



TEKNILLINEN TIEDEKUNTA

# **PETROKEMIANTEOLLISUUDEN JÄTEVEDENPUHDISTUS**

Sanni Ahlqvist

YMPÄRISTÖTEKNIikka

Kandidaatintyö

Huhtikuu 2022

# TIIVISTELMÄ

Petrokemianteollisuuden jätevedenpuhdistus

Sanni Ahlqvist

Oulun yliopisto, Prosessi- ja ympäristötekniikan tutkinto-ohjelma

Kandidaatintyö 2022, 32 s.

Työn ohjaaja(t) yliopistolla: TkT Tiina Leiviskä

Kandidaatintyöni tavoitteena oli tutkia petrokemianteollisuuden jätevesiä, ja millaisia epäpuhtauksia nämä jätevedet tyypillisesti sisältävät. Työ suoritettiin kirjallisuuskatsauksena. Kirjallisuuden mukaan merkittävimpiä jätevesilähteitä petrokemiassa ovat suolanpoisto, hapanvesiverkoston muodostavat yksiköt sekä erilaiset säiliöt. Näiden lisäksi jätevesilaitoksella puhdistetaan hulevesiä. Tutkielmassa havaittiin, että puhdistettavia epäpuhtauksia on paljon, mutta puhdistustulosta voidaan seurata eri epäpuhtauksien suhteen. Tällaisia epäpuhtauksia ovat esimerkiksi öljy, kiintoaineet, typpi sekä fenolit. Tutkielmassa tarkasteltiin mekaanisia, kemiallisia ja biologisia puhdistusprosesseja. Kemialliselle ja biologiselle puhdistukselle käsiteltiin myös erilaisia vaihtoehtoja, kuten flotaation eri menetelmiä. Työssä tarkasteltiin myös biologisen puhdistuksen mikrobijakaumaa petrokemian jätevesissä, jota verrattiin kunnallisen sekä kunnallisen ja teollisuuden jätevesiin. Kirjallisuuden perusteella mikrobijakauma petrokemian puolella oli suppeampi. Lopuksi tässä kandidaatintyössä tarkasteltiin yksikköprosessien muodostamia erilaisia kokonaisuuksia ja niiden eroavaisuuksia.

Tärkeimpänä johtopäätöksenä saatiin, että jatkokäsittelyyn tulisi panostaa ja puhdistusmenetelmiä kehittää, jotta tehokkaampiin puhdistustuloksiin olisi mahdollista päästä. Epäpuhtauksia ja niiden määrää tarkastellessa havaittiin, että määrät voivat vaihdella suuresti jalostamoiden välillä ja maailman pankin asettama raja-arvo on todella tiukka.

*Asiasanat: petrokemia, jätevesi, puhdistusprosessi*

# SISÄLLYSLUETTELO

## TIIVISTELMÄ

## SISÄLLYSLUETTELO

1 Johdanto .....	5
2 Jätevesien muodostuminen petrokemiassa .....	6
2.1 Jätevesien muodostuminen öljynjalostuksen prosessiyksiköissä .....	7
2.1.1 Suolanpoisto .....	7
2.1.2 Hapanvesi .....	8
2.2 Muut jätevesilähteet.....	9
3 Jätevesien epäpuhtaudet .....	10
3.1 Liuenneet ja dispergoituneet öljy-yhdisteet.....	10
3.2 Liuenneet mineraalit ja raskasmetallit.....	10
3.3 Tuotantoprosessien kemikaalit ja kiintoaineet .....	10
3.4 Rikki, ammoniakki ja fenolit.....	11
4 Käsiteltävän jäteveden määrä ja laatu .....	12
5 Puhdistusprosessi .....	14
5.1 Mekaaninen puhdistus .....	15
5.2 Kemiallinen puhdistus .....	16
5.2.1 Kemikaalien käyttö .....	16
5.2.2 Jätevesien pH:n säätö .....	16
5.2.3 Koagulantti .....	17
5.2.4 Flokkulantti .....	17
5.2.5 Flotaatio.....	18
5.3 Biologinen puhdistus .....	19
5.3.1 Aktiivilieteprosessi.....	19
5.3.2 Mikro-organismien jakauma .....	20
5.3.3 Muut vaihtoehtoiset menetelmät biologiselle puhdistukselle .....	21
6 Jälkikäsittely.....	22
6.1 Membraani.....	22
6.2 Kehittyneet hapetusprosessit .....	23
7 Lietteen käsittely .....	24
8 Yhteenveto ja johtopäätökset .....	25
8.1 Johtopäätökset .....	25

8.2 Yhteenveto.....	26
9 Lähdeluettelo.....	27

# 1 JOHDANTO

Petrokemia on kemianteollisuuden haara, jossa valmistetaan öljynjalostuksesta haluttuja tisleitä sekä maakaasusta kemikaaleja. Näiden lisäksi petrokemia kattaa muovien ja petrokemikaalien valmistuksen. Petrokemia tuottaa teollisuuteen sekä tavalliseen kulutukseen suuren määrän erilaisia hyödykkeitä. Arviolta yli 2500 erilaista tuotetta valmistetaan petrokemianalalla. (Hase ym. 1990; Jafarinejad ym. 2019)

Petrokemian teollisuus perustuu pitkälti väli tuotteiden jatkojalostukseen. Esimerkiksi teollisuusbenssiinistä voidaan valmistaa eteeniä, joka on petrokemikaalien valmistuksessa keskeisessä osassa. Eteenin valmistuksen sivuvirroista voidaan valmistaa esimerkiksi propeenaa, bentseeniä ja butadieeniä. Näiden lisäksi muita tyypillisiä petrokemian kemikaaleja ovat tolueni, ksyleenit, metanoli ja ammoniakki. Vastaavasti öljynjalostuksen haluttuja tuotteita ovat nestekaasu, moottori- ja teollisuusbenssiini, liuottimet, petrolit, diesel, kevyt polttoöljy, raskas polttoöljy sekä bitumit. (Hase ym. 1990, s.40–41, s. 45)

Ilmastonmuutoksen lisäksi energiavarmuus on globaali ongelma. Öljy on maailman suurin energiankulutuksen lähde, joka kattaa jopa yli 30 % maailman kokonaisenergiankulutuksesta. Laajan tuotevalikoiman lisäksi väestönkasvu aiheuttaa painetta öljynjalostuksen tuotteiden kysyntään. Liun ym. (2020) tutkimuksessa havaittiin, että elinkaariöljyn (sis. raakaöljyn talteenotto, kuljetus, jalostus, polttoaineen poltto) ympäristövaikutuksista yli 40 % aiheutuu pelkästään jalostusvaiheesta. Ympäristövaikutuksia ovat muun muassa ilmastonmuutos, otsonikato, maan ekotoksisuus, hapettimien muodostuminen sekä myrkyllisyys ekosysteemeille. Esimerkiksi vuonna 2019 öljynjalostus ja kemikaalien valmistus tuotti Suomessa lähes 4 miljoonaa hiilidioksidiekvivalenttonnia (milj.t. $CO_2$ -ekv) kasvihuonekaasuja, kuten metaania, fluorattuja kasvihuonekaasuja (F-kaasuja) ja dityppidioksidia ( $N_2O$ ). Vastaavasti samaisena vuonna Suomen kokonaispäästömäärä oli yli 50 milj. t. $CO_2$ -ekv. Näiden syiden takia petrokemia on nyt murroksen alla ja kestäviä ratkaisuja etsitään. Yksi tapa vähentää ympäristövaikutuksia, kuten vesistökuormitusta, on tehokas jätevedenpuhdistus. Tässä työssä tutkitaan erilaisia puhdistusmenetelmiä, mitä petrokemian jäteveden puhdistukselle on. Lisäksi työssä perehdytään jäteveden laatuun ja määrään. (Liu ym. 2020; SVT 2019)

## 2 JÄTEVESIEN MUODOSTUMINEN PETROKEMIIASSA

Petrokemiassa jätevesiä syntyy monesta eri lähteestä, kuten yksiköistä, jotka tuottavat pesuvettä tai lauhteita, sekä strippaus- ja neutralointiyksiköistä. Petrokemian jätevesilaitosten tehtävänä on puhdistaa prosessivedet, hulevedet sekä viemäriverdet.

Petrokemian jätevesien laatu voi vaihdella merkittävästi ja epäpuhtaudet voivat olla monimutkaisia yhdisteitä. Kuitenkin luokittelu petrokemian jätevesiin on mahdollista, sillä osa epäpuhtauksista tuo jätevesiin erityisiä piirteitä ja näin ollen petrokemian jätevedet eroavat muista teollisuuden jätevesistä. Merkittävimpiä yhdisteitä ovat liuenneet ja dispergoituneet öljy-yhdisteet, liuenneet mineraalit, tuotantokemialliset yhdisteet, tuotannon kiinteät aineet sekä liuenneet kaasut. Petrokemian jätevedet voidaan jakaa öljyisiin jätevesiin, rikki- ja happipitoisiin jätevesiin, alkaliisiin jätevesiin sekä fenolisiin jätevesiin. Taulukko 1 havainnollistaa näitä erilaisia epäpuhtauksia ja niiden päästölähteitä. (Radelyuk ym. 2019; Jain ym. 2020)

Merkittävä tekijä epäpuhtauksien määrään ja jakaumaan on raakaöljyn koostumus ja tyyppi. Raakaöljy on seos eri hiilivetyjä, joiden osuus vaihtelee öljyn alkuperän mukaan. Raakaöljy sisältää hiilivetyjen lisäksi rikki-, typpi- ja happiyhdisteitä, ja näitä kaikkia yhdisteitä voi olla raakaöljyssä jopa tuhansia erilaisia. (Hase ym. 1990, s.29)

Taulukko 1. Petrokemian yksiköiden jätevesien epäpuhtauksia. Mukailten Jain ym. 2020; El-Naas ym. 2014.

Petrokemian jätevesilähde	Epäpuhtaus
Raakaöljyn poraus, siirto ym.	emulgiointiaine (ioninen/ei-ioninen), polymeerit
Raakaöljyn tislauk	ammoniakki, fenolit, kloridit, sulfidit, öljy
Suolanpoisto	ammoniakki, kiintoaineet, sulfidit, öljy
Vetykäsittely	ammoniakki, fenolit, sulfidit
Reformointi	sulfidit
Isomerointi	fenolit
Alkylointi	jätelipeä, sulfidit, öljy
Polymerointi	ammoniakki, metyylimerkaptani, sulfidit
Krakkaus (vety, katalyyttinen, terminen)	ammoniakki, fenolit, rikkivedyt, sulfidit, syanidi, öljy

## 2.1 Jätevesien muodostuminen öljynjalostuksen prosessiyksiköissä

Prosessivesi on petrokemiassa jätevettä, joka on ollut kosketuksissa jalostamon hiilivetyjen kanssa. Näitä tuotantoyksiköitä ovat suolanpoistoyksikkö sekä hapanvesiyksikkö. Tässä kappaleessa esitellään tarkemmin nämä tuotantoyksiköt ja niistä syntyvät jätevesilaadut.

### 2.1.1 Suolanpoisto

Suolanpoisto on raakaöljyn tislauksen ensimmäinen vaihe, jossa raakaöljystä poistetaan kiintoaineet, suola sekä vesi. Nämä ovat öljyyn sekoittuneina, ja aineet ovat peräisin öljykentistä tai esimerkiksi öljyn kuljetuksesta. Veden määrä voi vaihdella merkittävästi, mutta keskimäärin raakaöljyn tilavuudesta 0,1–2,0 % on vettä. (Hase ym. 1990; IPIECA 2010)

Suolanpoistomenetelmiä on kahden tyyppisiä: kemiallisia ja ioninvaihdollisia. Käyttämällä molempia menetelmiä voidaan saavuttaa lähes suolaton raakaöljy eli tällöin öljy sisältää suolaa vain 0,1 ptb (*Pounds Per Thousand Barrels Of Crude*). Aineiden poistamisella voidaan estää tukkeutumista ja laitteiden likaantumista. Lisäksi tällöin vähennetään vetykloridin aiheuttamaan korroosiota. Jotta kaikki öljy saataisiin hyödynnettyä tislauksessa, tulee pH:n olla 6–7. Tällöin emulsion muodostuminen on minimoitu ja öljy erottuu tehokkaimmin vedestä. (IPIECA 2010)

Raakaöljyn porauksen seurauksena raakaöljyn seassa voi olla mutaa ja lietettä. Tämä muta kertyy suolanpoistolaitteisiin, minkä seurauksena laitteistoja tulee puhdistaa panostoisesti tai jatkuvasti. Tällaiset mutapesut aiheuttavat hiilivetyjen päästöpiikkejä jäteveden puhdistukseen. (IPIECA 2010)

Puhdistettu raakaöljy syötetään tislaukolonniin, ja muihin jatkoprosesseihin. Suolanpoiston vesi johdetaan jätevesilaitokselle jatkopuhdistukseen. Suolanpoistosta tuleva jätevesi on tyypillisesti hyvin likaista. Epäpuhtauksien määrä riippuu merkittävästi suolanpoiston käyttö-pH:sta, öljyn ja veden rajapinnan tarkkuudesta sekä mutahuuhtelusta. (IPIECA 2010)

### 2.1.2 Hapanvesi

Öljynjalostuksessa syntyy ammoniakkia ja rikkivetyjä esimerkiksi leijukatalyyttisessä krakkauksessa (FCC, *Fluid Catalytic Cracking*), rikkivedyn poistoyksiköistä sekä koksasyksiköistä. Nämä yksiköt ja niiden lämmönvaihtimien lauhteet muodostavat hapanvesiverkoston. Ammoniakkia ja rikkivetyä sisältäviä vesiä kutsutaan hapanvesiksi, vaikka näiden vesien pH on tyypillisesti noin 8. Hapanvesi voi sisältää myös muun muassa fenolia, syanidia, alifaattisia yhdisteitä tai nafteenihappoa. Ammoniakin ja rikkivetyjen määrä riippuu raakaöljyn laadusta. Hapanvesiä syntyy öljynjalostuksessa merkittävä määrä. Esimerkiksi Irakin Kirukin jalostamolla jalostetaan päivässä yli 30 000 m<sup>3</sup> hapanta raakaöljyä, minkä seurauksena hapanvesiä syntyy jopa 1100 l/min. (Sujo-Nava ym. 2008)

Hapanvesiä voidaan esipuhdistaa. Tyypillisesti erotus tapahtuu vesihöyrystrippauksen avulla. Stripattu vesi voidaan kierrättää takaisin suolanpoistoon. Vesien kierrätyksen takia hapanvesiyksiköiden häiriötilanteet voivat heikentää suolanpoiston vesien laatua. Jätevesien strippausta voidaan hyödyntää myös petrokemikaalien valmistuksen



olefiiniyksikössä (eteeni-, propeeni- sekä butadieniprosessit) sekä fenoli- ja aromaattiyksikössä (bentseeni- sekä kumeeniprosessit). Porvoon jalostamolla fenolilaitoksen prosessijätevedet puhdistetaan reaktorin ja stripperin avulla, jolloin vesistä saadaan fenolia talteen. (Mecklin ym. 2018; Ottelin 2019)

## 2.2 Muut jätevesilähteet

Jalostamoilla säilytetään säiliöissä raakaöljyä, tuotteita sekä jätteitä. Raakaöljyn vesi ja sedimentit (yhteisnimityksellä BS&W, *Bottom Sediment & Water*) painuvat suurien säiliöiden pohjalle. BS&W poistetaan säiliöistä, jotta ne eivät keräänny ja näin vie säiliökapasiteettia. Jätevesi johdetaan jäteveden käsittelylaitokselle tai erilliseen säiliöön, jossa kiintoaineet voidaan erottaa öljystä ja vedestä. Kun näitä säiliöitä vesitetään, niin tulee huomioida, ettei valuteta hiilivetyjä veden mukana. Koska raakaöljy sisältää enemmän vettä kuin tislaustuotteet, kuten bensiini, tulee raakaöljyn säilytys säiliöistä paljon enemmän jätevettä puhdistuslaitokselle. Prosessihäiriötilanteissa yksiköiden tuotteet voidaan kääntää hylkyyn eli näihin jäteöljysäiliöihin. Jäteöljysäiliöihin kertyy siis huonoa öljyä ja tisleitä, minkä takia jäteöljysäiliöistä tuleva jätevesi on hyvin likaista. (IPIECA 2010)

Jätevesilaitoksella puhdistetaan myös sadevedet, sillä nämä hulevedet ovat mahdollisesti saastuneet. Näin ollen rankkasadetilanteessa jätevesilaitokselle tuleva vesimäärä moninkertaistuu. Prosessialueen ulkopuoliset hulevedet voidaan purkaa ohittaen jätevesilaitos. Jätevesilaitoksella on myös mahdollista puhdistaa saniteettivesiä. (IPIECA 2010)

## 3 JÄTEVESIEN EPÄPUHTAUDET

### 3.1 Liuenneet ja dispergoituneet öljy-yhdisteet

Öljy-yhdisteitä ovat esimerkiksi bentseeni, tolueni, etyylibentseeni, naftaleeni, PAH-yhdisteet (Polysykliset Aromaattiset Hiilivedyt) ja fenoli. Kaikki hiilivedyt eivät liukene veteen, minkä takia öljy voi olla hajallaan vedessä. Jätevesien sisältämä öljy voi olla eri muodoissa vedessä: pintaöljynä, dispergoituneena, emulsiona, kiinteänä tai liuenneena öljynä. Kelluva pintaöljy muodostaa veden pinnalle öljykalvon. Dispergoituneet öljypisarat kerääntyvät suuremmiksi öljypisaroiksi ajan saatossa, minkä seurauksena ne muodostavat myös veden pinnalle öljykalvoa. Öljykalvo voidaan poistaa jo mekaanisessa puhdistuksessa. Liunneen öljyn poistaminen vaatii biologisen käsittelyn. Emulsiota on haastavin poistaa, mutta kemikaalien lisäys, lämpötilan nosto tai vaahdottaminen edesauttavat emulsion poistoa. (Ahmadun 2009; Yang 2020; Fuller 2016)

### 3.2 Liuenneet mineraalit ja raskasmetallit

Jätevedessä on liuenneena epäorgaanisia yhdisteitä, ja näiden määrä vaihtelee raakaöljyn koostumuksen mukaan. Näitä aineita ovat esimerkiksi vanadiini, kupari, lyijy, nikkeli sekä sinkki. Metallien pitoisuus on vähäinen, mutta raskasmetallit ovat myrkyllisiä, joten epäpuhtauksia seurataan esimerkiksi ympäristöluvuissa tarkasti. Muita liuenneita kationeja ja anioneja ovat mm.  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  ja  $\text{HCO}_3^-$ . Liuenneet aineet vaikuttavat jäteveden puskurointikapasiteettiin sekä suolapitoisuuteen. Jäteveden suolapitoisuus voi vaihdella muutamasta milligrammasta litrassa jopa 300 000 milligrammaan. (Ahmadun ym. 2009; Hase ym. 1990, s.29; IPIECA 2010)

### 3.3 Tuotantoprosessien kemikaalit ja kiintoaineet

Tuotantoprosesseissa voidaan lisätä kemikaaleja esimerkiksi tehostamaan erotusprosessia tai ehkäisemään toimintahäiriöitä. Lisättäviä kemikaaleja öljynjalostuksessa ovat esimerkiksi EDTA (etyleenidiamiinitetraetikkahappo), NTA (nitrileetikkahappo), DEA (dietyyliamiini), MDEA (metyylidietyyliamiini) tai eri natriumfosfaatit. Kemikaalien lisäksi tuotannosta päätyy jätevesiin kiintoaineita, kuten korroosio- ja hilseilyaineita tuotantolaitteista, bakteereita sekä vahoja. Esimerkiksi

korroosiota voidaan estää maali-, polymeeri- tai parafiinipäällysteillä. (Suominen 2011; Al-Moubaraki ym. 2021; Yang ym. 2021)

### 3.4 Rikki, ammoniakki ja fenolit

Rikkipitoisia jätevesiä syntyy monesta eri jalostusyksiköstä, muun muassa FCC:stä ja koksausyksiköistä. Eri jalostusyksiköiden jätevesien rikkipitoisuudet voivat olla jopa 20 000 mg/l. Rikkipitoisuuden vaikuttaa erityisesti raakaöljyn rikkipitoisuus. Rikkivedystä päästään eroon helposti jo pienellä ilmastuksella, sillä rikkivety hapettuu hapen kanssa. Lisäksi sulfidit vapauttavat rikkivetyä, kun pH on matala. (Yang 2020; Karttunen 2003, s.264)

Ammoniakkipitoisia jätevesiä syntyy rikin tapaan monessa eri jalostusyksikössä, mutta merkittävin on krakkausyksikkö. Tämän lisäksi ammoniakkia päätyy jätevesiin tisleiden vetykäsittelyn myötä. Kuten rikki, myös ammoniakkin määrä on riippuvainen raakaöljyn koostumuksesta. Ammoniakki on erittäin myrkyllistä, minkä takia se tulee poistaa jätevedestä. Ammoniakki voi olla liuenneena, ammonium-ioneina tai orgaanisina amiineina. Ammoniakin määrä jätevedessä vaihtelee, mutta tyypillisesti sen määrä on välillä 20–80 mg/l. (Sujo-Nava ym. 2009; Kusworo ym. 2021)

Fenoleita päätyy jätevesiin eri tuotantoyksiköistä, kuten vetykäsittelystä, isomeroinnista ja krakkauksesta. Eräällä Indonesian jalostamolla katalyyttisen krakkauksen residuaalivirrassa fenolien määrä oli jopa 960 mg/l. Fenolijohdannaiset aineet ovat myös todella toksisia ihmisille sekä vesieläimille. Fenolit pysyvät pitkiä aikoja ekosysteemeissä, mikä lisää niiden haitallisuutta. (Kusworo ym. 2021)

## 4 KÄSITELTÄVÄN JÄTEVEDEN MÄÄRÄ JA LAATU

Öljynjalostus tuottaa keskimäärin 8–12 litraa vettä jokaista käsiteltyä raakaöljygalloona kohden. Esimerkiksi Nesteen Porvoon jalostamolla vuonna 2020 syntyi jätevesiä yhteensä 8 880 000 m<sup>3</sup>, kun raakaöljyä hankittiin 14 miljoonaa tonnia. Puhdistusprosessin jälkeen vesi puretaan mereen. Samaisena vuonna Porvoon jalostamon purkuvesien mukana mereen päätyi 240 tonnia COD:ta (*Chemical Oxygen Demand*), 68 tonnia typpeä, 1,4 tonnia fosforia sekä 1,0 tonnia öljyä. Vastaavasti Liu ym. (2020) tutkimuksessa eriteltiin erään kiinalaisen jalostamon eri jäteveden epäpuhtauksia, kun jätevedettä syntyi hieman alle 3 000 tonnia. Tästä öljyä oli 1,6 kg, COD:ta 118 kg, typpeä 20,9 kg, fosforia 9,3 kg ja nikkeliä 0,3 kg. (Ratman 2020; Katajisto 2021; Mustapha 2018; Liu ym. 2020)

Vaikka petrokemian jätevesien laatu vaihtelee merkittävästi jalostamoiden välillä, on jätevesillä kuitenkin monia yhtäläisyyksiä. Taulukossa 2 on esitetty tyypillinen petrokemian jäteveden laadun vaihtelu eri parametreille. Esimerkiksi öljyn pitoisuus voi vaihdella dramaattisesti.

Taulukko 2. Petrokemian tyypillinen jätevesi eri parametreille, vertailuarvona maailmanpankin raja-arvo, mukailten Aljuboury ym. 2017; Diya’uddeen ym. 2011; Aljuboury ym. 2017

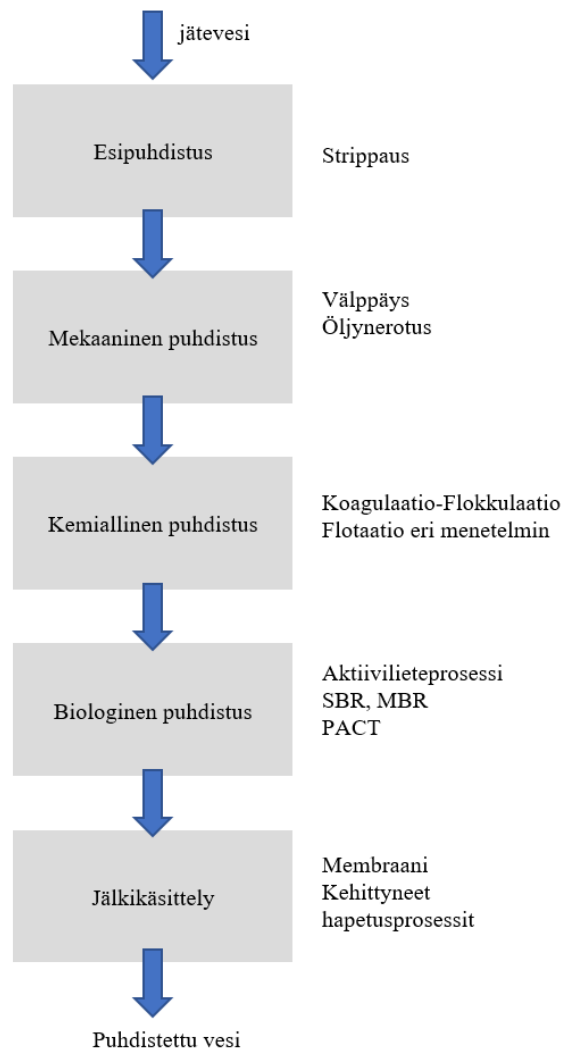
Parametri	Tyypillinen petrokemian jätevesi (mg/l)	Maailmanpankin raja-arvo jätevesipäästöille (mg/l)
Öljy	12,5–20 223	10
Kiintoaineet (TSS)	28,9–950	30
COD	300–600	125
Typpi	ammoniakki 0,20–70 ammoniakki 13,5–69	10
Fenoli	0,2–200	0,2
Fosfori	-	2
pH	6,7–10,8	6–9

Pitoisuudet voivat vaihdella myös jalostamon sisällä, esimerkiksi öljynjalostuksen prosessiyksiköiden häiriötilanteet voivat nostaa tai vastaavasti laskea jäteveden epäpuhtauksien määrää. Jalostamoilla tulisi pyrkiä tasaiseen kuormitukseen, jotta biologinen puhdistus pysyisi tehokkaana ja mikrobikanta optimaalisena. Esimerkiksi korkea COD-kuormitus muuttaa mikrobipopulaatiota toimimaan paremmin suurelle COD-kuormalle. Tällöin samanaikaisesti typenpoisto voi heikentyä, sillä mikrobipopulaatiolle on ylimäärin orgaanista ravintoa. Kuormituspiikkejä voidaan tasata säiliöiden ja tasausaltaan avulla. Säiliöistä voidaan ottaa näytteitä, joiden avulla tiedetään säiliöiden jätevesien laatu. Suurissa säiliöissä suuren kuormituksen jätevesi laimenee muuhun vesimassaan. Lisäksi säiliön vähäisemmällä vesityksellä voidaan saavuttaa taas normaali, matalampi kuormitustaso. (Pihkala 2005)

Taulukossa 2 on esitetty myös maailmanpankin asettamia raja-arvoja jätevesipäästöille. Taulukosta voidaan havaita, että monelle eri parametrille raja-arvo on hyvin tiukka. Maailmanpankin lisäksi erilaiset kansalliset ja paikalliset lainsäädännölliset elimet voivat asettaa raja-arvoja petrokemian jätevedenpuhdistukselle. Jotta tällaisiin raja-arvoihin on mahdollista päästä, tulee puhdistusmenetelmiä kehittää tehokkaiksi.

## 5 PUHDISTUSPROSESSI

Petrokemian jäteveden puhdistuksella on samoja piirteitä kunnallisen jäteveden puhdistuksen kanssa. Esimerkiksi molemmissa jätevettä puhdistetaan kolmessa eri päävaiheessa, jotka ovat mekaaninen, kemiallinen sekä biologinen puhdistus. Tällaisella puhdistusprosessilla pystytään vedestä poistamaan eri tavoin erilaisia aineita, jolloin vedestä saadaan mahdollisimman puhdasta. Näitä kolmea vaihetta voi seurata jälkikäsittely. Kaaviossa 1 on esitetty petrokemian jäteveden virtauskaavio, jossa on myös esitelty erilaisia vaihtoehtoisia puhdistusmenetelmiä.



Kaavio 1. Virtauskaavio petrokemian jätevedenpuhdistuksesta, mukailten Radelyuk ym. 2019. (SBR Sequencing Batch Reactor, MBR Membrane Bioreactor, PACT Powdered Activated Carbon Treatment)

## 5.1 Mekaaninen puhdistus

Mekaaninen puhdistus on jäteveden puhdistuksen ensimmäinen vaihe. Jätevedestä poistetaan välppien avulla kiinteät materiaalit, kuten lehdet. Kiintoaineiden poistamisella vältetään tulevien prosessivaiheiden laitteiden rikkoutuminen. Lisäksi kiinteillä materiaaleilla on turha kuormittaa tulevia puhdistusvaiheita. Välppäys tapahtuu jo kaivoissa, kun jätevedet virtaavat kaivon ritilän läpi. Kaivoista vesi johdetaan altaisiin, joissa voidaan vielä uudestaan puhdistaa vesi välppien avulla. (Salparanta 2013)

Petrokemiassa jäteveden seassa on aina öljyä. Öljy on pyrittävä poistamaan vedestä ennen seuraavia puhdistusvaiheita, sillä öljy voi hankaloittaa kemiallisen puhdistuksen toimintaa ja öljy on myrkyllistä mikrobeille. Öljynerotus perustuu laskeutukseen eli tiheyseroihin. Tietämällä öljypisaroiden kokojakauma voidaan varmistua oikeanlaisesta puhdistusprosessista. Pienimmät öljypisarot poistetaan tehokkaimmin flotaatiolla ja vastaavasti isommat öljypisarot öljy-vesi-erottimilla. (IPIECA 2010; Benyahia ym. 2006)

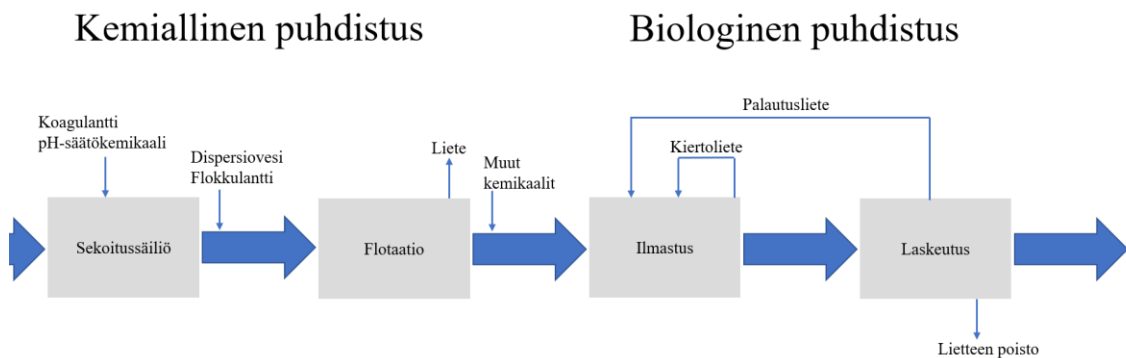
Jalostamoilla käytetään tyypillisesti API-erottimia (*American Petroleum Institute*), mutta myös CPI- (*Coalescing Plate Interceptor*) ja PPI-erottimia (*Parallel Plate Interceptor*) on käytössä jalostamoilla. Nämä erottimet ovat tarkoitettu nimenomaan öljynerotukseen. Esimerkiksi API-erotin on suunniteltu poistamaan öljypisaroita, joiden halkaisija on 0,015 cm. Nämä erottimet voivat poistaa suspendoituneen kiintoaineen 50–200 mg/l asti. (IPIECA 2010; Fuller 2016)

Kun vesi virtaa suuriin altaisiin, virtaus hidastuu ja tällöin öljylle ja vedelle jää aikaa erottua. Vesi raskaampana komponenttina painuu pohjalle ja öljy jää pinnalle, josta se on helppo kuoria pois korkeussäädettävän kuorijan avulla. Pintaöljyn kuorimisen onnistuminen riippuu virtausolosuhteista, ominaispainoeroista, lämpötilasta sekä öljyn stabiilisuudesta. Kuorittu öljy voidaan hyödyntää hylkyöljyn käsittelyssä. (Fuller 2016)

Osa tästä jäteveden öljystä on emulsiona veden seassa ja se ei erotu painovoiman avulla, mikä tekee sen poistamisesta haastavaa. Emulsion poistoa voidaan nopeuttaa lämmön, kemikaalien tai vaahdotuksen avulla. Vastaavasti kevyimmät hiilivedyt haihtuvat jo altaiden pinnalta. Jäteveden karkeat ja öljyiset kiinteät aineet painuvat erottimen pohjalle, josta pohjakaapijat poistavat tätä sakkaa. (Fuller 2016)

## 5.2 Kemiallinen puhdistus

Kemiallinen puhdistus petrokemiassa perustuu koagulaatioon, flokkulaatioon ja flotaatioon. Kemiallisessa puhdistuksessa saostuskemikaalin avulla saostetaan jätevedestä kiintoaineita, kuten öljyä. Lisäksi kemiallisessa puhdistuksessa käytetään kaasulla kyllästettyä vettä puhdistukseen. Tässä kappaleessa käydään kemiallinen puhdistus läpi sekä eri osa-alueiden tarkoitus. Kaaviossa 2 on esitetty esimerkki kemiallisen ja biologisen puhdistuksen muodostamasta kokonaisuudesta.



Kaavio 2. Kemiallisesta ja biologisesta puhdistuksesta esimerkkikaavio, mukailten IPIECA 2010

### 5.2.1 Kemikaalien käyttö

Ennen flotaatiota jätevettä käsitellään kemikaaleilla, joilla flotaatio tehdään tehokkaaksi ja ylipäätään mahdolliseksi. Kemikaaleja käytetään jäteveden pH:n säätelyyn sekä koagulanttia liuenneiden aineiden destabiloimiseen. Jotta koagulantin toiminta olisi tehokasta, tarvitaan myös flokkulanttia eli polymeeriä. Lisäksi kemiallisen puhdistuksen yhteydessä voidaan käyttää erilaisia kemikaaleja, jotka toimivat ravinteina biologiseen puhdistukseen. Ylimääräisillä kemikaaleilla voidaan tasata myös kuormitusta. Käytössä olevia aineita ovat muun muassa fosfori (P), glykoli ja urea. (Jafarinejad ym. 2019; Ainali ym. 2001)

### 5.2.2 Jätevesien pH:n säätö

Petrokemian jätevesien pH:ta säädellään eri kemikaaleilla, ja tämä pH:n säätö tapahtuu sekoitussäiliössä. Sekoitussäiliön avulla aineet saadaan mekaanisesti mahdollisimman



tasaisesti, mutta tämä lisää myös nopeusgradienttia ja pidätysaikaa. Runsaasti happoja sisältäviä jätevesiä voidaan käsitellä ammoniakilla, kalkilla tai natriumkarbonaatilla. Vastaavasti emäksistä jätevettä käsitellään rikkihapolla, kloorivetyhapolla tai hiilidioksidikaasulla. Esimerkiksi eräällä Iranin jalostamolla on käytössä  $H_2SO_4$  ja  $NaOH$  pH:n säätelyyn. (Radelyuk ym. 2019; Jafarinejad ym. 2019; Faust ym. 1999, s.242)

pH:n säätely on tärkeä osa kemiallista puhdistusta, jotta saadaan saostuskemikaalille optimaaliset olosuhteet. Nimittäin saostuskemikaali muodostaa kationisia ioneja, jos pH on reilusti alle 7. Esimerkiksi saostuksessa käytettävät alunat eli alkalimetallien kaksoisulfaattit toimivat parhaiten, kun pH on 5–6, ja vastaavasti rautasuolat parhaiten pH:n ollessa tätäkin alhaisempi. Jätevedelle asetetaan pH-arvo, johon pyritään. Säätökemikaali voidaan annostella reaaliaikaisesti jäteveden laadusta riippuen. (Autio ym. 2010, Faust ym. 1999, s.242)

### 5.2.3 Koagulantti

Saostuskemikaalin eli koagulantin tarkoituksena on saostaa epäpuhtaudet eli liukoiset ja kolloidit aineet. Saostuskemikaalina voidaan käyttää muun muassa alumiinisulfaattia tai ferrisulfaattia. Aluksi ferrisulfaatti hapetetaan, jonka jälkeen ferri-ioni reagoi epäpuhtauden kanssa. Tällöin muodostuu rautafosfaattia, joka nähdään pieninä flokkeina vedessä. Positiivinen ferri-ioni reagoi negatiivisen varauksen hiukkasen kanssa muuttaen epäpuhtaudesta varauksettoman. (Vesilaitosyhdistys 2020, Kopsala 2014, Radelyuk ym. 2019)

Koagulaation tulokseen vaikuttavat monet eri osat, kuten koagulantin annosmäärä, epäpuhtauksien määrä, lämpötila, sekoitusolosuhteet, pH, sameus, TOC (*Total Organic Carbon*) ja DOC (*Dissolved Organic Carbon*) määrä. Tämän takia kuormituksen tulisi pysyä tasaisena. (Faust ym. 1999, s.243, 141)

### 5.2.4 Flokkulantti

Flokkulantti eli tyypillisesti orgaaninen elektrolyytti liuotetaan omassa yksikössään veteen. Liuos johdetaan putkiflokkulaattoriin, joka sijaitsee sekoitussäiliön ja flotaatioaltaan välissä. Orgaaniset polymeerit eivät välttämättä tarvitse yhtä tehokasta sekoitusta kuin koagulantti. Flokkulantti reagoi varauksettoman epäpuhtauden kanssa, joka on aiemmin koagulaatiossa destabiloitu. Flokkulantin avulla mikroflokkit voivat

liittyä toisiinsa muodostaen suurempia flokkeja. Tämä tapahtuu, kun flokkulantit luovat säikeitä flokkien välille ja flokit tarttuvat toisiinsa muodostaen raskaita hiukkasia. Polymeerit lisäävät myös flokkien pinnalle hydrofobisia alueita, mikä mahdollistaa ilmakuplien paremman tarttumisen flokkeihin. (Ainali ym. 2001; Kopsala 2014; Santos ym. 2021)

### 5.2.5 Flotaatio

Flotaatio perustuu kiintoaine-neste tai neste-neste -erotusmenetelmään. Jäteveteen johdetaan kaasua vaahdonomaisesti, jolloin jätevesi on kyllästetty kaasulla. Veteen muodostuu kaasun ansiosta pieniä kuplia. Kaasukuplien tarkoituksena on olla kiintoaineen ja flokkien kiinnikkeenä. Flotaatio on tehokas puhdistusmenetelmä, minkä takia se onkin petrokemiassa todella yleinen. (Faust ym. 1999; Saththasivasm ym. 2016)

DGF-menetelmä (*Dissolved Gas Flotation*) perustuu paineennostamiseen. Käytössä oleva kaasu liuotetaan nestefaasiin kyllästimellä. Kaasulla kyllästettyä vettä kutsutaan dispersiovedeksi. Dispersiovesi nostaa flokkihiukkaset pintaa kohden, ja tämä näkyy altaan pinnalla vaahtona, jota kutsutaan pintalietteeksi. Pintalietettä kuoritaan samaan tyyliin kuin mekaanisessa puhdistuksessa öljyä altaiden pinnalta. Pintaa pitkin liikkuvat laahaimet kaapivat pinnan flokit pois vedestä. Poistetut lietteet jatkavat matkaansa lietteenkäsittelyyn. (Saththasivasm ym. 2016)

Petrokemiassa on myös käytössä IGF-menetelmä (*Induced Gas Flotation*), jonka toiminta perustuu kaasun sekoittamiseen vesivirran sekaan. IGF-menetelmässä käytetään mekaanista tai hydraulista mekanismia, jolloin kaasu lisätään veteen pyörivän roottorin avulla. Tällöin neste hajaantuu aukkojen läpi, flokki poistetaan pohjalta ja puhdistettu neste kulkeutuu padon yli. Tämä eroaa siis DGF-menetelmistä siten, että kaasukuplat luodaan samassa säiliössä, mihin jätevesi johdetaan. (Saththasivasm ym. 2016)

Laajiten jalostamoilla on käytössä flotaatio ilman avulla, eli DAF-menetelmä (*Dissolved Air Flotation*) tai IAF-menetelmä (*Induced Air Flotation*). Ilman sisältämä happi saa aikaan metallin hapettumisen, minkä takia ilma ei ole aina paras vaihtoehto kaasuksi. Näissä tapauksissa liunneen ilman sijasta on myös mahdollista käyttää typpeä (*Dissolved Nitrogen Flotation*, DNF-menetelmä), hiilidioksidia tai metaania. DAF-menetelmä on näistä eniten käytössä jalostamoilla ympäri maailmaa. Esimerkiksi Meksikon PEMEX-

jalostamo, Intian Panipatin jalostamo, Suomen Porvoon jalostamo sekä Portugalin Porton jalostamo kaikki hyödyntävät DAF-menetelmää. (IPIECA 2010; Jafarinejad ym. 2019)

Kaikki nämä flotaatiomenetelmät ovat tehokkaita, mutta niiden toiminnan tehokkuus riippuu eri parametreista. Esimerkiksi liian suuret kuplat tai pieni kaasutilavuus johtavat huonoon epäpuhtauksien talteenottoon. Lisäksi kaasukuplien ja öljypisaroiden tulee törmätä toistuvasti, jotta kiinnittyminen epäpuhtauksiin onnistuisi. Myös tämän yhteen kiinnittymisen tulee olla tarpeeksi vahva, jotta epäpuhtauksien kelluminen onnistuisi. Tämä tarkoittaa sitä, että dispersiovesijärjestelmän tuoton tulee olla tasaista. Flotaation erotustehokkuus huononee merkittävästi, jos pinnalle kertyvä flokkisakka on liian paksua ja laahain ei saa kuorittua kaikkea flokkia pois. Tällöin flokit alkavat painua kohti pohjaa, ja tämä johtaa huonoon puhdistustulokseen. (Saththasivasm ym. 2016)

## 5.3 Biologinen puhdistus

### 5.3.1 Aktiivilieteprosessi

Tyypillisesti biologinen puhdistus tapahtuu aktiivilieteprosessilla, jossa mikro-organismit poistavat veteen liuenneita aineita sekä orgaanisia ja epäorgaanisia aineita, jotka esiintyvät kolloidisina. Biologinen puhdistus tapahtuu useina peräkkäisinä vaiheina, mutta yksittäisiä vaiheita on hankala havaita, sillä prosessi tapahtuu samassa ilmastusaltaassa. Kuormitusta eli mikrobien ravintoa sekä hapen määrää säätelemällä voidaan optimoida hajotusta, mutta monet muuttuvat parametrit voivat vaikeuttaa prosessin ohjausta. (Karttunen 2003, s.276; Karttunen 2004, s. 165; Gray 2004)

Jätevesi virtaa kemiallisesta puhdistuksesta ilmastusaltaaseen, jossa mikrobien ja jäteveden sekaan lisätään ilmaa pintasekoituksella tai diffuusorien kautta. Ilmastuksen tarkoituksena on syöttää aerobisille mikro-organismeille happea hengitystä varten. Aerobiset mikro-organismit tarvitsevat happea muun muassa fosforin poistoon sekä nitrifikaatioon, jossa ammoniumtyyppiä muutetaan nitriitiksi ja nitraatiksi. Tämän soluhengityksen lisäksi ilmastuksella saavutetaan jatkuva sekoittunut suspensio eli tällöin maksimoidaan kontakti mikrobiflokin ja jäteveden välillä. Anaerobisissa oloissa fosfori vapautuu ja aerobissa oloissa fosfori sitoutuu. Anaerobissa oloissa tapahtuu myös denitrifikaatio, jossa nitraatit ja nitriitit hajotetaan typpikaasuksi tai typpioksidiksi. (Karttunen 2003, s. 276; Karttunen 2004, s. 550, 546)

Ilmastuksen jälkeen jätevesi virtaa laskeutusaltaalle, jossa tarkoituksena on tiheyserojen avulla laskeuttaa puhdistetusta jätevedestä liete pois. Viipymän avulla liete eli mikro-organismit epäpuhtauksineen painuvat laskeutusaltaan pohjalle, josta osa poistetaan lietteenkäsittelyyn ja loput palautetaan ilmastusaltaaseen. Kun jätevedestä on erotettu liete, niin on mahdollista purkaa puhdistettu vesi pois jätevesilaitokselta. On kuitenkin yleistä, että biologista puhdistusta seuraa vielä jälkikäsittely kuten membraani, kehittyneet hapetusprosessit (*Advanced Oxidation Process*) tai jälki-ilmastus. (Gray 2004)

### 5.3.2 Mikro-organismien jakauma

Jätevedenkäsittelyn mikro-organismit muodostavat ainutlaatuisen ekosysteemin, joka voi sisältää jopa yli 700 eri mikrobisukua. Mikrobit ovat keskeisessä asemassa hiilen, typen, rikin ja fosforin poistamisessa. Puhdistustehokkuus riippuukin pitkälti mikrobien monimuotoisuudesta sekä tasapainosta. (Wang ym. 2022)

Wang ym. (2022) tutkimuksessa vertailtiin petrokemian ja kahden eri kunnallisen jäteveden puhdistuksen mikrobijakaumaa. Toinen näistä kunnallisen puolen jäteveden puhdistamoista puhdistaa kotitalousjätevesien lisäksi teollista jätevettä. Petrokemian mikrobinäyte oli otettu aerobisesta yksiköstä ShanDong JinCheng Petrochemical Group Co., Zibosta Kiinasta. Tutkimuksessa havaittiin, että petrokemian mikrobijakauma oli huomattavasti yksinkertaisempi. (Wang ym. 2022)

Kaikista eniten (yli 50 %) oli proteobakteereita kaikissa kolmessa jätevedessä. Proteobakteerit sisältävät laajan valikoiman aerobisia ja anaerobisia bakteereja, jotka hajottavat orgaanisia aineita. Lisäksi näiden bakteerien on helppo mukautua muutoksiin, joten ei ole ihme, että niitä on runsaasti biologisen puhdistuksen mikrobipopulaatiossa. Petrokemian puolella Beteproteobakteerien osuus kaikista Proteobakteereista oli suurin. Tutkimuksessa havaittiin petrokemian mikro-organismien funktionaaliksi mikrobiryhmiksi muun muassa Georgfuchsia, Thauera, Longilinea ja Ignavibakteeri. Vastaavasti kunnallisella puolella funktionaalisia olivat muun muassa Terrimonas, Dokdonella, Lewinella, Saccharibakteeri sekä Hyphomicrobium. Petrokemian mikro-organimeista havaittiin, että niillä on tehokkaampi typpi-, nitraatti- ja nitriittihengitys sekä denitrifikaatio. Tutkimuksessa selvisi myös, että Klorofleksejä oli toiseksi eniten mikrobeista petrokemian biomassassa. Klorofleksien arveltiin hajottavan esimerkiksi bentseenia, aldehydejä ja fenoleja. Vastaavasti kunnallisella sekä kunnallisen ja teollisen

jäteveden yhdistelmän puolella toiseksi eniten koko massasta oli Bakterioideetteja. Lisäksi Ignavibakteereja oli enemmän petrokemian näytteessä kuin kahdessa muussa. Thaueran osuus petrokemian näytteestä oli yli 10 % sekä kotitalousjäteveden ja teollisen jäteveden yhdistelmän näytteestä alle 10 %, mutta pelkässä kotitalousjäteveden näytteessä vain alle 1 %. Thauera hajottaa myrkyllisiä orgaanisia aineita, kuten aromaatteja, ja poistaa nitraatteja, minkä takia sen osuus voi teollisissa jätevesissä olla suurempi. (Wang ym. 2022)

### 5.3.3 Muut vaihtoehtoiset menetelmät biologiselle puhdistukselle

Liuenneita aineita on mahdollista poistaa muun muassa SBR (*Sequencing Batch Reactor*), MBR (*Membrane Bioreactor*) tai PACT-prosessin (*Powdered Activated Carbon Treatment*) avulla. SBR-tekniikka perustuu reaktoriin, jossa hyödynnetään ilmastusta, sedimentaatiota sekä selkeytystä. SBR on siis vastaava kuin aktiivilieteprosessi, mutta SBR:ssä puhdistus ei vaadi biomassaa. MBR taas on membraanibioreaktori, jossa yhdistyy membraanin toiminta sekä aktiivilieteprosessi. PACT-prosessissa hyödynnetään yhtäaikaisesti biologista hapetusta ja hiilen absorptiota eli jauhettua aktiivihiiltä kierrätetään aktiivilietteen kanssa. (IPIECA 2010)

Jafarnejad ym. (2019) tutkimuksessa koottiin yhteen erilaisia biologisia puhdistusmenetelmiä, ja niiden puhdistustuloksia vertailtiin keskenään. Esimerkiksi puhdistustehoa tarkasteltiin BOD:n (*Biological Oxygen Demand*) suhteen, jolle aktiivilieteprosessilla saavutettiin yli 88–97 % puhdistustulos, PACT-prosessilla saavutettiin yli 95 % puhdistustulos ja MBR:lla saavutettiin yli 97 % puhdistustulos. (Jafarnejad ym. 2019)

## 6 JÄLKIKÄSITTELY

Jälkikäsitteilyllä on mahdollista tehostaa puhdistustulosta. Tässä kappaleessa käydään lyhyesti läpi kaksi mahdollista jälkikäsitteilymetodia. Mahdollisen jälkikäsitteilyn jälkeen jätevesi on puhdistettu, ja vesi voidaan purkaa tai kierrättää. Purkaus tapahtuu yhdyskunnan jätevesiverkkoon tai vesistöön, kuten mereen tai jokeen. (Jafarinejad ym. 2019)

### 6.1 Membraani

Membraanilla tarkoitetaan erotusta kalvon avulla. Jätevesi johdetaan membraaniyksikköön, jossa halutun kokoiset hiukkaset läpäisevät kalvon. Tällöin saadaan kaksi tuotetta: jätevesi ja rejekti. Erilaisia kalvoerotusprosesseja ovat esimerkiksi mikro-suodatus (*Microfiltration, MF*), ultrasuodatus (*Ultrafiltration, UF*), nanosuodatus (*Nanofiltration, NF*), hiekkasuodatus (*Sand Filtration, SF*) sekä käänteisosmoosi (*Reverse Osmosis, RO*). Öljyisen jätevesien puhdistuksessa tehokkaimpia ovat ultrasuodatus sekä mikro-suodatus, sillä näiden suodatusmenetelmien huokoinen kokoalue mahdollistaa emulsion poistamisen. Lisäksi keraamisen ultrasuodatuksen kalvoilla on korkea termien ja kemiallinen stabiilisuus. (Ratman ym. 2020; Karhu 2015)

Membraanin etuna on sen hyvä puhdistustehokkuus, vähäinen energiankulutus sekä alhaiset ylläpitokustannukset. Kalvotekniikan avulla jopa alle 20 µm kokoiset pisarat on mahdollista poistaa. Pienien pisaroiden lisäksi emulsiota on mahdollista poistaa membraanilla. Jopa 70 % kiintoaineista ja öljyistä on mahdollista saada talteen UF-kalvoilla. Kuitenkin puhdistuksessa käytettävä kalvo likaantuu helposti, minkä takia kalvon käyttöikä lyhenee ja puhdistusteho huononee. Kalvon likaantumista voidaan vähentää esimerkiksi polymeerin modifioinnilla tai pinnan modifioinnilla UV-säteilyn tai lämmön avulla. (Ratman ym. 2020; Mulinari ym. 2021)

Lisäksi eräässä tutkimuksessa on kehitetty nanohybridikalvo, jossa nanohiukkaset parantavat likaantumisen estoa. Jätevesi esikäsiteltiin otsonin avulla, ja tämä otsonointi paransi tutkimuksessa ammoniakkin poistoa. PES-kalvo (polyeetterisulfoni) modifioitiin kolmivaiheisesti, jolloin aluksi kalvolle lisättiin ZnO-nanohiukkasia. Tämän jälkeen hyödynnettiin UV-säteilyä, ja kalvo pinnoitettiin. Tutkimuksessa havaittiin, että nanohiukkaset paransivat kalvon hydrofiilisyyttä sekä permeattivirtausta. Pinnoituksen avulla parannettiin suorituskykyä sekä stabiilisuutta. Tutkimuksessa todettiin, että yhdistelmähoito membraanissa on kannattavaa eli kalvo ei likaannu tällöin yhtä helposti petrokemian jätevesiä puhdistessa. (Ratman ym. 2020)

## 6.2 Kehittyneet hapetusprosessit

Kehittyneitä hapetusprosesseja (*Advanced Oxidation Process*) voidaan käyttää orgaanisten aineiden ja epäpuhtauksien poistamiseen, joita ei ole aiemmissa prosessivaiheissa saatu puhdistettua. Prosessi soveltuu myös hyvin lietteen käsittelyyn. Kehittyneitä hapetusprosesseja ovat muun muassa heterogeeninen fotokatalyyttinen hapetus, otsonointiprosessit ja sähkökemiallinen hapetus. (Elmobarak ym. 2021)

Prosessin tarkoituksena on tuottaa reaktiivisia vapaita hydroksyyli-radikaaleja ( $OH^-$ ), jotka poistavat tehokkaasti orgaanisia kemikaaleja. Hydroksyyli-radikaalit ovat voimakkaita ja nopeita hapettimia, minkä takia ne ovatkin käytössä. Muita mahdollisia aineita radikaalien tuottajiksi ovat  $KMnO_4$  tai  $H_2O_2$ . Hydroksyyli-radikaalien muodostumista tehostetaan otsonoinnilla  $O_3$ ,  $H_2O_2$ ,  $TiO_2$ , ultraääni-, UV- tai elektronisädesäteilyllä. (Pino-Cortés ym. 2020; Elmobarak ym. 2021)

Hapetusprosessien etuna on niiden hyvä soveltuvuus silloin, kun jätevedessä on korkea COD-pitoisuus ja alhainen biohajoavuus. Hapetusprosessien avulla on mahdollista vähentää myrkyllisten yhdisteiden syntymistä, joita syntyy esimerkiksi suodatuksessa, adsorptiossa tai vaahdotuksessa. Käyttämällä useaa eri hapetusprosessia voidaan saada tehokkain puhdistustulos, mutta tällainen tekniikoiden yhdistäminen on vasta tutkimuksen alla. Lisäksi usean eri teknologian käyttö nostaa energiankulutusta. (Pino-Cortés ym. 2020; Elmobarak ym. 2021)

## 7 LIETTEEN KÄSITTELY

Öljyinen liete on stabiili emulsio, joka koostuu öljyisestä, vesipitoisesta sekä kiinteästä faasista. Tätä lietettä saadaan raakaöljyn säiliöistä, vesi-öljy-erotuksesta, jäteöljystä sekä jäteveden puhdistamolta. Lisäksi jäteveden puhdistamon lietettä saadaan useista eri vaiheista, esimerkiksi flotaation pohja- ja pintalietteistä sekä biologisen puhdistuksen poistolietteestä. Jätevedenpuhdistuksen lietteen laatu ja koostumus vaihtelee merkittävästi jäteveden laadun mukaan. Kaikki nämä lietteet käsitellään samassa lietteen käsittelyssä. Öljyliete on vaarallista, mutta sen fysikaaliskemiallisten ominaisuuksien takia sitä voidaan hyödyntää muun muassa raaka-aineena energiantuotannossa. Vaarallisuuden takia on jouduttu kehittämään erilaisia käsittelymenetelmiä lietteelle. (Jerez ym. 2022)

Lietteen käsittely perustuu faasien erotukseen sakeuttamalla. Faasien erotus voi olla hankalaa, mutta erotusta voidaan tehostaa liuotinuotolla tai jäädytysulatusmenetelmällä. Tyypillisesti käytössä olevaa sakeutusta seuraa kuivaus eli vedenpoisto ja varastointi ennen lopullista hävitystä. Kuivaus tapahtuu tyypillisesti lingoilla jätevesilaitoksella. Linko perustuu keskipakovoimaan, jonka avulla eri tiheyden omaavat aineet voidaan erottaa toisistaan. (Aarnio 2018; Jerez ym. 2022)

Jerez ym. (2022) tutkimuksessa öljy kerättiin API-erottimelta eräältä espanjalaiselta petrokemian jäteveden puhdistamolta. Öljyistä lietettä esikäsiteltiin Fentonmenetelmällä, joka on yksi kehittyneistä hapetusprosesseista. Tutkimuksessa havaittiin Fentonmenetelmän hapetuksen toimivan hyvin öljyisen lietteen käsittelylle. Käsittelyllä lietteen vedenpoistokyky ja erotettavuus parani. Vedenpoiston tehostumisella pystytään vähentämään öljyisen lietteen määrää. Lisäksi biohajoavuus lisääntyi lähes 50 %, jonka takia prosessi sopii hyvin biologisen prosessin jatkokäsittelyksi. Menetelmän etuna on myös se, että käsittely hyödyntää lietteen omaa rautapitoisuutta eli käytettävien kemikaalien määrä on vähäinen. (Jerez ym. 2022)



## 8 YHTEENVETO JA JOHTOPÄÄTÖKSET

### 8.1 Johtopäätökset

Erilaisia puhdistusmenetelmiä ja -yksiköitä on mahdollista yhdistellä eri tavoin. Puhdistusprosessin valintaan vaikuttavat monet eri tekijät, kuten jäteveden epäpuhtaudet, paikallinen lainsäädäntö ja ympäristölupien raja-arvot sekä kustannukset. Jafarinejad ym. (2019) tutkimuksessa on esitelty jalostamoiden erilaisia jäteveden käsittelyjä eri puolilta maailmaa: Turkista, Meksikosta, Iranista ja Kolumbiasta. Tutkimuksen mukaan Turkin eräällä jalostamolla on käytössä API-erotin, jota seuraa flokkulaatio DAF-prosessin avulla. Tästä kemiallisesta puhdistuksesta jätevesi virtaa aktiivilieteprosessin läpi laskeutukseen. Liette kerätään jokaisesta vaiheesta, ja se käsitellään erikseen. Vastaavasti Meksikon eräällä jalostamolla on käytössä myös API-erotin, DAF-menetelmä sekä aktiivilieteprosessi. Tämän jälkeen jätevesi jälkikäsitellään ultrasuodatuksella. Ultrasuodatuksen rejekti voidaan purkaa pois, mutta permeaatti käsitellään vielä käänteisosmoosin avulla. Käänteisosmoosin rejekti puretaan pois ja permeaatti uudelleenkäytetään jalostamolla. Tällaisella veden kierrätyksellä voidaan alentaa ympäristövaikutuksia sekä jalostuksen kustannuksia. Iranin eräällä jalostamolla on käytössä öljy-vesi -erotin ennen API-erotinta. Tämän jälkeen jätevesi johdetaan tasausaltaan läpi DAF-menetelmään, mitä seuraa ilmastus ja laskeutus. Iranin jalostamolla jätevesi jälkikäsitellään hiekkasuodatuksella. Kolumbian jalostamolla käytössä on käytössä API-erottimet, minkä jälkeen jätevesi tasataan altaalla. Tämän jälkeen jätevesi virtaa neutralointilammikon läpi koagulaatio-flokkulaatio -vaiheeseen. Kemiallisesti puhdistettu jätevesi johdetaan taas uuden lammikon läpi, jossa tapahtuu flotaatio. Tämän jälkeen on vielä kaksi lammikkoa, joista ensimmäisessä on fenolien poisto biologisesti ja toisessa on hapetus ja laskeutus. (Jafarinejad ym. 2019)

Tiukentuneiden lupaehtojen myötä jalostamoilla joudutaan tehostamaan jäteveden puhdistusprosesseja. Tehokkaaseen ja ympäristöystävälliseen puhdistukseen on mahdollista päästä, kun puhdistusprosessi sopii kyseisen jalostamon jäteveden laadulle. Veden uudelleenkierrätystä olisi hyvä lisätä, jotta puhdasta vettä ei tarvitsisi ottaa jalostusprosessiin niin paljoa. Tällöin myös jäteveden määrä voisi olla vähäisempi, eli energiaa säästyisi puhdistusprosessista.

## 8.2 Yhteenveto

Tässä työssä selvitettiin petrokemian jätevesiä, muun muassa niiden lähdettä, laatua ja määrää. Kirjallisuuden perusteella merkittävimmät jätevesilähteet petrokemiassa ovat suolanpoisto, hapanvesiverkoston muodostavat yksiköt sekä säiliöt. Näiden lisäksi hulevedet ja saniteettivedet ovat osa jätevesilähteitä. Petrokemian jätevedet sisältävät erilaisia epäpuhtauksia, jotka voidaan luokitella liuenneisiin ja dispergoituneisiin öljy-yhdisteisiin, liuenneisiin mineraaleihin ja raskasmetalleihin, tuotantoprosessien kemikaaleihin ja kiintoaineisiin sekä muihin aineisiin. Laatu voi vaihdella merkittävästi eri petrokemian laitosten välillä, ja tähän laadun vaihteluun vaikuttaa muun muassa erilaiset öljynjalostuksen tuotantoyksiköt sekä erilainen raakaöljy.

Jäteveden puhdistusprosessi on jakautunut mekaaniseen, kemialliseen ja biologiseen puhdistukseen. Mekaaninen puhdistus sisältää kiinteiden aineiden poiston välppäyksen ja öljynerotuksen avulla. Kemiallisessa puhdistuksessa epäpuhtauksia poistetaan flotaatiolla koagulantin ja flokkulantin avulla. Aluksi säädetään koagulantille optimiolosuhteet pH:n säätökemikaalin avulla, minkä jälkeen koagulantti saostaa liukoisia ja kolloideja aineita. Tämän jälkeen flokkulantti mahdollistaa suurempien flokkien muodostumisen, jotka poistetaan flotaatiolla. Kemiallista puhdistusta seuraa biologinen puhdistus, joka tyypillisimmin on aktiivilieteprosessi. Aktiivilieteprosessissa mikro-organismit poistavat peräkkäisinä vaiheina anaerobisesti ja aerobisesti veteen liuenneita aineita, kuten fosforia ja typpeä. Petrokemian mikrobijakauman on raportoitu olevan yksinkertaisempi kuin kunnallisen puolen mikrobijakauma. Biologista puhdistusta voi seurata vielä jälkikäsitteily, joka on esimerkiksi membraani- tai hapetusprosessit.

Kun suunnitellaan petrokemian jätevedenkäsittelyn puhdistusta, tulee huomioida jäteveden laatu ja määrä. Huomioimalla jäteveden laatu puhdistusprosessien valinnassa voidaan päästä hyviin puhdistustuloksiin. Lisäksi kokoamalla kokonaisprosessi kyseisen jalostamon jäteveden laadun mukaan, on mahdollista päästä alhaisempiin taloudellisiin vaikutuksiin. Tällöin vettä ei puhdisteta ylimäärin. Esimerkiksi membraanin käyttäminen jälkikäsitteilynä voi olla turhaa, jos puhdistettu jätevesi ei sovi kyseiseen prosessiin. Öljynjalostuksella, mukaan lukien jäteveden puhdistuksella, on laajat ympäristövaikutukset, minkä takia lainsäädäntö on tiukentunut. Monet tutkimukset suosittelevat jatkokäsittelyä ja niiden kehittämistä. Jatkokäsittely mahdollistaa tiukentuneisiin raja-arvoihin pääsyn.

## 9 LÄHDELUETTELO

Aarnio A., 2018. Lietteen linkouksen parametrit ja optimointi. Opinnäytetyö [https://www.turunseudunpuhdistamo.fi/wp-content/uploads/2019/02/Opinn%C3%A4ytety%C3%B6\\_Aarnio\\_Aija-ID-21228.pdf](https://www.turunseudunpuhdistamo.fi/wp-content/uploads/2019/02/Opinn%C3%A4ytety%C3%B6_Aarnio_Aija-ID-21228.pdf)

Ahmadun, F., Pendashteh, A., Abdullah, L., Biak, D., Madaeni, S., Abidin Z., 2009. Review of technologies for oil and gas produces water treatment. *Journal of Hazardous Materials*, 170, s. 530-551. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.05.044>

Ainali, I., Juuso, E., Sorsa, A., 2001. Vesikemikaalien annostelutyökalun kehittäminen: Flotaation perusteet, koejaksot ja mallinnus, Raportti B NO 35. Oulun yliopisto: Sääätötekniikan laboratorio, 48 s. ISBN 951-42-6589-0

Aljuboury, D.A.D.A, Palaniandy, P., Abdul, H.B., Feroz, S., 2017. Treatment of petroleum wastewater by conventional and new technologies – A review. *Global NEST Journal*, 19 (3), s. 439-452.

Al-Moubaraki, A., Obot, I., 2021. Corrosion challenges in petroleum refinery operations: Sources, mechanisms, mitigation, and future outlook. *Journal of Saudi Chemical Society*, 25, 101370 <https://doi.org/10.1016/j.jscs.2021.101370>

Autio A., 2010. Prosessijätevesien puhdistaminen flotaation avulla. [verkkodokumentti] Opinnäytetyö. Keski-Pohjanmaan ammattikorkeakoulu, kemiantekniikan koulutusohjelma. Saatavissa: <https://www.theseus.fi/bitstream/handle/10024/16362/oppari.pdf?sequence=1&isAllowed=y> [viitattu 28.12.2021]

Benyahia, F., Abdulkarim, M., Embaby, A., 2006. Refinery wastewater treatment: A true technological challenge [verkkodokumentti]. United Arab Emirates: The Seventh Annual U.A.E University Research Conference. Saatavissa: [doi:10.13140/RG.2.1.4642.8562](https://doi.org/10.13140/RG.2.1.4642.8562) [8.1.2022] 8 s.

Ottelin, M., 2019. Borealis petrokemian tehtaiden jätevedet [verkkodokumentti]. Aluehallintovirasto: Borealis. Saatavissa: <https://ylupa.avi.fi/fi-FI/asia/1643747> [viitattu 30.1.2022] 83 s.

Diya'uddeen, D., Daud, W., Aziz, A.R., 2011. Treatment technologies for petroleum refinery effluents: A review. *Process Safety and Environmental protection*, 89, s. 95–105. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2010.11.003>

Elmobarak, W., Hameed, B., Almomani, F., Abdullah, A., 2021. A Review on the Treatment of Petroleum Refinery Wastewater Using Advanced Oxidation Processes. *Catalysts*, 11 (7), 782. <https://doi.org/10.3390/catal11070782>

Faust, S., Aly, O., 1999. *Chemistry of water treatment*, 2. painos. Yhdysvallat: CRC Press LLC, 581 s. ISBN 1-57504-011-5

Fuller, R., 2016. Wastewater blog, API Separator [verkkodokumentti]. Blogi: Rick Fuller. Saatavissa: <https://www.thewastewaterblog.com/> [viitattu 8.1.2022]

Gray, N., 2004. *Biology of wastewater treatment*. 2. painos. Lontoo: Imperial College Press, 1421 s. ISBN 1-86094-332-2

Hase, A., Komppa, V., Lokio, A., Riistama, K. & Vuori M., 1990. *Suomen Kemianteollisuus*. Kemia Keskusliitto. Mikkeli: Länsi-Savo Oy, 286 s. ISBN 952-9597-02-9

IPIECA, 2010. Petroleum refining water/wastewater use and management [verkkodokumentti]. IPIECA nettisivut: AECOM Inc. Saatavissa: <https://www.ipieca.org/resources/good-practice/petroleum-refining-water-wastewater-use-and-management/> [viitattu 18.2.2022]. 60 s.

Jafarinejad, S., Jiang, S., 2019. Current technologies and future directions for treating petroleum refineries and petrochemical plants (PRPP) wastewaters. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 7, 103326. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.103326>

Jain, M., Majumder, A., Ghosal, P., Gupta, A., 2020. A review on treatment of petroleum refinery and petrochemical plant wastewater: A special emphasis on constructed wetlands. *Journal of Environmental Management*, 272, 111057. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2020.111057>

Jerez, S., Ventura, M., Molina, R., Martínez, F., Pariente, M., Melero, J., 2022. Application of a Fenton process for the pretreatment of an iron-containing oily sludge: A sustainable management for refinery wastes. *Journal of Environmental Management*, 204, 114244. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2021.114244>

Karhu, M., 2015. Treatment and characterisation of oily wastewater. [verkkodokumentti] Väitöskirja. Oulun yliopisto. Saatavissa: <http://urn.fi/urn:isbn:9789526208817> [viitattu 30.12.2021]

Karttunen, E., 2004. RIL 124-2 Vesihuolto II. Vammala: Vammalan Kirjapaino Oy. Suomen Rakennusinsinöörien Liitto RIL ry, 684 s. ISBN 951-758-438-5

Karttunen, E., 2003. RIL 124-1 Vesihuolto I. Vammala: Vammalan Kirjapaino Oy. Suomen Rakennusinsinöörien Liitto RIL ry, 314 s. ISBN 951-758-431-8

Katajisto, M., 2021. Vuosikertomus 2020 [verkkodokumentti]. Neste OyJ nettisivut: Neste OyJ. Saatavissa: [https://www.neste.fi/sites/neste.fi/files/Press\\_release\\_attachments/wkr0006\\_7.pdf](https://www.neste.fi/sites/neste.fi/files/Press_release_attachments/wkr0006_7.pdf) [viitattu 27.12.2021] 218 s.

Kopsala S., 2014. Lietteen käsittelyssä käytettyjen koagulanttien vaikutus mädätysprosessiin. [verkkodokumentti] Opinnäytetyö. Hämeen ammattikorkeakoulu, bio- ja elintarviketekniikan koulutusohjelma. Saatavissa: [https://www.hamk.fi/wp-content/uploads/2018/07/Kopsala\\_Sari.pdf](https://www.hamk.fi/wp-content/uploads/2018/07/Kopsala_Sari.pdf) [viitattu 28.12.2021]

Kusworo, T., Kumoro, A., Utomo, D., 2021. Phenol and ammonia removal in petroleum refinery wastewater using a poly(vinyl) alcohol coated polysulfone nanohybrid membrane. *Journal of Water Process Engineering*, 39, 101718. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2020.101718>

Liu, Y., Lu, S., Yan, X., Gao, S., Cui, X., Cui, Z., 2020. Life cycle assessment of petroleum refining process: A case study in China. *Journal of Cleaner Production*, 256, 120422. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.120422>

Mecklin, M., Malila, K., Tuomikoski, P., Rousu, J., Tamminen, E., Pakarinen, M., Harju, H., 2018. Tislauksen perusteet. Neste OyJ

Mulinari, J., Silva, A., Venturin, B., Scapini, T., Bonatto, C., Camargo, A., Zin, G., Fongaro, G., Hotza, D., Oliveira, J., Ambrosi, A., Luccio, M., Treichel, H., 2021. Membrane-Based Hybrid Processes for Wastewater Treatment. 711 s. Chapter 5 Catalytic membranes for the treatment of oily wastewater. <https://doi.org/10.1016/C2020-0-00359-2>

Mustapha H., 2018. Treatment of Petroleum Refinery Wastewater with Constructed Wetlands [verkkodokumentti] Väitöskirja. University of Wageningen. Saatavissa: DOI:10.1201/9780429450921 [viitattu 30.1.2022]

Pihkala, J., 2005. Prosessiteknikan kokonaisprosessit. Helsinki: Hakapaino OY, 76 s. ISBN 952-13-0267-4

Pino-Cortés, E., Montalvo, S., Huiliñir, C., Cubillos, F., Gacitúa, J., 2020. Characteristics and Treatment of Wastewater from the Mercaptan Oxidation Process: A Comprehensive Review. *Processes*, 8 (4), 425. <https://doi.org/10.3390/pr8040425>

Radelyuk, I., Tussupova, K., Zhapargazinova, K., Yelubay, M., Persson, M., 2019. Pitfalls of Wastewater Treatment in Oil Refinery Enterprises in Kazakhstan – A System Approach. *Sustainability*, 11(6), 1618. <https://doi.org/10.3390/su11061618>

Ratman, I., Kusworo, T., Utomo, D., Azizah, D., Ayodyasena, W., 2020. Petroleum Refinery Wastewater Treatment using Three Steps Modified Nanohybrid Membrane Coupled with Ozonation as Integrated Pre-treatment. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 8, 103978. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.103978>

Salparanta V., 2013. Neste Oil OyJ:n Naantalin jalostamon jätevesilaitoksen putkistokaavio ja alasajo-ohjeistus. [verkkodokumentti] Opinnäytetyö. Turun ammattikorkeakoulu, kone- ja tuotantotekniikka. Saatavissa: [https://www.theseus.fi/bitstream/handle/10024/69506/Salparanta\\_Ville.pdf?sequence=1&isAllowed=y](https://www.theseus.fi/bitstream/handle/10024/69506/Salparanta_Ville.pdf?sequence=1&isAllowed=y) [viitattu 27.12.2021]

Santos, M., Capponi, F., Ataíde, C., Barrozo, M., 2021. Wastewater treatment using DAF for process water reuse in apatite flotation. *Journal of Cleaner Production*, 308, 127285. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.127285>

Saththasivasm, J., Loganathan, K., Sarp, S., 2016. An overview of oil–water separation using gas flotation systems. *Chemosphere*, 144, s. 671–680. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2015.08.087>

Sujo-Nava, D., Scondari, L., Slater, C., Dahm, K., Savelski, M., 2009. Retrofit of sour water networks in oil refineries: A case study. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 48, s. 892–901. <https://doi-org.pc124152.oulu.fi:9443/10.1016/j.cep.2008.12.002>

Suomen virallinen tilasto (SVT), 2019. Ilmapäästöt toimialoittain [verkkodokumentti] Helsinki: Tilastokeskus. Saatavissa: [http://www.stat.fi/til/tilma/2019/tilma\\_2019\\_2021-09-30\\_tie\\_001\\_fi.html](http://www.stat.fi/til/tilma/2019/tilma_2019_2021-09-30_tie_001_fi.html) [viitattu 3.3.2022]

Suominen J., 2011. Naantalın öljynjalostamon höyryjakeluverkon PI-kaavion luominen. [verkkodokumentti] Opinnäytetyö. Saimaan ammattikorkeakoulu, prosessitekniiikan koulutusohjelma. [viitattu 15.4.2022] Saatavissa: [https://www.theseus.fi/bitstream/handle/10024/30557/Suominen\\_Jarno.pdf?sequence=1&isAllowed=y](https://www.theseus.fi/bitstream/handle/10024/30557/Suominen_Jarno.pdf?sequence=1&isAllowed=y)

Vesilaitosyhdistys, 2020. Kemiällisen saostuksen huoltovarmuuden parantaminen Suomen vesihuollossa. [verkkodokumentti] Huoltovarmuusorganisaatio: Vesihuoltopooli. ISBN 978-952-5608-72-4 Saatavissa: [https://www.vvy.fi/site/assets/files/3226/kemiällisen\\_saostuksen\\_huoltovarmuuden\\_parantaminen.pdf](https://www.vvy.fi/site/assets/files/3226/kemiällisen_saostuksen_huoltovarmuuden_parantaminen.pdf) [viitattu 28.12.2021]

Wang, K., Chen, X., Yan, D., Xu, Z., Peiji, H., Li, H., 2022. Petrochemical and municipal wastewater treatment plants activated sludge each own distinct core bacteria driven by their specific incoming wastewater. *Science of The Total Environment*, 826, 153962. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.103817>

Yang C., 2020. Petrochemical wastewater and its treatment. [verkkodokumentti] Opinnäytetyö. Centria-ammattikorkeakoulu, environmental chemistry and technology. Saatavissa: [https://www.theseus.fi/bitstream/handle/10024/344161/Chengyi\\_Yang.pdf?sequence=2&isAllowed=y](https://www.theseus.fi/bitstream/handle/10024/344161/Chengyi_Yang.pdf?sequence=2&isAllowed=y) [viitattu 2.1.2022]

Yang, M., Li, Z., Feng, X., Wang, Y., 2021. Conceptual approach for simultaneous targeting and design of refinery desulfurization solvent network. *Chemical Engineering Research and Design*, 175, s. 1–9. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2021.08.032>