

LAPPEENRANNAN TEKNILLINEN YLIOPISTO
Teknillinen tiedekunta
Kemiantekniikan koulutusohjelma
BJ10A0030 Kandidaatintyö ja seminaari

Joni Perholehto

**LÄMPÖTILAN VAIKUTUS OKSAALIHAPON HAPETUKSEEN
PULSSITETULLA KORONAPURKAUKSELLA**

Tarkastaja: Prof. Marjatta Louhi-Kultanen
Ohjaaja: DI Petri Ajo

Lappeenranta 2.2.2015
Joni Perholehto

TIIVISTELMÄ

Lappeenrannan teknillinen yliopisto
Teknillinen tiedekunta
Kemiantekniikan koulutusohjelma

Joni Perholehto

Lämpötilan vaikutus oksaalihapon hapetukseen pulssitetulla koronapurkauksella

Kandidaatintyö

2014

19 sivua, 5 kuvaa, 3 taulukkoa ja 1 liite

Tarkastaja: Prof. Marjatta Louhi-Kultanen, Lappeenrannan teknillinen yliopisto

Ohjaaja: DI Petri Ajo, Lappeenrannan teknillinen yliopisto

Hakusanat: PCD, AOP, vedenkäsittely, otsoni, hydroksyyliiradikaali

Tutkimuksen tarkoituksena oli kartoittaa lämpötilan vaikutusta veden orgaanisten haitta-aineiden hapetuksessa PCD-menetelmällä. Kokeita tehtiin näytteiden eri alkulämpötiloilla. Malliyhdisteenä kokeissa käytettiin oksaalihappoa.

Teoriaosuudessa käsiteltiin pulssittaista koronapurkausta ilmiönä. Lisäksi tarkasteltiin, kuinka PCD-menetelmällä muodostuu hapettimia neste-kaasufaasissa. Syntyvistä hapettimista keskityttiin otsoniin ja hydroksyyliiradikaaliin.

Kokeellisessa osuudessa esiteltiin käytetty PCD-laitteisto. Esittelyn jälkeen siirryttiin hapetuskokeiden kuvaamiseen ja analyysin suorittamiseen titrauksella. Lopuksi koottiin tulokset.

Tutkimuksissa prosessin hapetustehon havaittiin heikentyvän lämpötilan noustessa tutkitulla lämpötila-alueella, mikä voi selittyä kaasufaasissa muodostuvan otsonin heikentyvällä liukoisuudella. Tuloksia voidaan pitää viitteellisinä, ja selkeän mallin muodostamiseksi tarvitaan jatkotutkimuksia laajemmalla lämpötila-alueella tarkasti toistettavilla koejärjestelyillä.

ABSTRACT

Lappeenranta University of Technology
Faculty of Technology
Degree Program of Chemical Engineering

Joni Perholehto

Effect of temperature in oxidation of oxalic acid with pulsed corona discharge

Bachelor's thesis

2014

Pages 19, figures 5, tables 3, appendices 1

Examiner: Prof. Marjatta Louhi-Kultanen, Lappeenranta University of Technology

Supervisor: M.Sc. Petri Ajo, Lappeenranta University of Technology

Keywords: PCD, AOP, water treatment, ozone, hydroxyl radical

The aim of this study was to find out if the temperature of waste water affects the oxidation of organic contaminants with pulsed corona discharge. The tests were conducted with different starting temperatures. Oxalic acid was used as the model chemical.

The emphasis in the theoretical section was on pulsed corona discharge as a phenomenon. The formation of oxidants with PCD was also examined. Of those oxidants ozone and hydroxyl radical were looked at more closely.

In the experimental part the PCD-equipment used in the tests was presented. Afterwards the conducted tests and the analytical method were explained. Lastly the findings were summarized.

The oxidation efficiency was observed to decrease with increasing temperature, which may be explained by reduced solubility of gaseous ozone. The results can be considered indicative and further systematic studies with wider temperature range are recommended for properly describing the effect of temperature.

Sisällysluettelo

1 JOHDANTO	3
2 KEHITTYNEET HAPETUSPROSESSIT	4
3 PULSSITETTU KORONAPURKAUS ELI PCD-MENETELMÄ	6
4 HAPETTIMIEN MUODOSTUMINEN PCD-MENETELMÄLLÄ.....	7
4.1 Hydroksyyli-radikaali	8
4.2 Otsoni.....	8
5 HAPETUS	9
6 KOKEIDEN SUORITUS	10
7 MITTAUSTEN SUORITUS	10
7.1 Koelaitteisto	11
7.2 Hapetuskokeet.....	12
7.3 Analyysi.....	13
8 MITTAUSTULOKSET JA TULOSTEN ESITTELY	14
9 JOHTOPÄÄTÖKSET JA TULOSTEN TARKASTELU	17
LÄHTEET	18

LIITTEET

Liite 1. Titraustulokset

SYMBOLIT

c	konsentraatio, mol/l
c_m	massakonsentraatio, mg/l
f	pulssitaajuus, pulssia/sekunti
E	systemiin tuotu energia, kWh m ⁻³
P	teho, W tai kW
t	aika, min tai h
v	hapetuspotentiaali, V

LYHENTEET

AOP	Kehittyneet hapetusprosessit (Engl. Advanced oxidation processes)
CO ₂	Hiilidioksidi
H ₂ C ₂ O ₄	Oksaalihappo
H ₂ O ₂	Vetyperoksidi
e ⁻	Elektroni
$h\nu$	Fotoni
·HO ₂	Vetyperoksyyliradikaali
O	Atomaarinen happi
O ₂	Happimolekyyli
O ₃	Otsoni
·OH	Hydroksyyiliradikaali
KMnO ₄	Kaliumpermanganaatti
PCD	Pulssitettu koronapurkaus (Engl. Pulsed corona discharge)
R	Hiilivety

1 JOHDANTO

Puhtaan veden riittäminen on maailmalla päivittäinen ongelma. Vettä tarvitaan sekä päivittäiseen elämiseen että teollisuuden käyttöön. Monissa paikoissa ei ole saatavilla puhdasta vettä, joten tarvitaan taloudellisia ja tehokkaita menetelmiä veden puhdistamiseen.

Vedenpuhdistus voidaan jakaa biologisiin, fysikaalisiin sekä kemiallisiin erotuksiin. Biologiset menetelmät ovat edullisia, mutta niillä ei voi poistaa kaikkia haitallisia aineita. Fysikaaliset menetelmät perustuvat esimerkiksi suodatukseen ja aineensiirtoon faasien välillä. Kemiallisissa menetelmissä haitta-aineet pyritään hajottamaan hapettamalla. Yleisesti käytettyjä hapettimia ovat kloori, klooridioksidi ja otsoni. Näiden käytössä on kuitenkin ongelmana se, että monesti tuotteina syntyy lisäksi myrkyllisiä yhdisteitä.^[1]

Kemialliseen vedenpuhdistukseen kuuluu myös menetelmiä, joissa ei lisätä hapettimia puhdistettavaan liuokseen. Näistä menetelmistä yksi merkittävimmistä on PCD eli pulssitettu koronapurkaushapetus (Engl. Pulsed corona discharge). PCD-menetelmässä hapettavat aineet johdetaan suoraan reaktorissa neste-kaasufaasiin.

PCD-menetelmässä hapettaminen perustuu sähköpulsseilla lähinnä vedestä ja ilman hapesta valmistettujen hapettimien toimintaan. Hapettimista varsinkin hydroksyyli-radikaalin kohdalla on tärkeä saada reaktiot alkamaan mahdollisimman nopeasti radikaalin lyhytikäisyyden vuoksi. Tämän takia on pyrittävä löytämään tapoja, joilla kasvattaa reaktiivisuutta esimerkiksi liuosta lämmittämällä.

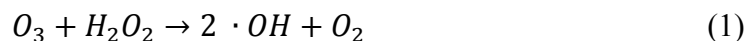
Tutkimus koostuu kirjallisesta ja kokeellisesta osasta. Kirjallisessa osassa esitellään yleisesti hapettumista, pulssitettua koronapurkausta sekä siinä muodostuvia hapettimia. Kokeellisessa osassa tutkitaan, kuinka käsiteltävän liuoksen alkulämpötila vaikuttaa orgaanisten haitta-aineiden hajoamiseen. Hapettavaksi kemikaaliksi valittiin oksaalihappo sen yksinkertaisen hapettumismekanismiin ja otsonin kanssa heikon reaktiivisuuden vuoksi.

2 KEHITTYNEET HAPETUSPROSESSIT

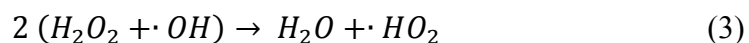
Kehittyneet hapetusprosessit (Engl. Advanced oxidation processes, AOP) ovat hapetusmenetelmiä, jotka perustuvat hydroksyyli-radikaalien muodostamiseen ja niiden hyödyntämiseen hapettamisessa. AOP-menetelmät jaotellaan hydroksyyli-radikaalien valmistustapojen perusteella. Kaikissa menetelmissä puhdistettavaan liuokseen tuodaan energiaa, joka voi olla kemiallista energiaa, sähkö- tai säteilyenergiaa. Tuodulla energialla syntyy voimakkaasti reaktiivisia radikaaleja, joilla nesteessä esiintyvät epäpuhtaudet saadaan hajotettua. Muodostuneilla radikaaleilla on yhteisinä ominaisuuksina selektiivittämyys ja korkea hapetuspotentiaali. Menetelmiä voidaan hyödyntää esimerkiksi puhtaan juomaveden valmistuksessa. Tämän työn tutkimuksissa käytettyä pulssitettua koronapurkaustekniikkaa käsitellään myöhemmin laajemmin. ^[1,2]

Riippuen puhdistettavan veden ominaisuuksista, kuten konsentraatiosta, on valittavissa useita eri menetelmiä. AOP-menetelmistä eniten käytettyjä ovat O₃/H₂O₂-, H₂O₂/UV- ja O₃/UV-prosessit. Myös Fenton-prosessi on yleisesti käytössä. ^[1,2,3,4]

O₃/H₂O₂-menetelmässä otsoni ja vetyperoksidi muodostavat keskenään hydroksyyli-radikaaleja vapauttaen samalla happea. Reaktioyhtälö on esitetty yhtälössä 1. ^[2]



H₂O₂/UV-prosessissa vetyperoksidi-pitoista puhdistettavaa nestettä säteilytetään alle 280 nm UV-säteillä. Tällöin vetyperoksidi hajoaa reaktioyhtälön 2 mukaisesti hydroksyyli-radikaaleiksi. Myös syntyneet hydroksyyli-radikaalit reagoivat vetyperoksidin kanssa reaktioyhtälöiden 3 – 4 mukaisesti. ^[2]

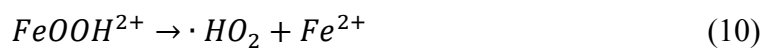
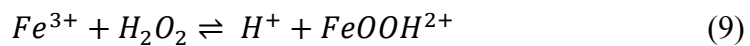
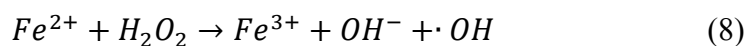




O₃/UV-prosessissa otsonipitoinen vesi reagoi UV-säteilyn vaikutuksesta muodostaen vetyperoksidia. Vetyperoksidi muuttuu säteilyn ansiosta hydroksyyliiradikaaleiksi ja hapeksi. Käytetty UV-säteilyn aallonpituus on 254 nm. Muodostuminen tapahtuu reaktioiden 5 – 7 mukaisesti. [2]



Fenton-prosessissa Fe²⁺-suoloihin (Fentonin reagenssi) lisätään vetyperoksidia, jolloin muodostuu reaktion 8 mukaisesti hydroksyyliiradikaaleja. Jos reaktio tapahtuu 2,7–2,8 pH:n alueella, myös reaktiot 9–10 ovat mahdollisia, joissa Fe³⁺ pelkistyy hapetuslukuun Fe²⁺. [2,3]



3 PULSSITTAINEN KORONAPURKAUS ELI PCD-MENETELMÄ

PCD-menetelmässä neste- tai neste-kaasufaasiin syötetään generaattorilla sähkövirtaa tasaisin väliajoin lyhytkestoisina koronapurkauksina. Kaasufaasina toimii ilma tai happea sisältävä kaasuseos. Muiden sähköpurkausten tavoin koronapurkaukset ionisoivat normaalisti sähköä johtamattoman fluidin muodostaen plasmakentän. Riittävän lyhyellä pulssilla voidaan muodostaa kylmäplasmaa, jonka lämpötila ei merkittävästi poikkea ympäristön lämpötilasta, toisin kuin esimerkiksi valokaassa tai kipinäpurkauksessa. Tuotettu plasma käynnistää monia erilaisia kemiallisia ja fysikaalisia ilmiöitä, kuten UV-säteilyä, sähkökentän ja synnyttää otsonia sekä hydroksyyli-, vety- ja happiradikaaleja. [1,4]

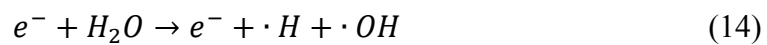
Vedenalaisessa PCD-menetelmässä neste virtaa esimerkiksi rengasmaisten elektrodien läpi, jolloin purkausten vaikutuksesta syntyy hapettimia. Menetelmällä ei kuitenkaan saada tuotettua hapettimia tasaisesti nesteeseen, vaan niitä syntyy lähelle elektrodia. Veden alla tehtävän sähköpurkauksen energia kanavoituu helpommin pienemmälle tilavuudelle kuin ilmassa ja purkauksen ja lämpöhäviöt ovat huomattavammat. [4]

Pystysuuntaisessa neste-kaasufaasissa toimivassa PCD-menetelmässä puhdistettava neste syötetään reaktoriin pisaroittain, jolloin lyhytikäisten hapettimien muodostumista varten on mahdollisimman paljon nestepintaa. Tässä työssä käytetty PCD-reaktori koostuu kahdesta maadoitetusta levyelektrodista, joiden välillä kulkee korkeajännitteisiä lankaelektrodeja. Koska väliaineena on ilma, jonka tiheys on merkittävästi pienempi kuin veden, tasalaatuisten ja tilavuudeltaan suurten purkausten tekeminen on teknisesti helpompaa kuin vedenalaisessa PCD-menetelmässä.

PCD-menetelmää voidaan hyödyntää esimerkiksi lääkeaineiden ja tuholaismyrkkujen hajottamiseen, ligniinin muokkaamiseen tai puhtaan juomaveden valmistukseen [5,6,7,8]. Menetelmää ei kuitenkaan vielä hyödynnetä tehdasmittakaavassa, koska tekniikkaa on tähän mennessä testattu pelkästään pilot-mittakaavassa. Prosessimittakaavan laitteiston mitoituksen perusteet ja testaukset vaativat vielä lisätutkimuksia.

4 HAPETTIMIEN MUODOSTUMINEN PCD-MENETELMÄLLÄ

Korkeajännitteisillä sähköpurkauksilla pystytään muodostamaan kaasufaasissa otsonia ja hydroksyyliiradikaaleja vedestä sekä hapesta. Veteen liuennut otsoni voi muodostaa hydroksyyliiradikaaleja tai reagoida suoraan haitta-aineiden kanssa. Reaktioyhtälöissä 11–16 on esitetty eri hapettimien muodostumismekanismeja. ^[9,10]



4.1 Hydroksyyiliradikaali

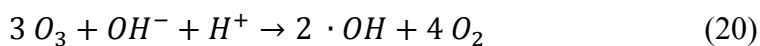
Hydroksyyiliradikaali on PCD-menetelmällä syntyvistä hapettimista tehokkain sen korkean hapetuspotentiaalin vuoksi. Se reagoi nopeasti melkein kaikkien orgaanisten yhdisteiden kanssa. Lyhyen puoliintumisaikansa vuoksi sen pitoisuus vedessä ei voi olla kovin suuri. Tämän takia sitä tuotetaan suoraan hapetettavaan liuokseen. Hydroksyyiliradikaaleja syntyy plasmakentässä suoraan veden pinnassa (yhtälö 14) tai vetyperoksidin tai otsonin dissosioituessa esimerkiksi ultraviolettisäteilyn vaikutuksesta.^[9]

Hiilivetyjen ja hydroksyyiliradikaalin mahdollisia reaktioita on esitetty yhtälöissä 17 ja 18, joista ensimmäisessä hydroksyyiliradikaali muodostaa hiilivedyn kanssa vettä ja jälkimmäisessä muodostaa alkoholiryhmän. Kaksi hydroksyyiliradikaalia voi myös muodostaa yhtälön 17 mukaisesti vetyperoksidia.^[9]



4.2 Otsoni

Otsoni on voimakkaasti hapettava sekä herkästi reagoiva kaasu. Sillä on voimakas ja helposti tunnistettava haju sekä se on ihmiselle myrkyllinen. Orgaanisten aineiden kanssa reagoidessa reaktiomekanismit voivat olla nukleofiilisiä tai elektrofiilisiä. Otsoni pystyy epäsuorasti muodostamaan radikaaleja sen hajotessa vedessä tai toimiessaan hapettimena. Yhtälön 20 mukaisesti otsonin hajotessa vedessä muodostuu hydroksyyiliradikaaleja sekä happea.^[9]



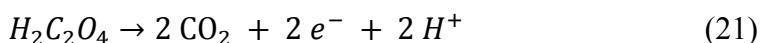
5 HAPETUS

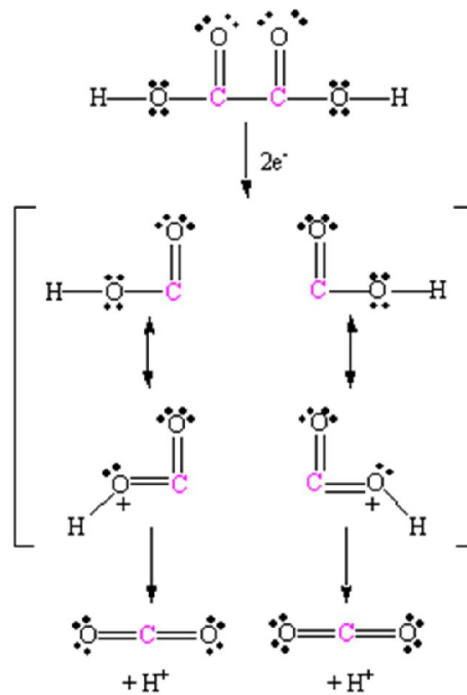
Hapetuksella tarkoitetaan tapahtumaa, jossa alkuaine tai yhdiste menettää reagoidessaan yhden tai useamman elektroneistaan. Elektronien vastaanottamista kutsutaan pelkistymiseksi. Hapetuksen aiheuttavia aineita kutsutaan hapettimiksi. Hapettimen tehokkuutta kuvaa hapetuspotentiaali. Taulukossa I on esitetty eräiden hapettimien hapetuspotentiaaleja suuruusjärjestyksessä. Suurempi arvo kuvaa parempaa hapetuskykyä.

Taulukko I Hapettimia ja niiden hapetuspotentiaaleja. ^[1]

Hapettaja	Hapetuspotentiaali [V]
Hydroksyyliiradikaali	2,80
Happiradikaali	2,42
Otsoni	2,07
Vetyperoksidi	1,77
Kloori	1,36

Orgaanisten aineiden hapettumisessa yleensä irtoaa vetyatomeja tai kiinnittyy happiatomeja. Esimerkkinä oksaalihapon hapettumisreaktioyhtälön 21 mukainen mekanismi on esitetty kuvassa 1.





Kuva 1 Oksaalihapon hapettuminen ^[11]

6 KOKEIDEN SUORITUS

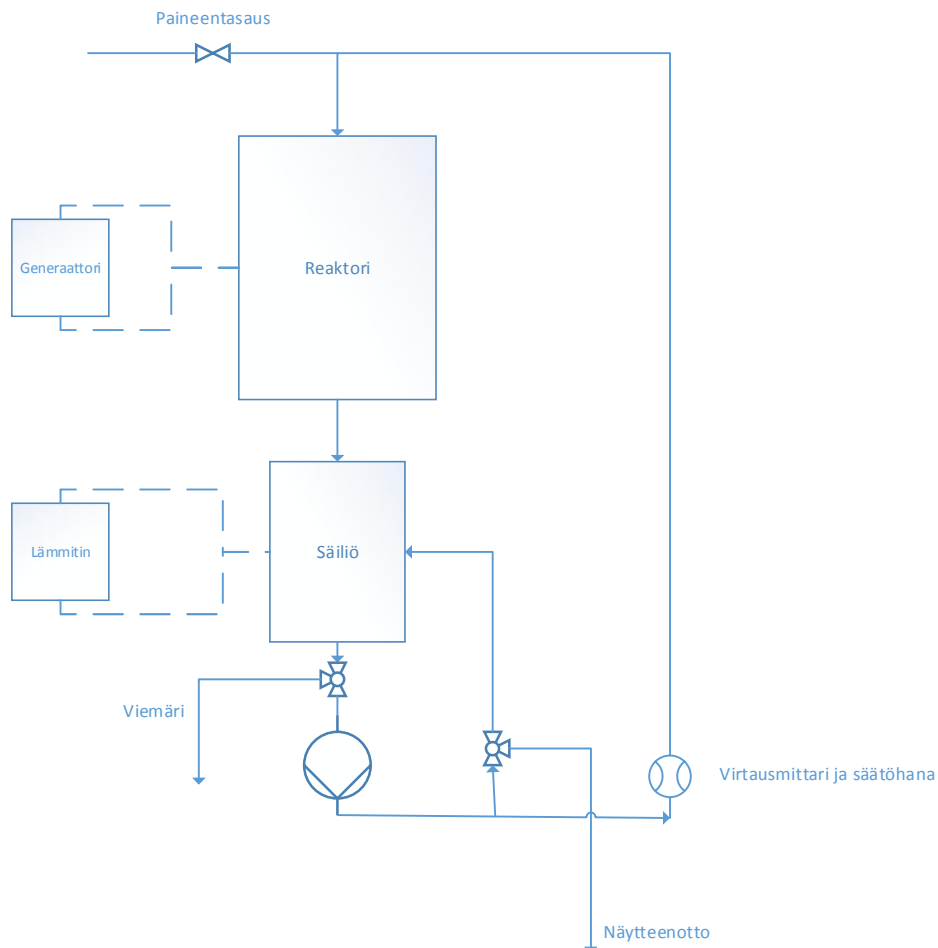
Kokeiden tarkoituksena oli selvittää, vaikuttaako tutkittavan liuoksen esilämmittäminen hapettumisnopeuteen. Tutkimuksen pohjana käytettiin oletusta, että korkeammassa lämpötilassa hydroksyyliiradikaali reagoisi paremmin hapettavien aineiden kanssa.

7 MITTAUSTEN SUORITUS

Mittaukset on jaettu kahteen osioon. Ensimmäisessä osiossa oksaalihappoliuosta ajetaan PCD-laitteiston läpi. Toisessa osiossa kerättyjen näytteiden oksalaattipitoisuudet analysoidaan titraamalla.

7.1 Koelaitteisto

Laitteisto koostuu PCD-reaktorista, korkeajännitepulssigeneraattorista, lämmitykseen kytketystä säiliöstä ja pumpusta. PCD-reaktorissa on kaksi maadoitettua levyelektrodia ja niiden välissä kulkee useita elektrodivaijereita. Neste syötetään ylhäältä reaktorin läpi säiliöön, josta se johdetaan pumpun avulla takaisin reaktoriin. Samalla generaattori syöttää korkeajännitepulsseja vaijerielektrodeihin, jolloin korkeajännite- ja maaelektrodien välillä syntyy pulssittaisia koronapurkauksia. Tutkimuksessa käytetty PCD-laitteisto on esitelty yksinkertaistettuna kuvassa 2.



Kuva 2 Käytetyn PCD-laitteiston pi-kaavio.

Pulssigeneraattorin tehoa ja pulssitaajuutta pystytään säätämään taulukon II mukaisesti. Kokeissa tehoksi valittiin 100 W, jolloin taajuus oli 833 pulssia sekunnissa. Yhden pulssin energia oli noin 0,12 J. Pumpun virtausnopeudeksi säädettiin 4,6 litraa minuutissa.

Taulukko II. Pulssigeneraattorin taajuuden ja tehon suhde.

f [pps]	P [W]
50	6
200	24
300	36
500	60
667	80
833	100

7.2 Hapetuskokeet

PCD-kokeita tehtiin vakiokonsentraatiossa vaihtelevilla nesteen alkulämpötiloilla. Kaasufaasina käytettiin kaikissa kokeissa ilmaa. Ennen liuksen valmistamista säiliön lämmitys asetettiin noin 5 °C korkeammaksi kuin tutkittava liuos. Tällä pyrittiin lämmittämään reaktoria lähelle nesteen alkulämpötilaa, jotta lämpöhäviöt olisivat mahdollisimman pienet.

Jokaiseen kokeeseen valmistettiin 10 litran liuos, joka sisälsi 0,001 mol/l oksaalihappoa. Liuos valmistettiin mittaamalla 100 ml 0,1-molaarista oksaalihappoa mittapulloon ja esilämmitettyä vettä mitattiin vaa'alla 9800 grammaa. Mitatut liuokset kaadettiin PCD-laitteiston säiliöön. Lopuksi mittapullo huuhdeltiin 100 millilitralla vettä, joka lisättiin liuokseen, jolloin kokonaistilavuudeksi saatiin 10 l.

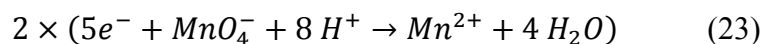
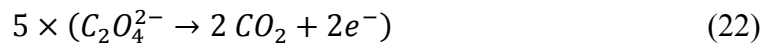
Jokaisessa kokeessa otettiin yhteensä viisi näytettä ajanhetkillä 0, 30, 60, 90 ja 120 minuuttia. Ennen jokaista näytteenottoa pulssigeneraattori kytkettiin pois päältä ja ajanmittaus pysäytettiin. Tämän jälkeen nesteen annettiin kiertää laitteistossa 3 minuuttia, jotta liuksesta tulisi mahdollisimman homogeeninen. Jokaisessa näytteenotossa tutkittavaa liuosta otettiin 250 ml käyttäen 125 ml näytepurkkia. Aluksi purkki huuhdeltiin tutkittavalla

liuoksella, jolloin hanaan mahdollisesti seisomaan jäänyt neste saatiin pois. Tämän jälkeen purkki täytettiin uudelleen näytteellä.

Tutkittavan liuoksen lämpötilaa pyrittiin seuraamaan mittaamalla säiliössä olevan nesteen lämpötila ennen ja jälkeen kokeiden. Reaktorin lämpötilaa seurattiin mittaamalla neste-kaasufaasin lämpötila jokaisen näytteenoton yhteydessä.

7.3 Analyysi

Kokeissa saadut näytteet analysoitiin titraamalla ne kaliumpermanganaattiliuoksella. Titrausmenetelmä perustuu hapetus-pelkistysreaktioon permanganaatin ja oksaalihapon välillä. Yhtälö 22 esittää pelkistymisreaktion, yhtälö 23 hapettumisreaktion sekä yhtälö 24 kokonaisreaktion. Käytetty menetelmä vaatii happamat olosuhteet, jotta MnO_4^- ei pelkisty mangaanidioksidiksi. Tämän vuoksi näytteisiin lisättiin vahvaa rikkihappoa ennen analyysiä.



Kokonaisreaktio:



Näytteet analysoitiin mittaamalla 25 ml näytettä 100 ml erlenmeyerpulloon. Tämän jälkeen lisättiin 50 ml ionivaihdettua vettä ja 5 ml väkevää suolahappoa. Liuos lämmitettiin noin 70 °C:en lämpötilaan reaktion nopeuttamiseksi. Erlenmeyerpullo asetettiin lämmitetyn magneettisekoittimen päälle ja byretin avulla lisättiin kaliumpermanganaattia. Titranttia lisättiin pisara kerrallaan, kunnes väritön liuos muuttui pysyvästi vaaleanpunaiseksi.

Käytetyn kaliumpermanganaatin tilavuuden perusteella voitiin kaavan 25 mukaisesti ratkaista oksaalihapon pitoisuus.

$$C_{(COOH)_2} = \frac{2 \cdot C_{KMnO_4} \cdot V_{eq}}{5 \cdot V_{sample}} \quad (25)$$

jossa	C_{KMnO_4}	Kaliumpermanganaattiliuoksen konsentraatio
	V_{sample}	Titrattavan näytteen määrä millilitroina
	V_{eq}	Titrauksessa kulunut $KMnO_4$ millilitroina

Määrityksessä käytetyt arvot olivat $C_{KMnO_4} = 0,02$ mol/l ja $V_{sample} = 25$ ml.

Kokeessa käytetty kaliumpermanganaattiliuos valmistettiin sekoittamalla 0,63 g kiinteää kaliumpermanganaattia litraan kuumaa milliporevettä. Liuosta keitettiin tunnin ajan vetokaapissa, jonka jälkeen sen annettiin jäähtyä viisi tuntia.

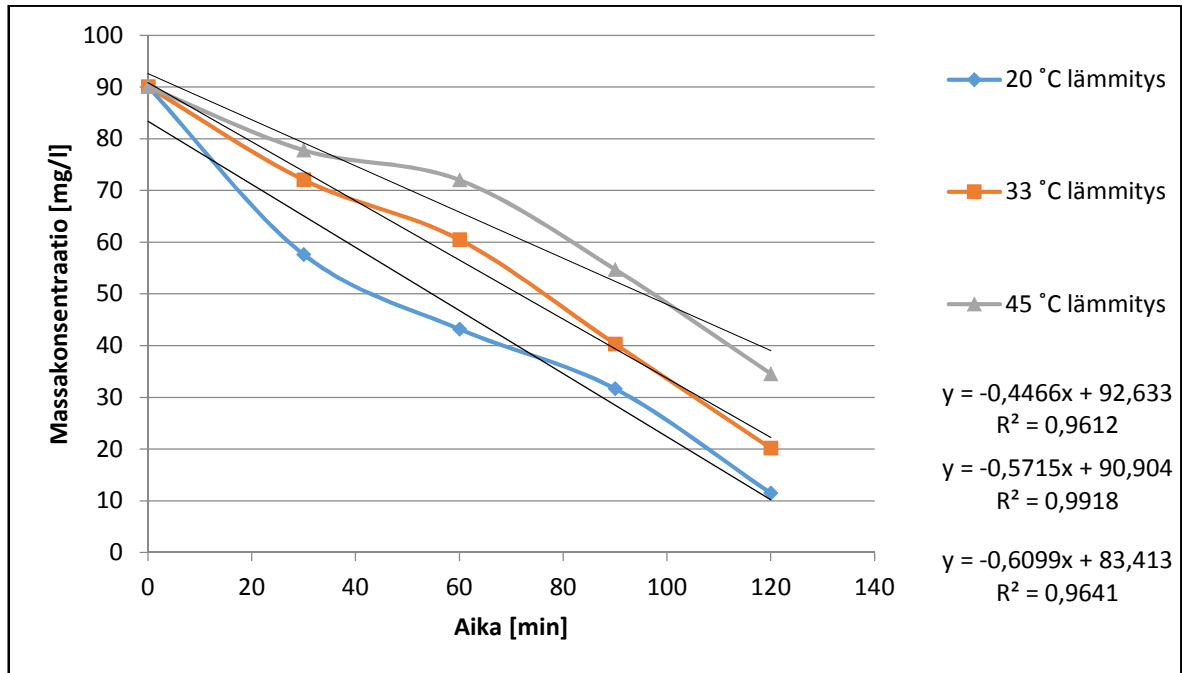
8 MITTAUSTULOKSET JA TULOSTEN ESITTELY

Oksaalihapon konsentraatioiden määritettiin viidellä eri alkulämpötilalla ajanhetkillä 0, 30, 60, 90 ja 120 minuuttia. Liitteessä I on esitetty kokeiden analyyseista saadut tulokset. Näytteiden massakonsentraatiot on laskettu yhtälöllä 26.

$$c_m = c \cdot M_{(COOH)_2} \cdot 1000 \frac{mg}{g} \quad (26)$$

jossa	c	Näytteen konsentraatio
	$M_{(COOH)_2}$	Oksaalihapon moolimassa, 90,04 g/mol

Hapetuskoekiden tutkimustulokset on esitetty kuvassa 3. Kuvassa on asetettu lähtöpitoisuudeksi valmistetun liuoksen laskennallinen pitoisuus ja käsittelyn aikana otettujen näytteiden oksalaattipitoisuudet on johdettu titraustuloksista.



Kuva 3. Oksalaattikonsentraatiot kokeissa ajan funktiona.

Systeemiin tuotu energia eri ajanhetkillä on esiteltyä taulukossa III yhtälön 27 mukaisesti.

$$E = \frac{P \cdot t}{V} \quad (27)$$

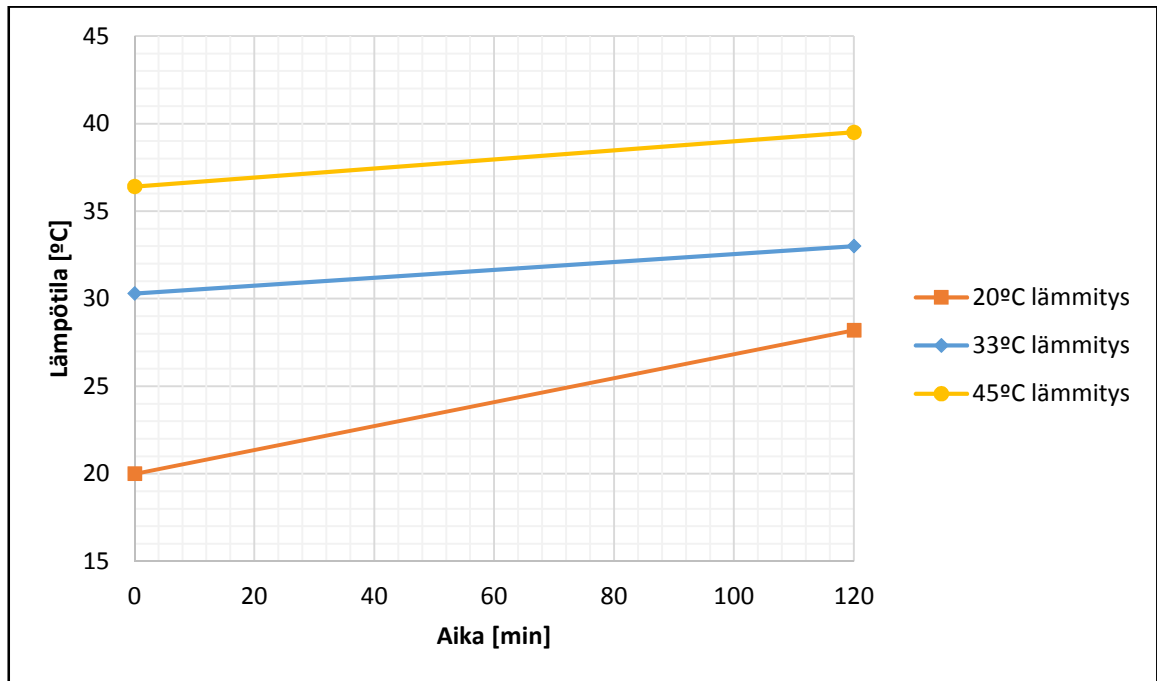
jossa

E	Reaktoriin syötetty energia, kW
t	Aika, h
V	Käsitellyn nesteen tilavuus, m ³ .

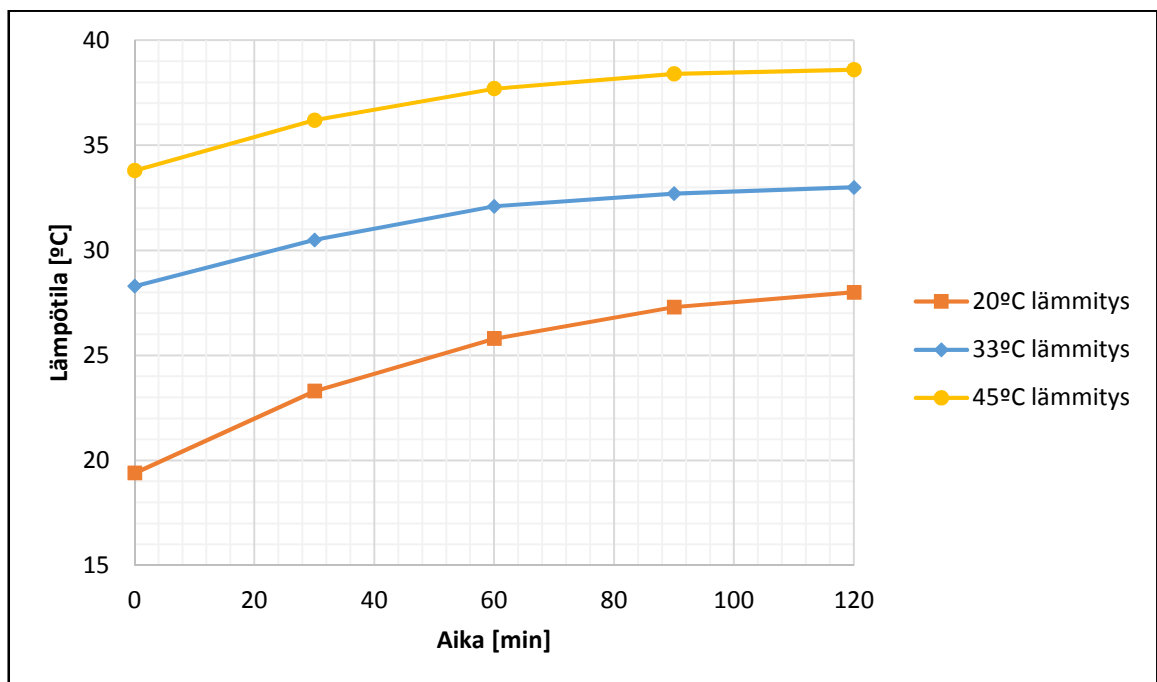
Taulukko III. Systeemiin tuotu energia eri ajanhetkillä.

t [h]	0	0,5	1	1,5	2
V [m ³]	0,01	0,00975	0,0095	0,00925	0,009
E [kWh/m ³]	0	5,1	10,4	15,8	21,4

Kuvassa 4 on esitetty nesteiden lämpötilat kokeiden alussa sekä lopussa eri säädetyissä lämpötiloissa ja kuvassa 5 kaasufaasin lämpötilat kokeiden aikana.



Kuva 4. Nesteiden lämpötilat ajan funktiona eri kokeissa säädetyillä lämpötiloilla.



Kuva 5. Kaasufaasin lämpötilat ajan funktiona eri kokeissa säädetyillä lämpötiloilla.

9 JOHTOPÄÄTÖKSET JA TULOSTEN TARKASTELU

Työssä tutkittiin lämpötilan vaikutusta hapettumiseen PCD-menetelmällä. Tätä varten suoritettiin kokeita oksaalihappoliuoksilla eri alkulämpötiloissa. PCD-kokeista saadut liuosnäytteet analysoitiin titraamalla ne kaliumpermanganaatilla ja laskettiin näytteiden massakonsentraatiot.

Kokeista saaduista tuloksista nähdään, että kaikilla tutkituilla lämpötila-alueilla oksaalihappo hapettuu suhteellisen tehokkaasti. Tutkimustulokset viittaavat lämpötilan kasvun kuitenkin heikentävän hapetustehoa, minkä arvioidaan johtuvan otsonin korkeammasta liukoisuudesta veteen alhaisemmassa lämpötilasta. Otsonin rooli saattaa siis olla käytetyissä koejärjestelyissä merkittävämpi kuin lämpötilan nousun aiheuttama mahdollinen muutos hydroksyyliiradikaalien ja kohdeyhdisteen välisissä reaktioissa.

Tutkimuksen laajuuden perusteella voidaan havainnot todeta suuntaa antaviksi, ja lisätutkimuksia suositellaan lämpötilan vaikutuksen systemaattiseen ja laajamittaisempaan tarkasteluun vahvan tutkimusdatan ja lämpötilan vaikutusmallin luomiseksi. Kuvien 5 ja 6 perusteella huomataan, että laitteistossa oleva neste ei pysynyt vakio- P_{CD} -lämpötilassa ajojen aikana, joten laitteiston lämpöeristystä kannattaa myös parantaa, jotta ympäristön vaikutus lämpötilaan kokeiden aikana saataisiin minimoitua.

LÄHTEET

1. Lukeš P. 2001. Water Treatment by Pulsed Streamer Corona Discharge. Väitöskirja. Institute of Chemical Technology, Prague, Department of Water Technology and Environmental Engineering. 117 s. ISBN 80-902724-6-0
2. Andreozzi R., Caprio V., Insola A., Marotta R. 1999. Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery. *Catalysis Today*, 53, Sivut 51-59.
3. Pera-Titus M., García-Molina V., Baños M., Giménez J., Esplugas S. 2004. Degradation of chlorophenols by means of advanced oxidation processes: a general review. *Applied Catalysis B: Environmental*, 47, Sivut 219-256.
4. Sugiarto A., Ohshima T., Sato M. 2002. Advanced oxidation processes using pulsed streamer corona discharge in water. *Thin Solid Films*, 407, Sivut 174-178.
5. Ribeiro A., Nunes O., Pereira M., Silva A. 2015. An overview on the advanced oxidation processes applied for the treatment of water pollutants defined in the recently launched Directive 2013/39/EU. *Environment International*, 75, Sivut 33-51.
6. Panorel I., Preis S., Kornev I., Hatakka H., Louhi-Kultanen M. 2013. Oxidation of Aqueous Pharmaceuticals by Pulsed Corona Discharge. *Environmental Technology*, 34, Sivut 923-930.
7. Panorel I., Preis S., Kornev I., Hatakka H., Louhi-Kultanen M. 2013. Oxidation of Aqueous Pharmaceuticals by Pulsed Corona Discharge. *Ozone: Science & Engineering*, 35, Sivut 116-124.
8. Panorel I., Kaijanen L., Kornev I., Preis S., Louhi-Kultanen M., Sirén H. 2013. Pulsed corona discharge oxidation of aqueous lignin: decomposition and aldehydes formation. *Environmental Technology*, DOI: 10.1080/09593330.2013.821144

9. Joshi A.A., Locke, B.R., Arce P., Finney W.C. 1995. Formation of hydroxyl radicals, hydrogen peroxide and aqueous electrons by pulsed streamer corona discharge in aqueous solution. *Journal of Hazardous Materials*, 41, Sivut 3-30. 41.

10. Panorel I. 2014. Pulsed corona discharge as an advanced oxidation process for degradation of organic compounds in water. Väitöskirja. Lappeenranta teknillinen yliopisto. Lappeenranta. 48 s. ISBN 978-952-265-477-9

11. Purdue University. [verkkojulkaisu]. Saatavissa: http://chemed.chem.purdue.edu/genchem/topicreview/bp/ch19/problems/ex19_4s.html [noudettu 23.11.2014]

Titraustulokset

20 °C lämmitys	näyte	Veq [ml]	c [mol/l]	cm [mg/l]
	0	1,8	0,00058	51,86
	1	2	0,00064	57,63
	2	1,5	0,00048	43,22
	3	1,1	0,00035	31,69
	4	0,4	0,00013	11,53

33 °C lämmitys	näyte	Veq [ml]	c [mol/l]	cm [mg/l]
	0	1,9	0,00061	54,74
	1	2,5	0,00080	72,03
	2	2,1	0,00067	60,51
	3	1,4	0,00045	40,34
	4	0,7	0,00022	20,17

45 °C lämmitys	näyte	Veq [ml]	c [mol/l]	cm [mg/l]
	0	2,5	0,00080	72,03
	1	2,7	0,00086	77,79
	2	2,5	0,00080	72,03
	3	1,9	0,00061	54,74
	4	1,2	0,00038	34,58