



OULUN YLIOPISTO
UNIVERSITY of OULU

TEKNILLINEN TIEDEKUNTA

**NEUTRALOIMISMENETELMIÄ HAPPAMILLA
SULFAATTIMAILLA SIJAITSEVILTA
TURVETUOTANTOALUEILTA LÄHTEVIEN
VALUMAVESIEN KÄSITTELYYN**

Toni Karjalainen

Diplomityö
Ympäristötekniikan koulutusohjelma
Toukokuu 2014

TIIVISTELMÄ OPINNÄYTETYÖSTÄ

Oulun yliopisto Teknillinen tiedekunta

Koulutusohjelma (kandidaatintyö, diplomityö) Ympäristötekniikka		Pääaineopintojen ala (lisensiaatintyö)	
Tekijä Karjalainen Toni		Työn ohjaaja yliopistolla Postila Heini DI/FM	
Työn nimi Neutraloimismenetelmiä happamilla sulfaattimailla sijaitsevilta turvetuotantoalueilta lähtevien valumavesien käsittelyyn			
Opintosuunta Vesi- ja geoympäristötekn.	Työn laji Diplomityö	Aika Toukokuu 2014	Sivumäärä 51
<p>Tiivistelmä</p> <p>Suomessa erityisesti Pohjanlahden rannikolla entisen Litorinameren alueella esiintyy sulfidisedimenttejä. Sulfidisedimenttejä sisältävien alueiden kuivatus esim. maa- tai metsätalouden tai turvetuotannon tarpeisiin aiheuttaa jokiin ja vesistöihin hapanta kuormitusta.</p> <p>Tutkimuksen tavoitteena on selvittää happamien valumavesien neutraloimiseen käytettyjä menetelmiä sekä kehittää ja testata ratkaisuja happamilla sulfaattimailla sijaitsevien turvetuotantoalueiden valumavesien käsittelyyn. Selvityksen tuloksena päädyttiin testaamaan kahta neutralointimenetelmää, alivirtaamaputkella varustettua suodinpatoa ja leijutuskolonnia. Menetelmiä testattiin Laukkuvuoman turvetuotantoalueella Ylitorniossa ja Hangasnevan turvetuotantoalueella Siikajoella. Alivirtaamaputkella varustetut suodinpadot rakennettiin Laukkuvuomalle ja niitä testattiin vuosina 2012 ja 2013. Materiaaleina suodinpadoissa oli toisessa kalkkikiveä ja toisessa teräskuonaa. Hangasnevalle testattiin kesällä 2013 kolmen päivän ajan leijutuskolonnia, jossa neutralointimateriaalina käytettiin granulointua kalsiumhydroksidia. Kummankin menetelmän seuraamisessa käytettiin hyväksi jatkuvatoimista pH-mittausta, pH:n kenttämittausta ja leijutuskolonnissa myös mm. asiditeetin analysointia vesinäytteistä.</p> <p>Alivirtaamaputkella varustetun suodinpadon toimintaperiaatteena on ohjata pienet, yleensä ei kovin happamat valumat alivirtaamaputkea pitkin neutralointimateriaalin ohi. Vesimäärän noustessa esim. runsaiden sateiden seurauksena, jolloin valumavesi saattaa olla selvästi happamampaa, vesien on sitten tarkoitus osaltaan virrata myös neutralointimateriaalin läpi. Suodinpadot toimivat vaihtelevasti. Kalkkikivisuodinpato ei vaikuttanut suuresti käsiteltävän veden pH arvoon. Todennäköisesti sen alivirtaamaputki tukkeentui ja luultavasti kalkkikivimateriaali ei päästänyt tarpeeksi vettä virtaamaan padon läpi, koska siinä oli mukana myös pientä raekokoa (0 >). Teräskuonasuodinpato nosti vesinäytteenottojen sekä kenttämittausten perusteella käsiteltävän veden pH:ta keskimäärin 0,7 yksikköä kesällä 2012 tulevan veden keskimääräisen pH:n ollessa 5,3 ja 1,3 yksikköä kesällä 2013 tulevan veden keskimääräisen pH:n ollessa 3,7. Suodinpadossa teräskuonapartikkelit olivat pintakerroksen lisäksi pinnoittuneet myös syvempää, joten vesi on oikeasti virrannut suodinpadon läpi.</p> <p>Leijutuskolonnissa käsiteltävä vesi pumpattiin neutralointimateriaalin sisältämään kolonniin alakautta niin voimakkaasti, että materiaali saatiin leijumaan. Liikkeen avulla oli tarkoitus ehkäistä neutralointimateriaalin pinnoittumista, jolloin sen neutralointikyky säilyisi paremmin. Leijutuskolonnissa käytetty granulointu kalsiumhydroksidi nosti voimakkaasti käsiteltävän veden pH:ta, arvon noustessa (jopa yli 12:sta). Se pienensi myös käsitellyn veden asiditeettiä tehokkaasti yhteensä 74 % verrattuna tulevan veden asiditeettiin. Materiaali oli kuitenkin jonkin verran pinnoittunut liikkeestä huolimatta. Leijutustilan ja materiaalin liikkeen vaikutusta neutralointimateriaalin pinnoittumiseen tulisi tutkia lisää olosuhteissa, joissa käsiteltävän veden laatuun voidaan vaikuttaa.</p> <p>Tutkimuksen perusteella alivirtaamaputkella varustettua ja neutralointimateriaalina Raahen Rautaruukki Oy:n teräskuonaa sisältävää suodinpatoa voitaisiin käyttää happamilla sulfaattimailla sijaitsevien turvetuotantoalueiden valumavesien neutraloimiseen, mutta kyseistä materiaalia ei ole enää saatavilla. Vastaavia tuotteita kannattanee myös yrittää löytää. Kalkkikivipatokin saattaisi olla toimiva, jos pienen raekoko saataisiin seulottua pois. Leijutuskolonnia testattiin vain pienessä mittakaavassa, joten isossa koossa tuli ratkaista vielä monia käytännön haasteita, kuten riittävä pumppausenergia, rakenteiden järjkevä koko, selkeytysallas/ojasto ja huollon järjestäminen.</p>			
Muita tietoja			

ABSTRACT FOR THESIS

University of Oulu Faculty of Technology

Degree Programme (Bachelor's Thesis, Master's Thesis) Environmental engineering		Major Subject (Licentiate Thesis)	
Author Karjalainen Toni		Thesis Supervisor Postila Heini M.Sc.	
Title of Thesis Neutralization of acidic runoff from peat production sites established in acid sulphate soils areas			
Major Subject Water and geotechnic	Type of Thesis Master's Thesis	Submission Date May 2014	Number of Pages 51
<p>Abstract</p> <p>Sulphic sediments in Finland are located especially in the coastal area of Botnia Bay where the ancient Litorina Sea used to be. Drying of areas containing such sediments for the purpose of agricultural or forest industry uses causes acidification of rivers and water systems.</p> <p>The aim of this research is to examine the methods used to neutralize acid runoffs and develop and test solutions on processing the runoffs from peat production areas containing acid sulphate soils. From research we concluded to test two different methods of neutralization, a filter dam with sub-flow pipe and a levitation column. The two methods were tested in peat production areas in Laukkuvuoma and in Hangasneva. The two filter dams were constructed in Laukkuvuoma and they were tested in 2012 and 2013. The material used in one of the filter dams was limestone and steel slag in the other one. The levitation column was tested in Hangasneva in the summer of 2013 for three test days. The material in the levitation column was granulated calcium hydroxide. Continuous pH measurement, pH field measurements and in levitation column water sampling were used in the monitoring of the two tested methods.</p> <p>The principle of the filter dam with a sub-flow pipe is to guide small usually not so acidic runoffs through the sub flow pipe bypassing the neutralizing material. When the volume of the runoff rises, for example during high rain fall, the acidity might rise also and the runoff is aimed to be guided through the neutralizing material of the filter dam. The filter dams functioned variedly. The filter dam with the limestone did not have a considerably affect on the pH value of the runoff. Most likely the sub-flow pipe was blocked and because the limestone contained small particle sizes ($0 >$) it did not let the runoff pass through the neutralizing material. The filter dam with the steel slag elevated the pH value of the runoff in average 0,7 units in the summer of 2012 when the incoming pH value was 5,3. In the summer of 2013 the pH value of the runoff in average was 1,3 units, average pH value being 3,7 according to field measurements and water sampling. In the filter dam the steel slag particles were coated deeper in the dam as well, thus indicating the water had passed through the neutralizing material.</p> <p>In the other tested neutralizing method water was pumped through from the bottom of the levitation column so that the neutralizing material started to levitate. Purpose of the movement, caused by the levitation, was to prohibit coating of the neutralizing material so that it would preserve better neutralizing capacity. Calcium hydroxide in the levitation column elevated the pH value of the processed water vigorously as much as over 12. It also reduced the acidity of the processed water effectively 74 % compared to the acidity of the incoming water. The neutralizing material was coated fractionally in spite of the movement caused by the levitation. Further study of the movement caused by the levitation should be conducted in conditions where the quality of the water could be controlled.</p> <p>According to this study the filter dam with sub-flow pipe and containing steel slag from Rauta Ruukki Oy could be used as a method to neutralize runoffs from peat production areas containing acid sulphate soils but the material in question is no longer available. Similar or comparable products are also encouraged to be explored. Filter dam containing limestone might work if the smallest particle sizes are removed before installation. The levitation column was tested only in a small scale and the full sized system would still involve many practical challenges, like providing efficient pumping energy, reasonable size of the system structure, layout of possible clarification pool and also providing maintenance.</p>			
Additional Information			

ALKUSANAT

Tämän diplomityön tarkoituksena oli selvittää happamien valumavesien neutraloimiseen käytettyjä menetelmiä sekä kehittää ja testata ratkaisuja happamilla sulfaattimailla sijaitsevien turvetuotantoalueiden valumavesien käsittelyyn. Diplomityö on tehty Oulun yliopiston Vesi- ja ympäristötekniikan tutkimusryhmässä. Diplomityössä on hyödynnetty Euroopan aluekehitysrahaston (EAKR) osittain rahoittamassa Sulfaattimailla syntyvän happaman kuormituksen ennakointi- ja hallintamenetelmät -projektissa kerättyä aineistoa. Projekti on toteutettu yhteistyössä Suomen Ympäristökeskuksen, Åbo Akademin ja Metlan Rovaniemen toimipaikan kanssa. Diplomityötä on rahoittanut Maa- ja vesitekniikan tuki ry.

Työn ohjauksesta haluan kiittää suuresti DI/FM Heini Postilaa. Diplomityön valvonnasta ja tarkastamisesta kiitän professori Bjørn Kløveä. Lisäksi haluan esittää kiitokset projektissa työskennelleille kollegoille Vesi- ja ympäristötekniikan laboratoriossa ja Suomen Ympäristökeskuksen tutkijatovereille.

Erityiskiitoksen esitän kaikille lähimmäisilleni. Olette tukeneet minua suuresti opintojeni aikana ja siitä olen ikuisesti kiitollinen.

Oulussa, 10.5.2014

Toni Karjalainen

SISÄLLYSLUETTELO

1 JOHDANTO	7
2 KIRJALLISUUSKATSAUS	9
2.1 Happamuusongelma	9
2.1.1 Happamat sulfaattimaat	9
2.1.2 Happamat sulfaattimaat Suomessa	9
2.1.3 Sulfidien hapettumisreaktiot	11
2.2 Happamuuden neutralointi	12
2.2.1 Tutkimukset kaivosten valumavesissä	12
2.2.2 Turvetuotantoalueilta tulevien happamien valumavesien neutralointi	15
2.2.3 Neutralointimateriaalit	16
3 TESTATTAVAT RATKAISUT	18
3.1 Testauksissa käytetyt materiaalit	18
3.2 Alivirtaamaputkella varustettu suodinpato	18
3.2.1 Kohdekuvaus Laukkuvuoma	18
3.2.2 Alivirtaamaputkella varustettu suodinpatorakenne	19
3.3 Leijutuskolonne	22
3.3.1 Kohdekuvaus Hangasneva	22
3.3.2 Testausasetelma	23
4 TUTKIMUSMENETELMÄT	25
4.1 Materiaaliominaisuuksien määrittäminen	25
4.2 Tutkimuksen toteutus	26
4.2.1 Suodinpatojen toimivuuden seuranta	26
4.2.2 Leijutuskolonnin toimivuuden seuranta	27
5 TULOKSET JA TULOSTEN TARKASTELU	30
5.1 Materiaalien ominaisuudet	30
5.2 Suodinpatot	34
5.3 Leijutuskolonne	38
5.4 Haasteita happamien valumavesien neutralointiratkaisujen käytössä	43
6 JOHTOPÄÄTÖKSET	45
7 YHTEENVETO	47
8 LÄHDELUETTELO	49

MERKINNÄT JA LYHENTEET

a	asiditeetti
m	asiditeetin perusteella laskettu materiaalmäärä
M	moolimassa
Q	mitoitusvirtaama
V	tilavuus
EBCT	tyhjän materiaalipatjan keskimääräinen viipymäaika
PHS	potentiaalinen hapan sulfaattimaa
SEM	scanning electron microscopy, pyyhkäisyelektronimikroskooppi
THS	todellinen hapan sulfaattimaa

1 JOHDANTO

Happamia sulfaattimaita esiintyy usein rannikoilla erityisesti Aasian, Länsi-Afrikan ja Australian tropiikeissa (Palko 1994, Nyberg et al. 2011) ja Suomessa on Euroopan suurimmat sulfaattimaaesiintymät (Nuotio et al. 2009). Näitä sulfidipitoisia alueita on Suomessa syntynyt sekä Litorinameren aikana 7500–4000 vuotta sitten mikrobien pelkistäessä meriveden sulfaattia sulfidiksi (Nuotio et al. 2009) että noin 0,5-2 miljardia vuotta sitten, jolloin merenpohjaan kerrostuneista sedimenteistä on muodostunut mustaliusketta (Lavergren et al. 2008). Kun näitä sulfidikerroksia on päätyntä ainakin ajoittain hapellisiin olosuhteisiin mm. maankohoamisen ja kuivatustöiden seurauksena, sulfidit pääsevät hapettumaan, vapauttaen mm. rikkihappoa, joka alentaa pH:ta (Saarinen 2013). Kun vedenpinta kuivankauden jälkeen nousee, huuhtoutuu hapanta valumavettä ja sen mukana mm. vapautuneita raskasmetalleja vesistöihin (Palko 1994, Joukainen & Yli-Halla 2002).

Kuivatustöitä esim. ojituksia, jotka aiheuttavat sulfidien hapettumista ja sitä kautta hapanta kuormitusta, tehdään mm. maataloudessa ja metsätaloudessa, mutta myös turvetuotannossa. Tämän työn tavoitteena on tutkia sulfidien hapettumisen seurauksena turvetuotantoalueilta lähtevien happamien valumavesien neutraloimismenetelmiä. Tarkoituksena on löytää myös uusia, sovellettavia keinoja ja materiaaleja happamien valumavesien neutraloimiseen turvetuotantoalueilta. Tietoa neutraloimismenetelmistä voidaan hyödyntää myös muilta aloilta, kuten metsätaloudesta tulevien happamien valumavesien käsittelyssä. Tutkimuskohteina olivat alivirtaamaputkella varustettu suodinpatto ja leijutuskolonne. Leijutuskolonne valittiin tutkimuskohteeksi, sillä jos materiaalit saadaan liikkumaan neutralointiratkaisussa, se voi vähentää niiden pinnoittumista ja sitä kautta neutralointikyvyn menetystä.

Työ liittyy osana Sulfaattimailta syntyvän happaman kuormituksen ennakointi- ja hallintamenetelmät (SuHE) – projektiin, jossa on tavoitteena mm. selvittää happamilla sulfaattimailta sijaitsevien turvetuotantoalueiden happaman kuormituksen neutralointimahdollisuuksia. Projekti on EAKR:n osarahoittama Pohjois-Pohjanmaan ja Lapin ELY-keskusten kautta ja muina rahoittajina toimivat Vapo Oy, Turveruukki Oy, Nordkalk Oy Ab ja Pohjois-Pohjanmaan liitto. Projektin pää toteuttaja on Suomen

Ympäristökeskus ja muina toteuttajina toimivat Oulun yliopisto, Åbo Akademi ja Metlan Rovaniemen toimipaikka.

Tässä työssä mitoitetaan ja testataan laboratoriossa sekä maasto-olosuhteissa eri neutraloimismenetelmiä. Testattavia materiaaleja ovat Raahen Rautaruukin Oyj:n tehtaan teräskuona, Nordkalk Oy Ab:n Aito Kalsiittimurske (CaCO_3) ja granuloitu kalsiumhydroksidi (Ca(OH)_2).

2 KIRJALLISUUSKATSAUS

2.1 Happamuusongelma

2.1.1 Happamat sulfaattimaat

Happamia sulfaattimaita esiintyy maailmassa 240 000 neliökilometriä (Nuotio et al. 2009). Ne sijaitsevat yleensä rannikoilla ja jokisuistoissa (Nyberg et al. 2011). Laajimmin niitä esiintyy Aasian, Länsi-Afrikan ja Australian tropiikeissa (Palko 1994). Rannikkoalueet ovat houkuttelleet ihmisiä käyttämään hyväkseen niiden ravinnerikasta maaperää ja nykyaikaisen maatalouden kasvu on johtanut niissä olevien syvempien sulfidikerrostumien altistumiseen hapelle maankäytön seurauksena (Dent 1995).

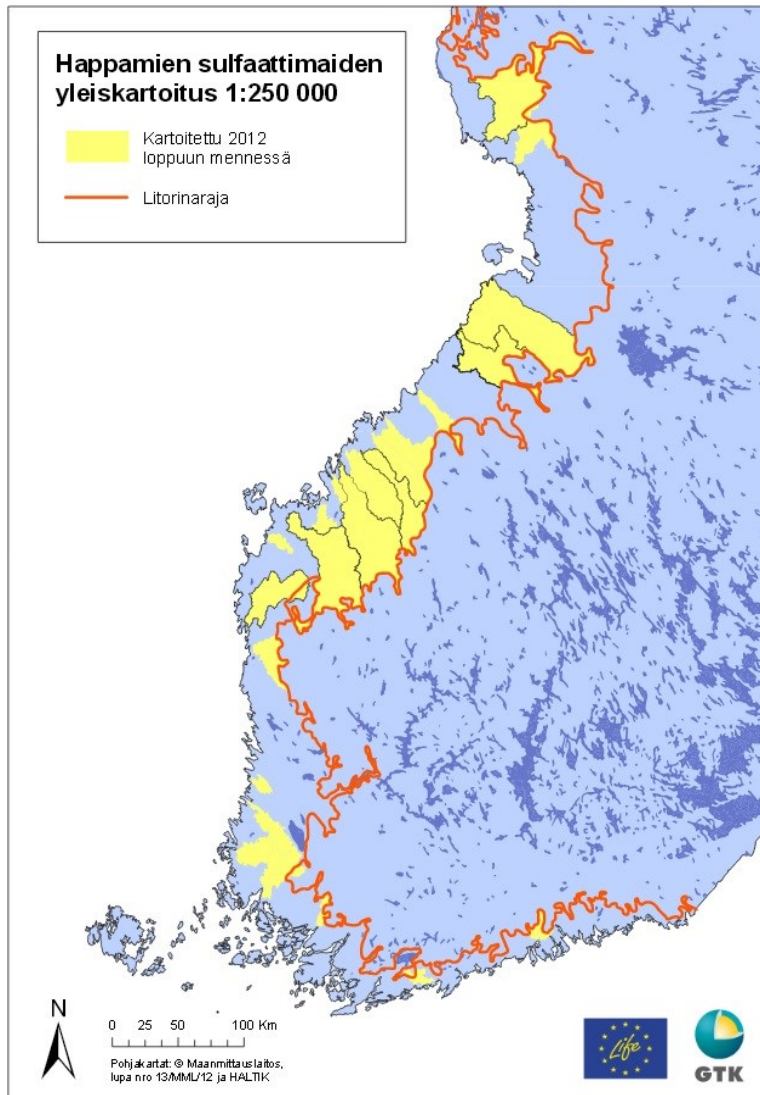
Sulfidit ovat maaperässä esiintyviä rikkipitoisia sedimenttejä. Ne ovat syntyneet pääasiassa jokisuistoihin ja merenpohjiin, jotka ovat maankohoamisen johdosta nykyisin kuivaa maata. Hapettomassa tilassa pohjaveden pinnan alapuolella sijaitsevat sulfidikerrokset eivät aiheuta haittaa ympäristölle. Maankäytön ja luonnollisen vaihtelun seurauksena pohjaveden pinta voi kuitenkin laskea, jolloin sedimentit hapettuvat. Tällä tavalla syntyy todellinen hapan sulfaattimaa (THS). Potentiaalisia happamia sulfaattimaita (PHS) ovat pohjavedenpinnan alapuolella sijaitsevat maakerrostumat, jotka eivät ole hapettuneet. (Boman et al. 2008, Saarinen 2013.)

Niin kauan kuin potentiaaliset happamat sulfaattimaat pysyvät pohjavedenpinnan peittäminä, niistä ei ole haittaa ympäristölle. Kyseisiä alueita on kuitenkin otettu kuivatusta vaativaan käyttöön, kuten maa- ja metsätalouteen sekä turvetuotantoon. Maataloudesta johtuvat ongelmat ovat yleisimpiä Aasiassa, missä sulfaattimaat ovat pääosin riisinviljelyn käytössä. Erityisesti maanmuokkaus maatalouden käyttöön aiheuttaa ongelmia myös Suomessa entisen Litorinameren alueella (Palko 1994, Saarinen 2013).

2.1.2 Happamat sulfaattimaat Suomessa

Euroopan suurimmat sulfaattimaaesiintymät ovat Suomessa (Nuotio et al. 2009). Suomessa happamat sulfaattimaat sijaitsevat pääosin Pohjanlahden rannikolla (kuva 1). Nämä alueet ovat muodostuneet Litorinamerivaiheen aikana 7500–4000 vuotta sitten

(Nuotio et al. 2009). Litorinameri sijaitsi nykyisen Itämeren alueella. Meren pohjaan syntyi silloin paljon rikkiä sisältäviä sedimenttejä. Nämä sedimentit sisältävät Saarisen (2013) mukaan pääosin rautasulfideja, ja niissä on korkea pitoisuus rikkiä (jopa 3 % kuivapainosta).



Kuva 1. Happamien sulfaattimaiden esiintyminen Pohjanlahden rannikolla (Lähde: Geologian tutkimuskeskus, 2013)

Mustaliusketta syntyi 500 miljoonaa - 2 miljardia vuotta sitten Baltoskandian alueelle. Mustaliuske muodostui seisovassa vedessä olevista sedimenteistä. Rungas orgaanisen aineksen saatavuus mahdollisti myrkyllisten aineiden, kuten arseenin ja kadmiumin

muodostumisen mustaliuskeeseen. Koska mustaliuske sisältää sulfideja, käyttäytyy se samoin kuin sulfaattimaat hapettuessaan. (Lavergren et al. 2008.)

Sulfidisedimenttien hapettumista tapahtuu yleensä kesäisin pohjavedenpinnan vaihtelun seurauksena (Joukainen & Yli-Halla 2002). Alivirtaamien aikana pohjavedenpinta laskee hitaasti ja sulfidikerrokset altistuvat hapelle. Ylivirtaamien aikana pohjavedenpinta nousee ja alivirtaamien aikana hapettuneessa maakerroksessa muodostunut rikkihappo huuhtoutuu vesistöön. Samalla rikkihapon liuottamia raskasmetalleja leviää vesistöön. Yleensä vesien happamuus on suurimmillaan kevät- ja syysvalunnan aikana, jolloin lumen sulaminen ja syyssateet aiheuttavat suuria huuhtoumia. (Nuotio et al. 2009.)

Suomessa tärkein syy jaksottaisiin jokien happamoitumisiin johtuu valuma-alueiden voimakkaasta kuivatuksesta (Roos & Åström 2005). Kuivatusojien johdosta sulfidikerrokset voivat hapettua jopa 2-3 metrin syvyydessä. Länsi-Suomen rannikolla noin 30 jokeen tuleekin sulfidien hapettumisen seurauksena happamia valumavesiä, jolloin hapan vesi ja korkeat raskasmetallipitoisuudet voivat tulva-aikoina vahingoittaa kaloja ja muita vesiorganismeja. (Joukainen & Yli-Halla 2002.)

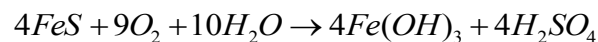
Saarisen (2013) mielestä on tärkeää paikallistaa tarkasti kohteet, joista happamia valumavesiä syntyy, ja hahmottaa myös happamien valumavesien kulkeminen valuma-alueilla, jotta suojelutoimenpiteet voidaan kohdentaa tarkasti ja taloudellisesti järkevästi. Nuotio et al. (2009) toteaa, että maatalouteen liittyvää happamien sulfaattimaiden maankuivatusta pidetään pääsyyllisenä jokien happamoitumiseen. Tämän johdosta tutkimukset ovat pääosin keskittyneet maataloudesta johtuvan happamoitumisen estämiseen. Suoalueilta ja niiden alapuolisista sulfidikerroksista tuleva valumavesi voi kuitenkin muodostaa merkittävän osan valuma-alueen vedestä, jolloin myös näiden sulfidikerrosten mahdollinen hapettuminen voi aiheuttaa voimakasta hapanta kuormitusta jokiin. (Saarinen 2013.) Huomattava myös on, että osa suoalueilta tulevan valumaveden happamuudesta johtuu orgaanisesta happamuudesta

2.1.3 Sulfidien hapettumisreaktiot

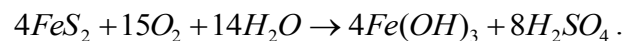
Sulfidikerrokset ovat syntyneet, kun mikrobit ovat hajottaneet orgaanista materiaalia ja samalla muodostaneet rikistä ja raudasta pyriittiä (FeS_2) ja monosulfidia (FeS) (Dent &

Pons 1995, Boman et al. 2008, Saarinen 2013). Syntynyt pyriitti ja monosulfidi ovat varastoituneet maaperään ja hapettuessaan vapauttavat maaperään rikkihappoa, vetyioneja sekä rautaa. Kyseiset aineet aiheuttavat valumavesien happamoitumista, jopa pH-arvoon 2. Happamoitumisen seurauksena valumavedet liuottavat maaperästä myös muita eliöstölle haitallisia aineita, kuten raskasmetalleja esimerkiksi alumiinia (Dent 1995).

Monosulfidin hapettumisreaktio on seuraava



ja pyriitin hapettumisreaktio on seuraava (Saarinen 2013)



2.2 Happamuuden neutralointi

2.2.1 Tutkimukset kaivosten valumavesissä

Happamien valumavesien hallintaa on tutkittu mm. kaivosteollisuuden yhteydessä Yhdysvalloissa (Cravotta 2010, Cravotta & Trahan 1998, Hedin et al. 2010) ja maatalouden yhteydessä Australiassa (Green et al. 2008a & 2008b). Menetelmiä on tutkittu ajatellen kaivosten ja maatalousalueiden kaukaista sijaintia ja rajallisia huoltomahdollisuuksia. Nämä ominaisuudet sopivat myös moniin turvetuotantosoihin, jolloin kaivoksille ja maatalousalueille kehitetyistä ratkaisuksista voidaan saada ideoita myös turvetuotantoalueille sopiviin ratkaisuihin.

Cravottan (2010) tutkimuksissa on testattu eri passiivimenetelmiä happamien valumavesien neutraloimiseen. Kaivoksissa on testattu mm. kalkkikivihiekan lisäämistä veteen, avointa kalkkikivikanavaa, kalkkikiviohjuoksutuskaivoa ja hapetonta kalkkikivisalaojaa. Kalkkikiveä lisättiin virtausojaan joko kerran tai epäsäännöllisesti muutamia kertoja. Käsiteltävä vesi viipyi kalkkikivessä 5 minuutin ajan, mutta pienen raekoon (<0,5 mm) vuoksi kalkkikivi liukeni nopeasti veteen. Kalkkikiven lisäys toimi

suhteellisesti hyvin verrattuna muihin käsiteltyihin ratkaisuihin ja oli halvin vaihtoehto toteuttaa.

Avoimen kalkkikivikanavan tehokkuutta testattiin rakentamalla 33 metrin matkalle ojan vastakkaisille puolille vettä ohjaavia penkereitä kalkkikivestä. Raekokoina käytettiin hiekanjyvän kokoisia rakeita sekä halkaisijaltaan 30–110 mm rakeita. Verrattuna muihin ratkaisuihin avoimella kalkkikivikanavalla oli pienin happamuudenpoisto-ominaisuus ja huonoin kustannustehokkuus. (Cravotta 2010.)

Kalkkikiviohjuoksutuskaivo siirsi happaman valumaveden putkea pitkin säiliöön, jossa oli kalkkikiveä. Putki oli liitetty säiliön pohjaan, josta vesi potentiaalienergian voimin purkautui säiliöön ja aiheutti hydraulisen voiman vaikutuksesta liikettä kalkkikivipatjassa. Ohjuoksutuskaivoratkaisu toimi kohtuullisesti happamuuden poistamisessa keskiarvovirtaustilanteessa, mutta ylivirtaustilanteissa happamuuden poisto ei toiminut hyvin. (Cravotta 2010.)

Hapeton kalkkikivisalaoja oli myös yksi Cravottan (2010) tarkastelemista ratkaisuista. Siinä kalkkikiveä asennettiin suoraan kaivosveden purkautumiskohdan päälle. Vesi virtasi maan sisältä suoraan kalkkikivikasaan. Tällä tavalla kalkkikivi reagoi valumaveden kanssa ennen kuin vesi pystyi hapettumaan. Tämä ratkaisumalli poisti happamuutta suhteellisen tehokkaasti ja toimintakustannukset olivat alhaiset verrattuna muihin ratkaisuihin.

Kaivoksilta tulevan happaman valumaveden neutralointia tutkivat myös Hedin et al. (2010) sekä Cravotta & Trahan (1998). Hedin et al. (2010) testasivat kalkkikivisuotimien toimintaa kuuden vuoden ajan. Suotimiin asennettiin kalkkikiveä noin yhden metrin verran ja hapan valumavesi ohjattiin suotimen yläosasta, niin että veden pinta oli noin 0,6 m korkeammalla kalkkikivipatjan pintaa. Käsiteltävän veden viipymä suotimissa oli keskivirtaamalla 60–80 tuntia ja ylivirtaamalla 35–50 tuntia. Näissä testeissä kalkkikivipatja ei tukkeutunut, koska käsiteltävän valumaveden kemiallinen koostumus ei sisältänyt suurta määrää rautaa (Fe). Suotimet toimivat hyvin nostoen käsiteltävän veden pH-arvon kolmesta yli seitsemään.

Cravotta & Trahan (1998) tutkivat hapellisen kalkkikivisalaojan toimintaa. Kaivoksen hapan valumavesi ohjattiin maan alle 1–2 metrin syvyyteen sijoitettuun 24,4 m pitkään

ja halkaisijaltaan 0,79 m halkaistuun putkeen, joka oli täytetty 12,7 tonnilla 30–100 mm raekoon kalkkikiveä. Viipymäaika käsiteltävälle valumavedelle oli 1-2 tuntia virtaamasta riippuen. Suljettu kalkkikivisalaoja nosti tutkimuksen mukaan käsiteltävän veden pH:ta arvosta 3,5 yli arvoon 6,2 ja salaojaratkaisun todettiin toimineen hyvin, mutta lisätutkimuksia kaivattiin tämän tyyppisten ratkaisujen optimoimiseen.

Tutkimuksia on myös tehty mm. Australiassa alueilla, missä on maataloutta. Green et al. (2008b & 2008a) tutkivat suljetun tankkireaktorin sekä avoimen kalkkikivikanavan toimintaa samassa kohteessa. Tankkireaktoria testattiin ruokosokeripelloilta tulevalta valumavedellä, joka puhdistettiin suurimmista kiintoaineista. Avoin kalkkikanava sijaitsi samalta viljelyalueelta tulevan valumaveden ulosmenokohdassa.

Tankki täytettiin raekooltaan 43–73 mm kalkkikivellä. Vesi johdettiin tankkiin yläosasta, vesi virtasi keskimäärin virtaamalla 9 l/min kalkkikivipatjan läpi ja vesi poistui tämän jälkeen pois tankin alaosaan. Tämä ratkaisu pyrki luomaan hapettomat olosuhteet tankin sisälle, jotta pH-arvon kasvusta johtuva raudan ja alumiinin sakkautuminen olisi pienempää ja siitä johtuva materiaalipatjan tukkeutuminen ja materiaalin pinnoittuminen olisi vähäistä. Tankkireaktorin todettiin toimineen kohtalaisesti testauksissa. Se nosti jatkuvasti käsiteltävän veden pH-arvoa 1-2 yksikköä ja 70 vuorokauden jälkeen toimi edelleen yhtä tehokkaasti kuin alussa. (Green et al. 2008b.)

Avoin kalkkikivikanava rakennettiin, Green et al. (2008a) mukaan, lisäämällä noin 120 m pitkän ruopatun ojan pohjalle 149 tonnia kalkkikiveä (raekoko 10–73 mm). Kalkkikivi lisättiin ojan pohjalle siten, että se olisi aina veden alla ja neutralointikyky riittäisi vain minimivirtaamatilanteisiin. Testausasetelmassa oli myös pumppu, jonka tuotto olisi 120 l/s ja joka käynnistyisi veden korkeuden noustessa. Pumpun oli tarkoitus huuhdella kalkkikiven pinnalle muodostunutta sakkaa. Kanava toimi Green et al. (2008a) mukaan hyvin testien alussa, mutta kokeen edetessä kalkkikiven pinnoittuminen ja metallien sakkaantuminen vähensivät kalkkikiven neutralointikykyä.

Jokaisella neutralointiratkaisulla on hyvät ja huonot puolensa. Lisäksi yksittäiset ratkaisut toimivat erilaisissa virtausolosuhteissa, ja valumaveden kemiallinen koostumus sekä virtauspaikkojen ympäristö vaihtelevat. Cravottan (2010) mukaan

virtausolosuhteiden vaikutusta neutralointiratkaisujen toimintaan on dokumentoitu kirjallisuudessa huonosti. Tämän takia neutralointiratkaisujen toimivuutta pitää aina pohtia tarkasteltavassa kohteessa.

2.2.2 Turvetuotantoalueilta tulevien happamien valumavesien neutralointi

Sulfidien hapettumisen seurauksena happamille valumavesille on annettu neutralointiohjeita Suomessa jo 1990-luvun vaihteessa. Näillä ohjeilla pyrittiin neuvomaan happamien sulfaattimaiden vaikutusalueilta, mukaan lukien maa- ja metsätalousalueet, tulevien vesien neutralointia. Silloin ongelmaa hoidettiin maankuivatuksen vaiheistamisella ja suoraan vesistöön kohdistuvalla neutraloinnilla. Maankuivatus toteutettiin näiden ohjeiden mukaan useassa osassa 2-5 vuoden aikana ja samalla padotettiin kuivatusojien vedenpintaa. Tällä tavalla pyrittiin vedenpinnan rauhalliseen laskuun. Suoraan vesistöön kohdistuvassa neutraloinnissa neutralointikemikaalia lisättiin ohjeiden mukaan kuiva-annostelijalla huuhteluveden avulla annosteltavaan kohtaan. Neutralointikemikaaleina ohjeistettiin käyttämään kalkkikivijauhetta (CaCO_3) tai teknisiä kalkkituotteita (CaO tai $\text{Ca}(\text{OH})_2$). (Lakso et al. 1989, Palko et al. 1988.) Nämä ohjeet kehitettiin pääosin ulkomaisten tutkimusten, vesilaitoksilta saatujen tietojen ja joidenkin suomalaisten tutkimusten perusteella, ja niiden tarkoituksena oli esittää silloin tiedossa olleet käytännön menetelmät, joilla vesistöjen happamuutta voitiin vähentää (Lakso et al. 1989). Turvetuotantoalueen valumavesiin aiheuttaa happamuutta sulfidien hapettumisen lisäksi myös orgaaninen happamuus (Mattsson et al. 2007).

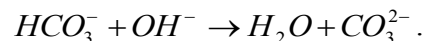
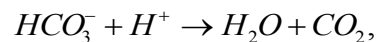
Nykyisinkin turvetuotantoalueilta lähtevään vedenlaatuun pyritään vaikuttamaan säädöksillä ja ohjeilla. Ne kuitenkin keskittyvät pääasiassa menetelmiin, joilla yleisesti pyritään vähentämään vesistökuormitusta, kuten ravinteita ja kiintoainetta. Uutta ohjeistusta ja passiivisia menetelmiä happaman kuormituksen vähentämiseen ei vielä juurikaan ole. On kuitenkin tehty joitakin testauksia esimerkiksi Sanginjoen valuma-alueen ja Konnansuon kuivatusvesien kalkituksista (Tertsunen et al. 2012).

Tertsunen et al. (2012) testasivat Sanginjoen kalkituksissa muutamaa eri neutralointitapaa; kalkkisuodinpatoja, veden kalkitusta, kalkkikynnyksiä ja tuhkalannoitusta. Kalkkisuodinpadot käsittelivät Konnansuon turvetuotantoalueen

kuivatusvesiä. Heidän kokeissaan suotimet eivät neutraloineet vettä halutulla tavalla ja kalkkisuodinpadot painuivat ojien pohjiin sekä suodinmateriaali padoissa pinnoittui vahvasti.

2.2.3 Neutralointimateriaalit

Happamien valumavesien käsittelystä on eniten tutkittua tietoa kaivosteollisuudesta. Siellä on testattu erilaisia menetelmiä happamien valumavesien neutraloimiseen (Cravotta 2010, Cravotta & Trahan 1998, Hedin et al. 2010). Yleisin neutraloimismateriaali testeissä on ollut kalkkikivi eli kalsiumkarbonaatti (CaCO_3) eri muodoissaan. Kalkkikiveä on myös yleensä käytetty vesistökalituksissa (Tertsunen et al. 2012). Se sopii hyvin neutralointimateriaaliksi, koska se nostaa veden pH-arvon maltillisesti enimmillään noin pH 7-9,5 (Nordkalk Oy 2013). Kalkkikivi nostaa myös veden puskurikykyä eli kykyä vastustaa happamoitumista, ja puskurikyvyn nostossa avainasemassa on bikarbonaatti-ioni (Weppling 1998). Tätä asiaa kuvaavat kaksi seuraavaa kaavaa:



Lisäksi sitä esiintyy yleisesti maaperässä, sillä karkean arvion mukaan maankuoressa on noin 10^{17} tonnia kalkkikiveä ja saman verran dolomiittikiveä. (Weppling 1998.)

Erittäin happamien sulfaattimaiden valumavesien neutralointiin on Suomessa käytetty poltettua kalkkia (CaO) ja sammutettua kalkkia (kalsiumhydroksidia) (Ca(OH)_2) (Tertsunen et al. 2012). Sammutettua kalkkia eli kalsiumhydroksidia (Ca(OH)_2) valmistetaan lisäämällä vettä poltettuun kalkkiin eli kalsiumoksiidiin (CaO). Kalsiumoksidi muuttuu kalsiumhydroksidiksi reagoidessaan veden kanssa. Sammutetun kalkin eli kalsiumhydroksidin (Ca(OH)_2) pH nostokyky on vesiliuksena noin 12–13. (Seppänen 2009.)

Teräskuona on teräksen valmistusprosessissa muodostuva jäte, joka pidättää haitta-aineita saostamalla niitä. Teräskuonaa syntyy mm. Raahen tehtaalla konvertteriproessissa, jossa poistetaan teräksen sitkeyden ja lujuuden kannalta

haitallisia komponentteja (Seppänen 2009). Ruukki (2007) mukaan teräskuona on erittäin emäksinen materiaali, joka nostaa käsiteltävän materiaalin pH:ta nopeasti (ks. Seppänen 2009). Se muodostuu suurimmilta osin kalsiumoksidista (CaO), raudasta ja silikaattioksidista (SiO₂). (Takalo 2007.) Raahen Rautaruukki Oy:n tehtaan teräskuonassa on kalsiumoksidia noin 45–48 % (Seppänen 2009) ja se voi nostaa käsiteltävän veden pH:n yli 12 (Mäkelä 2007).

Vesihuollossa käytetään yleisesti lipeää (NaOH) ja soodaa (Na₂CO₃) pH-arvon nostamiseen. Lipeä ja sooda nostavat kuitenkin pH-arvon nopeasti yli 12, jolloin ongelmana on yliannostus. (Rontu 1992.)

3 TESTATTAVAT RATKAISUT

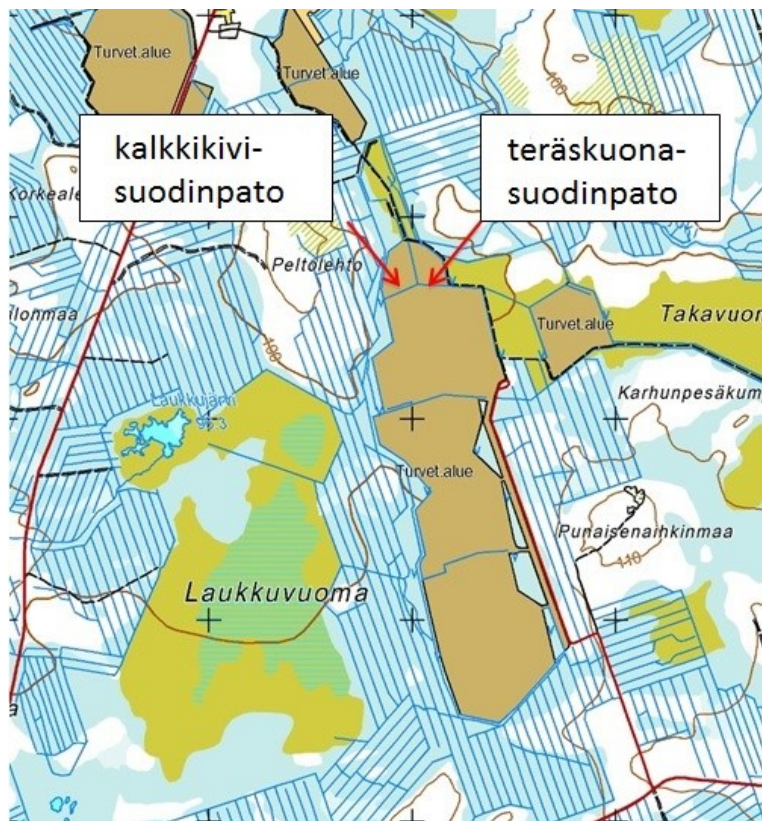
3.1 Testauksissa käytetyt materiaalit

Alivirtaamaputkilla varustetuissa suodinpadoissa testatut materiaalit ovat Nordkalk Oy Ab:n Aito Kalsiittimurske ja Rautaruukki Oyj:n Raahen tehtaalta tuleva teräskuona. Kalsiittimurske eli kalkkikivi sisältää eniten kalsiumkarbonaattia (CaCO_3). Nordkalk Oy:n Aito Kalsiittimurske on raekooltaan 0-10 mm ja 0-90 mm, siinä on 90 % kalsiumkarbonaattia ja sitä saa Raahesta (Aurola 2013). Kalkkikivi liukenee nopeimmin pienellä raekoollla, mutta nopean kulumisen johdosta materiaalia joutuu tällöin lisäämään useammin (Green et al. 2007). Teräskuona puolestaan sisältää noin 48 % CaO ja sitä saa mm. raekoissa 7-15 mm ja 10–60 mm. Leijutuskolonnissa testattava materiaali oli Nordkalk Oy Ab:n granuloitua kalsiumhydroksidia. Granulat ovat Nordkalk Oy Ab:n mukaan vielä kehitysvaiheessa ja tietoa niiden valmistuksesta ei jaeta tässä vaiheessa.

3.2 Alivirtaamaputkella varustettu suodinpato

3.2.1 Kohdekuvaus Laukkuvuoma

Laukkuvuoman turvetuotantoalue sijaitsee noin 40 km päässä pohjois-koilliseen Tornion keskustasta kunnan pohjoisosassa. Se on Vapo Oy:n hallinnassa ja alueella on ollut turvetuotantoa vuodesta 1991 lähtien. Vuonna 2002 tuotantoalueen kokonaispinta-ala oli 111 ha ja nykyään (2013) tuotannossa on 49 ha. Turvetuotantoalueelta tulevat kuivatusvedet johdetaan suoraan Martimojoen kautta Torniojokeen. (Ympäristölupa 82/02/1.) Tuotannosta on poistunut vuosien 2002 – 2013 välillä 62 ha. Alivirtaamaputkella varustettujen sorptiopatosuodinten asennus tehtiin Laukkuvuomalle, sillä siellä oli kaksi rinnakkaisiin testeihin hyvin sopivaa ojaa.



Kuva 2. Alivirtaamaputkella varustettujen suodinpatojen sijainti Laukkuvuoman turvetuotantoalueella (sisältää Maanmittauslaitoksen Maastotietokannan 08/2013 aineistoa).

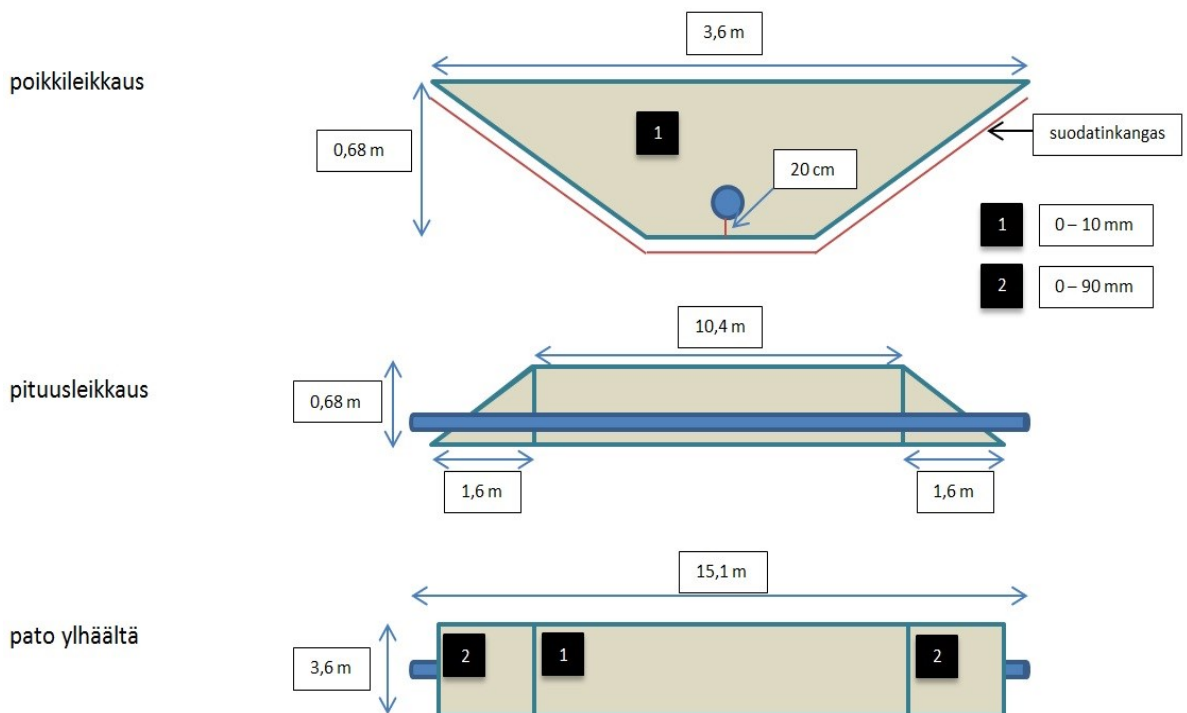
3.2.2 Alivirtaamaputkella varustettu suodinpatorakenne

Suodinpadot rakennettiin kahteen lähekkäin sijaitsevaan ojaan. Toisen ojan materiaalina käytettiin Nordkalk Oy Ab:n Aito Kalsiittimurskettä ja toisen Rautaruukki Oyj:n Raahen tehtailta tulevaa teräskuonaa. Ojat valittiin testauskohteiksi niiden lähes samankokoisten valuma-alueiden ja riittävän samankaltaisen veden laadun perusteella. Kalsiittimurskesuodinpatoon tulevan ojan veden pH-arvo vaihteli vuosien 2012 ja 2013 aikana kesäisin välillä 3,6 – 6,7 ja teräskuonasuodinpatoon tulevan ojan veden pH välillä 2,8 – 6,6. Läntisen kalkkikivisuotimen valuma-alue oli noin 19 ha ja itäisen teräskuonasuotimen noin 16 ha. Tuotantoalueelta lähtevän veden laatu vaihteli huomattavasti, joten on oletettavaa että myös suodinpadoille tulleen veden laatu vaihteli.

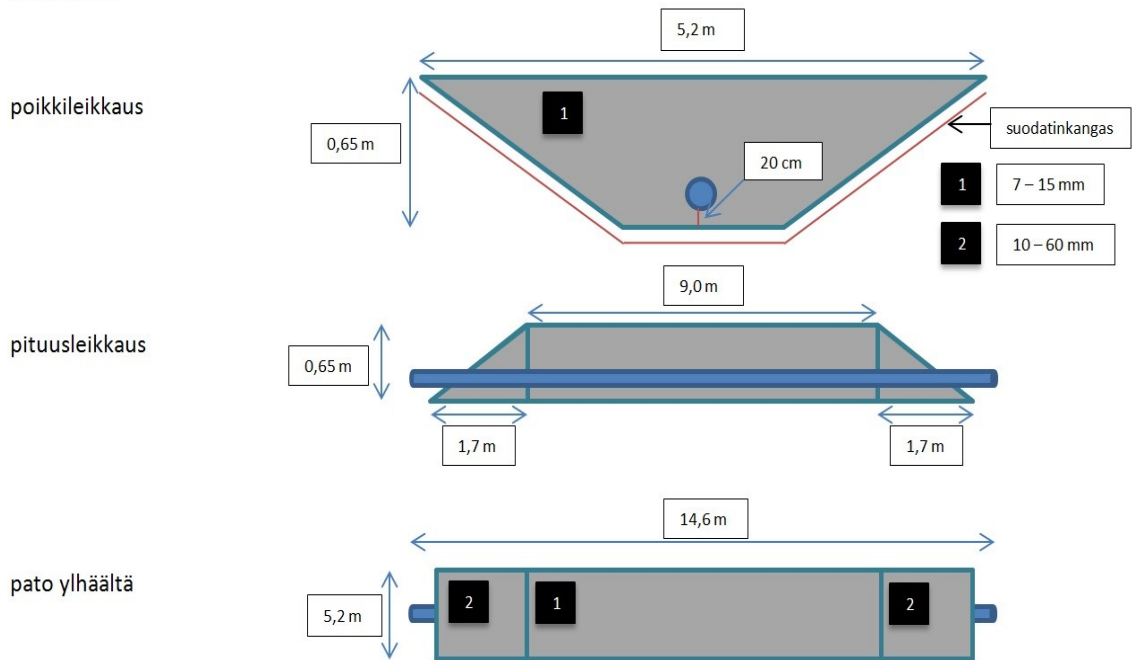
Suodinpadot rakennettiin 2.7.2012 ja kummankin suotimen rakenne oli suurin piirtein sama suodinmateriaalia lukuun ottamatta (kuvat 3 ja 4, taulukko 1). Ojan pohjalle asennettiin ensin suodatinkangasta, jonka tarkoitus oli estää suodinmateriaalin

uppoaminen ja sekoittuminen turpeen kanssa. Suodatinkankaan päälle lisättiin hiukan suodinmateriaalia, jonka päälle sisähalkaisijaltaan 160 mm alivirtaamaputki asennettiin. Tämän jälkeen kasattiin suotimen päädyt suuremman raekoon suodinmateriaalilla. Lopuksi lisättiin pienempi raekokoinen suodinmateriaali tasaisesti suotimen keskelle. Alivirtaamaputken sisääntulopäähän asennettiin lisäksi ritiläputki, mikä estää isojen roskien ajautumisen putkeen. Alivirtaamaputkellisten suodinpatojen tavoitteena oli käsitellä happamien pulssien aiheuttamaa kuormitusta, niin että pienillä virtaamilla, jolloin vedet eivät yleensä ole happamia, vedet virtaavat vain putken kautta. Suuremmilla virtaamilla, jolloin valumaveden pH voi olla alhainen, vedet sitten virtaisivat neutralointimateriaalin läpi.

Aito kalsiittimurske



Kuva 3. Kalkkikivisuodinpadon rakenne.

Teräskuona

Kuva 4. Teräskuonasuodinpadon rakenne.

Taulukko 1. Suodinpatojen tiedot.

	Kalkkikivisuodinpato	Teräskuonasuodinpato
Materiaali	Aito Kalsiittimurske	Teräskuona
Raekoko	Sisus: 0 – 10 mm Laidat: 0 – 90 mm	Sisus: 7 – 15 mm Laidat: 10 – 60 mm
Tilavuus	0 – 10 mm: 25 m ³ 0 – 90 mm: 6 m ³	7 – 15 mm: 30 m ³ 10 – 60 mm: 9 m ³
Massa	0 – 10 mm: 41,70 t 0 – 90 mm: 13,45 t yht: 55,15 t	7 – 15 mm: 41,80 t 10 – 60 mm: 16,95 t yht: 58,75 t
Alivirtaamaputki	Vahvistettu sadevesiputki d160. Päästää läpi vettä 10 – 15 l/s, asennettiin n. 20 cm padon pohjasta.	Vahvistettu sadevesiputki d160. Päästää läpi vettä 10 – 15 l/s, asennettiin n. 20 cm padon pohjasta.
Suodatinkangas	Viapipe N3, estää sorptio- materiaalin uppoamisen, asennettiin pohjalle	Viapipe N3, estää sorptio- materiaalin uppoamisen, asennettiin pohjalle

3.3 Leijutuskolonne

3.3.1 Kohdekuvaus Hangasneva

Hangasnevan turvetuotantoalue sijaitsee Siikajoen kunnassa Paavolan kylän eteläpuolella (kuva 5). Hangasneva on Turveruukki Oy:n hallinnassa oleva alue. Turvetta on tuotettu Hangasnevalla vuodesta 1985 lähtien ja vuonna 2011 tuotannossa olevaa pinta-alaa oli 121,2 ha. Kuivatusvesien puhdistuksessa on käytössä neljä laskeutusallasta ja yksi kasvillisuusallas. Kasvillisuusaltaaseen pumppausaltaan kautta tulevan veden kokonaisvaluma-alue on noin 156 ha, josta turvetuotantoaluetta on noin 107 ha ja muuta aluetta 49 ha. Muut turvetuotantoalueelta tulevat valumavedet (yhteensä 14 ha) ohjataan laskeutusaltaiden kautta ympäröiviin vesistöihin. (Ympäristölupa 3/2013/1.) Hangasneva valittiin testauskohteeksi, sillä se oli suhteellisen lähellä Oulua (etäisyys 60 km) ja sieltä tuleva valumavesi pumppausaltaassa oli vuoden 2013 alkukesän vesinäyte- ja kenttämittausten perusteella hapanta vaihteluvälillä pH 3,3 – 5,2. Hangasnevalla käsittelyyn tulevan veden laatu vaihteli kesän aikana paljon (taulukko 2).



Kuva 5. Leijutuskolonnin sijainti Hangasnevan turvetuotantoalueella (sisältää Maanmittauslaitoksen Maastotietokannan 08/2013 aineistoa).

Taulukko 2. Hangasnevan turvetuotantoalueelta tulevan veden analyysi- ja kenttämittaustulokset pumppausaltaasta.

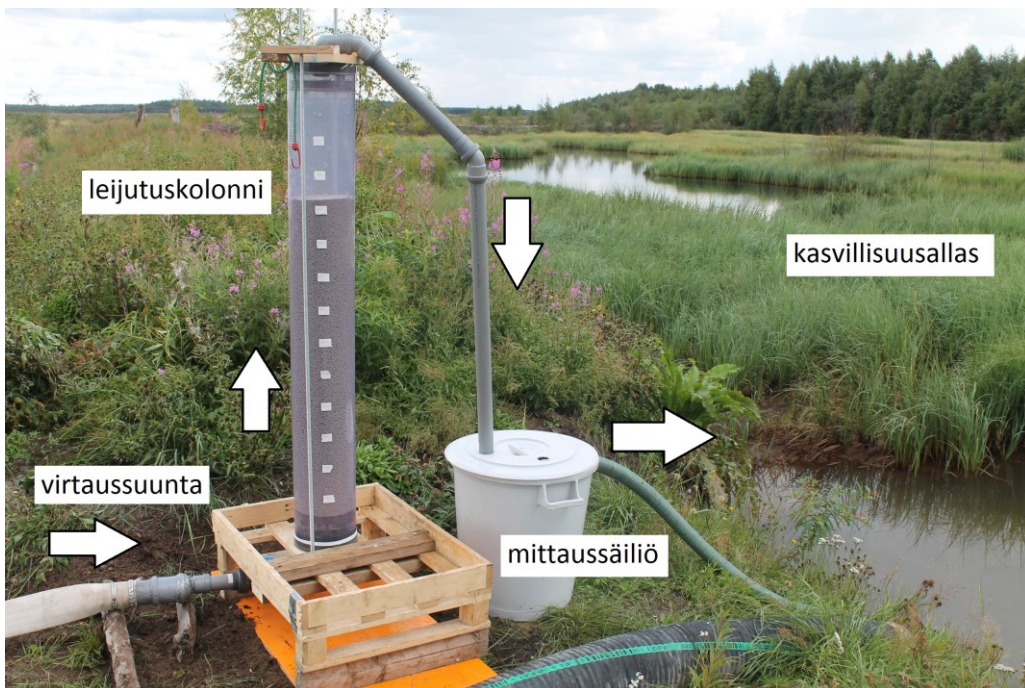
pvm	Al [$\mu\text{g/l}$]	Fe [$\mu\text{g/l}$]	S [$\mu\text{g/l}$]	Asid. [mmol/l]	SO ₄ [mg/l]	pH
6.5.2013	650	2700	9300	0,94	140	3,7
12.6.2013	8900	12000	96000			
17.6.2013	27000	45000	180000			
9.7.2013	6800	18000	85000			
24.7.2013	2400	2700	54000	0,31	150	5,9
9.8.2013	3100	2700	95000	0,69	290	4,3
14.8.2013	4500	3300	110000	0,90	380	4,1
15.8.2013				1,18	390	3,8
22.8.2013	75000	67000	430000	13,5	1600	2,9
5.9.2013	7900	4900	120000	1,78	370	3,7
11.9.2013	6100	2200	100000	0,99	360	4,1
11.9.2013	6300	2200	99000	1,06	360	3,8
25.9.2013	15000	6900	140000	2,35	450	3,4
keskiarvo	13637	14133	126525	2,37	449	3,97

3.3.2 Testausasetelma

Kolonne asennettiin Hangasnevan turvetuotantoalueelle pumppausaltaan ja kasvillisuusaltaan väliselle maakaistaleelle (kuva 6). Käsiteltävä vesi pumpattiin pumppausaltaasta leijutuskolonnein paloletkua pitkin uppopumpulla, jonka tuottoa säädettiin taajuusmuuttajalla. Pumppausnopeus oli sellainen, jolla kaikki materiaali saatiin liikkeeseen ja tasaiseen leijuntatilaan. Pumppausmäärät vaihtelivat testien aikana välillä 2,1 – 3,3 l/s. Vesi ohjattiin kolonnein pohjan kautta. Kolonnin alaosassa oli rei'itetty muovinen eristyslevy (kuva 7), joka esti neutralointimateriaalin pääsyn sisäänsyöttöputkeen. Eristyslevy koostui kahdesta rei'itetystä muovilevystä joiden välissä oli muoviverkko. Kaikissa eristyslevyissä oli halkaisijaltaan sekä 14 mm että 8 mm reikiä, ja eristyslevyjen välissä olevan muoviverkon reikäkoko oli 3 mm. Samanlainen eristyslevy oli kolonnin yläosassa estämässä leijuvan neutralointimateriaalin poistumista kolonnista. Eristyslevyt pyrittiin rakentamaan mahdollisimman vähän veden virtausta vastustavaksi ja siksi reikiä porattiin

mahdollisimman tiheään. Vesi kulki neutralointimateriaalin läpi ja se poistui kolonnin yläosasta putkea pitkin ensin mittaussäiliöön ja siitä kasvillisuusaltaaseen (kuva 6).

Mittaussäiliössä käsitellyn veden pH-arvo mitattiin ja sieltä otettiin myös vesinäytteet. Leijutuskolonne oli 150 cm korkea, sisähalkaisija 19 cm ja seinämän paksuus 4 mm. Kolonnin päissä oleva eristystila oli yläosassa 6,3 cm korkea ja alaosassa 9,6 cm korkea, joten tehokas leijutustila kolonnissa oli 134,1 cm. Tästä materiaalilla täytettynä oli 105 cm. Granuloitua kalsiumhydroksidia lisättiin leijutuskolonnein neutralointimateriaaliksi 21 kg.



Kuva 6. Leijutuskolonne maakaistaleella kasvillisuusaltan vieressä.



Kuva 7. Eristyslevy, jota käytettiin estämään neutralointimateriaalin siirtyminen pois leijutuskolonnista.

4 TUTKIMUSMENETELMÄT

4.1 Materiaaliominaisuuksien määrittäminen

Lajitepitoisuus

Testattavien materiaalien lajitepitoisuudet määritettiin Jääskeläinen et al. (1982) ohjeiden mukaan. Materiaalia kuivattiin 105 °C:ssa 24 tuntia, jonka jälkeen sitä punnittiin noin 1 kg verran ja siirrettiin seulatorniin, missä oli erikokoisia seuloja päällekkäin. Seulakoot olivat ylhäältä alas lueteltuna 8 mm, 4 mm, 2 mm, 1 mm, 0,5 mm, 0,25 mm, 0,125 mm ja 0,063 mm. Alimpana oli pohja-astia. Seulatornia tärytettiin 10 min, minkä lopuksi jokaiseen seulaan jääneen materiaalin massa punnittiin ja määriteltiin materiaalin lajitepitoisuus. Tässä työssä määritettiin kalsiittimurskeen ja kalsiumhydroksidi granuloiden lajitepitoisuus.

Tiheys

Kalsiittimurskeen ja kalsiumhydroksidi granuloiden tiheys määriteltiin vesisyrjäytyksellä, joka perustuu Arkhimedeeseen lakiin. Vettä täynnä olevaan astiaan lisättiin kuivattu (105 °C, 24 tuntia) ja punnittu materiaali. Astiasta yli tulleen veden tilavuus mitattiin ja kun materiaalin massa tiedettiin, voitiin laskea materiaalin tiheys yhtälöllä (1)

$$\rho_m = m_m / V_v, \quad (1)$$

missä ρ_m = materiaalin tiheys,
 m_m = materiaalin massa ja
 V_v = ylivuotaneen veden tilavuus.

Irtotiheys on laskettu leijutuskolonniin laitettujen massan ja niiden siellä vevän tilavuuden suhteesta, yhtälöllä (2)

$$\rho = m_m / V, \quad (2)$$

missä ρ = materiaalin tiheys,
 m_m = materiaalin massa ja
 V = materiaalin ja sen ilmatilan tilavuus leijutuskolonnissa.

Pinnoittuminen

Materiaalien pinnoittumista alivirtaamaputkella varustetuissa suodinpadoissa ja leijutuskolonissa tutkittiin pyyhkäisyelektronimikroskoopilla (SEM). Se muodostaa kuvan tutkittavan materiaalin pinnasta irtoavista tai heijastuvista elektroneista. Näin saatu pintakuva näyttää pinnanmuodot niin yksityiskohtaisesti, että siinä olevat alkuaineet pystytään tunnistamaan. Pinnoittumista tutkimalla voidaan arvioida materiaalin pinnalle tapahtuneita muutoksia testikokeiden aikana.

Määritys tehtiin Oulun yliopiston mikro- ja nanoteknologian keskuksessa. Alkuaineanalyysien standardisoinnissa on käytetty MAC:n (Micro-Analysis Consultants Ltd) standardinäytteitä (Swap 2013). Materiaaleja säilytettiin kylmähuoneessa noin +4 °C. Ennen SEM-analyysiä näytteitä kuivatettiin 100 asteessa 24 tuntia. Tämän jälkeen ne pidettiin kuivina 60 asteessa mittauspäivään (2.9.2013) asti.

Näytteet hiiletettiin eli hiiltä (C) ei analyyseissä näy. Näytteet otettiin joko yksittäisestä rakeesta tai rakeen ollessa liian iso, analysointi tehtiin pinnasta desinfioidun pinsetin avulla raaputetusta jauheesta. Näytteitä otettiin Laukkuvuoman suodinpadoista 22.5.2013 keskeltä pintakerroksesta ja vähän syvempää (mihin pikkulapiolla pääsi helposti käsiksi), sekä kalkkikivisuodinpadoista reuna-alueelta, joka oli edelleen kalkkikiven värinen. Leijutuskolonista näytteet otettiin kolmen testipäivän jälkeen jäljelle jääneestä materiaalista 22.8.2013. Näiden vertailutietoina käytettiin käyttämättömien rakeiden pintojen määritettyä alkuainekoostumista.

4.2 Tutkimuksen toteutus

4.2.1 Suodinpatojen toimivuuden seuranta

Laukkuvuoman turvetuotantoalueella sijaitsevien kahden suodinpadoon toimintaa tarkkailtiin mittaamalla kenttämittarilla (YSI Professional Plus) suodinpadoille tulevan ja niiltä lähtevän veden pH:ta ja sähkönjohtavuutta. Lisäksi otettiin vesinäytteitä, joista määritettiin veden pH ja sähkönjohtavuus ennen patoja ja patojen jälkeen noin kahden viikon välein. Ojien pinnankorkeutta ja suodinpadoista poistuvan veden pH:ta seurattiin myös jatkuvatoimisilla loggereilla (TruTrack WT-HR Water Logger ja Tru Track pH-HR Data Logger). Vedenpinnankorkeudesta ei voi kuitenkaan suoraan laskea

ratkaisujen läpi virrannutta vesimäärää, joten tässä ei voida laskea esimerkiksi sitä, kuinka monta kuutiometriä vettä yhdellä materiaalitonilla käsiteltiin.

Seuranta aloitettiin 5.7.2012 ja lopetettiin 11.10.2012. Seuranta jatkettiin uudelleen seuraavana kesänä aloittaen 22.5.2013 ja lopettaen 26.9.2013. Kalkkikivisuodin ja mahdollisesti sen läpäisevä alivirtaamaputki olivat kuitenkin tukkeutuneet kesällä 2013, ja jotta padotuksen seurauksena kohonneet pohjavedenpinnat eivät häiritsisi turvetuotantoa, kalkkikivisuodinpato purettiin 26.7.2013.

Veden viipymä suodinpadoissa oli tarkoitus mitata kesällä 2013 merkkiainekokeen avulla. Mittaus voidaan suorittaa tilanteessa, jossa vettä on niin paljon, että sitä virtaa selvästi myös suodinpadon läpi, eikä pelkästään alivirtaama putkea pitkin. Toisaalta, jotta mittaus voidaan luotettavasti suorittaa, vesi ei saa virrata suodinpadon yli. Kalkkikivisuodinpadon tapauksessa vesi virtasi kummallakin kesän 2013 kenttäkäynneillä suodinpadon yli, joten mittauksia ei voitu suorittaa. Teräskuonasuodinpadon viipymää kuitenkin voitiin mitata 22.5.2013 kenttäkäynnillä. Tällöin 1 kg suolaa (NaCl) liuotettiin kolmeen vesiämpäriin (ämpärin tilavuus n. 9 l). Nämä syötettiin padon yläpuolelle kohtaan, josta vesi ei suoraan pääsisi alivirtaamaputkeen. Tämän jälkeen sähkönjohtavuuspulssin tuloa seurattiin sähkönjohtavuuden kenttämittarilla suodinpadon alapäästä alivirtaamaputken vierestä. Suodinpadon läpi virrannut pulssi voidaan erikseen mitata, sillä putki jatkuu selvästi pidemmälle kuin pato. Sähkönjohtavuuspulssin esiintymisen ajankohdasta voidaan arvioida karkeasti veden viipymää, mutta mitään tarkkoja laskelmia ei voida tehdä, koska mm. vesimäärät eivät ole tiedossa.

4.2.2 Leijutuskolonnin toimivuuden seuranta

Hangasnevan turvetuotantoalueella sijaitsevan leijutuskolonnin toimintaa tarkkailtiin kolmena testipäivänä (14.8.2013, 15.8.2013 ja 22.8.2013). Suoritettujen testiajojen aikana vesinäytteitä otettiin pumppausaltaasta sekä käsitelystä vedestä. Vesinäytteistä määritettiin veden pH, alkaliniteetti, asiditeetti, kalsium-, natrium-, rauta-, alumiini-, barium-, kalium-, magnesium-, mangaani-, fosfori-, rikki-, sulfaatti-, strontium-, titaani- ja sinkkipitoisuudet. Lisäksi käsiteltävän veden pH-arvoa seurattiin jatkuvatoimisella loggerilla (TruTrack pH-HR Data Logger). Neutralointimateriaalista otettiin näyte

15.8.2013 SEM-analyysia varten. Pumppu säädettiin sopivalle pumppausnopeudelle, jolla virtaama sai kaiken kolonnissa olevan materiaalin liikkeeseen. Tämä virtaama määritettiin laskemalla vettä 92 l säiliöön ja mittaamalla säiliön täyttymiseen kuluva aika. Leijutuskolonnin testaukset lopetettiin, kun siinä ollut neutralointimateriaali ei saanut enää nostettua veden pH-arvoa haluttuun arvoon 5,5. Neutralointitehon heikkenemiseen vaikuttivat sekä materiaalin kuluminen neutralointiin että se, että hankautumisen seurauksena materiaali pienentyi ja pääsi huuhtoutumaan pois ratkaisusta.

Neutralointirakenteiden mitoituksessa voi suunnittelun apuna käyttää EBCT- arvon määrittämistä. EBCT- arvo kuvaa materiaalin ja happaman veden kontaktiaikaa toisiinsa. Reaktioaika kasvaa materiaalin ja happaman välillä, kun EBCT- arvoa kasvatetaan. EBCT -arvo voidaan määrittää seuraavalla yhtälöllä (Water treatment guide 2007):

$$EBCT = V_R / Q_F , \quad (3)$$

missä EBCT = tyhjän materiaalipatjan keskimääräinen viipymäaika [min],
 Q_F = haluttu mitoitusvirtaama [m^3/min] ja
 V_R = tarvittavan materiaalin tilavuus [m^3].

Neutralointiin tarvittavan materiaalmäärän voi määrittää käsiteltävän veden asiditeetin perusteella yhtälöllä

$$m = M * a , \quad (4)$$

missä m = Asiditeetin perusteella laskettu neutralointimateriaalitarve [g/l],
 M = Neutralointimateriaalin moolimassa [g/mol] ja
 a = Asiditeetti [mol/l].

Jos neutralointimateriaalina käytetään kalkkikiveä ($M(CaCO_3) = 100,0869$ g/mol) ja käsiteltävän veden asiditeetti on 1 mmol/l, niin kalkkikiveä kuluu 0,1 g yhden litran neutraloimiseen. Jos käytetään kalsiumhydroksidia ($M(Ca(OH)_2) = 74,096$ g/mol) ja käsiteltävän veden asiditeetti on 1 mmol/l, niin kalsiumhydroksidia kuluu 0,075 g yhden litran neutraloimiseen. Tässä vaiheessa, kun metallit ovat hapettuneet ja saostuneet,

käsitellyn veden kokonaishappamuus on nolla ja pH noin 6,3. (Kirby & Cravotta 2005 a ja b).

5 TULOKSET JA TULOSTEN TARKASTELU

5.1 Materiaalien ominaisuudet

Lajitepitoisuus

Materiaalien raekoot vaikuttavat niiden reaktiopinta-alaan. Suodinpadossa käytetyn kalsiittimurskeen (0-10 mm) (taulukko 3) jakaumassa suurin osa (53,4 %) partikkeleista on halkaisijaltaan yli 2 mm. Leijutuskolonissa käytetyn granuloidun kalsiumhydroksidin (taulukko 4) jakauma painottuu kokonaan partikkeleihin, joiden halkaisijat ovat yli 1 mm, mutta alle 8 mm.

Taulukko 3. Kalsiittimurskeen (0-10 mm) kokojakauma.

Seula [mm]	Massa [g]	%
8	110.2	12.9
4	222.5	26.0
2	124.2	14.5
1	84.6	9.9
0.5	58.8	6.9
0.25	44.1	5.2
0.125	35.7	4.2
0.063	26.8	3.1
pohja	148.6	17.4
yhteensä	855.5	100

Taulukko 4. Granuloidun kalsiumhydroksidin kokojakauma.

Seula [mm]	Massa [g]	%
8	0	0
4	335.5	33.5
2	641.4	64.1
1	24.2	2.4
0.5	0.3	0.0
0.25	0	0
0.125	0	0
0.063	0	0
pohja	0	0
yhteensä	1001.4	100

Tiheys

Tiheysmäärittelyssä kalsiittimurskeen pienin (2 – 4 mm) raekoko poikkesi suuremmista (taulukko 5). Tämä voi johtua mittausvirheestä. Kyseinen mittaus olikin tehty pienemmälle materiaalimäärälle kuin muilla raekoilla, jolloin pienen mittausvirheen vaikutukset näkyvät myös selvemmin. Aito kalsiittimurskeen tiheyden keskiarvoksi mitattiin noin 2400 kg/m³ ja, jos jätetään ensimmäinen arvo huomioimatta, se olisi noin 2500. Granuloidun kalsiumhydroksidin keskimääräinen tiheys oli noin 1900 kg/m³ (taulukko 6) ja leijutuskolonnissa määritetty materiaalin irtotiheys oli 709 kg/m³.

Taulukko 5. Kalsiittimurskeen tiheys.

Raekoko	Seulottu raekoko [mm]	Punnittu massa [kg]	Syrjäytetty vesitilavuus [l]	Tiheys [kg/m ³]
2 - 4 mm	2	0,100	0,047	2130
4 - 6 mm	4	0,200	0,076	2632
6 - 8 mm	6	0,200	0,079	2532
8 - 9,52 mm	8	0,200	0,080	2500
9,52 - 12 mm	10	0,200	0,080	2500
			keskiarvo	2439

Taulukko 6. Granuloidun kalsiumhydroksidin tiheys.

Raekoko	Mittauskerta	Punnittu massa [kg]	Syrjäytetty vesitilavuus [l]	Tiheys [kg/m ³]
2-5 mm	1	0,200	0,098	2039
2-5 mm	2	0,233	0,129	1809
2-5 mm	3	0,212	0,110	1921
			keskiarvo	1923

Pinnoittuminen

Alivirtaamaputkella varustetun kalkkikivisuodinpadon kalkkikivessä vain ihan pintakerroksessa oli havaittavissa rautapitoisuuden nousua yhden kesän jälkeen verrattuna alkutilanteeseen (kuva 8, taulukko 7). Muutoin merkittäviä eroja alkutilanteeseen ei ollut. Alivirtaamaputkella varustetussa teräskuonasuodin-padoissa oli selkeää pinnoittumista esim. raudan ja alumiinin osalta (kuva 9, taulukko 8).

Pinnoittumista oli havaittavissa kaikissa otetuissa näytteissä, eikä pelkästään ihan ylimmässä kerroksessa.

Leijutuskolonnin granuloidussa kalsiumhydroksidissa oli kaikissa näytteissä havaittavissa pinnoittumista esim. alumiinin, raudan ja rikin osalta. Näitä alkuaineita ei esiintynyt käyttämättömän granuloidun kalsiumhydroksidin pinnalla ollenkaan (taulukko 9).



Kuva 8. Kalkkikivisuodinpadon pinnoittuminen (lokakuu 2012).



Kuva 9. Teräskuonasuodinpadon pinnoittuminen (lokakuu 2012).

Taulukko 7. Kalkkikiven SEM-analyysitulokset.

Alkuaine [massaosuus]	Käyttämätön kalkkikivi				Suodinpadon kalkkikivi			
	näyte 1	näyte 2	näyte 3	ka	syvä	pinta	reuna	ka
Happi [O]	53,27	48,1	55,24	52,20	52	52,2	52,21	52,14
Magnesium [Mg]	0,34	0,49	0,58	0,47	0,60	0,36	1,31	0,76
Alumiini [Al]	0,39	0,73	1,10	0,74	1,14	0,65	1,22	1,00
Pii [Si]	0,78	1,39	2,37	1,51	2,09	1,35	2,5	1,98
Kalsium [Ca]	43,03	47,22	38,33	42,86	43,1	40,52	41,2	41,61
Kupari [Cu]	1,40	1,25	1,20	1,28	0	1,01	0	1,01
Sinkki [Zn]	0,80	0	0	0,80	0	0	0	0
Kalium [K]	0	0,31	0,64	0,48	0,41	0,18	0,71	0,43
Rauta [Fe]	0	0,50	0,54	0,52	0,67	3,74	0,85	1,75
Rikki [S]	0	0	0	0	0	0	0	0
Fosfori [P]	0	0	0	0	0	0	0	0

Taulukko 8. Teräskuonan SEM-analyysitulokset.

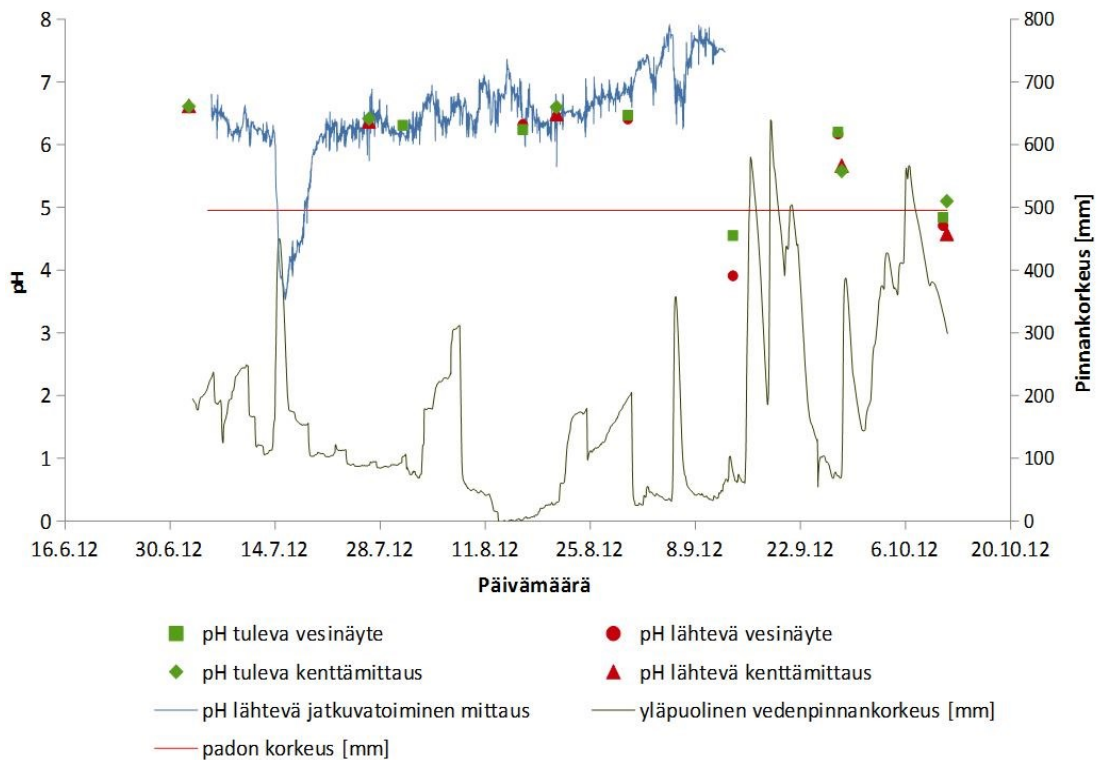
Alkuaine [massaosuus]	Käyttämätön teräskuona				Suodinpadon teräskuona					
	näyte 1	näyte 2	näyte 3	ka	pinta 1	pinta 2	pinta 3	reuna	syvä	ka
Happi [O]	57,2	23,32	32,36	37,63	25,10	0	36,3	50,38	45,72	39,38
Magnesium [Mg]	0,38	0,34	0	0,36	0	0,53	0,43	0	0	0,48
Alumiini [Al]	0	0,71	1,30	1,01	3,12	2,11	3,41	3,29	3,88	3,16
Pii [Si]	1,14	5,84	7,41	4,80	11,62	8,58	8,19	6,88	10,23	9,10
Kalsium [Ca]	38,72	40,83	35,82	38,46	3,6	13,19	9,49	13,02	10,39	9,94
Kupari [Cu]	0	0	0	0	1,11	0	0	0	0	1,11
Kalium [K]	0	0	0	0	0	0	0,29	0	0,38	0,34
Rauta [Fe]	2,56	23,22	17,24	14,34	52,51	36,45	38,63	23,24	25,98	35,36
Rikki [S]	0	0	0,27	0,27	0,27	0	0,33	1,19	0,48	0,57
Fosfori [P]	0	0,39	0,4	0,40	0	0,42	0	0,57	0,37	0,45
Titaani [Ti]	0	0,48	0,67	0,58	0	0,65	0	0	0,39	0,52
Vanadiini [V]	0	2,25	2,93	2,59	0,99	2,31	1,64	1,44	1,66	1,61
Mangaani [Mn]	0	2,63	1,59	2,11	1,13	2,27	1,30	0	0,54	1,31
Natrium [Na]	0	0	0	0	0,55	0	0	0	0	0,55
Kromi [Cr]	0	0	0	0	0	0,5	0	0	0	0,50

Taulukko 9. Granuloidun kalsiumhydroksidin SEM-analyysitulokset.

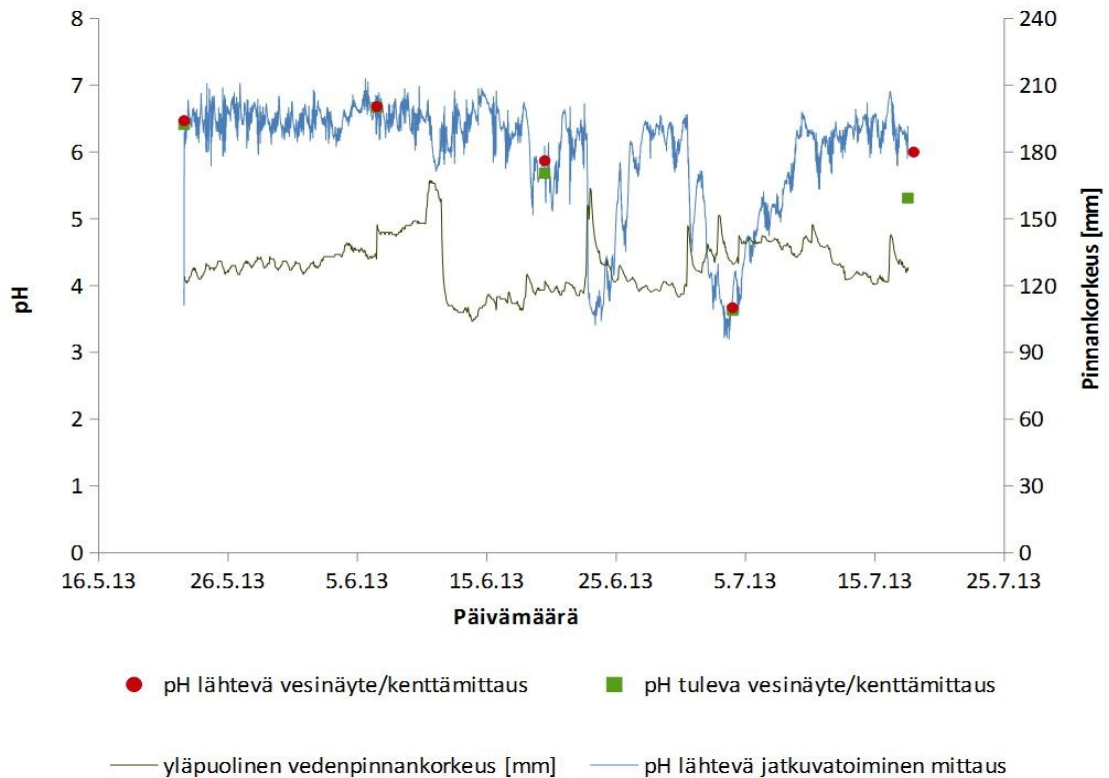
Alkuaine [massaosuus]	Käyttämätön granula				Leijutuskolonnin granula				
	näyte 1	näyte 2	näyte 3	ka	näyte 1	näyte 2	näyte 3	näyte 4	ka
Happi [O]	35,91	42,49	35,48	37,96	54,78	49,26	51,72	49,97	51,43
Magnesium [Mg]	0,45	0,49	0,45	0,46	6,00	4,1	9,95	5,29	6,34
Kalsium [Ca]	61,42	53,53	63,83	59,59	29,33	30,71	25,38	28,03	28,36
Kupari [Cu]	1,06	1,48	0	1,27	0	1,03	0	1,06	1,05
Sinkki [Zn]	1,15	1,35	0	1,25	0	0	0	0	0
Pii [Si]	0	0,66	0,24	0,45	1,17	1,11	2,05	1,53	1,47
Alumiini [Al]	0	0	0	0	2,27	3,03	3,38	4,31	3,25
Rikki [S]	0	0	0	0	4,78	8,11	5,66	8,5	6,76
Rauta [Fe]	0	0	0	0	1,24	2,66	1,2	0,83	1,48
Natrium [Na]	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Kalium [K]	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Mangaani [Mn]	0	0	0	0	0,44	0	0,66	0,47	0,52
Kloori [Cl]	0	0	0	0	0	0	0	0	0

5.2 Suodinpadot

Alivirtaamaputkella varustettu kalkkikivisuodinpato ei nostanut merkittävästi tulevan veden pH:ta kesällä 2012 (kuva 10) eikä kesällä 2013 (kuva 11). Koska SEM-pinnoittumisanalyysitulosten perusteella ainoastaan ihan pintakerroksessa näkyi esim. punaista rautasaostumaa, niin tämä voi kertoa siitä, että vesi on virrannut vain ihan pintakerroksissa eikä padon sisällä tai että padon sisällä on ollut hapettomammat olosuhteet, joissa rauta ei ole saostunut. Veden virtaus vain padon pinnalla voi johtua siitä, että suodinpatoon laitettiin myös hienoaines, mikä on voinut rajoittaa veden virtausta padon sisällä. Näin ollen huono neutralointitulokset selittynee mahdollisesti sillä, että vesi ei ole ollut kontaktissa materiaalin kanssa. Veden viipymää kalkkikivisuodinpadon läpi ei kesällä 2013 onnistuttu mittaamaan, sillä vesi virtasi suodinpadon yli, jolloin luotettavaa mittausta ei voida tehdä.

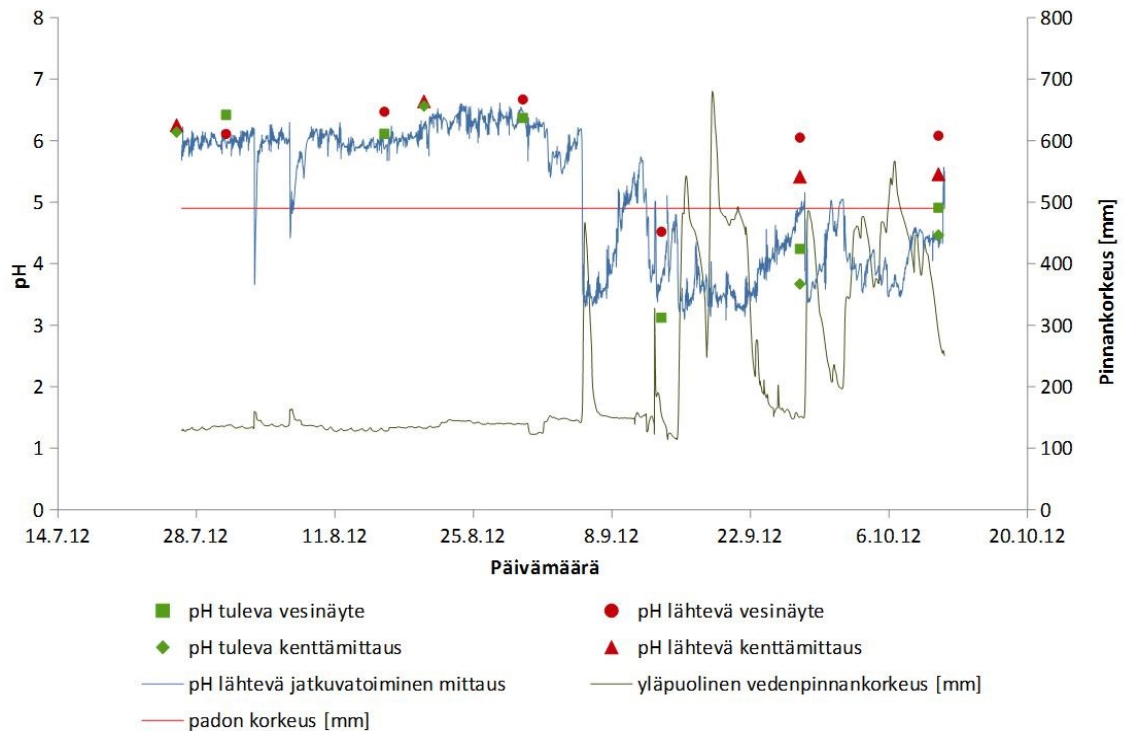


Kuva 10. Alivirtaamaputkella varustetun kalkkikivisuodinpadon seuranta kesällä 2012. 11.9.2012 alkaen jatkuvatoimisen pH mittauksen tiedot eivät olleet luotettavia (kaukana vesinäytteiden tiedoista), joten niitä ei esitetä.

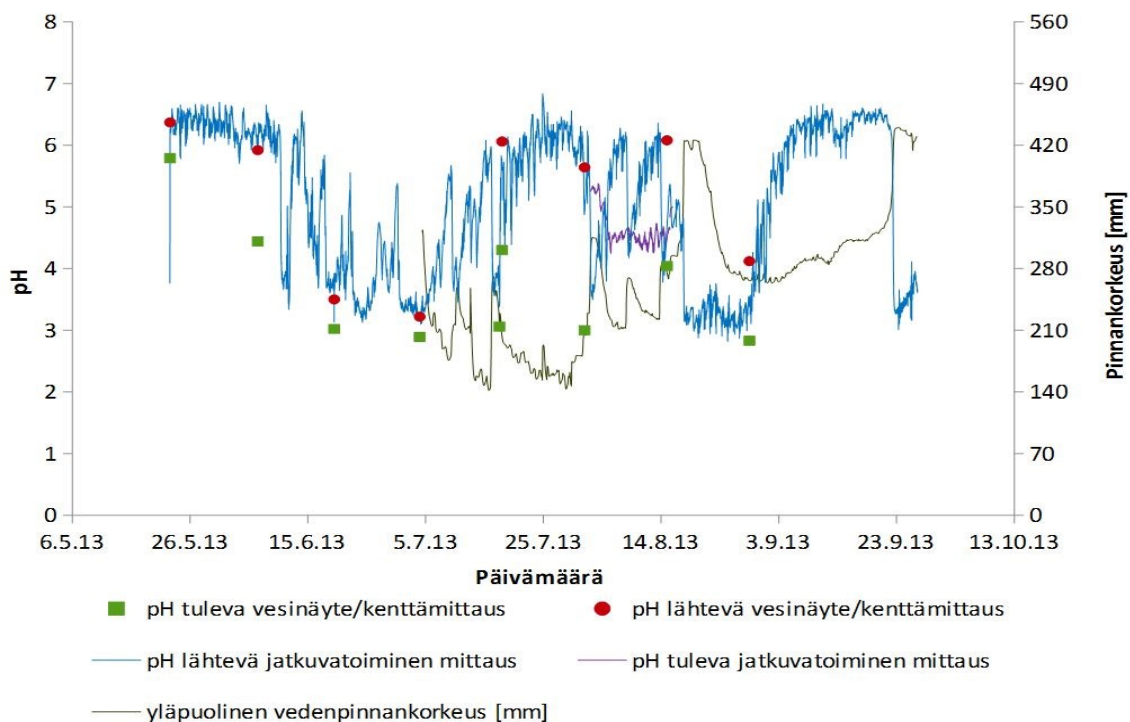


Kuva 11. Kalkkikivisuodinpadon seuranta kesällä 2013. Pinnankorkeutta ei ole tässä asetettu mihinkään tiettyyn korkeustasoon, joten vain vaihteluväliä kannattaa tarkastella.

Teräskuonasuodinpadon nosti vesinäytteenottojen/kenttämittausten perusteella lähtevän veden pH arvoa kesällä 2012 keskimäärin 0,7 pH yksikköä (kuva 12), jolloin tulevan veden pH:n keskiarvo vesinäytteenottojen/kenttämittausten perusteella oli 5,6. Kesällä 2013 vastaavasti tulevan veden pH oli 3,7 ja pH:n nousu keskimäärin 1,3 pH-yksikköä padon aikana otetuista vesinäytteistä/ kenttämittauksista laskettuna (kuva 13). Jatkuvatoimista suodinpadon yläpuolista dataa ei ollut olemassa koko ajalta, joten koko kesän keskimääräistä pH nousua jatkuvatoimisen datan perusteella ei voida laskea. Vaikka veden pH nousi myös virtaamien kasvaessa (pinnankorkeus nousi) ja tulevan veden ollessa happamampaa, suodinpato ei kuitenkaan pystynyt pitämään lähtevän veden pH:n laatua tasaisen korkeana.



Kuva 12. Teräskuonasuodinpadon seuranta kesällä 2012.



Kuva 13. Teräskuonasuodinpadon seuranta kesällä 2013. Pinnankorkeutta ei ole tässä asetettu mihinkään tiettyyn korkeustasoon, joten vain vaihteluväliä kannattaa tarkastella.

SEM –pinnoittumisanalyysin tuloksen perusteella teräskuonarakeet olivat pinnoittuneet myös vähän syvemmältä padosta, eikä vain pintakerroksesta. Tämä kertonee siitä, että raekoko on sellainen, että vesi virtaa myös padon sisällä ja neutraloitumista voi tapahtua. Pinnoittuminen ei kuitenkaan vielä kahdessa kesässä ollut edennyt niin pitkälle, että neutralointikyky olisi lakannut. Viipymän määrittämiseen tarkoitetussa merkkiainekokeessa suodinpadon alapuolella havaittiin ensimmäisen kerran kohonneita arvoja 11 minuutin kuluttua suolan syötön aloituksesta ja huippu saavutettiin 20 minuutin kuluttua, jonka jälkeen arvot lähtivät hiljalleen laskemaan. Vedellä meni karkeasti arvioiden keskimäärin noin 20 min virrata teräskuonasuodinpadon läpi, mutta tätä nopeampaa ja hitaampaa virtausta myös oli. Tulosten perusteella voidaan päätellä tämän olevan riittävän pitkä aika neutraloinnin tapahtumiselle.

Suodinpadon kaltaista happaman valumaveden neutralointiratkaisua on testattu myös Kaupunki ja vesi – Sanginjoen virkistyskäyttöarvon parantaminen ja ekologinen kunnostus -hankkeessa (SaKu-hanke). SaKu-hankkeen alivirtaamaputkilla varustetuissa kolmessa testatussa kalkkisuodinpadossa (CaCO_3) havaittiin samansuuntaisia tuloksia

kuin tässä työssä testatuissa kalkkikivi- ja teräskuonasuodinpadoissa. Suodinpatojen läpi virranneen veden pH nousi keskimäärin 0,8 pH-yksikköä, alkaliniteetti keskimäärin 0,29 mmol/l ja asiditeetti laski 0,16 mmol/l. Tulevan veden pH oli keskiarvoltaan 5,1, alkaliniteetti 0,08 mmol/l ja asiditeetti 0,62 mmol/l. Kalkkisuodinpatojen pinnalle oli pidähtynyt punertavaa ja ruskeaa ainesta, mikä todennäköisesti oli ylivuodon seurauksena kertynyttä rautaa ja humusta. Ongelmia patojen rakenteisiin aiheutti pieleen arvioitu mitoitusvirtaama ja lietteinen maa-aines padon alla, jolloin pato vajosi. Mitoitusvirtaaman arvio oli liian pieni ja siitä johtuen vesi virtasi ylisuoksynä kalkkisuodinpadolla. (Tertsunen et al. 2012.)

5.3 Leijutuskolonni

Leijutuskolonnia testattiin kolmena eri päivänä elokuussa 2013. Käsiteltävä vesimäärä oli yhteensä 86 m³ (taulukko 10). EBCT- arvon avulla (yhtälö 3) laskettuna kontaktiaika veden ja materiaalin välillä oli keskimäärin 9,5 s (taulukko 11). Tulevan veden keskimääräisen asiditeetin perusteella laskettuna (yhtälö 4) neutralointimateriaalin tarve olisi ollut keskimäärin 0,38 kg/m³ (taulukko 12) eli 1 kg:lla granuloitua kalsiumhydroksidia olisi voitu neutraloida keskimäärin 2,6 m³ vettä, niin että veden pH on 6,3.

Taulukko 10. Leijutuskolonnissa testausten aikana käsitelty vesimäärä.

ajo	pvm	Ajoaika [t:min]	Virtaama [l/s]	Käsitelty vesimäärä [l]
1	14.8.2013	3:30	2,06	25976
2	15.8.2013	3:10	3,25	37027
3	22.8.2013	3:08	2,06	23255
			yht	86258

Taulukko 11. EBTC:n avulla laskettu kontaktiaika.

ajo	pvm	Materiaalipatjan tilavuus [m ³]	Virtaama [m ³ /min]	Viipymäaika [s]
1	14.8.2013	0,0298	0,12	14,5
2	15.8.2013	0,0241	0,2	7,4
3	22.8.2013	0,0136	0,12	6,6
		ka	0,15	9,5

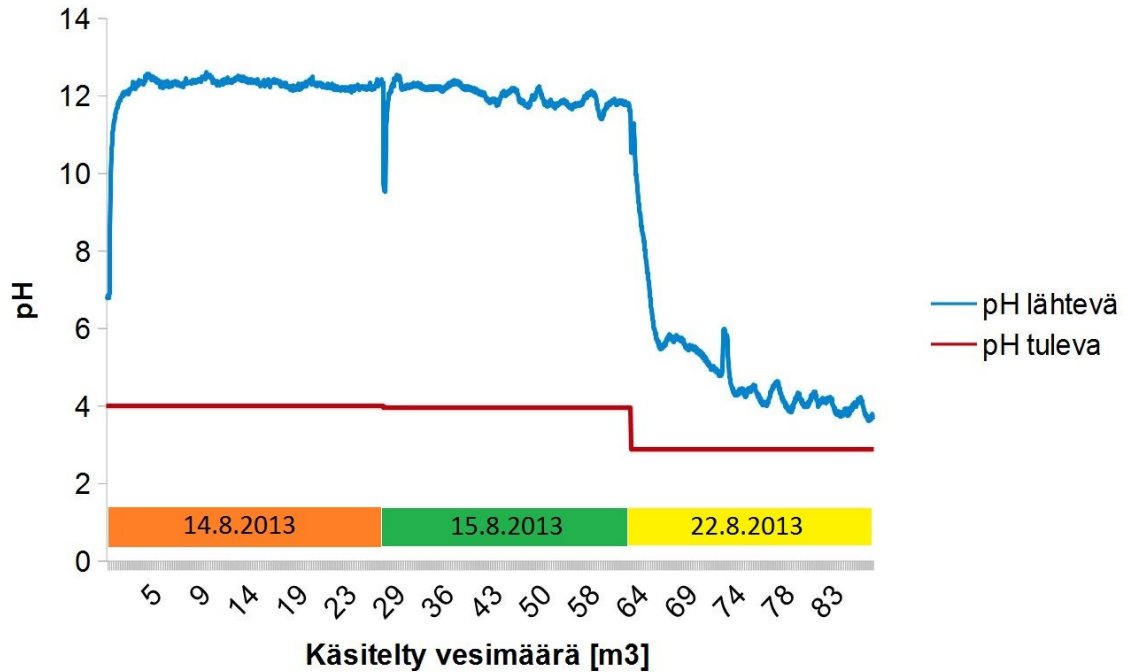
Taulukko 12. Asiditeetin avulla laskettu neutralointimateriaalin tarve.

ajo	pvm	Tulevan veden asiditeetti [mmol/l]	Neutralointimateriaalin tarve [kg/m ³]
1	14.8.2013	0,90	0,07
2	15.8.2013	1,18	0,09
3	22.8.2013	13,50	1,00
	ka	5,19	0,38

Laskettu teoreettinen kulutus oli ensimmäisenä kahtena testauspäivänä pienempää kuin havaittu todellinen kulutus (taulukko 13), mikä johtunee sekä materiaalin kulumisesta, sekä siitä, että pH on noussut selvästi yli 6,3 (kuva 14), johon materiaalin laskennallisesti lasketaan pH:n nostavan. Viimeisenä testauspäivänä pH on noussut vain alkuvaiheessa 6,3 tai sen yli, joten teoreettinen kulutus on todellista kulutusta suurempi. Tulevan veden asiditeetti oli myös huomattavasti suurempi viimeisenä testauspäivänä, mikä nostaa neutralointimateriaalin tarvetta. Todelliseen kulutukseen pohjalta laskettuna leijutuskolonniratkaisussa voitiin neutraloida yhdellä kilogrammalla granuloitua kalsiumhydroksidia 4,9 m³ vettä, mutta veden pH ei noussut lopuksi enää yli 6,3. Koska loppuvaiheessa veden asiditeetti oli hyvin korkea verrattuna aiempiin päiviin, ja veden pH ei noussut enää yli 6,3, niin se selittää sitä, miksi todellinen materiaalikulutus vaikuttaa olevan vähäisempää kuin keskimääräisen asiditeetin perusteella laskettu.

Taulukko 13. Teoreettisen ja todellisen kulutuksen vertailu.

ajo	pvm	Käsitelty vesimäärä [m ³]	Teoreettinen kulutus [kg]	Todellinen kulutus [kg]
1	14.8.2013	26,0	1,8	4,0
2	15.8.2013	37,0	3,2	7,4
3	22.8.2013	23,3	23,2	6,2
	yht	86,3	28,2	17,7



Kuva 14. Leijutuskolonnin ajojen pH-arvot verrattuna käsiteltyyn vesimäärään nähden.

Leijutuskoloninratkaisulla pystyttiin nostamaan pH:n lisäksi veden asiditeettiä ja vähentämään sulfaattia (taulukko 14), kun mittaukset suoritettiin kahden viimeisen testipäivän päätteeksi ottamalla näyte leijutuskolonista virtaavasta käsitellystä vedestä. Sulfaatti- ja asiditeettipitoisuuden pieneneminen kuvaa leijutuskolonin kohtuullista neutralointikykyä. Metallipitoisuuksiin ei juuri pystytty vaikuttamaan, mikä selittynee sillä, että vesinäyte otettiin heti leijutuskolonin jälkeen, jolloin metallit eivät vielä olleet ehtineet saostumaan, laskeutumaan ja poistumaan sitä kautta käsiteltävästä vedestä. Kalsiumpitoisuuden kasvu johtuu granuloidun kalsiumhydroksidin kalsiumista.

Taulukko 14. Leijutuskolonnin ajojen vesinäytetulokset. Muutosprosentti on laskettu laskemalla ensin tulevien ja lähtevien pitoisuuksien keskiarvo ja laskemalla siitä reduktio).

pvm	15.8.2013			22.8.2013			keskiarvo
	tuleva	lähtevä	erotus	tuleva	lähtevä	erotus	muutosprosentti
kalsium [mg/l]	48,1	287,0	239	98,1	334,0	235,9	-325
natrium [mg/l]	43,5	43,0	-0,5	39,2	40,5	1,3	-1
pH	3,80	11,60	7,80	2,90	5,00	2,10	-148
rauta [µg/l]	4100	6500	2400	67000	86000	19000	-30
alumiini [µg/l]	7000	9500	2500	75000	92000	17000	-24
barium [µg/l]	29	39	10	27	30	3	-23
kalium [mg/l]	5,8	5,8	0	4,8	5	0,2	-2
magnesium [mg/l]	29,2	47,3	18,1	81,9	87,5	5,6	-21
mangaani [µg/l]	2700	4000	1300	9300	9700	400	-14
fosfori [µg/l]	50	57	7	120	210	90	-57
rikki [µg/l]	120000	120000	0	430000	450000	20000	-4
sulfaatti [mg/l]	390	320	-70	1600	1100	-500	29
sinkki [µg/l]	160	200	40	1000	1100	100	-12
asiditeetti [mmol/l]	1,18	0	-1,18	13,5	3,72	-9,78	75

SEM-analyysitulosten perusteella leijutuskolonnissa käytetyn granuloidun kalsiumhydroksidin kalsium-arvot olivat puolittuneet verrattuna käyttämättömiin granuloihin, ja niissä oli myös mm. rikkiä, alumiinia ja rautaa. Vaikuttaisi siis siltä, että materiaalia oli kulunut neutraloitumiseen, mutta se oli osittain myös pinnoittunut. Kun tuloksia verrattiin näytteisiin, jotka olivat olleet kolonnissa, jossa ne eivät pääse liikkumaan, esimerkiksi alumiinipitoisuus oli niissä pienempi (ka 2,6 %), mutta rautapitoisuus taas selvästi suurempi (9 %). Materiaalin liikkuminen leijutuskolonnissa saattoi edesauttaa materiaalin kulumista, mutta toisaalta ehkäistä siihen tapahtunutta suurempaa pinnottumista.

Lähimpänä samantyyllisenä neutralointiratkaisuna on Swatara Creekissä testattu kalkkikiviohijuoksutuskaivo (CaCO_3) (Cravotta 2010), jossa myös käytettiin veden virtausta saamaan neutralointimateriaali liikkeeseen. Ohijuoksutuskaivoratkaisu toimi kohtuullisesti happamuuden poistamisessa keskiarvovirtaustilanteessa, mutta ylivirtaustilanteissa happamuuden poisto ei toiminut hyvin. Siellä saatiin pH-arvoltaan 5,5 olevan valumaveden pH:ta nousemaan keskimäärin 0,5 yksikköä ja nettoasiditeetin pitoisuutta laskemaan 1,6 mg/l, kun käsittelemättömän valumaveden nettoasiditeetti oli 0. Nettoasiditeetti kuvaa veden pH:ta hapettumisen jälkeen, eli jos nettoasiditeetti on

positiivinen, näytteen pH on hapettumisen jälkeen alle 5. Vastaavasti pH on yli 6,3, jos nettoasiditeetti on negatiivinen. Tämä ratkaisu pystyi Cravotta (2010) mukaan poistamaan happamuutta suhteellisen tehokkaasti vaikkakin kustannukset arvioitiin suuriksi materiaalin kulumisen ja tiheämmän huoltovälin takia. Useammat pienemmät neutralointiyksiköt olisivat mahdollisesti olleet sopivampia, jotta ylivirtaamatilanteekin olisi saatu käsiteltyä. Leijutuskolonnitestauksessa käytetty granuloitu kalsiumhydroksidi nosti käsiteltävän veden pH:ta huomattavasti enemmän ja käsiteltävän veden pH-arvo oli Hangasnevilla alhaisempi (3,6).

Täysikokoisen leijutuskolonniratkaisun toimintaedellytyksien arviointia esim. Hangasnevan turvetuotantoalueella.

Hangasnevan turvetuotantoalueen valuma-alue on 156 ha. Jos arvioidaan vuotuisen valunnan alueelta olevan noin 300 mm, niin valumavesiä tulisi käsitellä vuoden aikana yhteensä 468 000 m³. Tällöin granuloitua kalsiumhydroksidia kuluisi vuoden aikana laskennallisesti 180 tonnia, jos veden asiditeetti olisi keskimäärin 5,2 mmol/l. Keskimäärin päivässä tulisi käsitellä 1282 m³ turvetuotantoalueelta tulevaa vettä, mutta talven aikana valunta on pienempää, joten käsiteltävä vesimäärä kevään kesän ja syksyn aikana on oletettavasti suurempi. Jos valunnan oletetaan olevan noin 2000 kuutiometriä päivässä, niin veden neutralointiin tarvittaisiin granuloitua kalsiumhydroksidia 760 kg päivässä. Näin asiditeettipitoisten vesien koko tuotantoalueen valumavesien käsittelyä kyseisellä materiaalilla/rakenteella ei siis voida tehdä, sillä materiaalikustannukset olisivat todella suuria. Lisäksi rakenteesta tulisi aivan liian suuri, jos siellä olisi useamman päivän granulat. Jos oletettaisiin täysikokoisen ratkaisun toimivan viikon itsenäisesti kohteessa, niin granuloitua kalsiumhydroksidia siihen menisi 5320 kg ja leijutuskolonnin tilavuus pitäisi olla irtotiheyden perusteella laskettuna noin 8,4 m³, halkaisijan ollessa esimerkiksi 1,7 m ja korkeus 3,3 m. Tällöin virtausnopeus pitäisi nostaa suhteettoman suureksi että liike saataisiin aikaiseksi. Myös pumppauksen kanssa mahdollisesti ilmentyvät ongelmat vaikeuttaisivat täysikokoisen yksikön toimintaa ja lisääisivät ratkaisun huoltovaatimuksia. Valumavesi voitaisiin jakaa useampiin pieniin yksiköihin, kuten Cravotta (2010) ehdotti tutkimassaan kalkkikiviohjuoksutuskaivoratkaisussa, mutta edelleenkin neutralointikustannukset olisivat valtavat.

Valumaveden asiditeettipitoisuus on yleensä selvästi pienempi, ja happamia vesiä tulee esim. vain yhden tai parin lohkon alueelta, jolloin rakenne on paremmin soveltuva. Esimerkiksi halkaisijaltaan 1 m ja korkeudeltaan 3 m olevaan leijutuskolonnein mahtuisi granulointua kalsiumhydroksidia 2 m^3 , jos materiaalipatjan maksimikorkeus 2,5 m. Tällöin se olisi irtotiheyden perusteella laskettuna noin 1400 kg, jolla voisi neutraloida asiditeetiltään 1 mmol/l olevaa vettä yhteensä 18800 m^3 pH-arvoon 6,3 (yhtälö 3). Tällöin vedet myöskin ehtisivät neutraloitua ennen valuma-alueelta poistumista, sillä jos lähtevän veden pH on 12, se on liian korkea.

Huomattava on myös, että ratkaisu vaatii pumppausta, joka aiheuttaa vaatimuksia neutralointiratkaisun sijoittamisen suhteen. Pumppaus vaatii sähköä joko sähköverkosta tai aggregaatista. Koko ratkaisu vaatii myös huoltotoimenpiteitä suhteellisen usein. Metallien saostumista ja kiintoaineen laskeutumista varten on hyvä olla selkeytysallas/ojasto. Lisäksi laskeutumisallas/ojasto voisi yhdistää ominaisuuksiltaan erilaiset vedet ja tasoittaa esimerkiksi leijutuskolonnilta tulevan ja käsittelemättömän veden pH-arvoja, kunhan pH:n nousun myötä metallit olisivat saostuneet ja käsiteltävän veden asiditeetti noussut.

5.4 Haasteita happamien valumavesien neutralointiratkaisujen käytössä

Happamien valumavesien kohtuullinenkin laadun ja määrän vaihtelu voi aiheuttaa ongelmia neutralointiratkaisujen toimintaan. Valumaveden määrä vaihtelee mm. sateiden mukaan, mikä johtaa ajoittain neutralointiratkaisun suureen kuormitukseen erityisesti keväällä lumien sulannan aikaan ja syksyllä suurempien sateiden aikaan, kun maa on muutoinkin vedellä kyllästynyt. Tällöin käsiteltävä vesimäärä voi olla niin suuri, että vedelle joudutaan miettimään varastotilavuutta tai osa siitä ohjautuu neutralointiratkaisun ohi, kuten esim. suodinpatojen tapauksessa tapahtune.

Myös valumaveden ominaisuuksien vaihtelu vaikeuttaa ratkaisun toimintaan. Pohjavedenpinta vaihtelee sateista johtuen ja se vaikuttaa veden ominaisuuksiin mm. muuttamalla veden asiditeettia, happamuutta ja eri alkuaineiden määrää vedessä, mitkä vaikuttavat suoraan mm. neutralointimateriaalin kulutukseen, mikä havaittiin esimerkiksi pystypilotin testauspäivien erilaisista tilanteista. Suurten valuntojen (esim.

rankkasateiden) irrottama kiintoaine voi myös tukkia ja hankaloittaa neutralointiratkaisun toimintaa.

6 JOHTOPÄÄTÖKSET

Kalkkikivisuodinpato ei vaikuttanut suuresti käsiteltävän veden pH arvoon. Todennäköisesti suurin osa vedestä kulkeutui suodinpadoh ohi alivirtaamaputkea pitkin tai suurten virtaamien aikaan/alivirtaamaputken mahdollisesti tukkeuduttua padon yli, sillä vain ihan suodinpadoh pinnalla olevat kalkkikivet olivat pinnoittuneet. Kalkkikivessä olevan hienoaineksen poistaminen seulomalla, mitä ei käytännössä voitu tehdä, olisi voinut parantaa neutralointitehokkuutta.

Teräskuonasuodinpato nosti vesinäytteenottojen/kenttämittausten perusteella käsiteltävän veden pH:ta keskimäärin 0,7 yksikköä kesällä 2012 tulevan veden keskimääräisen pH:n ollessa 5,3 ja 1,3 yksikköä kesällä 2013 tulevan veden keskimääräisen pH:n ollessa 3,7. Se neutraloi siis vesiä ainakin tarkastellun kahden vuoden ajan, vaikkakaan neutralointitulokset ei ollut tasalaatuinen. Suodinpadohssa teräskuonarakeet olivat pintakerroksen lisäksi pinnoittuneet myös syvempää, joten vesi on oikeasti virrannut suodinpadoh läpi. Teräskuona osoittautui varsin käyttökelpoiseksi materiaaliksi happamia vesiä neutraloivassa suodinpatoratkaisussa.

Kalkkikivisuotimen tulosten perusteella suodinpadoh yksi tärkeä huoltokohde on alivirtaamaputken avoinna pito. Pinnoittumista ei voida helposti vähentää maasto-olosuhteissa, joten neutralointimateriaalin vaihto tulee suorittaa tehon heikkenemistä. Neutralointitehön heikkenemiseen kuluvaan aikaan vaikuttaa erityisesti käsiteltävän valumaveden laatu.

Granuloidulla kalsiumhydroksidillä täytetty leijutuskolonni nosti voimakkaasti käsiteltävän veden pH:ta neutraloinnissa (yli 12). Neutralointimateriaalia kului käsiteltävää vesimäärää kohden paljon, mikä osaltaan johtui granuloiden hioutumisesta toisiaan vasten sekä niiden aggressiivisesta reagoinnista käsiteltävään veteen. Myös käsiteltävän veden osittain korkea asiditeetti vaikutti tilanteeseen. Testien todellisen kulutuksen perusteella yhdellä kilogrammalla granuloidua kalsiumhydroksia voitiin neutraloida 4,9 m³ asiditeetiltään keskimäärin 5,2 mmol/l ollutta vettä, mutta veden pH nousi aluksi todella korkealle ja lopuksi ei edes 6,3 asti. Käsiteltävän veden asiditeetti pieneni keskimäärin arvosta 7,3 mmol/l arvoon 1,9 mmol/l eli yhteensä 75 %.

Täysikokoisen leijutuskolonnin toiminnan testaus tulisi materiaali- ja ylläpitokustannuksiltaan kalliiksi, jos neutralointimateriaalina käytetään granuloitua kalsiumhydroksidia (Ca(OH)_2) Pinta-alaltaan noin 150 ha olevan happamia sulfaattimaita sisältävän alueen valunnan käsittelyyn kuluisi noin 180 tonnia granuloitua kalsiumhydroksidia, jos käsiteltävän veden asiditeetti olisi 5,2 mmol/l, mikä on tavallista korkeampi arvo, ja keskimääräinen valunta olisi 300 mm vuodessa. Lisäksi mm. pumppauksen toiminnan varmistaminen aiheuttaisi kustannuksia.

Liikkeestä huolimatta neutralointimateriaali oli leijutuskolonnissa jonkin verran pinnoittunut, mutta liike ja sen aiheuttama hankautuminen olivat luultavasti kuitenkin vähentäneet pinnoittumista. Kolonniin sijoitettava materiaali tulisi olla partikkelikooltaan mahdollisimman pienikokoista, jotta partikkelit eivät takertuisi toisiinsa kiinni, mutta kuitenkin niin suuria, etteivät ne lähtisi virtauksen mukana pois kolonnista. Lisätutkimusta voisi kohdistaa mm. eri neutralointimateriaalien pinnoittumisen seurantaan, erilaisissa virtaus/liikenopeuksissa ja eri laatuilla vesillä. Pinnoittumisen seurantatutkimukset olisi hyvä tehdä olosuhteissa, joissa valumaveden laatuun voidaan vaikuttaa.

7 YHTEENVETO

Tässä työssä tutkittiin happamien valumavesien neutraloimiseen käytettyjä menetelmiä sekä kehitettiin ja testattiin ratkaisuja happamilla sulfaattimailla sijaitsevien turvetuotantoalueiden valumavesien käsittelyyn. Työ aloitettiin tutkimalla eri aloilla käytettyjä menetelmiä ja pyrkimällä valitsemaan niistä tapoja, joilla päästäisiin neutralointimateriaalin tehokkaaseen hyödyntämiseen.

Ratkaisuja testattiin Laukkuvuoman turvetuotantoalueella Ylitorniossa ja Hangasnevan turvetuotantoalueella Siikajoella. Alivirtaamaputkella varustettuja suodinpatoja testattiin Laukkuvuomalla vuosina 2012 ja 2013. Materiaaleina suodinpadoissa oli toisessa kalkkikiveä ja toisessa teräskuonaa. Hangasnevilla testattiin kesällä 2013 kolmen päivän ajan leijutuskolonnia, jossa neutralointimateriaalina käytettiin granuloitua kalsiumhydroksidia.

Kalkkikivisuodinpato ei vaikuttanut suuresti käsiteltävän veden pH arvoon, sillä todennäköisesti suurin osa vedestä kulkeutui suodinpadon ohi alivirtaamaputkea pitkin tai suurten virtaamien aikaan/alivirtaamaputken mahdollisesti tukkeuduttua padon yli. Teräskuonasuodinpato nosti vesinäytteenottojen/kenttämittausten perusteella käsiteltävän veden pH:ta keskimäärin 0,7 yksikköä kesällä 2012 tulevan veden keskimääräisen pH:n ollessa 5,3 ja 1,3 yksikköä kesällä 2013 tulevan veden keskimääräisen pH:n ollessa 3,7. Se pystyi neutraloimaan vesiä ainakin tarkastellun kahden vuoden ajan, vaikkakaan neutralointitulos ei ollut aivan tasalaatuinen. Suodinpadossa teräskuonarakeet olivat pintakerroksen lisäksi pinnoittuneet myös syvempää, joten vesi on oikeasti virrannut suodinpadon läpi. Tutkimuksen perusteella alivirtaamaputkella varustettua ja neutralointimateriaalina Raahen Rautaruukki Oy:n teräskuonaa sisältävää suodinpatoa voitiin käyttää happamilla sulfaattimailla sijaitsevien turvetuotantoalueiden valumavesien neutraloimiseen.

Granuloidulla kalsiumhydroksidilla täytetty leijutuskolonne nosti voimakkaasti käsiteltävän veden pH:ta neutraloinnissa, arvon noustessa jopa yli 12. Se pienensi myös käsitellyn veden asiditeettia tehokkaasti. Keskimääräinen asiditeettivähennys oli 74 % tulevan veden asiditeetista. Testeissä kulutuksen perusteella yhdellä kg:lla granuloitua

kalsiumhydroksia voitiin neutraloida 4,9 m³ asiditeetiltään keskimäärin 5,2 mmol/l ollutta vettä niin, että veden pH nousi aluksi todella korkealle ja lopuksi ei edes 6,3 asti.

8 LÄHDELUETTELO

- Aurola A-M (2013) Sähköposti, Aihe: Gotlannin kalkkikiven nimi ja koostumus teksteissä ja raporteissa (22.5.2013)
- Boman A, Åström M & Frödjö S (2008) Sulfur dynamics in boreal acid sulfate soils rich in metastable iron sulfide - The role of artificial drainage. *Chemical geology*, 255, (1-2), s. 68-77. ISSN 0009-2541.
- Cravotta C (2010) Abandoned Mine Drainage in the Swatara Creek Basin, Southern Anthracite Coalfield, Pennsylvania, USA: 2. Performance of Treatment Systems. *Mine water and the environment*, 29, (3), s. 200-216. ISSN 1025-9112.
- Cravotta C & Trahan M (1998) Limestone drains to increase pH and remove dissolved metals from acidic mine drainage. *Applied geochemistry*, 14, (5), s. 581-606. ISSN 0883-2927.
- Crittenden J (2005) *Water treatment: principles and design*. 2. painos, Hoboken, Wiley. 1948 s. ISBN 978-0-471-11018-7.
- Dent DL & Pons LJ (1995) A world perspective on acid sulphate soils. *Geoderma*, 67, s. 263-276. ISSN 0016-7061.
- Geologian tutkimuskeskus (2013) Happamien sulfaattimaiden kartoitusaineisto. http://www.gtk.fi/export/sites/fi/tietopalvelut/palvelukuvaukset/kuvat/kartoitustilanne_2012.pdf [18.8.2013].
- Green R, Waite D & Melville M (2007) Treatment of acid sulfate soil drainage by direct application of alkaline reagents. *Water, air, and soil pollution*, 178, (1-4), s.59-68. ISSN 1573-2932.
- Green R, Waite D, Melville M & Macdonald B (2008a) Effectiveness of an open limestone channel in treating acid sulfate soil drainage. *Water, air and soil pollution*, 191, (1-4), s.293-304. ISSN 0049-6979.
- Green R, Waite D, Melville M & Macdonald B (2008b) Treatment of acid sulphate soil drainage using limestone in a closed tank reactor. *Water, air and soil pollution*, 191, (1-4), s.319-330. ISSN 0049-6979.
- Hedin R, Watzlaf G & Nairn R (1994) Passive treatment of acid-mine drainage with limestone. *Journal of environmental quality*, 26, (6), s. 1338-1345. ISSN 0047-2425.
- Hedin R, Weaver T, Wolfe N & Weaver K (2010) Passive treatment of acidic coal mine drainage: The Anna S mine passive treatment complex. *Mine, water and the environment*, 29, (3), s. 165-175. ISSN 1025-9112.
- Joensuu S, Makkonen T & Matila A. (2007). *Metsätalouden vesiensuojelu-opas*. Helsinki, Metsätalouden kehittämiskeskus Tapio. 140 s. ISBN 978-952-257-515-9.

- Joukainen S & Yli-Halla M (2002) Environmental impacts and acid loads from deep sulfidic layers of two well-drained acid sulfate soils in western Finland. *Agriculture, ecosystems and environment*, 95, (1), s. 297-309. ISSN 0167-8809.
- Jääskeläinen R, Rantamäki M & Tammirinne M (1982) *Geotekniikka*. Espoo, Otapaino. 293 s. ISBN 951-671-264-9.
- Kirby, C. S. & Cravotta III, C. A. 2005a. Net alkalinity and net acidity 1: Theoretical considerations. *Applied Geochemistry*. 20, 1920–1940.
- Kirby, C. S. & Cravotta III, C. A. 2005b. Net alkalinity and net acidity 2: Practical considerations. *Applied Geochemistry*. 20, 1941–1964.
- Lakso E, Lindroos S & Weppling K (1989) Neutralointiohjeet happamien sulfaattimaiden valumavesille. *Vesi- ja ympäristöhallituksen julkaisuja*, 34, 29 s. ISSN 0783-327X.
- Lavergren U, Åström M, Falk H & Bergbäck B (2009) Metal dispersion in groundwater in an area with natural and processed black shale – Nationwide perspective and comparison with acid sulfate soils. *Applied geochemistry*, 24, (3), s. 359-369. ISSN 0883-2927.
- Maanmittauslaitos avoin tietoaaineisto (2013). <https://tiedostopalvelu.maanmittauslaitos.fi/tp/kartta> [18.8.2013].
- Mattsson T, Kortelainen P, Lepistö A & Räike A (2007) Organic and minerogenic acidity in Finnish rivers in relation to land use and deposition. *Science of the total environment*, 383, (1-3), s. 183-192. ISSN 0048-9697.
- Mäkelä, K. 2007. Teräskuonan kyky pidättää fosforia vesiliuoksista. Oulun yliopisto. Pro-gradu tutkielma. 75 s.+ liitteet.
- Nordkalk (2012a) Nordkalk – Tuotteet. <http://www.nordkalk.fi/default.asp?viewID=714> [18.3.2014].
- Nordkalk Oy 2013. Käyttöturvallisuustiedote CaCO₃, päiväys: 18.9.2013.
- Nuotio E, Rautio L & Zitta-Bärsund S (toim.) (2009) Kohti happamien sulfaattimaiden hallintaa. Helsinki, Maa- ja metsätalousministeriö. 85 s. ISSN 1797-4011.
- Nyberg M, Österholm P & Nystrand M (2011) Impact of acid sulfate soils on the geochemistry of rivers in south-western Finland. *Environmental earth sciences*, 66, (1), s. 157-168. ISSN 1866-6280.
- Palko J (1994) Acid sulphate soils and their agricultural and environmental problems in Finland. Oulu, Acta Universitatis Ouluensis Series C Technica 75. 122 s. ISSN 0355-3213.

- Palko J, Merilä E & Heino S (1988) Maankuivatuksen suunnittelu happamilla sulfaattimailla. Vesi- ja ympäristöhallituksen julkaisuja, 21, 60 s. ISSN 0783-327X.
- Roos M & Åström M (2005) Hydrochemistry of rivers in an acid sulphate soil hotspot area in western Finland. *Agricultural and food science*, 14, s. 24-33. ISSN 1459-6067.
- Rontu M (1992) Pohjaveden alkalointi kalkkikivisuodatuksella. Tutkimusraportti. Helsinki, Vesi- ja ympäristöhallinnon julkaisu A 10. 83 s. ISSN 0786-9592.
- Ruukki (2007) Mineraalituotteet ja ympäristö – Teräskuona. Ruukin rautaruukki Oyj. (Ruukin esitteet 2007), 4 s.
- Saarinen T (2013) Temporal and spatial variation in status of acid rivers and potential prevention methods of AS soil-related leaching in peatland forestry. Oulu, *Acta Universitatis Ouluensis Series C Technica* 448. 86 s. ISSN 0355-3213.
- Swap S (2013) Geochemical instrumentation and analysis, Scanning electron microscopy (SEM).
http://serc.carleton.edu/research_education/geochemsheets/techniques/SEM.html
[23.10.2013].
- Takalo H (2007) Alkuaineiden sorptio teräs- ja masuunikuoniin sekä teräskuonan neutralointi- ja liukoisuusominaisuudet. Oulun yliopisto, goetieteiden laitos. 92 s.
- Tertsunen J, Martinmäki K, Heikkinen K, Marttila H, Saukkoriipi J, Tammela S, Saarinen T, Tolkkinen M, Hyvärinen M, Ihme R, Yrjänä T & Klöve B (2012) Happamuuden aiheuttamat vesistöhaitat ja niiden torjuntakeinot Sanginjoella. Helsinki: Suomen ympäristökeskus. 171 s. ISSN 1796-1637.
- Ympäristölupa 82/02/1 (2002) Laukkuvuoman ja Martimon turvetuotantoalueiden ympäristölupa, Tornio.
- Ympäristölupa 3/2013/1 (2013) Hangasnevan turvetuotantoalueen lisäalueen ympäristölupa ja aikaisemmin myönnetyn ympäristöluvan lupamääräysten tarkistaminen, Siikajoki.
- Weppling K (1998) Osaavissa käsissä kalkkikivi muuttuu moneksi. Parainen, Pertek Nordkalk Oy Ab. 62 s.