

---

# FLOTAATION TEHOSTAMINEN OTSONOINNILLA TALOUSVEDEN VALMISTUKSESSA



Ammattikorkeakoulun opinnäytetyö

Ympäristötekniikan koulutusohjelma

Visamäki, syksy 2014

*Tuomas Tamminen*

Tuomas Tamminen



VISAMÄKI  
Ympäristötekniikan koulutusohjelma  
Ympäristötekniikka

---

<b>Tekijä</b>	Tuomas Tamminen	<b>Vuosi</b> 2014
<b>Työn nimi</b>	Flotaation tehostaminen otsonoinnilla talousveden valmistuksessa	

---

## TIIVISTELMÄ

Tämä työ on tehty kahdessa osassa. Tutkimukseen liittyvät käytännön kokeet ja osa kirjallisuustutkimuksesta on tehty Raision-Naantalinnin vesilaitoksen vers-  
tas- ja laboratoriotiloissa henkilökunnan huomattavalla avustuksella. Varsinainen kirjoitustyö on tehty Turun vesiliikelaitoksen toimeksiannosta.

Työn tavoitteena oli selvittää, voidaanko vedenpuhdistuksessa yleisesti käytössä olevaa flotaatiota tehostaa käyttämällä tavallisen ilman sijaan otsonoitua ilmaa. Ennen kaikkea tässä työssä pyrittiin vastaamaan kysymykseen, kannattaako edellä mainittua menetelmää tutkia tarkemmin ja laajemmin.

Opinnäytetyön teoriaosuus pohjautuu kirjallisiin lähteisiin, joista merkittävimmät on kirjoittanut B. Langlais ym. ja J. Edzwald. Lisäksi tekijällä on lähes kymmenen vuoden kokemus työskentelystä talousvesilaitoksessa.

Käytännön kokeet suoritettiin varta vasten rakennetulla koelaitteistolla ja tarvittavat analyysit suoritettiin Raision-Naantalinnin -vesilaitoksen laboratoriossa.

Tutkimuksessa todettiin, että otsonoinnin yhdistämisellä flotaatioon tuntuisi olevan positiivisia vaikutuksia selkeytystulokseen. Lähes jokaisessa kokeessa oli sameuden, kaliumpermanganaattiluvun, absorbanssin ja levälaskennan osalta havaittavissa ainakin vähäistä parannusta.

Missään tapauksessa ei voida sulkea pois sitä mahdollisuutta, että otsonin yhdistämisellä flotaatioon saavutettaisiin etuja. Menetelmää tulisi ehdottomasti tutkia enemmän ja monipuolisemmin.

**Avainsanat** flotaatio, otsoni, otsonoitu ilma, talousvesi, vedenkäsittely

**Sivut** 55 s. + liitteet 10 s.

VISAMÄKI

Degree Programme in Environmental Technology  
Environmental technology

---

**Author**

Tuomas Tamminen

**Year** 2014

**Subject of Bachelor's thesis**

Improving flotation through ozone in purifying potable water

---

ABSTRACT

This Bachelor's thesis was commissioned by the Turku Waterworks. The purpose of thesis was to examine if the commonly used method of flotation with normal air would be more effective by using ozonized air. The main aim was to find out whether it is worthwhile to study this method in more detail and on a larger scale.

The theoretical section of the thesis is based on written publications, especially on the studies by B. Langlais et al. and J. Edzwald. In addition, the author has nearly 10 years of experience of working in a water supply plant. The practical experiments were carried out by an especially built test equipment and the analysis needed was done in the Raisio-Naantali Waterworks laboratory.

The results of the study show that combining ozonizing with the flotation seems to have a positive effect on the water clarification. In nearly every experiment at least some improvement in the turbidity, potassium permanganate number, absorbance and the amount of the algae was detected. It cannot be ruled out that at any circumstances that combining ozone with the flotation, benefits would be obtained. The method should absolutely be studied more and from various points of view.

**Keywords** flotation, ozone, ozonized air, potable water, water treatment

**Pages** 55 p. + appendices 10 p.

# SISÄLLYS

1	JOHDANTO .....	1
2	FLOTAATIO JA OTSONOINTI OSANA VEDENPUHDISTUSTA .....	2
3	OTSONI .....	3
3.1	Otsonin käyttö vedenpuhdistuksessa.....	3
3.2	Otsonin kemialliset ja fysikaaliset ominaisuudet .....	4
3.3	Otsonin valmistus .....	5
3.4	Otsonin reaktiot vedessä.....	7
3.5	Otsoni kloorin korvaajana desinfiointiaineena.....	9
4	FLOTAATIO.....	12
4.1	Flotaatio vedenpuhdistuksessa .....	14
4.1.1	Flotaation ensimmäinen sukupolvi.....	14
4.1.2	Flotaation toinen sukupolvi .....	15
4.1.3	Flotaation kolmas sukupolvi.....	16
5	KORKEAPAINEFLOTAATION TEKNINEN TOTEUTUS .....	17
5.1	Saturaattori .....	18
5.2	Dispersiosuuttimet.....	20
5.3	Kuplat.....	21
5.3.1	Kuplien koosta.....	21
5.3.2	Kupliin liittyviä parametreja.....	23
5.3.3	Kuplien nousunopeus .....	29
5.3.4	Kupla-partikkeli-kompleksin muodostumisen menetelmät.....	30
5.3.5	Kuplan ja partikkelin törmäys .....	30
5.3.6	Erotusalue .....	32
6	OTSONOINNIN JA FLOTAATION YHDISTÄMINEN .....	33
7	KOELAITTEISTO .....	34
8	TUTKIMUS .....	35
8.1	Tutkittavat suureet.....	36
8.1.1	Sameusmittaus .....	36
8.1.2	KMnO <sub>4</sub> -titraus .....	38
8.1.3	Absorbanssi .....	38
8.1.4	O <sub>3</sub> -titraus.....	39
8.1.5	Lovibond.....	39
8.1.6	pH .....	39
8.1.7	Mikroskooppinen tutkimus.....	39
8.2	Koesarjat.....	40
8.2.1	Otsonigeneraattorin tuottokäyrä .....	40

8.2.2	Otsonin imeyttämisen ja kuplittamisen vertailu .....	41
8.2.3	Otsonoinnin vaikutus jokiveteen .....	43
8.2.4	Otsonoinnin vaikutus järviveteen .....	45
8.2.5	Otsonin määrän vaikutus selkeytystulokseen .....	47
9	JOHTOPÄÄTÖKSIÄ .....	48
9.1	Otsonin liuottaminen vs. kuplittaminen .....	49
9.2	Otsonoinnin vaikutus sameuteen .....	49
9.3	Otsonoinnin vaikutus KMnO <sub>4</sub> -lukuun .....	50
9.4	Otsonoinnin annostus .....	51
9.5	Loppupäätelmä .....	52
10	EHDOTUKSIA JATKOTUTKIMUSAIHEIKSI .....	52
	LÄHTEET .....	54

- Liite 1 Otsonipitoisuuden määrittäminen kaasusta, Trailigazin ohje
- Liite 2 Esimerkkilaskelma otsonin tuotosta
- Liite 3 Valokuvia käytetystä koelaitteistosta

## 1 JOHDANTO

Puhdas vesi on toimivan ja rauhallisen yhteiskunnan perusedellytys. Ilman riittävää määrää puhdasta vettä nykyaikainen yhteiskunta yksinkertaisesti lakkaa toimimasta. Työ, jonka tarkoituksena on toimittaa perustarpeisiin kuuluvaa puhdasta vettä kanssaihmisille, on helppo kokea mielekkääksi ja tarkoitukselliseksi. Lisäksi taloudellisista ja huoltovarmuuteen liittyvistä syistä sekä turvallisuussyistä veden tuotantoa ei voida siirtää ulkomaille.

Tässä vain muutamia syitä siihen, miksi olen työelämässäni omistautunut puhtaan veden valmistukseen. On siis luonnollista, että myös tämä opinnäytetyö käsittelee vedenpuhdistusta ja pyrkii omalta osaltaan antamaan panoksensa alan tutkimukselle ja kehitykselle.

Vedenpuhdistuksessa on yleisesti käytössä tekniikat, joita kutsutaan flotaatioksi ja otsonoinniksi. Yleensä näiden välissä on ainakin suodatus. Tässä opinnäytetyössä tutkitaan, voisiko otsonoinnin ja flotaation yhdistää, miten se voitaisi teknisesti toteuttaa ja olisiko sillä saavutettavissa etuja veden laadun suhteen verrattuna flotaatioon pelkällä ilmalla.

Tutkimukseen liittyvän tutkimuslaitteiston rakentaminen ja käytännön kokeet on tehty silloisen työnantajani, nykyisin jo lakkautetun, Raision-Naantalin vesilaitoksen ja sen henkilökunnan huomattavalla avustuksella. Tämän opinnäytetyön varsinaisen kirjoittamisen aikaan toimeksiantajanani on toiminut nykyinen työnantajani Turun vesiliikelaitos.

Tämä opinnäytetyö koostuu kirjallisesta ja kokeellisesta osiosta. Kirjallisessa osiossa käsitellään otsonointia ja flotaatiota erillisinä prosesseina, kerrotaan niiden kehittymisestä ensimmäisistä koelaitoksista nykypäivään ja tarkastellaan otsonointiin ja flotaatioon liittyviä fyysisiä ja kemiallisia ilmiöitä.

Kokeellinen osio pitää sisällään koelaitteiston suunnittelun, koelaitteiston rakentamisen sekä itse kokeiden suunnittelun, suorittamisen ja tulosten analysoinnin. Minua ohjaavana asiantuntijana toimi pitkän uran vedenpuhdistuksen parissa tehnyt diplomi-insinööri Gösta Wahlroos.

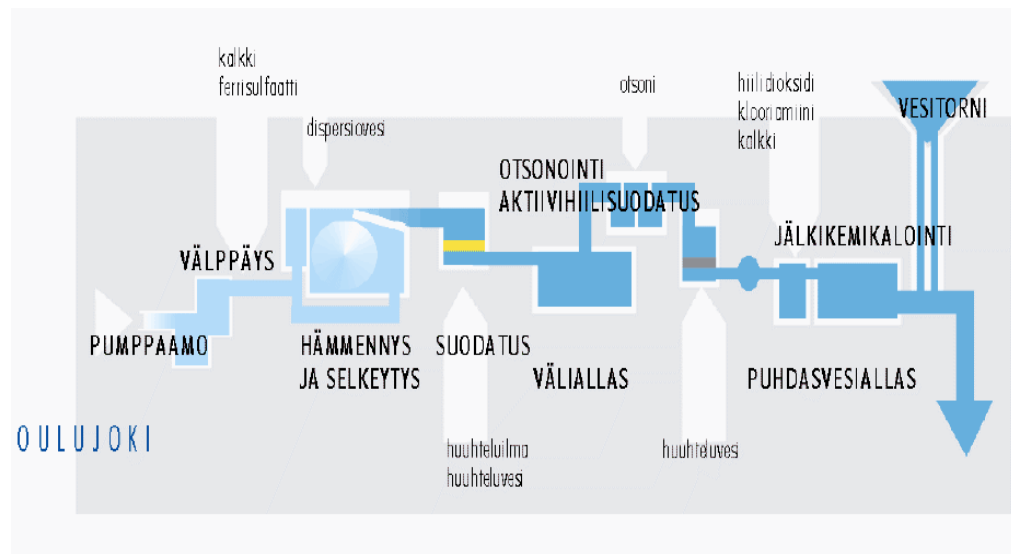
Tämä tutkimus rajoittuu käsittelemään otsonoinnin ja flotaation yhdistämistä teknisestä ja vedenlaadullisesta näkökulmasta. Tutkimus ei pidä sisällään menetelmän taloudellista tarkastelua, sillä kustannuksiin vaikuttavat tekijät ovat niin tapauskohtaisia, että niiden tarkastelu näin yleisluontoisessa työssä ei olisi mielekäästä. Tämän työn tarkoituksena on ennen kaikkea osoittaa, kannattaako otsonoinnin ja flotaation yhdistämistä tutkia tarkemmin, tehdä perusteellisempi tutkimus, johon ei tässä työssä ajan ja resurssien puolesta ollut mahdollisuuksia, tai kokeilla menetelmää esimerkiksi suuremmalla laitteistolla.

Haluan kiittää Raision-Naantalin vesilaitoksen laboratorio- ja verstashenkilökuntaa. He olivat suureksi avuksi näytteiden analysoinnissa ja koelaitteiston rakentamisessa. Erityisesti haluan kiittää DI Gösta Wahlroosia, joka sai minut aikanaan kiinnostumaan vedenpuhdistuksesta ja on opettanut minulle käytännössä kaiken, mitä tiedän talousveden valmistuksesta.

## 2 FLOTAATIO JA OTSONOINTI OSANA VEDENPUHDISTUSTA

Talousvettä valmistetaan pohjavedestä, tekopohjavedestä tai joista ja järvistä. Mikäli vesilaitos käyttää raakavesilähteenään jokea tai järveä, puhutaan pintavesilaitoksesta.

Pintavesilaitos pitää sisällään useita eri yksikköoperaatiota, joilla kullakin pyritään vaikuttamaan käsiteltävän veden fysikaalisiin, kemiallisiin tai mikrobiologisiin ominaisuuksiin. Kuten kuvasta 1 näkyy, esimerkiksi Oulun veden puhdistuslaitoksessa voidaan laskea, hieman laskentatavasta riippuen, olevan kymmenkunta eri yksikköoperaatiota.



Kuva 1. Oulun veden puhdistusprosessi.  
(<http://oulu.ouka.fi/vesi/kuvat/vesiprosessi03.gif>)

Oulun veden tapauksessa selkeytys tarkoittaa nimenomaan flotaatioselkeytystä. Kuten kuvasta 1 käy ilmi, flotaation ja otsonoinnin välissä on hiekkasuodatus, mikä on tyypillistä.

Ominaista sekä flotaatiolle että otsonoinnille on, että niissä hyödynnetään kaasukuplia, jotka nousevat käsiteltävän veden läpi kohti pintaa. Flotaatiossa tavoitteena on saada aikaan mahdollisimman pieniä, niin sanottuja mikroakuplia. Tämä onnistuu imeyttämällä veteen ilmaa paineen avulla, jonka jälkeen paineen laskiessa ilma vapautuu vedestä mikroakuplina. Mikroakuplien pinta-ala

suhteessa tilavuuteen on paljon suurempi kuin normaalissa kuplituksessa, jota käytetään otsonoinnissa.

Tämän opinnäytetyön tarkoituksena on tutkia näiden kahden prosessin yhdistämistä siten, että flotaatiossa veteen imeytettävä ja sen jälkeen mikrokuplina vapautuva kaasu sisältää otsonia. Tutkimuksessa yritetään selvittää, voidaanko flotaatiolla saavuttaa enemmän parannusta selkeytetyn veden ominaisuuksissa, mikäli flotaatiossa käytetty kaasu sisältää otsonia.

## 3 OTSONI

### 3.1 Otsonin käyttö vedenpuhdistuksessa

Lähteestä riippuen ensimmäisen täyden mittakaavan vedenkäsittelylaitoksen, joka käytti otsonointia, kerrotaan aloittaneen toimintansa joko Alankomaissa vuonna 1893 tai Ranskassa vuonna 1906. Otsonoinnin voitaneen kuitenkin sanoa olleen käytössä ainakin vuodesta 1906 lähtien. Vuoteen 1939 mennessä yksistään Ranskassa arvioidaan olleen jo yli sata laitosta, jotka käyttivät otsonointia osana vedenpuhdistusprosessiaan. Vaikka ensimmäisen maailmansodan kokemukset kloorikaasun vaikutuksista johtivatkin sodan jälkeen yhä enemmän kloorin käyttöön desinfiointikemikaalina, ei otsonointia hylätty kokonaan. Yhdysvaltoihin ja Kanadaan menetelmä rantautui perusteellisesti tosin vasta 1970- ja 1980-luvuilla. (Langlais, Reckhow & Brink 1991, 2-3; Glaze 1987, 224.)

Alkujaan otsonointia käytettiin nimenomaan desinfiointimenetelmänä, mutta sängen pian sillä huomattiin olevan myös lukuisia muita hyviä vaikutuksia. Otsonin kyky parantaa käsitellyn veden hajua ja makua huomattiin jo varhain. Hieman myöhemmin otsonin todettiin myös parantavan veden väriä ja hapettavan vedessä olevaa rautaa ja mangaania. Hapetettu rauta ja mangaani saostuivat, ja ne voitiin tämän jälkeen poistaa vedestä suodattamalla. 1960-luvulla otsonilla todettiin olevan myös koaguloitumista edistävä vaikutus. Ensimmäiset tätä ilmiötä hyväksikäyttävät laitokset rakennettiin Ranskaan (1964), Sveitsiin (1967) ja Saksaan (1966). (Langlais ym. 1991, 3.)

1970-luvulla talousvedestä löydettiin syöpää aiheuttavia trihalometaaneja. Trihalometaaneja todettiin syntyvän, kun humuspitoista vettä desinfioitiin runsaalla kloorilla. Tämä oivallus teki otsonoinnista kloorin osittaisena korvaajana entistä tärkeämmän osan vedenpuhdistusprosessia. (Glaze 1987, 225.)

Nykyään yleisimmät syyt käyttää otsonointia vedenpuhdistuksessa ovat

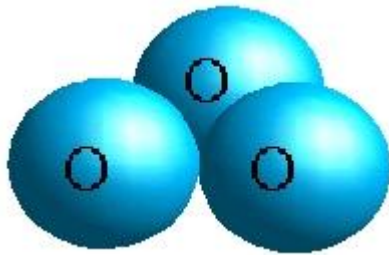
- koaguloinnin parantaminen
- epäorgaanisten aineiden, erityisesti raudan ja mangaanin, hapettaminen
- hajun poisto
- maun poisto



- värin poisto
  - biohajoavuuden parantaminen
  - desinfiointi ja levien hapetus
  - trihalometaanien muodostumisen vähentäminen kloorin käytön vähentämisen myötä.
- (Sallanko 2003, 56.)

### 3.2 Otsonin kemialliset ja fysikaaliset ominaisuudet

Otsoni ( $O_3$ ) koostuu hapestä ja on hapen allotrooppinen muoto. Kuvassa 2 on havainnekuva otsonimolekyylistä.



Kuva 2. Otsonimolekyyli.

<http://www.geo.fmi.fi/oppimateriaali/envisat/otsoni/molekyyli.jpg>

Normaaliolosuhteissa otsoni on sinertävä ja pistävän hajuisen kaasu. Sen kiehumispiste on  $-111,5\text{ °C}$  ja ominaispaino  $2,1\text{ g/dm}^3$  – se on siis selvästi ilmaa, jonka ominaispaino on  $1,29\text{ g/dm}^3$ , raskaampaa. Tämä on syytä muistaa, mikäli otsonia pääsee esimerkiksi huoneilmaan.

Otsoni on erittäin voimakas hapetin. Sen standardielektronipotentiaali on  $+2,07\text{ V}$ , kun esimerkiksi kloorin, joka yleisesti mielletään erittäin hapettavaksi, vastaava arvo on vain  $+1,36\text{ V}$ .

Otsoni on haitallista, ja sen hengittämistä tulee välttää. Pistävän hajunsa ansiosta se on kuitenkin helppo tunnistaa jo 10–20 kertaa pienemmissä pitoisuuksissa kuin mitkä aiheuttavat terveyshaittoja (Nissinen 2002, 18). Jos otsonille kuitenkin altistuu, saattaa oireina olla muun muassa hengenahdistusta, yskää ja huimausta. Toistuva tai pitkäaikainen altistuminen otsonille voi johtaa keuhkojen vaurioitumiseen. (Työterveyslaitos 2014.)

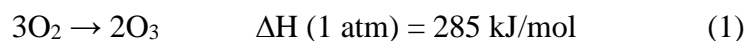
Vaikka otsoni pystyy reagoimaan myös molekyylinä, perustuu sen voimakas hapettavuus lähinnä sen kykyyn muodostaa hajotessaan erittäin aggressiivisiä radikaaleja (Glaze 1987, 225).

Koska otsoni hajoaa herkästi, se on valmistettava käyttökohteen läheisyydessä. Otsonia ei käytännössä voida varastoida tai kuljettaa pitkiä matkoja.

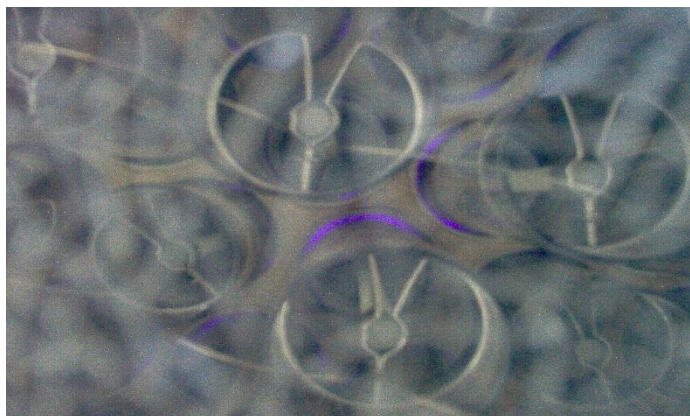
### 3.3 Otsonin valmistus

Otsonin valmistuksessa on käytössä kaksi päämenetelmää. Pieniä määriä otsonia voidaan valmistaa ultraviolettisäteilyn avulla, mutta vesilaitoksilla on kuitenkin otsonin valmistuksessa yleisesti käytössä niin sanottu koronapurkausmenetelmä.

Koronapurkausmenetelmässä ilma tai happi johdetaan kahden elektrodin väliin. Elektrodien välinen jännite on yleensä 8-15 kV. Elektrodien väliin syntyy korona, jonka elektronit saavat aikaan reaktion, joka synnyttää otsonia. Otsonia syntyy seuraavan yhtälön mukaisesti:



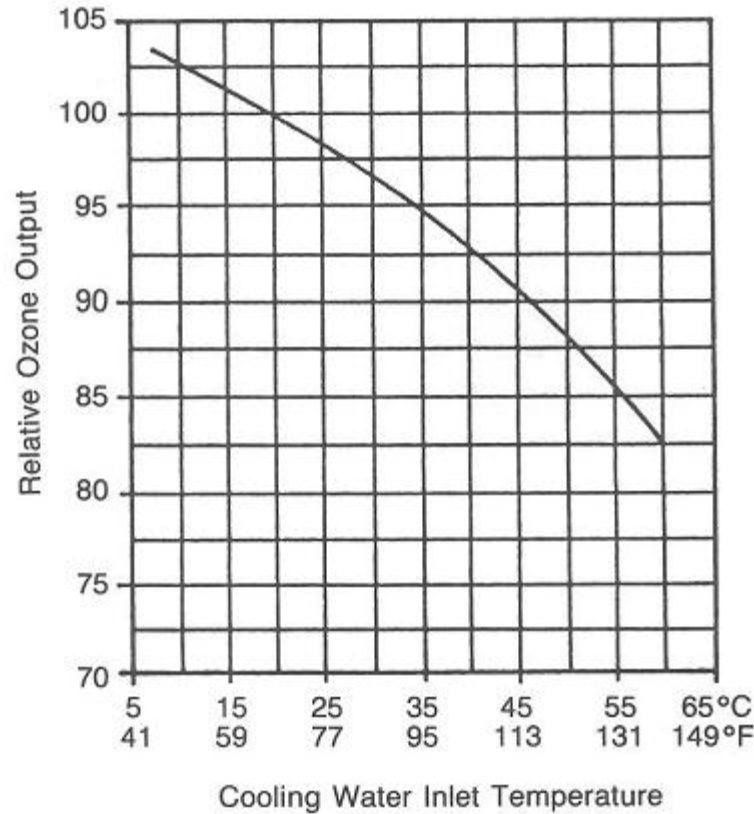
Kuvassa 3 koronapurkauksen virittämien happiatomien lähettämä valo näkyy violetina kehänä lasiputkien ympärillä.



Kuva 3. Koronapurkausputkia otsonigeneraattorissa.

Reaktioyhtälössä (1)  $\Delta H (1 \text{ atm})$  kuvaa entalpian muutosta yhden ilmakehän paineessa. Entalpian muutoksen suuri positiivinen arvo tarkoittaa, että reaktio on runsaasti energiaa sitova eli erittäin endoterminen reaktio. Kun lisäksi otetaan huomioon, että otsonigeneraattoreiden hyötysuhde on melko huono, otsonin valmistuksen voidaan todeta vaativan runsaasti sähköenergiaa. Kun tästä energiasta vielä noin 85 %:a on hukkalämpöä, tulee otsonigeneraattorin jäähdytykseen kiinnittää runsaasti huomiota. (Pohjanne 1996, 8.)

Kuvassa 4 näkyy tyypillinen tilanne, miten jäähdytysveden lämpötila vaikuttaa otsonigeneraattorin hyötysuhteeseen. Laite on suunniteltu toimimaan jäähdytysvedellä, jonka lämpötila on 20 astetta. Tämän vuoksi viileämmällä jäähdytysvedellä voidaan päästä kuvaannollisesti yli sadan prosentin hyötysuhteeseen.



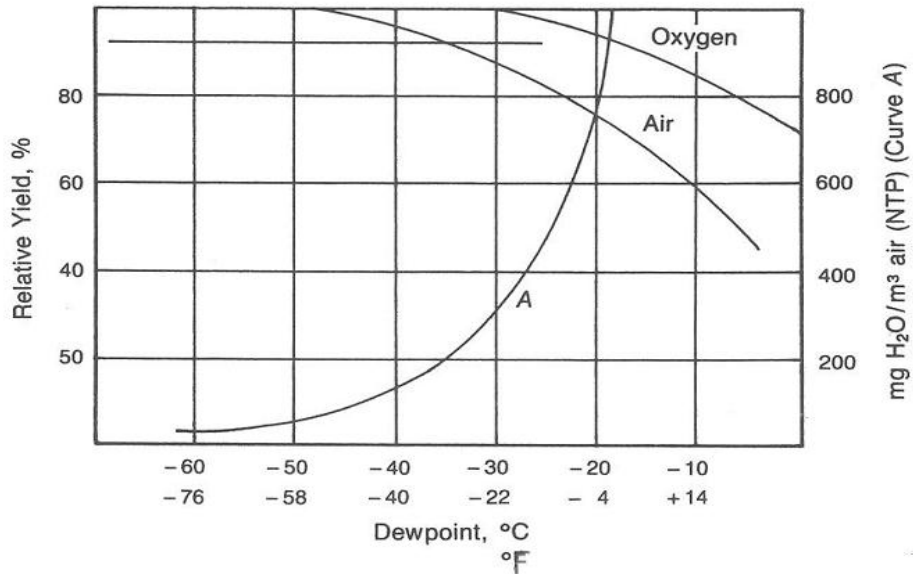
Kuva 4. Esimerkkikuva jäädytysveden lämpötilan vaikutuksesta otsonigeneraattorin hyötysuhteeseen (Langlais 1991, 108).

Otsonipitoisuus koronan läpi kulkeneessa kaasussa on kuitenkin sängen alhainen. Tavallisesti otsonoidun ilman otsonipitoisuus on noin 4–10 g/m<sup>3</sup>. (Salanko 2003, 50.)

Otsonointi lisää kuitenkin myös veteen liuenneen hapen määrää huomattavasti (Nissinen 2002, 18), mikä voi olla eduksi veden laadulle. Jos otsonin tuottamiseen käytetään puhdasta happea, saadaan yleensä noin kaksi kertaa suurempi otsonituotto verrattuna otsonin tuottamiseen ilmasta (Glaze 1987, 225).

Käytettiinpä otsonin tuotannossa ilmaa tai happea, on erittäin tärkeää, että kaasu on kuivaa. Mikäli koronapurkaukseen johdettu kaasu sisältää kosteutta, otsonin tuotto putoaa rajusti. Lisäksi on vaarana, että laitteistoon muodostuu korroosiota aiheuttavaa typpihappoa. Jos kosteutta on runsaasti, riskinä on myös sähköinen läpilyönti koronakentässä. (Langlais ym. 1991, 102.)

Kuvasta 5 nähdään kosteuden vaikutus otsonigeneraattorin hyötysuhteeseen. Vasemmassa reunassa on otsonigeneraattorin hyötysuhde ja vaaka-akselilla syötetyn kaasun kastepiste celsius- ja fahrenheit-asteina.



Kuva 5. Otsonigeneraattorin suhteellinen tuotto kastepisteen funktiona (Langlais ym. 1991, 103).

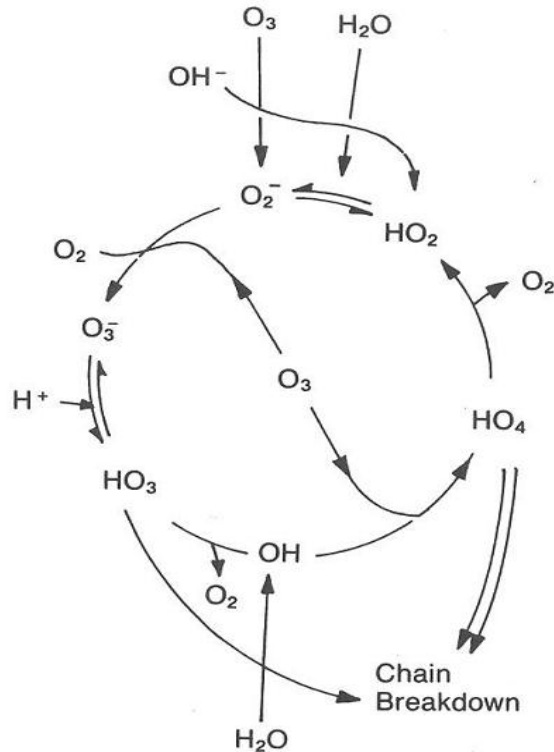
Otsonigeneraattorin vaatima sähköteho vaihtelee riippuen tuotannon määrästä ja siitä, käytetäänkö kuivattua ilmaa vai puhdasta happea. Puhdaasta hapesta otsonin valmistus on helpompaa ja vähemmän energiaa vaativaa (Sallanko 2003, 51). Tällöin energiaa ja rahaa kuluu tietysti hapen valmistamiseen. Sopiva valmistustapa tulee aina harkita tapauskohtaisesti.

### 3.4 Otsonin reaktiot vedessä

Otsoni reagoi vedessä kahdella eri tavalla. Reagointi voi tapahtua joko molekyylinä, jolloin puhutaan suorasta reagoinnista, tai hajoamistuotteina syntyneinä radikaaleina, jolloin puhutaan epäsuorasta reagoinnista. (Langlais ym. 1991, 11.)

Molekylaarisen otsonin reaktioille on tyypillistä voimakas valikoituvuus. Reaktiot tapahtuvat miltei yksinomaan tyydyttymättömien aromaattisten ja alifaattisten yhdisteiden kanssa. Lisäksi molekylaarinen otsoni reagoi joidenkin funktionaalisten ryhmien kanssa. Tehokkaimmillaan molekylaarinen otsoni on hapettaessa metalli-ioneja tai fenoleja. (Sallanko 2003, 52; Glaze 1987, 227.)

Vedenpuhdistuksen kannalta merkittävimmät reaktiot tapahtuvat kuitenkin otsonin hajoamisen kautta. Otsonin hajoamisreaktio vedessä on monivaiheinen ja sitä voidaan ilmentää kuvan 6 diagrammilla.



Kuva 6. Reaktiodiagrammi otsonin hajoamisprosessista (Langlais ym. 1991, 15).

Kuvassa esiintyvää O<sub>2</sub><sup>-</sup>-ionia kutsutaan superoksidioniksi, joka on hyvin aggressiivinen hapetin. Hajoamisreaktion saakin käynnistymään yhdiste, joka pystyy muodostamaan otsonimolekyylistä superoksidionin. (Langlais ym. 1991, 17.)

Otsonin hajoamisen yhteydessä puhutaan reaktion käynnistäjästä eli initiaattorista, reaktion edistäjästä eli promoottorista ja reaktion hidastajasta eli inhibiittorista.

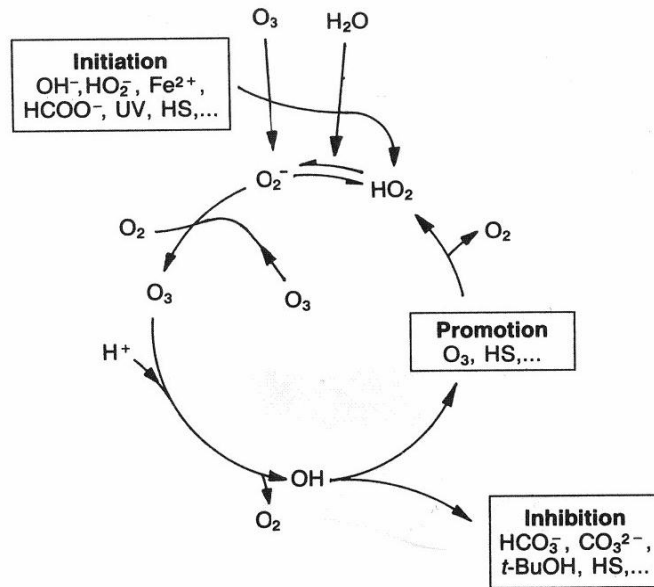
Otsonin hajoamisen yhteydessä initiaattorina voi toimia esimerkiksi hydroksyyli-ioni (OH<sup>-</sup>), hydroperoksidion (HO<sub>2</sub><sup>-</sup>), jotkin kationit (esimerkiksi Fe<sup>2+</sup>) tai jotkin orgaaniset aineet. Myös ultraviolettivalo (253,7 nm) voi toimia otsonin hajoamisreaktion käynnistäjänä. Hydroksyyli-ionin mahdollisuus toimia initiaattorina johtaa siihen, että otsonin hajoaminen kiihtyy huomattavasti pH:n noustessa. Tyypillisessä vesijohtovedessä, jonka pH on noin 8, otsonin puoliintumisaika on alle tunti. (Langlais ym 1991,17; Salmela & Sillanpää 2001, 91; Glaze 1987, 226.)

Kun hajoaminen on lähtenyt käyntiin, promoottorina voi toimia useita aineita mukaan lukien otsoni itse. Aine toimii hajoamisreaktion edistäjänä, mikäli se pystyy muodostamaan hydroksyyli-radikaalista uudelleen superoksidionin. Hajoamisreaktio kestää niin kauan, kun promoottoreja on läsnä. Otsonin itsensä lisäksi promoottorina voivat toimia muun muassa fosfaatit, muurahaishappo,

glyoksaalihappo, primääriset alkoholit, humushapot sekä orgaaniset aineet, jotka sisältävät aryylyryhmän. (Langlais ym. 1991, 17–18.)

Veden desinfiointin kannalta on tärkeää, että otsonin hajoamista voidaan hillitä inhibiittoreilla. Esimerkiksi mikrobien kasvun ehkäisemiseksi on usein toivottavaa, että desinfiointiprosessissa jäännösoxoni säilyy vedessä riittävän pitkään. Inhibiittoreiden toiminta perustuu siihen, että ne pystyvät kuluttamaan hydroksyyliiradikaaleja ilman, että muodostuu uusia superoksidi-ioneja. Inhibiittoreina voivat toimia esimerkiksi karbonaatit, bikarbonaatit, kolmen arvoiset alkoholit sekä alkyyliryhmät. Esimerkiksi puskuroidussa vedessä, jonka pH on 8, karbonaatti-ionikonsentraation nosto arvosta 10 g/m<sup>3</sup> arvoon 100 g/m<sup>3</sup> kaksinkertaistaa otsonin puoliintumisajan. (Langlais 1991, 18; Glaze 1987, 228.)

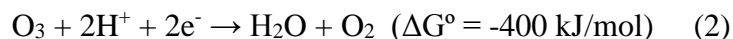
Kuvassa 7 on esitetty initiaattoreiden, promoottoreiden ja inhibiittoreiden vaikutus otsonin hajoamisreaktioon.



Kuva 7. Initiaattorin, promoottorin ja inhibiittorin vaikutukset otsonin hajoamisreaktioon (Langlais ym. 1991, 17).

### 3.5 Otsoni kloorin korvaajana desinfiointiaineena

Kemiallisesti ajatellen otsoni on klooria voimakkaampi hapetin ja toimii näin ollen tehokkaampana veden desinfiointijana. Hapetus tapahtuu seuraavan reaktioyhtälön mukaisesti:



$\Delta G^\circ$  on Gibbsin vapaa energia. Vapaan energian negatiivinen arvo tarkoittaa käytännössä sitä, että reaktio voi tapahtua spontaanisti ilman ulkopuolista energiaa.

Vaikka otsoni onkin erittäin voimakas hapetin, antaa luvussa 3.2 mainittu otsonin suuri elektronegatiivisuus hieman liioitellun kuvan otsonin hapetuskyvystä vedenpuhdistuksen yhteydessä. Vedenpuhdistuksessa otsonin hapettavuutta rajoittaa ennen kaikkea hapetusreaktioiden kinetiikka. (Glaze 1987, 227.)

Voimakkaamman hapetuskyvyn lisäksi otsoniin liittyy myös monia muita hyviä puolia klooriin verrattuna.

Esimerkiksi Raisionjokea raakavesilähteenä käyttäneellä vesilaitoksella raakaveden, ja sitä kautta myös puhdistetun veden, ammoniumpitoisuudet vaihtelivat merkittävästi vuodenaikojen mukaan. Korkea ammoniumpitoisuus sitoo klooria ja desinfioinnissa vaadittavan vapaan kloorin pitoisuuden saavuttaminen saattoi vaatia melko runsasta kloorin syöttöä. Lisäksi vesijohtoverkoston vaatima korkeahko pH heikentää kloorin tehoa. Otsonoinnin desinfiointikyky sen sijaan ei riipu ammoniumin läsnäolosta tai suoraan pH:sta (Langlais 1991, 223; Salmela & Sillanpää 2001, 91). Korkea pH tosin nopeuttaa otsonin hajoamista merkittävästi, jolloin riittävän jäännösotsonitason saavuttaminen vaikeutuu.

Voimakkaan kloorauksen vakavin terveyshaitta on kloorin kyky muodostaa orgaanisten yhdisteiden kanssa karsinogeenisiä trihalometaaneja. Otsonoinnin kohdalla tätä ongelmaa ei ole. Nopean reaktiokykynsä ja hajoamisensa ansiosta otsonista ei jää verkostoon johdettavaan veteen jäännösotsonia, ja riski myrkyllisten sivutuotteiden syntymiselle on paljon kloorausta pienempi.

Toisaalta juuri nopeaan reaktiokykyyn ja hajoamisnopeuteen liittyvät otsonin suurimmat heikkoudet talousveden desinfioinnissa. Otsonilla ei saada aikaan pitkäkestoista desinfiointivaikutusta (Glaze 1987, 226). Näin ollen verkostoveden ja vedenjakeluverkoston suojaamiseksi mikrobiologiselta kasvustolta kloorin käyttö on jossakin määrin edelleen ainakin pintavesilaitoksilla välttämätöntä.

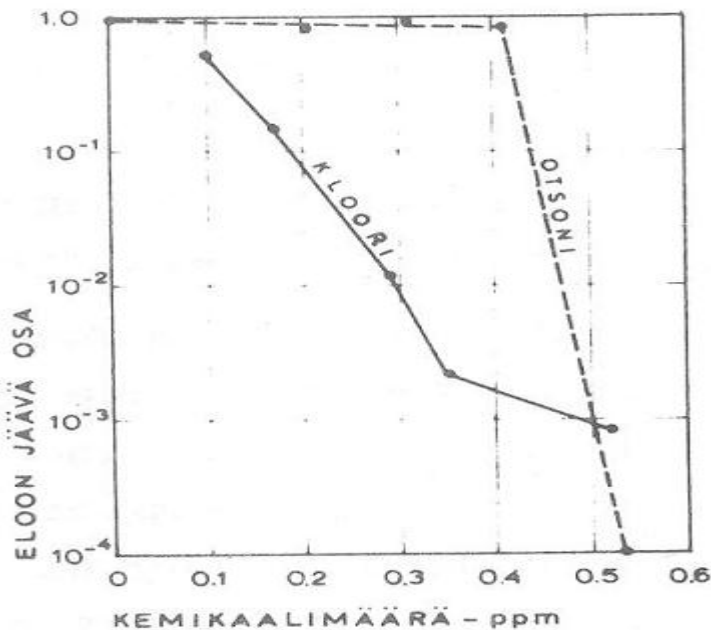
Otsonilla on taipumus pilkkoa pitkiä hiiliketjuja lyhyemmiksi, jolloin ne ovat helpommin erilaisten mikrokasvustojen hyödynnettävissä, ja otsonointi yksinään käytettynä itse asiassa lisää mikrobikasvuston riskiä jakeluverkossa. Tämän vuoksi on erittäin tärkeää, että otsonointia seuraa esimerkiksi hidassuodatus tai aktiivihiihluodatus, jolla pilkkoontuneet hiiliketjut saadaan poistettua. Otsonoinnin ja suodatuksen yhdistelmä onkin todettu erittäin tehokkaaksi menetelmäksi poistaa orgaanisia yhdisteitä ja trihalometaanien esiasteita. (Glaze 1987, 226.)

Riittävän otsonointitason arvioimiseksi käytetään usein hyväksi jäännösotsonipitoisuuden mittausta. Jäännösotsonipitoisuudella tarkoitetaan sitä otsonipitoisuutta, joka käsiteltävässä vedessä on sen jälkeen, kun otsoni on reagoiut

vedessä olevien epäpuhtauksien kanssa. Koska otsonin reaktiot ovat pääsääntöisesti nopeita, ja otsonissa ei saisi ehtiä tapahtua merkittävästi luontaista hajoamista, suoritetaan mittaus mahdollisimman pian reaktiilan jälkeen. Paras mittauskohta pitää aina miettiä tapauskohtaisesti olemassa olevien rakenteiden mukaan.

Otsonoinnin desinfioivan vaikutuksen aikaansaamiseksi jäännösoysonipitoisuuden on ylitettävä kynnysarvo, sillä otsonipitoisuuden jäädessä alle kynnysarvon otsonin desinfioiva vaikutus jää vaatimattomaksi. Heinänen (1970, XII, 4) mukaan jäännösoysonin kynnysarvo on noin 0,5 mg/l. Tätä voitaneen pitää hyvänä nyrkkisääntönä, mutta koska käytännössä tarvittava otsonimäärä riippuu voimakkaasti muun muassa siitä, millaisia taudinaiheuttajia vedessä on ja kuinka suuri osuus niistä katsotaan tarpeelliseksi poistaa, täytyy otsonointia desinfiointimenetelmänä käytettäessä riittävä otsonoinnin taso aina varmistaa mikrobiologisilla tutkimuksilla.

Kuvassa 8 nähdään otsonin ja kloorin vaikutus e-coli-bakteereihin. Kuvasta käy hyvin ilmi, kuinka jo pieni määrä klooria pudottaa bakteerien pitoisuutta voimakkaasti, kun taas otsonin kohdalla vaikutukset tulevat esille vasta edellä mainitun kynnysarvon ylittyessä.



Kuva 8. Otsonin vaikutus e-coli-bakteerien poistumiseen klooria ja otsonia hyväksikäyttäen. Kontakiaika on 16 minuuttia ja lämpötila 1°C. (Heinänen 1970, XII, 4.)

Mikäli otsonointia ei käytetä ensisijaisesti desinfiointiin, voidaan jäännösoysonin suhteen tyytyä huomattavasti pienempiinkin arvoihin. Jo vaatimattomilla otsonimäärillä voidaan saavuttaa merkittävää parannusta esimerkiksi veden hajun ja maun suhteen. Lisäksi pienikin määrä otsonia vähentää myöhemmän



kloorauksen tarvetta. Esimerkiksi Raision-Naantalin vesilaitoksella otsonoinnin tilapäinen puuttuminen toimintahäiriön vuoksi saattoi johtaa jopa kymmenien prosenttien lisäystarpeeseen kloorin syötössä.

Vedestä poistettaville eri aineille voidaan teoriassa laskea tarvittava otsonianos niiden pitoisuuden suhteen. Tällaista laskennallista arvoa voidaan kuitenkin pitää vain raja-arvona, sillä todellinen otsonin tarve on aina laskennallista arvoa suurempi. Tämä johtuu siitä, että monet muutkin seikat, kuten esimerkiksi käsiteltävän veden karbonaatti-ionikonsentraatio, vaikuttavat otsonitarpeen suuruuteen. (Salmela & Sillanpää 2001, 92.)

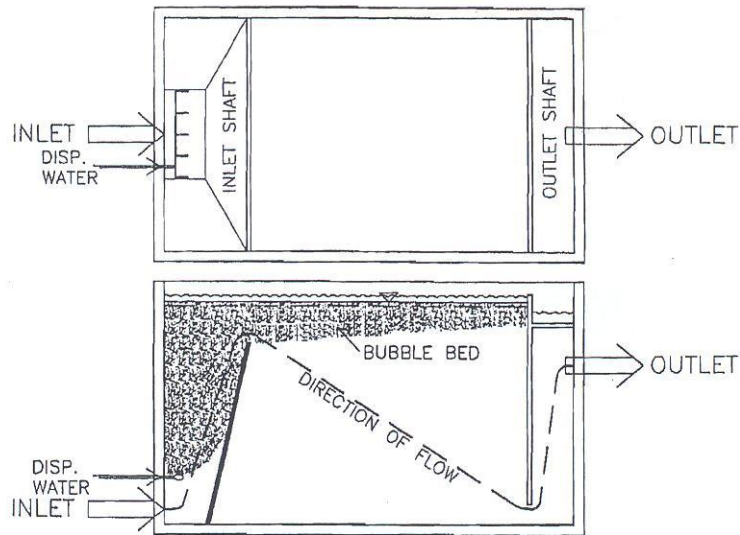
Vaikka otsonin käyttö vedenpuhdistuksessa on monin tavoin haitattomampaa kuin vaikkapa kloorin käyttö, otsonointiinkin liittyy riski ei-toivottujen sivutuotteiden syntymiselle. Merkittävin niistä on mahdollinen bromaatin muodostuminen. Suomen raakavedet sisältävät yleisesti ainakin joissain määrin bromidia, joka ei itsessään ole terveydelle haitallista. Otsonin reagoidessa bromidipitoisen veden kanssa saattaa kuitenkin muodostua bromaattia, jonka epäillään olevan syöpää aiheuttava aine. Riski bromaatin muodostumiselle on suuri erityisesti, jos pH on korkea ( $> 8,5$ ), tai otsoni- ja bromidipitoisuudet ovat korkeita. Veteen mahdollisesti syntyntyä bromaattia voidaan tosin poistaa aktiivihiilisuodatuksella, mutta tällöin on varmistuttava suodatuksen tehokkuudesta. Veden bromaattipitoisuus sisältyy talousveden laatuvaatimuksiin. (VVY 2001.)

## 4 FLOTAATIO

Vaikka ajantasaista tilastotietoa on erittäin vaikea löytää, lienee flotaatio yleisin Suomessa käytetty selkeytysmenetelmä talousveden valmistuksessa.

Flotaation perusidea on sängen yksinkertainen. Ensin puhdistettavaan veteen syötetään koagulanttia, mahdollisesti myös apukoagulanttia, ja säädetään pH halutun suuruiseksi. pH:n säätö on oleellista ennen kaikkea koaguloinnin ja flokkuloinnin onnistumiseksi, ei niinkään itse flotaation vuoksi. Kemikaloinnin jälkeen käsiteltävä vesi johdetaan flotaatioaltaaseen. Altaaseen syötetään myös vettä, johon on paineen alaisena liuotettu ilmaa. Flotaatioaltaassa ilma vapautuu pieninä kuplina, jotka kiinnittyvät kiinteään ainekseen, jolloin yhdistelmän tiheys muuttuu vettä pienemmäksi ja yhdistelmä nousee pintaan. Tämän jälkeen pinnalle kerääntynyt sakka voidaan poistaa ja selkeytetty vesi ottaa talteen altaan pohjalta.

Altaassa väliseinällä erotettua etuosaa kutsutaan reaktiotilaksi tai reaktioalueeksi. Takaosa on nimeltään selkeytysalue. Toisen sukupolven flotaatioaltaan periaate käy ilmi kuvasta 9. Flotaatioaltaiden kehitystä eri sukupolvissa käsitellään tarkemmin luvussa 4.1.



Kuva 9. Periaatekuva toisen sukupolven flotaatioaltaasta (Kiuru 2001, 4).

Ilmakuplat voidaan saada veteen usealla eri tavalla. Elektroflotaatioksi kutsutussa menetelmässä vesimolekyylit hajotetaan sähkövirran avulla happi- ja vetyatomeiksi, jotka yhdistyvät vastaaviksi molekyyleiksi ja nousevat kaasukuplina pintaan.

Vaahdotuksessa ilma imetään veden sekaan esimerkiksi nopean propellin avulla, jonka jälkeen ilma nousee pintaan. Tätä menetelmää käytetään lähinnä kaivosteollisuudessa.

Talousveden valmistuksessa käytetään niin sanottua DAF (dissolved air flotation) -menetelmää. Tässä työssä paneudutaan ainoastaan edellä mainittuun menetelmään ja puhuttaessa pelkästä flotaatiosta, tarkoitetaan aina DAF-menetelmää.

Flotaatiossa veteen liuotetaan ilmaa paineen avulla erillisessä paineastiassa, jonka paine on yleensä 5–6 baaria. Vesi on yleensä puhdistusprosessin myöhemmässä vaiheesta kierrätettyä vettä ja sitä on noin 8–12 %:a koko vesimäärästä. Ilmaa sisältävä paineistettu vesi johdetaan samaan avoaltaaseen puhdistettavan veden kanssa, jolloin tämän niin sanotun dispersioveden paine putoaa äkisti normaaliin ilmanpaineeseen. Paineen putoaminen vapauttaa veteen liuotetun ylimääräisen ilman ja se vapautuu muodostaen erittäin pieniä kuplia. Kuplat ovat niin pieniä, että vesi näyttää lähinnä maitomaiselta. Noustessaan pintaan kuplat tarttuvat epäpuhtauspartikkeleihin ja nostavat ne mukanaan. Pinnalle muodostuu pikku hiljaa sakkakerros, joka kuoritaan tai juoksetetaan sopivin väliajoin lietekouruun ja johdetaan lietteenkäsittelyyn. Selkeytynyt vesi kerätään altaan pohjalta.

## 4.1 Flotaatio vedenpuhdistuksessa

Kiuru (2001, 2) mainitsee flotaatiotekniikkaa käytetyn ensimmäisen kerran kai-vosteellisuudessa jo 1800-luvun lopulla, ja Edzwaldin (1995, 1) mukaan ensimmäinen patentti menetelmälle haettiin Yhdysvalloissa vuonna 1905. Menetelmän tarkoituksena oli saada talteen arvokkaita mineraaleja vedestä. Menetelmä erosi tosin nykyaikaisesta juomaveden valmistuksessa käytetystä flotaatiotekniikasta jo perusajatukseltaan. Arvokkaat mineraalit pyrittiin nostamaan kuplien avulla pintaan, josta ne voitiin kerätä talteen. Toisin sanoen kiinnostuksen kohteena oli flotaatiosakka, eikä altaasta pois virtaava selkeytetty vesi kuten vedenpuhdistuksessa. Vedenpuhdistuksessa pyritään viimeiseen asti välttämään tilannetta, jossa selkeytettyyn veteen johtuisi kuplia tai partikkeleita. Sen sijaan sillä, jäikö malmin erotuksessa joitain hippuja veteen, ei ollut juurikaan merkitystä.

Kun flotaatiota 1920-luvulla alettiin käyttää juomaveden puhdistuksessa, vaihtui kiinnostuksen kohteeksi nimenomaan altaasta poistuva vesi. Tämä muutti luonnollisesti prosessin ja sen ohjauksen luonnetta merkittävästi. Prosessin toimintaperiaate säilyi kuitenkin samana. (Kiuru 2001, 2.)

Flotaation kehitys voidaan jakaa karkeasti kolmeen sukupolveen, joita esittelen seuraavaksi.

### 4.1.1 Flotaation ensimmäinen sukupolvi

Ensimmäisen sukupolven sovelluksissa flotaatioaltaat olivat pitkiä sekä suhteellisen matalia ja kapeita. Tämä oli tavallaan luonnollista, koska tällaisia altaita oli jo käytetty flotaatiota vanhemmassa sedimentointimenetelmässä, ja monet laitokset hyödynsivät jo olemassa olevia rakenteita muuttaessaan selkeytysprosessinsa flotaatioksi. Altaissa oli tyypillisesti vain yksi koko altaan levyinen suutin, joka oli asetettu pystyasentoon. Dispersiovesi syötettiin altaan etuosaan, joka oli erotettu muusta altaasta pohjapatotyyppisellä väliseinällä. Reaktiotilaksi kutsutussa etuosassa virtaus oli turbulenttista.

Koska allas oli matala, reaktiotilan jälkeen veden virtaus oli lähes vaakasuoraa. Veden pinnalle muodostunut kuplakerros oli hyvin ohut, eikä sillä ollut suodatavaa vaikutusta. Lisäksi kuplan ja partikkelin törmäys oli käytännössä mahdollista ainoastaan heti reaktiotilassa, jolloin suurin osa altaasta oli käytännössä hyödytöntä. Pitkissä altaissa oli jopa vaarana, että kuplat hajosivat spontaanisti veden pinnalla vapauttaen partikkelit uudelleen veteen.

Selkeytyksen tehokkuutta kuvataan usein pintakuormalla, joka saadaan jakamalla käsiteltävän veden virtausmäärä ( $\text{m}^3/\text{h}$ ) altaan pinta-alalla ( $\text{m}^2$ ). Näillä ensimmäisillä altailla saavutettu pintakuorma oli vaatimattomat 2–3  $\text{m}^3/\text{h}$ . Puhdistustulos oli kuitenkin yllättävän hyvä. (Kiuru 2001, 2–3.)

Vaikka tehokkuudessa ei saavutettukaan suuria etuja aikaisempiin menetelmiin verrattuna, yleistyi flotaatio kuitenkin 1960- ja 1970-luvuilla merkittävästi erityisesti Skandinaviassa. Tämä johtui lähinnä siitä, että flotaation huomattiin soveltuvan erityisen hyvin Skandinaviassa tavanomaisiin humuspitoisiin raakavesiin. Humus muodostaa koaguloituessaan tyypillisesti hyvin kevyitä hiutaleita eli flokkeja, joiden erottaminen perinteisillä sedimentointiin perustuvilla menetelmillä oli vaikeaa. Flotaatiossa nämä kevyet partikkelit oli kuitenkin helppo saada nousemaan ilmakuplien mukana pintaan. Lisäksi flotaation etuna oli, että se soveltui erinomaisesti myös kylmiin vesiin. (Edzwald 1995, 103; Kiuru 2001, 3.)

#### 4.1.2 Flotaation toinen sukupolvi

Toisen sukupolven flotaatioaltaisiin tehtiin merkittäviä parannuksia. Tärkeimpänä voitaneen pitää oivallusta, että kuplakerroksen tulee olla riittävän paksu. Tähän pyrittiin muuttamalla flotaatioaltaat huomattavasti syvemmiksi, leveämmiksi ja lyhyemmiksi kuin edeltäjänsä. Vesi virtasi selkeytystilassa 30–45 asteen kulmassa alaspäin, ja muutos oli valtava verrattuna aikaisempaan liki vaakasuoraan virtaukseen. Virtaussuunnan muutos mahdollisti kuplapatjan muodostumisen altaan pinnalle. Kuplapatja oli altaan alkupäässä 30–50 cm:ä ja vielä loppupäässäkin 10–20 cm:ä paksu. Tämä patja toimi ikään kuin suodattimena, jonka läpi puhdistettavan veden tuli kulkea. On ilmeistä, että kuplien ja partikkelien törmäykset lisääntyivät merkittävästi. Näiden parannusten johdosta altaan pintakuorma saatiin kaksinkertaistaa, ja tyypillinen pintakuorma näille altaille oli 5–7 m/h. (Kiuru 2001, 4.)

1960-luvulla Ruotsissa toisen sukupolven flotaatioaltaita kehitettiin edelleen. Kehittelyn perustana oli oivallus, että toisen sukupolven flotaatioaltaassa veden pystysuora nopeus vastasi kutakuinkin nopeutta, jolla vesi virtaa hiekkapika-suotimen läpi. Syntyi ajatus näiden kahden prosessin yhdistämisestä, joka johti flotaatiosuotimen kehittämiseen. Suotimen virtausvastus oli niin suuri, että se tasasi virtausta koko altaan alalta. Tällaisessa altaassa vesi oli lähes pystysuorassa liikkeessä, ja pystysuora liike sai pinnalle aikaan sangen paksun kuplakerroksen, mikä paransi selkeytystulosta entisestään. Mikäli allas oli riittävän syvä, saattoi kuplakerros olla jopa 80–120 cm:ä paksu. Tämä mahdollisti pintakuorman nostamisen jopa 10–15 metriin tunnissa. Kuplakerroksen ollessa näin paksu, alkaa sen suodattava vaikutus olla vedenpuhdistuksen kannalta paljon merkittävämpi kuin kuplien ja partikkeleiden yhteentörmäykset reaktiotallassa. Suodatustehoa voitiin siis kasvattaa huomattavasti veden virtauksen säilyessä kuitenkin laminaarisena, mitä oli pidetty onnistuneen flotaation edellytyksenä. (Kiuru 2001, 4–5.)

Flotaatiosuotimessa oli myös huonot puolensa. Monet flotaatioaltaat olivat aikaisemmin rakennettu siten, että sisään syötettävä vesi kulki ensin altaan alitse syöttöpäähän. Näin ollen suotimen rakentaminen ja altaan syventäminen oli ra-

kennusteknisesti vaikeaa eikä yleensä järkevää. Tämän vuoksi vanhoja flotaatioalaita ei tiettävästi ainakaan Suomessa ole kovinkaan usein muutettu flotaatio-suotimiksi.

Myös uusissa laitoksissa oli omat ongelmansa. Jos flotaatio-suodinyksikköön tuli vika, jouduttiin sekä flotaatio-selkeytys että suodin ottamaan pois käytöstä. Tätä pidettiin merkittävänä riskinä ainakin laitoksissa, joissa yhdenkin yksikön sulkeminen johti siihen, että veden tuottomäärä ei enää vastannut kulutusta. Lisäksi piti huomioida, että aina suodatinta huuhdellessa piti myös flotaatio-selkeytys sen suodattimen osalta pysäyttää.

Flotaatio-suodin rajoitti myös prosessinhallintaa. Koska veden pH:ta ei pystytty muuttamaan selkeytyksen ja suodatuksen välillä, kemikaalina oli käytännössä käytettävä alumiinipohjaisia koagulantteja kuten alumiinisulfaattia tai polyalumiinikloridia. Näitä koagulantteja pystytään käyttämään kohtuullisen korkeilla, jopa yli kuuden pH-arvoilla, jolloin vedestä poistettavat metallit, kuten esimerkiksi alumiini, rauta ja mangaani, saostuivat suurimmaksi osaksi suodattimeen. Rautapohjaiset koagulantit, kuten esimerkiksi ferro- ja ferrisulfaatti, vaativat toimiakseen niin matalan pH:n selkeytysvaiheessa, että ennen suodatusta pH tulisi välttämättä nostaa suodatustehon varmistamiseksi. Tämän vuoksi ne eivät sovellu käytettäväksi flotaatio-suotimien kanssa.

Edellä mainituista rajoitteista huolimatta flotaatio-suotimia on tällä hetkellä käytössä ainakin Turun seudun veden esikäsittelylaitoksella Huittisissa. On kuitenkin huomattava, että kyseessä on esikäsittelylaitos, eikä siellä flotaatio-suotimilla puhdistetulta vedeltä edellytetä talousveden laatuvaatimusten tai laatu-suositusten täyttymistä.

### 4.1.3 Flotaation kolmas sukupolvi

Kolmannen sukupolven flotaatioaltaat kehitettiin 1990-luvulla. Edellä mainituista flotaatio-suodattimien huonoista puolista johtuen suodattimet haluttiin pitää erillään varsinaisista flotaatioaltaista säilyttäen kuitenkin flotaation tehokkuus entisellään. Tähän ongelmaan ratkaisun tarjosi Oiva Suutarinen Rictor Oy:stä.

Suutarinen patentoi sängen yksinkertaisen menetelmän. Suutarisen ratkaisussa suodatin korvattiin reikäisellä levyllä. Ajatuksena oli, että tietynlaisella tavalla erikokoisilla rei'illä rei'itetty teräslevy saa aikaan sen, että veden virtaus flotaatioaltaassa säilyy edelleen vertikaalisena, mutta suodatin saatettiin erottaa omaksi osakseen. Tällöin ennen kaikkea pH:n säätäminen flotaation ja suodatuksen välissä tuli mahdolliseksi. Kun pintakuormaa kasvatettiin entisestään, saatiin aikaan entistä paksumpi suodattava kuplakerros, joka oli tyypillisesti 1,5–2,5 metriä paksu. Altaat muutettiin entistä syvemmiksi ja lyhyemmiksi, ja kolmannen sukupolven flotaatioaltaat olivat jo lähes neliönmallisia. Altainen syvyys oli noin 2,5–3,0 metriä, minkä lisäksi niissä oli välipohjan alla noin 0,5 metriä korkea tila. Edelleen tärkeänä edistysaskeleena Suutarisen tekniikassa

oli, että edellä mainittu levy säilytti veden virtauksen pystysuorana siitä huolimatta, että virtaus oli käytetyillä pintakuormilla jo turbulენტista. Tampereen Ruskon vesilaitoksella on päästy ainakin 29 m/h suuruiseen pintakuormaan (Jokela, Vuori, Vaahtera, Meriluoto 2007, 299). Suutarinen onnistui murtamaan vanhan myytin, jonka mukaan flotaatio ei voi toimia muuta kuin laminaarisella virtauksella. Levyn rakenne oli patentilla suojattu, mutta patentti on nyttemmin rauennut. (Kiuru 2001,6; Patenttihakemus 1993.)

Suutarisen ratkaisussa on havaittu myös ongelmia. Levyn rei'illä on taipumus tukkeutua, jolloin koko altaan virtausprofiili saattaa häiriintyä pahasti. Lisäksi levyn alle kerääntyy lietettä, joka täytyy säännöllisin väliajoin pestä pois. Esimerkiksi Turun vesilaitoksessa, joka käytti raakavetenään Aurajoen sameaa, savista ja laadullisesti nopeasti muuttuvaa vettä, tätä niin sanottua pyörreflotaatiota oli aluksi vaikea saada toimimaan kunnolla. Sen sijaan esimerkiksi Tampereen Ruskon vesilaitoksessa, joka ottaa raakavetensä erittäin hyvälaatuisesta Roineesta, Suutarisen pyörreflotaatio on toiminut entisen käyttöpäällikön Petri Jokelan mukaan erinomaisesti. (Jokela, haastattelu 2.3.2009; Jokela ym. 2007, 306.)

Tällä hetkellä flotaation pintakuormaa rajoittavana tekijänä pidetään kuplien nousunopeutta. Mikäli altaat ovat alle 5 metriä syviä ja kuplakoko hyväksi havaittu 40–70 nanometriä, lienee suurin mahdollinen pintakuorma, joka käytännössä on toteutettavissa ja hallittavissa, noin 30–40 m/h. Tätä suuremmilla nopeuksilla riski sille, että kuplat ja niiden mukana myös kiintoaineet ajautuvat poistuvan veden joukkoon, kasvaa merkittävästi. (Kiuru 2001, 7.)

## 5 KORKEAPAINEFLOTAATION TEKNINEN TOTEUTUS

Korkeapaineflotaatiossa veteen liuotetaan ilmaa paineen avulla erillisessä paineastiassa, jota kutsutaan myös saturaattoriksi tai dispersiosäiliöksi. Paineastiaan johdetaan jo ainakin osittain puhdistettua vettä yleensä 8–12 %:a käsiteltävän veden kokonaismäärästä. Tätä prosenttiosuutta kutsutaan kierrätysprosentiksi tai kierrätysosuudeksi.

Paineastiaan johdetaan myös ilmaa, joka paineen avulla liuotetaan veteen. Vettä, johon ilma on liuotettu, kutsutaan dispersiovedeksi. Tyypillinen liuotuspaine on 4–6 baaria. Paineastiasta vesi johdetaan flotaatioaltaan reaktiotilaan, jossa se suihkutetaan joko neulaventtiilien tai tarkoitukseen erityisesti suunniteltujen suuttimien kautta altaaseen. Tällöin dispersioveden paine laskee. Mikäli paineastian paine on 5 baaria ja flotaatioallas 2,5 metriä syvä, syntyy paineeroiksi suuttimien kärjessä 4,75 baaria, ja paineen laskeessa veteen liuotettu ilma vapautuu mikroskooppisen pieninä kuplina. Kuplien koko on äärimmäisen merkittävä – mitä pienempi kupla, sitä parempi. Syitä tähän tarkastelemme myöhemmin. Kuplien koko on tyypillisesti 10–120 µm:ä. Käytettäessä 5 baarin saturaattoripainetta käytännössä kaikki kuplat ovat alle 100 µm:ä halkaisijaltaan. Hieman yli 80 %:a on kooltaan alle 80 µm:ä ja kuplien keskikoko on noin

60  $\mu\text{m}$ :ä. Silmämääräisesti kuplat näyttävät maitomaiselta, kuten voidaan havaita kuvasta 10. (Edzwald 2006, 90.)

Kierrätysputkistoa ja paineastiaa suunniteltaessa tulee pyrkiä siihen, että laitteistossa tapahtuva painehäviö on mahdollisimman pieni. Tällä pyritään estämään ilman enneaikainen vapautuminen vedestä.

Oikeanlaisten kuplien aikaansaaminen on onnistuneen flotaatioprosessin perusedellytys. Kierrätyslaitteistossa on kuitenkin sen rakentamisen jälkeen melko vähän säätämisen varaa, joten järjestelmän suunnitteluvaiheessa on oltava erityisen huolellinen.



Kuva 10. Mikrokooppiset kuplat saavat veden näyttämään maitomaiselta.

### 5.1 Saturaattori

Saturaattorin tehtävänä on liuottaa haluttu ilmamäärä kierrätysveteen. Kierrätysveden eli dispersioveden tulee sisältää koko se ilmamäärä, joka tarvitaan vesimäärän käsittelemiseen. Tarvittava ilmamäärä ilmoitetaan grammoina käsiteltyä vesimäärää kohden ( $\text{g}/\text{m}^3$ ). Ilmamäärän tarvetta on tutkittu, mutta tulokset vaihtelevat jonkin verran. Sopiva ilmamäärä lienee yleensä välillä 5–8  $\text{g}/\text{m}^3$ . Ilma liuotetaan veteen paineistamalla saturaattorissa oleva ilma ja vesi, jolloin ilma liukenee veteen Henryn lain mukaisesti. Kuvassa 11 on Turun seudun veden esikäsitteilylaitoksella sijaitseva flotaatiosuotimen saturaattori. Säiliön kyljessä näkyvä punavalkoinen asteikko näyttää veden ja ilman rajapinnan kor-

keuden säiliössä, ja taustalla näkyvissä altaissa voidaan nähdä flotaation aikaansaama sakkakerros suodattimien pinnalla. (Schofield 2001, 15; Heinänen 1990, 22.)

Saturaattoreiden kohdalla puhutaan kyllästysasteesta. Tällä tarkoitetaan prosenttiosuutta, kuinka paljon ilmaa liukenee veteen suhteutettuna teoreettiseen maksimiliukoisuuteen. Tämä on erittäin tärkeä parametri, sillä se vaikuttaa olennaisesti laitteiston käyttökustannuksiin. Mitä pienempi kyllästysaste on, sitä suurempi kierrätysprosentin on oltava. Kierrätysprosentin kasvattaminen lisää luonnollisesti kustannuksia prosessin tehokkuuden pienenemisen, suurempien rakennelmien sekä pumppujen ja kompressoreiden kasvavan tehontarpeen myötä. Huomautettakoon, että saturaattorin paineella ei ole vaikutusta kyllästymisasteeseen, sillä paineen kasvaessa sekä teoreettinen että todellinen liuenneen ilman määrä lisääntyvät samassa suhteessa. Paine ei siis vaikuta edellä mainittujen määrien keskinäiseen suhteeseen, josta kyllästymisasteesta on kyse.

Kyllästymisaste riippuu suuresti saturaattorin rakenteesta. Kenties oikeammin siitä, onko saturaattori täytteenon vai täytteellinen toisin sanoen pakkaamaton vai pakattu. Pakatussa saturaattorissa saturaattoriin on rakennettu 80–100 cm:ä paksu kerros täytemassasta, joka voi olla esimerkiksi niin sanottuja Pall-renkaita, joilla on suuri pinta-ala tilavuusyksikköä kohden sekä vähäinen virtausvastus. Täytemassalla on erittäin suuri vaikutus kyllästymisasteeseen. Kun pakkaamaton saturaattori toimii tyypillisesti 60–70 %:n hyötysuhteella, voidaan pakatulla saturaattorilla päästä jopa 90 %:n hyötysuhteeseen. Täytemassan paksuudella on myös oma vaikutuksensa. Yli 80 cm:n paksuisella kerroksella saavutetaan jo maksimihyöty, mutta jo paljon ohuempikin kerros parantaa kyllästymisastetta huomattavasti (Heinänen 1990, 25; Edzwald 2006, 91–92; Schofield 2001, 14.)

Toinen kyllästymisasteeseen vaikuttava tekijä on ilmassa olevan typen ja hapen keskinäinen ero liukoisuudessa. Koska happi liukenee veteen helpommin kuin typpi, muodostuu saturaattoriin tyypellä rikastunut ilmakehä. Rikastuneessa ilmakehässä on noin 88 % typpeä ja 12 % happea. Tällaisen ilman liukeneminen veteen on vähäisempää kuin ”normaalin” ilman. Lisäksi tyypellä rikastunut ilma vapautuu huomattavasti nopeammin dispersiovedestä, mikä Heinänen (1990, 22.) mukaan johtaa vapautuvan ilmamäärän vähenemiseen noin 9 prosentilla. Mikäli saturaattorista päästetään jatkuvasti ilmaa myös pois, voidaan typen rikastuminen ehkäistä. Tämä parantaisi kyllästymisastetta ja johtaisi niiltä osin energian säästöön, mutta toisaalta ilmakompressorin vaatima energiamäärä kasvaisi. Menetelmä ei ole yleisesti käytössä, joten merkittäviä taloudellisia säästöjä tuskin olisi saavutettavissa. (Edzwald 1995, 7.)

Saturaattoria suunniteltaessa on huomioitava veden virtausnopeus. Se ei saa olla liian suuri, jotta laitteistossa ei tapahtuisi patoutumista, mutta toisaalta virtausnopeuden pienentäminen vaatii kierrätysasteen kasvattamista, jotta riittävä



ilmamäärä saadaan johdettua flotaatioaltaaseen. Kuten edellä mainittiin, kiertäysasteen kasvattaminen johtaa luonnollisesti suurempiin kustannuksiin. Virtauksen suositeltava nopeus on noin 3 cm/s. (Heinänen 1990, 26.)



Kuva 11. Dispersioveden valmistamiseen käytetty saturaattori Turun seudun veden esikäsitteilylaitoksessa.

### 5.2 Dispersiosuuttimet

Paineistettu ja ilmalla kyllästetty vesi johdetaan dispersiosuuttimilla flotaatioaltaan reaktiotilaan. Käsiteltävän veden määrästä riippuen suuttimia on yleensä joitain kymmeniä kappaleita metriä kohden, ja ne sijoitetaan altaan reaktiotilaan koko altaan leveydelle. Yksinkertaisimmillaan suutin on neulaventtiili vailla erityisiä rakennelmia, mutta erittäin monipuolisia ja monimutkaisia suuttimia on myös kehitetty ja patentoitu. Yksinkertaisten suuttimien etuna on tietysti halpa hinta, mutta rajoittavana tekijänä niiden käytölle saattaa olla niillä

saavutettava virtausmäärä. Yksinkertaisilla suuttimilla päästään yleensä noin  $0,7 \text{ m}^3/\text{h}$  olevaan virtaukseen, kun taas patentoiduilla suuttimilla virtaus saattaa olla 6–8-kertainen, joka mahdollistaa myös tietyissä tapauksissa suuttimien määrän vähentämisen. (Schofield 2001, 15.)

Vaikka erilaisten suuttimien kirjo on laaja, voidaan joitain ominaisuuksia sanoa vaadittavan kaikilta hyviltä suuttimilta. Tärkeimpänä ominaisuutena suuttimessa on paineen nopea pudotus. On myös tärkeää, että suuttimet on asetettu siten, että dispersiovesi pääsee tehokkaasti sekoittumaan koko käsiteltävään vesimäärään.

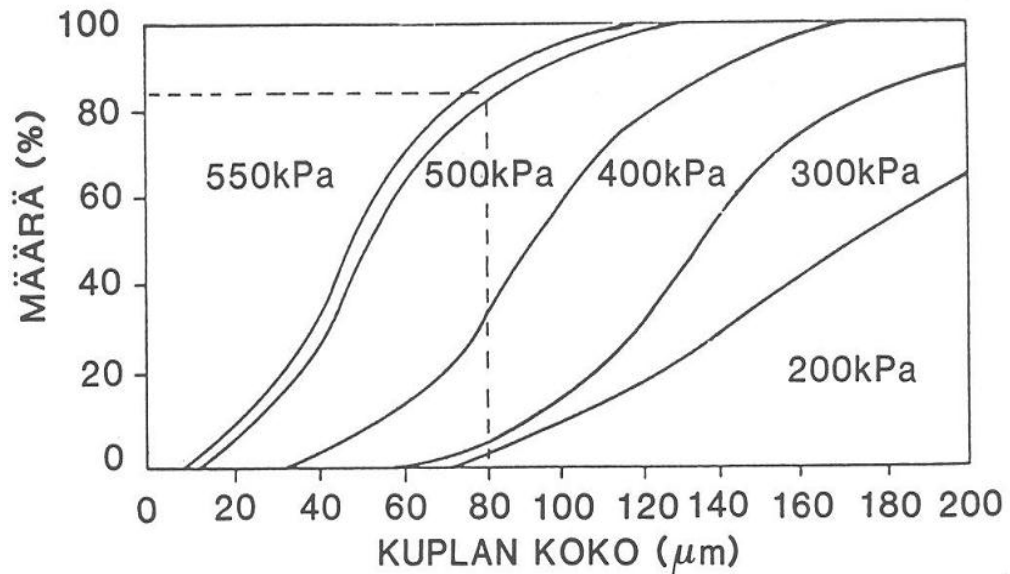
Rakenteellisesti suuttimilta vaaditaan paljon, sillä niissä saattaa korkean paineen ja suuren virtausnopeuden johdosta esiintyä eroosiota, kavitaatiota ja tukkeutumista. Lisäksi olisi eduksi, jos suuttimia voisi säätää tarpeen mukaan. Säättötarve saattaa tulla erityisesti silloin, jos raakaveden laatu tai puhdistettava vesimäärä muuttuu merkittävästi.

### 5.3 Kuplat

Liioittelematta voidaan sanoa, että koko flotaatioprosessin toimivuus on viime kädessä kiinni kuplista. Se, miten ja millaisia kuplia synnytetään, miten ne syötetään käsiteltävään veteen, miten ne ottavat kontaktia kiintoaineeseen ja miten ne tämän jälkeen käyttäytyvät selkeytystilassa, määrää lähes täysin lopputuloksen laadun.

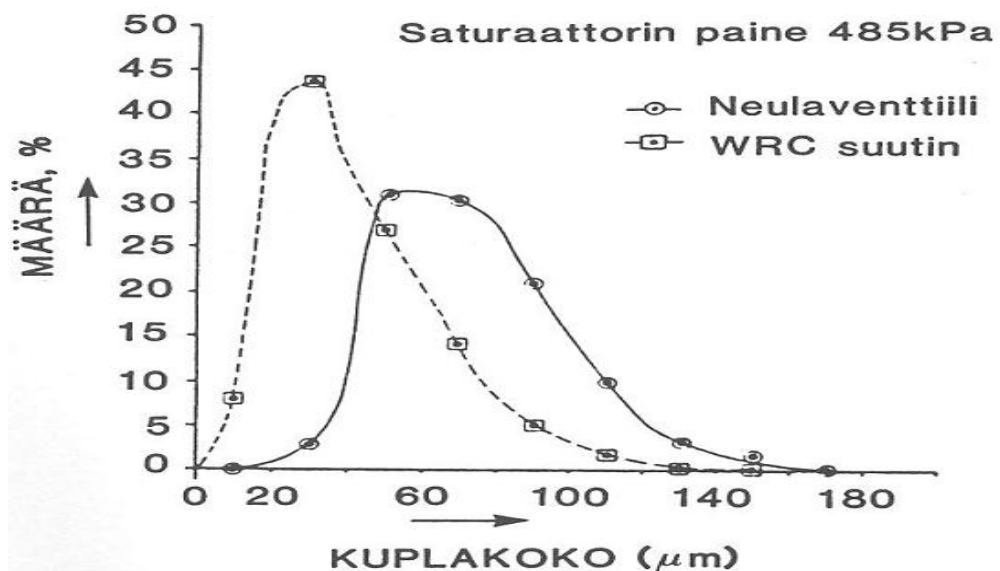
#### 5.3.1 Kuplien koosta

Kuplat muodostuvat välittömästi paineen pudotessa suuttimessa. Periaatteessa tulisi tavoitella mahdollisimman pienten kuplien syntymistä. Kuplien kokoon pystytään vaikuttamaan paineella ja suuttimen rakenteella. Mitä suurempi paineenpudotus suuttimessa saadaan aikaiseksi, sitä pienempiä kuplia syntyy. Periaatteessa nostamalla saturaattorin painetta, voidaan kuplien kokoa pienentää. Kuten kuvasta 12 nähdään, käytännössä paineen nostaminen yli 5 baarin vaikuttaa enää niin vähän kuplien kokoon, että sillä ei ole juurikaan merkitystä. Paineen nostaminen kuitenkin lisää kustannuksia, joten suositeltava saturaattoripaine on 4–6 baaria. (Edzwald 1995, 2.)



Kuva 12. Saturaattorin paineen vaikutus kuplakokoon (Heinänen 1990, 8).

Käytettäessä noin 5 baarin painetta ja suuttimena neulaventtiiliä, kuplat ovat halkaisijaltaan 10–100 μm:ä ja keskikoko noin 70 μm:ä (Heinänen 1990, 8). Kuplat saattavat kasvaa myös muodostumisensa jälkeen. Mikäli suuttimet ovat huonosti suunnatut ja kuplat törmäävät suurella nopeudella esimerkiksi seinään, osa kuplista sulautuu yhteen muodostaen suurempia kuplia. Tämä on kuitenkin vältettävissä suuttimien huolellisella sijoittelulla ja suuntauksella. Myös hydrostaattisen paineen lasku kuplan noustessa kohti pintaa kasvattaa hieman kuplaa. Altaiden ollessa kuitenkin tyypillisesti alle kolme metriä syviä tällä ei ole käytännön merkitystä. Kuvasta 13 nähdään kuplakoon jakauma käytettäessä neulaventtiiliä tai WRC-suutinta, joka on aikoinaan patentoitu erikoissuutin.



Kuva 13. Kuplakoon jakauma (Heinänen 1990, 8).

Jos oletetaan ilman käyttäytyvän ideaalikaasun tavoin, voidaan homogeenisen kuplan muodostuksen kriittinen halkaisija laskea Edzwaldin (1995, 2) mukaan kaavasta:

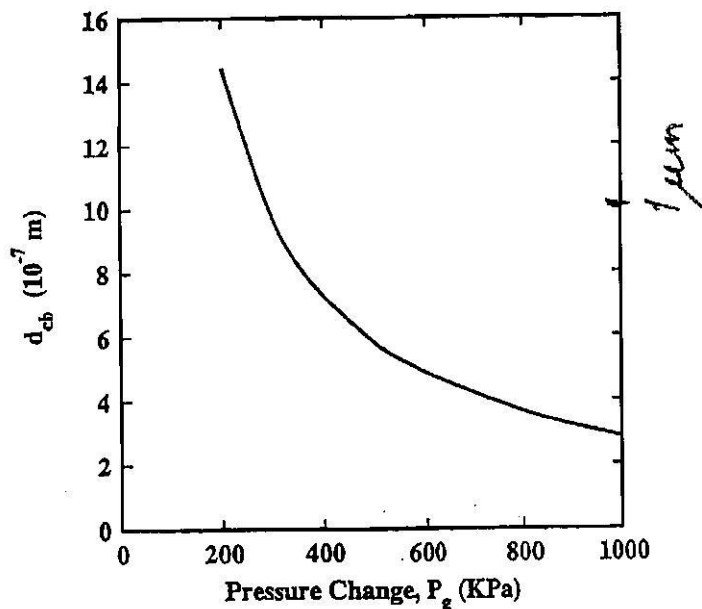
$$d_{cb} = 4 \sigma / \Delta P \quad (3)$$

$d_{cb}$  = kuplan kriittinen halkaisija

$\sigma$  = pintajännitys

$\Delta P$  = suuttimessa syntyvä paine-ero

Kuvassa 14 nähdään kaavan 3 mukaisesti suuttimessa tapahtuvan painemuutoksen vaikutus kuplan kriittiseen halkaisijaan. Kuten myöhemmin käy ilmi, on kuplan halkaisijalla oleellinen vaikutus sen nousunopeuteen ja sitä kautta flotaation toimivuuteen.



Kuva 14. Painemuutoksen vaikutus kuplan kriittiseen halkaisijaan (Edzwald 1995, 3).

Kuva 14 ei siis kuvaa nousevan kuplan halkaisijaa, vaan kuplan kriittistä halkaisijaa kuplan syntyhetkellä. Tosin, mitä pienempi kuplan kriittinen halkaisija on, sitä pienempi on myös vesipatjassa nouseva kupla.

### 5.3.2 Kupliin liittyviä parametreja

Kuplien ja kuplapatjan kohdalla määritellään kolme oleellista parametria, jotka kuvaavat kuplapatjan luonnetta. Nämä ovat

1. ilmakuplien massakonsentraatio flotaatioaltaan reaktiotilassa
2. kuplien tilavuuskonsentraatio ja

### 3. kuplien kappalemäärä.

Aluksi voidaan laskea Henryn lakia hyväksi käyttäen kuplien massakonsentraatio saturaattorista lähtevässä vedestä. Oletuksena on, että ilma käyttäytyy ideaalikaasun tavoin, jolloin Henryn lain mukaisesti

$$C_{sat} = \frac{fP_t}{H_{ilma}} \quad (4)$$

$C_{sat}$  = ilman massakonsentraatio dispersiovedessä

$f$  = saturaattorin hyötysuhde

$P_t$  = saturaattorin kokonaispaine

$H_{ilma}$  = Henryn vakio ilmalle

On huomioitava, että koska painemittari näyttää ylipaineen suuruuden, tulee mittaripainelukemaan lisätä saturaattorin kokonaispaineen kohdalla 1 atm.

Edzwald (2006) antaa Henryn vakioiksi ilmalle taulukon 1 mukaiset arvot:

Taulukko 1. Henryn vakioita ilmalle eri lämpötiloissa (mukaillen Edzwald 2006, 91).

Lämpötila (°C)	Henryn vakio (kPa g <sup>-1</sup> m <sup>3</sup> )
0	2,722
5	3,075
10	3,459
15	3,825
20	4,184
25	4,537
30	4,858

Aikaisemmin on kuitenkin todettu, että saturaattoriin muodostuu tyypellä rikastunut ilmakehä. Näin ollen Henryn vakio normaalille ilmalle ei aivan vastaa todellista tilannetta. Liukoisuuden pieneneminen voidaan kuitenkin ottaa huomioon arvioitaessa saturaattorin hyötysuhdetta, joka vaihtelee 60–90 %:n välillä rakenteesta riippuen (Edzwald 1995, 7).

Edzwald (2006, 92) esittää kappaleen alussa mainituille kolmelle tärkeälle parametrille seuraavat yhtälöt:

$$C_r = \frac{(C_{sat} - C_a)R_r - k}{(1 + R_r)} \quad (5)$$

$C_r$  = ilmakuplien massakonsentraatio flotaatioaltaan reaktiotilassa [g/m<sup>3</sup>]

$C_{sat}$  = ilman massakonsentraatio kierrätysvedessä [g/m<sup>3</sup>]

$C_a$  = reaktiotilassa veteen jäävän ilman massakonsentraatio [g/m<sup>3</sup>]

$R_r$  = kierrätysaste

$k$  = flotaatioaltaaseen tulevan veden kylläisyysarvo [g/m<sup>3</sup>]

$$\Phi_b = \frac{C_r}{\rho_{sat}} \quad (6)$$

$\Phi_b$  = kuplien tilavuuskonsentraatio [ $\text{dm}^3/\text{m}^3$ , ‰]

$C_r$  = ilmakuplien massakonsentraatio flotaatioaltaan reaktiotilassa [ $\text{g}/\text{m}^3$ ]

$\rho_{sat}$  = kostean ilman tiheys [ $\text{g}/\text{dm}^3$ ]

$$N_b = \frac{6 \Phi_b}{\pi d_b^3} \quad (7)$$

$N_b$  = kuplien kappalemäärä [ $\text{kpl}/\text{m}^3$ ]

$\Phi_b$  = kuplien tilavuuskonsentraatio [ $\text{dm}^3/\text{m}^3$ , ‰]

$d_b$  = kuplien keskimääräinen halkaisija [dm]

Reaktiotilassa veteen jäävän ilman massakonsentraatio voidaan laskea edellä mainitun Henryn lain mukaan:

$$C_a = \frac{p}{H_{ilma}} \quad (8)$$

$C_a$  = veteen jäävän ilman massakonsentraatio [ $\text{g}/\text{m}^3$ ]

$p$  = paine flotaatioaltaan reaktiotilassa, yleensä 1 atm ts. 101,325 kPa

$H_{ilma}$  = Henryn vakio ilmalle tarkasteltavassa lämpötilassa [ $\text{kPa g}^{-1} \text{m}^3$ ] (kts. Taulukko 1)

Flotaatioaltaaseen tulevan veden kylläisyysarvo saadaan yhtälöstä:

$$k = C_a - C_0 \quad (9)$$

$k$  = flotaatioaltaaseen tulevan veden kylläisyysarvo [ $\text{g}/\text{m}^3$ ]

$C_a$  = reaktiotilassa veteen jäävän ilman massakonsentraatio [ $\text{g}/\text{m}^3$ ]

$C_0$  = flotaatioaltaaseen tulevassa käsiteltävässä vedessä olevan ilman massakonsentraatio [ $\text{g}/\text{m}^3$ ]

Koska vallitseva paine, joka on yleensä normaali ilmanpaine, ja veden lämpötila eivät juurikaan muutu käsiteltävän veden tullessa flotaatioaltaan reaktiotilaan, on yleensä voimassa

$$C_a = C_0 \rightarrow k = 0.$$

Jos kostean ilman tiheys lasketaan kaavan 10 mukaisesti, virhe on pienempi kuin 0,2 %, kun lämpötila on  $-10\text{ }^\circ\text{C}$ – $50\text{ }^\circ\text{C}$  (Wikipedia 2014a).

$$\rho_{humid\ air} = \frac{p_d M_d + p_v M_v}{R T} \quad (10)$$

$\rho_{humid\ air}$  = kostean ilman tiheys [g/dm<sup>3</sup>]  
 $p_d$  = kuivan ilman osapaine [bar]  
 $M_d$  = kuivan ilman moolimassa [g/mol]  
 $p_v$  = vesihöyryn paine [bar]  
 $M_v$  = vesihöyryn moolimassa [g/mol]  
 $R$  = yleinen kaasuvakio [bar dm<sup>3</sup>/(mol K)]  
 $T$  = lämpötila [K]

Kostean ilman ollessa veden ympäröimä voidaan sen suhteelliseksi kosteudeksi olettaa 100 % ja lämpötilaksi veden lämpötilan. Edellä mainittua Wikipedia-lähdettä (2014a) mukaillen voidaan vesihöyryn ja kuivan ilman paineet baareina laskea seuraavasti:

$$p_v = 6,1078 \times 10^{\left(\frac{7,5 t}{t+237,3}\right)-3} \quad (11)$$

$$p_d = p - p_v \quad (12)$$

$p_v$  = vesihöyryn paine [bar]  
 $t$  = veden lämpötila [°C]  
 $p_d$  = kuivan ilman paine [bar]  
 $p$  = vallitseva kokonaispaine [bar], jonka voidaan yleensä katsoa olevan yhtä suuri kuin normaali ilmanpaine

Kaavoilla 10–12 laskien saadaan kostean ilman tiheydeksi 20 °C lämpötilassa  $1,19 \times 10^{-3} \text{ kg/dm}^3 = 1,19 \text{ mg/cm}^3$ , joka on myös Edzwaldin (1995, 8) mainitsema tiheys kostealle ilmalle edellä mainituissa olosuhteissa.

Jos kaavoja 4–12 sovelletaan esimerkiksi 5 asteen lämpötilalle, 10 %:n kierrätysasteelle ja 70 %:n saturaattorin hyötysuhteelle, saadaan tuloksiksi:

Kaavasta (4), 
$$C_{sat} = \frac{0,7 \times 608 \text{ kPa}}{3,075 \text{ kPa g}^{-1} \text{ m}^3} = 138,4 \frac{\text{g}}{\text{m}^3}$$

Kaavasta (8), 
$$C_a = \frac{101 \text{ kPa}}{3,075 \text{ kPa g}^{-1} \text{ m}^3} = 32,85 \frac{\text{g}}{\text{m}^3}$$

Kaavan (9) perusteella todetaan, 
$$k = 0$$

Kaavasta (5), 
$$C_r = \frac{(138,4 - 32,85) \frac{\text{g}}{\text{m}^3} \times 0,1 - 0}{1 + 0,1} = 9,60 \frac{\text{g}}{\text{m}^3}$$

Kaavasta (11),  $p_v = 0,008723 \text{ bar}$

Kaavasta (12),  $p_d = 1,01325 \text{ bar} - 0,008723 \text{ bar} = 1,004527 \text{ bar}$

Kaavasta (10),

$$\rho_{\text{humid air}} = \frac{1,004527 \text{ bar} \times 28,95 \frac{\text{g}}{\text{mol}} + 0,008723 \text{ bar} \times 18,02 \frac{\text{g}}{\text{mol}}}{0,08314 \frac{\text{bar dm}^3}{\text{mol K}} \times 278,15 \text{ K}} = 1,264 \frac{\text{g}}{\text{dm}^3}$$

Kaavasta (6),  $\Phi_b = \frac{9,60 \frac{\text{g}}{\text{m}^3}}{1,264 \frac{\text{g}}{\text{dm}^3}} = 7,59 \frac{\text{dm}^3}{\text{m}^3}$

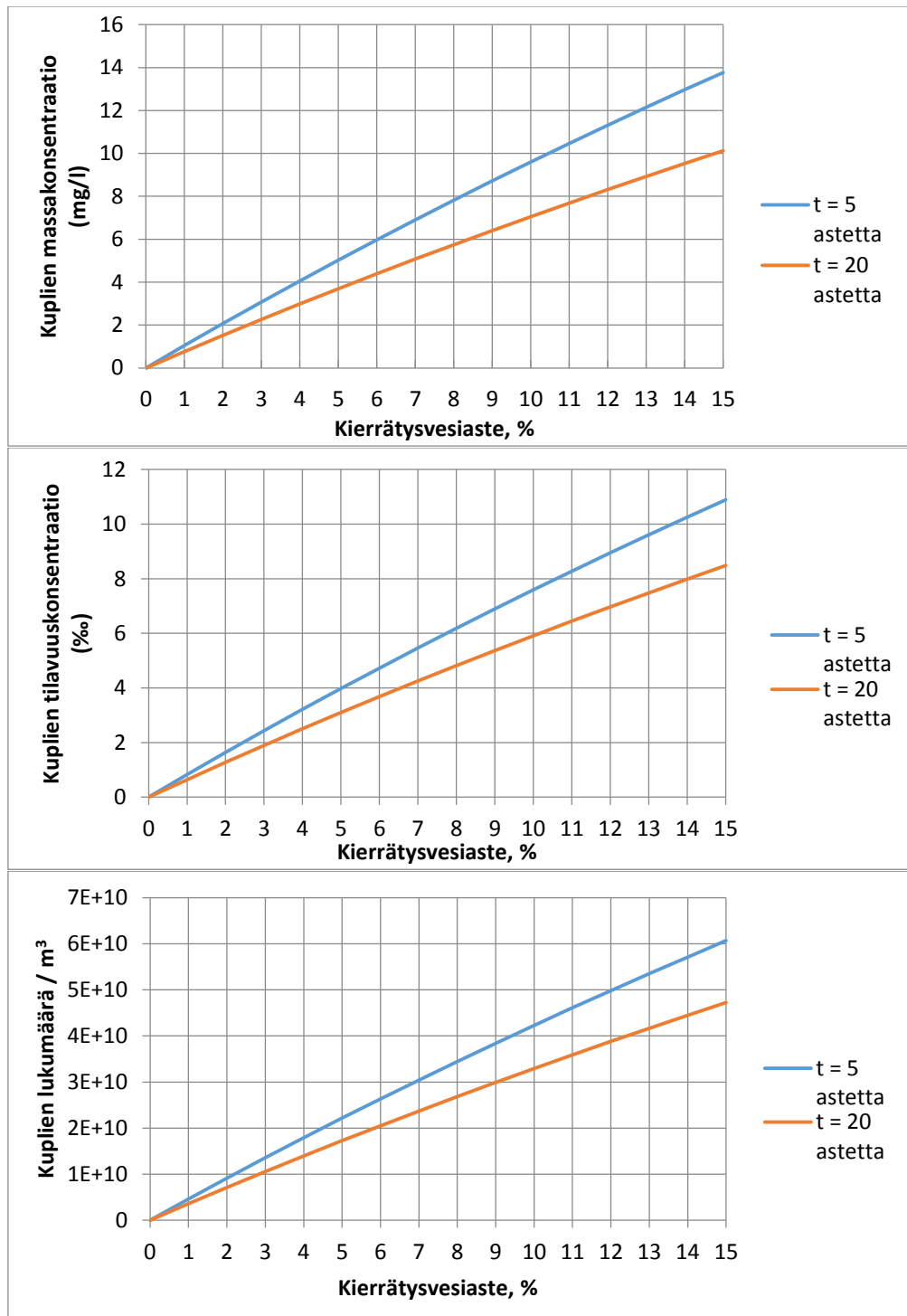
Kaavasta (7) kuplakoon ollessa tyypillinen  $60 \mu\text{m}$ :ä,

$$N_b = \frac{6 \times 7,59 \frac{\text{dm}^3}{\text{m}^3}}{3,14 \times (0,0007 \text{ dm})^3} = 42 \times 10^9 \text{ kpl}/\text{m}^3$$

Käytettäessä pintavettä raakavesilähteenä saattaa sen lämpötila vaihdella vuodenaikojen mukaan esimerkiksi 5 ja 20 asteen välillä. Kuvasta 15 nähdään esimerkiksi, että jos talvella kierrätysaste on 8 %:a, tulisi se kesäaikana nostaa noin 11 %:iin, mikäli reaktioaltaan kuplakerroksen ominaisuudet halutaan säilyttää.

Kuten edellä nähtiin, kuplien massakonsentraatioon ja sitä kautta tilavuuskonsentraatioon ja kuplien kappalemäärään vaikuttavat lähinnä saturaattorin hyötysuhde sekä kaksi helposti säädettävää parametria nimittäin saturaattorin paine ja kierrätysaste. Kuten kuvasta 12 aikaisemmin nähtiin, paine kannattaa yleensä nostaa noin viiteen baariin, minkä jälkeen paineen vaikutus kuplakokoon vähenee selvästi. Tämän jälkeen on edullisempaa ja helpompaa nostaa tarvittaessa kierrätysastetta. Käytännössä painetta ei juurikaan vaihdella, vaan kaikki säätö tapahtuu kierrätysasteen avulla. Edellä lasketut parametrit voivat auttaa arvioimaan tarvittavan kierrätysasteen suuruutta teoreettisesti ja sitä kautta helpottaa prosessin optimointia.





Kuva 15. Kuplien massa- ja tilavuuskonsentraatio sekä kappalemäärä kierrätysvesiasteen funktiona kesä- ja talviolosuhteissa.

## 5.3.3 Kuplien nousunopeus

Kuplien ominaisuuksista puhuttaessa niiden nousunopeus on eräs oleellisimmista. Nousunopeus määrittelee käytännössä sen, kuinka paljon kuplalla on aikaa muodostaa kompleksi poistettavien partikkeleiden kanssa. Lisäksi, kuten luvussa 4.1.3 mainittiin, sitä pidetään raja-arvona pintakuormalle, jolla flotatio voi toimia. Talousveden valmistuksessa käytetyissä sovelluksissa kuplat ovat lähes poikkeuksetta halkaisijaltaan alle 100  $\mu\text{m}$ . Edzwaldin (1995, 3) mukaan kuplat virtaavat tällöin laminaarisesti ja noudattavat Stokesin lakia. Ainalli, Juuso ja Sorsa (2001, 15) ovat esittäneet Stokesin lakiin pohjaten kuplan nousunopeudelle kaavan 13.

$$v_{rise} = \frac{d_b^2 \Delta\rho g}{18 \mu} \quad (13)$$

$v_{rise}$  = kuplan nousunopeus [m/s]

$d_b$  = kuplan halkaisija (m)

$\Delta\rho$  = veden ja kostean ilman tiheyksien ero ( $\text{kg}/\text{m}^3$ )

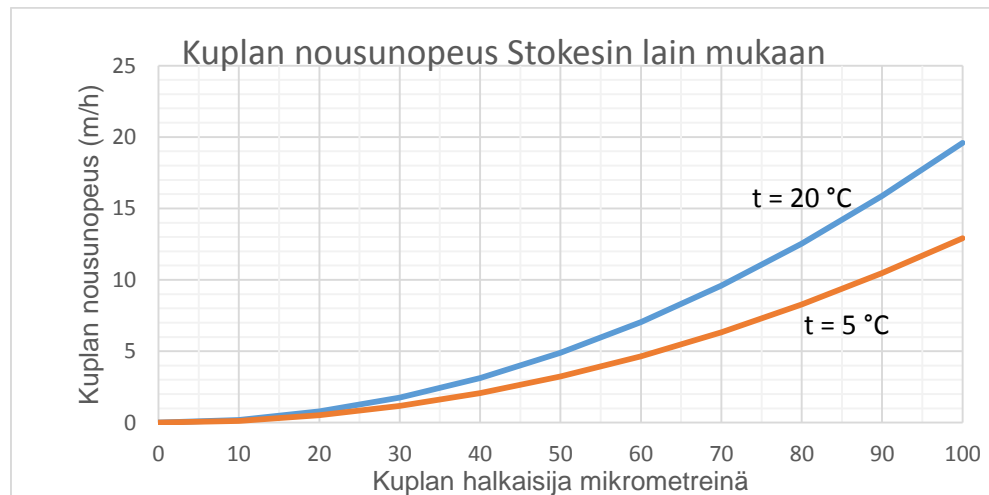
$g$  = gravitaatiokiihtyvyys ( $\text{m}/\text{s}^2$ )

$\mu$  = veden dynaaminen viskositeetti ( $\text{kg} / (\text{m s})$ )

Käytännössä veden ja kostean ilman tiheyksien erotuksen sijaan voidaan käyttää veden tiheyttä. Koska veden tiheys on näissä olosuhteissa suuruusluokaltaan 1000-kertainen ilman tiheyteen verrattuna, ei yksinkertaistus aiheuta merkittävää virhettä.

Kuten edellä olevasta kaavasta 13 huomataan, kuplan koolla on selvästi suurin yksittäinen vaikutus sen nousunopeuteen. Kuplan halkaisijan kaksinkertaistuksessa sen nousunopeus nelinkertaistuu.

Kaavan 13 tulokset on esitetty graafisesti kuvassa 16 veden ollessa 5- tai 20-asteista.



Kuva 16. Stokesin lain mukainen kuplan nousunopeus halkaisijan funktiona eri lämpötiloissa.

Myös lämpötilalla on vaikutusta kuplan nousunopeuteen sekä veden tiheyden että ennen kaikkea viskositeetin kautta. Lämpötilan laskiessa veden tiheys ja viskositeetti kasvavat, jolloin myös kuplan nousunopeus hidastuu. Esimerkiksi tyypillisen kokoisen kuplan, jonka halkaisija on 70  $\mu\text{m}$ :ä, nousunopeus laskee noin 34 % veden jäähtyessä 20:stä 5:een asteeseen.

Aikaisemmin mainittiin, että mitä hitaammin kuplat nousevat, sitä parempi se on flotaation onnistumisen kannalta. Jos hidastunut nousunopeus kuitenkin johduttaa veden viskositeetin noususta, asia ei ole aivan yksiselitteinen. Korkeampi viskositeetti toisaalta saattaa haitata esimerkiksi saostuskemikaalien sekoittamista, jolloin flotaatioprosessi kokonaisuudessaan saattaa kärsiä, vaikka kuplien nousunopeus hidastuisikin.

#### 5.3.4 Kupla-partikkeli-kompleksin muodostumisen menetelmät

Kupla-partikkeli-kompleksi voi muodostua kolmella eri tavalla:

- 1) Kuplat jäävät flokkien rakenteen sisään.
- 2) Kuplat muodostuvat ytimistä flokkien sisällä.
- 3) Kuplat ja partikkelit törmäävät toisiinsa.

Ensimmäisessä kohdassa flokkien tulisi olla huomattavasti kuplia suurempia. Talousveden valmistuksessa flotaatiossa pyritään yleensä flokkikokoon, joka on noin 20  $\mu\text{m}$ . Toisin sanoen kuplat ovat huomattavasti flokkia suurempia. Lisäksi flokkien muodostuminen flotaatioaltaassa on melko vähäistä, sillä ne ovat muodostuneet pääosin jo flotaatiota edeltävän hämmennyksen aikana. Tällä mekanismilla onkin merkitystä lähinnä jäteveden puhdistuksessa.

Kuplien muodostumista flokkien sisällä tapahtunee jonkin verran, mutta se lienee harvinaista, sillä suurin osa flokeista on jo syntynyt ennen kuin kuplat vapautuvat suuttimista. Tämän mekanismin merkitys lienee vähäinen.

Kolmas kohta on talousveden valmistuksessa ylivoimaisesti tärkein, ja sen vuoksi sitä tarkastellaan huolellisemmin.

#### 5.3.5 Kuplan ja partikkelin törmäys

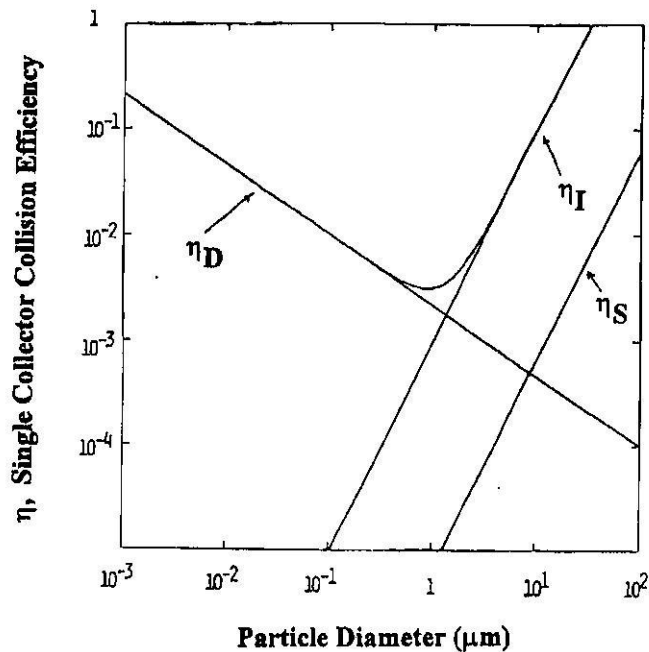
Myös kuplien törmäys partikkeleihin voi tapahtua kolmella tavalla:

- 1) Brownin liikkeen myötä
- 2) flokin sieppauksen johdosta
- 3) flokin laskeutumisesta kuplan pinnalle.

Edzwald (1995, 3–5) on kontaktialuemallissaan tarkastellut jokaista edellä mainittua tapaa erikseen ja osoittanut, että laskeutumismekanismi ei ole merkittävä. Sen sijaan silloin, kun flokki on halkaisijaltaan alle 1,0  $\mu\text{m}$ :ä, vallitseva

mekanismi on Brownin liike. Vastaavasti suuremmilla flokeilla nesteen virtauksen johdosta tapahtuvat törmäykset ja niitä seuraavat sieppaukset ovat merkityksellisiä. Mielenkiintoista on, että partikkelin ollessa halkaisijaltaan noin  $1,0 \mu\text{m}$ :ä sen erottaminen on huomattavan vaikeaa. Partikkeli ikään kuin osuu kahden vallitsevan törmäysmekanismin väliin. Yksi kemikaloinnin tavoitteista onkin pyrkiä poistamaan käsiteltävästä vedestä juuri tämän kokoluokan epäpuhtaudet.

Kuvassa 17 on esitetty eri törmäysmekanismien vaikutusalueet.  $\eta_D$  viittaa Brownin liikkeen,  $\eta_I$  sieppauksen ja  $\eta_S$  vastaavasti laskeutumisen vaikutukseen törmäyksissä.



Kuva 17. Törmäyksiin vaikuttavat mekanismit kuplan halkaisijan suhteen.  $\eta_D$  viittaa Brownin liikkeeseen,  $\eta_I$  sieppaukseen ja  $\eta_S$  laskeutumiseen (Edzwald 1995, 10).

Törmäys kuplan ja flokin välillä ei kuitenkaan aina riitä. Jotta flokki tarttuisi kuplaan, tarvitaan törmäyksen lisäksi myös riittävä kontaktiaika kuplan ja flokin välillä. Heinänen (1990, 11) esittää, että on olemassa tietty induktioaika, jonka kuluessa flokin ja kuplan väliin jäävä vesifilmi ehtii väistyä ja kupla tarttua flokkiin. Hänen mukaansa kupla ja flokki voivat liittyä toisiinsa ainoastaan siinä tapauksessa, että kontaktiaika on suurempi kuin induktioaika. Kontaktiajan suuruuteen pyritään vaikuttamaan kemikaloinnilla.

Riittävän kontaktiajan saavuttamisen edellytyksenä on, että ilmakuplat ja partikkelit eivät hyljeksi toisiaan. Kuplalla on heikko negatiivinen pintavaraus, ja partikkeleissa tulisi pyrkiä 0-varaukseen. Lisäksi partikkelin tulisi olla hydrofobinen, sillä hydrofiilisellä partikkelilla partikkelin ympärille syntyvä vesifilmi saattaa olla niin paksu, että edes virtauksen aikaansaamat voimat eivät

riitä saattamaan partikkelia riittävän lähelle kuplaa kompleksin muodostamiseksi.

Saostuskemikaalit itsessään saattavat olla hyvinkin hydrofiilisiä ja näin ollen niiden luulisi flotatoituvan huonosti. Asia on kuitenkin päinvastoin. Heinäsen (1990, 11–12) mukaan ilmiö on selitettävissä Kitchenerin ja Gochin tutkimuksilla, joissa todettiin, että vedessä olevat partikkelit kiinnittyvät saostuskemikaalin molekyyliin ja se tekee muodostuneesta flokista hydrofobisen ja pintavaraukseltaan lähellä nollaa olevan kompleksin. Näin ollen yhtyminen kuplaan onnistuu tehokkaasti.

Edellä todettu johtaa yllättävään lopputulokseen, sillä teorian mukaan veden puhdistaminen on vaikeaa, jos vesi on liian puhdasta. Toisin sanoen, jos vedessä ei ole riittävästi partikkeleita, jotka neutralisoisivat saostuskemikaalin pintavarauksen ja tekisi siitä hydrofobisen, kompleksit eivät pääse muodostumaan. Käytännön kokemukset kuitenkin tukevat teoriaa. Tapauskohtaiseen rajaan asti samean ja humuspitoisen veden puhdistaminen on koettu helpommaksi kuin kirkkaan ja permanganaattiluvultaan alhaisen veden puhdistaminen.

### 5.3.6 Erotusalue

Erotusalueen tehtävänä on erottaa kupla-flokki-kompleksit kirkkaasta vedestä. Flotatoitava vesi tulee erotusalueelle reaktioalaa ja erotusaluetta erottavan väliseinän yli. Erotettavat kompleksit jäävät veden pintaan ja flotatoitu, kirkas vesi otetaan talteen erotusalueen loppupäästä läheltä pohjaa. Koska vesi on liikkeessä ikään kuin altaan pohjaa kohti, on kuplien nousunopeus oltava suurempi kuin kompleksien gravitaatiosta johtuva laskeutumisenopeus. Muuten on vaarana, että kupla-flokki-kompleksit kulkeutuvat kirkkaan veden joukkoon.

Puhuttaessa suodattimista, flotaatioaltaista, lakeutumisaltaista tai muista vastaavista mainitaan usein käsite pintakuorma. Pintakuorma saadaan jakamalla virtaama ( $m^3/h$ ) erotusaltaan pinta-alalla ( $m^2$ ).

$$V_s = \frac{Q}{A} \quad (14)$$

$V_s$  = pintakuorma [m/h]

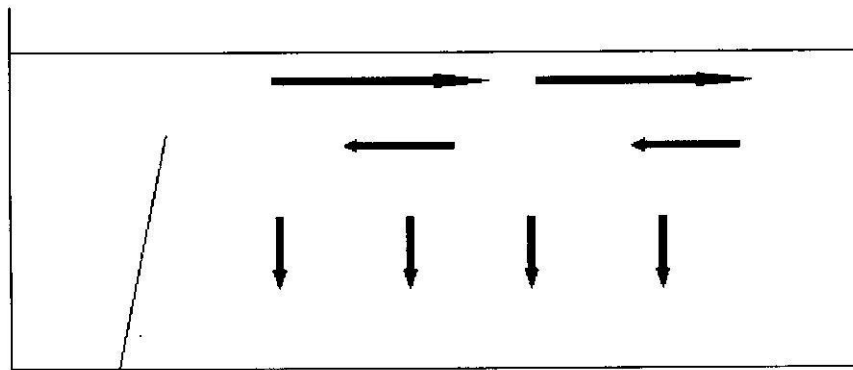
$Q$  = virtaama [ $m^3/h$ ]

$A$  = erotusaltaan pinta-ala [ $m^2$ ]

Edzwald (2006, 102.) viittaa artikkelissaan Hazen teoriaan, jonka mukaan kuplien ja kompleksien nousunopeuksien on oltava suurempia kuin flotaatioaltaan pintakuorma. Tyypillinen pintakuorma toisen sukupolven flotaatioaltaalle on noin 6 m/h. Kuvasta 16 nähdään, että viisiasteisessa vedessä kuplakoon tulisi olla vähintään 70  $\mu m$ . Kuitenkin, jos kuplakoko suurenee tästä,

selkeytystulos alkaa heiketä nopeasti. 6 m/h on näin ollen teorian perusteella suurin mahdollinen pintakuorma kylmällä vedellä. Vastaavasti kesällä pintakuorma voidaan nostaa liki 10 metriin tunnissa.

Vaikka edellä mainittua teoriaa käytetäänkin erotusaltaan mitoituksen suunnittelussa, teoriassa on kuitenkin puutteita (Edzwald 2006, 102). Käytännössä paljon suurempiakin pintakuormia voidaan käyttää, tai vastaavasti kuplien ei tarvitse olla niin suuria kuin teoria antaa ymmärtää. Merkittävin syy käytännön ja teorian väliseen ristiriitaan on Edzwaldin (2006, 102–103) mukaan se, että Hazen teoria olettaa virtauksen olevan erotusaltaassa laminaarista ja suuntautuvan ylhäältä alas. Näin ei kuitenkaan käytännössä ole. Tosiasiassa vesi virtaa kuvan 18 mukaisesti altaan yläosassa sangen suoraan kohti vastakkaista päätyä ja kääntyy siellä takaisin tulosuuntaansa. Selkeytyksen tehokkuuden kannalta tilanne on suunnilleen sama, kuin jos altaan pinta-ala kolminkertaistaisiin. Tämä ilmiö selittää osaltaan sen, että jopa yli 20 m/h pintakuormilla on päästy tyydyttävään lopputulokseen.



Kuva 18. Kaaviokuva veden virtauksesta flotaatioaltaassa (Edzwald 2006, 103).

Erotusaltaan toimiessa hyvin altaan pinnalle muodostuu sakkaa, joka koostuu vapaista kuplista sekä kupla-flokki-komplekseista. Tämä sakka eli liete kerätään pinnalta joko erillisellä kaavaimella tai se johdetaan aika ajoin ylijooksuna jatkokäsittelyyn. Lietteen kuiva-ainepitoisuus flotaatiossa on noin 1-5 %, ja se on selvästi suurempi kuin vanhassa sedimentointiin perustuvassa vedenkäsittelyssä. Koska jatkokäsittelyssä lietettä täytyy kuivata, on korkeampi kiintoainepitoisuus suoraa säästöä lietteen kuivauskustannuksissa.

## 6 OTSONOINNIN JA FLOTAATION YHDISTÄMINEN

Otsonointia ja flotaatiota on jo pitkään käytetty vedenpuhdistuksen prosesseina ja niiden toimintamekanismi sekä kemiallinen että fysikaalinen perusta tunnetaan hyvin. Tämän vuoksi on oikeastaan hämmästyttävää, että näiden kahden prosessin yhdistämistä koskevia tutkimuksia on julkaistu melko vähän.

Eteläkorealainen tutkimusryhmä käsitteli vuonna 2007 julkaistussa tutkimuksessaan otsoniflotaation soveltamista jätevedenpuhdistukseen. Siinä flotaatio toimi muuten normaalilla tavalla, mutta dispersioilmaan syötettiin huomattava määrä otsonia. DOF:ksi (dissolved ozone flotation) kutsutulla menetelmällä saatiin merkittävästi parempia tuloksia kuin perinteisellä DAF-menetelmällä. Tutkijat arvioivat parempien tulosten johtuvan lähinnä kahdesta seikasta. Ensinnäkin otsonin hapettavalla vaikutuksella arveltiin olevan vaikutusta varsinkin orgaanisten epäpuhtauksien käyttäytymiseen. Toisaalta otsonin suurempi liukoisuus veteen mahdollisti suuremman kaasumäärän käytön ja siten tehokkaamman flotaatioprosessin. (Lee 2007. 149-155.)

## 7 KOELAITTEISTO

Flotaatio tapahtuu vedenkäsittelyn alkuvaiheessa heti saostuksen jälkeen, kun taas otsonointi on tyypillisesti osana veden jatkokäsittelyä. Tämän tutkimuksen tarkoituksena on selvittää muun muassa, voidaanko nämä osaprosessit yhdistää ja saada siten etua verrattuna tavalliseen flotaatioon.

Kun tutkimuksen yhteydessä puhutaan ilmasta, tarkoitetaan tavallista ilmaa. Puhuttaessa otsonista, tarkoitetaan otsonoitua happea, jossa on muutama prosentti otsonia ja puhuttaessa hapesta, tarkoitetaan puhdasta happea, jonka happipitoisuus on yli 99 %:a.

Koelaitteisto koostui seuraavista elementeistä:

- otsonigeneraattori
- happipullo
- rotametri
- uppopumppu
- välisäiliö
- painepumput 1 ja 2
- painemittari
- virtausmittari
- reaktiosäiliö
- flotaatioallas sekä
- tarvittavat välilekut, venttiilit ja liittimet.

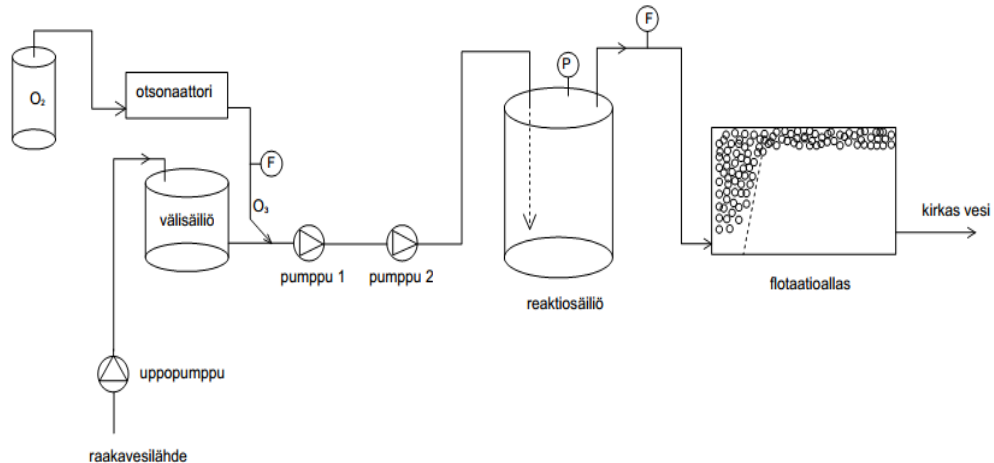
Kaaviokuva koelaitteistosta on esitetty kuvassa 19 ja valokuvia rakennusvaiheesta olevasta laitteistosta on liitteessä 3.

Uppopumppu pumppasi raakavetenä käytettävää jokivettä välisäiliöön, ja siitä vesi pumpattiin edelleen kahden painepumpun avulla reaktiosäiliöön. Kaksi pumppua olivat välttämättömiä riittävän paineen aikaan saamiseksi. Pumput olivat kytkettyinä sarjaan siten, että jälkimmäisen pumpun imupuoli oli kytketty ensimmäisen pumpun painepuolelle. Tällä tavoin paine saatiin

nostettua suljettua venttiiliä vasten 7,5 baariin. Kokeissa veden virtaama oli noin  $0,5 \text{ m}^3/\text{h}$ , paine 5,5 baaria ja pintakuorma noin  $2 \text{ m}/\text{h}$ .

Flotaatio-olosuhteet pyrittiin tekemään mahdollisimman hyväksi, jotta kokeissa mahdollisesti ilmi tulevat erot eri käsittelytavoissa saataisiin mahdollisimman selkeästi esiin. Tämän vuoksi flotaatioaltaasta tehtiin syvä sekä kapea ja pintakuorma pidettiin alhaisena.

Riittävän otsonituoton saavuttamiseksi otsoni valmistettiin hapesta ilman sijaan. Otsonin syöttö toteutettiin ejektorilla ensimmäisen pumpun imupuolelle, ja paineen nousu pumpuissa sai kaasun liukenemaan veteen. Reaktiosäiliön viipymä oli noin 14 minuuttia, jonka jälkeen vesi pääsi purkautumaan flotaatioaltaaseen. Tässä vaiheessa veden paine putosi jyrkästi ja liennut kaasu vapautui muodostaen flotaation vaatimia pieniä kaasukuplia. Käsitelty vesi otettiin talteen flotaatioaltaan pohjalta ja analysoitiin.



Kuva 19. Yksinkertaistettu kaaviokuva koelaitteistosta. Kuva ei ole mittakaavassa.

Toisin kuin normaalissa flotaatiossa, tehdyissä kokeissa kaasu liuotettiin koko vesimäärään. Näin otsonin vaikutus veteen saatiin mahdollisimman kattavaksi. Lisäksi, toisin kuin tavallisessa otsonoinnissa, otsoni reagoi veden kanssa liuenneessa muodossa eikä kuplina, kuten yleensä vettä otsonoitaessa. Edellä mainitussa koejärjestelyssä oli etuna, että liuennutta ja veden kanssa reagoivaa otsonipitoista kaasua saatettiin käyttää myös flotaation vaatimaan kuplien muodostukseen. Menetelmä oli perusteltu, sillä kokeiden perusteella otsoni reagoi veden kanssa tehokkaammin silloin kun se liuotettiin veteen.

## 8 TUTKIMUS

Tutkimus käsitti viisi koesarjaa:

1. otsonigeneraattorin tuottokäyrän laadinta
2. otsonin imeyttämisen ja kuplittamisen vertailu



3. otsonin vaikutus tutkittaviin suureisiin ja leviin käytettäessä jokivettä raakavetenä
4. otsonin vaikutus tutkittaviin suureisiin ja leviin käytettäessä järvivettä raakavetenä
5. eri otsonimäärien vaikutus tutkittaviin suureisiin.

Otsonigeneraattorin tuottokäyrä laadittiin, jotta otsonin imeyttämisen ja kuplittamisen välinen vertailu kävisi helpommin. Tuottokäyrään vertaamalla pystyttiin otsonin tuottomäärä toteamaan kaasun virtausmäärän perusteella, eikä työllästä otsonipitoisuuden määrittystä tarvinnut tehdä jokaisen mittauksen kohdalla erikseen. Tuottokäyrän käyttö saattoi tuottaa tuloksiin systemaattisen virheen, mutta koska tarkoituksena oli selvittää, kumpi menetelmä on parempi, tulosten vertailukelpoisuus oli tärkeämpää kuin niiden absoluuttinen tarkkuus.

Otsonin imeyttämisen ja kuplittamisen vertailussa tutkittiin, kumpi menetelmä antaa paremman lopputuloksen. Koska opinnäytetyön tarkoituksena oli tuoda esiin mahdollisia eroja otsoniflotaation ja ilmaflotaation välillä, haluttiin löytää käsittelymenetelmä, joka tuo erot mahdollisimman selvästi esiin. Kuten luvussa 6 todettiin, imeytettyä kaasua saatettiin myös käyttää hyväksi flotaation vaatimien kuplien muodostuksessa. Kokeet 3–5 tehtiin imeytysmenetelmällä, joka todettiin tehokkaammaksi kuin kuplittaminen.

Kokeessa 3 verrattiin otsoni-, happi- ja ilmakäsittelyn vaikutusta tutkittaviin suureisiin ja leviin jokiveden kohdalla.

Kokeessa 4 verrattiin otsoni- ja happikäsittelyn vaikutusta tutkittaviin suureisiin ja leviin järviveden kohdalla.

Kokeen 5 tarkoituksena oli tutkia, onko otsonipitoisuuden vaikutus puhdistustulokseen suoraviivaista tai onko jokin muunlainen korrelaatio havaittavissa.

### 8.1 Tutkittavat suureet

Jokaisesta näytteestä tutkittiin pH, sameus, permanganaattiluku ja absorbanssi (5 cm, 374 nm ja 5 cm, 374 nm, sentrifugoitu). Lisäksi osalle näytteistä tehtiin sinilevien mikroskooppinen tutkimus.

#### 8.1.1 Sameusmittaus

Sameus on veden ominaisuus, joka ilmenee silloin, kun vedessä on suspentoitunutta ainesta. Käytännössä sameutta aiheuttavat muun muassa savi, rauta, erilaiset humusyhdisteet tai veden liiallisesta kemikaloinnista johtuva kemikaalijäämä. Sameus sisältyy veden laatusuosituksiin, eikä sille ole terveydellisiin seikkoihin perustuvaa raja-arvoa. Talousveden kannalta on oleellista, että siinä ei tapahdu epätavallisia muutoksia ja että sameuden määrä on yleisesti käyttä-

jien hyväksymä. Käytännössä tämä tarkoittaa usein sitä, että sameus ei ole silmin nähtävää. Suosituksen mukaan pintavesilaitoksilla tulisi verkostoon lähtevän veden osalta päästä arvoon, joka on pienempi kuin 1 NTU.

Jatkuvatoimista sameusmittausta käytetään usein eräänlaisena indikaattorimitauksena. Sameus on helppo ja nopea mitata ja mikäli siinä tapahtuu yllättäviä muutoksia, voidaan muutoksen syitä tutkia tarvittaessa tarkemmin.

Sameuden mittaaminen perustuu joko näytteen läpi kulkevan tai siitä siroavan valon määrään. Talousveden valmistuksessa jälkimmäinen tapa on yleisempi. Näytettä valaistaan, jolloin osa valosta kulkee näytteen läpi ja osa siroaa eri suuntiin. Yleensä detektorit on sijoitettu 90 asteen kulmaan valonlähteeseen nähden. Tällöin mitä suurempi osa valosta siroaa detektoreille sitä suurempi on näytteen sameus. (Willard 1988, 186.)

Sameuden mittaaminen ei ole yksiselitteistä. Eri tavoin suunnitellut mittalaitteet saattavat antaa toisistaan poikkeavia mittaustuloksia, vaikka niissä olisi käytetty samaa kalibrointiliuosta. Näin ollen erilaisilla laitteilla mitatut sameusarvot eivät tarkkaan ottaen ole täysin vertailukelpoisia, vaikkakin ne ovat suuruusluokaltaan samansuuntaisia. Operatiivisen prosessinohjauksen kannalta eri laitetyypeistä johtuvat erot ovat kuitenkin suuruudeltaan merkityksettömiä. (Willard 1988, 187.)

Talousveden kohdalla mitataan usein hyvin pieniä sameusarvoja. Tällöin tulee käyttää sirontaan perustuvaa mittaustulokseen, jolloin partikkelien koolla ei ole niin suurta vaikutusta mittaustulokseen. Sameusmittarin tarkkuutta voidaan edelleen parantaa kasvattamalla valon kulkemaa matkaa. Toisaalta, jos matka on liian pitkä ja näyte hyvin samea, laite saattaa sokeutua. Tällöin yhtään valoa ei pääse detektoreille asti ja mittaustulos on virheellinen. Sameusmittauksessa täytyy siis aina tehdä kompromissi mittaustuloksen ja tarkkuuden välillä. Mittausta suoritettaessa on aina harkittava kyseisen mittarin soveltuvuutta tapauskohtaisesti. Kehittyneissä mittareissa detektorilinssien keskinäistä etäisyyttä on mahdollista säätää, jolloin optimaalinen mittaustulos voidaan hakea kokeellisesti. (Willard 1988, 187.)

Ulkoiset häiriöt, kuten esimerkiksi näyteastian seinämissä tai linssissä oleva lika, saattavat vaikuttaa mittaustulokseen. Tällöin mittaukseen tulee positiivinen virhe. Lähes kaikki ulkoiset sameusmittaukseen vaikuttavat häiriöt ovat sellaisia, että ne suurentavat mittaustulosta. Sameusmittauksen tulosta voidaankin pitää ikään kuin raja-arvona. Sameus on aina korkeintaan mittarin osoittaman suuruinen, sillä mikäli onnistuneesti kalibroitu mittari alkaa näyttää väärin, se näyttää liikaa. (Willard 1988, 187.)

Kokeiden yhteydessä suoritettavat sameusmittaukset on tehty SFS-EN 27027 (1994) -standardin mukaan käyttäen hajasäteilyn mittaukseen perustuvaa menetelmää.

### 8.1.2 $\text{KMnO}_4$ -titraus

Kaliumpermanganaattititrauksella määritetään vedessä olevan hapettuvan orgaanisen aineen määrää ja se perustuu permanganaatin voimakkaaseen kykyyn hapettaa orgaanista ainesta. Määrittämiseen liittyy kuitenkin epätarkkuutta tuovia seikkoja kuten se, että kaikki orgaaninen aines ei välttämättä hapetu permanganaatista. Toisaalta permanganaatti hapettaa myös epäorgaanisia aineita kuten kaksiarvoista rautaa. Permanganaattiluvun määrittäminen on kuitenkin kohtuullisen helppo, nopea ja halpa määrittäminen ja se kertoo usein orgaanisen aineksen määrän riittävällä tarkkuudella silloin, kun kyseessä on talousveden valmistukseen liittyvä laadunvalvonta.

Permanganaattiluvulle ei ole olemassa laatuvaatimusta, mutta suosituksen mukaan arvon tulisi olla alle 20 mg/l. Suuri orgaanisen aineksen määrä vedessä voi kuitenkin haitata desinfiointia, ja sen vuoksi tulisi pyrkiä arvoon, joka on alle 8 mg/l. Tällöin vältetään desinfiointissa muuten mahdollisesti esiintyviä ongelmia kuten esimerkiksi karsinogeenisten trihalometaanien syntyminen.

Kokeiden yhteydessä suoritettujen kaliumpermanganaattiluvun määrittäminen on suoritettu SFS 3036 (1981) -standardin mukaan.

### 8.1.3 Absorbanssi

Analyysimenetelmänä absorbanssi perustuu siihen, että eri molekyylit ”imevät” itseensä aallonpituudeltaan erisuuruisia valoa.

Molekyylissä olevat atomit voivat virittyä aineelle ominaiseen viritystilaan. Tämä edellyttää sitä, että atomi saa sopivan määrän energiaa. Koska atomi voi vastaanottaa energiaa ainoastaan kvantteina, tulee energiaa luovuttavan säteilyn olla taajuudeltaan sopivaa, jotta energia siirtyisi atomin elektroneihin. Energian vastaanotto eli atomin virittyminen näkyy aineelle ominaisten aallonpituuksien absorboitumisena.

Aallonpituudeltaan 254 nm:ä olevan valon on havaittu absorboituvan erityisen hyvin aromaattisiin hiilivetyihin. Tämän johdosta sitä voidaan tunnetuissa olosuhteissa käyttää jopa jatkuvatoimisena mittarina arvioitaessa vedessä olevan orgaanisen hiilen määrää. Kokeissa käytetty raakavesi on kuitenkin aikaisemmin todettu ominaisuuksiltaan sellaiseksi, että 254 nm:n absorbanssimittausta ei voida soveltaa siihen. Sen sijaan on käytetty 374 nm:n mittausta, jonka on todettu soveltuvan paremmin käytetyn raakaveden mittaukseen. Tämä ei kuitenkaan korreloi vedessä olevan orgaanisen hiilen pitoisuuden kanssa yhtä hyvin. Absorbanssimittausta onkin tässä tutkimuksessa käytetty ainoastaan muita mittauksia tukevana ja mahdollisia analysointivirheitä esiin nostavana menetelmänä, eikä sille ole annettu itsenäistä painoarvoa.

### 8.1.4 O<sub>3</sub>-titraus

Otsonipitoisuuden mittaaminen kaasusta suoritettiin jodometrisellä titrauksella. Mittaus tehtiin liitteessä 1 esiteltyllä Trailigazin toimittamalla välineistöllä laite-toimittajan ohjeiden mukaisesti. Analyysin perusajatuksena on, että kaasussa oleva otsoni reagoi kaliumjodidin kanssa vapauttaen jodia, joka sen jälkeen titrataan happamassa liuoksessa natriumtiosulfaatilla. Vapautuneen ja titratun jodin määrästä voidaan reaktioyhtälöiden avulla laskea jodia vapauttaneen otsonin määrä. Liitteessä 2 on esitetty esimerkki otsonipitoisuuden laskemisesta titraustuloksen perusteella.

### 8.1.5 Lovibond

Lovibondin kolorimetriseen analysointiin tarkoitettua komparaattoria käytettiin veden otsonipitoisuuden mittaamiseen. Analyysi suoritetaan lisäämällä otsonia sisältävään näytteeseen kemikaalia, joka saa näytteen muuttumaan sitä punertavammaksi, mitä enemmän näyte sisältää otsonia. Näytteen väriä verrataan laitteen mukana toimitetun, otsonin analysointiin tarkoitettun, värikiekon väreihin, joista otsonipitoisuus voidaan lukea.

### 8.1.6 pH

pH-mittauksella mitataan veden vetyionikonsentraatiota. Arkikielessä puhutaan veden happamuudesta, neutraalisuudesta tai emäksisyydestä. pH-mittarin toimintaperiaate perustuu siihen, että vedessä olevat vetyionit saavat aikaan heikon potentiaalieron mittaussanturin ja vertailuanturin välille. Tämä potentiaaliero voidaan matemaattisesti muuttaa vastaamaan pH-lukua.

Koska veden puhdistuksessa pH on yksi tärkeimmistä parametreista, jolla voidaan vaikuttaa puhdistusprosessin lopputulokseen, mitataan se käytännössä aina veden puhdistukseen liittyvien kokeiden kohdalla.

Tässä tutkimuksessa pH mitattiin eri testien vertailukelpoisuuden varmistamiseksi.

### 8.1.7 Mikroskooppinen tutkimus

Mikroskooppinen tutkimus käsitti käytännössä osasta näytteistä suoritettua levälaskennat. Laskennat suoritti Raision-Naantalin vesilaitoksen laboratoriomestari Pirkko Ala-Uotila.

## 8.2 Koesarjat

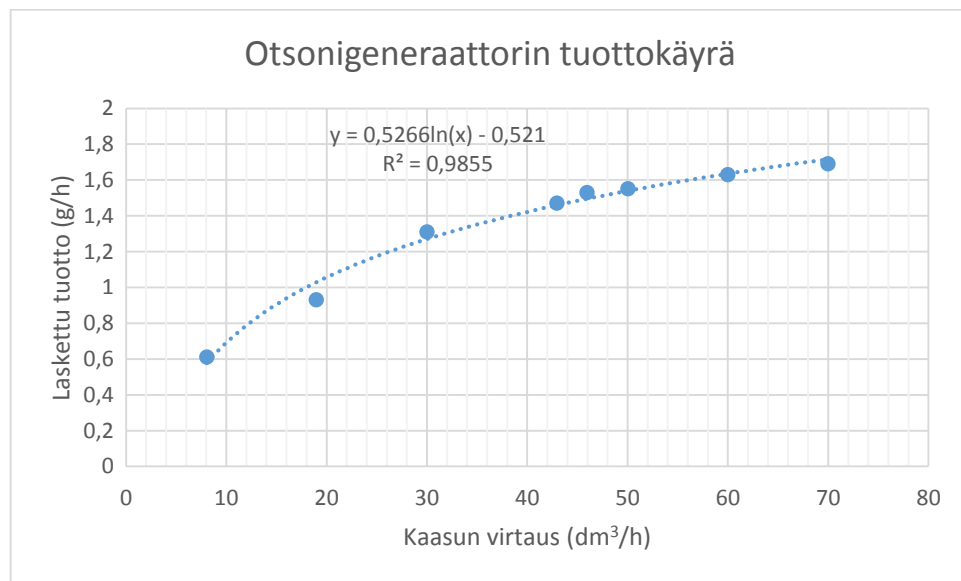
Kaikki koesarjat suoritettiin elokuun ja lokakuun välisenä aikana, joten tutkitavat vedet olivat melko lämpimiä eikä lämpötiloissa tapahtunut merkittäviä muutoksia.

### 8.2.1 Otsonigeneraattorin tuottokäyrä

Kuten aikaisemmin todettiin, otsonigeneraattorin tuotto määritettiin ja laskettiin liitteessä 1 olevien ohjeiden mukaisesti. Kunkin näytteen kohdalla kaasun annettiin virrata 30 sekuntia. Kuvassa 20 esitettyä otsonigeneraattorin tuottokäyrää varten määritettiin 8 pistettä, ja määritysten tulokset on esitetty taulukossa 2.

Taulukko 2. Otsonigeneraattorin tuottokäyrän määrittämisessä saadut tulokset.

Kokeen numero	8	1	2	5	3	6	4	7
Kaasun virtaus (dm <sup>3</sup> /0,5 min)	0,067	0,158	0,250	0,358	0,383	0,417	0,500	0,583
Kaasun virtaus (dm <sup>3</sup> /h)	<b>8,04</b>	<b>18,96</b>	<b>30,00</b>	<b>42,96</b>	<b>45,96</b>	<b>50,04</b>	<b>60,00</b>	<b>69,96</b>
Titratu Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (ml)	8,48	12,96	18,21	20,51	21,28	21,68	22,77	23,51
Laskettu tuotto (g/h)	<b>0,61</b>	<b>0,93</b>	<b>1,31</b>	<b>1,47</b>	<b>1,53</b>	<b>1,55</b>	<b>1,63</b>	<b>1,69</b>



Kuva 20. Otsonigeneraattorin tuottokäyrä.

Kuten kuvasta 20 nähdään, kuvaan sijoitettu logaritminen trendiviiva korreloi sängen hyvin mittaustulosten kanssa. Tuottokäyrän on perusteltua olettaa olevan logaritminen, sillä on ilmeistä, että kaasun virtauksen kasvaessa rajattomasti, yhä pienempi suhteellinen osuus siitä ehtii muuttumaan otsoniksi kaasun virratessa otsonigeneraattorin läpi. Kun kokeessa 2 otsonigeneraattorin

tuottoa arvioidaan kaasun virtauksen perusteella, se lasketaan kuvassa 20 olevan yhtälön mukaisesti.

### 8.2.2 Otsonin imeyttämisen ja kuplittamisen vertailu

Otsonointia käytetään talousvettä valmistavissa laitoksissa tyypillisesti selkeytyksen ja suodatuksen jälkeen osana jatkokäsittelyä. Tällöin vesi on usein jos sangen hyvälaatuista. Otsonointi suoritetaan kuplittamalla otsonipitoista kaasua käsiteltävän veden läpi. Reaktioaltaan pohjassa on suuttimet, joista kaasu purkautuu reaktiotilaan, nousee kohti pintaa ja reagoi samalla altaassa olevan veden kanssa.

Tämän koesarjan tarkoituksena oli verrata yleisesti käytössä olevaa kuplitusmenetelmää siihen, että otsoni imeytettäisiin ensin koko vesimäärään ja vasta sen jälkeen painetta pudottamalla vapautettaisiin kuplina. Kokeeseen ei siis liittynyt flotaatiota tai muutakaan osiota, jolla epäpuhtauksia olisi pyritty poistamaan. Koska otsoni on voimakas hapetin, pyrittiin sen vaikutusta arvioimaan tutkimalla permanganaattilukua ennen ja jälkeen otsonoinnin, sekä veteen reaktioajan jälkeen jäänyttä otsonimäärää. Koska vedestä ei poistettu hiiltä, voidaan olettaa, että permanganaattiluvun pieneneminen johtui siitä, että otsoni hapetti osan vedessä olleista ainesosista. Tätä reaktiota käytettiin otsonin reaktiivisuuden mittarina. Titrauksen tukena ja vertailumittauksena käytettiin absorbanssimittausta.

Otsonipitoisuus vedessä mitattiin luvussa 8.1.5 kuvatulla Lovibondin menetelmällä. Analyysi ei ole kovin tarkka, mutta toisaalta se on nopea ja helppo suorittaa. Tässä tapauksessa analyysin tarkkuus on +/- 0,03 mg/dm<sup>3</sup>.

Ensimmäisessä kokeessa otsoni imeytettiin veteen. Veden virtaus oli 475 dm<sup>3</sup>/h ja paine 6 baaria. Veden viipymä reaktiosäiliössä oli 15 minuuttia. Tulokset on esitetty taulukossa 3.

Toisessa kokeessa otsoni kuplitettiin veteen. Veden virtaus oli 456 dm<sup>3</sup>/h ja paine normaali ilmanpaine. Veden viipymä reaktiosäiliössä oli 16 minuuttia. Tulokset on esitetty taulukossa 4.

Tutkittaessa näytettä, jossa permanganaattiluku oli jo alkujaan melko pieni, korostuvat esimerkiksi analysointiin liittyvät epätarkkuudet. Näin ollen tulosten perusteella ei voida sanoa, että jompikumpi menetelmä antaisi paremman lopputuloksen. Tosin imeyttämällä otsoni veteen permanganaattiluku pieneni yhtä paljon kuin kuplittamalla otsonia, vaikka käytetty otsonimäärä oli pienempi. On kuitenkin mahdollista, että liuottamalla otsoni veteen saatiin tosiasiasa pidempi vaikutusaika veden ja otsonin välille, ja otsonin vaikutusalue kattoi tehokkaammin koko vesimäärän. Kuplitettaessa veteen reaktioajan jälkeen jäänyt otsonimäärä oli paljon suurempi, joten voi olla, että kuplituksen reaktioaikaa pidentämällä tulokset olisivat saattaneet lähestyä imeytyksen tuloksia.

Taulukko 3. Otsoni imeytettiin veteen.

	raaka- vesi	näyte 4	näyte 3	näyte 2	näyte 1	näyte 5
kaasun virtaus (dm <sup>3</sup> /h)		18	28	42	55	62
otsonin syöttö (g/vesikuutio)		<b>2,11</b>	<b>2,60</b>	<b>3,05</b>	<b>3,35</b>	<b>3,48</b>
pH	7,0					
sameus	0,20	0,18	0,21	0,21	0,43 (?)	0,22
permanganaatti- luku	14,1	11,5	11,7	11,0	11,7	12,2
absorbanssi	0,048	0,014	0,014	0,016	0,022 (?)	0,015
otsonipitoisuus vedessä reaktio- ajan jälkeen (mg / dm <sup>3</sup> )		0,22	0,30	0,30	0,35	0,50
permanganaatti- luvun suhteelli- nen pienenemä (%)		<b>18</b>	<b>17</b>	<b>22</b>	<b>17</b>	<b>13</b>

Taulukko 4. Otsoni kuplitettiin veteen.

	raaka- vesi	näyte 3	näyte 2	näyte 5	näyte 1	näyte 7
Kaasun virtaus (dm <sup>3</sup> /h)		25	42	55	65	70
Otsonin syöttö (g/vesikuutio)		<b>2,57</b>	<b>3,17</b>	<b>3,49</b>	<b>3,68</b>	<b>3,76</b>
pH	7,1					
sameus	0,25	0,19	0,19	0,18	0,19	
permanganaatti- luku	13,5	11,2	11,6	10,7	11,4	
absorbanssi	0,048	0,014	0,014	0,013	0,013	
otsonipitoisuus vedessä reaktio- ajan jälkeen (mg / dm <sup>3</sup> )		0,25	0,30	0,60	0,45	0,40
permanganaatti- luvun suhteelli- nen pienenemä (%)		<b>17</b>	<b>14</b>	<b>21</b>	<b>16</b>	

Kysymysmerkillä merkatut tulokset ovat niin poikkeavia yleisestä trendistä, että ne ovat todennäköisesti virheellisiä. Tuloksia tulkittaessa ne on jätetty huomioimatta.

Lisättäessä otsonipitoisuutta kasvattamalla kuplitettavan kaasun virtausnopeutta tietyn rajan jälkeen veteen jääneen otsonin määrä rupesi pieneneään. Tämä saattoi johtua siitä, että kuplakoko mahdollisesti kasvoi merkittävästi ja otsonin ja veden välinen reaktiopinta suhteellisesti pieneni, jolloin otsonia liukeni veteen vähemmän. Myös kuplan nousunopeus kasvoi, jolloin suurempi osa otsonista saattoi sen vuoksi päästä ”karkuun” jäännösotsonin mukana. Tämä asia tulisi kenties ottaa huomioon myös nykyisissä vedenpuhdistuslaitoksissa. Toisin sanoen, mikäli halutaan tehostaa otsonin vaikutusta, se tulee tehdä mielellään otsonigeneraattorin tehoa nostamalla, jolloin kaasun otsonipitoisuus kasvaa. Huonompi vaihtoehto on kasvattaa kaasun virtaamaa, vaikka tämä usein olisikin edullisempi vaihtoehto ainakin niissä laitoksissa, joissa otsoni tehdään ilmasta eikä hapesta.

Huomattavaa on, että molemmissa tapauksissa oli havaittavissa menetelmälle ominainen virtaaman ja otsonimäärän optimiarvo, jonka jälkeen tulokset alkoivat uudelleen heiketä. Imeytyksen kohdalla kyse saattoi olla siitä, että kaikki kaasu ei suurilla virtausmäärillä enää tosiasiasa liennut kunnolla veteen, jolloin veteen saattoi päätyä määrällisesti jopa vähemmän otsonia kuin optimivirtauksella. Kuplituksessa taas kuplakoon kasvaminen johti suhteessa pienempään reaktiopinta-alaan veden ja kuplan välillä. Lisäksi, kasvaneen kuplan suurempi nousunopeus saattoi johtaa siihen, että otsoni ei ehtinyt täysin reagoimaan veden kanssa.

Edellä olevan perusteella voidaan todeta, että imeyttämällä otsoni kokonaan käsiteltävään vesimäärään säästetään otsonigeneraattorin energiakuluissa. Reaktioallas voidaan korvata vähemmän tilaa vievällä reaktiosäiliöllä ja otsonoinnin vaatima aika prosessissa saadaan pienemmäksi. Toisaalta kustannuksia lisää reaktiosäiliön vaatimus paineen kestosta sekä tietysti pumppaustehon kasvattaminen paineen nostamiseksi.

### 8.2.3 Otsonoinnin vaikutus jokiveteen

Tässä koesarjassa tutkittiin otsonoinnin vaikutusta sameuteen, permanganaattilukuun sekä absorbanssiin. Lisäksi näytteistä suoritettiin levälaskenta *Microcystis Wesenbergii* -sinilevän osalta. Kyseinen laji oli valtalajina tutkittavissa näytteissä kokeiden suorittamisajankohtana. Levän määrä oli kuitenkin kokonaisuudessaan niin vähäinen, että levien osalta koesarja toistettiin järivedellä. Tätä koesarjaa käsitellään luvussa 8.2.4.

Koesarja suoritettiin aikaisemmin kuvatulla koelaitteistolla ja raakavetenä käytettiin Raisonjoen vettä, jota pumpattiin noin puolen metrin syvyydestä.



Raakaveteen imeytettiin ilmaa, happea sekä otsonia kutakin vuorollaan noin 40 dm<sup>3</sup>/h. Koelaitteiston annettiin käydä aina 90 minuuttia ennen näytteen ottamista, jotta prosessi ehti saavuttaa tasapainotilan. Laitteisto tyhjennettiin aina imeytettävän kaasun vaihtamisen yhteydessä. Imeytetty otsoniannos määritettiin erikseen ja se oli 2,67 g/m<sup>3</sup>. Analyysien tulokset on esitetty taulukoissa 5 ja 6.

Taulukko 5. Otsonoinnin vaikutus tutkittuihin ominaisuuksiin.

	raakavesi	kaasuna		
		ilma	happi	otsoni
lämpötila (°C)	18,3			
pH	7,27	7,35	7,34	7,09
sameus (NTU)	59,3	57,7	57,0	56,4
KMnO <sub>4</sub> (mg/dm <sup>3</sup> )	80,4	78,2	78,5	69,6
abs. (5 cm, 374 nm)	1,68	1,61	1,61	1,43
abs. (5 cm, sentrif.)	1,13	1,12	1,12	0,99

Taulukko 6 Suureiden prosentuaaliset pienenemät käytettäessä eri kaasuja.

	raakavesi	kaasuna		
		ilma	happi	otsoni
lämpötila (°C)	18,3			
pH	7,27	7,35	7,34	7,09
sameus (NTU)	59,3	<b>2,70 %</b>	<b>3,88 %</b>	<b>4,89 %</b>
KMnO <sub>4</sub> (mg/dm <sup>3</sup> )	80,4	<b>2,74 %</b>	<b>2,36 %</b>	<b>13,43 %</b>
abs. (5 cm, 374 nm)	1,68	<b>7,00 %</b>	<b>7,00 %</b>	<b>14,88 %</b>
abs. (5 cm, sentrif.)	1,13	<b>0,88 %</b>	<b>0,88 %</b>	<b>12,39 %</b>

Taulukoista 5 ja 6 käy ilmi, että otsonin käyttö paransi merkittävästi flotaation vaikutusta raakaveteen.

Kuten alussa todettiin, näytteistä suoritettiin myös levälaskenta yhden sinilevälajin kohdalta. Levälaskennan tulokset on esitetty taulukossa 7.

Taulukko 7. Otsonoinnin vaikutus tutkittavan sinilevälajin määrään.

Laji: <i>Microcystis Wesenbergii</i>	raakavesi	Käytetty kaasu			
		ilma	happi	otsoni	
Näytteen tilavuus: 25 ml	kolonioita yht.	45	8	4	6
Laskeutusaika: 20 h					
Suurennos: 40x					
Näkökenttien lukumäärä: 10					

Laskennan perusteella voidaan todeta, että flotaatio itsessään vähensi leväkolonioita selvästi, mutta flotaatioon käytetyllä kaasulla ei ollut mainittavaa merkitystä.

Yhteenvedona koesarjasta voidaan todeta, että pelkällä kaasun liuotuksella ja flotaatiolla ei ollut merkittävää vaikutusta veden laatuun silloin, kun käytettiin otsonoimatonta kaasua. Otsonoitua kaasua käytettäessä veden laatu sen sijaan parani jokaisella osa-alueella.

Erytisen selvästi tulokset paranivat permanganaattiluvun ja absorbanssin kohdalla. Kuten aikaisemmin on todettu, absorbanssilla ja permanganaattiluvulla odotetaan olevan suora yhteys toisiinsa, joten mittaustulosten samansuuntaisuus vahvistaa analyysien luotettavuutta.

Vaikka myös sameuden kohdalla otsonoitu kaasu johti parempaan lopputulokseen kuin muut, sameuden pieneneminen oli kenties hieman vaatimattomampaa kuin odotettiin.

Tässä koesarjassa tutkitun levälajin, *Microcystis Wesenbergii*, määrään kaasun laadulla ei ollut vaikutusta.

### 8.2.4 Otsonoinnin vaikutus järvivedeen

Kuten edellisessä luvussa todettiin, levien poistumisen suhteen ei vaikuttanut olevan merkitystä, millä kaasulla flotaatio suoritettiin. Koe päätettiin kuitenkin toistaa käyttämällä järvivettä, jonka leväpitoisuudet olivat tutkimuksen aikaan huomattavasti suuremmat. Ajatuksena oli, että suuremmat levämäärät raakavedessä toisivat menetelmien väliset erot paremmin esille.

Raakavetenä käytettiin Haunisten tekojärven vettä ja tutkittavina levinä olivat *Aphanizomenon* sekä *Planktothrix* -sinilevät. Samalla myös tämän kokeen yhteydessä analysoitiin pH, sameus, permanganaattiluku ja absorbanssi.

Koe suoritettiin käyttäen samaa laitteistoa kuin aikaisemmin. Veden virtaus oli 450 dm<sup>3</sup>/h, paine 6 baaria ja kaasun virtaus 40 dm<sup>3</sup>/h. Otsonigeneraattorin tuottokäyrän mukaan otsonin tuotto oli 1,42 g/h eli tässä tapauksessa 3,16 g vesikuutiota kohti. Taulukoissa 8, 9 ja 10 on esitetty analyysien ja levälaskennan tulokset.

Taulukko 8. Otsonoinnin vaikutus tutkittaviin suureisiin.

	kaasuna		
	raakavesi	happi	otsoni
pH	7,7	7,4	7,6
sameus (NTU)	16	9,8	8,4
KMnO <sub>4</sub> (mg/dm <sup>3</sup> )	37	36	33
abs. (5 cm, 374 nm)	0,40	0,38	0,30
abs. (5 cm, sentrif.)	0,21	0,22	0,18

Taulukko 9. Analysoitujen ominaisuuksien prosentuaalinen pieneneminen.

	kaasuna		
	raakavesi	happi	otsoni
pH	7,7	7,4	7,6
sameus (NTU)	16	<b>38,75 %</b>	<b>47,50 %</b>
KMnO <sub>4</sub> (mg/dm <sup>3</sup> )	37	<b>2,70 %</b>	<b>10,81 %</b>
abs. (5 cm, 374 nm)	0,40	<b>5,00 %</b>	<b>25,00 %</b>
abs. (5 cm, sentrif.)	0,21	<b>-4,76 %</b>	<b>14,29 %</b>

Taulukko 10. Levälaskennan tulokset.

	Raakavesi	happi-flotaatio	otsoni-flotaatio
Aphanizomenon 40x (kpl / 100 ml)	1 500 000	660 000	390 000
Aphanizomenon 20x (kpl / 100 ml)	1 600 000	470 000	360 000
Planktothrix 4x (kpl / 100 ml)	40 000	1000	1000

Vaikka laskennan suorittaneen laboratoriomestari Pirkko Ala-Uotilan mukaan laskennan virhemarginaali on hänen arvionsa mukaan 15–20 %:a, voidaan silti todeta, että käyttämällä otsonia flotaation yhteydessä, saavutetaan *Aphanizomenon* kohdalla selvästi suurempi poistuma kuin käyttämällä happea. Sen sijaan *Planktothrixin* kohdalla eroa happi- ja otsoniflotaation välillä ei ollut. Molemmissa tapauksissa *Planktothrix* poistui lähes täysin. *Aphanizomenon* poistui happiflotaatiolla noin 56-70-prosenttisesti ja otsoniflotaatiolla noin 74–78-prosenttisesti. *Planktothrix* poistui molemmissa tapauksissa noin 98-prosenttisesti.

Lisäksi on huomionarvoista, että toisin kuin edellisessä kokeessa, tässä saavutettiin myös sameuden osalta erittäin huomattava parannus. On mahdollista, että toisin kuin jokiveden kohdalla, järviveden sameudesta merkittävä osa johtui levistä, jotka poistuiivat prosessissa erittäin tehokkaasti.

Arvioitaessa otsonin vaikutusta levien poistumaan tulee kuitenkin muistaa, että tässä tutkimuksessa levien määrää analysoitiin ainoastaan laskemalla. On täysin mahdollista, että levät eivät tosiasiallisesti poistuneet vaan rikkoontuivat otsonin hapettavan vaikutuksen johdosta, eivätkä olleet enää mikroskoopilla havaittavissa. Tähän seikkaan viitataan myös jatkotutkimusehdotusten yhteydessä luvussa 10.

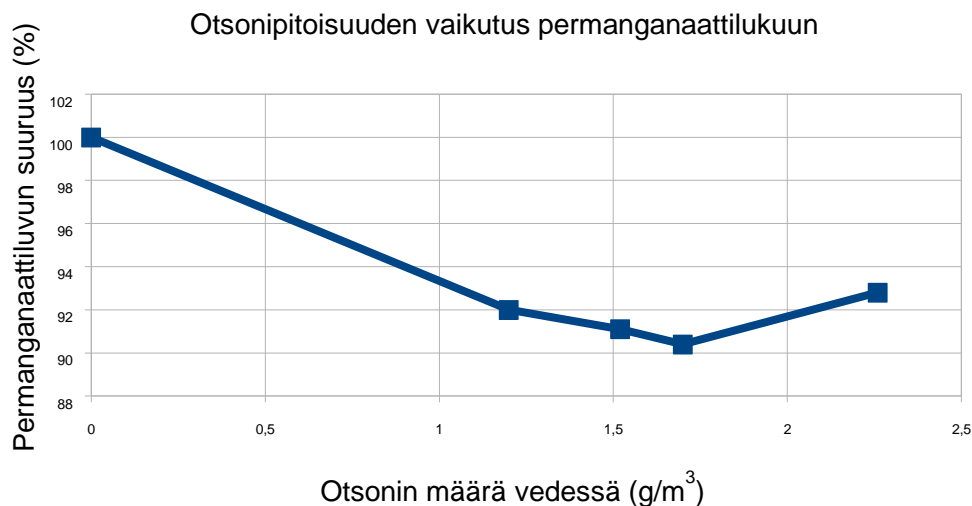
### 8.2.5 Otsonin määrän vaikutus selkeytystulokseen

Tämän kokeen tarkoituksena oli selvittää eri otsonipitoisuuksien vaikutusta analysoitaviin veden ominaisuuksiin. Kuten aikaisemmissakin kokeissa, analyysit tehtiin sameuden, permanganaattiluvun ja absorbanssin osalta.

Flotaatiokaasuna käytettiin otsonoitua happea ja kaasu imeytettiin kokonaan veteen. Koe suoritettiin aikaisemmin kuvatulla laitteistolla, ja raakavetenä käytettiin Raisionjoen vettä. Otsonipitoisuutta säädettiin säätämällä liuotetun kaasun määrää. Otsonin tuotto mitattiin ja laskettiin kunkin näytteen kohdalla erikseen liitteessä 1 esitetyllä tavalla. Veden virtaus pysyi koko ajan vakiona 480 dm<sup>3</sup>/h. Kokeen tulokset on esitetty taulukossa 11 ja kuvassa 20.

Taulukko 11. Eri otsonipitoisuuksien vaikutus veden laatuun.

	kaasun virtaus (dm <sup>3</sup> /h)	otsonin tuotto (g/h)	otsonin määrä vedessä (g/m <sup>3</sup> )	pH	sameus (NTU)	KMnO <sub>4</sub> -luku (mg/dm <sup>3</sup> )	abs. (5 cm, 374 nm)
raakavesi				7,27	38,4	76,2	1,28
näyte 1	42,3	1,086	2,26	7,15	39,3	70,7	1,19
näyte 2	28,2	0,817	1,70	7,11	38,3	68,9	1,12
näyte 3	21,8	0,731	1,52	7,13	38,5	69,4	1,13
näyte 4	13,2	0,577	1,2	7,15	40,3	70,1	1,21



Kuva 20. Permanganaattiluvun suhteellinen jäännös eri otsonipitoisuuksilla.

Otsonipitoisuuden kasvattamisen vaikutus sameuteen osoittautui jälleen pieneksi kuten aikaisemmissakin kokeissa jokiveden kohdalla. Sen sijaan permanganaattiluku pieneni otsonipitoisuutta lisättäessä tiettyyn rajaan asti. Vaikka erot näytteiden välillä olivat pienet ja osa eroista saattaisi selittyä kokeeseen liittyvillä epätarkkuuksilla, permanganaattiluvun tueksi mitattu absorbanssi käyttäytyi aivan permanganaattiluvun mukaisesti. Tämä vahvistaa tulosten luotettavuutta.

Koska otsonipitoisuuden muutokset jouduttiin teknisistä syistä tekemään nimen omaan kaasun virtausta muuttamalla, ei kokeesta voida tehdä suoraviivaisia johtopäätöksiä otsonipitoisuuden optimiarvosta. Imeytetyn kaasumäärän kasvaessa veteen imeytetyn otsonin määrä suureni, jonka voisi olettaa johtavan tehokkaampiin tuloksiin. Toisaalta suurempi kaasumäärä vaikuttaa myös kuplien kokoon ja nousunopeuteen, jotka vaikuttavat suoraan flotaation tehokkuuteen. Sopiva kaasun määrä lienee siis kompromissi mahdollisimman suuren otsonipitoisuuden ja hyväksyttävän kuplakoon välillä. Koe kuitenkin osoitti, että otsonidulle kaasulle on olemassa laitteistolle ominainen optimivirtaus, jolloin laitteisto toimii kokonaisuutena kaikista tehokkaimmin. Koe tukee myös aikaisemman kokeen, jossa verrattiin otsonin kuplittamista ja imeyttämistä, yhteydessä tehtyä johtopäätöstä, jonka mukaan otsonipitoisuutta olisi suotavaa kasvattaa otsonigeneraattorin tehoa nostamalla eikä kaasun virtaamaa suurentamalla.

## 9 JOHTOPÄÄTÖKSIÄ

Tutkimuksen perusteella voidaan sanoa olevan mahdollista, että tehostamalla flotaatiota otsonoinnilla saavutetaan lisäetua tavanomaiseen flotaatioon verrattuna.

## 9.1 Otsonin liuottaminen vs. kuplittaminen

Sillä, liuotetaanko vai kuplitetaanko otsoni käsiteltävään vesimäärään, ei liene selkeytetyn veden laadun kannalta merkitystä, kunhan annosteltu otsonimäärä on sopiva. Kuten kokeessa 2 todettiin, kuplittamalla otsoni veteen saatiin yhtä hyviä tuloksia kuin imeyttämällä, mutta otsonia tarvittiin enemmän. Tämä johtui luultavasti siitä, että kuplittamalla reagoimatonta otsonia pääsi ”karkuun” ilmakuplien mukana.

Kuplitettaessa otsonia tarvitaan siis enemmän ja sen tuottaminen maksaa, toisaalta imeyttämisen vaatima paineen nosto reaktiosäiliössä aiheuttaa myös lisäkustannuksia. Koska menetelmien kokonaiskustannukset riippuvat aina huomattavasti tapauskohtaisista tekijöistä, tässä menetelmien tarkempi taloudellinen tarkastelu jätettiin tarkoituksella tutkimuksen ulkopuolelle.

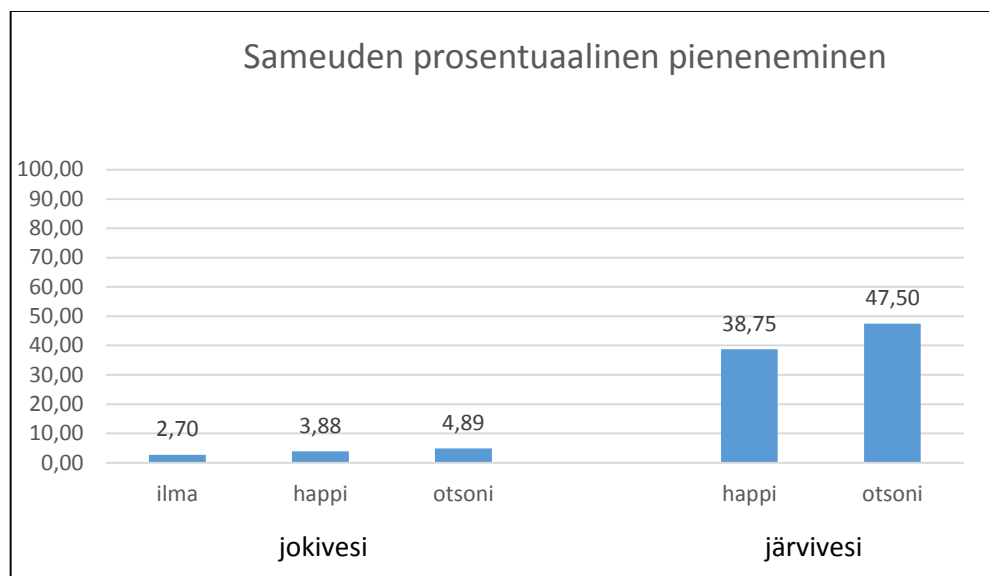
Koska tutkimuksessa käytetyn otsonigeneraattorin teho ei ollut kovin suuri, ei ollut mahdollista tutkia, saisiko riittävän otsonimäärän imeytettyä flotaation dispersioveteen, joka kattaa yleensä noin 8–12 %:a koko vesimäärästä. Kun otetaan huomioon, että otsonia voidaan massayksikköinä mitattuna liuottaa veteen noin 20 kertaa enemmän kuin happea ja noin 47 kertaa enemmän kuin tyyppiä (Langlais ym. 1991, 112), voisi riittävän otsonimäärän imeyttämisen dispersioveteen olla mahdollista laitosmittakaavan otsonigeneraattorilla.

Muistaen otsonin voimakkaan hapetuskyvyn tulee kojeita, putkistoja ja laitteistoja suunniteltaessa ottaa huomioon niiden korroosionkestävyyden riippumatta siitä, mitä menetelmää käytetään.

## 9.2 Otsonoinnin vaikutus sameuteen

Tutkittaessa jokivettä, joka oli kohtalaisen sameaa, mutta ei sisältänyt juurikaan levää, otsonoinnin vaikutus mitattuun sameuteen oli verraten vähäinen. Sen sijaan järvivedessä, jonka sameus oli melko alhainen mutta leväpitoisuus suuri, pystyttiin sameutta parantamaan yksinomaan flotaatiolla huomattavasti. Otsonointi paransi tulosta entisestään merkittävästi.

Voidaan olettaa, että tutkittavien vesien sameudet johtuivat eri ainesosista. Järviveden sameus oli ilmeisesti peräisin suurelta osin levistä, joiden todettiin poistuneen käsittelyssä tehokkaasti. Kuvassa 21 on esitetty sameuden prosentuaalinen pieneneminen sekä järvi- että jokivedessä.



Kuva 21. Sameuden prosentuaalinen pieneneminen tutkituissa vesinäytteissä

### 9.3 Otsonoinnin vaikutus $\text{KMnO}_4$ -lukuun

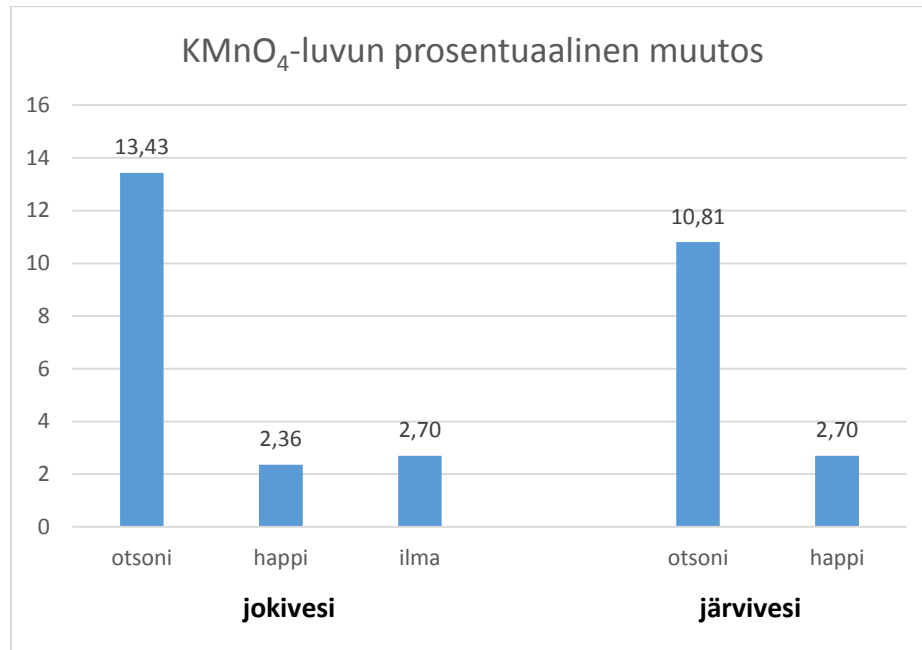
Kuva 22 osoittaa flotaation ja otsonilla tehostetun flotaation vaikutuksen  $\text{KMnO}_4$ -lukuun verrattuna raakaveteen. Otsoni, happi ja ilma viittaavat flotaatiossa käytettyyn kaasuun.

Tarkasteltaessa jokivettä otsonoinnin vaikutus kaliumpermanganaattilukuun tulee selvästi esiin. Huomattavaa on, että lopputulos ei juurikaan eronnut sen suhteen, käytettiinkö flotaatiossa ilmaa vai happea. Se, että ilmalla saatiin analyysin perusteella parempi tulos kuin hapella, osoittanee mittauksen epätarkkuutta. Oletuksen mukaan hapen tulisi antaa vähintään yhtä hyvä lopputulos kuin ilman. Hapen hapetuskyky on ilmaa parempi, ja sillä voidaan olettaa olevan otsonin tavoin kaliumpermanganaattilukua pienentävä vaikutus. Sen sijaan otsonoinnilla oli huomattava vaikutus analysoimalla saadun permanganaattiluvun pienenemiseen.

Otsonin laskennallinen hapetuskyky on noin 1,5-kertainen verrattuna analyysissä käytettyyn kaliumpermanganaattiliuokseen (Heinänen 1970, XII / 5). Toisin sanoen, osa permanganaattiluvun parantumisesta on selitettävissä sillä, että otsoni hapetti valmiiksi niitä orgaanisia yhdisteitä, joiden olemassaolo olisi muuten ilmennyt kaliumpermanganaattititrauksella saadussa  $\text{KMnO}_4$ -luvussa. Tätä voidaan pitää analyysimenetelmään liittyvänä mittausepä-tarkkuutena. Heinänen (1970, XII / 5) tosin muistuttaa, että esimerkiksi tyydyttyt hiilivedyt ja tyydyttyt alifaattiset hapot reagoivat otsonin kanssa hyvin hitaasti, eli otsonin aikaansaama virhe permanganaattiluvun analysoinnissa riippuu orgaanisen aineksen luonteesta. Tämän tutkimuksen yhteydessä analyysin mittausepä-tarkkuuden suuruutta on mahdotonta arvioida.

Järviveden kohdalla ero hapen ja otsonin välillä oli lähes yhtä suuri kuin jokiveden kohdalla.

Kaiken kaikkiaan tämän tutkimuksen pohjalta vaikuttaa siltä, että otsonoidun kaasun käytöllä saavutetaan todennäköisesti etua orgaanisen hiilen poistumassa verrattuna otsonoimattomaan kaasuun. Varmaksi tätä ei voida sanoa, sillä kuten edellä todettiin, permanganaattianalyysin virhemarginaalia on mahdotonta arvioida.



Kuva 22. Kaliumpermanganaattiluvun prosentuaalinen muutos tutkituissa näytteissä eri kaasuilla.

### 9.4 Otsonoinnin annostus

Kokeessa, jossa vertailtiin eri otsoniopitoisuuksien vaikutusta tutkittuihin suureisiin, todettiin, että on olemassa optimiannostus, josta poikkeaminen kumpaankin suuntaan huonontaa lopputulosta. On ilmeistä, että optimiannoksen suuruuteen vaikuttaa useat eri tekijät kuten esimerkiksi käsiteltävän veden laatu, menetelmä, jolla otsoni saatetaan kosketuksiin veden kanssa, ja reaktioaika. Lisäksi tämän tutkimuksen ulkopuolelta mahdollisia vaikuttavia tekijöitä voivat olla muun muassa saostuskemikaalin määrä ja laatu, käsiteltävän veden lämpötila sekä pH.

Sopivin otsonointiannos tulee määritellä tapauskohtaisesti kokeilemalla. Tiedot käsiteltävän veden laadusta ja erilaiset matemaattiset apukeinot voivat auttaa arvioimaan tarvittavan otsonitason suuruusluokan, mutta hienosäätö on aina tehtävä kokeilemalla.



## 9.5 Loppupäätelmä

Tämän opinnäytetyön tarkoituksena oli ennen kaikkea selvittää, kannattaako otsonoinnin ja flotaation yhdistämistä tutkia enemmän ja perusteellisemmin – kyllä kannattaa.

## 10 EHDOTUKSIA JATKOTUTKIMUSAIHEIKSI

Kuten tässä työssä on jo aikaisemminkin käynyt ilmi, flotaatio on monimutkainen prosessi, johon liittyy lukuisia vaikuttavia tekijöitä. Niitä ovat esimerkiksi käsiteltävän veden laatu ja lämpötila, dispersioveden osuus, kuplien koko, kemikalointi, pH, altaan rakenne, pintakuorma ja lukuisat muut seikat. Tässä tutkimuksessa keskityttiin yksinomaan otsonin vaikutukseen flotaatioissa ja tämän vuoksi kaikki muut vaikuttavat tekijät pyrittiin pitämään mahdollisimman vähäisinä. Koelaitteistosta tehtiin yksinkertainen ja mahdollisimman moni muuttuja pyrittiin poistamaan, minkä johdosta kokeessa ei käytetty saostuskemikaalia, ei säädetty pH:ta eikä muuteltu pintakuormia.

Tässä tutkimuksessa ei valitettavasti ollut käytettävissä olevan ajan puitteissa mahdollisuutta toistaa kokeita kovin moneen kertaan. Lyhyen ajan sisällä tehdyt kokeet toisaalta olivat perusteltuja, sillä kokeiden aikana käsiteltävän veden laatu pysyi lähes muuttumattomana. Tämä paransi kokeiden tulosten vertailukelpoisuutta, vähensi prosessiin vaikuttavia muuttujia ja mahdollisti yksinomaan otsonin vaikutuksen tutkimisen.

Ensimmäiseksi kokeet, joissa tutkittiin otsonoinnin vaikutusta tutkittaviin suureisiin, tulisi toistaa tulosten tilastollisen luotettavuuden parantamiseksi.

Tulevaisuudessa kannattaisi tutkia, voitaisiko sopivalla kemikaloinnilla ja pH-säädöllä saada korostettua niitä otsonoinnin etuja, joista tämä tutkimus jo antoi viitteitä. On täysin mahdollista, että ne otsonoinnin positiiviset vaikutukset, jotka nyt jäivät kovin vähäisiksi, vahvistuisivat sopivalla kemikaloinnilla tilastollisesti merkittäviksi.

Tässä tutkimuksessa todettiin, että käytettäessä otsonia näytteestä oli käsittelyn jälkeen havaittavissa vähemmän leviä kuin pelkän ilma- tai happikäsittelyn jälkeen. Toteamus perustui mikroskoopilla tehtyyn levälaskentaan. Ei ole kuitenkaan varmuutta siitä, että levät todella poistuivat vedestä tehostuneen flotaation johdosta. On mahdollista, että ne vain hajosivat sellaiseen muotoon, että niitä ei enää havaittu. Tämä on saattanut johtaa siihen, että levien mahdollisesti sisältämät myrkyt ovat lienneet veteen. Levien poistoa tutkittaessa tulisi näytteille tehdä myös toksikologinen tutkimus.

Mielenkiintoisena tutkimuskohteena voitaisi pitää myös otsonoinnin ja flotaation yhdistämisen vaikutusta flotaatiota seuraavaan suodatukseen. Otsonoinnilla on tunnetusti taipumus rikkoa pitkäketjuisia orgaanisia molekyylejä ja näin parantaa esimerkiksi hidassuodatuksen, tai muun

mikrobiologiseen toimintaan perustuvan suodatuksen, toimintaa. Flotaatiota kuitenkin seuraa perinteisesti pikasuodatus ja otsonoinnin vaikutusta sen toimintaan kannattaisi tutkia.

Kun tiedetään, kuinka suuri vaikutus flotaatitulokseen otsonoinnilla voidaan saada aikaan, tulisi tutkia myös, onko se taloudellisesti kannattavaa. Jos otsonoinnin ja flotaation yhdistelmällä onnistutaan saavuttamaan edes osa niistä hyödyistä, joita perinteinen otsonointi tarjoaa, siitä voisi tulla todellinen vaihtoehto erilliselle otsonointilaitokselle.

## LÄHTEET

- Ainali, I., Juuso, E. & Sorsa, A. 2001. Vesikemikaalien annostelutyökalun kehittäminen: Flotaation perusteet, koejaksot ja mallinnus. Oulun yliopisto.
- Edzwald, J. 1995. Principles and Applications of Dissolved Air Flotation. *Water Science & Technology*. vol. 31. no. 3–4.
- Edzwald, J. 2006. Dissolved air flotation in drinking water treatment. *Interface Science in Drinking Water Treatment*. Lontoo: Elsevier Ltd.
- Glaze, W. 1987. Drinking-water treatment with ozone. *Environment, Science & Technology*. vol. 21. no. 3.
- Heinänen, J. 1970. Otsonointi. Käyttöveden puhdistus, jatkokäsittely ja valvontatoimenpiteet. Insinöörijärjestöjen koulutuskeskus. Julkaisu 23–70. Helsinki 1970.
- Heinänen, J. 1990. Flotaatio juomaveden valmistuksessa. Tampereen teknillinen korkeakoulu. Vesi- ja ympäristötekniikan laitos. Julkaisu A 43.
- Jokela, P. Käyttöpäällikkö. Tampereen vesi. Haastattelu 2.3.2009.
- Jokela, P., Vuori, T., Vaahtera, M. & Meriluoto, J. 2007. Full-scale experience of humic water treatment by high-rate dissolved air flotation. The 5<sup>th</sup> International Conference on Flotation in Water and Wastewater Systems. Seoul National University. Seoul.
- Kitchener, J. & Gochin, R. 1981. The Mechanism of Dissolved Air Flotation for Potable Water: Basic Analysis and a Proposal. *Water Research*, Vol. 15, no 5
- Kiuru, H. & Vahala, R. 2001. Dissolved Air Flotation in Water and Waste Water Treatment. *Water Science & Technology*. vol. 43. no. 8.
- Langlais, B., Reckhow, D. & Brink, D. 1991. *Ozone in Water Treatment*. Chelsea: Lewis Publisher.
- Lee, B-H., Song, W-C., Kim, H-Y. & Kim, J-H. 2007. Enhanced separation of water quality parameters in the DAF (Dissolved Air Flotation) system using ozone. *Water Science & Technology*. vol 56. no 10. IWA Publishing 2007.
- Nissinen, T. 2002. The Effect of Ozonation on the Chemical Quality of Drinking Water. Kansanterveyslaitos, Kansanterveyslaitoksen julkaisuja. Väitöskirja.

Patenttihakemus 1993, Patentti- ja rekisterihallitus. Patenttihakemus 935722. Suutarinen, O., vedenpuhdistuslaitos.

Pohjanne, P. 1996. Otsonin vaikutus materiaalien korroosionkestävyyteen. Valtion teknillinen tutkimuskeskus. VTT tiedotteita.

Sallanko, J. 2003. Otsoni ja vetyperoksidi pohjaveden valmistuksessa. Oulun yliopisto, Prosessi- ja ympäristötekniikan osasto. Acta Univ. Oul. C 185. Oulun yliopisto, pdf-tiedosto. Viitattu 15.8.2014.  
<http://herkules oulu.fi/isbn9514270487/isbn9514270487.pdf>

Salmela, T. & Sillanpää, M. 2001. Vesitekniikan kemialliset prosessit. Oulun yliopisto.

Schofield, T. 2001. Dissolved air in drinking water production. Water Science & Technology. vol. 43. no 8. IWA Publishing 2001.

Työterveyslaitos 2014. Otsonin kemikaalikortti. Viitattu 24.9.2014.  
<http://kappa.ttl.fi/kemikaalikortit/khtml/nfin0068.htm>

Vesi- ja viemärlaitosyhdistys (VVY): Soveltamisopas talousvesiasetukseen 461/2000. 2001. Helsinki: Copy-Set.

Vesilaitosyhdistys 2014. Talousvesi. Viitattu 10.10.2014.  
[http://www.vvy.fi/vesihuolto\\_linkit\\_lainsaadanto/talousvesi](http://www.vvy.fi/vesihuolto_linkit_lainsaadanto/talousvesi)

Wikipedia 2014a. Density of air. Viitattu 7.9.2014.  
[http://en.wikipedia.org/wiki/Density\\_of\\_air](http://en.wikipedia.org/wiki/Density_of_air)

Willard, H. 1988. Instrumental Methods of Analysis. 7. painos. Wadsworth Publishing Company.

NOTICE TECHNIQUE <b>Trailigaz</b>	TITRATION OF OZONE IN OZONISED	N°...A.104... feuille 1/B.
	AIR "IODOMETRIC METHOD"	Etablie le: 2/02/81
		Indice: _____

I - OBJECT : This test is generally carried out to know exactly the ozone production of an installation and consequently the ozone employed.

II - PRINCIPLE

Ozone is absorbed by neutral or alkaline solutions of potassium iodide. After absorption this solution is acidised, and free iodine is titrated with soda thiosulfate.

The oxy-reduction reaction is a follow :

$$\text{O}_3 + 2\text{KI} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{I}_2 + 2\text{KOH} + \text{O}_2$$

and,

$$\text{I}_2 + 2 \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \xrightarrow{\text{H}_2\text{SO}_4} \text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6 + 2\text{NA I}$$

III - EQUIPMENT

- 1) one gas meter : which must be used horizontally (a built-in level is provided for this purpose).
- 2) one gas-washing bottle to absorb ozone between two successive measures.
- 3) a measuring bottle.
- 4) PVC, teflon or silicone hoses.
- 5) 3 hoses clips for regulating flow.
- 6) one graduated burette. - 25 ml
- 7) one graduated pipette - 10 ml
- 8) one liter of normal sulfuric acid.  $\text{H}_2\text{SO}_4$
- 9) one liter of thiosulfate solution  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  1/10 Normal
- 10) 500 g. of potassium Iodide KI
- 11) Starch Solution or thiodène.

NOTICE TECHNIQUE  
**trailigaz**

TITRATION OF OZONE IN OZONISER

N°: A.104 feuille 2/8

AIR "IODOMETRIC METHOD"

Etablie le: 2/02/81

Indice:

## IV - OPERATORY INSTRUCTIONS

Be sure that the gas meter is horizontal and that the water level is correct inside (water level should reach the top of the needle on the side of gas meter).

1°) fill the measuring bottle with 200 ml of potassium iodide at 2 % concentration (4 grams for 200 ml of distilled water).

*dd*  
total vers  
200 ml  
4g KI

2°) connect a PVC hose from the sampling point outlet to the gas-washing bottle containing a solution of KI.

3°) adjust the ozonated air flow to a value of 1 liter/minute. Disconnect the PVC hose from the gas washing bottle, and connect it to the measuring bottle.

*1 l/min*

4°) let flow 2 or 3 liters of ozonated air, then stop with a hose clip.

5°) acidize this solution with 10 cm<sup>3</sup> of normal sulfuric acid.

*10 cm<sup>3</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>*

6°) fill up the graduated burette with a thiosulfate solution 1/10 Normal.

*0.1N Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*

7°) place the measuring bottle on a white paper.

8°) add the thiosulfate solution slowly while stirring the mixture, until a pale yellow color is reached.

9°) add 2 ml of starch solution or a small amount of thiodene.

*2 ml  
starch sol<sup>n</sup>*

10°) keep adding thiosulfate until full decoloration.

**NOTICE TECHNIQUE**  
**trailigaz**

TITRATION OF OZONE IN OZONISER

N° A. 104 feuille 3/8

Etablie le: 2/02/81

AIR "IODO-METRIC METHOD"

Indice: \_\_\_\_\_

V - COMPUTATION

The measured volume of ozonated air through the gas meter is not at standard conditions, which are : 760 mm of Hg and 0°C thus this volume must be corrected.

At standard conditions ozone concentration is :

$$C = \frac{\text{strenght of the thiosulfate solution} \times (\text{volume of thiosulfate}) \times 24}{\text{Volume of gas at standard condition}}$$

*= 16.300 / 24*

*Korj: kaasun määrä = volume x määrä*

- relation 1 shows that 1 gram molecule of thiosulfate corresponds to 1/2 gram molecule of ozone, thus 1 ml of normal strength of thiosulfate solution corresponds to 24 mg of ozone.

Volume correction

If  $V$  is the volume of the sample (2 or 3 liters) under atmospheric pressure :  $P_A$  (in mm of Hg) ; and at a temperature  $t$  (en °C).

*oikea arvo  $V_0$  0°C:ssä 760 mmHg kuivaa otsonoitua ilmaa on annettu kaavassa:*  
The correct value  $V_0$  at 0°C and 760 mm Hg of dry ozonated air (oxygen) is given by formula :

$$V_0 = V \times \frac{1}{1 + \alpha t} \times \frac{P_A - f}{760}$$

Where  $\alpha = \frac{1}{273}$  ;  $f$  is the pressure of saturated vapour at a given temperature. *hänkeä höyry*

*lyhyesti:*  
In short, we have :  $V_0 = KV$

Coefficient  $K$  is a function of  $P_A$  and  $t$ , this coefficient is given by chart n° 1.

Example

- 1°)  $V = 2$  liters  $P_A = 760$  mm of Hg,  $t = 20^\circ\text{C}$   
from chart 1 we have  $K = 0,911$

<p><b>NOTICE TECHNIQUE</b> <b>trailigaz</b></p>	<p>TITRATION OF OZONE IN OZONISER AIR "IODOMETRIC METHOD"</p>	<p>N° A 104 ..... feuille 4/8 Etablie le. 2/02/81 Indice: .....</p>
---	---	---

thus  $V_0 = 0,911 \times 2 \text{ liters} = 1,822 \text{ liters}$

2°)  $V = 2 \text{ liters } P_A = 750 \text{ mm of Hg } t = 25^\circ\text{C}$

- chart 1 gives  $K = 0,875$
- thus  $V_0 = 0,875 \times 2 \text{ liters} = 1,750 \text{ liters}$

3°)  $V = 2 \text{ liters } P_A = 770 \text{ mm Hg } t = 15^\circ\text{C}$

- chart 1 gives  $K = 0,945$
- thus  $V_0 = 2 \text{ liters} \times 0,945 = 1,890 \text{ liter}$

- it is recommended to make two or three successive measurements. *kerättäminen*

*laskes, arvioi*

- computed concentration multiplied by the flowmeter reading after corrections gives the ozone output.
- corrections of the flowmeter readings.

If  $Q_1$  is the flow given by the flowmeter (calibrated) at a pressure  $P_1$  and a temperature  $t_1$ ; at an other pressure  $P_2$  and an other temperature  $t_2$  the true air flow  $Q_r$  will be :

$$Q_R = Q_L \times \underbrace{\sqrt{\frac{1,013 + P_2}{1,013 + P_1}}}_{KP} \times \underbrace{\sqrt{\frac{273 + t_1}{273 + t_2}}}_{Kt}$$

thus  $Q_R = Q_L \times Kp \times Kt$

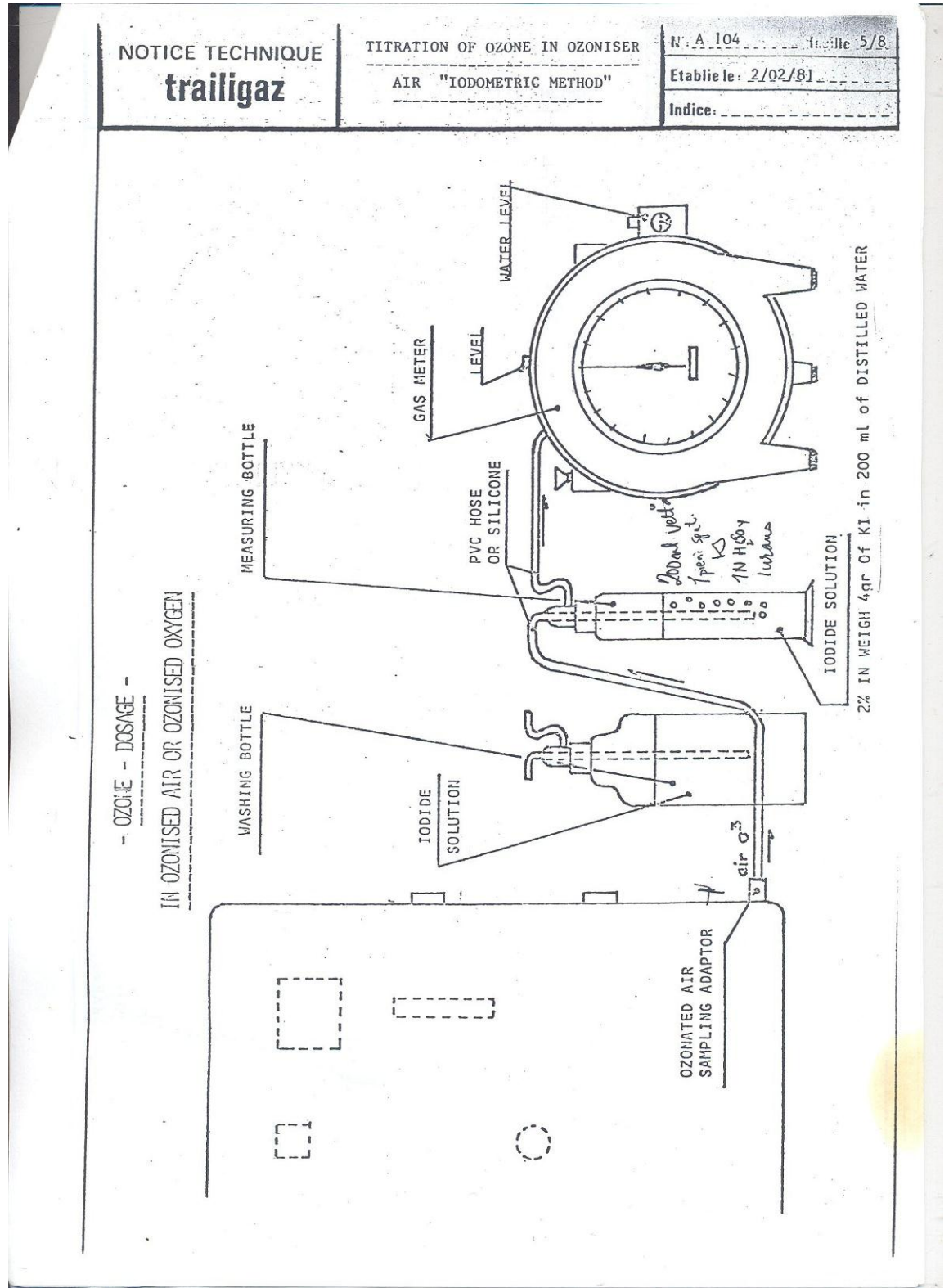
*olisin, aheuten alla joko syöttö, anto*

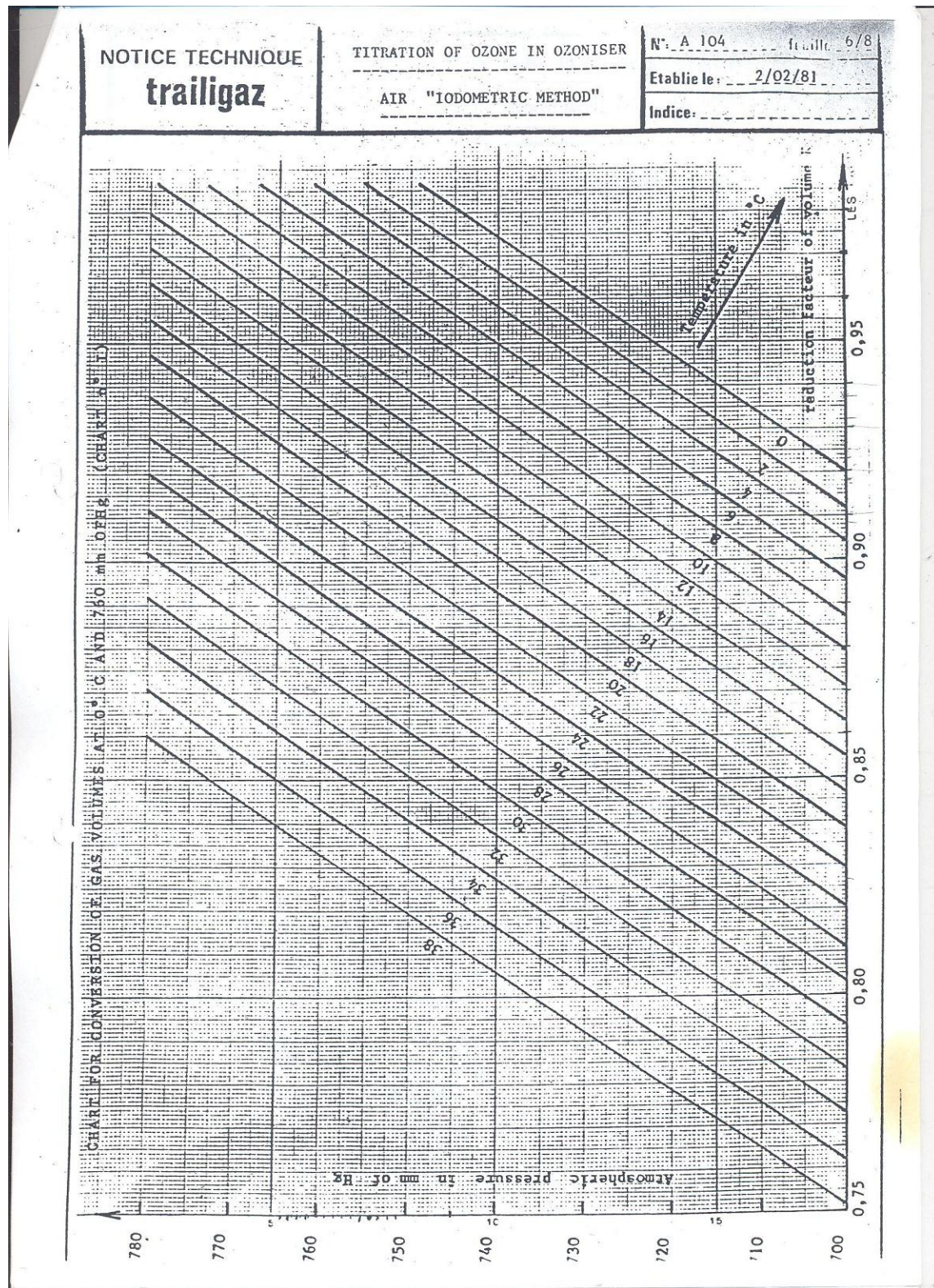
$Kp$  is due to the difference between the operating pressure and the calibration pressure of gas meter. (Chart. II) *lii, trimespide*

$Kt$  is due to the difference between the operating temperature and the calibration temperature of gas meter. (Chart. III)

PRODUCTION = C x Qr /







NOTICE TECHNIQUE  
**trailigaz**

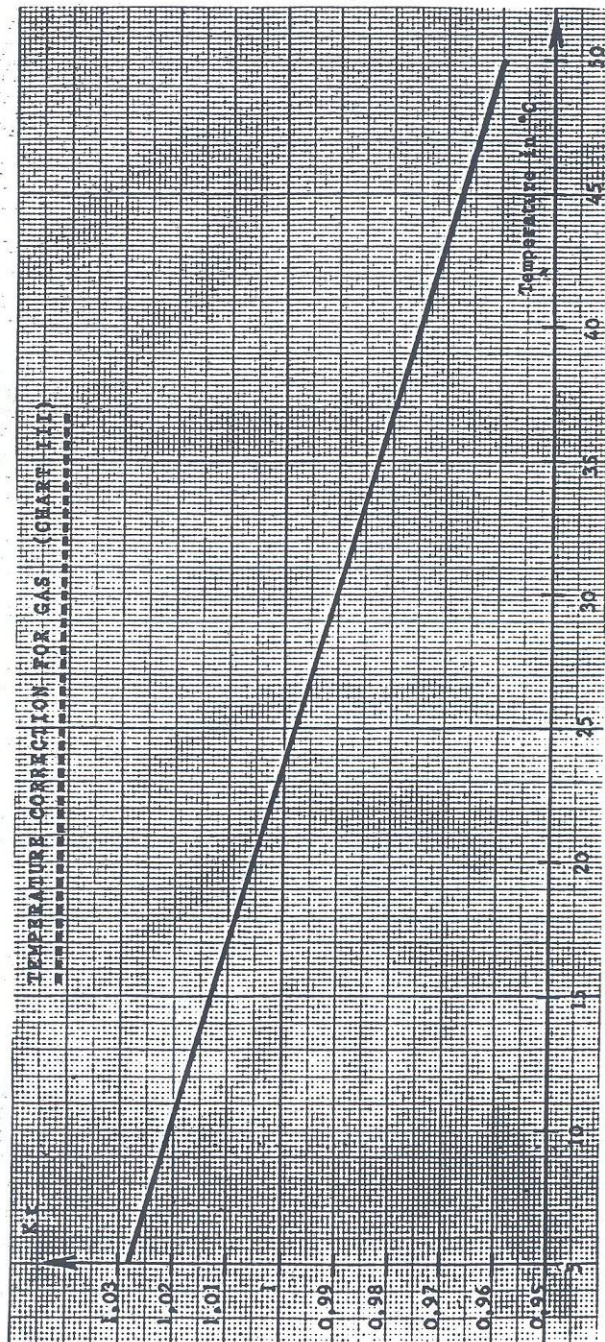
TITRATION OF OZONE IN OZONISER

N° A 104 ..... feuille 7/8.

AIR "IODOMETRIC METHOD"

Etablie le: 2/02/81

Indice: .....

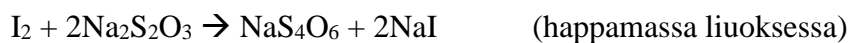
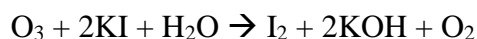


Kokeessa 3 käytetty otsonipitoisuus:

$$\begin{aligned}V_{\text{kaasun virtaus}} &= 39 \text{ dm}^3 / \text{h} \\V_{\text{näyte}} &= 2,6 \text{ dm}^3 \\V_{\text{tio}} &= 148,92 \text{ ml} \\c_{\text{tio}} &= 0,0249 \text{ mol} / \text{dm}^3\end{aligned}$$

$$n_{\text{tio}} = c_{\text{tio}} \times V_{\text{tio}} = 0,0249 \text{ mol} / \text{dm}^3 \times 148,92 \text{ ml} = 3,708 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

Reaktioyhtälöt:



Reaktioyhtälöiden mukaan:

$$n(\text{otsoni}) = \frac{1}{2} n_{\text{tio}} \rightarrow n(\text{otsoni}) = 1,854 \times 10^{-3}, M_{\text{O}_3} = 48 \text{ g} / \text{mol}$$

$$\rightarrow m_{\text{O}_3} = n(\text{otsoni}) \times M_{\text{O}_3} = 88,99 \times 10^{-3} \text{ g}$$

$$c(\text{otsoni}) = m_{\text{O}_3} / V_{\text{näyte}} = 88,99 \times 10^{-3} \text{ g} / 2,6 \text{ dm}^3 = 34,23 \times 10^{-3} \text{ g} / \text{dm}^3$$

$$\begin{aligned}\text{Tuotto} &= c(\text{otsoni}) \times V_{\text{kaasun virtaus}} = 34,23 \times 10^{-3} \text{ g} / \text{dm}^3 \times 39 \text{ dm}^3 / \text{h} \\&= \mathbf{1,335 \text{ g} / \text{h}}\end{aligned}$$

Koska veden virtaus oli  $0,5 \text{ m}^3 / \text{h}$ , otsonin määrä vedessä oli  $2,670 \text{ g} / \text{m}^3$



Kuva 23. Vielä hieman keskeneräinen koelaitteisto



Kuva 24. Reaktiosäiliön kanteen liitettiin painemittari ja poistoyhteeseen virtausmittari



Kuva 25. Reaktiosäiliöön tuleva vesi johdettiin säiliön pohjalle sisään rakennetun putken avulla.