



Matti Laaksonen

Dispersioveden syötön optimointi pintavesilaitoksella

Metropolia Ammattikorkeakoulu

Insinööri (AMK)

Energia- ja ympäristötekniikka

Insinöörityö

11.3.2026

Tiivistelmä

Tekijä: Matti Laaksonen
Otsikko: Dispersioveden syötön optimointi pintavesilaitoksella
Sivumäärä: 49 sivua + 4 liitettä
Aika: 11.3.2026

Tutkinto: Insinööri (AMK)
Tutkinto-ohjelma: Energia- ja ympäristötekniikka
Ammatillinen pääaine: Ympäristötekniikka
Ohjaajat: Lehtori Kaj Lindedahl
Vastaava vesilaitoshoitaja Jenni Saloranta

Insinööriyössä selvitettiin, miten dispersiovesijärjestelmää optimoimalla voidaan vaikuttaa koaguloitkemikaalinaan ferrisulfaattia käyttävän DAF-laitoksen toimintaa raakaveden laadun ja määrän vaihdellessa Nesteen Kilpilahden öljynjalostamon pintavesilaitoksella.

Koeajoissa säädettiin flotaatioaltaassa epäpuhtaudet pintaan nostattavien ilmakuplien määrää kasvattamalla dispersioveden syöttösuhdetta vaihteittain 20 %:iin. Muutosten vaikutusta kirkasteen laatuun analysoitiin jatkuvatoimisella UVAS-mittauksella sekä määrittämällä KMnO_4 -indeksi ja sameus. Koeajot ajoittuivat tammi–helmikuulle 2026, ja niissä tutkittiin syöttösuhteiden muutoksia tyypillisillä raakavesivirtaamilla 350–450 t/h. Raakavesi lämmitettiin 13–15 °C:seen, ja sen KMnO_4 -indeksi vaihteli n. 20–30 mg O_2 /l ja sameus n. 20–30 FNU.

Mittausdatasta piirretyissä kuvaajissa kaikki vastemuuttajat reagoivat hyvin samansuuntaisesti dispersioveden syöttösuhteen muutoksiin, ja kirkasteen laatu oli parhaimmillaan syöttösuhteella 10 % \pm 5 %-yksikköä. Liian pienillä syöttösuhteilla ilmaa oli riittämätön määrä raakaveden epäpuhtauksiin nähden, ja liian suurilla kasvanut ilmamäärä ei enää parantanut puhdistustulosta dispersioveden syöttövirtaaman voimistaman turbulenssin ilmeisesti hajottaessa koagulointisäiliössä muodostuneita epäpuhtausflokkeja. Kirkasteen laadun havaittiin olevan myös riippuvainen raakaveden määrittämisestä lähtötasosta, ja etenkin orgaanisen aineksen poisto osoittautui haastavammaksi myös raakavesivirtaamaa kasvatettaessa.

Dispersioveden syöttösuhdetta ei ole käytännöllistä säätää optimaaliseen 10 %:iin raakavesivirtaaman vaihdellessa. Tulosten pohjalta voitiin etsiä dispersioveden syötölle asetusravot (25–45 t/h), joilla syöttösuhde pysyy 5–15 %:ssa, vaikka raakavesivirtaamaa jouduttaisiin muuttamaan tyypillisellä tuotannonaikaisella vaihteluvälillään 300–450 t/h. Näin kirkasteen laadun voidaan olettaa pysyvän riittävän hyvällä tasolla.

Avainsanat: dispersiovesi, DAF, liukoisuus, ferrisulfaatti

Tämän opinnäytetyön alkuperä on tarkastettu Turnitin Originality Check -ohjelmalla.

Abstract

Author: Matti Laaksonen
Title: Optimization of Dispersion Water Feed at a Surface Water Treatment Plant
Number of Pages: 49 pages + 4 appendices
Date: 11 March 2026

Degree: Bachelor of Engineering
Degree Programme: Energy and Environmental Engineering
Professional Major: Environmental Engineering
Supervisors: Kaj Lindedahl, Senior Lecturer
Jenni Saloranta, Water Plant Technician

This thesis investigated how the operation of a ferric sulfate-based DAF system could be stabilized under varying raw water quality and flow conditions by optimizing the dispersion water system. The work was commissioned by the surface water treatment plant of the Neste Kilpilahti oil refinery.

During the test runs, the number of air bubbles lifting impurities to the surface in the flotation tank was adjusted by gradually increasing the dispersion water recycle rate up to 20 %. The effect of these changes on the effluent quality was analyzed using continuous UVAS measurements as well as by determining the KMnO_4 index and turbidity. The experiments were conducted in January and February 2026 using typical raw water flow rates during normal operation (350–450 t/h). The raw water was heated to 13–15 °C, and its KMnO_4 index ranged from approximately 20 to 30 mg O_2/l , while turbidity was approximately 20–30 FNU.

Based on the measurement data, all response variables showed a similar trend in relation to changes in the dispersion water recycle rate. The effluent quality was optimal at a recycle rate of approximately 10 % ± 5 percentage points. At too low recycle rates, the amount of air was insufficient relative to the impurity load in the raw water. At excessively high recycle rates, the increased air quality did not further improve the treatment performance. This was apparently due to the increased turbulence caused by the higher dispersion water flow, which likely disrupted the impurity flocs. The quality of the effluent was also found to depend on the initial raw water quality, and in particular the removal of organic matter became more challenging when the raw water flow rate increased.

In practice, it is not feasible to continuously adjust the dispersion water recycle rate to the optimal value of 10 % when the raw water flow rate varies. Based on the results, suitable setpoints for the dispersion water flow rate (25–45 t/h) were determined. With these values, the recycle rate remains within the favorable range of 5–15 % even when the raw water flow varies within the typical operational range of 300–450 t/h. Under these conditions, the effluent quality can be expected to remain at the adequate level.

Keywords: dispersion water, DAF, solubility, ferric sulfate

Sisällys

Lyhenteet

1	Johdanto	1
2	Metallisuolat koagulantteina	2
3	Flotaatio vedenpuhdistuksessa	12
3.1	Dissolved Air Flotation (DAF)	13
3.2	Muut flotaatiojärjestelmät	14
3.3	Kaasujen liukoisuus nesteisiin	15
3.4	Kuplien muodostuminen	19
3.5	Kuplien nousunopeus	22
3.6	Kuplien ja kiintoaineen kontakti	23
4	Vedenlaatu	27
5	Vesilaitos 3	29
6	Testiajot	33
6.1	Koeajosuunnitelma ja aikataulu	33
6.2	Koeajopäivien kulku ja näytteenotto	35
7	Tulosten tulkinta ja johtopäätökset	38
8	Yhteenveto	44
	Lähteet	46

Liitteet

Liite 1: pH:n laskeminen vakioidulla pOH-tasolla

Liite 2: Kaasun liukoisuuden laskeminen

Liite 3: Mittauslaitteisto ja menetelmät

Liite 4: Mittaustulokset

Lyhenteet

- COD: *Chemical Oxygen Demand*. Kemiallisella hapenkulutuksella voidaan kuvata orgaanisen aineksen pitoisuutta puhtaissa vesissä.
- DAF: *Dissolved Air Flotation*. Flotaatiosysteemissä nesteeseen liuennut kaasu vapautetaan painetta alentamalla, jolloin muodostuva mikrokuplien (n. 40–70 µm) pilvi nostattaa nesteessä olevat epäpuhtaudet pintaan.
- DOC: *Dissolved Organic Carbon*. Liuenneen hiilen osuus TOC:stä.
- IAF: *Induced Air Flotation*. Flotaatiosysteemi, jossa kuplat (n. 1 000 µm) muodostetaan puhdistettavaan nesteeseen johdettavasta ilmasta mekaanisesti sekoittimen tai suuttimen avulla.
- NOM: *Natural Organic Matter*. Luonnollista alkuperää olevat veden epäpuhtaudet, kuten humusaineet.
- TOC: *Total Organic Carbon*. Orgaanisen hiilen kokonaismäärällä voidaan arvioida veden orgaanisen aineksen pitoisuutta.

1 Johdanto

Nesteen Kilpilahden öljynjalostamon Vesilaitos 3:lla pintavettä selkeytetään DAF-prosessilla (*Dissolved Air Flotation*), jossa mikrokooppiset ilmakuplat tarttuvat raakaveden epäpuhtauksiin ja noustessaan kuljettavat ne selkeytysaltaan pinnalle. Kuplat tuotetaan syöttämällä altaaseen korkeassa paineessa ilmalla kyllästettyä dispersiovettä. Paineen laskiessa heikkenee myös ilman liukoisuus, jolloin ilma vapautuu kuplien osaksi raakavesivirtaamaa. Mikäli kuplia ei ole riittävästi epäpuhtauksiin nähden, puhdistustulos heikkenee.

Raportin teoriaosuudessa selvitetään DAF:n kannalta oleellisiin luonnontieteellisiin ilmiöihin tutustumalla, miten kaasujen liukoisuus veteen heikkenee lämpötilan noustessa ja paineen laskiessa sekä miksi pienet kuplat selkeyttävät vettä suuria kuplia paremmin. Teoriaosuuden aluksi käsitellään myös koagulointikemikaaleja, joilla raakaveden hienojakoiset ja liuenneet epäpuhtaudet saadaan kerääntymään vedestä erotettavissa oleviksi flokeiksi.

Tuotannossa on ilmennyt tarve selvittää, miten puhdistusprosessi kestäisi parhaiten väistämättömiä vaihteluita raakaveden laadussa sekä määrässä, ja tässä opinnäytetyössä keskitytään dispersiovesijärjestelmän optimointiin. Ilman määrää voidaan tuotannon aikana säätää parhaiten dispersiovesivirtaamaa muuttamalla, ja normaalin tuotannon ohessa tehdyissä koeajoissa tutkitaankin, miten dispersioveden syöttösuhde vaikuttaa puhdistetun veden orgaanisen aineksen pitoisuuteen ja sameuteen. Mittausdatalla pyritään todentamaan käytännön havaintoja sopivista asetusarvoista ja tuloksia hyödyntämään ohjeistuksissa.

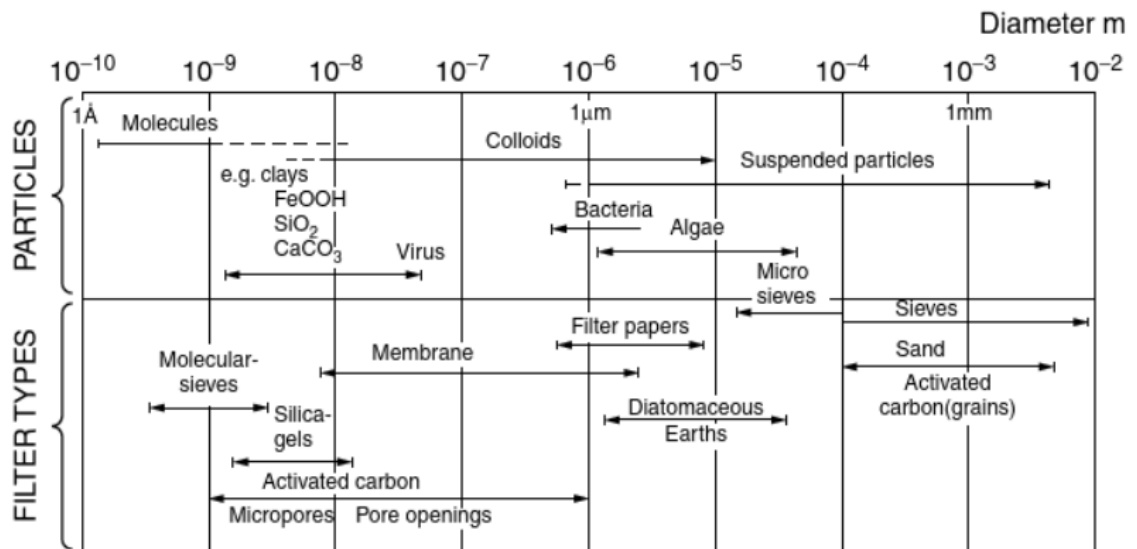
Aiheen hahmottamisessa ja luonnontieteellisiin ilmiöihin, kuten koagulaatioon, kaasujen liukoisuuteen ja kuplien muodostumiseen, tutustuttaessa sekä tiivistelmän käänöksessä on hyödynnetty Open AI:n ChatGPT 5.2 ja Googlen Gemini 3 -ilmaisversiota. Tiedonhaussa on hyödynnetty lisäksi Keeniousta. Tekijä on vastuussa kaikesta opinnäytetyön sisällöstä ja muotoilusta.

2 Metallisuolat koagulantteina

Alumiinin ja raudan metallisuolat ovat yleisiä vedenpuhdistuksessa käytettäviä koaguloitkemikaaleja. Metallisuolojen kyky puhdistaa vedestä liuenneita ja partikkelimaisia epäpuhtauksia perustuu siihen, että ne sekä neutraloivat epäpuhtauksien negatiivisia varauksia että muodostavat epäpuhtauksia sitovia metallihydroksideja. Koagulaatiokemikaalien lisäksi voidaan käyttää flokkulantteja, jotka ovat usein vesiliukoisia orgaanisia polymeereja [1, s. 10]. Tässä raportissa käsitellään tarkemmin rauta(III)sulfaattia eli ferrisulfaattia, sillä se on Vesilaitos 3:lla käytettävä puhdistuskemikaali, jonka lisäksi ei käytetä polymeereja [2, s. 4].

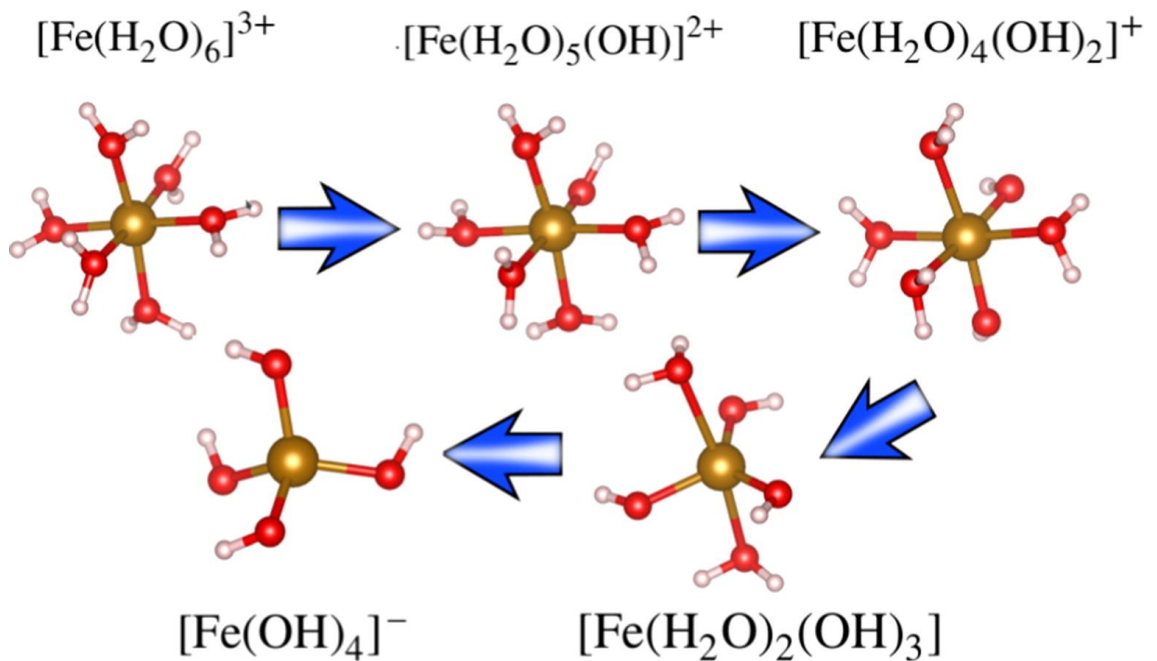
Liuenneita negatiivisesti varautuneita *epäpuhtauksia* ovat esimerkiksi fosfaatit, silikaatit ja vettä värjäävät orgaanisen aineksen hajotessa syntyvät humus- ja fulvohapot. Myös monet metalli-ionit sitoutuvat metallisuoloista syntyneisiin hydroksideihin. [1, s. 176–179.]

Luonnollista alkuperää olevat mineraaliset kiintoaineet, kuten hiekka ja savi, muodostavat suuren osan veteen suspensoituneesta kiintoaineesta. Mineraaliin partikkeleihin, jotka sellaisenaan omaisivat positiivisen varauksen, on kiinnittynyt yleensä luonnollista orgaanista ainesta eli NOM:ia (*Natural Organic Matter*), minkä vuoksi ne ovat useimmiten negatiivisesti varautuneita ja toisiaan hylkiessään pysyvät veteen suspensoituneina. Vedenkäsittelyssä partikkelit voidaan saattaa helpommin poistettavaan muotoon, kun ne destabiloidaan esimerkiksi koaguloitkemikaaleina toimivien metallisuolojen avulla. Kuvassa 1 esitetään vedessä olevien epäpuhtauksien kokojakauma. Kokoluokaltaan 10^{-3} mm olevat partikkelit laskeutuvat vain noin 5 mm/h, mikä tekee niiden puhdistamisesta haastavaa. Kolloideiksi voidaan lukea halkaisijaltaan alle 10^{-5} mm olevat partikkelit, eivätkä ne käytännössä laskeudu luonnostaan. [1, s. 17, 172; 3, s. 4–6.]



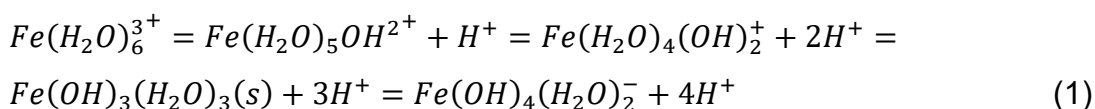
Kuva 1. Veden epäpuhtauksien kokojakauma [3, s. 5].

*Rauta(III)- ja alumiini-*suolat dissosioituvat liuksissa hydratoituaikseen kuuden vesimolekyylin kanssa. Yksinkertaisuuden vuoksi ionit esitetään Al^{3+} - ja Fe^{3+} -ioneina, vaikka todellisuudessa ne ovat muotoa $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ ja $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ (kuva 2).

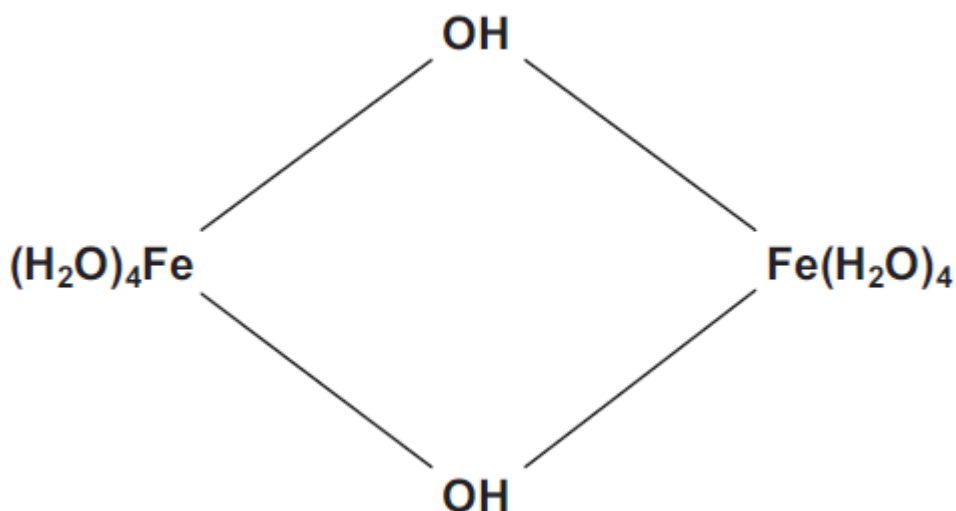


Kuva 2. Hydratoitunut Fe(III) hydrolyysituotteineen [4].

Kun liuos lisätään sopivassa pH:ssa puhdistettavaan veteen, muodostuu hydrolyysissä voimakkaan positiivisen varauksen omaavia kationeja, jotka neutraaloidessaan epäpuhtauspartikkeleiden negatiivisen varauksen mahdollistavat niiden yhdistymisen. Väkevää metallisuolaliuosta lisättäessä myös vesimolekyylit dissosioituvat H^+ - ja OH^- -ioneiksi voimakkaassa reaktiossa Al^{3+} - ja Fe^{3+} -ionien kanssa. [1, s. 179–183; 3, s. 33–39, 46–47.] Reaktioyhtälössä 1 kuvataan kolmenarvoisen raudan hydrolyysi aina anioniseen hydroksidiin asti [5, s. 263].

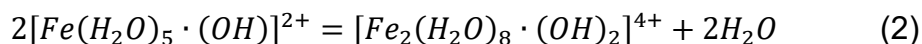


Kationeihin on sitoutunut hydroksidi-ioneita sekä vesimolekyylejä, ja ne voivat olla yksittäisiä Fe^{3+} - tai Al^{3+} -ioneita tai useamman metalliytimen varaan rakentuvia di-, oligo- tai polymeerejä. Kahden rautaytimen kationi on yksinkertaisin ki-devedellisestä rautasulfaatin muodostuva dimeeri (kuva 3). [1, s. 179–183; 3, s. 33–47.]



Kuva 3. Rauta(III)sulfaatin hydrolyysissä syntyvä kationinen dimeeri [3, s. 47].

Dimeerin muodostuminen kuvataan reaktioyhtälössä 2 [3, s. 47].



Juuri Fe^{3+} - ja Al^{3+} -suolojen kyky muodostaa positiivisesti varautuneita hydroksideja ja ionikomplekseja antaa niille keskeiset vettä puhdistavat ominaisuudet [1, s. 180; 3, s. 34]. Hydrolyysi on monimutkainen reaktio, mutta siinä voidaan havaita neljä vaihetta, jotka ovat hydrolyysi yksi- tai kaksiytimisiin kationityyppeihin, palautuva ja nopea kasvu pieniksi moniytimisiksi kationityypeiksi, hitaasti reagoivien suurien moniytimisten tyyppien muodostuminen ja kiinteän metallihydroksidin saostuminen. [3, s. 47.]

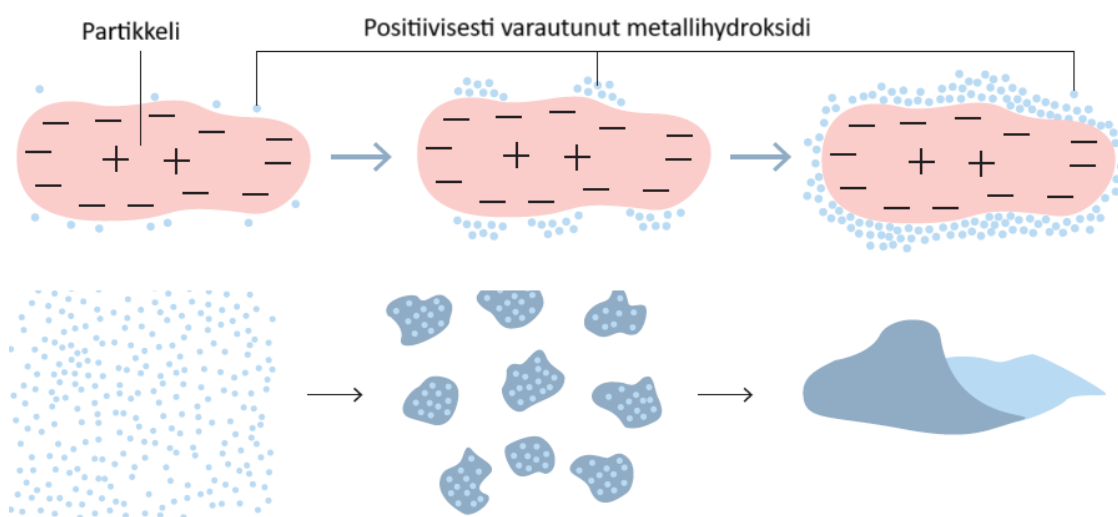
Neutraloitumisreaktio tapahtuu hyvin nopeasti vain n. 0,01–1 sekunnissa. Kemiikaalinannostelussa onkin tärkeää luoda turbulentit olosuhteet tehokkaalla sekoittamisella, jotta metalli-ionien ja epäpuhtauksien kohtaaminen olisi todennäköisempää. Tapahtuakseen reaktio vaatii pH:n 4,2–5,2 käytettäessä alumiini-suolaa; rautasuolalla pH-alue on jopa kapeampi. [1, s. 24.]

Flokin runkona toimivien *metallihydroksidien saostuminen* kestää lämpötilasta riippuen n. 1–7 s. Flokkien muodostumista tehostetaan hämmentimillä, mutta liian tehokas sekoittaminen rikkoo hauraan flokin [1, s. 190]. Useamman minuutin kuluttua hydroksidit ovat kasvaneet jo silmällä havaittavan kokoisiksi (kuva 4). [1, s. 181.]



Kuva 4. Epäpuhtausflokkeja [1, s. 22].

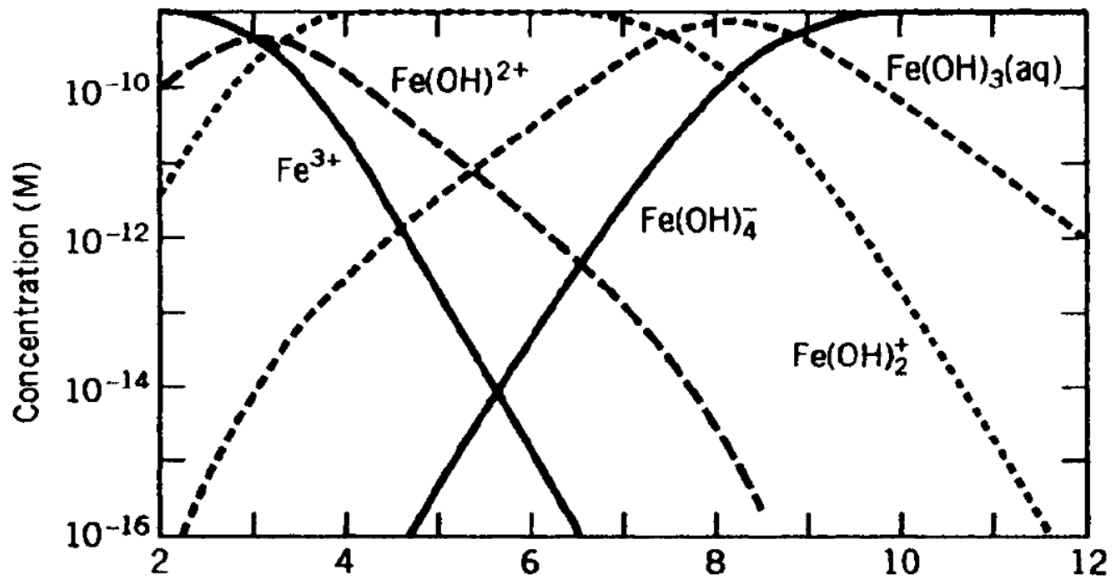
Tyypillisillä pH-alueilla metallihydroksidit ovat positiivisesti varautuneita, ja negatiivisesti varautuneet partikkelit ja liuenneet epäpuhtaudet sitoutuvat niihin adsorpoitumalla (kuva 5). Ilmiötä kutsutaan sweep-flokkulaatioksi tai pyyhkiväksi flokkulaatioksi [6]. Mitä suurempi hydroksidin zeta-potentiaali eli positiivinen varaus on, sitä pienempi koagulaatiokemikaalin annostelu riittää [1, s. 189, 202]. Alumiinisuoloille sopiva pH-alue on 5,5–6,5 ja rautasuolalle 5,5–8. Pyyhkivä flokkulaatio selittää suurimman osan flokin muodostumisesta, sillä neutraloinnin vaatima nopea ja tehokas sekoittuminen on vaikeasti saavutettavissa, ja saostusvaiheessa pH ei ole yleensä neutraloinnille suotuisin. [1, s. 24.]



Kuva 5. Metallihydroksidien kiinnittyminen partikkeleihin ja flokkien muodostuminen [1, s. 181, 189].

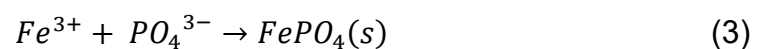
Metallihydroksidien varaus riippuu pH:sta (kuva 6). Matalilla pH-arvoilla kationiset hydroksidikompleksit ovat vallitsevia. Kuvaaja perustuu 10^{-9} M Fe(III)-liuokseen. Happamuuden vähetessä olosuhteet suosivat useamman hydroksidi-ionin (OH^-) liittymistä ferri-ioniin (Fe^{3+}) ja hydrolyysin etenemistä kohti herkästi saostuvaa ja varauksetonta ferrihydroksidia $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Isoelektrisessä pisteessä positiivisia ja negatiivisia varauksia on yhtä paljon, jolloin ne kumoavat toisensa, ja zeta-potentiaali on nolla. Kun pH on selvästi yli 8, negatiivisten $\text{Fe}(\text{OH})_4^-$ -ionien pitoisuus ylittää positiivisten $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$ -ionien pitoisuuden. Kuvasta 6 nähdään myös, että pH:n ollessa yli 9 negatiiviset hydroksidikompleksit ovat vallitsevia.

Myös metallisuolan konsentraatio vaikuttaa hydrolyysituotteiden muodostumiseen, siten että di- ja trimeerejä muodostuu enemmän väkevämmillä liuoksilla. [1, s. 182–183, 284; 5, s. 268–269.]



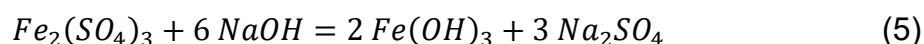
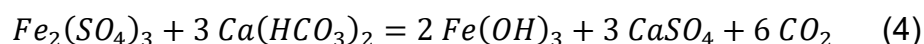
Kuva 6. Fe(III) hydrolyysituotteiden jakauma pH:n funktiona [5, s. 269].

Neutraloitumisen ja pyyhkivän flokkulaation lisäksi jotkin liuenneet epäpuhtaudet voivat poistua vedestä myös *niukkaliukoisina sakkoina*, jos ne reagoivat metallisuolojen hydrolyysituotteiden kanssa ennen metallihydroksidien muodostumista. [1, s. 180–183.] Yhtälössä 3 esitetään jäteveteen liuenneen fosfaatin ja rauta(III)ionin saostumisreaktio ferrifosfaatiksi [7, s. 18].



Vedenkäsittelyssä käytettäviä *epäorgaanisia koagulantteja* ovat esim. alumiinisulfaatti, polyalumiinisulfaatti, alumiinikloridi, polyalumiinikloridi, rauta(II)kloridi, rauta(III)kloridi, rauta(II)sulfaatti eli ferrosulfaatti ja rauta(III)sulfaatti eli ferrisulfaatti [8]. Alumiinisuolat ja kolmenarvoiset rauta(III)suolat käyttäytyvät pääpiirteittäin toisiaan vastaavasti [1, s. 180]. Ferrosulfaatti puolestaan reagoi alkaliiteetin kanssa muodostaen ferrohydroksidia ($\text{Fe}(\text{OH})_2$), joka suhteellisen suuren liukoisuutensa vuoksi on hapetettava ferrihydroksidiksi ($\text{Fe}(\text{OH})_3$) ilmastamalla tai lisäämällä klooria [3, s. 37].

Rauta- ja alumiinisuolojen ja veden reaktiossa vapautuvat vetyionit laskevat veden pH:ta [1, s. 197]. Metallihydroksideja muodostaessaan ne myös kuluttavat vedelle *alkaliteettia* tuovia vetykarbonaatti- (HCO_3^-), karbonaatti- (CO_3^{2-}) ja hydroksidi-ioneita (OH^-) [1, s. 26]. Lisättäessä ferrisulfaattia 1,0 mg/l kuluu alkaliteettia 0,75 mg/l kalsiumkarbonaattina (CaCO_3) ilmaistuna. Alumiinisulfaatilla alkaliteettia kuluu vastaavasti 0,51 mg/l. [3, s. 48.] Jos ferrisulfaatin reaktio etenee varauksettomaan rautahydroksidiin $\text{Fe}(\text{OH})_3$ asti, yhtälöt 4 ja 5 kuvaavat alkaliteetin kulumista [3, s. 37].

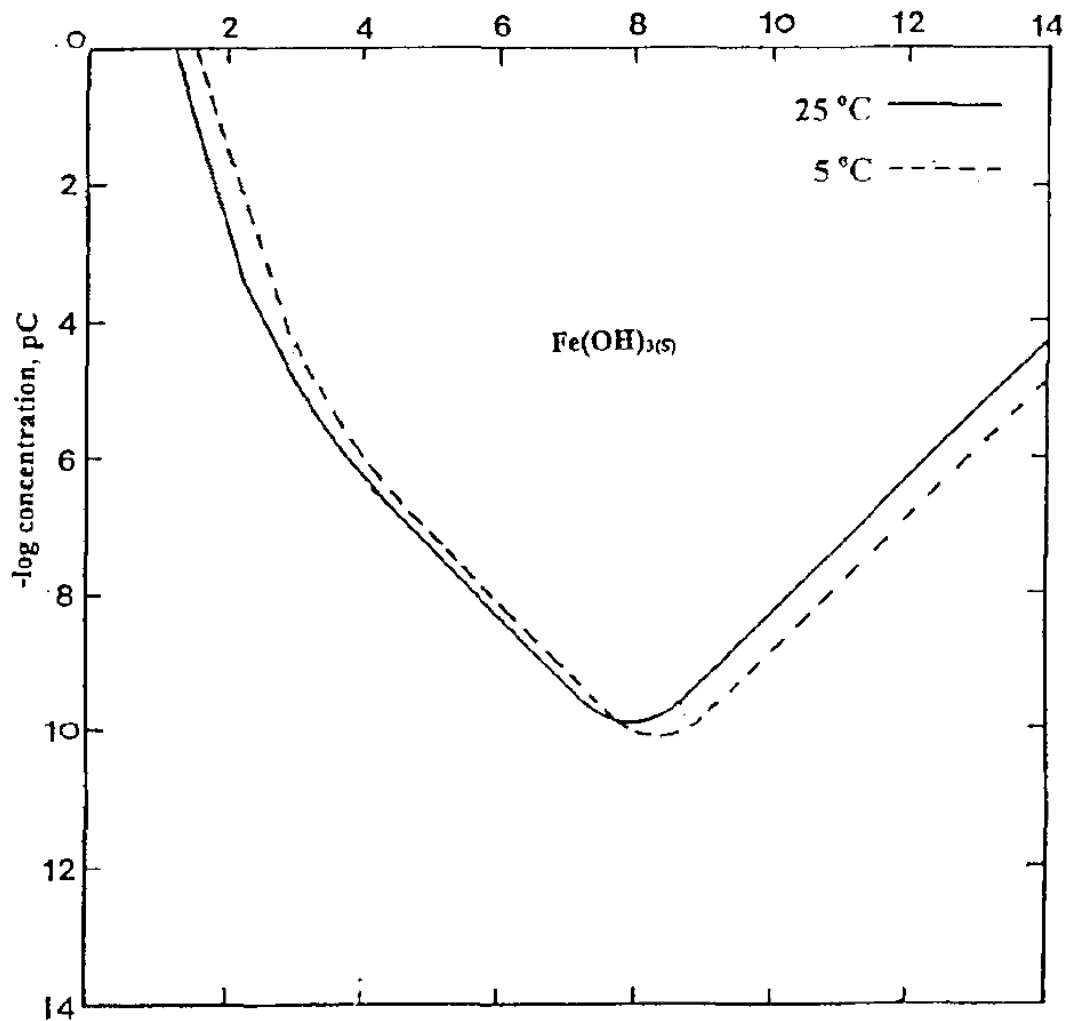


Optimaalinen pH riippuu käytettävästä saostuskemikaalista ja on tapauskohtaisesti haettava vesilaitosta operoitaessa. Matalilla pH-arvoilla ferrisulfaatti soveltuu hyvin värinpoistoon, ja jos tarkoitus on poistaa humusaineita mahdollisimman tehokkaasti, sopiva pH on usein 4,5–5,5. Korkeammilla pH-arvoilla ferrisulfaattia voidaan hyödyntää raudan ja magnesiumin poistoon sekä veden pehmennykseen. [1, s. 24; 5, s. 37.] Veden lämpötilan laskiessa koagulaatio vaatii korkeamman pH:n [1, s. 198].

Kylmissä olosuhteissa metallikoagulanttien puhdistuskyvyn on todettu heikkenevän, mihin vaikuttaa ainakin flokkautumiskinetiikan hidastuminen veden lämpötilan laskiessa. Lämpötilan noston on havaittu kiihdyttävän ferrisuolan hydrolyysiä ja vähentävän huomattavasti liukoisten hydrolyysituotteiden muodostumiseen kuluvaan aikaan. Reaktiokineettisten tekijöiden lisäksi lämpötila vaikuttaa myös ferriraudan tasapainokonsentraatioon. [9, s. 893–894.]

Lämpötilan vaikutus ferrisulfaattiin

Kuvassa 7 esitetään Fe(III):n liukoisuuskäyrät lämpimässä (25 °C) ja kylmässä (5 °C) vedessä. Liukoisuuden havaitaan olevan pienimmillään pH:n ollessa noin kahdeksan. Liukoisuus kasvaa siirryttäessä kohti happamampia tai emäksisempiä olosuhteita.



Kuva 7. Fe(III):n liukoisuuskuvaaja [9, s. 894].

Liukoisuutta kuvaava Fe(III)-tasapainokonsentraatio esitetään pC:n avulla, joka on tasapainokonsentraation $[\text{Fe(III)}]$ kymmenkantaisen logaritmin vastaluku (kaava 6). Kun ferrikonsentraatio pienenee, pC kasvaa.

$$pC = -\log_{10}[\text{Fe(III)}] \quad (6)$$

Liukoisuuskuvaajat perustuvat ferriraudan monomeeristen hydrolyysituotteiden termodynaamiseen dataan (taulukko 1). Entalpia (ΔH) kasvaa ferriraudan hydrolyysireaktioissa eli kyseiset reaktiot ovat endotermisia. Lämpötilan noustessa reaktiotasapaino siirtyy hydrolyysituotteiden suuntaan, jolloin tasapainovakio (K) saa suuremman arvon.

Taulukko 1. Fe(III):n hydrolyysin tasapainovakiot ja niitä vastaavat reaktioentalpiat [Muokattu 9, s. 894].

Reaktio	ΔH° (kJ/mol)	log K (25 °C)	log K (5 °C)
$\text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{O} = \text{FeOH}^{2+} + \text{H}^+$	43,5	-2,19	-2,74
$\text{Fe}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Fe}(\text{OH})_2^+ + 2\text{H}^+$	71,6	-5,67	-6,57
$\text{Fe}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O} = \text{Fe}(\text{OH})_3^0 + 3\text{H}^+$	103,8	-12,56	-13,84
$\text{Fe}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O} = \text{Fe}(\text{OH})_4^- + 4\text{H}^+$	133,6	-21,6	-23,28
$\text{Fe}(\text{OH})_3 (\text{s}) = \text{Fe}^{3+} + 3\text{OH}^-$	86,7	-38,7	-39,79

Liukoisuuskuvasta nähdään, että samalla pH-arvolla ferrirauta on niukka-liukoisempaa lämpimässä kuin kylmässä vedessä, jos tarkastellaan aluetta vähäisimmän liukoisuuden happamalla puolella.

Verrattaessa liukoisuuskuvaa aiemmin esitettyyn ferriraudan hydrolyysituotteiden jakaumakuvaajaan (kuva 6) havaitaan ferriraudan olevan niukkaliukoisimmillaan samalla pH-tasolla, jolla hydrolyysi etenee pääosin varuksettomaan ja saostuvaan ferrihydroksidiin $\text{Fe}(\text{OH})_3 (\text{aq})$ asti. Happamammissa olosuhteissa suurin osa hydrolyysituotteista on kationisia ferrihydroksideita, joissa rautaan on liittynyt vain yksi tai kaksi hydroksidi-iona. Tällöin myös Fe(III):n liukoisuus kasvaa.

Liukoisuuskuvasta havaitaan myös, että sama liukoisuus vaatii kylmässä vedessä hieman korkeamman pH:n kuin lämpimässä vedessä. Vesilaitoksilla tämä voi näkyä puhdistustuloksen heikkenemisenä, mikäli pH:ta ei nosteta veden kylmetessä. Vesimolekyylin autoprotolyysi eli hajoaminen H^+ - ja OH^- -ioneiksi voimistuu lämpötilan noustessa. Näin veden autoprotolyysireaktion tasapainovakion lausekkeen (kaava 7) eli ionitulon (K_w) arvo kasvaa veden lämmetessä. Neutraalissa vedessä on yhtä paljon H^+ - ja OH^- -ioneita. [10, s. 111.] Ionitulon taulukkoarvot esitetään liitteessä 1. Jos pH pidetään vakiona veden kylmetessä, ei myöskään vetyionikonsentraatio muutu (kaava 8). Tällöin veden hydroksidi-ionikonsentraatio kuitenkin pienenee ionitulon mukana.

$$K_w = [H^+][OH^-] \quad (7)$$

$$pH = -\log_{10}[H^+] \quad (8)$$

$$pOH = -\log_{10}[OH^-] \quad (9)$$

Jos sen sijaan pOH vakioidaan, hydroksidi-ionikonsentraatio pysyy samana myös lämpötilan laskiessa (kaava 9). Tällöin vetyionikonsentraatiota on kuitenkin pienennettävä eli pH:ta nostettava. Tutkimuksissa onkin havaittu, että lämpötilariippuvaista flokkautumiskinetiikan heikkenemistä voidaan kompensoida vakioimalla pOH-taso [9, s. 894].

Jos flokkautumisen havaittaisiin toimivan parhaiten esimerkiksi 15 °C:ssa pH-tasolla 4,50, suotuisa pOH olisi silloin 9,84. Tämä vastaa hydroksidi-ionikonsentraatiota $1,4 \cdot 10^{-10}$. Kyseinen pOH saavutetaan 5 °C:ssa, kun pH on 4,9 ja 25 °C:ssa, kun pH on 4,2 (liite 1).

Flokin vahvuuteen kylmyyden on silti havaittu vaikuttavan heikentävästi, vaikka pOH pidettäisiin vakiona. Rauta- ja alumiinisuoloista muodostuu 5 °C:ssa heikompia flokkeja kuin 25 °C:ssa. Joissakin tapauksissa lämpötilasta johtuvalla hydrolyysin heikentymisellä voi kuitenkin olla myös myönteisiä vaikutuksia, kun lämpötilan laskiessa hydrolyysituotteista suurempi osa on kationisia hydroksidikomplekseja, mikä voi edesauttaa sameuden ja humusaineiden poistoa. [9, s. 894–895.]

Vaikka flokkien muodostuminen hidastuukin kylmässä vedessä, rautasuola soveltuu kylmiin olosuhteisiin verrattain hyvin. Kun talviolosuhteet huomioidaan saostuksen viipymääjän mitoituksessa, flokit ehtivät muodostumaan myös kylmässä vedessä [1, s. 211]. Flotaation perustuvassa selkeytyksessä tavoitellaan kuitenkin helposti nostatettavissa olevia flokkeja toisin kuin laskeutuksessa. Kuplat voivat irrota helpommin suurista kuin pienistä flokeista, ja suurten flokkien tiheys alenee riittävästi vasta usean kuplan kiinnittymisen myötä [11, s. 2093].

3 Flotaatio vedenpuhdistuksessa

Flotaatio voidaan luokitella luonnolliseen ja aiheutettuun. Luonnollista flotaatiota esiintyy esimerkiksi tiheydeltään vettä kevyemmän öljypisaran kohotessa veden pinnalle. Epäpuhtauksista muodostetut flokit eivät kuitenkaan vettä tiheämpinä (yleensä n. $1,02\text{--}1,1\text{ g/cm}^3$) kohoa sellaisenaan [1, s. 171]. Aiheutetussa flotaatiossa puhdistus perustuu veteen tuotettaviin kaasukupliin, jotka pienentävät epäpuhtausflokien tiheyttä niihin tarttuessaan ja nostattavat ne altaan pinnalle. Kuplien ja flokkien kasaumista syntyy suurempia muodostelmia, joiden sisään jää lisää kuplia, ja noustessaan kasaumat keräävät mukaansa lisää reitille osuvia flokkeja. [12, s. 317; 13, s. 97–98.] Ilmiö on osa pyyhkivää flokkulaatiota [14, s. 5]. Altaan pinnalle nousevat flokit tiivistyvät lietepatjaksi, joka kuoritaan erilleen puhdistetusta vedestä eli kirkasteesta.

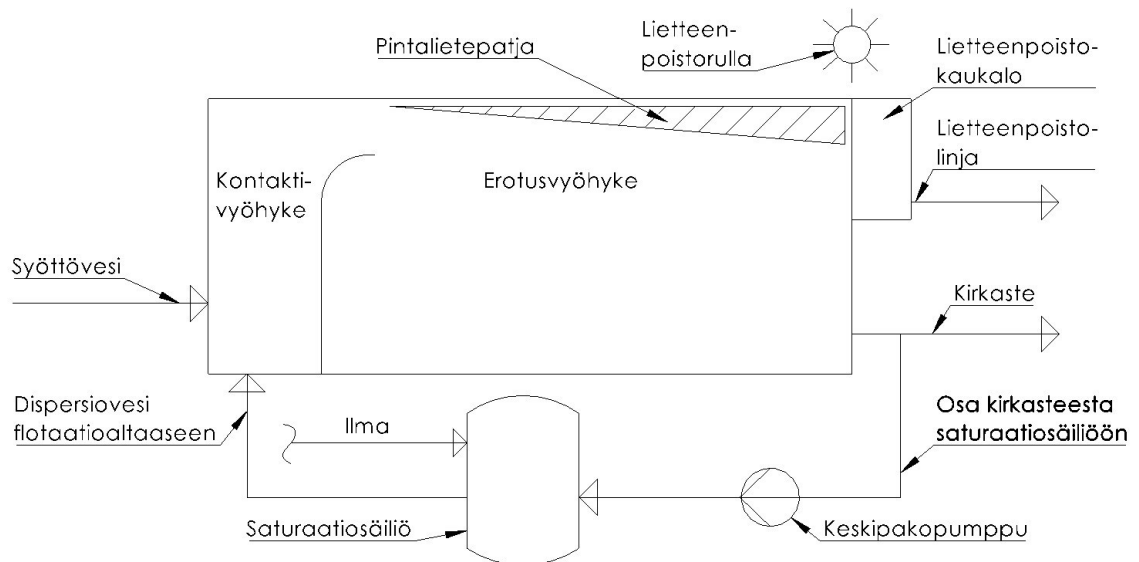
Ilmaflotaatio on yksi vanhimmista menetelmistä puhdistettaessa vettä kiintoaineesta ja rasvasta. Juomavedenvalmistuksessa vakuumiflotaatiota on hyödynnetty puhtasvesilaitoksilla Ruotsissa aina 1920-luvulta alkaen. Kehitystyö jatkui Suomessa ja Ruotsissa, johon ensimmäinen nykyisenkaltainen puhdistamo kirkasteen kierrätyksellä ja saturaatiosäiliöllä valmistui 1960-luvulla. Suomessa se korvasi laskeutuksen yleisimpänä selkeytysmenetelmänä seuraavan vuosikymmenen kuluessa. Namibiassa flotaatiota sovellettiin juomavedenvalmistukseen jäteveden kierrätyslaitoksessa jo vuonna 1968. [11, s. 2081.] Jätevesien käsittelyssä ilmaflotaatiota voidaan soveltaa ainakin öljynjalostamoilla sekä kaivos-, metalli-, sellu- ja elintarviketeollisuudessa [12, s. 317; 14, s. 2].

Kiintoaineksen erotus flotaatiolla perustuu samoihin lakeihin kuin selkeytys laskeutusaltaissa mutta käänteisesti [14, s. 3]. Flotaatio on erityisen soveltamiskelpoinen selkeytysmenetelmä, kun veden epäpuhtaudet muodostavat vaikeasti laskeutettavissa olevia hauraita ja kevyitä kiintoaineflokkeja. Kun ei ole tarvetta tuottaa raskaita ja massiivisia flokkeja, myös kemikaalinannostelussa ja flokinmuodostumisen vaatimassa ajassa voidaan säästää. [12, s. 319.] Paremman hydraulisen pintakuorman ansiosta flotaatio myös vaatii laskeutusta vähemmän tilaa, mutta energiaa kuluu enemmän dispersioveden paineistamiseen. [1, s.

21–22; 13, s. 102.] Flotaatioaltaassa nousevat kupla–flokki-muodostelmat myös tiivistävät pintalietettä sen kiintoainepitoisuutta parantaen, jolloin lietteen mukana poistuu vähemmän jätevettä [12, s. 319]. Flotaatiota käytetäänkin myös aktiivilietteen tai kemiallisen lietteen tiivistämiseen [14, s. 2].

3.1 Dissolved Air Flotation (DAF)

DAF-järjestelmässä kuplat tuotetaan alentamalla ilmalla kyllästetyn veden painetta. Osa kirkasteesta ohjataan saturaatiosäiliöön, jolloin kuplien tuottamiseen tarvittava ilma liukenee veteen (kuva 8). Tyypillinen kyllästyspaine on 4–6 bar [11, s. 2083]. Saturaatiosäiliössä ilmalla kyllästettyä vettä kutsutaan dispersiovedeksi, ja kun se syötetään takaisin flotaatioaltaan alkuosaan, liuennut ilma vapautuu maitomaisena mikrokuplien pilvenä paineenalennemisen seurauksena. Kuplien kokojakauma on 10–150 μm , ja suurin osa kuplista on halkaisijaltaan 40–80 μm [11, s. 2083]. Toimiakseen flotaatio tarvitsee veden kemiallista esikäsittelyä, ja koagulaatio, flotaatio sekä hiekkasuodatus ovat tyypillisen DAF-laitoksen yksikköprosessit. DAF-prosessia on ruvettu hyödyntämään myös membraanisuodatuksen esikäsittelyvaiheena. [11, s. 2099.]



Kuva 8. DAF-järjestelmän toimintaperiaate VL3:lla.

Vaihtoehtoisesti koko syöttövesivirtaama tai osa siitä voidaan paineistaa. Kylästä mällä koko raakavesivirtaama veteen saadaan liukenemaan suurin mahdollinen ilmamäärä, mikä lisää kuplien ja kiintoaineiden kohtaamisen todennäköisyyttä, mutta muodostetut flokit voivat hajota altistuessaan pumpuissa ja paineenalennuksessa syntyville leikkausvoimille. Jätevedessä oleva öljy voi myös emulsoitua, mikä tekee sen poistamisesta haastavampaa. [14, s. 21.]

DAF-järjestelmän flotaatioallas koostuu kahdesta osasta (kuva 8). Alkuosan kontaktivyöhykkeellä kuplat sekoittuvat turbulenttisissa olosuhteissa syöttöveden epäpuhtauksineen. Alkuosa on erotettu virtauksenohjauslevyllä jälkimmäisestä erotusvyöhykkeestä, jossa epäpuhtaudet kertyvät mikrokuplien nostattamina pintalietteeksi. [11, s. 2080.]

Perinteisillä DAF-laitoksilla pintakuorma on yleensä 5–15 m/h, ja kehittyneemmillä laitoksilla se voi olla jopa 15–30 m/h kerroksellisten virtauskuvioiden lisäessä selkeytysalaa [11, s. 2096]. Laskeutukseen perustuvassa selkeytysaltaassa tyypillinen pintakuorma on vain 0,5 m/h [1, s. 21].

DAF soveltuu selkeytykseen laskeutusaltaita paremmin, jos puhdistettavassa vedessä on levää ja luonnollista väriä mutta vain vähän mineraalista sameutta. Tällaisten vesien koagulaatiossa syntyvät metalli-humaattien ja metallihydroksidien saostumat ovat vain hieman vettä tiheämpiä. [11, s. 2097.] DAF-prosessi poistaa vedestä laskeutusta paremmin myös alkueläimiä [11, s. 2099].

Tyypillinen suositusarvo kontaktialueen ilmamäärälle on 10–12 mg/l. Jos vesi on erityisen sameaa tai sameus on mineraalista, hyvä puhdistustulos voi edellyttää enemmän ilmaa. [11, s. 2097.] Hiekan ja saven tiheys on n. 2,65 g/cm³, mikä tekee siitä syntyvästä flokista myös raskaampaa [1, s. 171].

3.2 Muut flotaatiojärjestelmät

Induced Air Flotation -järjestelmässä (IAF) ilma syötetään veteen normaalipaineessa, ja kuplat tuotetaan mekaanisesti esimerkiksi nopeasti pyörivällä

sekoittimella tai venturi-suuttimella [15]. Kuplakoko on noin 1 000 μm eli suurempi kuin DAF-prosessissa. IAF-järjestelmiä on hyödynnetty pitkään malmin rikastamisessa ja 1970-luvulta alkaen myös teollisuusjätevesien puhdistamisessa. Menetelmä soveltuu hyvin myös, jos käsiteltävä vesi on rasvaista tai öljyistä. IAF-prosessilla on suhteellisen lyhyt viipymäaika, mutta se tarvitsee enemmän ilmaa kuin DAF. [14, s. 29; 16, s. 1.]

Vakuumiflotaatiossa normaalissa ilmanpaineessa kyllästetty vesi alipaineistetaan, jolloin siitä vapautuu kuplia. Kuplakoko vastaa DAF-järjestelmiä, mutta kaasun vapauttaminen alipaineessa kuluttaa enemmän energiaa. Vakuumiflotaatiota ei hyödynnetä nykyään teollisen mittaluokan jätevedenkäsittelyssä. [14, s. 3.]

Elektroflotaatiossa n. 50–70 μm :n kokoiset kaasukuplat tuotetaan elektrolyysillä. Altaaseen luodaan sähkökenttä, jolloin vesimolekyylejä hajoaa happi ja vetykaasuksi. [14, s. 11, 94–95.]

Viides flotaatiomenetelmä on kaivosteollisuuden jo 1900-luvun alusta asti hyödyntämä *vaahdotus*. Sovelluskohteet ovat viime vuosina laajentuneet bitumin uuttamiseen, ympäristönhallintaan ja kierrätykseen. Menetelmässä tuotetaan pienikokoisia kuplia syöttämällä kaasu diffuusion läpi, ja se on keskeinen erotusmenetelmä mineraalien jalostamisessa. [14, s. 3; 17, s. ix.]

3.3 Kaasujen liukoisuus nesteisiin

DAF-järjestelmien toiminta perustuu vedestä paineenalennuksessa vapautuviin ilmakupliin. Mikäli ilmaa on liian vähän suhteessa kiintoaineen määrään, puhdistusulos heikkenee [14, s. 14]. Ilmamäärään voidaan vaikuttaa saturaatiopainetta, lämpötilaa tai dispersioveden syöttösuhdetta säätämällä, ja jälkimmäinen on keinoista käytännöllisin tuotannon aikana. Syöttösuhde on dispersiovesivirtaaman ja raakavesivirtaaman suhde. [11, s. 2093.]

Kaasun liukoisuutta kasvattamalla voidaan tuottaa enemmän kuplia, jolloin floataatioprosessi tehostuu. Kaasujen liukoisuus kasvaa paineen noustessa Henryn lain (kaava 10) mukaisesti, ja näin ollen veteen liukenevan ja siitä myöhemmin vapautuvan kaasun määrä on kyllästyspaineen funktio. Lämpötilan nousu ja saliniteetti heikentävät liukoisuutta. Ilman liukoisuus tislattuun veteen vähenee 45 % lämpötilan noustessa 0–30 °C:seen, ja hapen liukoisuus vähenee 19 % saliniteetin kasvaessa 0–20 000 mg:aan/l. [14, s. 5.]

Kaasuilla on ominaiset liukoisuutensa, joita kuvaavat taulukossa 2 esitettävät Henryn lain vakiot. Lämpötilan noustessa kaasujen liukoisuus pienenee, mikä näkyy vakioiden kasvavina arvoina. Hiilidioksidi liukenee hyvin veteen, ja ilman komponenteista happi liukenee typpeä paremmin.

Taulukko 2. Henryn lain vakiot ilmalle, hapelle, typelle, hiilidioksidille ja metaanille. Arvot on kerrottava 10^4 :llä käytettäessä kaavaa 10. [14, s. 61.]

T (°C)	Ilma	O ₂	N ₂	CO ₂	CH ₄
0	4,32	2,55	5,29	0,073	2,24
10	5,49	3,27	6,68	0,104	2,97
20	6,64	4,01	8,04	0,142	3,76
30	7,71	4,75	9,24	0,186	4,49
40	8,70	5,35	10,4	0,233	5,20
50	9,46	5,88	11,3	0,283	5,77

Yleensä floataatiossa käytetään ilmaa, mutta myös typpeä, hiilidioksidia, metaania ja niiden yhdistelmiä on kokeiltu. DAF-laitosten suorituskykyä on saatu parannettua käyttämällä liukoisempia kaasuja. [14, s. 7.] Kaasujen erilaiset liukoisuuksien vuoksi kaasuseosten komponenttien osuudet kaasussa ja nesteessä poikkeavat toisistaan. Esimerkiksi 4 °C:n lämpötilassa ja 1 atm:n paineessa hapen osuus veteen liuenneesta kaasusta on 35 % ja typen 64 %, vaikka ilmassa on happea 21 % ja typpeä 78 %. [14, s. 65.] Näin saturaatiosäiliön ilma rikastuu tyypeä [11, s. 2082].

Henryn laki

Kaasujen liukoisuus flotaatiojärjestelmissä on säädettävissä kyllästyspainetta muuttamalla. Kun kaasu ja neste ovat kosketuksessa, nesteeseen liukenevan kaasun määrä riippuu kaasun osapaineesta, sillä absorptiivista aineensiirtoa ajava voima kasvaa paineen noustessa [14, s. 7]. Yksinkertaistaen voidaan sanoa, että kaasun osapaineen kaksinkertaistuessa myös nesteen pintaan osuvien molekyylien määrä kasvaa samassa suhteessa, ja kaasun liukoisuus kaksinkertaistuu. Tasapainotilassa neste on kylläinen, eli siihen siirtyy ja siitä poistuu yhtä paljon kaasumolekyylejä. Tilannetta kuvaa Henryn laki (kaava 10),

$$X_i = \frac{P_i}{H_i} \quad (10)$$

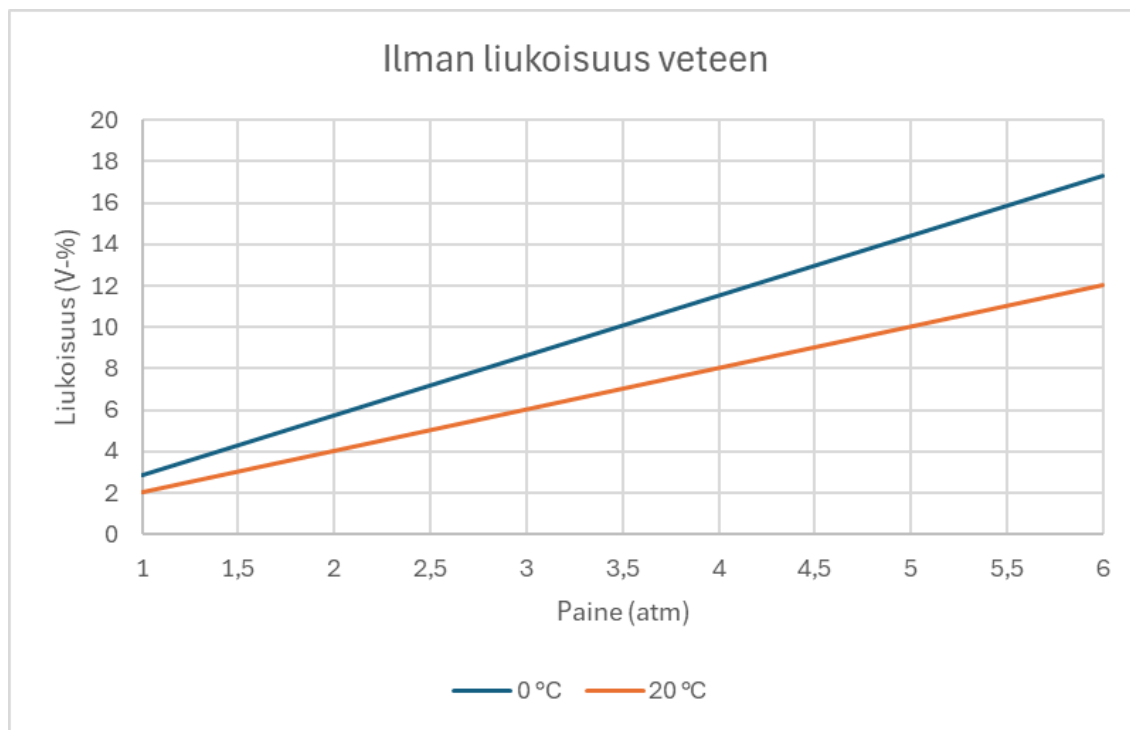
jossa X_i on liuenneen kaasun i mooliosuus, P_i on kaasun i osapaine (atm) ja H_i on Henryn lain vakio kaasulle i (atm) annetussa lämpötilassa. [14, s. 59–61.]

Tilavuusprosentin avulla nesteeseen liuenneen kaasun määrä on hahmotettavissa mooliosuutta helpommin (taulukko 3). Laskumuunnos mooliosuudesta tilavuusprosentiksi on kuvattu liitteessä 2. Liuenneen ilman tilavuuden havaitaan liki puolittuvan lämpötilan noustessa 0–50 °C:seen. Hiilidioksidin suurta liukoisuutta kuvaa puolestaan hyvin se, että 20°C:n lämpötilassa ja 1 atm:n paineessa vesilitraan liukenee n. 0,9 l hiilidioksidia.

Taulukko 3. Veteen 1 atm:n paineessa liukenevan kaasun osuus tilavuusprosentteina [Muokattu 14, s. 63, 18].

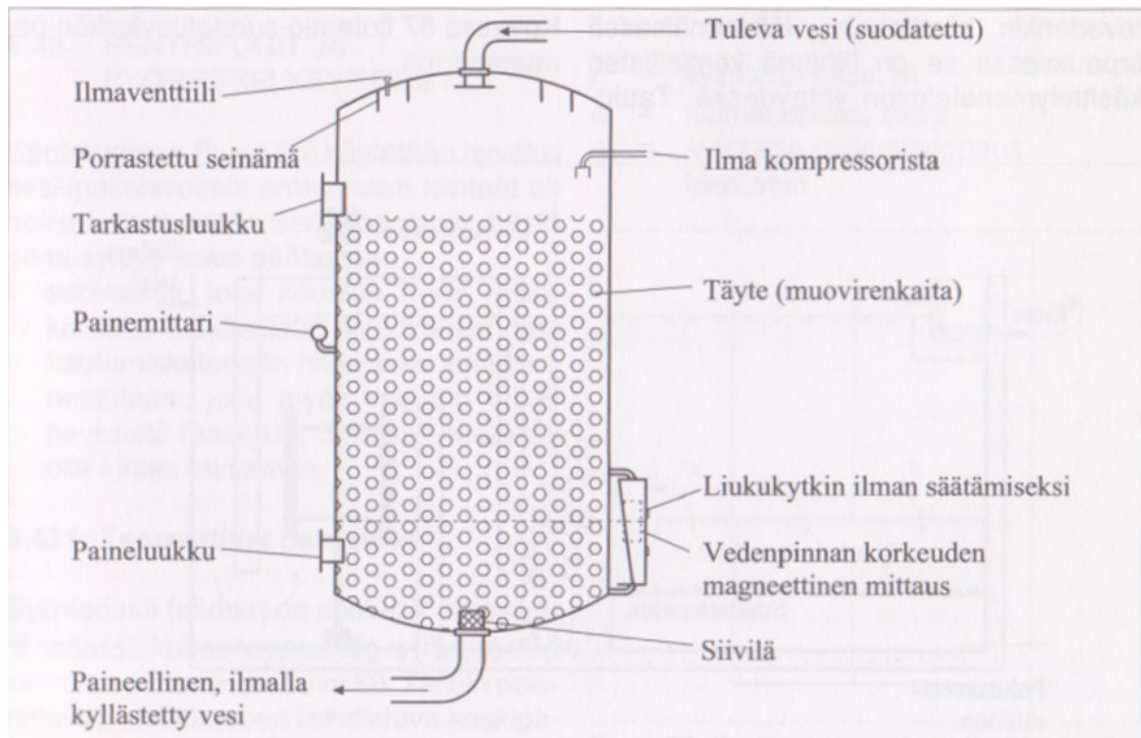
Lämpötila (°C)	Ilma	O ₂	N ₂	CO ₂
0	2,9	4,9	2,4	170
20	2	3,3	1,7	94
50	1,6	2,5	1,3	52

Kuvassa 9 esitetään ilman liukoisuus veteen paineen funktiona lämpötiloissa 0 °C ja 20 °C. Liukoisuus on kylmällä vedellä suurempi kuin lämpimällä vedellä ja suoraan verrannollinen paineeseen.



Kuva 9. Ilman liukoisuus veteen paineen funktiona [14, s. 63].

Paineenalennuksessa vapautuvan ilman määrä voidaan laskea kyllästyspaineen ja normaalin ilmanpaineen tilavuusprosenttien erotuksena. Kun 6 atm:n paineessa kyllästetty vesi vapautetaan normaaliin ilmanpaineeseen, vapautuu 0 °C:ssa yhtä vesilitraa kohden 0,14 l ilmaa. Lämpötilan ollessa 20 °C ilmaa vapautuu 0,10 l. Kyseessä on teoreettinen enimmäismäärä, ja todellisuudessa sitä rajoittavat saturaatiosäiliön (kuva 10) suorituskyky, painehäviöt, ylimääräisen kaasun poistuminen ja kaasukuplien jakaantuminen. [14, s. 66.]



Kuva 10. Täytekappaleilla varustettu saturaatiosäiliö [13, s. 101].

Saturaatiosäiliössä ei saavuteta täydellistä liukenemista aineensiirron kineettisten rajoitteiden vuoksi. Muovisilla täytekappaleilla varustetuilla saturaatiosäiliöillä voidaan ylittää 80–95 %:iin enimmäisliukoisuudesta. Täytekappaleiden puuttuessa suorituskyky heikkenee n. 50 %:iin. [11, s. 2083; 14, s. 7.] Liian korkea ilman ja veden rajapinnan taso saturaatiosäiliössä heikentää liukenemista, ja liian matala puolestaan aiheuttaa kuplien muodostumista dispersioveteen [14, s. 24].

Dispersiovetä annostellaan DAF-laitoksilla tyypillisesti 10 % raakaveden syöttömäärästä [11, s. 2081]. Jätevesilaitoksilla syöttösuhde voi olla suurempi, jopa 20–50 % [14, s. 21].

3.4 Kuplien muodostuminen

Nesteessä olevan ilmakuplan sisällä on suurempi paine kuin sen ulkopuolella. Kun kupla laajenee sisäisen paineensa ajamana, sen pinta-ala ja tilavuus

kasvavat, jolloin tehdään työtä pintajännitystä ja tilavuudenmuutosta vastaan. Tasapainotilannetta kuvaa Laplacen yhtälö (kaava 11),

$$d = \frac{4\sigma}{\Delta P} \quad (11)$$

jossa d on kuplan halkaisija, σ on veden pintajännitys ja ΔP on kaasukuplan ja nesteen paine-ero. [19, s. 29–31.]

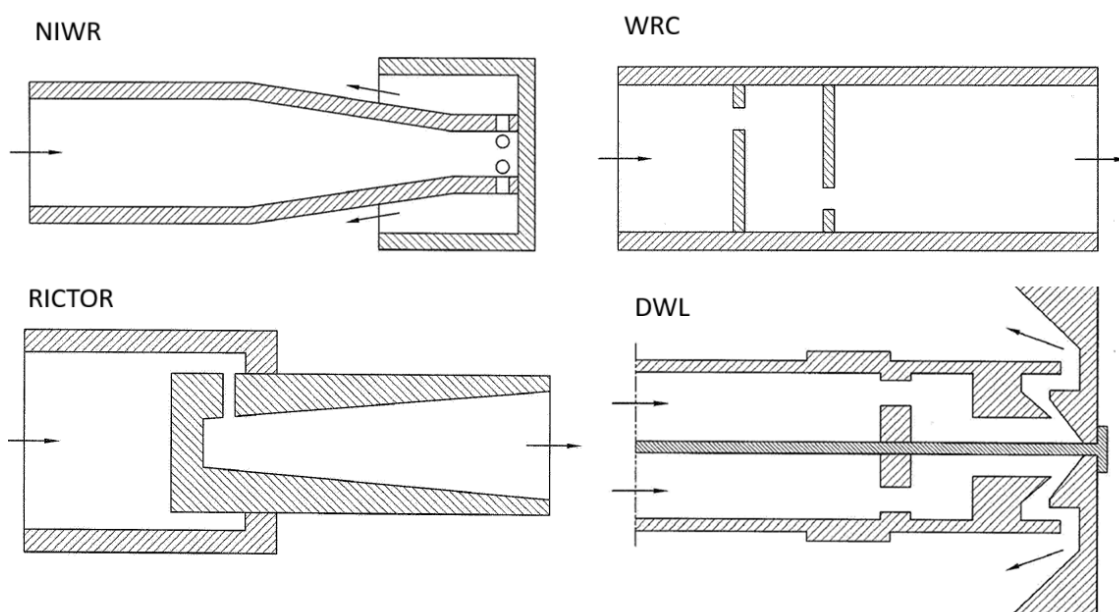
Kuplien syntymekanismissa paineenalennusta seuraa hyvin nopea, alle sekunnissa tapahtuva kuplaytimien kavitoituminen vedestä. Laplacen yhtälöä voidaan käyttää myös kuvaamaan kyllästyspaineen vaikutusta kriittiseen kuplaytimen kokoon. Mitä suurempi paineenalennus dispersioveden syötössä saavutetaan, sitä pienempiä kuplaytimiä voidaan tuottaa. Näin samasta ilmamäärästä syntyy enemmän kuplia. Synnyttyään alle mikrometrin kokoiset ytimet kasvavat lähinnä yhdistyessään, mutta myös nousun aikana pienenevän hydrostaattisen paineen vuoksi tai veteen liunneen ilman siirtyessä niihin. Vaikuttaessaan kuplien ja partikkeleiden törmäämisiin ja kiinnittymisiin sekä nousunopeuteen kuplakoko on oleellinen seikka, ja paineen lisäksi siihen vaikuttaa myös virtausmäärä ja annostelusuuttimen tai venttiilin rakenne. [11, s. 2083.]

Flotaatiossa pienet kuplat ovat osoittautuneet tehokkaimmiksi, sillä suurten kuplien nopea ja turbulenttinen nousu vähentää kuplien ja kiintoaineen kontaktiaikaa [14, s. 50]. Pienemmillä kuplilla on myös parempi pinta-alan ja tilavuuden suhde kuin suuremmilla kuplilla. Esimerkiksi 500 μm :n kuplakoolla tarvittaisiin kymmenkertainen ilmamäärä samaan pinta-alaan kuin 50 μm :n kuplilla. [12, s. 318.]

Laplacen yhtälöstä nähdään myös, että pintajännityksen pienentyessä muodostuu enemmän ja pienempiä kuplia [14, s. 9]. Pinta-aktiivisten aineiden vaikutusta kuplien muodostumiseen on tutkittu ainakin natriumoleaatilla. Testeissä havaittiin, ettei dispersiovedestä vapaudu ilmakuplia alle 3 atm:n kyllästyspaineella ilman pintajännitystä pienentäviä aineita. Natriumoleaattia annostelemalla kuplien muodostumiseen vaadittava energia kuitenkin väheni niin, että maitomainen mikrokuplien pilvi saatiin aikaan jo 2 atm:n paineella. [20.]

Dispersioveden annostelusuuttimet

Dispersiovesi voidaan annostella erikoissuuttimin tai annosteluventtiilein [11, s. 2081]. Käytettävällä suuttimella voidaan vaikuttaa huomattavasti kuplakokoon. Lukuisia malleja on kehitetty, ja niistä neljä esitetään kuvassa 11 [13, s. 100–102].



Kuva 11. NIWR-, WRC-, RICTOR- ja DWL-suuttimet [21, s. 1–4].

WRC-suuttimissa virtaus ohjataan kahden reikälevyn lävitse, jolloin sen suunta saadaan muuttumaan ja paine laskemaan. Suuttimilla on yksinkertainen rakenne, mutta nesteen paine vaikuttaa niiden suorituskykyyn, ja ne toimivat vain suhteellisen suurilla paineilla. [21, liite 1.] WRC-suuttimet tuottavat kokojakaumaltaan pääsääntöisesti 20–50 μm :n kuplia [11, s. 2084].

NIWR-suuttimessa kapenevan virtauskanavan pää on suljettu lieriöllä. Kanavan pinnan lävistävien reikien läpi suurella nopeudella ohjatun virtauksen paine alenee hyvin nopeasti ($<0,01$ s) ja kulkusuunta muuttuu 180° sen törmätessä lieriön laitoihin. NIWR:stä on muunnelmia, joissa useamman pienen suuttimen sijaan voidaan käyttää vain yhtä isoa suutinta. [22, s. 2.28.]

DWL-suuttimen virtauskanavan poikkileikkausalan muutokset saavat paineen putoamaan, ja suutin myös muuttaa virtauksen suuntaa 180°. Suutin on monimutkaisen rakenteensa vuoksi vaikea valmistaa ja huoltaa. [21, liite 1.]

RICTOR-suuttimessa virtauksen suunta käännetään 90° ohjaamalla se yhden aukon kautta levenevään ulostuloputkeen. Yksinkertaisesta rakenteesta huolimatta kyseessä on vaikeavalmisteinen suutinmalli. [21, liite 1.]

3.5 Kuplien nousunopeus

Stokesin lain avulla voidaan laskea pyöreän kappaleen putoamisnopeus tai kuplan nousunopeus nesteessä. Kappale saavuttaa lopullisen nopeutensa, kun painovoima, noste ja viskoosinen vastusvoima ovat tasapainossa. Laki kuvaa laminaarista virtausta, ja se pätee Reynoldsin luvun ollessa alle 1. Lain avulla voidaan arvioida myös kupla–flokki-muodostelmien nousunopeutta flotaatioal-
taassa. [14, s. 54.] Stokesin laki esitetään kaavassa 12,

$$v_t = \frac{gd^2(\rho_w - \rho_b)}{18\mu} \quad (12)$$

jossa v_t on kuplan nousunopeus (m/s), g on gravitaatiokiihtyvyys (9,8 m/s²), d on kuplan halkaisija (m), ρ_w on veden tiheys (kg/m³), ρ_b on kuplan tiheys (kg/m³) ja μ on veden dynaaminen viskositeetti (Pa·s) [14, s. 3–4, 70]. Yhtälöstä nähdään nousunopeuden olevan verrannollinen kuplan halkaisijan toiseen potenssiin, joten halkaisijan kaksinkertaistuessa nousunopeus nelinkertaistuu.

Pienet, halkaisijaltaan joitakin satoja mikrometrejä olevat kuplat nousevat pallomaisina, IAF:lle tyypilliset 1–10 mm:n kokoiset puolestaan ellipsin muotoisina, ja suuremmat saavat noustessaan pallokalotin muodon [11, s. 2083]. Suurimmat laminaarisesti nousevat kuplat ovat halkaisijaltaan 130 µm, ja 150 µm:n ylittävät kuplat nousevat nopeammin kuin Stokesin laki ennustaa, sillä myös sen kokoisten kuplien on havaittu saavan ellipsin muodon. DAF-flotaattoreilla kuplat noudattavat tyypillisen kokojakaumansa ansiosta pääsääntöisesti Stokesin lakia. [14, s. 9–13.]

Veden lämpötila ja kuplan koko määrittävät kuplan nousunopeuden. Veden viskositeetti pienenee lämpötilan noustessa, jolloin kuplien nousunopeus kasvaa. Kontaktialueella kuplien halkaisija on keskimäärin 60 μm , jolloin niiden nousunopeudet ovat 4,5 m/h ja 7 m/h veden lämpötiloilla 4 °C ja 20 °C. [11, s. 2093.]

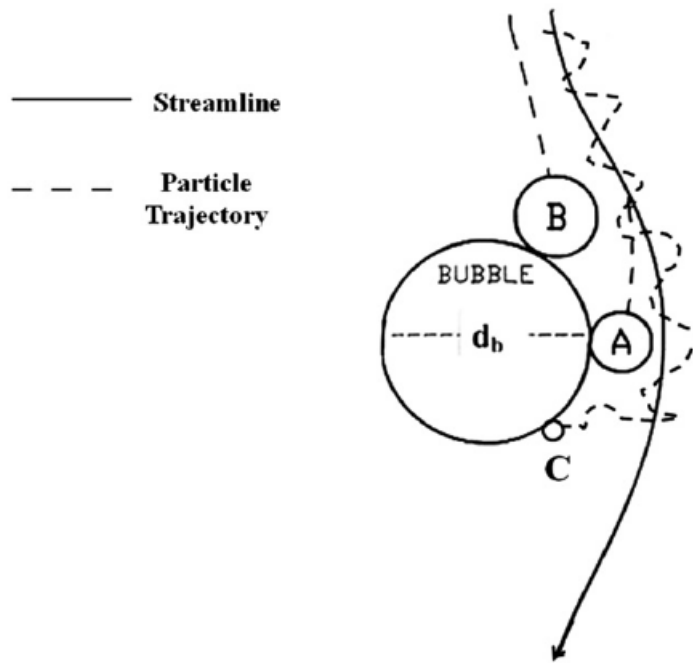
Kun perinteisen DAF-laitoksen erotusvyöhykkeen virtaaman ajatellaan yksinkertaistaen muistuttavan vertikaalista tulppavirtausta, kuplat ja flokit nousevat altaan pinnalle, mikäli niiden nousunopeus ylittää alaspäin suuntautuvan hydraulisen pintakuorman. Kuplien yhdistyminen kasvattaa kuplakokoa siirryttäessä kontaktivyöhykkeeltä erotusvyöhykkeelle, minkä vuoksi kyseisen alueen toimintaa voidaan tarkastella 100 μm :n kokoisilla kuplilla. Veden lämpötilan ollessa 20 °C on kyseisen kokoisten kuplien nousunopeus n. 20 m/h ja ylittää DAF-laitosten tyypillisen pintakuorman 5–15 m/h. [11, s. 2094–2096.]

3.6 Kuplien ja kiintoaineen kontakti

Kuplien käyttäytymistä ja puhdistuskykyä flotaatioprosessissa voidaan hahmottaa yksittäisen kuplan kautta tarkastelemalla, millainen on sen kyky sitoa kiintoainepartikkeleita. DAF-prosesseissa kuplat ja partikkelit voivat osua toisiinsa kolmella tavalla, joita ovat diffuusio, sieppaus (attachment) ja laskeutuminen (sedimentation). [11, s. 2090.] Summaamalla eri osumistavat yhteen selviää niiden yhteisvaikutus [11, s. 2088]. Lisäksi on huomioitava, kuinka suuressa osassa osumista kupla ja partikkeli kiinnittyvät toisiinsa [11, s. 2090].

Pienen kuplan noustessa laminaarisesti sen ympärille muodostuu kuvan 12 mukainen virtauskuvio, ja hydrodynaamiset voimat muuttavat partikkelin kulkurataa. Veden mukana kulkeutuvien partikkeleiden reittiin vaikuttavat lisäksi kuplien ja kiintoaineiden väliset hylkimis- ja vetovoimat. Voimia kuvataan lyhyesti hie-
man jäljempänä.

Jos partikkelin keskipiste ajautuu alle säteen etäisyydelle kuplasta, kappaleet osuvat toisiinsa, ja kupla voi *sieppata* partikkelin kuvan 12 tapaus A:n mukaisesti. [11, s. 2089–2091.]



Kuva 12. Partikkelit voivat liittyä kuplaan sieppauksella, laskeutumalla tai diffuusion vaikutuksesta [9, s. 2091].

Suuret partikkelit voivat myös *laskeutua* suoraan nousevan kuplan päälle tapaus B:n mukaisesti. Suuren partikkelin inertiaasta aiheutuva kulkuradalta poikkeaminen ei kuitenkaan selitä kontakteja DAF-prosesseissa. [11, s. 2091.]

Brownin diffuusio kuvaa partikkeleiden sattumanvaraista ja poukkoilevaa liikettä, ja sen vaikutuksesta pienimmät partikkelit voivat osua myös kuplan alapinnalle kuten tapauksessa C. [11, s. 2088–2091; 23, s. 66.]

Jotta kuplat selkeyttäisivät veden kiintoaineesta, kuplan tulee myös kiinnittyä partikkeliin siihen osuttuaan. Näin yksittäisen kuplan vedenpuhdistuskyvyn ratkaisee se, kuinka suotuisat olosuhteet onnistutaan luomaan sekä kohtaamisille että kiinnittymiselle kuplien ja partikkeleiden välillä.

Kuplien ja kiintoaineiden välillä vallitsee useita voimia, kuten hydrodynaaminen vuorovaikutus, sähköstaattinen varaus, van der Waalsin voima ja hydrofobiset voimat. Osa voimista edistää liittymistä, ja osa puolestaan estää kontaktin muodostumista. Oikealla kemikaalinannostelulla voidaan edesauttaa

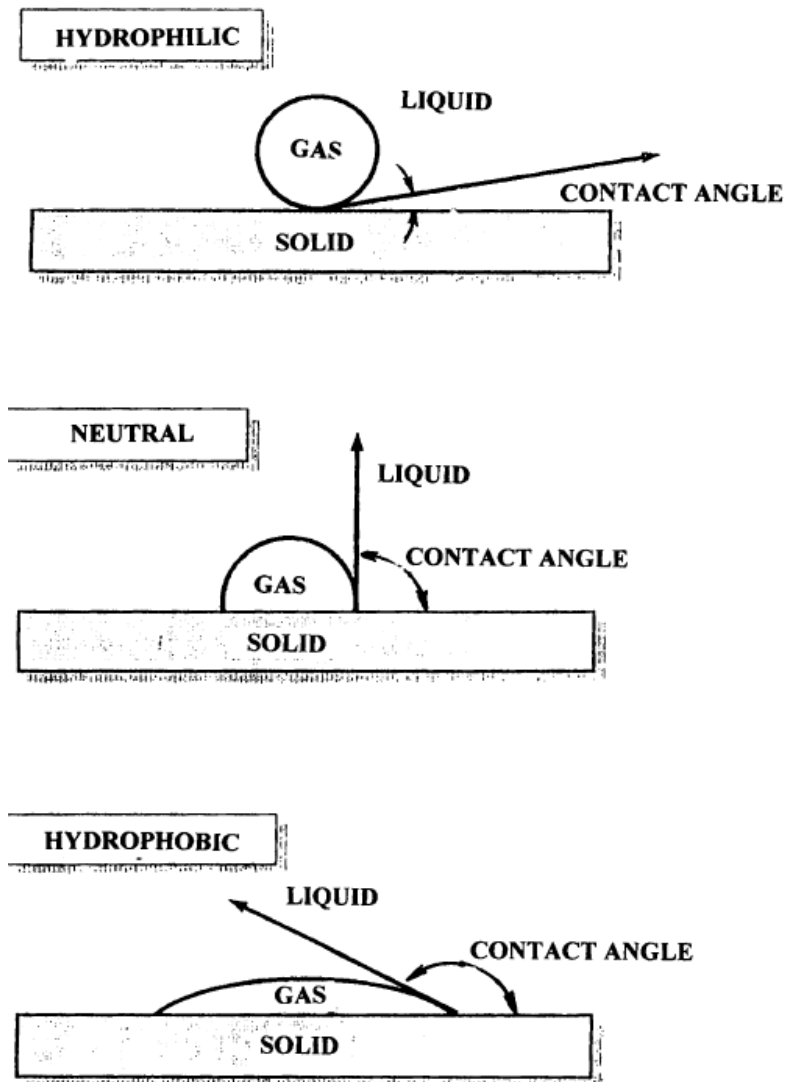
puhdistustulosta vaikuttamalla partikkeleiden ja kuplien välillä vallitseviin voimiin siten, että ne yhdistyisivät mahdollisimman tehokkaasti. [11, s. 2084–2092.]

Hydrodynaamista hylkimisvoimaa esiintyy, kun kuplan ja partikkelin väliin jäävä vesi estää kontaktin partikkelin liikkeessa nousevan kuplan vieressä ja ympärillä [11, s. 2084, 2091].

Samanmerkkisesti varautuneiden kappaleiden välillä vaikuttaa *sähköstaattinen hylkimisvoima*. Sekä kiintoainepartikkelit että kuplat ovat negatiivisesti varautuneita ilman oikeaa koagulantin annostelua [11, s. 2091]. Kuplien negatiivinen varaus johtuu veden ja kuplien rajapintaan kertyneistä pinta-aktiivisista tai humusaineista [11, s. 2084]. Oikealla koagulantin annostelulla tuotetaan neutraaleita tai vain lievästi negatiivisen varauksen omaavia flokkeja. Neutraloinnin jälkeen sähköstaattiset hylkimisvoimat eivät enää estä kuplan ja partikkelin yhdistymistä, jolloin heikommat van der Waalsin voimat ja hydrofobiset voimat ovat ratkaisevia. [11, s. 2092.]

Van der Waalsin voimat voivat olla pysyvien dipolien välisiä, dipolien ympäristöönä indusoimia tai hetkellisistä elektronitiheyden vaihteluista syntyneitä [11, s. 2084]. Van der Waalsin voimat ovat usein partikkeleiden välisten liitosten taustalla, mutta kuplien ja partikkeleiden välillä ne voivat aiheuttaa myös hylkimisvoimia [11, s. 2089].

Kiintoaineet ovat usein luonnostaan hydrofiilisiä, mutta koagulantin vaikutuksesta ne saavat *hydrofobisia* ominaisuuksia. Näin tehostetaan kuplien kiinnittymistä kiintoaineflokkeihin, sillä kuplat kiinnittyvät mieluummin kiintoaineen hydrofobisiin pintoihin kuin ovat vedessä irrallaan. Ilmiö selittää valtaosan hydrofobisten partikkeleiden ja kuplien liitoksista. [11, s. 2092.] Kuplan ja partikkelin kontaktikulma kuvaa hydrofobisuuden ja kiinnittymisen astetta etenkin tarkasteltaessa suurempia partikkeleita ja kuplia esim. IAF-prosesseissa [11, s. 2086]. Kontaktikulma on suuri syvälle hydrofobisiin partikkeleihin kiinnittyneillä kuplilla (kuva 13).



Kuva 13. Kuplat suosivat partikkeleiden hydrofobisia pintoja [14, s. 69].

Oikea koagulaatiokemikaalin annostelu ja pH ovat ensiarvoisen tärkeitä flotatioprosessin suorituskyvyn kannalta, sillä niiden myötä voidaan tuottaa lähes varauksettomia ja suhteellisen hydrofobisia kiintoaineflokkeja. Näin saavutetaan olosuhteet, joissa kuplat kiinnittyvät tehokkaasti kiintoaineeseen. [11, s. 2092.]

4 Vedenlaatu

Orgaaninen aines

Kemiallinen hapenkulutus (COD) kuvaa purkuvesistöjen ja puhtaiden vesien orgaanisen aineksen pitoisuutta, kun analyysissä käytetään hapettimena kaliumpermanganaattia (KMnO_4). Näytteessä olevan liunneen ja suspendoituneen orgaanisen aineksen hapettuessa kuluvan kaliumpermanganaatin määrä ilmaistaan permanganaattilukuna (KMnO_4 -luku), ja COD_{Mn} -arvo on sitä vastaava määrä happea. COD_{Mn} ilmaistaan hapenkulutuksena vesilitraa kohden ($\text{mg O}_2/\text{l}$), ja se saadaan jakamalla permanganaattiluku 3,95:llä. [24, s. 1–5.] Humusaineet hapettuvat analyysissä osittain, joten analyysitulokset kuvaavat niidenkin määriä [25, s. 15–16]. Toinen keino arvioida orgaanisten epäpuhtauksien määrää on analysoida TOC eli orgaanisen hiilen kokonaismäärä (*Total Organic Carbon*). Luonnonvesien TOC:sta valtaosa on liuennutta hiiltä DOC (*Dissolved Organic Carbon*), joka voidaan määrittää suodatetusta vesinäytteestä käyttämällä huokoskooltaan $0,45 \mu\text{m}$ olevaa suodatinta. [1, s. 18.]

Vesiekosysteemeiden orgaanisesta aineksesta 40–85 % on humusainesta, jota muodostuu kasvien, mikrobien ja eläinten jäännösten hajotessa. Muita orgaanisen hiilen lähteitä ovat proteiinit, hiilihydraatit ja pienen moolimassan omaavat hapot. Humusaineista humushapot ovat liukenemattomia pH:n ollessa alle 2, mutta suuremmilla pH-arvoilla ne ovat liukoisia. Fulvohapot ovat liukoisia kaikilla pH-arvoilla, ja humiinit ovat liukenemattomia. Pintavesien humusaineista valtaosa on fulvohappoja, ja humushappoja on vain noin 10 %. [1, s. 17; 26, s. 2; 27, s. 275.] Humusaineet absorboivat UV-valoa, ja veden orgaanisen aineen määrää voidaan analysoida jatkuvatoimisella UVAS-mittauksella, jossa aallonpituus on 254 nm [28, 1, s. 17].

Rauta

Raudan hapetusmuodoista ferrorauta (Fe^{2+}) liukenee hyvin, mutta hapettuminen ferriraudaksi (Fe^{3+}) tekee siitä heikosti liukenevan. Rauta esiintyy usein humukseen sitoutuneena, ja DOC:n määrän on todettu kasvavan rautapitoisuuden noustessa. Orgaaninen aines voi heikentää ferroraudan hapettumista tai saada ferriraudan pelkistymään takaisin liukoiseen muotoon. [29, s. 8–9.]

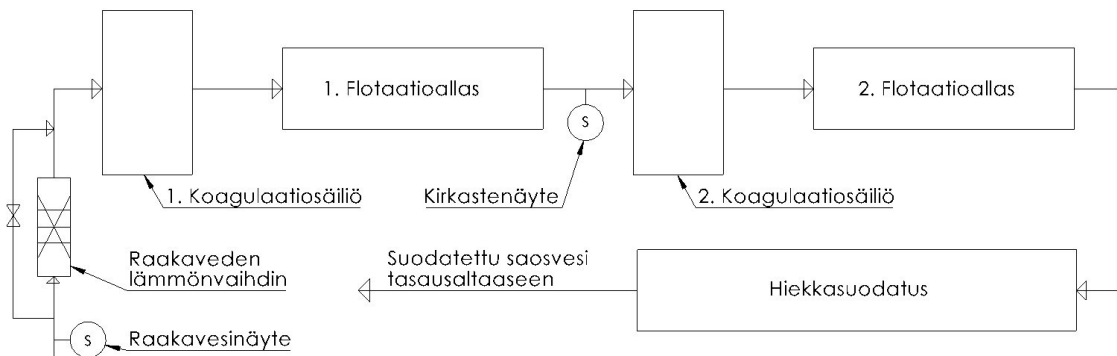
Sameus

Silmä ei voi erottaa veteen suspendoituneita alle $40\ \mu\text{m}$:n kokoisia partikkeleita, vaan ne havaitaan sameutena. [1, s. 172.] Savi ja hiekka aiheuttavat mineraalista sameutta, ja orgaanisen aineksen, kuten levän, samentaman veden tapauksessa puhutaan ei-mineraalisesta sameudesta [11, s. 2097]. Sameus voidaan ilmaista esimerkiksi yksiköillä FTU (*Formazine Turbidity Unit*) ja NTU (*Nephelometric Turbidity Unit*), joiden asteikot vastaavat toisiaan [1, s. 17].

Tutkimusten perusteella raakaveden mineraalisen sameuden olisi hyvä olla DAF-prosessissa alle 10 NTU, joka on jokivesille tyypillinen arvo. DAF ole enää suositeltava puhdistusmenetelmä, jos mineraalinen sameus ylittää 50 NTU. Ei-mineraalisen sameuden vastaavat arvot ovat 100 NTU ja 200 NTU. [11, s. 2098.]

5 Vesilaitos 3

Vesilaitos 3 on DAF-laitos, jonka puhdistamaa vettä hyödynnetään ja jatkokäsittellään öljynjalostamolla. VL3:lla on kaksi rinnakkaista puhdistuslinjaa, ja yksittäisen linjan enimmäiskapasiteetti on 700 m³/h. Linjakohtainen raakaveden syöttövirtaama vaihtelee tyypillisesti 300–450 m³/h. Laitoksen toiminta perustuu koagulointiin ja flotaatioon sekä hiekkasuodatuksen (kuva 14). Suodatettua vettä kutsutaan jalostamolla saosvedeksi. Talvella raakavettä lämmitetään levylämmönvaihtimen kuumavesikierrolla, jotta puhdistuskemikaalien reaktiot tehostuvat, ja prosessivaiheiden viipymäajat riittävät ylläpitämään hyvää suorituskykyä. Lämpimän veden aikaan lämmönvaihdin on ohitettuna. [30.]



Kuva 14. Vesilaitos 3:n prosessivuo.

Koagulointikemikaalina käytetään Kemiran ferrisulfaattia (PIX-322), jota annostellaan ensimmäisen koagulaatiosäiliön syöttölinjaan. Ferrisulfaatti annostellaan laboratorioanalyysistä saatavan KMnO₄-indeksin perusteella, joka vastaa suuruudeltaan COD_{Mn}-arvoa. pH säädetään lipeällä asetusarvoonsa, joka on ensimmäisessä vaiheessa yleensä n. 4,5–4,9. Tarvittaessa pH voidaan säätää korkeammalle tai matalammalle. [30.] Koagulaatiosäiliön ensimmäisen osan (10 m³) pikasekoittimella luodaan suotuisat olosuhteet saostuskemikaalin ja raakaveden tehokkaalle ja nopealle sekoittumiselle. Jälkimmäisen osan (240 m³) riittävällä viipymäajalla ja kahdella hämmentimillä tehostetaan flokin muodostumista. [2, s. 4–5.] Sekoittimen ja hämmentimien nopeudet ovat säädettävissä taajuusmuuttajalla [31, s. 6].

Koagulaatiosäiliöstä vesi flokkeineen ohjataan ensimmäiseen flotaatioaltaaseen, jonka tehollinen pinta-ala on 104 m², vedensyvyys 1,1 m ja tilavuus 114 m³ [31, s. 8]. Maksimikapasiteetilla 700 m³/h hydraulinen pintakuorma on 6,7 m/h. Pintaliete kuoritaan flotaatioaltaan loppupäässä lieterullalla poistokaukaloon, josta se ohjataan rejektivesialtaaseen. Lietepatjan tulee olla alle 30 mm paksu, ettei se kerry flotaatioaltaaseen ja karkaa kirkasteen mukana. Patjan muodostumista voidaan ohjata altaan pinnankorkeutta tai lieterullien pyörimisnopeutta säätämällä. [32, s. 18, 26.] Ensimmäisen vaiheen kirkasteen laatua seurataan jatkuvatoimisella UVAS-mittauksella, joka on upotettu flotaatioaltaan loppupään kirkastekaukaloon.

Puhdistusta tehostetaan ohjaamalla ensimmäisen vaiheen kirkaste toiseen vaiheeseen, joka on mitoiltaan identtinen ensimmäisen vaiheen kanssa. Myös toisen vaiheen koagulaatiosäiliön syöttölinjaan annostellaan ferrisulfaattia ja lipeää. pH:n asetusarvo on ensimmäistä vaihetta suurempi, tyypillisesti n. 5,5–6 tai tarvittaessa enemmän tai vähemmän [30]. Toisen vaiheen flotaation kirkasteen laatua valvotaan jatkuvatoimisella sameusmittarilla. Kirkaste ohjataan toisesta vaiheesta hiekkasuodatukseen ja suodatettu vesi saosveden tasausaltaaseen.

Viipymäajat koaguloinnin tehosekoitus- ja hämmennysvaiheissa sekä flotaatioaltaassa vaihtelevat huomattavasti, kun raakaveden syöttövirtaamaa muutetaan. Nostettaessa raakaveden syöttövirtaama 350–650 m³:iin/h kaikkien vaiheiden viipymäajat puolittuvat (taulukko 4). Viipymäajat on laskettu yksinkertaisen altaan tai säiliön tilavuuden ja tilavuusvirran suhteena.

Taulukko 4. Prosessivaiheiden viipymäajat minuutteina.

Syöttövirtaama (m³/h)	350	400	450	500	550	600	650
Tehosekoitus	2	2	1	1	1	1	1
Hämmennin	41	36	32	29	26	24	22
Flotaatio	20	17	15	14	12	11	11

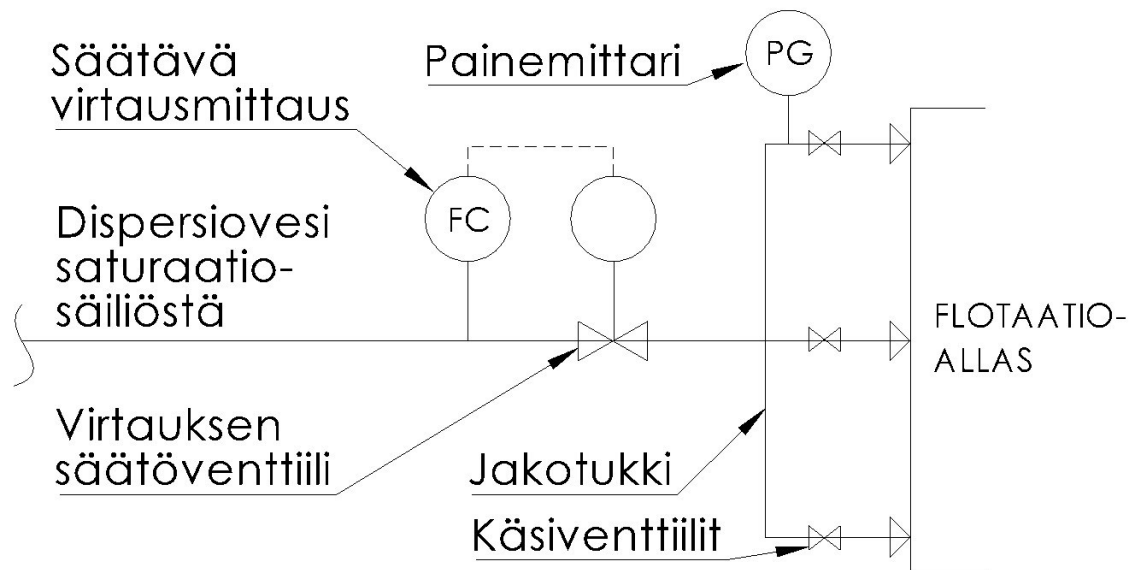
Osa toisen vaiheen flotaatioaltaan kirkasteesta pumpataan keskipakopumpulla saturaatiosäiliöön, jossa annostelusuuttimet hajottavat veden pieniksi pisaroiksi. Näin veden ja ilman välinen kontaktipinta-ala kasvaa, mikä parantaa kaasun liukenemistä. Ilmalle annetaan aikaa liueta veteen pitämällä säiliön pinta 40–50 %:ssa. [32, s. 18.] Säiliöpaineen ohjearvo on 3–5 bar, ja varoventtiili aukeaa mittaripaineessa 6 bar(g) [32, s. 18, 29]. Normaalisti paine pidetään 5 baarissa [30]. Taulukossa 5 esitetään dispersiovedestä vapautuvan ilman määrä eri lämpötiloissa, kun ilmaa arvioidaan liukenevan puolet Henryn lain mukaisesta teoreettisesta enimmäismäärästä. Kylmässä vedessä lämpötilan muutos vaikuttaa vapautuvan ilman määrään enemmän kuin lämpimässä vedessä.

Taulukko 5. Arvio disperiovedestä vapautuvan ilman määrästä 5 atm:n kyllästyspaineella.

Lämpötila (°C)	Vapautuvan ilman määrä (l/m ³)
0	43
10	35
20	30
30	27
40	25

Saturaatiosäiliöstä dispersiovesi ohjataan molempien flotaatioaltaiden alkuosaan jakotukista haarautuvien syöttöputkien kautta (kuva 15). Toisen vaiheen kirkasteen käyttäminen molempien vaiheiden dispersiovetenä nostaa hieman ensimmäisen vaiheen flotaatioaltaan pH:ta etenkin suuremmilla syöttösuhteilla. Dispersioveden syöttöputket (18 kpl) on sijoitettu jakotukkiin tasaisesti koko altaan leveydelle, jotta dispersiovesi sekoittuisi raakaveteen mahdollisimman hyvin. [32, s. 17.] Dispersiovesi tasataan syöttöputkien kesken putkissa olevin käsisventtiilein, joilla myös säädetään jakotukin paine. Ohjearvo jakotukin paineelle on 2–4 bar, ja se pidetään yleensä 4 baarissa, jossa prosessin on havaittu toimivan parhaiten [30; 32, s. 29]. Dispersioveden virtaamaa säädetään syöttämällä haluttu asetusarvo prosessinohjausjärjestelmään, jolloin automaatio alkaa

ohjata säätöventtiiliä virtausmittauksen perusteella auki tai kiinni riippuen siitä, nostetaanko vai lasketaanko virtaamaa.



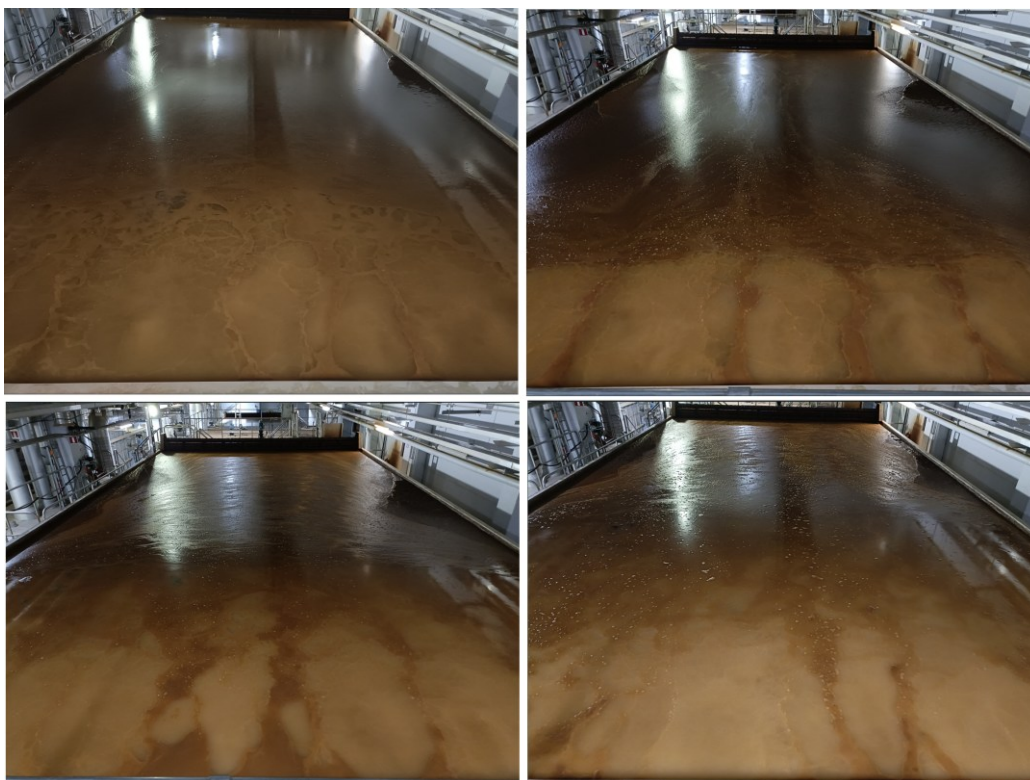
Kuva 15. Dispersioveden virtauksensäätöventtiili ja jakotukki käsiventtiileineen.

Dispersioveettä annostellaan DAF-laitoksille tyypillisesti 5–10 % raakaveden syöttömäärästä, ja mitoitettu enimmäisarvo on 20 % [32, s. 18–19]. Liiallinen käsiventtiileiden kuristaminen, niiden likaantumisenesta johtuva tukkeutuminen tai dispersioveden suuri virtaama voivat aiheuttaa heilahteluita saturaatiosäiliön pinnassa [32, s. 29].

6 Testiajot

6.1 Koeajosuunnitelma ja aikataulu

Koeajoissa tutkittiin, miten muutokset dispersioveden syöttösuhteessa vaikuttavat puhdistustulokseen. Testit rajattiin 1-linjan 1. vaiheen flotaatioaltaaseen. Tavoitteena oli pitää raakaveden syöttövirtaama vakiona jokaisen koeajopäivän ajan ja säätää syöttösuhde porrastetusti arvoihin 5 %, 10 %, 15 % ja 20 % (kuva 16). Prosessinohjausjärjestelmässä dispersioveden vähimmäisvirtaama on asetettu 30 t/h, minkä vuoksi pienimpiä syöttösuhteita ei saatu säädettyä 5 %:iin.



Kuva 16. Maitomainen mikrokupliin pilvi voimistuu lisäämällä dispersioveden syöttöä. Syöttösuhteet 7 % (ylhällä vasemmalla), 10 % (ylhällä oikealla), 15 % (alhaalla vasemmalla) ja 20 % (alhaalla oikealla) raakaveden virtaaman ollessa 450 t/h.

Ferrisulfaatin annostelumäärä ei ollut tarkasti määriteltävissä puuttuvan virtausmittarin vuoksi, mutta vesilaitoksen henkilöstö tarkisti kemikaalinannostelun

asetusarvot normaalisti raakaveden ja kirkasteen analyysitulosten perusteella myös koeajopäivien välillä. Kemikalointia ei muutettu testiajon aikana.

Ensimmäisenä koeajopäivänä raakavesivirtaamaksi asetettiin 350 t/h, ja sitä nostettiin kahdelle seuraavalle koeajopäivälle (taulukko 6). Näin pyrittiin selvittämään, muuttuuko dispersioveden optimaalinen syöttösuhde raakavesivirtaaman mukana. Raakavesivirtaamat (350–450 t/h) valittiin tyypilliseltä tuotannon aikaiselta vaihteluväliltä. Kolmen ensimmäisen testipäivän ajan n. 1 °C:n lämpöinen raakavesi lämmitettiin lämmönvaihtimella 13 °C:seen. Lämpötilaeroksi koagulaatiota ennen ja 1. flotaatiovaiheen jälkeen mitattiin enimmillään 0,1 °C. Viimeisenä koeajopäivänä raakaveden lämmittimen asetusrvo nostettiin 15 °C:seen, ja raakaveden syöttövirtaamaksi asetettiin taas 400 t/h. Näin tutkittiin, miten viileän veden kohtalainen lisälämmitys vaikuttaa puhdistustulokseen.

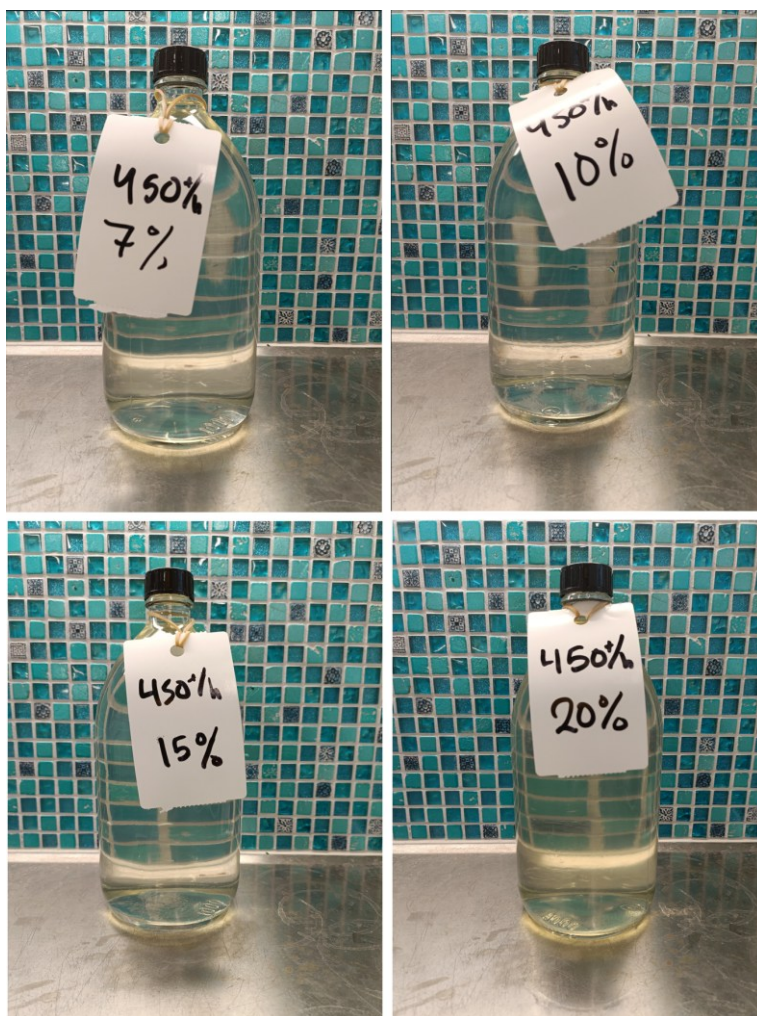
Taulukko 6. Koeajopäivien raakaveden syöttövirtaamat ja lämpötilat.

Pvm.	Raakaveden syöttövirtaama (t/h)	Raakaveden lämmittimen asetusrvo (°C)
20.1.2026	350	13
21.1.2026	400	13
28.1.2026	450	13
12.2.2026	400	15

Puhdistustuloksen analysointia varten kirkasteen laatua seurattiin jatkuvatoimisella UVAS-mittauksella. Jalostamon keskuslaboratorion henkilöstön tekemistä analyyseistä tässä raportissa käsitellään vain KMnO₄-määritystä. Vesilaitos 3:n kenttälaboratoriossa itse tehdyistä analyyseistä raporttiin rajattiin sameuden, pH:n ja johtokyvyn määritykset. Käytetty laitteisto ja analyysimenetelmät kuvataan liitteessä 3.

6.2 Koeajopäivien kulku ja näytteenotto

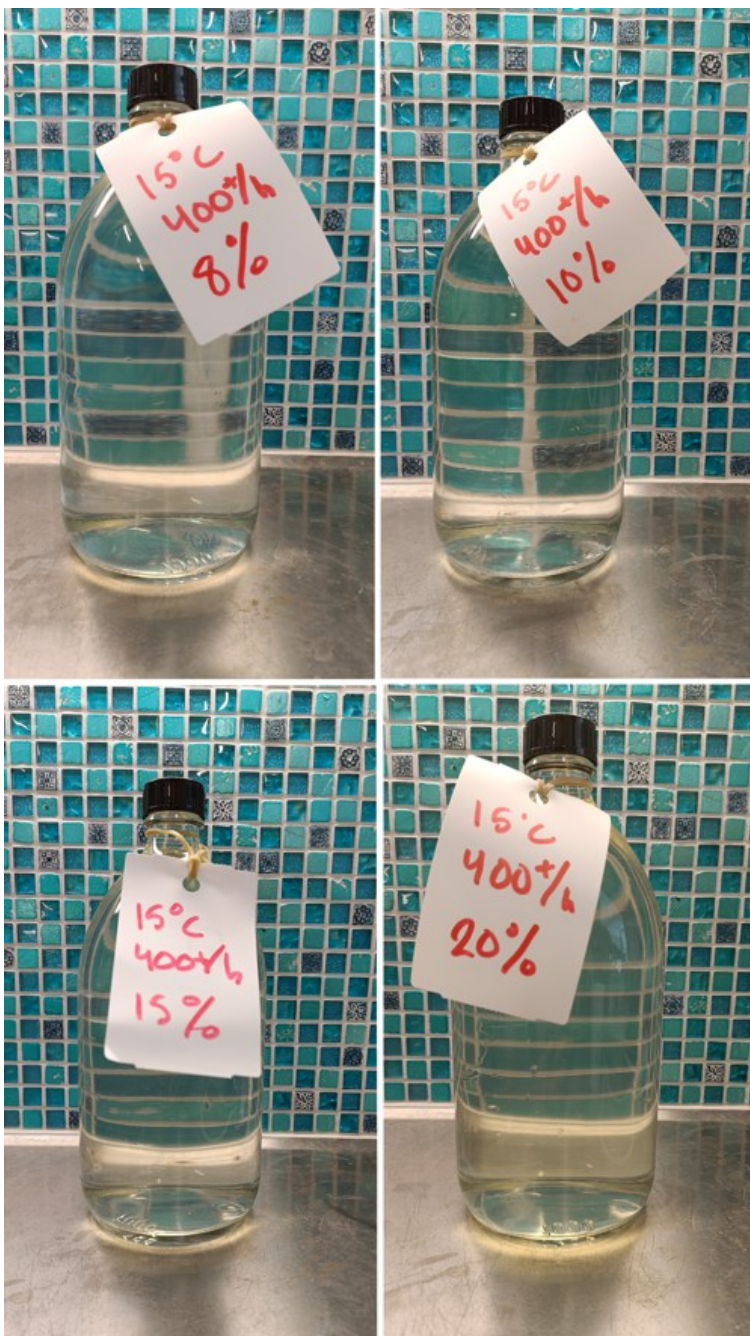
Koeajopäivän aluksi raakaveden virtaama ja dispersioveden syöttösuhde säädettiin haluttuihin asetusarvoihin. Paine jakotukissa pidettiin 4 baarissa säätämällä erikseen jokaisen syöttösuuttimen käsiventtiiliä aina syöttösuhdetta muuttaessa. Saturaatiosäiliön paine oli n. 5 bar(g), eikä sitä säädetty koeajojen aikana. Paineen havaittiin pienenevän hieman syöttösuhdetta nostettaessa, mutta lasku oli enimmillään n. 0,2 bar. Painearvot ja mittaustulokset on taulukoitu liitteessä 4. Näytteet otettiin täyttämällä 1 l:n käyttämätön ja puhdas lasipullo kokonaan (kuva 17).



Kuva 17. Kirkastenäytteitä 1 l:n lasipulloissa. Sameudet ovat 4,8 FNU (7 %), 5,0 FNU (10 %), 5,6 FNU (15 %) ja 8,9 FNU (20 %).

Kun dispersioveden virtaama ja jakotukin paine olivat halutulla tasolla, odotettiin vähintään tunti ennen näytteenottoa, sillä vaikka virtaamalla 300–450 t/h veden voidaan ajatella vaihtuvan tilavuudeltaan 114 m³ olevassa altaassa n. 23–16 minuutissa, teollisuuslaitoksen mittakaavassa säätöjen vaikutus puhdistustulokseen ilmenee vasta riittävän asettumisajan kuluttua. Tämän jälkeen haettiin kaksi kirkastenäytettä. Raakavesinäytteitä otettiin vain yksi jokaista testipäivää kohden, sillä raakaveden laadun oletettiin pysyvän riittävän tasalaatuisena koko testipäivän ajan.

Näytteiden edustavuudesta huolehdittiin käyttämällä samoja näytteenottopisteitä (kuva 14). Raakaveden näytteenottopiste sijaitsee raakavesilinjassa ennen lämmönvaihainta, ja kirkasteen näytteenottopiste on 2. vaiheen koagulaatiosäiliöön johtavassa kirkastelinjassa. Näyteyhdetä huuhdeltiin avaamalla sulkuventtiili ensin täysin auki, ja valuttamalla runsaasti vettä pienemmällä venttiilin avauksella. Edustavan näytteen saaminen usean metrin pituisesta kirkasteen näytteenottolinjasta edellytti tavallista pidempää, n. 5 min:n valutusta. Raakaveden lyhyestä näyteyhteestä vettä juoksutettiin minuutin ajan ennen näytteenottoa. Kolmen ensimmäisen testipäivän kirkastenäytteissä ei näkynyt partikkeleita, vaikka kirkastekaukalossa flokkien heijailu oli melko runsasta. Viimeisen testipäivän kirkastenäytteissä oli havaittavissa hieman pieniä ruosteenvärisiä partikkeleita, jotka eivät pienen kokonsa ja vähäisen määränsä vuoksi kuitenkaan erotu valokuvassa (kuva 18).

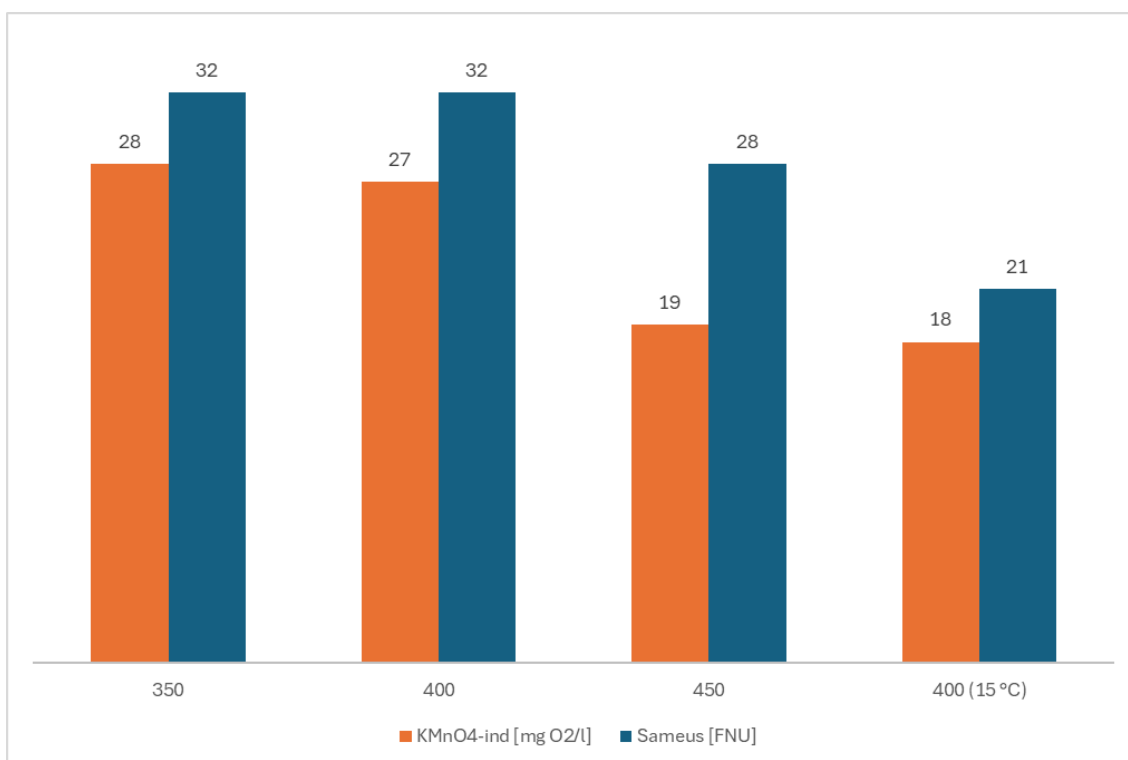


Kuva 18. Kirkastenäytteet raakaveden virtaamalla 400 t/h ja lämpötilalla 15 °C ja. Sameudet ovat 3,7 FNU (8 %), 3,2 FNU (10 %), 4,1 FNU (15 %) ja 5,7 FNU (20 %).

Yksi näytepullo toimitettiin keskuslaboratorioon puolen tunnin kuluessa näytteenotosta, kun uusi syöttösuhde oli ensin saatu asetettua ja jakotukin käsiventtiilit säädettyä. Toisesta näytteestä analysoitiin kenttälaboratoriossa pH, johtokyky ja sameus noin tunnin kuluessa näytteenotosta.

7 Tulosten tulkinta ja johtopäätökset

Raakaveden laatu ei odotetusti pysynyt samana kaikkina koeajopäivinä. Kahdena ensimmäisenä koeajopäivänä raakaveden KMnO_4 -indeksi oli noin 30 $\text{mg O}_2/\text{l}$ ja lopuissa noin 20 $\text{mg O}_2/\text{l}$ (kuva 19). Sameus pysyi kolmen ensimmäisen testipäivän aikana noin 30 FNU:ssa ja laski viimeiseen koeajoon noin 10 yksikköä. Viimeisenä testipäivänä raakavesi myös lämmitettiin 15 °C:seen, kun muina päivinä se pidettiin 13 °C:ssa.

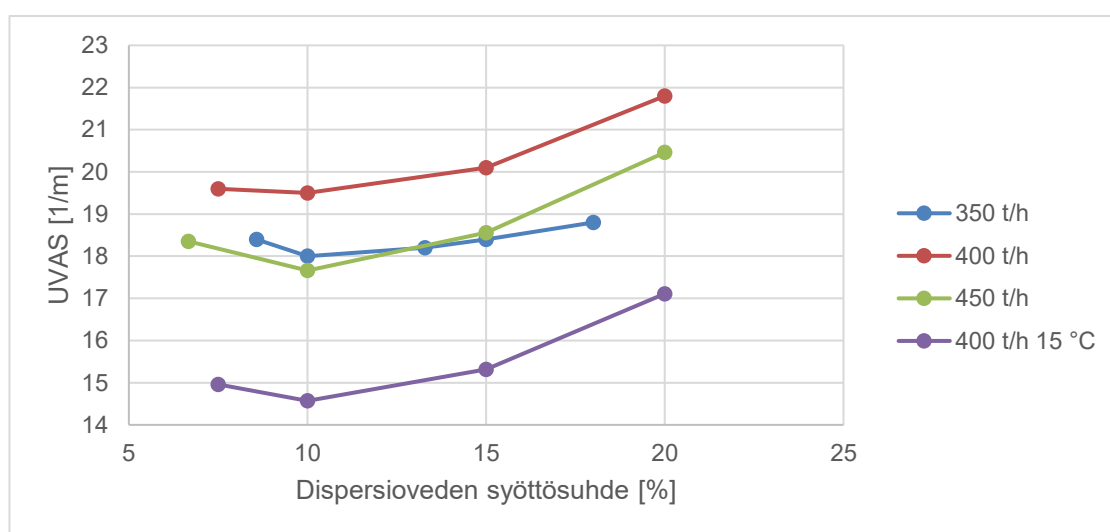


Kuva 19. Koeajopäivien raakaveden KMnO_4 -indeksit ja sameusarvot.

Raakaveden laatu vaihteluiden vuoksi testipäivien analyysitulokset eivät ole vertailukelpoisia keskenään. Kuvaajista 20, 21 ja 22 kuitenkin nähdään syöttösuhteen muutoksen vaikuttavan puhdistustulokseen pääpiirteittäin samalla tavalla yksittäisiä poikkeuksia lukuun ottamatta. Vaikka erot ovat pieniä, ja osittain jopa mittausepävarmuuden sisällä, kaikki kolme vastemuuttujaa noudattivat samankaltaista trendiä syöttösuhdetta kasvatettaessa. Mittaustulosten perusteella parhaaseen puhdistustulokseen viileillä vesillä päästään 10 %:n syöttösuhteella

kaikilla raakavesivirtaamilla. Pienin ja 15 %:n syöttösuhde tuottavat likimain toisiaan vastaavat puhdistustulokset. Syöttösuhteen kasvattaminen edelleen 20 %:iin ei näytä parantavan kirkasteen laatua, sillä niin sameus, UVAS kuin COD:kin olivat heikoimmillaan suurimmilla syöttösuhteilla. Erittäin heikkolaatuisella raakaveden laadulla tai korkeammalla lämpötilalla optimaalinen syöttösuhde voi poiketa koeajojen tilanteesta.

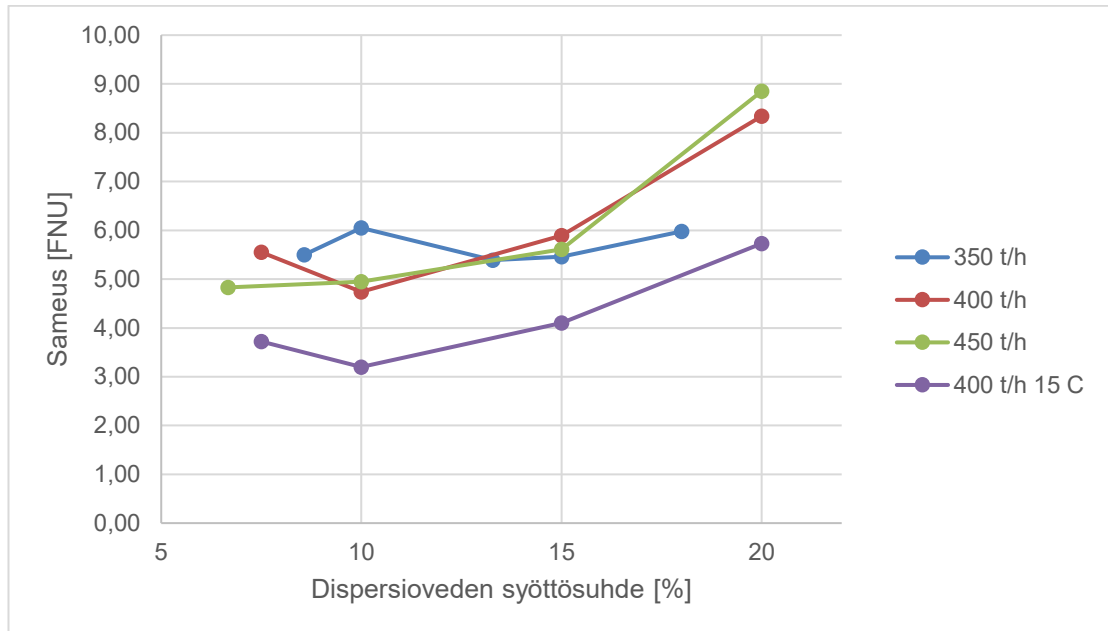
Kirkastekaukalon *UVAS-mittauksia* kannattaa tarkastella testipäiväkohtaisesti, sillä vaikka mittarissa on pyyhkijä, ja se myös puhdistettiin ennen jokaista koeajoa, anturiin kertyneet epäpuhtaudet saattavat vaikuttaa mittaustulokseen. Kuvaajista on kuitenkin havaittavissa säännönmukainen syöttösuhteesta riippuva trendi, joka tukee muiden vastemuuttujien tulkintaa (kuva 20). Kuvaajan y-akselin skaalaus on muutettu alkavaksi arvosta 14 mittaustulosten pienen vaihtelun vuoksi.



Kuva 20. Kirkasteen UVAS eri dispersioveden syöttösuhteilla.

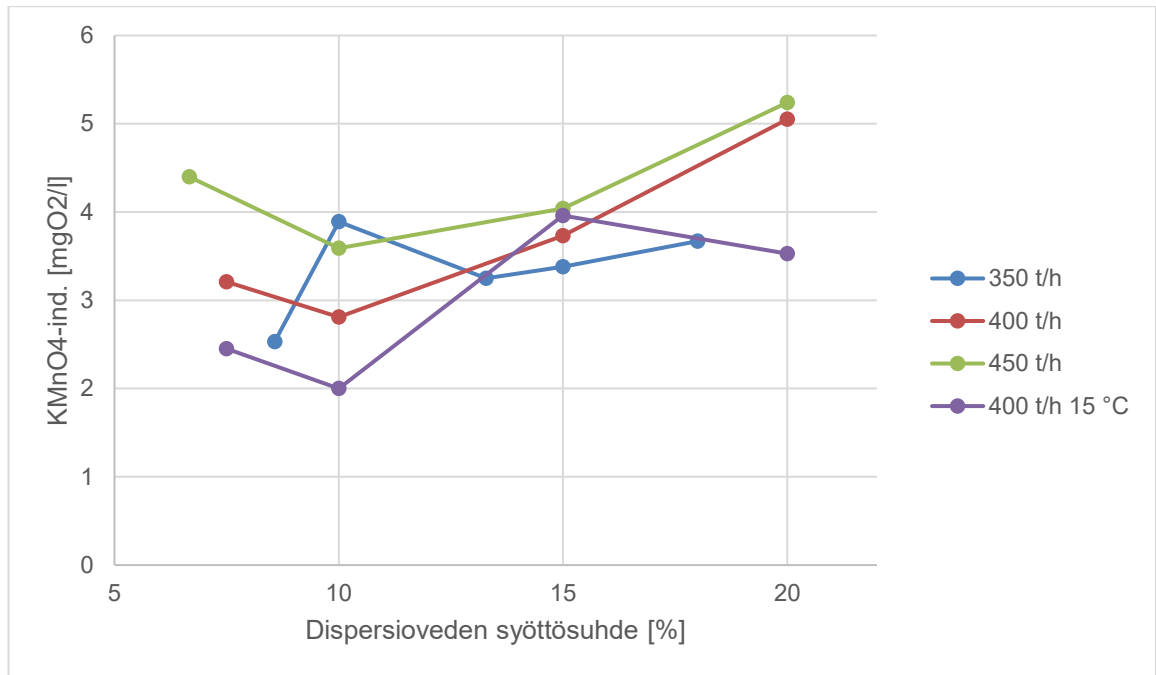
Raakaveden *sameus* oli n. 30 FNU kolmena ensimmäisenä koeajopäivänä. Kuvaajista nähdään, että tällöin kirkasteen laatu vaihteli 5–9 FNU ja näytti olevan riippuvaisempi enemmän dispersioveden syöttösuhteesta kuin raakaveden syöttövirtaamasta (kuva 21). Neljantenä koeajopäivänä (400 t/h ja 15 °C)

kirkasteen sameus oli noin 2 FNU:ta matalampi kaikilla syöttösuhteilla, mutta tällöin myös raakavesi oli jo valmiiksi n. 10 FNU:ta aiempia koeajopäiviä kirkkaampaa.



Kuva 21. Koeajopäivien kirkasteen sameusarvot syöttösuhteen funktiona.

Kirkasteen *KMnO₄-indeksin* kuvaajien perusteella raakaveden syöttövirtaaman lisääminen ja viipymäaikojen lyheneminen tekevät orgaanisen aineksen poistosta haastavampaa (kuva 22). Heikoimmat puhdistustulokset saatiin suurimmilla raakaveden syöttövirtaamilla, ja ero on havaittavissa etenkin pienemmillä dispersioveden syöttösuhteilla. Kirkasteen *KMnO₄-indeksi* oli matalin neljäntenä koeajopäivänä, jos selkeä nousu 15 %:n syöttösuhteen kohdalla oletetaan yksittäiseksi poikkeamaksi. Vaikka puhdistustulos parani verrattuna aiempaan koeajopäivään raakaveden syöttövirtaamalla 400 t/h, parempi puhdistustulos johtuu raakaveden jo valmiiksi paremmasta *KMnO₄-indeksistä*.



Kuva 22. Kirkasteen KMnO₄-indeksit eri dispersioveden syöttösuhteilla.

Veden lämmittäminen voi myös suosia ferrisulfaatin toimintaa ja flokin muodostumista koagulaatiosäiliössä, mikä saattaa osaltaan edesauttaa puhdistustulosta. Dispersiojärjestelmään lämpötilan kasvattamisella voi puolestaan olla haitallisia vaikutuksia, sillä kaasujen liukoisuus heikkenee lämpötilan noustessa. Kun viileää vettä lämmitetään kaksi astetta korkeampaan lämpötilaan, dispersiovedeen liukenevan ja siitä vapautuvan ilman määrä kuitenkin vähenee karkeasti arvioituna vain n. 1 l/m³ (taulukko 5), eikä mittausten perusteella voida sanoa näin pienen muutoksen edellyttävän syöttösuhteen säätöä. Jalostamon hukkalämpöjä voitaisiinkin hyödyntää lämmittämällä raakavesi ainakin 15 °C:seen, mutta herkästi likaantuva ja tukkeutumisherkkä raakaveden levylämmönvaihdin altistaa prosessin häiriöille. Kesäaikaan raakavesi voi olla huomattavan lämmintä, minkä vuoksi liukoisuuden heikkenemistä on jouduttu kompensoimaan syöttösuhdetta kasvattamalla. [30.]

Koeajojen perusteella DAF:lle sopiva dispersioveden syöttösuhde on 7–15 %, ja puhdistustulos on parhaimmillaan syöttösuhteella 10 %. Puhdistustulos näyttää heikkenevän, kun dispersioveden syöttösuhdetta edelleen nostetaan 15 %:sta. Syynä tähän on mahdollisesti turbulenssin lisääntyminen flotaatioaltaan

kontaktivyoöhykkeellä, mikä voi rikkoa flokkeja. Flotaatioaltaan kokonaisvirtaama on myös dispersioveden syöttösuhteen verran pelkkää raakaveden syöttövirtaamaa suurempi. Jos raakaveden syöttövirtaama on esimerkiksi 450 m³/h ja dispersioveden syöttösuhde 20 %, virtaa flotaatioaltaasta tällöin vettä kokonaisuudessaan 540 m³/h. Näin suuri muutos virtauksessa saattaa nostattaa altaan pohjalle kertyneitä epäpuhtauksia osaksi kirkastetta, mikä voi osaltaan selittää heikentyvää puhdistustulosta. Kokonaisvirtaaman lisääntyessä myös viipymäaika flotaatioaltaassa lyhenee hieman. Tämä ei kuitenkaan selittäne heikkenevää vedenlaatua, sillä kasvatettaessa syöttösuhdetta 5–20 %:iin lyhenee viipymäaika 12,5 %, mikä tarkoittaa pienilläkin raakaveden syöttömäärillä vain muutamien minuuttien muutosta. Saturaatiosäiliön paine myös laskee n. 0,2 baaria, mutta näin pienellä muutoksella ei luultavasti ole myöskään käytännön merkitystä. Myös flotaatioaltaan pH nousi n. 0,2 pH-yksikköä syöttösuhdetta kasvatettaessa, sillä dispersiovesi valmistetaan pH-tasoltaan korkeamman 2-vaiheen kirkasteesta. Kyseinen muutos pH-tasossa on periaatteessa jo melko iso ja voisi riittää esimerkiksi sopeutettaessa flokinmuodostusta lämpötilojen vuodenaikaisvaihteluihin. Flokinmuodostumisen kannalta ratkaiseva koagulaatiosäiliön pH-taso pysyi kuitenkin asetusarvossaan syöttösuhdesta riippumatta. [30.]

Taulukon 7 matriisissa esitetään raakavesivirtaamia (250–650 t/h) vastaavat syöttösuhteet dispersiovesivirtaamilla (25–55 t/h). Jos syöttösuhde haluttaisiin pitää optimaalisesti 10 %:ssa, dispersioveden syöttöä tulisi säätää aina raakavesivirtaaman muuttuessa. Tämä edellyttäisi dispersioveden jakotukin käsiventtiileiden manuaalista operointia, jottei jakotukin paine muuttuisi. Käytännöllisempää on asettaa dispersiovesivirtaama niin, että syöttösuhde pysyy riittävän hyvänä myös raakavesivirtaaman vaihdellessa.

Taulukko 7. Syöttösuhdematriisi raakaveden virtaamista (t/h) ja dispersioveden syöttömääristä (t/h).

	25	30	35	40	45	50	55
250	10	12	14	16	18	20	22
300	8	10	12	13	15	17	18
350	7	9	10	11	13	14	16
400	6	8	9	10	11	13	14
450	6	7	8	9	10	11	12
500	5	6	7	8	9	10	11
550	5	5	6	7	8	9	10
600	4	5	6	7	8	8	9
650	4	5	5	6	7	8	8

Jos mittaustulosten kuvaajien oletetaan noudattavan niissä havaittavaa trendiä myös 5 %:n syöttösuhteella, sopivaksi dispersioveden syöttösuhteeksi voidaan arvioida 5–15 %. Matriisissa kyseinen alue on korostettu vihreällä, ja tyypillisillä raakaveden syöttömäärillä (300–450 t/h) se tarkoittaa dispersioveden asetusarvon valitsemista väliltä 25–45 t/h.

8 Yhteenveto

Opinnäytetyössä tutkittiin, voidaanko DAF:n toimintaa vakauttaa dispersiovesisijärjestelmää optimoimalla raakaveden laadun ja määrän vaihdellessa Nesteen Kilpilahden öljynjalostamon pintavesilaitoksella. Raakaveden epäpuhtaudet nostatetaan flotaatioaltaassa pintaan ilmakuplien avulla, ja dispersioveden syöttösuhdetta säätämällä voidaan parhaiten vaikuttaa ilmamäärään tuotannon aikana. Koeajoissa syöttösuhdetta nostettiin portaittain, ja muutosten vaikutuksia kirkasteen laatuun seurattiin analysoimalla orgaanisen aineksen pitoisuutta (UVAS ja KMnO_4 -indeksi) ja sameutta. $1\text{ }^\circ\text{C}$:n lämpöinen raakavesi lämmitettiin $13\text{--}15\text{ }^\circ\text{C}$:seen.

Testiasetelmaa ei voitu toistaa muuttumattomana, sillä vaihteleva raakavedenlaatu edellytti vesilaitoksen asetusten tarkistuksia koeajopäivien välillä. Koeajoissa pyrittiinkin mahdollisimman suuren mittaustarkkuuden sijaan luomaan riittävän laveaa kuvaa tuotannon vaihtelevista olosuhteista etsimällä sopivaa dispersioveden syöttösuhdetta erilaisilla raakaveden syöttömäärillä (350–450 t/h). Tarkkuudeltaan suuntaa antaviksi jääneet mittaustulokset osoittivat kuitenkin kaikkien vastemuuttujien noudattavan jopa yllättävän samanlaista riippuvuutta dispersioveden syöttösuhteesta.

Parhaaseen puhdistustulokseen päästiin pääsääntöisesti $10\text{ }\%$:n syöttösuhteella, josta poikettaessa kirkasteen laatu alkoi heiketä. Tulokset olivat näin yhteneväisiä vesilaitoksen henkilöstön tuotannossa tekemien havaintojen kanssa. Tyypillinen DAF:n syöttösuhde on $5\text{--}10\text{ }\%$, mutta koeajoissa havaittiin kirkasteiden laatuun vastaavan likimain toisiaan, kun syöttösuhdetta muutettiin $\pm 5\text{ }\%$ -yksikköä optimaalisesta. Ilmamäärä kuplien tuottamista varten väheni syöttösuhteen laskiessa. Ilmamäärän lisääminen dispersiovesivirtaamaa kasvattamalla ei toisaalta enää parantanut puhdistustulosta yli $15\text{ }\%$:n syöttösuhteilla. Ilmeisesti dispersiovesivirtaaman voimistama turbulenssi altisti flokit hajoamiselle. Syöttösuhteen lisäksi myös raakaveden lähtötaso määritteli kirkasteen laatua. Sameudella riippuvuus oli selvä. Orgaanisen aineksen pitoisuus lisääntyi myös raakavesivirtaamaa nostettaessa ja viipymäaikojen näin lyhentyessä.

Syöttösuhteen vakioiminen 10 %:iin edellyttäisi käsiventtiileiden manuaalista operointia aina raakavesivirtaaman muuttuessa. Käytännöllisempää onkin antaa dispersiovesivirtaamalle kiinteä asetusarvo 25–45 t/h. Näin syöttösuhde pysyy 5–15 %:ssa, vaikka raakavesivirtaama vaihtelee tyypillisellä alueellaan 300–450 t/h.

Tulokset kuvaavat talviolosuhteita ja lämmönvaihtimella lämmitettyä raakavettä. Kesällä ilman liukoisuus heikkenee lämpötilojen noustessa, ja hupenevaa ilmamäärää voidaan joutua kompensoimaan dispersioveden syöttösuhdetta kasvattamalla. Mittaustulokset eivät myöskään kuvaa kaksivaiheisen DAF-linjan lopullista kirkasteen laatua, sillä tutkimus rajattiin ensimmäisen vaiheen flotaatioal- taaseen. Ensimmäinen vaihe on kuitenkin oleellinen osa kokonaisuutta määrittäessään toisen vaiheen syöttöveden laadun. Tuloksia voidaan myös hyödyntää toiseen identtiseen puhdistuslinjaan ja kerättyä mittausdataa laitoksen operointiohjeissa. Valitulla rajauksella kirkastetta voitiin myös verrata suoraan raakave- teen.

Ulottamalla tutkimukset puhdistuslinjan toiseen vaiheeseen sekä jatkamalla tut- kimuksia suuremmilla raakaveden lämmönvaihtimen asetusarvoilla, kesäaikana tai erilaisilla saturaatiosäiliön painetasoilla saataisiin myös kiinnostavaa tietoa DAF:n toiminnasta. Automatisoimalla dispersioveden jakotukin käsiventtiilit voi- taisiin syöttösuhde pitää halutulla tasolla myös raakavesivirtaaman vaihdel- lessa.

Lähteet

- 1 Shestakova, Marina & Hansen, Bengt. About Water Treatment. Helsinki: Kemira Oyj.
- 2 Vesilaitos 3 - Esittely. Yrityksen sisäinen aineisto. Neste.
- 3 Bratby, John. 2016. Coagulation and Flocculation in Water and Wastewater Treatment. E-kirja. Iwa Publishing.
- 4 Esmaeilbeig, M.A; Khorram, M; Ayatollahi, S & Zolghard, A.R. 2022. On the hydrolysis of iron ions: DFT-based molecular dynamics perspective. Journal of Molecular Liquids. Vol. 367.
- 5 Stumm, Werner & Morgan, James J. 1996. Aquatic Chemistry. 3. painos. E-kirja. John Wiley & Sons, Inc.
- 6 Lindedah, Kaj. 2026. Lehtori, Metropolia Ammattikorkeakoulu, Vantaa. Keskustelu. 13.1.2026.
- 7 Reuna, Sini. 2015. Fosforin jälkisaostus ja saostuskemikaalin kierrätys. Pro gradu -tutkielma. Jyväskylän yliopisto.
- 8 Inorganic Coagulants. Verkkoaineisto. Kemira. <Inorganic coagulants for water treatment - Kemira>. Luettu 30.12.2025.
- 9 Kang, Lim-Seok & Cleasby, John L. 1995. Temperature Effects on Flocculation Kinetics Using Fe(III) Coagulant. Journal of Environmental Engineering. Vol. 121, s. 893–901.
- 10 Hänninen, Hanna; Karppinen, Maarit; Leskelä, Markku & Pohjakallio, Maija. 2019. Tekniikan kemia. 14–15. painos. Helsinki: Edita.
- 11 Edzwald, James K. 2009. Dissolved air flotation and me. Water Research. Vol. 44, s. 2077–2106.
- 12 Cheremisinoff, Nicholas P. 2002. Handbook of Water and Wastewater Treatment Technologies. E-kirja. Butterworth-Heinemann.
- 13 Karttunen, Erkki. 2004. RIL 124-2 Vesihuolto II. Helsinki: Suomen Rakennusinsinöörien liitto RIL R.Y.

- 14 Wang, Lawrence K; Shammass, Nazih K; Selke, William A & Aulenbach, Donald B. 2010. Handbook of Environmental Engineering Volume 12 – Flotation Technology. E-kirja. Humana Press.
- 15 Handbook of Industrial Water Treatment. Verkkoaineisto. Veolia. < <https://www.watertechnologies.com/handbook/chapter-37-wastewater-treatment> >. Luettu 9.12.2025.
- 16 Maycoll, Romero-Güiza; Ruben, Asiain-Mira; Madalena, Alves & Jordi, Palatsi. 2022. Induced air flotation for fat, oil, and grease recovery in urban wastewater: A proposed methodology for system optimization and case study. Journal of Water Process Engineering. Vol. 50.
- 17 Fuerstenau, Maurice C; Jameson, Graeme & Yoon, Roe-Hoan. 2007. Froth Flotation – A Century of Innovation. E-kirja. Society of Mining, Metallurgy, and Exploration.
- 18 TABLE 2: Solubility of CO₂ in Water as a Function of CO₂ Partial Pressure. CRC Handbook of Chemistry and Physics 106 Edition.
- 19 Birdi, K.S. 2014. Surface Chemistry Essentials. E-kirja. CRC Press.
- 20 Féris, L.A; Gallina, S.C.W; Rodrigues, R.T & and Rubio, J. 2000. Optimizing dissolved air flotation design system. Brazilian Journal of Chemical Engineering. Vol. 17, s. 4–7.
- 21 Nozzle for Dissolved Air Flotation System. 2015. Pub No. US 2015/0182977 A1. United States Patent Application Publication.
- 22 Haaroff, Johannes. 1993. A South African Design Guide for Dissolved Air Flotation. WRC Project No 332 TT 60/93. Pretoria: Water Research Commission.
- 23 Nakamura, Haruki. 2024. Chapter 8: Brownian Motion. Biophysics and Physicobiology. Vol. 18, s. 66–67.
- 24 SFS 3036. 1981. Veden kemiallisen hapen kulutuksen (COD_{Mn} -arvon tai KMnO₄ -luvun) määrittäminen. Hapetus permanganaatilla. Suomen Standardisoimisliitto.
- 25 Oravainen, Reijo. 1999. Vesistötulosten tulkinta -opasvihkonen. Kokemäenjoen vesistön vesiensuojeluyhdistys.
- 26 Hang Vo-Minh, Nguyen; Jin, Hur & Hyun-Sang, Shin. 2022. Humic Acids and Fulvic Acids: Characteristics, Sorption of Hydrophobic Organic Contaminants, and Formation of Disinfection by-Products during Chlorination.

- Teoksessa Makan, Abdelhadi (toim.). Humus and Humic Substances - Recent Advances. E-kirja. IntechOpen.
- 27 vanLoon, Gary W; Duffy, Stephen J. 2011. Environmental Chemistry – A Global Perspective. Third Edition. New York. Oxford University Press Inc.
- 28 UVAS PLUS sc SENSOR. 2014. Ohjelehti. Hach.
- 29 Pensas, Sakari. 2018. Rautapitoisten vesien hallinta kaupungistuvassa ympäristössä – Myllyojan tutkimuskohde. Diplomityö. Oulun yliopisto, teknillinen tiedekunta. OuluREPO- Oulun yliopiston julkaisuarkisto.
- 30 Saloranta, Jenni. 2026. Vastaava vesilaitoshoitaja, Neste Oyj, Porvoo. Keskustelu 8.3.2026.
- 31 Water Plant 3 - Technical Specification for 2 x 650 m³/h capacity. 2018. Yrityksen sisäinen aineisto. Flootech.
- 32 Vesilaitos 3 - Käyttö-, asennus- ja huolto-ohjeet. 2018. Yrityksen sisäinen aineisto. Flootech.
- 33 Seppänen, Raimo; Tiihonen, Seppo; Wuolijoki, Hilikka; Kervinen, Martti; Smolander, Juhani; Haavisto, Anja; Karkela, Lea & Kiuru, Varho. 2001. Maol taulukot. 1.–3. uudistettu painos. Helsinki: Kustannusosakeyhtiö Otava.
- 34 Permanganaatti-indeksin määrittäminen SFS-EN ISO 8467. 2024. Yrityksen sisäinen aineisto. Neste Oyj.
- 35 Ruotsalainen, Sini. 2026. Tutkija, Neste Oyj, Porvoo. Sähköposti 4.1.2026.
- 36 Quality certificate Technical data for Validation of LCK394; Permanganate Index (0.5 - 10.0 mg/L O₂). Laatutodistus. Hach.
- 37 DR3900 Spectrophotometer with RFID technology. Verkkoaineisto. Hach. <<https://uk.hach.com/p-dr3900-laboratory-spectrophotometer-for-water-analysis/LPV440.99.00001>>. Luettu 5.2.2026.
- 38 Cuvette Test Permanganate Index 0.5 - 10 mg/L O₂ (CODMn), 25 tests. Verkkoaineisto. Hach. <<https://uk.hach.com/p-cuvette-test-permanganate-index-05-10-mgl-o-codmn-25-tests/LCK394>>. Luettu 5.2.2026

- 39 2100Q IS Portable Turbidimeter (LED), 0-1000 FNU, with USB and Power Module. Verkkoaineisto. Hach. <<https://www.hach.com/p-2100q-is-portable-turbidimeter-led-0-1000-fnu-with-usb-and-power-module/2100QIS01USB#overview>>. Luettu 27.2.2026.
- 40 What is the difference between the turbidity units NTU, FNU, FTU, and FAU? What is a JTU? 2024. Verkkoaineisto. Hach. <https://support.hach.com/myhach/s/article/KA-en-US-TE407-1000336?language=en_US>. 14.5.2024. Luettu 9.3.2026.
- 41 914 pH/Conductometer. Verkkoaineisto. Metrohm. <https://www.metrohm.com/fi_fi/products/2/9140/29140020.html>. Luettu 27.2.2026.

pH:n laskeminen vakioidulla pOH-tasolla

Veden ionitulo [33, s. 148].

	5 °C	15 °C	25 °C
K_w (mol/dm ³) ²	$0,186 \cdot 10^{-14}$	$0,452 \cdot 10^{-14}$	$1,008 \cdot 10^{-14}$
pK _w	14,73	14,34	14,00

- 1) Lasketaan pOH, kun pH on 4,50 ja lämpötila 15 °C

$$pOH = pK_w - pH = 14,34 - 4,50 = 9,84$$

- 2) Lasketaan [OH⁻] pOH:n tasolla 9,84

$$[OH^-] = 10^{-pOH} = 10^{-9,84} \approx 1,4 \cdot 10^{-10}$$

- 3) Lasketaan pH, kun lämpötila on 5 °C ja pOH 9,84

$$pH = pK_w - pOH = 14,73 - 9,84 \approx 4,9$$

- 4) Lasketaan pH, kun lämpötila on 25 °C ja pOH 9,84 [10, s. 119–121.]

$$pH = pK_w - pOH = 14,00 - 9,84 \approx 4,2$$

Kaasun liukoisuuden laskeminen

Lasketaan 0-asteiseen veteen liuenneen ilman tilavuusprosentti 1 atm paineessa. Aloitetaan laskemalla veteen liuenneen ilman mooliosuus osapaineen ja Henryn lain osamäärästä. Ilmalle osapaine on 100 % · 1 atm.

$$X_i = \frac{P_i}{H_i} = \frac{1 \text{ atm}}{4,32 \cdot 10^4 \text{ atm}} = 2,31 \cdot 10^{-5} \frac{\text{mol}_{ilma}}{\text{mol}_{vesi}}$$

Lasketaan vesilitran ainemäärä.

$$n_{H_2O} = \frac{m_{H_2O}}{M_{H_2O}} = \frac{1000 \text{ g/l}}{18,016 \text{ g/mol}} = 55,51 \text{ mol/l}$$

Vesilitraan liuenneen ilman ainemäärä on vesilitran ainemäärän ja ilman mooliosuuden tulo.

$$n_{ilma} = 55,51 \frac{\text{mol}_{vesi}}{l_{vesi}} \cdot 2,31 \cdot 10^{-5} \frac{\text{mol}_{ilma}}{\text{mol}_{vesi}} = 0,001285 \frac{\text{mol}_{ilma}}{l_{vesi}}$$

Lasketaan vesilitraan liuenneen ilman tilavuus kaasujen yleisestä tilanyhtälöstä.

$$V_{ilma} = \frac{n_{ilma}RT}{p} = \frac{0,001285 \text{ mol} \cdot 0,0831451 \frac{\text{bar} \cdot \text{dm}^3}{\text{mol} \cdot \text{K}} \cdot 273,15 \text{ K}}{1,01325 \text{ bar}} = 0,0288 \text{ dm}^3$$

Tilavuusprosentti on liuenneen ilman tilavuuden ja veden tilavuuden osamäärä.

$$\frac{0,0288 \text{ dm}^3}{1 \text{ dm}^3} \cdot 100 \% \approx 2,9 \%$$

Mittauslaitteisto ja -menetelmät

Keskuslaboratorio

COD_{Mn} määritettiin käyttäen Hach LCK 394 -kyvettipakettia, Hach DR 3900 -spektrofotometriä ja Hach HT 200 S -pikapolttohaudetta.

Permanganaatti-indeksin ylittäessä määritysrajan 10 mg/l näyte laimennetaan. Raakavesinäytteissä laimennus on kaksinkertainen. [34.] Alamääritysraja on nostettu 2,0 mg:aan/l, jotta tulokset olisivat toistettavissa. Näytteistä tehdään kaksinkertainen rinnakkaismääritys. [35.] Valmistajan ilmoittama mittaustarkkuus on kirkasteen pitoisuuksilla alle $\pm 0,51$ mg/l ja raakavedellä $\pm 1,10$ mg/l [36].



Kuva 23. Hach DR 3900 -spektrofotometri ja LCK 394 -kyvettipaketti [37; 38].

Kenttälaboratorio

Sameus määritettiin Hach 2100Q IS -mittarilla. Mittarin kalibrointi tarkastettiin jokaisen koeajopäivän alussa 10 NTU:n referenssinäytteellä. Näytepulloa käännettiin varovasti, jotta partikkelit ja flokit sekoittuvat tasaisesti osaksi näytettä hajomatta, minkä jälkeen 15 ml näytettä pipetoitiin näytekyvettiin. Kyvetti puhdistettiin puhdistusaineella ja mikrokuituliinalla ennen mittausta kannella suljetussa sylinterissä. Kyvetin puhdistus ja mittaus toistettiin, ja jos tulokset vastasivat toisiaan, taulukoitiin keskiarvo. Valmistajan ilmoittama mittaustarkkuus on $\pm 2\%$ [39]. Mittari antaa sameusarvon yksikössä FNU (*Formazin Nephelometric Unit*), eivätkä eri sameusyksiköt ole välttämättä vertailukelpoisia keskenään mitattaessa formasiinistandardin sijaan oikeita näytteitä [40].



Näytekyvetti (vas.) kalibroitukyvetti ja Hach 2100Q is -sameusmittari.

pH ja johtokyky määritettiin kalibroidulla Metrohm 914 -mittarilla, jonka mittaus-tarkkuudeksi valmistaja ilmoittaa $\pm 0,003$ pH-yksikköä ja ± 1 % mS [41]. Mittariin kytkettiin Metrohm 6.0257.600 -pH-anturi ja Metrohm 6.0917.080 -johtokykyanturi.



Metrohm 914 -mittari, johtokykyanturi (vas) ja pH-anturi.

Jatkuvatoiminen mittaus

Ensimmäisen vaiheen flotaatioaltaan puhdistustulosta analysoidaan jatkuvatoimisella Hach UVAS PLUS sc -anturilla, joka on upotettu ensimmäisen vaiheen flotaatioaltaan loppuosan kirkastekaukaloon.

Anturissa on pyyhkimet, minkä lisäksi jalostamon analysaattorihenkilöstö puhdisti sen ennen jokaista koeajoa, jotta kertyvät epäpuhtaudet eivät vääristäisi mittaustulosta.



UVAS PLUS sc -anturi [28].

Mittaustulokset

Näyte	RV	Syötö- suhde	Läm- pö- tila	KMnO4- ind.	Sa- meus	UVAS	pH	Johto- kyky	Satu- raatio	Jako- tukki
	[t/h]	[%]	[°C]	[mg O2/l]	[FNU]	[1/m]		[mS/m]	[bar(g)]	[bar/(g)]
RV	350		1,1	27,7	32,3		7,1	15,0		
K	350	9	13,1	2,53	5,50	18,4	4,4	25,1	5,0	4,1
K	350	10	13,0	3,89	6,05	18,0	4,4	25,2	5,0	4,0
K	350	13	13,1	3,25	5,39	18,2	4,4	24,6	4,9	4,0
K	350	15	13,0	3,38	5,46	18,4	4,6	25,1	4,9	4,0
K	350	18	13,0	3,67	5,98	18,8	4,6	25,3	4,9	4,2
RV	400		1,1	26,7	32,1		7,1	15,1		
K	400	8	13,0	3,21	5,55	19,6	4,3	25,5	5,0	4,0
K	400	10	13,0	2,81	4,74	19,5	4,3	25,1	5,0	4,0
K	400	15	13,0	3,73	5,89	20,1	4,4	25,5	4,9	4,0
K	400	20	13,0	5,05	8,34	21,8	4,5	25,4	4,8	4,0
RV	450		1,0	18,5	28,1		7,1	15,5		
K	450	7	13,2	4,4	4,83	18,4	4,3	24,9	5,0	4,1
K	450	10	13,2	3,59	4,95	17,7	4,3	24,9	4,9	4,0
K	450	15	13,2	4,04	5,61	18,6	4,4	24,8	4,9	4,0
K	450	20	13,2	5,24	8,85	20,5	4,5	24,7	4,8	4,0
RV	400		1,0	18,3	21,3		7,0	16,4		
K	400	8	15,1	2,45	3,72	15,0	4,6	24,9	4,9	3,9
K	400	10	15,1	<2,0	3,20	14,6	4,6	25,3	5,0	4,0
K	400	15	15,1	3,96	4,10	15,3	4,7	24,9	4,9	4,0
K	400	20	15,1	3,53	5,73	17,1	4,7	25,3	4,8	4,0