatioannostelun tulokset

Näyte	COD (mg/l)	Permanganaattiluku (mg/l)	pH	Johtokyky ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ )	Sameus (NTU)
Järvi, 100mg/l	9,47	37,39	3,58	293,00	4,20
Järvi, 80mg/l	8,27	32,65	4,00	237,00	3,90
Järvi, 65mg/l	9,47	37,39	4,65	185,00	3,25
Järvi, 50mg/l	8,27	32,65	5,50	138,00	2,75
Järvi, 35mg/l	32,67	129,03	6,25	112,20	15,90
Järvi, 20 mg/l	32,27	127,45	6,80	106,70	8,11

### Raudan määrittämisen tulokset

Näyte	Rautapitoisuus, mg/l	Laimennuskerroin	Pitoisuus alkuperäisessä näytteessä, mg/l
Järvivesi, 100 mg/l koagulanttia, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -käsittely	0,169	20	3,38
Järvivesi, 100 mg/l koagulanttia, CaO-käsittely	0,108	20	2,16
Järvivesi, 100 mg/l koagulanttia	0,219	20	4,38
Koagulantti, 1 g/l	0,529	500	264,5

NEUTRALOINNIN TULOKSET

Näyte	1. lisäys (mg)	1. lisäyksen pH	2. lisäys (mg)	2. lisäyksen pH	3. lisäys (mg)	3. lisäyksen pH	4. lisäys (mg)	4. lisäyksen pH	kemikaali yhteensä (mg)	pH lopuksi	pH aluksi
Järvivesi 100 ml, 100 mg/l koagulointi, Ca(OH) <sub>2</sub> -lisäys	1,20	3,30	1,00	3,87	1,70	5,02	0,50	6,90	4,40	6,90	3,06
Järvivesi 100 ml, 100 mg/l koagulointi, CaO-lisäys	2,70	4,30	1,70	6,80	-	-	-	-	4,40	6,80	3,06
Järvivesi 100 ml, 50 mg/l koagulointi, CaO-lisäys	1,20	6,02	-	-	-	-	-	-	1,20	6,02	4,49
Järvivesi 1000 ml, 100 mg/l koagulointi, CaO-lisäys	44,00	6,38	-	-	-	-	-	-	44,00	6,38	3,20

## COD-MÄÄRITYKSIÄ, ALKUMÄÄRITYKSET

## COD-määrittys, turvevesi alkuarvot

Näyte	Laimennuskerroin, f	Titrantrin kulutus, keskiarvo, ml	COD(Mn), mg/l	KMnO <sub>4</sub> , mg/l
IE	-	1,90	-	-
Turvevesi	100,00	1,76	114,00	450,30
Turvevesi	10,00	0,60	104,60	413,17

## COD-määrittys, järvivesi alkuarvot

Näyte	Laimennuskerroin, f	Titrantrin kulutus, keskiarvo, ml	COD(Mn), mg/l	KMnO <sub>4</sub> , mg/l
IE	-	1,97	-	-
Järvivesi	100,00	1,93	32,00	126,40
Järvivesi	10,00	1,50	37,60	148,52

## COD-määrittys, suojärvi alkuarvot

Näyte	Laimennuskerroin, f	Titrantrin kulutus, keskiarvo, ml	COD(Mn), mg/l	KMnO <sub>4</sub> , mg/l
IE	-	1,83	-	-
Suojärvi	10,00	1,30	42,13	166,43

## COD-MÄÄRITYKSIÄ, JATKOMÄÄRITYKSET

## COD-määritys, suojärven jatkomääritykset

Näyte	Laimennuskerroin, f	Titrantrin kulutus, keskiarvo, ml	COD(Mn), mg/l	KMnO <sub>4</sub> , mg/l
IE	-	1,91	-	-
Suojärvi, 100mg/l koagulantti	10,00	1,85	5,07	20,01
Suojärvi, 50mg/l koagulantti	10,00	1,72	15,47	61,09
Suojärvi, 20mg/l koagulantti	10,00	1,42	39,47	155,89

## COD-määritys, järiveden jatkomääritykset

Näyte	Laimennuskerroin, f	Titrantrin kulutus, keskiarvo, ml	COD(Mn), mg/l	KMnO <sub>4</sub> , mg/l
IE	-	2,00	-	-
Järvivesi, 100mg/l koagulantti	10,00	1,89	9,47	37,39
Järvivesi, 80mg/l koagulantti	10,00	1,90	8,27	32,65
Järvivesi, 65mg/l koagulantti	10,00	1,89	9,47	37,39
Järvivesi, 50mg/l koagulantti	10,00	1,90	8,27	32,65
Järvivesi, 35mg/l koagulantti	10,00	1,60	32,67	129,03
Järvivesi, 20mg/l koagulantti	10,00	1,60	32,27	127,45

## COD-MÄÄRITYKSIÄ, NEUTRALOINTI JA SUODATUS

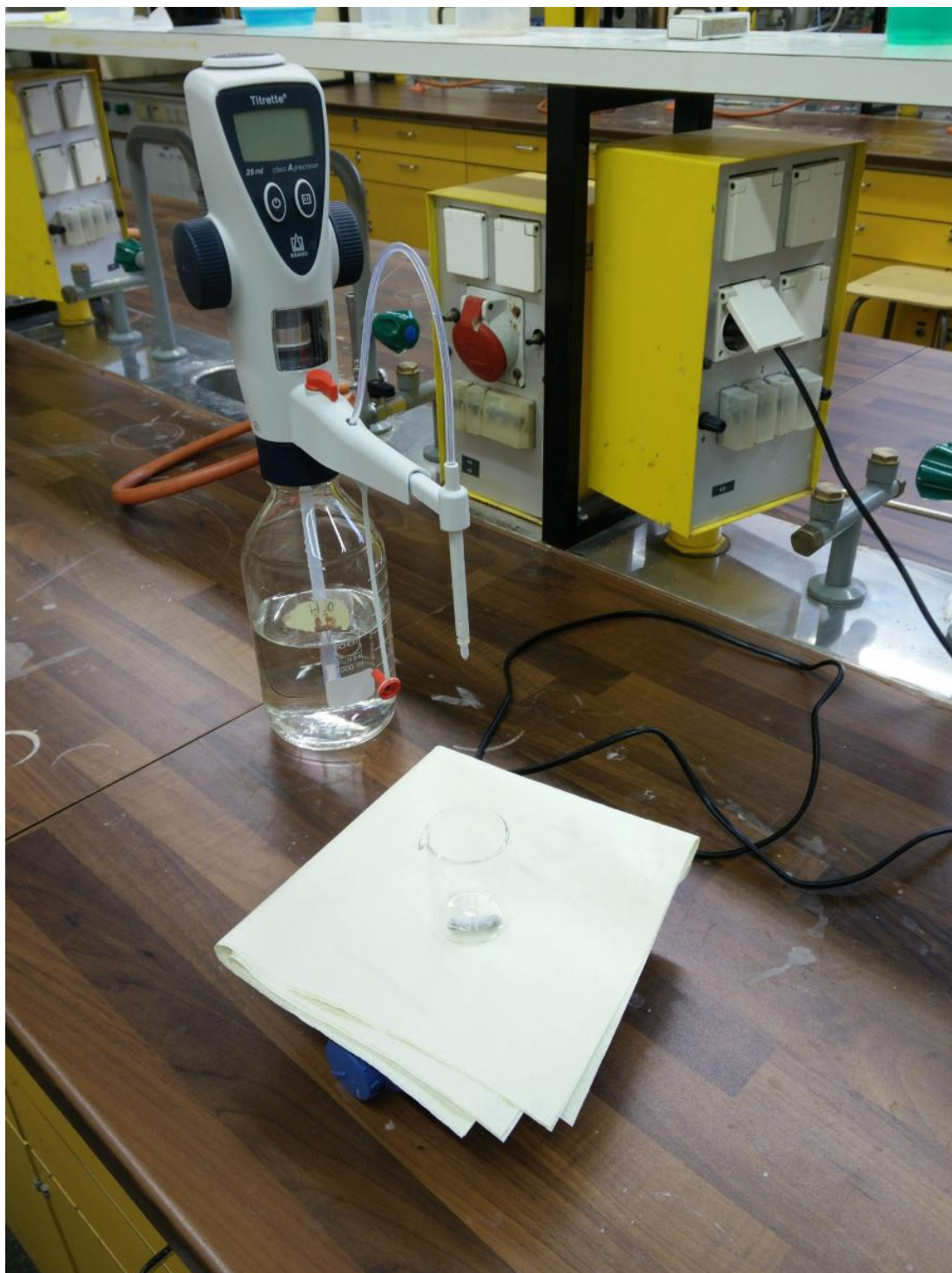
## COD-määrittäminen, neutraloinnin jatkomääritykset

Näyte	Laimennuskerroin, f	Titrantrin kulutus, keskiarvo, ml	COD(Mn), mg/l	KMnO <sub>4</sub> , mg/l
IE	-	2,00	-	-
Järvivesi, 100mg/l koagulantti plus CaO neutralointi	-	0,82	9,51	37,55
Järvivesi, 100mg/l koagulantti plus Ca(OH) <sub>2</sub> neutralointi	-	0,97	8,31	32,81
Järvivesi	10,00	1,51	39,47	155,89
Järvivesi, 100mg/l koagulantti	-	1,15	6,83	26,97

## COD-määrittäminen, suodatuksen jatkomääritykset

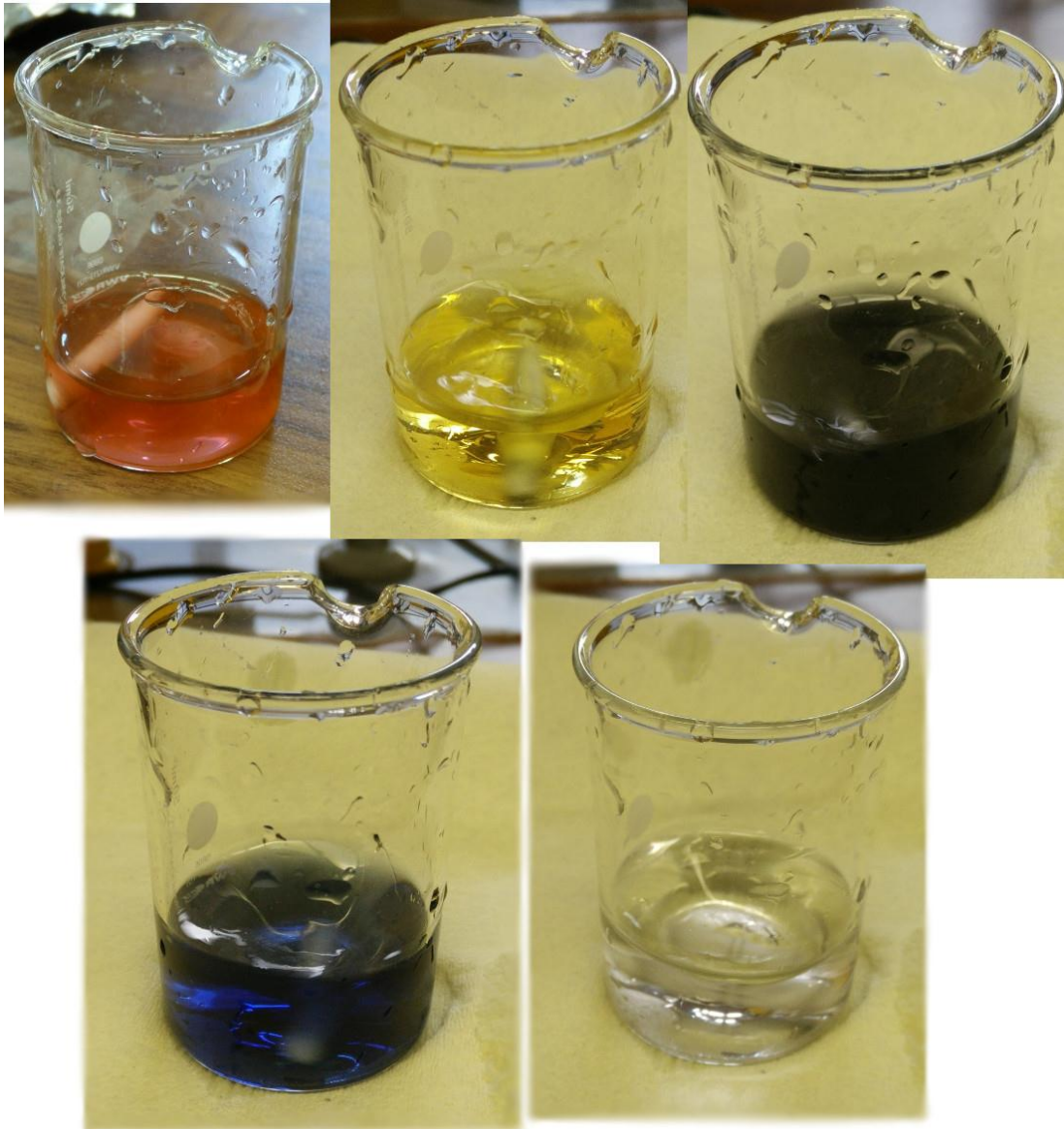
Näyte	Laimennuskerroin, f	Titrantrin kulutus, keskiarvo, ml	COD(Mn), mg/l	KMnO <sub>4</sub> , mg/l
IE	-	1,98	-	-
Järvivesi, 100mg/l koagulantti plus CaO neutralointi plus suodatus	-	0,28	13,64	53,88
Järvivesi, 100mg/l koagulantti plus CaO neutralointi plus suodatus plus uudelleenlaskeutus	-	1,25	5,88	23,23
Järvivesi, 100mg/l koagulantti plus CaO neutralointi (ei suodatusta)	-	1,25	5,84	23,07

KUVA TITRAUSLAITTEISTOSTA



Titrauslaitteisto BRAND Titrette 25 ml Class A Precision

## KUVA VÄRIMUUTOKSISTA COD-TITRAUKSESSA



Ensin väri on mansikan punainen hapettumisreaktioiden jälkeen, sitten se muuttuu keltaiseksi kaliumjodidin vaikutuksesta, joka muuttuu lähes mustaksi tärkkelyslisäyksen jälkeen. Väri muuntuu tumman siniseksi natriumtiosulfaattia lisättäessä ja lopuksi täysin kirkkaaksi ekvivalenttipisteessä.

KUVA HIEKKASUOTIMESTA





KUVA KOAGULOINTIANNOSTUKSEN VAIKUTUKSESTA  
JÄRVIVEDEN KIRKKAUTEEN



KUVA VESIHAUTEESTA



## AAS-MITTAUS RAUTAPITOISUUS

```

=====
Element: Fe      Seq. No.: 18      AS Loc.: ---      Date: 05/05/2015
Sample ID: 100KCaO25-500
-----
Repl  SampleConc  StndConc  BlnkCorr      Time
#      mg/L        mg/L      Signal
1      0.171       0.171     0.006         15:53:11
2      0.162       0.162     0.006         15:53:19
3      0.173       0.173     0.006         15:53:26
Mean:  0.169       0.169     0.006
SD :   0.006     0.006     0.000
%RSD:  3.46       3.46      3.45
=====

Element: Fe      Seq. No.: 19      AS Loc.: ---      Date: 05/05/2015
Sample ID: 100KCaOH2-25-500
-----
Repl  SampleConc  StndConc  BlnkCorr      Time
#      mg/L        mg/L      Signal
1      0.110       0.110     0.004         15:54:22
2      0.093       0.093     0.003         15:54:30
3      0.120       0.120     0.004         15:54:38
Mean:  0.108       0.108     0.004
SD :   0.014     0.014     0.000
%RSD:  12.60      12.60     12.59
=====

Element: Fe      Seq. No.: 20      AS Loc.: ---      Date: 05/05/2015
Sample ID: 100K25-500
-----
Repl  SampleConc  StndConc  BlnkCorr      Time
#      mg/L        mg/L      Signal
1      0.233       0.233     0.008         15:55:18
2      0.213       0.213     0.007         15:55:26
3      0.212       0.212     0.007         15:55:34
Mean:  0.219       0.219     0.007
SD :   0.012     0.012     0.000
%RSD:  5.48       5.48      5.46
=====

Element: Fe      Seq. No.: 21      AS Loc.: ---      Date: 05/05/2015
Sample ID: KOAG2-1000
-----
Repl  SampleConc  StndConc  BlnkCorr      Time
#      mg/L        mg/L      Signal
1      0.534       0.534     0.018         15:59:39
2      0.535       0.535     0.018         15:59:46
3      0.519       0.519     0.018         15:59:54
Mean:  0.529       0.529     0.018
SD :   0.009     0.009     0.000
%RSD:  1.76       1.76      1.75
=====

```

Ylin CaO-käsitelty koaguloitu näyte, seuraava  $Ca(OH)_2$ -käsitelty koaguloitu näyte, kolmas pelkällä koagulantilla käsitelty näyte, neljäs koagulanttia.