

Vesiensuojelun tehostamisohjelma, teema: Kaupunkien vesien hallinta ja haitallisten aineiden vähentäminen, painopistealue: Viemäroidyt yhdyskuntajätevedet

Tertiäripuhdistuksen Innovaatiot Laboratoriosta Puhdistamoille

ESAELY/774/2019

Loppuraportti

30.11.2022

Prof. Mika Mänttari

LUT yliopisto

Tutkimusryhmä

Prof. Mari Kallioinen-Mänttari, TKT Arto Pihlajamäki, FT Reza Mohammad Moradi, TKT Luis Salcido Soto, TKT Ikenna Anugwom, DI Shahla Rahmeh, TkK Alma Liukkonen, TkK Marika Remes, DI Joonas Nieminen, DI Mohammadamin Esmaeili, FM Sabina Bec, DI Jussi Lahti

TIIVISTELMÄ

Tertiääripuhdistuksen Innovaatiot Laboratoriosta Puhdistamoille hankkeen toteutti Lappeenrannan-Lahden teknillinen yliopisto. Hanketta rahoitti Ympäristöministeriö Vesiensuojelun tehostamisohjelmasta (www.ym.fi/vedenvuoro) 295335 eurolla. Hanke toteutettiin ajalla 1.4.2020–31.8.2022.

Hankkeen tavoitteena oli tutkia uusia menetelmiä tehostaa kunnallista jäteveden puhdistusta. Hankkeessa tutkittiin adsorption, hapetuksen ja membraanisudatuksen tehostamista erityisesti lääkeaineiden ja fosforin poistamiseksi kunnallista aktiivilieteprossilla puhdistetuista jätevesistä.

Hankkeen aikana valmistettiin uudenlaisia adsorbentteja, muokattiin käytöstä poistetuista membraaneista uusia membraanituotteita sekä muokattiin kaupallisesti saatavilla olevien membraanien ominaisuuksia. Lisäksi hankkeessa tutkittiin hapetuksen tehostamista fotokatalyyttisillä partikkeleilla koronapurkaukseen perustuvassa hapetusprosessissa sekä membraanibioreaktorilla tehtävän puhdistuksen tehostamista levälisäyksellä.

Hankkeen tulokset osoittivat, että kaikilla kolmella (adsorptio, membraanisudatus, hapetus) voidaan poistaa vesistä lääkeaineita. Hankkeessa onnistuttiin kehittämään adsorbenttimateriaalia, jonka puhdistuskyky jopa ylitti rakeisen aktiivihillen puhdistuskyvyn. Lisäksi osoitettiin, että koronapurkaukseen perustuvaa hapetusta voidaan tehostaa fotokatalyyttisillä partikkeleilla. Hankkeessa osoitettiin myös, että ultrasudatusmembraaneilla ja käytöstä poistetuilla membraaneilla pintakerroksen hapetuksen jälkeen voidaan poistaa tehokkaasti fosforia aktiivilieteprosessilla jo puhdistetusta jätevedestä ilman alumiini- tai rautakemikaalien lisäystä. Lisäksi kaupallisesti saatavilla olevan selluloosamembraanin pinnan hapetuksella saatiin membraanin läpäisevyyttä parannettua ilman että fosforin erottuminen heikentyi. Tutkituista puhdistusmenetelmistä membraanisudatus on tehokkain jäteveden tehostettuun kokonaisvaltaiseen puhdistukseen, jolloin vedestä poistetaan lääkeaineiden ja ravinteiden lisäksi myös metalli-ioneja sekä virukset ja bakteerit.

1. Tulokset

Hankkeessa kehitettiin lähinnä membraanimateriaaleja sekä biopohjaisia adsorbentteja testattavaksi todellisilla jätevesillä. Hankkeen aikana testattiin tutkimussuunnitelman mukaisesti useita erilaisia vaihtoehtoja tehostaa kunnallisen jäteveden puhdistusta erityisesti tertiäärivaiheessa mutta myös korvaamalla aktiivilietteeseen pohjautuva puhdistus membraanibioreaktorilla tehtävällä puhdistuksella, jossa bakteeribiomassan joukkoon lisättiin levää. Hankkeen suunnitelmassa tutkimuskenttä oli määritelty tietoisesti hyvin laajaksi ja näin ollen tavoitteena oli erityisesti arvioida erilaisten LUT yliopistolla kehitettyjen tai kehitteillä olevien innovaatioiden toimivuutta ja mahdollisuuksia kunnallisen jäteveden käsittelyn tehostamiseen.

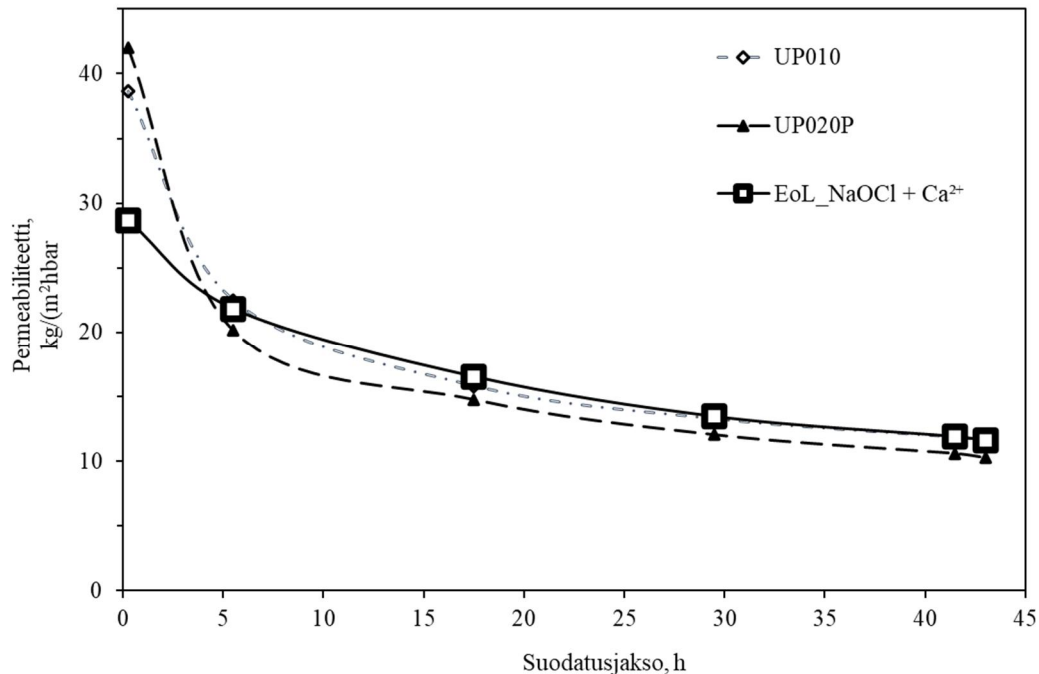
1.1 Kehitetyt membraanit ja niiden toimivuus

Hankkeessa muokattiin kaupallisten membraanien ominaisuuksia ja muokattiin käytöstä poistettuja membraaneja uudelleen käytettäväksi. Membraaneja muokattiin seuraavilla tavoilla:

- a) Hankkeessa kierrätettiin käytöstä poistettuja membraaneja uudelleen käyttöön poistamalla niiden selektiivistä polyamidipohjaista pintakerrosta hapettamalla. Näin saatiin tuotteena ultrasuodatusmembraaneja.
- b) Hapetettuja käytöstä poistettuja membraaneja pinnoitettiin myös polyelektrolyyteillä, jolloin saatiin aikaiseksi tiukempia membraanirakenteita.
- c) Membraanin hapetusta (TEMPO-hapetus) käytettiin myös kaupallisten selluloosapohjaisten membraanien pintavaruksen räätälöintiin.
- d) Selluloosamembraaneja pinnoitettiin myös nanoselluloosalla

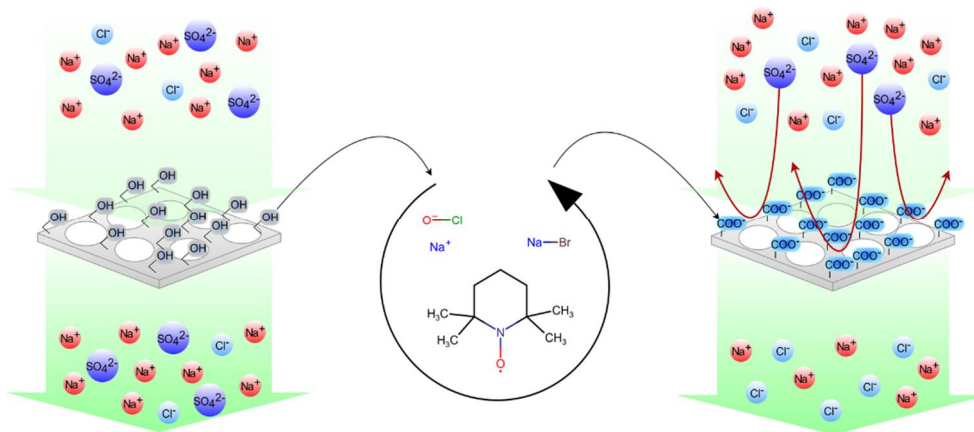
Käytöstä poistetuista membraaneista muokattiin eri katkaisuluvun omaavia ultrasuodatusmembraaneja membraanin polyamidipohjaisen pintakerroksen eriateisen hapetuksen avulla ja näiden membraanien ominaisuuksia karakterisoitiin. Hapettimena käytettiin natriumhypokloriittia ja sitä tehostettiin prosessiin lisätyn suolan avulla. Näin onnistuttiin kontrolloimaan saavutettavan membraanin ominaisuuksia (permeabiliteettia eli membraanin veden läpäisevyyttä sekä erotuskykyä). Hapetuksen intensiteetistä riippuen membraanit voivat omata erittäin voimakkaan negatiivisen varauksen. Tämä auttaa suolojen ja varautuneiden yhdisteiden erottamisessa. Kuvassa 1 on esitetty käytöstä poistetulla membraanilla hapetuksen jälkeen saavutettu vuo sekä kahden kaupallisesti saatavilla olevan ultrasuodatusmembraanien vuot suodatettaessa kunnallisella jätevedenpuhdistamolla puhdistettua vettä. Kuten kuvasta 1 nähdään, hankkeessa hapetetulla membraanilla saavutettiin jopa hieman parempi vuo kuin kaupallisilla referenssimembraaneilla. Vaikka ero on varsin pieni niin hankkeen tulokset osoittavat, että nykyisin jätteeksi luokiteltavia käytöstä poistettuja membraaneja voidaan pintakerroksen hapetuksen avulla muokata uudelleen käytettäväksi membraaneiksi. Näin voidaan pienentää membraanijätteen määrää ja pidentää membraanien elinikää. Jätevedenkäsittely ja siellä tehtävä tertiäärivaiheen puhdistus on tämän tyyppisille membraaneille erinomainen käyttökohde, koska tyypillisesti jäteveden käsittelyssä ei vaadita täydellistä erottumista. Hankkeessa käytetyt hapetetut käytöstä

poistetut membraanit erottivat fosforia vastaavalla tavalla kuin kaupallisesti saatavilla olevat mikro- ja ultrasuodatusmembraanit. Membraanien katkaisulukujen perusteella voidaan myös olettaa virusten ja bakteerien erottuvan erittäin hyvin.

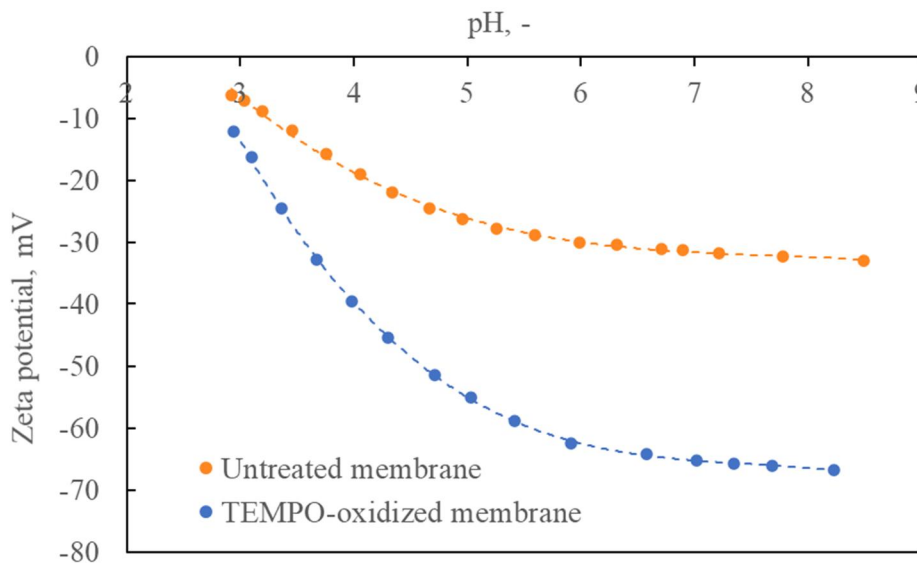


Kuva 1. Kunnallisen jäteveden suodatus hapetetulla käytöstä poistetuilla membraaneilla (EoL_NaOCl + Ca²⁺) ja kaupallisilla referenssimembraaneilla (Microdyn-Nadirin UP010 ja UP020 membraanit)

Membranin varauksella on erittäin suuri merkitys eri yhdisteiden erottumiseen nanosuodatuksessa. Tässä hankkeessa tutkittiin mahdollisuuksia vaikuttaa pienen moolimassa omaavien varautuneiden yhdisteiden erottumiseen ultrasuodatusmembraanin varausta muuttamalla. Hankkeessa muokattiin kaupallista selluloosapohjaista ultrasuodatusmembraania (RC10PE, Alfa Laval) TEMPO-hapetuksella (Kuva 2). Näin membraanin pinnalle saatiin varauksellisia karboksyyliryhmiä. Näin membraanin negatiivista pintavarausta onnistuttiin kasvattamaan -30 mV:sta jopa -75 mV:iin (Kuva 3).



Kuva 2. Membraanin pintavarauksen muokkaaminen hapetuksella.

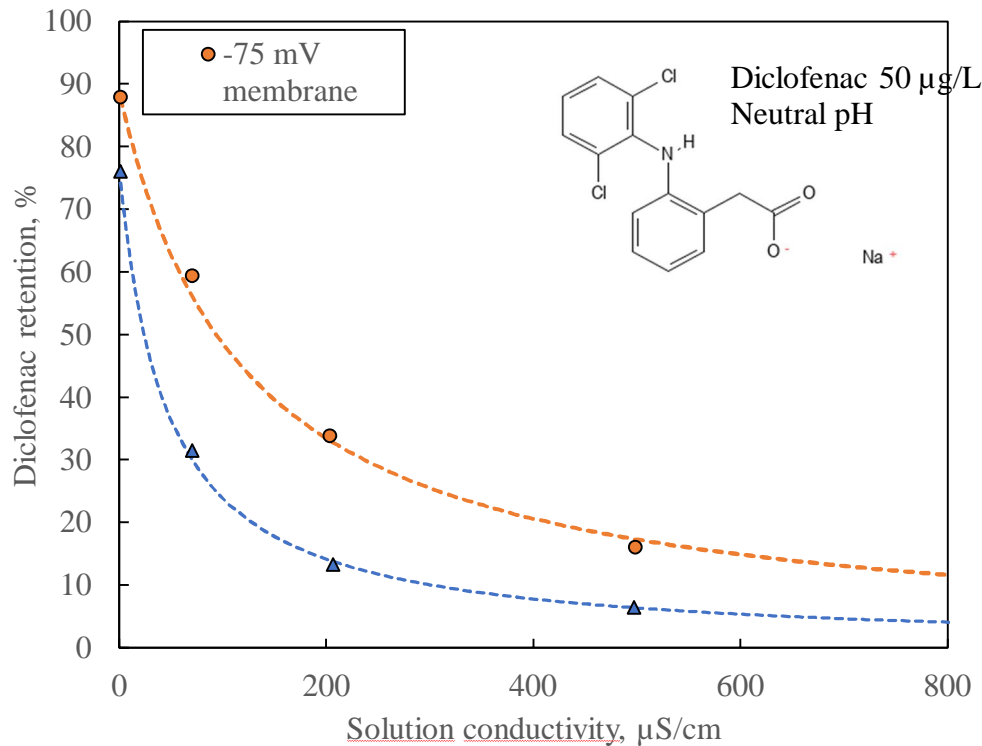


Kuva 3. Selluloosamembraanin zeta-potentiaali ennen ja jälkeen membraanin TEMPO-hapetusta.

TEMPO-hapetuksella muokattua membraania testattiin erottamaan diklofenaakkia ja fosfaattia vedestä. Kokeessa tutkittiin membraanin erotuskykyä laimeilla malliaineliuoksilla. Diklofenaakin moolimassa on 296 g/mol ja näin ollen sen ei pitäisi erottua membraanilla, jonka katkaisuluku on 10 000 g/mol. Diklofenaakin pKa-arvo on 4,15 ja se on siis negatiivisesti varautunut neutraalissa pH:ssa. Tulosten perusteella diklofenaakista erottui jopa 90% (Kuva 4), kun liuoksen suolapitoisuus oli erittäin alhainen. Fosfaatin erottuminen oli jopa tätä

korkeampaa. Membraanin varauksella on siis merkittävä vaikutus yhdisteiden erottumiseen jopa ultrasuodatuksessa. Valitettavasti erottuminen heikentyi merkittävästi ioniväkevyyden funktiona. Tämä todettiin lisäämällä diklofenaakin ja fosfaatin vesiliuokseen suolaa asteittain. Tulokset osoittivat, että ioniväkevyyden vastatessa kunnallisen jäteveden ioniväkevyyttä diklofenaakin erottuminen aleni 10%:iin. Hanaveden ioniväkevyydellä noin 40% diklofenaakista erottui. Hankkeen tulokset osoittivat selkeästi, että varauksella voidaan vaikuttaa ultrasuodatusmembraanin kykyyn erotella myös pienen moolimassa omaavia varautuneita yhdisteitä mutta tämä vaikutus pienenee merkittävästi käytetyllä membraanilla liuoksen ioniväkevyyden kasvaessa. Tulosten perusteella hankkeessa käytetyn ultrasuodatusmembraanin (katkaisuluku 10000 g/mol) hapetuksella ei saavuteta merkittävästi parempaa erottumista varautuneiden lääkeaineiden osalta suodatettaessa aktiivilieteprosessilla puhdistettua jätevettä. Tuloksia tarkasteltaessa on kuitenkin huomioitava, että membraanin katkaisuluku oli yli 30-kertainen esimerkiksi diklofenaakin moolimassaan. Jatkotutkimuksessa onkin selvitettävä voidaanko varausvaikutus säilyttää paremmin jos membraanin katkaisuluku (huokoskoko) on lähempänä erotetun molekyylin kokoa. Tässä haasteena on kaupallisten selluloosamembraanin vähäinen saatavuus. Erityisesti katkaisuluvultaan alle 10000 g/mol olevia selluloosamembraaneja on nykyään vaikeaa löytää, sillä niitä ei juuri enää valmisteta. Hankkeessa toteutetulla membraanin muokkauksella voikin olla suurempi merkitys esimerkiksi fraktioitaessa proteiineja niiden varautuneisuuden perusteella. Selluloosamembraanin (RC70PP, Alfa Laval, vastaava membraani kuin RC10PE) TEMPO-hapetuksella oli pieni positiivinen vaikutus fosforin retentioon. Aktiivilieteprosessilla puhdistetulla jätevedellä tehdyissä kokeissa TEMPO-hapetetulla membraanilla saavutettiin 25 °C lämpötilassa 15-30% korkeampi permeabiliteetti (90 L/(m²hbar) verrattuna 70 L/(m²hbar) alkuperäisellä membraanilla). Sekä hapetettu että alkuperäinen membraani erottivat puhdistetusta jätevedestä jäännösfosforin niin että sen pitoisuus alitti Lappeenrannan uudelle jätevedenpuhdistamolle asetetun raja-arvon 0,1 mg/L. Kyseisillä membraaneilla saavutettiin noin 65-66% fosforin poisto 0,25 mg/L lähtöarvosta. Johtokykykymittausten perusteella TEMPO-hapetettu membraani erotti suoloja hieman paremmin eli noin 6%:a verrattuna 2%:in erotukseen alkuperäisellä membraanilla. Hankkeessa osoitettiin siis että kaupallista membraania voidaan muokata niin että sen läpäisevyys paranee selvästi mutta erotuskyky (johtokyky, fosfori) ei muutu tai jopa hieman paranee.

Hankkeessa tutkittu TEMPO-hapetus on liuosfaasissa tapahtuva prosessi ja näin ollen oletettavasti mahdollinen tekniikka myös membraanimoduuleissa olevien membraanien modifiointiin. Jatkohankkeissa varausmuokkausta kannattaakin siis tutkia tiukemmilla ultrasuodatusmembraaneilla sekä selvittää moduulien modifiointimahdollisuuksia. Hankkeessa esitettyä kohtuullisen yksinkertaista modifiointia voidaan siis käyttää kaupallisen selluloosamembraanin kapasiteetin parantamiseen.

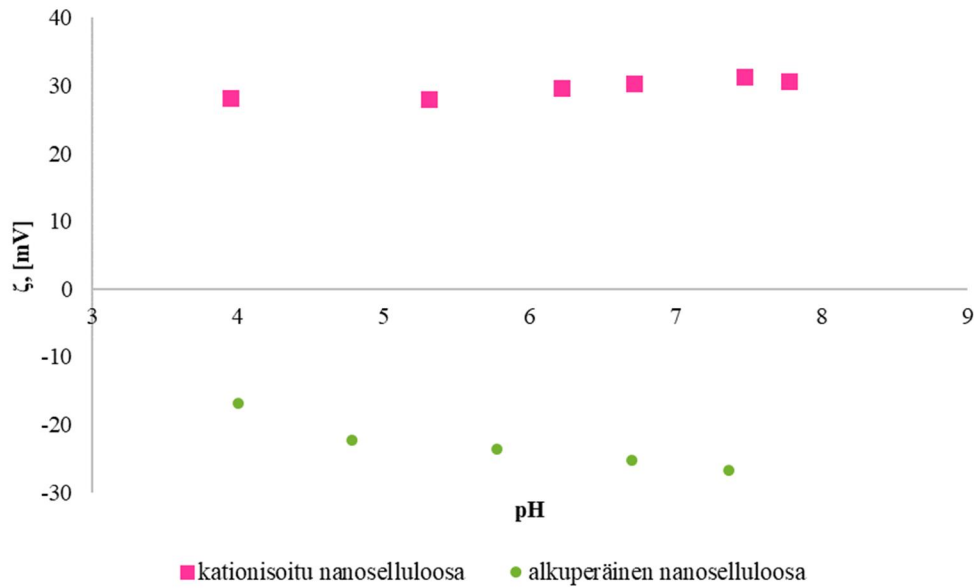


Kuva 4 Diklofenaakin erottuminen hapetetulla membraanilla ioniväkevyyden funktiona

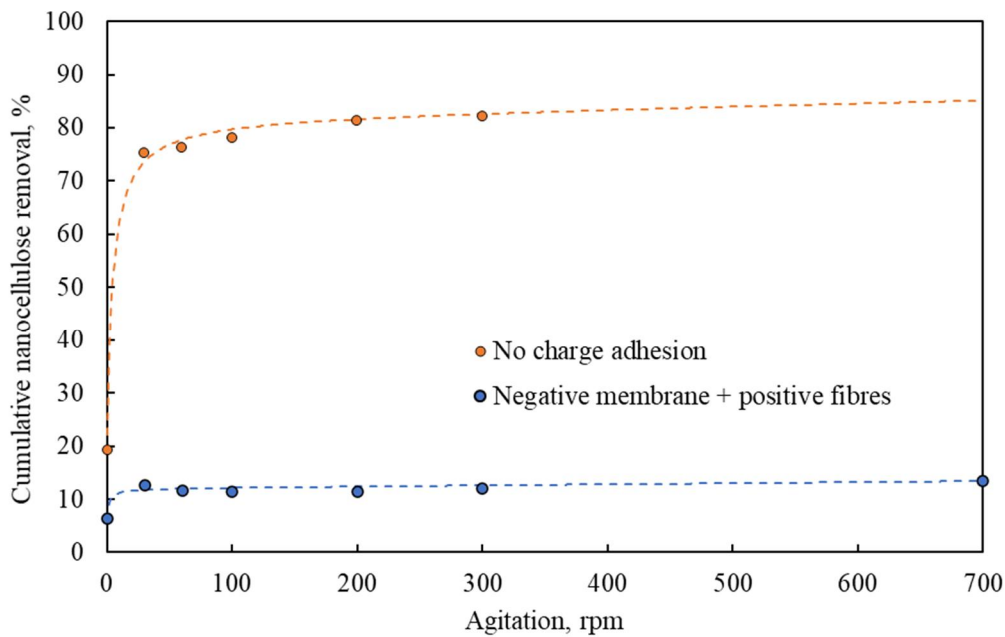
Käytöstä poistettuja spiraalimembraanimoduulia pinnoitettiin uudelleen polyelektrolyyttikerroksilla. Tämä tutkimus pohjautuu LUT:lla aikaisemmin tasomaisilla membraaneilla tehtyyn tutkimukseen. Ennen varsinaista pinnoitusta moduuleissa olevat membraanit pestiin ja niiden aktiivien polyamidipintakerros hapetettiin hypokloriitilla. Tämän jälkeen pinnoitukset tehtiin positiivisesti ja negatiivisesti varautuneilla polyelektrolyytillä. Moduuleissa olevien membraanien pinnoituksessa saavutettiin 60-70% retentio natriumsulfaatille. Moduulien pinnoituksessa haasteita aiheuttaa moduulinen tiivis rakenne ja näin ollen pinnoitusliuoksen johtaminen membraanipinnalle tasaisesti. Pinnoitettuja moduuleita ei onnistuttu testaamaan hankkeen aikana kunnallisella jätevedellä mutta tätä on tarkoitus tehdä LUT yliopistolla jatkohankkeissa.

Selluloosa on erittäin hyvä membraanimateriaali vesiliuosten suodatukseen, koska se on erittäin hydrofiilinen materiaali ja näin siitä valmistetut membraanit läpäisevät vettä hyvin. Selluloosamembraaneja, varsinkin alhaisen katkaisuluvun omaavia selluloosamembraaneja ei ole enää valmistettu Euroopassa EU:n REACT-asetuksen voimaan tulon jälkeen. Tästä syystä hankkeessa pyrittiin muokkaamaan kaupallisesti saatavilla olevasta selluloosamembraanista tiiviimpää membraania. Tätä tutkittiin pinnoittamalla membraania nanoselluloosalla. Hankkeessa meni melko pitkään ennen kuin pinnoituksesta saatiin stabiili. Tässä onnistuttiin kationisoimalla nanoselluloosaa ja hapettamalla kaupallinen membraani ennen pinnoitusta (Kuva 5). Kationisoinnin nanoselluloosa saatiin kiinnittymään voimakkaammin negatiivisesti varautuneen membraanin pintaan ja kerros ei irronnut sekoitusnopeuden kasvaessa (Kuva 6). Menetelmällä voidaan siis pinnoittaa membraaneja nanoselluloosalla ja näin muokata

membraanin erotusominaisuuksia. Pinnoitettujen membraanien soveltuvuutta jäteveden suodatukseseen ei ehditty hankkeen aikana tutkia vaan se jäi jatkohankkeissa tehtäväksi.



Kuva 5. Kationisoidun ja alkuperäisen nanoselluloosan zeta-potentiaalit pH:n funktiona.



Kuva 6. Kationisoinnin vaikutus nanoselluloosakerroksen pysyvyyteen membraanin pinnalla.

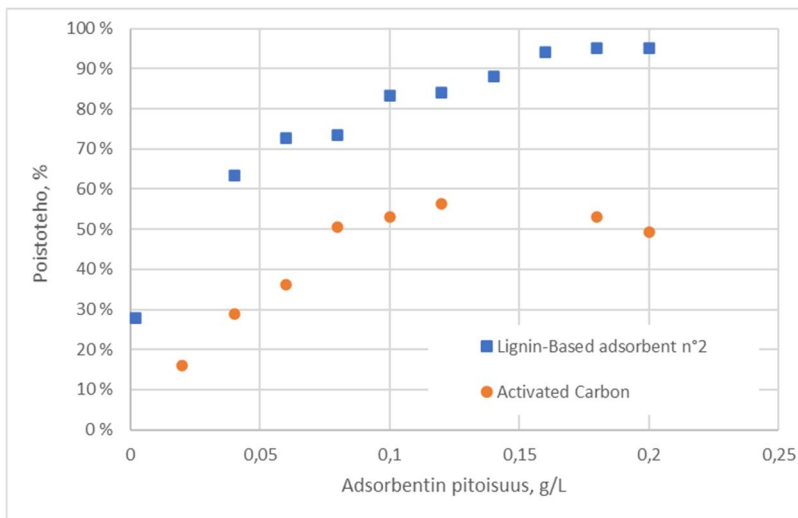
1.2 Kehitetyt adsorbentit ja niiden toimivuus

Erilaisia adsorbentteja on tutkittu paljon myös jätevesien puhdistukseen erityisesti lääkeainejäämien poistoon. Yleisimmin käytetään aktiivihiiltä ja se on myös Sveitsissä käytetty adsorbentti lääkeainejäämien poistoon. Hankkeessa adsorptiomateriaalina käytettiin puusta syväeuteksisella liuoksella erotettuja ligniinirikkaita jakeita. Neljästä jakeesta yksi ristosilloitettu materiaali toimi lähes aktiivihiilen veroisesti lääkeaineiden poistossa kunnallisen puhdistusprosessin läpi käyneestä jätevedestä (Kuvat 7 ja 8). Näiden tehoa on kokeissa verrattu rakeiseen aktiivihiileen. Lisäksi hankkeessa tutkittiin aktiivihiiliadsorption tehokkuutta kylmissä vesissä ja lääkeaineiden poistoa sahanpurulla.

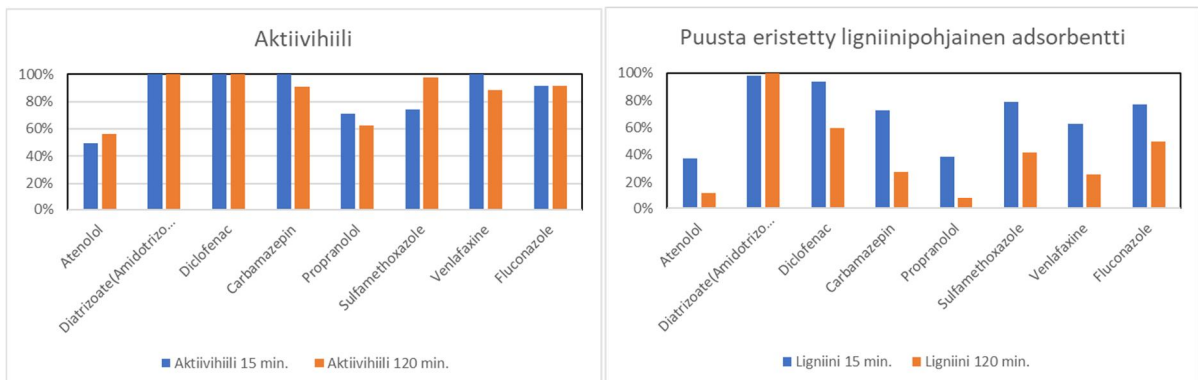
Kuten kuvasta 7 havaitaan parhaaksi osoittautunut ligniinipohjainen adsorbentti poisti diklofenaakkia jopa tehokkaammin kuin aktiivihiilirakeet. Kuvassa 8 on esitetty näiden kahden adsorbentin tehokkuudet poistettaessa lääkeaineita kunnallisella jätevedenpuhdistamolla puhdistetusta vedestä. Kahden tunnin ligniiniadsorbenttikäsittelyllä noin 90% atenolista ja propranolista oli poistunut vedestä. Vastaavasti aktiivihiilellä saatiin vain noin puolet yhdisteistä poistettua. Tutkimuksen aikana kehitetty ligniinipohjainen adsorbentti toimi siis huomattavasti paremmin kuin rakeinen aktiivihiili.

Kokeissa verrattiin myös jauhemaista ja rakeista aktiivihiiltä eri lämpötiloissa. Tulosten perusteella jauhemainen aktiivihiili on huomattavasti tehokkaampi adsorbentti kuten oletettiin. Lisäksi lämpötilalla on suuri merkitys adsorptioprosessiin. Laskettaessa puhdistetun jäteveden lämpötilaa 24 °C:sta 7 °C:een partikkelimaisen aktiivihiilen lääkeaineiden kokonaispoistoteho (analyysiin sisältyi 32 lääkeainetta) aleni yli 60%:sta alle 40%:iin. Jauhemaisella aktiivihiilellä saavutettiin yleisesti merkittävästi parempi poistoteho lääkeaineille. Tyypillisesti 0,05 g/L jauhemaista aktiivihiiltä poisti analysoiduista lääkeaineista jopa yli 90%. Vastaavan poistotehon saavuttamiseksi rakeista aktiivihiiltä tarvitaan noin viisinkertainen määrä. Jauhemaisen aktiivihiilen erottaminen vedestä on kuitenkin melko haastavaa. Tämä on yksi hankkeen esiin nostama jatkotutkimusaihe. Hankkeessa tutkittiin myös korkeassa lämpötilassa (180 °C) tehdyllä vesi-uutolla käsiteltyä sahanpurua ja sen soveltuvuutta lääkeaineiden poistoon jätevedestä.

Sahanpuru adsorboi lääkeaineita melko tehokkaasti, jotakuinkin yhtä tehokkaasti kuin partikkelimainen aktiivihiili, mutta sahanpurua tarvittiin suurempia määriä. Lisäksi kokeet osoittivat, että sahanpurusta irtoaa joitain värillisiä yhdisteitä adsorptioprosessissa. Näitä ei kuitenkaan hankkeessa onnistuttu analysoida. Tällä voi olla sahanpurun käytettävyyttä haittaava vaikutus.



Kuva 7. Adsorbenttipitoisuuden vaikutus diklofenaakin poistotehoon.



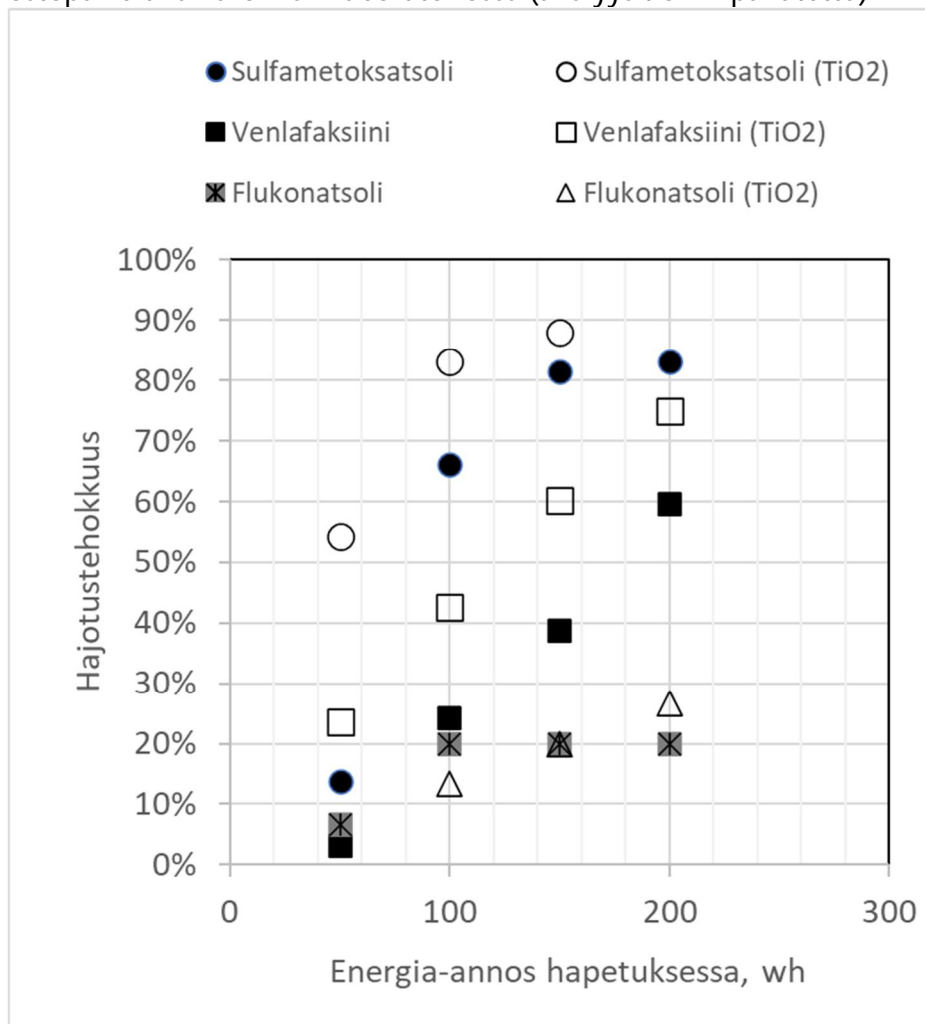
Kuva 8. Lääkeaineiden suhteellinen jäljellä oleva pitoisuus adsorptiokokeiden jälkeen (Adsorbentteina käytettiin rakeista aktiivihiiltä ja puusta eristetystä ligniinistä valmistettua adsorbenttia, adsorbenttin pitoisuus 0,1 g/L).

1.3 Hapetuksen tehostaminen katalyyttisillä partikkeleilla

Hapetuskokeissa tutkittiin hapetuksen tehostamista fotokatalyyttisillä partikkeleilla. Hapetuskokeet tehtiin LUT yliopiston koronapurkausmenetelmään perustuvalla pilot-hapetuslaitteistolla. Kokeita tehtiin sekä perovskiiitillä (LaFeO_3) että titaanidioksidilla hapetuksen energia-annoksen funktiona. Perovskiiittiä oli erittäin vaikeaa löytää valmiina kemikaalina mutta lopulta sitä onnistuttiin tilaamaan. Hapetuksen tehokkuutta on mitattu analysoimalla lääkeaineiden ja kokonaisorganisen hiilen pitoisuuksia. Koronapurkausmenetelmässä hapetusreaktorissa syntyy otsonin ja hydroksyyliiradikaalien lisäksi ultraviolettivaloa. Tätä käytetään usein fotokatalyyssissä aktivoimaan katalyyttiä. Tästä syystä hankkeessa on tutkittu ajatusta tehostaa hapetusta katalyyttisten partikkelien avulla.

Tulokset osoittivat, että lisäämällä titaanidioksidia jäteveeseen voidaan lääkeaineiden hajoamista tehostaa 10-20 prosenttiyksikköä riippuen lääkeaineista (Kuva 9). Syy hapetuksen tehostumiseen fotokatalyyttisten partikkelin lisäyksen jälkeen selvinnee jatkohankkeissa, joissa selvitetään fotokatalyyysin ja toisaalta otsonin hajoamisesta syntyvien hydroksyyliiradikaalien vaikutus hajoamisen tehostumiseen.

Flukonatsoli ja venlafaksiini ovat esimerkkejä aktiivilietelaitoksella huonosti poistuvista yhdisteistä. Flukonatsolin hapettuminen oli myös varsin vähäistä koronapurkausmenetelmällä eikä katalyyttisen partikkelin lisäys hapetuksessa käytetyillä energia-annoksilla parantanut sen hapettumista. Diatrisoaatti (varjoaine röntgenkuvauksissa, ei esitetty kuvassa 1) ei hapettunut myöskään katalyyttisten partikkelien lisäyksen jälkeen ja osoittautui vaikeasti hapetettavaksi yhdisteeksi. Sama yhdiste on myös huonosti poistettavissa aktiivihieillä. Membraanisuoletus (nanosuoletus) sen sijaan poistaa sen lähes täydellisesti. Kuvasta 9 havaintaan myös merkittäviä eroja eri lääkeaineiden hapettumisessa. Hankkeen lääkeaineanalyytit on teetetty ostopalveluna Eurofinsin laboratoriossa (analyytit on kilpailutettu).



Kuva 9. Katalyyttisen partikkelin (TiO₂) vaikutus koronapurkausmenetelmällä hapetettuihin lääkeaineisiin.

1.4 Fosforin poisto kunnallisen jätevedenpuhdistamon poistovedestä Kunnallisten jätevesien käsittelyssä yhtenä haasteena on fosforin tehokas poisto. Esimerkiksi Lappeenrannan uudessa jätevesiluvassa asetetaan jäännösfosforille raja-arvoksi 0,1 mg/L. Tämän saavuttaminen on haastavaa aktiivilietteeseen pohjautuvilla puhdistusmenetelmillä. Hankkeen tulokset osoittivat, että fosfori on poistettavissa hyödyntämällä membraanisuodatusta. Jäännösfosforin poistamiseen riittää mikro-suodatus- tai ultrasuodatusmembraani. Näin ollen tähän soveltuu myös käytöstä poistetuista membraaneista pintakerosta hapettamalla valmistettu membraani. Kokeita tehtiin muutaman jätevesilaitoksen puhdistetulla jätevedellä ja membraanisuodatuksen jälkeen fosforipitoisuus oli tyypillisesti alle 0,1 mg/L. Fosfori voidaan siis poistaa ilman veteen tertiärivaliheessa lisättäviä rauta- tai alumiinikemikaaleja.

1.5 Membraanibioreaktoripuhdistuksen tehostaminen mikrolevien avulla Hankkeessa tutkittiin myös mahdollisuuksia tehostaa membraanibioreaktorissa tehtävää puhdistusta ja alentaa menetelmän kustannuksia lisäämällä reaktoreihin mikrolevää. Kokeissa bakteeribiomassan joukkoon lisättiin yhtä tai kahta levälajia (*Chlamydomonas* (Chl.) and *Selenastrum* (Sel.)). Tämä osa-alue tehtiin yhteistyössä Helsingin yliopiston Lahden yksikön kanssa ja siinä käytettiin Helsingin yliopiston eristämiä pohjoismaisia levälajeja. Levien valintakokeet tehtiin Lahdessa Lahden yliopistokeskuksen rahoituksella ja membraanibioreaktorikokeet LUT yliopistolla. Tulokset osoittivat, että lisäämällä bakteeribiomassan joukkoon mikrolevää voidaan membraanien likaantumista membraanibioreaktoreissa alentaa merkittävästi. Lisäksi kahden levälajin yhtäaikaisella käytöllä saavutettiin parhaat tulokset. Tuloksista on kirjoitettu artikkeli "The effect of monospecific and mixed-algae culture on the performance of algae-sludge membrane bioreactors" ja se on lähetetty marraskuussa 2022 Bioresource Technology lehteen arvioitavaksi.

Hankkeessa yritettiin myös yhdistää levillä tehostettu membraanibioreaktoripuhdistus ja puhdistetun veden lisäpuhdistus membraanisuodatuksella sekä membraanikonsentraatin kierrätys bioreaktoreihin. Bioreaktoreiden toimintaa ei kuitenkaan saatu kolmen kuukauden koesarjan aikana tyydyttävälle tasolle stabiiliksi erinäisten haasteiden takia ja tästä syystä membraanikonsentraattien jatkokäsittely jäi hankkeessa toteuttamatta. Mikrolevien avulla voidaan siis tehostaa membraanibioreaktoreiden toimintaa ja alentaa puhdistuksen kustannuksia. Jotta mikroleviä voitaisiin hyödyntää teollisen mittakaavan membraanibioreaktoreissa, tulee bioreaktoreita modifioida niin että mikrolevät saavat tarvitseman valon. Tätä tutkimussuuntaa jatketaan LUT yliopistolla uusissa hankkeissa.

2. Hankkeessa työskennelleet henkilöt

Hankkeen tutkimussuunnitelman mukaisesti hankkeen eri osa-alueita toteuttivat eri henkilöt. Taulukossa I on esitetty hankkeessa työskennelleet henkilöt ja heidän pääasialliset tutkimusalueensa hankkeen aikana.

Taulukko I Hakkeessa työskennelleet henkilöt ja heidän tehtävät

Henkilön nimi	Tehtävä hankkeessa
Mänttari Mika	Professori, hankkeen tutkimuksen johtaminen, ideointi, raportointi, kirjallisuuden seuranta
Pihlajamäki Arto	Tutkijaopettaja, membraanin modifiointitutkimus, membraanin karakterisointi
Porkka Veijo	Tutkija, ravinne analyysit, IC, ICP
Moradi, Mohammad Reza	Tutkija, polyelektrolyyttipinnoitteiden valmistus
Rahmehr Shahla	Nuorempi tutkija, biologisen puhdistuksen tehostaminen, leväisäykset
Liukkonen Alma	Harjoittelija, hapetettujen membraanien testaaminen, analyysit
Remes Marika	Harjoittelija, membraanien testaaminen ja koesuodatukset
Nieminen Joonas	Nuorempi tutkija, membraanien hapetus, nanoselluloosa pinnoitteet, adsorptiotutkimus
Soto Salcido Luis	Tutkija, käytöstä poistetut membraanit, membraanien modifiointi
Esmaeli Mohammadamin	Projektitutkija, membraanien modifiointi, adsorptio
Anugwom Ikenna	Tutkijatohtori, adsorptiomateriaalien kehitys
Rikkonen Miikka	Projekti-insinööri, laitteistojen rakentaminen/korjaaminen
Bec Sabina	Projektitutkija, fosforitutkimus
Lahti Jussi	Tutkimusinsinööri, koesuodatukset, laitteistojen ylläpito

3. Viestintä, tulosten jalkauttaminen ja raportointi

Hankkeesta on tehty posterit ja hanketta on pidetty esillä erilaisissa esityksissä ja lehtiartikkeleissa. Hankkeen aihepiiristä on twiitattu ja sitä on esitelty Kauppalehden välissä julkaistussa liitteessä (Vesitekniikka, <http://project.mediaplanet.com/24058.pdf>, syyskuu 2020).

Hankkeessa tehtiin tutkimusta hyvin laajalti ja tästä syystä tieteellisten artikkelien kirjoittamisessa tullaan yhdistämään tämän hankkeen tuloksia jatkohankkeiden tuloksiin. Tuloksia tullaan esittelemään erilaisissa tilaisuuksissa, joissa LUT yliopiston tutkijat pitävät esityksiä. Hankkeen lopputuloksena nousi esiin useita lupaavia alueita jatkotutkimushankkeille.

Hankkeessa tehtiin tiedonvaihtoa yritysten (Roxia) kanssa liittyen hapetukseen koronapurkausmenetelmällä. Vesiensuojelun tehostamisohjelmasta rahoitettiin myös Roxian sairaalalla tehtyjä pilotointikokeita. Näihin kokeisiin LUT yliopisto tutustui ja hankkeessa suunniteltiin yhteistyötä mutta tähän ei päästy sairaalalla olleiden koejärjestelyiden ollessa LUT yliopiston tutkimukselle vajavaiset. Lisäksi LUT on aktiivisesti yhteistyössä Lappeenrannan jäteveden puhdistamon kanssa ja viestinyt fosforin ”kemikaalivapaasta” poistomahdollisuudesta päättäjille.

Kuten aikaisemmin on mainittu, hankkeessa tutkittiin monenlaisia mahdollisuuksia tehostaa jäteveden puhdistusta. Hankkeen avulla havaittiin useita alueita, joilla jatkotutkimukselle on tarvetta. Tieteellisten julkaisujen osalta hankkeen tuloksia tullaan yhdistämään uusien hankkeiden tuloksiin. Tämä koskee erityisesti lääkkeitä ja niiden käyttäytymistä puhdistusprosesseissa. Lääkeaineanalytiikan kalleuden takia kattavaa selvitystä lääkkeitä ja niiden puhdistustehokkuuksista on hyvin vaikeaa saavuttaa yksittäisissä hankkeissa. LUT yliopistolla menossa oleva Strategisen tutkimusneuvoston rahoittama SUDDEN-hanke tulee

kokoamaan lääkeaineisiin liittyvät tulokset useista lääkeaineiden poistoon liittyvistä hankkeista. Tämä yhteenveto valmistuu 2024 alussa.

4. Hankkeen avain tulokset

Lääkeaineiden osalta sekä hapetus että adsorption ovat toimivia menetelmiä lähes kaikkien hankkeissa tutkittujen lääkeaineiden poistamiseen. Kustannusten osalta koronapurkausmenetelmään perustuva hapetus on hyvin kilpailukykyinen jos pelkästään lääkeaineita halutaan poistaa. Tulosten perusteella lääkeaineista saadaan 90% poistettua kun hapetukseen käytetty energia on noin 0,5 kWh/m³. Jauhemaisella aktiivihiilellä saadaan myös lääkeaineet tehokkaasti poistettua. Aktiivihiilen käytön kannalta haasteen on sen erottaminen vedestä. Tulosten perusteella tietyt yhdisteet poistuivat melko heikosti sekä hapetuksella että adsorptiolla. Mikäli veden laatua halutaan parantaa kokonaisvaltaisesti membraanisuođatus (nanosuođatus tai käänteisosmoosi) on tähän tehokkain menetelmä. Membraanisuođatuksella voidaan poistaa sekä lääkeaineet että ravintee ja myös bakteerit ja virukset. Mikäli tavoitteena on tehostaa fosforin poistoa puhdistetusta jätevedestä, tämä voidaan tehdä ilman alumiini- tai rautapohjaisia saostuskemikaaleja mikro- tai ultrasuođatusmembraaneilla. Näin ollen kemikaalivapaa fosforin poisto jäännöspitoisuuteen alle 0,1 mg/L on mahdollista. Samalla vedestä poistetaan bakteerit ja valtaosa viruksista ja veden desinfiointia esimerkiksi UV-valolla ei todennäköisesti tarvita.

Hankkeessa tehostettiin olemassa olevia puhdistusmenetelmiä. Alla on tiivistäen esitetty hankkeen avain tulokset:

1. Fotokatalyyttisten partikkelien lisääminen hapetukseen paransi lääkeaineiden hapettumista.
2. Hankkeessa kehitetty ligniinipohjainen adsorbentti oli merkittävästi tehokkaampi kuin rakeinen aktiivihiili lääkeaineiden poistossa.
3. Kaupallisen membraanin suođatuskasiteettia voidaan kasvattaa ilman että sen fosforin erotuskyky heikkenee
4. Käytöstä poistettuja membraaneja voidaan käyttää puhdistetun jäteveden jatkopuhdistukseen esimerkiksi fosforin poistoon
5. Mikrolevien ja bakteeribiomassan seoksella saadaan membraanibioreaktori toimivuutta parannettua

5. Kiitokset

LUT yliopiston analyysikeskus ja sen henkilöstö opastuksesta analyyseihin ja ravinneanalyyseistä (Veijo Porkka)

Vieraileva opiskelija Clemence Canalis, adsorptiokokeet

Rikkonen Mikko, laitteiden korjaukset