

**LAPPEENRANNAN TEKNILLINEN YLIOPISTO**

**TEKNILLINEN TIEDEKUNTA**

**KEMIANTEKNIikka**

Kandityö

**PAPERITEHTAAN POISTOVEDEN OTSONOINTI**

Työn tarkastaja

Professori Juha Kallas

Assistentti Markku Kuosa

Työn ohjaaja

Professori Juha Kallas

Assistentti Markku Kuosa

Lappeenrannassa 10.10.2007

Jani Siitonen  
Kaivosuonkatu 1 B 16  
53850 Lappeenranta  
puh. 0400 619 251

## SYMBOLILUETTELO

### Symbolit

a	aineensiirtopinta-ala tilavuusyksikköä kohti	$\text{m}^2/\text{m}^3$
BOD	biologinen hapenkulutus	mg/L
c	konsentraatio	mol/L
COD	kemiallinen hapenkulutus	mg/L
E	energia	Ws
IC	epäorgaanisen hiilen kokonaismäärä	mg/L
He	Henryn lain vakio	$\text{mol}/\text{dm}^3\text{Pa}$
$K_L$	kokonaisaineensiirtokerroin	m/s
k	reaktionopeusvakio	
P	teho	W
p	paine	Pa
T	lämpötila	K
t	aika	s
TSS	kiintoainepitoisuus	kg/t
TC	hiilen kokonaismäärä	mg/L
TOC	orgaanisen hiilen kokonaismäärän	mg/L

### Alaindeksit

$\text{O}_3$	otsoni
s	kyllästystila

### Muut merkinnät

[ ]	konsentraatio	mol/L
-----	---------------	-------

# SISÄLLYS

## SYMBOLILUETTELO

1	JOHDANTO .....	3
2	PAPERITEHTAAN VESIONGELMAT .....	4
	2.1 Veden käyttökohteet paperitehtaalla .....	4
	2.2 Jätevesien koostumus .....	5
	2.3 Jäteveden vaikutukset ympäristöön .....	6
	2.4 Päästöjen kehittyminen .....	6
3	PÄÄSTÖJEN VÄHENTÄMINEN JA JÄTEVESIEN PUHDISTUS .....	8
	3.1 Jätevesien sisäinen puhdistus .....	8
	3.2 Jätevesien ulkoinen puhdistus .....	8
	3.3 Kiintoaineen poisto .....	10
	3.3.1 Yleistä .....	10
	3.3.2 Selkeytys .....	10
	3.3.3 Flotaatio .....	11
	3.3.4 Suodatus .....	11
	3.3.5 Kemiallinen puhdistus .....	12
	3.4 Biologinen puhdistus .....	13
4	OTSONOINTI .....	15
	4.1 Otsonin ominaisuudet .....	15
	4.2 Otsonin faasitasapaino ja aineensiirto .....	16
	4.3 Liuenneen otsoni hajoaminen .....	17
	4.4 Otsonin reaktiot orgaanisten yhdisteiden kanssa .....	19
	4.4.1 Molekyylläisen otsonin reaktiot .....	19

4.4.2	Hydroksyyliiradikaalien reaktiot.....	22
4.5	Otsonointiprosessi.....	22
4.6	Otsonoinnin vaikutukset .....	24
5	KOEJÄRJESTELYT .....	27
5.1	Kokeissa käytetty vesi.....	27
5.2	Kemikaaliluettelo .....	27
5.3	Otsonointilaitteisto ja kokeiden suoritus.....	27
5.4	Analysointimenetelmät .....	30
6	TULOKSET .....	32
6.1	Yleistä .....	32
6.2	Orgaanisten yhdisteiden hapettaminen .....	33
6.3	Ligniinin poisto .....	38
6.4	Värin ja sameuden poisto .....	39
6.5	Vaahtanalyysi.....	42
7	YHTEENVETO .....	44

## LÄHDELUETTELO

LIITE 1 MITTAUSPÖYTÄKIRJA

LIITE 2 SOGON /1/ MITTAUSPÖYTÄKIRJA

LIITE 3 KALIBROINTISUORA COD:N MÄÄRITYSTÄ VARTEN

LIITE 4 VAAHTOANALYYSI, SOGO /1/

## 1 Johdanto

Paperiteollisuus on eräs merkittävimmistä vesistöjen kuormittajista Suomessa. Jätevettä syntyy huomattavia määriä muun muassa paperikoneen ylijooksuna, massan valmistuksessa ja kuorimossa. Nykyisin valtaosa suomalaisten paperitehtaiden jätevesistä käsitellään mekaanisen ja biologisen käsittelyn yhdistelmänä aktiivilietelaitoksessa. Käsittelyn avulla saadaan tehokkaasti veden biologinen hapenkulutus laskemaan lähelle nollaa. Ongelman muodostaa kuitenkin poistoveden suhteellisen suuri biologisesti hajoamattomien orgaanisten komponenttien määrä.

Poistoveden suurta kemiallista hapenkulutusta (COD) voidaan laskea hapettamalla biologisesti hajoamattomia yhdisteitä. Ominaisuuksiltaan otsoni sopii paperitehtaan poistovedenkäsittelyyn varsin hyvin. Se on voimakas hapetin ja reagoi klooria vähemmän myrkyllisiksi sivutuotteiksi. Kemiallisen hapenkulutuksen lisäksi otsonoinnilla voidaan vähentää muun muassa ligniinipitoisuutta, väriä ja sameutta.

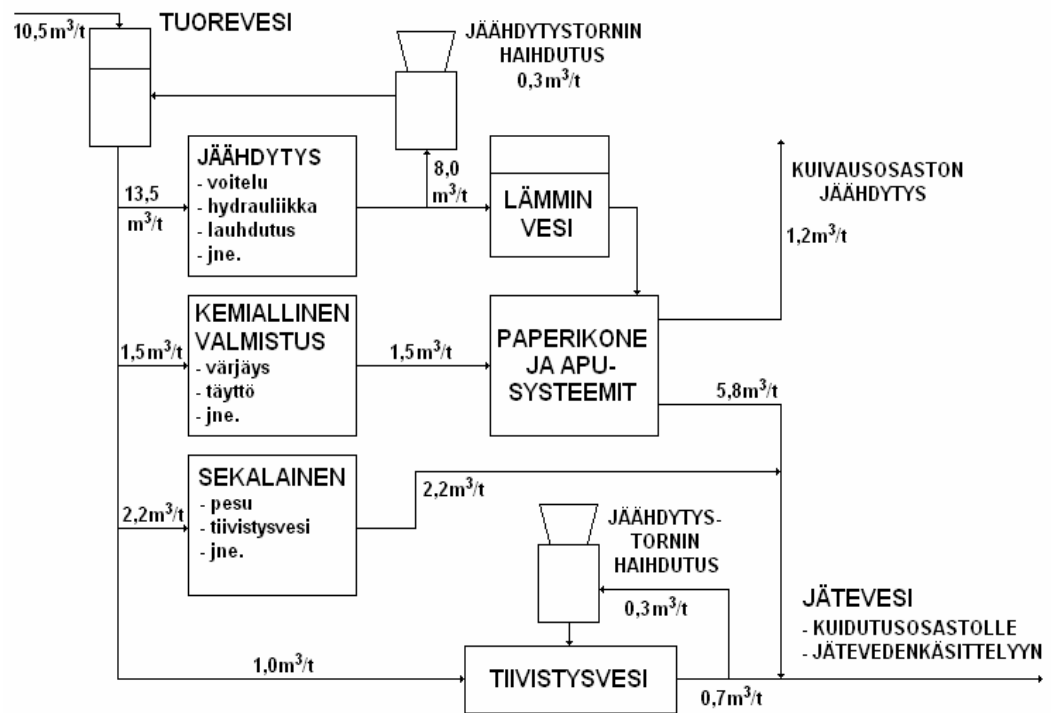
Tässä kandityössä tarkastellaan otsonoinnin soveltuvuutta paperitehtaan poistoveden käsittelyyn. Teoriaosassa käsitellään paperitehtaan jätevesiongelmia, päästöjen vähentämisperiaatteita sekä otsonin ominaisuuksia jätevedenkäsittelyssä. Kokeellisessa osiossa tutkitaan otsonipitoisen kaasun syötön virtausnopeuden vaikutusta otsonointitehokkuuteen. Käytännössä katsoen määritetään, kuinka paljon otsonointi vähentää veden kemiallista hapenkulutusta, biologisen ja kemiallisen hapenkulutuksen suhdetta, orgaanisen hiilen määrää, väriä, ligniinipitoisuutta ja sameutta suhteessa otsoniannokseen ja otsonaattorin kuluttamaan energiaan. Omien mittaustulosten lisäksi työssä on hyödynnetty samassa laboratoriossa työskennelleen Mireia Sogon /1/ vastaavia mittaustuloksia sekä hänen otsonoinnissa syntyvästä vaahdosta tekemäänsä analyysiä.

## 2 Paperitehtaan vesiongelmat

### 2.1 Veden käyttökohteet paperitehtaalla

Paperitehtaalla tarvitaan runsaasti vettä sekä prosessin raaka-aineena, että prosessilaitteiden jäähdytyksessä ja voitelussa. Itse valmistusprosessissa vettä käytetään muun muassa massojen ja kemikaalien laimennukseen, erilaisiin pesuihin ja huuhteluihin sekä paperinvalmistuksen kemian aikaansaantiin ja ylläpitoon. Nykyaikaisten paperi- ja kartonkitehtaiden tuoreveden kulutus on paperilaadusta riippuen noin 5 - 15 m<sup>3</sup>/tp. Alimmat arvot edustavat kartonki- ja sanomalehtipaperitehtaita, joissa kiertovesijärjestelmä on yksivaiheinen. Hienopaperi- ja painopaperitehtaiden jätevesimäärät ovat suuremmat, mikä johtuu muun muassa useampivaiheisista kiertovesijärjestelmistä. Edellä mainittuihin jätevesimäärin eivät sisälly niin sanotut puhtaat jäähdytysvedet, jotka nykyisin lähes poikkeuksessa erotetaan prosessista tulevista jätevesistä. Tarvittava jäähdytyskierto on paperitehtaissa tyypillisesti 10 - 15 m<sup>3</sup>/t. /2,3/

Kuvassa 1 on esitetty veden kulutus paperitehtaan eri osissa. Valtaosa paperitehtaan jätevesistä syntyy paperikoneiden ylijouksuina. Jätevedet sisältävät erilaisia puun ainesosia, kemikaaleja sekä prosessin apuaineita kuten täyteaineita ja päällystyspigmentejä. Lisäksi merkittäviä jätevesipäästöjä syntyy massan valmistuksessa ja kuorimossa. /3/



Kuva 1. Tuoreveden kulutus paperitehtaan eri osissa. Jäähdytysvesi oletetaan kierrätettäväksi jäähdytystornien avulla. /4/

## 2.2 Jätevesien koostumus

Metsäteollisuuden jätevedet sisältävät tyypillisesti puuta joka alkuperäisessä tai muuttuneessa muodossa kuten ligniininä tai tärkkelyksenä. Lisäksi jätevedet sisältävät erilaisia prosessikemikaalijäännöksiä ja niiden reaktiotuotteita, erityyppisiä päällyste- ja täyteainekemikaaleja sekä apukemikaaleja. Jätevesille on ominaista suuri kolloidien määrä. Ravinteita on yleensä vähän verrattuna kunnallisiin jätevesiin. /3/

Yleisimmät jäteveden laatua kuvaavat parametrit ovat kiintoainepitoisuus TSS, biologinen hapenkulutus  $BOD_{(5/7)}$ , kemiallinen hapenkulutus COD, kokonaistyyppi ja -fosfori sekä orgaaniset halogeenit AOX. BOD kuvaa, kuinka paljon jäteveden orgaaninen aines kuluttaa vesistössä happea (mg/L). COD on puolestaan hapen määrä, joka tarvitaan orgaanisen aineksen kemialliseen hapettamiseen. AOX on mitta orgaaniseen aineeseen sitoutuneille halogeneille. /3,4/

Paperitehtaan jäteveden sisältämiä happea kuluttavia yhdisteitä ovat esimerkiksi alkoholit ja sokerit. Vesistöjen rehevöitymistä aiheuttavat ravinteet, lähinnä typpi ja fosfori, ovat peräisin puusta ja jäteveteen lisätyistä ravinteista. Lisäravinteiden

tarkoitus on tarjota aktiivilietelaitoksen mikrobeille orgaanista ainetta ja ravinteita oikeassa suhteessa. Typen suhde BOD:hen tulee olla 0,8 - 3,5 : 100 ja fosforin 0,3 - 0,6 : 100. Ravinteiden ja hapenkulutusta lisäävien yhdisteiden lisäksi paperi- ja sellutehtaiden jätevedet sisältävät jonkin verran kiintoainetta, orgaanisia halogeeneja, orgaanisia rikkiyhdisteitä sekä rasva- ja hartsihappoja. /3/

### **2.3 Jäteveden vaikutukset ympäristöön**

Metsäteollisuuden jätevesien keskeisiä vaikutuksia vesistöön ovat rehevöityminen ja happitilanteen huononeminen. Vesistöjen rehevöitymistä aiheuttavat lähinnä fosfori ja typpi. Fosfori on tyypillisesti minimiravinne järvi- ja typpi merialueilla. Näin ollen fosfori aiheuttaa rehevöitymistä lähinnä järvissä ja typpi merissä. Rehevöitymisen seurauksena vesistöjen virkistys arvo alenee ja arvokalojen osuus vähenee. /2,3/

Happea kuluttavat aineet aiheuttavat vesistöjen happitilanteen huononemisen erityisesti talvella, kun jää peittää vesistöjä. Liian alhainen happipitoisuus aiheuttaa muun muassa kalakuolemia ja vapauttaa pohjalietteestä rautaan sitoutunutta fosforia, joka puolestaan lisää rehevöitymistä. /2,3/

Jäteveden sisältämä kiintoainne aiheuttaa veden samentumisen, pohjan liettymisen ja vesistöjen mataloitumisen. Tällä hetkellä kiintoainepäästöjen vaikutukset ovat tosin varsin pieniä. Jatkuva pH-pitoisuuden vaihtelu saattaa vaikuttaa kalakantaan. Orgaaniset halogeenit aiheuttavat kalojen maku- ja hajuhaittoja sekä kehityshäiriöitä. Myös pihkat ja hartsihapot aiheuttavat kalojen makuvirheitä, mutta nykyisillä päästötasoilla makuvirheet ovat harvinaisia. /3/

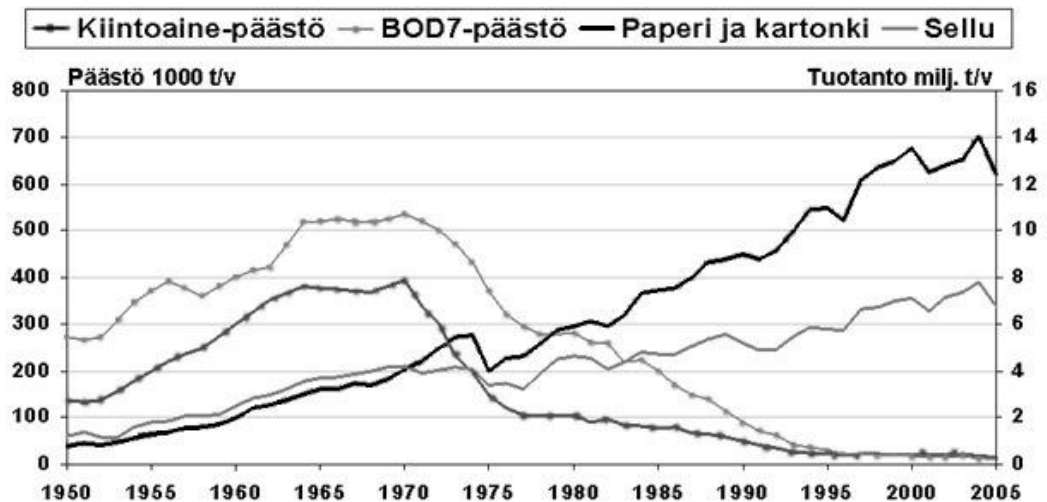
### **2.4 Päästöjen kehittyminen**

Metsäteollisuuden päästöt ovat vähentyneet merkittävästi viimeisen parinkymmenen vuoden aikana huolimatta tuotantomäärien kasvusta. Erityisen paljon on onnistuttu vähentämään hapenkulutusta lisäävien yhdisteiden ja klooriyhdisteiden päästöjä. Kuvassa 2 on esitetty Suomen massa- ja paperiteollisuuden tuotannon sekä BOD<sub>7</sub>- ja kiintoainepäästöjen kehitys viime vuosikymmeninä. /3/



Päästöjen runsas väheneminen johtuu lähinnä biologisten jätevedenpuhdistamoiden käyttöönotosta 1980-luvun loppu- ja 1990-luvun alkupuolella. Vuonna 1995 metsäteollisuuden kiintoaine- ja BOD-päästöt olivat noin 95 % pienemmät kuin vuonna 1970, vaikka tuotanto samanaikaisesti kaksinkertaistui. Päästöjen laskusta huolimatta metsäteollisuus on edelleen suurin vesistöjen happea kuluttavan kuormituksen aiheuttaja Suomessa. /3/

Typpi- ja fosforipäästöt ovat vähentyneet viime vuosikymmeninä huomattavasti vähemmän kuin BOD-päästöt. Toisaalta ravinteiden osalta metsäteollisuus ei olekaan merkittävimpiä kuormittajia Suomessa. Sellu- ja paperiteollisuuden osuus typpi- ja fosforipäästöistä on muutama prosentti. /3/



Kuva 2. Suomen massa- ja paperiteollisuuden jätevesipäästöjen ja tuotannon kehitys. /3/

### **3 Päästöjen vähentäminen ja jätevesien puhdistus**

#### **3.1 Jätevesien sisäinen puhdistus**

Puunjalostusteollisuuden tavoitteena on vähentää veden käyttöä ja jätevesien määrää. Vaikka vettä on Suomessa runsaasti, käyttöveden määrää kannattaa vähentää. Syitä ovat muun muassa raakaveden hinta ja rajoitettu saanti, veden- ja jätevedenkäsittelylaitosten laajennuksen välttäminen, pienemmät kuitu- ja kemikaalihäviöt sekä energiansäästö. Metsäteollisuuden jätevesipäästöjä voidaan vähentää sekä sisäisin että ulkoisin toimenpitein. /3/

Sisäisillä jätevesien puhdistusmenetelmillä vaikutetaan suoraan päästöjen lähteeseen. Parannuksia voidaan saada aikaan muun muassa optimoimalla vesikiertoja, investoimalla uusiin laitteisiin, kuten tehokkaampiin pesureihin, ja käyttämällä uudelleen puhtaat jäähdytys- ja tiivistysvedet. Tällöin voidaan saavuttaa säästöjä raaka-aine- ja energiakustannuksissa. Toisaalta siirtyminen vähemmän päästöjä tuottavaan teknologiaan aiheuttaa myös huomattavia kustannuksia. /3/

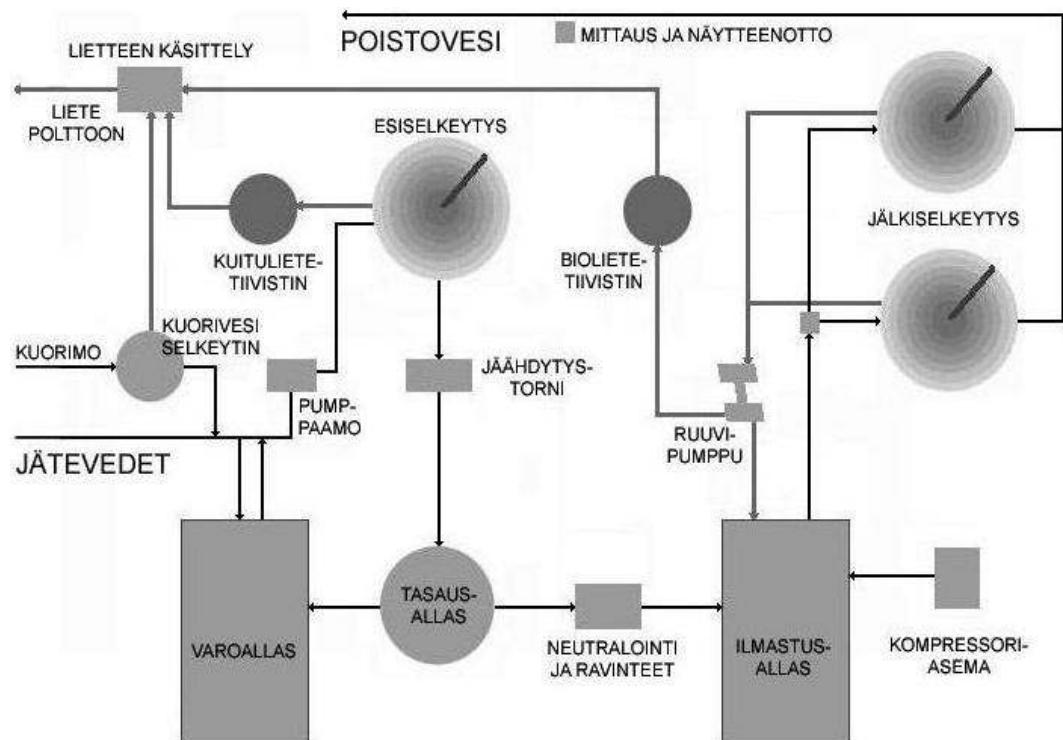
Tärkein sisäisen puhdistuksen periaate on prosessivesien mahdollisimman runsas kierrättäminen siten, että tehtaalta johdetaan ulos mahdollisimman vähän jätevettä. Kierrätysvesiä voidaan tarvittaessa puhdistaa haitallisten aineiden liiallisen kertymisen ehkäisemiseksi. Tyypillisesti periaatteena on käyttää jokaisessa osaprosessissa juuri riittävän puhdasta vettä. Paperitehtaassa kierrätys toteutetaan niin sanotulla vastavirtaperiaatteella. Paperikoneelta poistuva vesi kierrätetään massaosastolle ja edelleen kuorimolle, jossa kelpaa huonompi-laatuinen vesi. Liiallinen vedenkäytön vähentäminen aiheuttaa kuitenkin usein erilaisten saostumien muodostumista. /3/

#### **3.2 Jätevesien ulkoinen puhdistus**

Jäteveden sisäisen puhdistuksen lisäksi käytetään tyypillisesti ulkoista jäteveden puhdistusteknologiaa. Toisin sanoen tehtaalta poistuva jätevesi puhdistetaan erillisessä puhdistuslaitoksessa mahdollisimman tehokkaasti. Ulkoinen puhdistus

ei juuri häiritse valmistusprosessia ja lisäksi nykyinen teknologia on varsin tehokasta. /3/

Metsäteollisuuden jätevesien puhdistuksessa käytetään mekaanista, biologista ja kemiallista puhdistusta. Jätevedenkäsittely on tyypillisesti monivaiheinen prosessi. Käsittelymenetelmät voidaan luokitella primääri-, sekundaari-, ja tertiäärikäsittelyyn, joista kaksi ensin mainittua riittävät nykyään halutun puhdistustason saavuttamiseksi. Primääri-käsittelyyn kuuluu kiintoaineen poisto suodatuksella, selkeytyksellä ja kemiallisilla menetelmillä. Sekundaarikäsittely käsittää puolestaan BOD:n ja COD:n poiston biologisin menetelmin. Joissakin tapauksissa käytetään myös tertiäärikäsittely esimerkiksi bioflokkien, värin ja jäännös-COD:n poistoon. Kuvassa 3 on esitetty kaavio jäteveden ulkoisesta puhdistuksesta tyypillisellä aktiivilietelaitoksella. /2,3/



Kuva 3. Periaatekaavio jäteveden ulkoisesta puhdistuksesta. /3/

Nykyisellä tekniikalla pystytään ulkoisella puhdistuksella poistamaan parhaimmillaan kiintoaineesta noin 98 - 99 %, BOD:stä 98 - 99 %, COD:stä 80 - 90 %, fosforista 80 - 95 % ja typestä 75 - 85 %. Taulukossa I on esitetty ranskalaisilta paperitehtailta eri paperilajeille saatuja päästöarvoja. Lukujen voidaan olettaa pätevän yleisesti EU:n alueella, mutta ne ovat kuitenkin lähinnä

vain suuntaa antavia. Erot luvuissa johtuvat lähinnä eroista vesikiertojen sulkemisessa, tehtaan olosuhteista (esimerkiksi ikä, koko, laitteiden kunto), prosessien säädöistä ja eroista jätevedenlaitosten tehokkuuksissa. /3,4/

Taulukko I Tyypillisiä jäteveden pitoisuuksia ennen ja jälkeen käsittelyn. /4/

	TSS (kg/ADt)		COD (kg/ADt)		BOD <sub>5</sub> (kg/ADt)	
	ennen	jälkeen	ennen	jälkeen	ennen	jälkeen
puuvapaa paino- ja kirjoituspaperi	12 - 25	0,3 - 2	7 -15	1,5 - 4	4 - 8	0,4 - 0,8
kartonki	2 - 8	0,3 - 1	5 -15	1,2 - 3	3 - 7	0,2 - 0,6
pehmopaperi	2 - 30	0,3 - 1	8 -15	1,2 - 3	5 - 7	0,3 - 0,6
erikoispaperi <sup>1)</sup>	20 - 100	0,1 - 6	ei tietoa	1,5 - 8	ei tietoa	0,3 - 6

<sup>1)</sup> Käsittelyn jälkeiset luvut tarkoittavat pitoisuuksia pelkän primäärikäsittelyn jälkeen.

### 3.3 Kiintoaineen poisto

#### 3.3.1 Yleistä

Mekaaninen puhdistus on tyypillisesti ulkoisen jäteveden puhdistuksen ensimmäinen vaihe. Sillä voidaan poistaa valtaosa jäteveden kuitu- ja kiintoaineesta. Aluksi poistetaan suurimmat kiinteät epäpuhtaudet välppäyksellä. Välppä muodostuu yhdensuuntaisista säleiköistä, joiden välimatka on 5 - 15 mm. Tämän jälkeen erotetaan jäteveden pinnalla kelluva rasva kuorimalla ja raskas hiekka lyhyen viipymäajan omaavassa altaassa. /2,3/

Yleisiä mekaanisia puhdistusmenetelmiä ovat selkeytys, suodatus ja flotaatio. Menetelmän valinta riippuu puhdistettavan kiintoaineen ominaisuuksista ja vaaditusta puhdistustasosta. /2,3/

#### 3.3.2 Selkeytys

Selkeytystä käytetään useassa puhdistusprosessin vaiheessa. Se perustuu veden ja siinä olevien partikkelien erisuureen ominaispainoon. Esiselkeytyksessä kiintoaine, jälkiselkeytyksessä bioliete ja kemiallisessa selkeytyksessä flokit sedimentoituvat selkeytysaltan pohjalle. /2,3/

Gravitaatioselkeytyks tapahtuu joko ympyrän- tai suorakaiteenmuotoisessa selkeytysaltaassa. Liette johdetaan selkeyttimen keskiöön tai alkuosaan. Selkeytynyt jätevesi poistuu vastaavasti joko altaan ulkoreunalta tai loppupäästä. Laskeutunut liete kaavitaan altaan pohjalta ja pumpataan lietteenkäsittelyyn. Selkeytyksessä tarvittava viipymäaika on tyypillisesti 4 - 8 tuntia. Sellu- ja paperitehtaiden primääriselkeyttimien pohjalietteen sakeus on yleensä 2 - 5 %. Kiintoaineen erotuskyky vaihtelee välillä 70 - 95 % riippuen muun muassa kiintoaineen ominaisuuksista. /2,3/

### **3.3.3 Flotaatio**

Flotaatiota käytetään, kun vesi sisältää heikosti laskeutuvaa lietettä. Periaatteena on nostaa kiintoaine veden pinnalle pienten ilmakuplien avulla. Pinnalta liete kaavitaan lietekouruun. Liette raskain osa laskeutuu altaan pohjalle, minkä vuoksi myös pohjalla on kaavintalaitteisto. /2,3/

Flotaatioselkeytystä käytetään muun muassa paperikoneilla kuitujen talteenotossa ja puhdasvesilaitoksissa. Lisäksi se soveltuu kiintoaineen erotukseen biologisen puhdistuksen jälkeen. Koska flotaatiossa erottuva liete on erilaista verrattuna esimerkiksi pohjalietteeeseen, se ei sovellu sellaisenaan muiden lietteiden sekaan. Lisäksi flotaatioselkeytyksen käyttöä rajoittaa korkea energiankulutus. /2,3/

### **3.3.4 Suodatus**

Suodatuksen avulla voidaan jätevedestä poistaa kiintoaines varsin tehokkaasti. Suodatusta voidaan käyttää sekä jäteveden ulkoisessa että sisäisessä puhdistuksessa. Kuitujen talteenotossa ja jäteveden ulkoisessa puhdistuksessa suodatusta käytetään yleensä kiintoainepitoisuuden ollessa suuri. Ongelmia aiheuttaa tyypillisesti pihka ja hienoaines, jotka voivat tukkia suodatinkankaan. Lisäksi suodatuksen kokonaiskustannukset ovat tyypillisesti korkeat. /2,3/

Suodatusmenetelmiä ovat muun muassa ultra-, nano-, hiekka- ja kiekkosuodatus. Ultrasuodatusta käytetään esimerkiksi mekaanisen massan valmistuksen kiertovesien käsittelyssä ja paperitehtaan päällysteessä käytettävän sidelateksin talteenotossa. Menetelmällä voidaan poistaa vedestä kiintoaines, kolloidinen

materiaali ja bakteerit huokoisen, tiheän kalvon avulla. Erotuksen aikaansaamiseksi vaaditaan 0,1 - 1,0 MPa:n paine. Ultrasuodatuksen jatkeeksi soveltuu hyvin nanosuodatus. Sillä pystytään erottamaan nanoluokan kokoisia partikkeleita, kuten metalli-ioneja, suoloja, ja sokereita. /2,3/

Hiekkasuodatuksessa käsiteltävä jätevesi johdetaan hiekkakerroksen läpi, jolloin epäpuhtaudet jäävät suodattimeen. Menetelmä sopii tyypillisesti vesiin, joissa on vähän kiintoainetta ja sitä käytetään muun muassa biologisen käsittelyn jälkeen poistamaan jäännöskiintoaine. Kiekkosuodatus on puolestaan hyvä puhdistettaessa suuria vesimääriä. Sillä voidaan poistaa kiintoainetta, mutta ei liuenneita aineita tai mikrobeja. Tyypillinen kiintoainepitoisuus puhdistetussa jätevedessä on kiekkosuotimen jälkeen 30 - 50 mg/L, kaarisihtien jälkeen 100 - 300 mg/L ja hiekkasuodattimen jälkeen noin 10 mg/L. /2,3/

### 3.3.5 Kemiallinen puhdistus

Jäteveden kemiallisessa puhdistuksessa veteen lisätään saostuskemikaaleja, jotka saattavat poistettavat ainekset kiinteiksi flokeiksi. Muodostuneet flokit erotetaan selkeyttämällä tai flotaatiolla. Ennen flokkausta kemikaalit sekoitetaan veteen mahdollisimman tehokkaasti. Flokkausaltaissa sekoituksen tulee olla hellävaraista, jotteivät flokit rikkoonnu. /2,3/

Kemiallinen saostus perustuu hiukkasten sähköisten poistovoimien neutraloimiseen. Koska saostettava orgaaninen aines on lähes poikkeuksetta negatiivisesti varautunutta, käytetään saostukseen yleensä kationisia metallisuoloja. Tyypillisiä saostuskemikaaleja ovat alumiini-, ferri- ja ferrosuolat sekä kalkki. Lisäksi sekoitusvaiheessa lisätään orgaanista polyelektrolyyttiä flokkauksen tehostamiseksi. Itse saostuskemikaali pyritään saamaan saostumaan ulos esimerkiksi hydroksina. Tämä vaatii tarkkaa pH:n säätöä. /2,5/

Kemiallista jätevedenpuhdistusta käytetään lähinnä hienopaperitehtaille. Prosessi soveltuu erityisesti konstruoitujen jätevesijakeiden, kuten kuorimo- ja paperitehtaan pastajätevesien, käsittelyyn. Suomessa kemiallinen saostus on käytössä muutamilla paperi- ja kartonkitehtailla kuitu- ja pastapitoisten jätevesien käsittelyssä. /3/

### 3.4 Biologinen puhdistus

Biologisen jätevedenpuhdistuksen malleina ovat luonnon omat vedenpuhdistusmenetelmät. Biologisen puhdistuksen peruseriaate on hyödyntää luonnon mikrobikantoja, jotka käyttävät ravintonaan jäteveden orgaanista ainesta. Tyypillisimpiä menetelmiä ovat aktiivilieteprosessi, anaerobinen käsittely, biologinen suodin ja lammikointi. Kemiallisen metsäteollisuuden jätevesistä valtaosa käsitellään aktiivilieteprosessissa, jossa puhdistus tapahtuu aerobisesti ilmastetuissa altaissa. Altaista poistuva lietevesi erotetaan jälkiselkeyttimissä ja palautetaan takaisin ilmastukseen. /2,3/

Aktiivilieteprosessiin kuuluu kaksi päävaihetta - ilmastus ja selkeytys. Aluksi puhdistettava jätevesi johdetaan esiselkeyttimeen, jossa kiinteät partikkelit kasaantuvat altaan pohjalle. Selkeytetty vesi johdetaan tasausaltaaseen, jonka tehtävänä on pitää jäteveden määrä ja laatu tasaisena. Jäteveden pH säädetään tasolle 6-8 ja veteen lisätään ravinteiksi typpeä ja fosforia. /2,3/

Varsinainen reaktio tapahtuu pääosin ilmastusaltaassa. Tasausaltaasta tulevan jäteveden ja jälkiselkeyttimen palautuslietteen seosta ilmastetaan voimakkaasti yleensä pohjailmastuksella. Tarkoituksena on että, systeemissä on riittävästi happea ja liete ei laskeudu pohjalle. Bakteerit ja muut lietteen mikro-organismit käyttävät ravintonaan jätevedessä olevaa orgaanista ainesta ja ravinteita kasvattaen solumassaa. Huomattava osa orgaanisesta aineesta hapettuu bakteerien soluhengityksen kautta hiilidioksidiksi ja vedeksi. Jäteveden epäpuhtaudet saadaan tällä tavoin muutetuksi kiinteään muotoon aktiivilietteeksi. /2,3/

Ilmastusaltaasta liete-vesiseos johdetaan jälkiselkeytykseen, missä bioliete laskeutetaan ja palautetaan pääosin ilmastukseen. Puhdistettu vesi johdetaan vesistöön tai jatkopuhdistukseen. /3/

Aktiivilieteprosessi vaatii muiden biologisten vedenpuhdistusmenetelmien tavoin oikeat olosuhteet ja on varsin herkkä olosuhteiden muutoksille. Tämä vaatii varsin tarkkaa ohjausta ja säätöä. Erityisesti lämpötilan, pH:n sekä happi- ja ravinnepitoisuuksien tulee olla sopivalla alueella. Biologisen prosessin

mahdollistamiseksi jätevesi saatetaan sopivaan tilaan erilaisilla esikäsittelymenetelmillä. /2,3/

Aktiivilieteprosessi toimii varsin laajalla lämpötilavälillä, mutta nopeat vaihtelut ovat haitallisia. Lämpötila säädetään tyypillisesti jäähdystornissa, siten että lämpötila on korkeimmillaan 35 - 37 °C. Käyttökelpoinen pH mikrobien kannalta on 6,8 - 8. Sääto tapahtuu ennen ilmastusta lisäämällä jäteveteen joko alkalia tai happoa tulevan jäteveden pH:n mukaan. Ravinteista bioliete tarvitsee erityisesti typpeä ja fosforia. BOD:n määrästä laskettuna minimi typen määrä on 0,8 - 3,5 % ja fosforin 0,3 - 0,6 %. /2,3,5/

Aktiivilietelaitoksen BOD-reduktio on yleensä 90 - 95 %. COD:n poisto vaihtelee yleensä välillä 50 - 70 % riippuen lähinnä tuotantoprosessista. Lisäksi aerobiset prosessit vähentävät AOX-kuormitusta 30 - 60 %. Jäteveden väriin biologisella puhdistuksella ei tyypillisesti ole vaikutusta. /2/



## 4 Otsonointi

### 4.1 Otsonin ominaisuudet

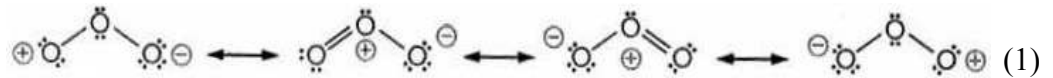
Nykyaikaisella mekaanisen puhdistuksen, aktiivilietelaitoksen ja kemiallisen saostuksen yhdistelmällä saadaan valtaosa metsäteollisuuden jätevesien sisältämistä haitta-aineista poistettua. Tästä huolimatta erityisesti paperitehtaiden jätevesien ongelmana ovat suhteellisen korkeat COD-arvot ja väripitoisuudet. Veden käsittelyyn voidaan käyttää useita hapettavia aineita, kuten klooria, kloorin johdannaisia, otsonia, UV-säteilyä ja vetyperoksidia joko yhdessä tai erikseen. Yleisesti ottaen otsoni on osoittautunut varsin hyväksi vedenpuhdistuskemikaaliksi. Aikaisemmin otsonia on käytetty pitkään juomaveden desinfioinnissa. Otsonilla on kontrolloitu muun muassa makua, hajua ja väriä. Nykyinen tekniikka on tehnyt otsonista kilpailukykyisen myös jätevedenkäsittelyssä. Otsonia voidaan käyttää muun muassa värin ja itsepintaisen orgaanisten aineiden poistoon. Yleisesti käytetyistä vedenkäsittelykemikaaleista otsonilla on suurin hapetuspotentiaali (taulukko II). Lisäksi otsonoinnissa ei jää haitallisia sivu-tuotteita, jotka pitäisi käsittelyn jälkeen poistaa, kuten kloorauksessa jää orgaanisia halogeeniä. /6,7,8/

Taulukko II. Yleisimpien vedenkäsittelykemikaalien standardielektrodipotentiaalit ja vastaavat puolireaktiot. /9/

Hapetin		Puolireaktio	E, V
Kloori		$\text{Cl}_2(\text{g}) + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Cl}^-$	1,36
Otsoni	-hapan	$\text{O}_3 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$	2,07
	-emäksinen	$\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{O}_2 + 2\text{OH}^-$	1,24
Permanganaatti	-hapan	$\text{MnO}_4^- + 4\text{H}^+ + 3\text{e}^- \rightarrow \text{MnO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	1,68
	-neutraali	$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightarrow \text{Mn}_2^+ + 4\text{H}_2\text{O}$	1,49
	-emäksinen	$\text{MnO}_4^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{MnO}_2 + 4\text{OH}^-$	0,58
Vetyperoksidi	-hapan	$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	1,78
	-emäksinen	$\text{HO}_2^- + 2\text{e}^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 3\text{OH}^-$	0,85

Otsoni  $\text{O}_3$  on hapen allotrooppinen muoto. Se on myrkyllinen vaalean sinertävä kaasu, jolla on ominainen ärsyttävä, pistävä haju. Otsonin kiehumispiste on  $-111,5\text{ }^\circ\text{C}$  ja se on noin 1,5 kertaa ilmaa raskaampaa ominaispainon ollessa

2,1 kg/m<sup>3</sup>. Otsonimolekyyli on hieman polaarinen dipolimomentin ollessa 0,5337 D. Molekyylin rakennetta kuvaa seuraava resonanssikaava:



Otsonin hapettava vaikutus vesiliuoksessa perustuu kahden tyyppisiin reaktioihin. Reaktio tapahtuu joko molekylaarisen otsonin suoralla, selektiivisellä reaktiolla tai epäsuorasti otsonin hajoamisen yhteydessä syntyvien vähemmän selektiivisten, mutta erittäin reaktiivisten radikaalien kautta. /6,8/

#### 4.2 Otsonin faasitasapaino ja aineensiirto

Orgaanisten yhdisteiden otsonointi on tyypillinen heterogeeninen prosessi, jossa kaasu aluksi liukenee nesteeseen ja tämän jälkeen reagoi siellä. Otsonoinnin nopeuden kuvaamiseen tarvitaan tietoa otsonin kaasu-neste tasapainosta. Yleensä käytettäessä otsonia jätevedenpuhdistuksessa paine on normaali ilmanpaine tai hieman suurempi ja lämpötila alle kriittisen lämpötilan. Tällöin otsonin voidaan olettaa käyttäytyvän ideaalisesti ja sen liukoisuus puhtaaseen veteen voidaan esittää Henryn lailla

$$c_{O_3} = He_{O_3} p_{O_3} \quad (2)$$

jossa  $c_{O_3}$  otsonin konsentraatio vedessä  
 $He_{O_3}$  otsonin Henryn lain vakio  
 $p_{O_3}$  otsonin osapaine.

Käytännössä otsonin tasapainoon kaasun ja nesteen välillä vaikuttaa useat tekijät, kuten lämpötila, pH, ionivahvuus ja erilaiset epäpuhtaudet. Näistä erityisesti lämpötilalla on suuri vaikutus tasapainoon. Lämpötilan vaikutusta Henryn lain vakioon voidaan kuvata seuraavalla yhtälöllä

$$\ln He = 22,3 - 4030/T \quad (3)$$

jossa  $T$  lämpötila.

Toisin sanoen mitä korkeampi on lämpötila, sitä vähemmän otsonia liukenee veteen. /6,8/

Happamuuden ja ionivahvuuden tarkkaa vaikutusta Henrin lain vakioon on yleisesti ottaen varsin vaikea määrittää. Yhtälön, joka huomioi kaikkien edellä mainittujen tekijöiden vaikutuksen, johtaminen on lähes mahdotonta. Erityisesti pH:n vaikutusta on vaikea määrittää tarkasti. Korkeilla pH-arvoilla otsonin stabiilisuus nimittäin laskee, mikä häiritsee liukenevuutta. /6,8/

Kaasun aineensiirto nesteeseen voidaan kuvata yhtälöllä

$$dc/dt = K_L a(c_s - c) \quad (4)$$

jossa	$dc/dt$	hetkellinen kaasun konsentraation muutosnopeus neste-faasissa
	$K_L$	kokonaisaineensiirtokerroin
	$a$	aineensiirtopinta-ala tilavuusyksikköä kohti
	$c_s$	tasapainokonsentraatio
	$c$	konsentraatio.

Kokonaisaineensiirtokerroin  $K_L$  on riippuvainen lämpötilasta, joka vaikuttaa viskositeettiin ja näin ollen diffuusionopeuteen, nesteen ja kaasun fysikaalisista ominaisuuksista sekä kaasu-neste -systemin turbulenssista. Otsonoinnin tapauksessa otsoni reagoi sitä kuluttavien komponenttien kanssa. Kemialliset reaktiot näin ollen rajoittavat otsonin konsentraatiota nestefaasissa. Tällöin todellisen bulkkikonsentraation ja tasapainokonsentraation ero on suurempi, mikä vaikuttaa aineensiirtonopeuteen. /7/

### 4.3 Liunneen otsoni hajoaminen

Lisättäessä otsonia veteen osa otsonista hajoaa muutamassa sekunnissa. Tätä seuraa niin sanotun jäännösotsonin hitaampi hajoaminen. Normaalissa vedenkäsittelytekniikassa vallitsevissa olosuhteissa jäännösotsonin puoliintumisaika on noin 10 - 40 minuuttia. Hajoamisnopeuteen vaikuttavat monet tekijät,

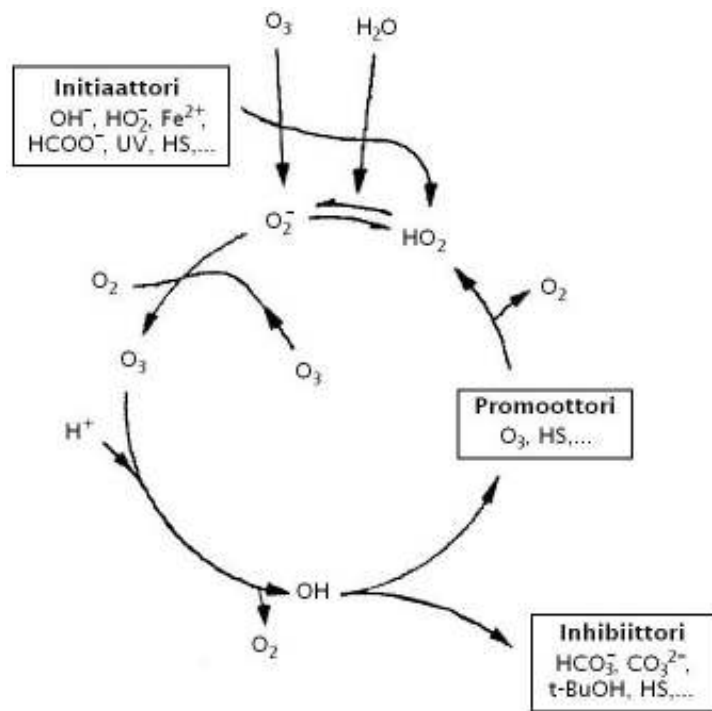
kuten UV-säteily, otsonikonsentraatio, pH, TOC ja lämpötila. Otsonin hajoamisreaktiot radikaalireaktiossa on esitetty kuvassa 4. /8,9/

Otsoni reagoi vedessä hitaasti hydroksidi-ionin kanssa. Tällöin syntyy happea ja  $\text{HO}_2^-$ -anioni, joka reagoi edelleen otsonin kanssa hapeksi, hydroksyyli-radikaaliksi OH ja superoksidi radikaaliksi  $\text{O}_2^-$ . Superoksidiradikaali reagoi otsonin kanssa tuottaen otsonidiradikaalin  $\text{O}_3^-$ , joka ottaa nopeasti vastaan protonin ja hajoaa hapeksi ja hydroksyyli-radikaaliksi. /6,8/

Radikaalireaktion käynnistävä initiaattori voi olla mikä tahansa yhdiste, joka voi indusoida superoksidi-ionin  $\text{O}_2^-$ . Epäorgaanisista aineista tällaisia ovat muun muassa hydroksyyli-ioni OH<sup>-</sup>, hydroperoksidi-ioni  $\text{HO}_2^-$  ja eräät kationit, orgaanisista aineista puolestaan muurahaishappo, glyoksaalihappo ja humusaineet. Lisäksi initiaattorina voi toimia ultraviolettivalo. /6,8/

Radikaalireaktiota edistäviä promoottoreita ovat kaikki aineet, jotka kykenevät muodostamaan superoksidi-ionin hydroksyyli-radikaalista. Yleisimpiä orgaanisia promoottoreita ovat muurahaishappo, glyoksaalihappo, primääriset alkoholit, humushapot ja orgaaniset aineet, jotka sisältävät aryyli-ryhmän. Epäorgaanisista aineista promoottoreina voivat toimia esimerkiksi fosfaatit. /6,8/

Otsonin hajoamista inhiboivat yhdisteet, jotka kuluttavat OH-radikaaleja tuottamatta superoksidi-iona  $\text{O}_2^-$ . Yleisiä inhibiittoreita ovat muun muassa bikarbonaatti- ja karbonaatti-ionit, kolmenarvoiset alkoholit, humusaineet ja alkyyliryhmät. Otsonin hajoamisen hidastumisen seurauksena, OH-radikaalien indusoimaa hapettumista tapahtuu vähemmän, mutta otsonia on enemmän käytettävissä suoraan molekylaariseen hapettamiseen. /6,8/



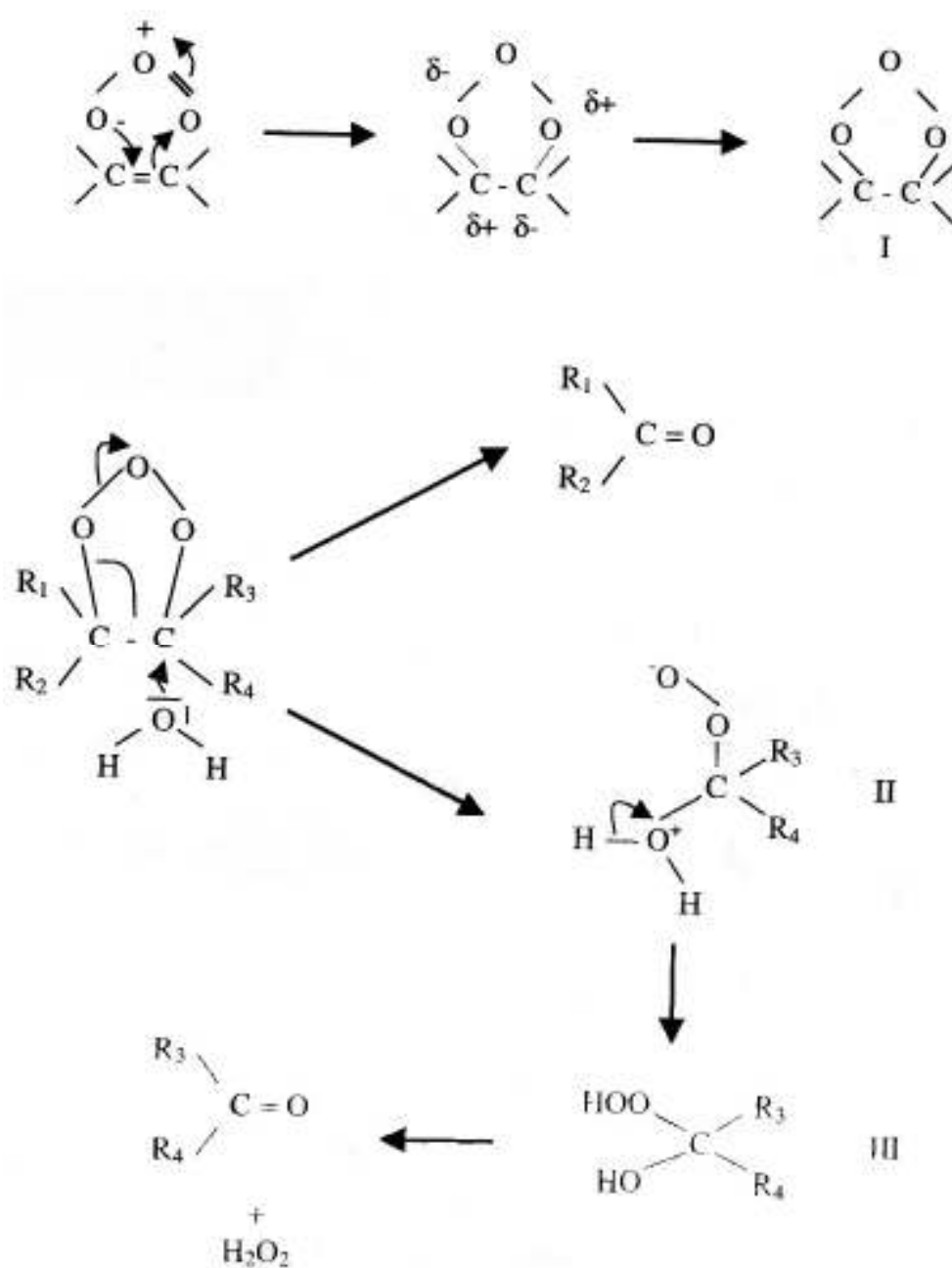
Kuva 4. Otsonin hajoamisreaktiot radikaalireaktiossa. /9/

#### 4.4 Otsonin reaktiot orgaanisten yhdisteiden kanssa

##### 4.4.1 Molekylaarisen otsonin reaktiot

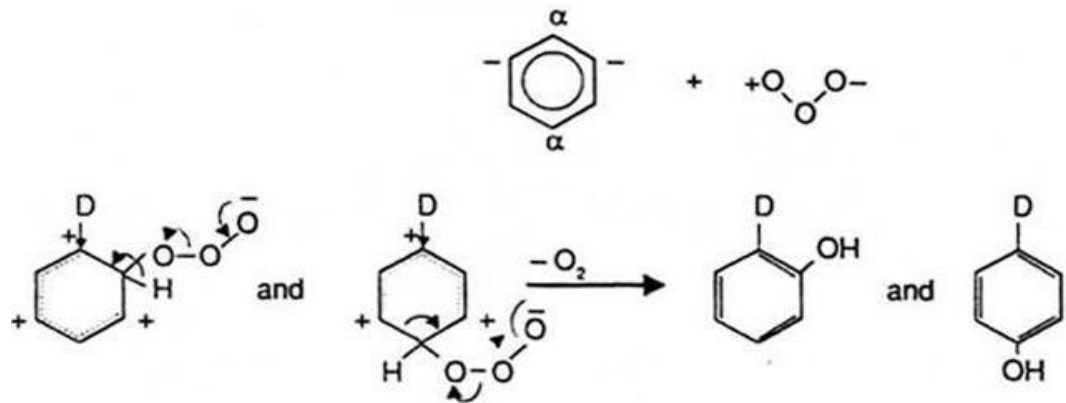
Molekylaarisen otsonin suorat reaktiot vedessä ovat erittäin selektiivisiä. Reaktiot rajoittuvat tyydyttämättömiin aromaattisiin ja alifaattisiin yhdisteisiin sekä tiettyihin funktionaalisiin ryhmiin. Molekyyliarakenteensa vuoksi otsoni voi reagoida joko dipolina, elektrofiilinä tai nukleofiilinä. /6,8/

Otsoni reagoi dipolina niin sanotulla Griegen mekanismilla (kuva 5). Dipolisen luonteensa ansiosta otsoni voi tuottaa vedessä otsonidia muodostamalla rengasrakenteen tyydyttämättömän sidoksen kohdalle. Otsonidi hajoaa vedessä karbonyyliyhdisteeksi (aldehydi ja ketoni) ja amfoteeriseksi ioniksi. Tästä muodostuu nopeasti hydroksi-hydroperoksidi, joka hajoaa edelleen karbonyyliyhdisteeksi ja vetyperoksidiksi. /6,8,10/



Kuva 5. Otsolin reagoiti Griegeen mekanismilla. /6/

Elektrofiilinen reaktio tapahtuu molekyylin osissa, joissa on suuri elektronitiheys (kuva 6). Erityisen reaktiivisia otsonin kanssa ovat tietyt aromaattiset yhdisteet, joissa on substituuttina aktivoiva elektronin luovuttajaryhmä orto- tai para-asemassa, koska tällöin elektronitiheydet kasvavat edellä mainituissa kohdissa suuriksi. Tällaisia ovat muun muassa NH<sub>2</sub>- ja OH-ryhmät. Sen sijaan esimerkiksi COOH- ja NO<sub>2</sub>-ryhmät ovat meta-ohjaavia ja deaktivoivia eivätkä näin ollen reagoi merkittävästi otsonin kanssa. /6,8,10/



Kuva 6. Otsonin reagointi elektrofiilisellä mekanismilla. /6/

Nukleofiilinen reaktio tapahtuu molekyylin kohdissa, joissa esiintyy elektronivajaus. Tyypillisesti tällainen paikka on hiilessä, johon on yhdistynyt elektronin sitova ryhmä, kuten  $-\text{COOH}$  tai  $-\text{NO}_2$ . Elektrofiilisiin reaktioihin verrattuna, nukleofiiliset reaktiot ovat tyypillisesti hitaita. /6,8/

Reaktiot otsonin ja orgaanisen komponentin välillä ovat yleensä toista kertalukua – ensimmäistä kertalukua molempien lähtöaineiden suhteen:

$$-\frac{d[B]}{dt} = k[B][O_3] \quad (5)$$

jossa  $k$  reaktionopeusvakio.

Taulukossa III on esitetty esimerkkejä reaktionopeusvakioiden arvoista eri orgaanisille yhdisteille. /6/

Taulukko III Esimerkkejä toisen kertaluvun reaktionopeusvakioista pH:n funktiona otsonin reagoissa molekylaarisesti eri orgaanisten yhdisteiden kanssa.  $k_{\text{HB}}$  ja  $k_{\text{B}^-}$  tarkoittavat dissosioitumattoman komponentin HB ja dissosioituvan komponentin  $\text{B}^-$  yksilöllisiä nopeusvakioita. /6/

Liuos	$\text{pK}_{\text{HB}}$	$k_{\text{HB}, \text{M}^{-1}\text{s}^{-1}}$	$k_{\text{B}^-, \text{M}^{-1}\text{s}^{-1}}$
Etikkahappo	4,75	$<3 \cdot 10^{-5}$	$<3 \cdot 10^{-5}$
Muurahaishappo	3,75	5	100
Bentseeni		2	
Naftaleeni		$3 \cdot 10^3$	
Etanoli		0,37	
Formaldehydi		0,1	
Fenoli	9,9	$1,3 \cdot 10^3$	$1,4 \cdot 10^9$
4-Kloorifenoli	9,2	600	$6 \cdot 10^8$
2,4-Dikloorifenoli	7,8	$<1,5 \cdot 10^3$	$\sim 8 \cdot 10^9$
2,4,5-Trikloorifenoli	6,9	$<3 \cdot 10^3$	$>1 \cdot 10^9$

#### 4.4.2 Hydroksyyli-radikaalien reaktiot

Otsonin hajoamisessa syntyvien hydroksyyli-radikaalien reaktiot orgaanisten aineiden kanssa ovat vähemmän selektiivisiä kuin molekylaarisen otsonin. Hydroksyyli-radikaalit reagoivat nopeasti useimpien orgaanisten ja epäorgaanisten yhdisteiden kanssa. Hydroksyyli-radikaalit voivat hapettaa orgaanista ainetta kolmella tavalla. OH-radikaali voi vastaanottaa elektronin esimerkiksi karbonaatilta tai bikarbonaatilta ja pelkistyy OH<sup>-</sup>-ioniksi. Toiseksi OH-radikaali voi vastaanottaa orgaaniselta molekyyliltä vetyatomia. Tällöin muodostuu H<sub>2</sub>O-molekyyli ja radikaali orgaanisesta lähtöaineesta. Kolmanneksi hydroksyyli-radikaali voi liittyä olefiinisen tai aromaattisen hiilivedyn kaksoissidokseen. /6,8/

Hydroksyyli-radikaalin ja orgaanisen aineen välisen reaktion kinetiikka on varsin yksinkertaista. Kaikki primääriset hydroksyyli-radikaalireaktiot ovat ensimmäistä kertalukua sekä OH-radikaalien että toisen lähtöaineen suhteen. Taulukossa IV on esitetty kyseisten reaktioiden nopeusvakioita joillekin orgaanisille aineille. /6,8/

Taulukko IV Joidenkin orgaanisten komponenttien reaktionopeusvakioiden arvoja hydroksyyli-radikaalireaktioissa. /6/

Yhdiste	$k_{OH}, 10 M^{-1}s^{-1}$
Etikkahappo	0,016
Bentseeni	7,8
Bentsoehappo	4,3
o-Kresoli	11,0
p-Kresoli	12,0
Etanoli	1,9
Formaldehydi	1,0
Naftaleeni	5,0
Fenoli	6,6
4-Kloorifenoli	7,6

#### 4.5 Otsonointiprosessi

Otsonointisysteemi katsotaan yleensä koostuvan seuraavista neljästä osasta: otsonin valmistus, otsonikaasun syöttö, kontaktivaihe ja ulostulokaasun käsittely. Tyypillinen otsonointiyksikkö on esitetty kuvassa 7. Otsoni valmistetaan aina käyttötärpeen mukaan. Se on pysymätön kaasu ja näin ollen valmistettava paikan päällä. Yleisimmin otsoni valmistetaan koronipurkausmenetelmällä, jossa kuivattu ilma tai happi johdetaan suurjännitteisten elektrodien väliin. Elektrodien välinen



jännite on tyypillisesti 8 - 15 kV. Happimolekyylejä hajoaa ja lyhytikäiset happiatomit (elinikä noin  $10^{-5}$  s) reagoivat nopeasti happimolekyylin kanssa. Otsonaattorin tuottaman ilman otsonipitoisuus on yleensä välillä 4 - 10 g/m<sup>3</sup>. Jonkin verran otsonia valmistetaan myös UV-säteilytyksellä. Koronapurkaukseen verrattuna UV-säteilytys on kuitenkin tehottomampi, epäkäytännöllisempi ja tuottaa huomattavasti alhaisemman konsentraation, minkä vuoksi se ei sovellu suurten otsonimäärien tuotantoon. /8,11,12/

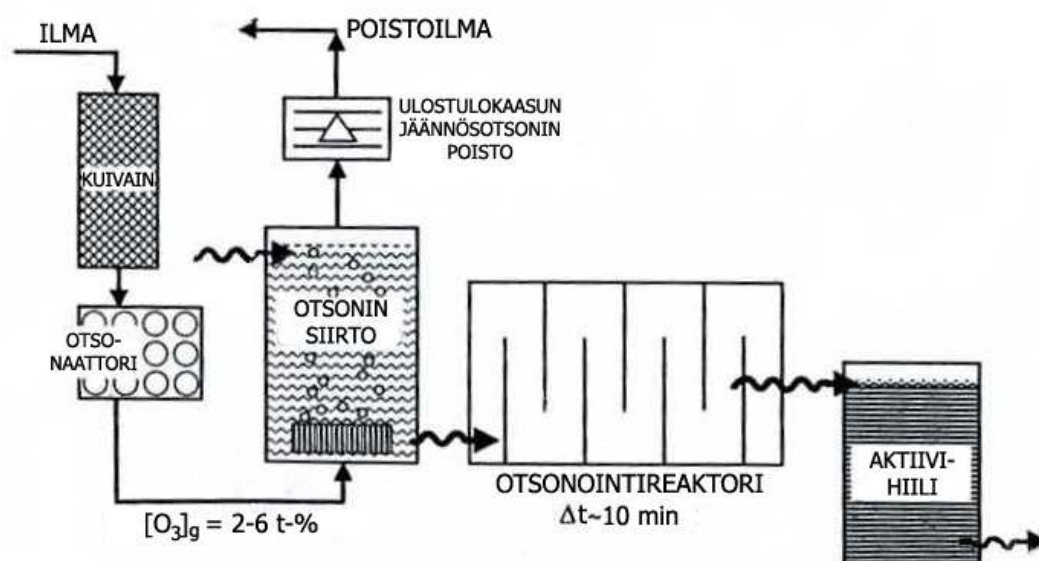
Otsonin tuotannossa aikaisemmin ongelmana on ollut suuri sähköenergian kulutus. Otsonigeneraattorien kehitys on saanut energiankulutuksen vähentymään ja nykyisin tyypillisen hapesta valmistettavan otsonin tuotannon energiankulutus on luokkaa 10 kWh/kgO<sub>3</sub>. Yleisesti ottaen otsonin tuotannon energiankulutus vähenee laitokseen suurentuessa, ja tarvittava energiamäärä on suurempi, mikäli otsoni valmistetaan ilmasta hapen sijaan. Otsonin tuotannon lisäksi otsonointiprosessissa tarvitaan energiaa syöttökaasun valmistukseen, otsonin aineensiirtoon, jäännösoysonin hajottamiseen, instrumentointiin sekä hallinta- ja valvontalaitteisiin. Taulukossa V on esitetty otsonointiprosessin tyypillisiä energiatarpeita otsonointiprosessin eri vaiheille. /7,8/

Taulukko V Tyypillisiä energiatarpeita otsonointiprosessin eri vaiheissa. /7/

Vaihe	Energiatarve kWh/kgO <sub>3</sub>
Ilman alkuvalmistus (pumput ja kuivaimet)	4,4 - 6,6
Otsonin tuotanto:	
Ilma	13,2 - 19,8
Puhdas happi	6,6 - 13,2
Otsonin aineensiirto	2,2 - 6,6
Muu tarve	1,2 - 2,2

Itse otsonointi tapahtuu liuosfaasissa vastavirtatyypisessä absorptiokolonnissa, esimerkiksi kuplakolonnissa (kuva 7). Myös täytekappalekolonneja käytetään jonkin verran. Otsonipitoinen kaasu syötetään kolonniin alhaalta päin. Kolonnin alaosassa on huokoinen sintteri tai turbiinityyppinen hajotin, jonka läpi otsoni johdetaan kolonniin pieninä kuplina. Otsonin aineensiirtonopeus saattaa olla

rajoittava tekijä, mikäli käsitellään vettä, joka kuluttaa otsonia erittäin nopeasti. Otsoni ja vesi viipyvät tämän jälkeen halutun ajan kontaktikammiossa, jotta otsoni ehtii reagoida riittävästi. Kolonnista ulostuleva kaasu saattaa sisältää otsonia. Koska otsoni on suurissa pitoisuuksissa myrkyllistä, hajotetaan ulostulokaasun otsoni yleensä termisesti mahdollisen katalyytin läsnä ollessa. Käsiteltävässä jätevedessä oleva jäännösotsoni poistetaan tyypillisesti aktiivihiilimenetelmällä tai lisäämällä vetyperoksidia. /8,13/



Kuva 7. Tyypillinen otsonointilaitteisto. /8/

#### 4.6 Otsonoinnin vaikutukset

Otsonoinnin tärkeimmät vaikutukset jätevedenkäsittelyssä ovat seuraavat:

- orgaanisten aineiden hapetus
- epäorgaanisten aineiden hapetus
- desinfiointi
- värinpoisto
- sameuden vähentäminen. /14/

Orgaanisten aineiden täydellinen hajottaminen otsonilla hiilidioksidiksi ja vedeksi ei ole yleensä kannattavaa, koska tällöin tarvittavat otsoniannostukset ovat kohtuuttoman suuria. Orgaanisen aineen täydelliseen hajottamiseen tarvittava otsonin määrä vaihtelee varsin paljon johtuen vesien ja orgaanisten materiaalien eroista. Puhdasta vettä otsonoidessa tarvitaan otsonia noin 1,2 kg yhtä

kilogrammaa COD:tä kohti, kun taas likaisissa vesissä tarvittava otsoniannos on noin 2 - 5 kgO<sub>3</sub>/kgCOD. /9/

Orgaaniset materiaaleista klooraamattomat alkeenit ja fenolit reagoivat nopeasti otsonin kanssa. Sen sijaan useimmat orgaaniset aineet, kuten tyydyttyneet aromaattiset yhdisteet, klooratut orgaaniset yhdisteet, alhaisen molekyyli­massan omaavat hapot, aldehydit ja erilaiset aldehydihapot reagoivat otsonin kanssa vain hitaasti. /15/

Otsonoinnissa syntyvät tuotteet ovat tyypillisesti polaarisempia kuin lähtöaineet ja näin ollen myös liukenevat veteen paremmin ja haihtuvat vähemmän. Otsonointituotteet ovat yleensä alhaisen molekyyli­massan omaavia aldehydejä, karboksyyli­happoja, ketoneita ja erilaisia aldehydi- ja ketohappoja. Otsonilla tapahtuvan hapettumisen myötä vedessä olevan orgaanisen aineen molekyyli­koko pienenee. Lisäksi otsonointi lisää orgaanisen aineen biohajoavuutta. Samalla happamuus lisääntyy. /11,15/

Otsonoinnin vaikutusta biologisesti käsiteltyyn jäte­veteen ovat tutkineet muun muassa Oeller et al /15/. Heidän kokeidensa mukaan täysin biologisesti käsitellyn jäte­veden BOD/COD-suhde nousi alle 0,05:stä 0,37:ään. Yhden COD-gramman poistamiseen tarvittiin otsonia alle 2,5 g. /16/

Epäorgaanisista ioneista otsonin kanssa nopeasti reagoivat muun muassa sulfidi-, vetysulfidi-, nitriitti-, jodidi-, syanidi- ja rautaionit. Hitaasti reagoiva ioneja ovat puolestaan boraatit, karbonaatit, bikarbonaatit ja fosfaatit. /15/

Otsonin desinfioiva vaikutus on tarpeellinen erityisesti, kun poistovesi ohjataan patoaltaaseen tai kun vastaanotto­vesistö­ssä on ravinnoksi päätyviä kaloja. Otsoni on varsin käyttökelpoinen desinfiointiaine. Otsonilla desinfioitu vesi on kylläistä hapen suhteen ja turvallista päästää vesistöön toisin kuin kloorattu vesi, joka on myrkyllistä kaloille ja muille vesieläimille. Lisäksi otsonin desinfioiva vaikutus on parempi kuin kloorin, koska se tehoaa kaikkiin viruksiin. /11/

Tyypillisiä paperitehtaan jäte­vettä värjääviä komponentteja ovat tanniinit ja ligniinit. Väriä aiheuttavat aineet sisältävät tyypillisesti moninkertaisesti konjugoituja kaksoissidoksia. Otsoni pilkkoo näitä sidoksia ja jo yhden

konjugoidun kaksoissidoksen halkeaminen riittää yleensä poistamaan molekyylin väriä aiheuttavat ominaisuudet. Mikäli joudutaan käsittelemään voimakkaasti värillisiä vesiä, on otsonoinnin yhdistäminen aktiivihiihluodatukseseen tehokas prosessiyhdistelmä. /11,17/

Mueller ja Netzer /17/ havaitsivat otsonoidessaan hyvin värillistä paperitehtaan jätevettä COD:n alenevan merkittävästi, mutta TOC:n pysyvän lähes vakiona. Lisäksi otsonointireaktiot riippuvat heidän mukaansa vain vähän pH:sta. Myös Möbius ja Cordes-Tolle /18/ ovat tutkineet otsonin vaikutusta värinpoistoon. Heidän kokeiden mukaan biologisesti käsitellyn jäteveden väristä poistuu 90 % otsoniannoksella 0,6 gO<sub>3</sub>/gCOD. /19/

Veden sameutta otsonointi vähentää sekä kemiallisen pelkistyksen että varausten neutraloimisen kautta. Sameutta aiheuttavat kolloidiset partikkelit, jotka muodostavat suspension negatiivisesti varautuneiden partikkeleiden avulla. Nämä partikkelit neutraloituvat otsonin vaikutuksesta. Lisäksi otsoni muuttaa kolloidien pinta-ominaisuuksia hapettamalla orgaanisia yhdisteitä, jotka kerääntyvät pallomaisten kolloidien pinnalle. /11/

## 5 Koejärjestelyt

### 5.1 Kokeissa käytetty vesi

Kokeissa käytettiin Kaukaan paperitehtaan biologisen jätevedenpuhdistamon poistovedestä 6.2.2007 - 26.4.2007 välisenä aikana otettuja pistonäytteitä. Veden otsonointi suoritettiin vähintään viikon kuluessa veden hakupäivästä puhdistamolta. Näytteenoton ja otsonoinnin välisen ajan tutkittavaa vettä säilytettiin kylmiössä suljetussa kanisterissa. Mikäli kokeet suoritettiin yli vuorokauden kuluttua hakupäivästä, näyte pakastettiin. Näyteveden pH oli 8,0 - 8,7, COD 169 - 418 mg/L ja BOD 2,5 - 7,3 mg/L.

### 5.2 Kemikaaliluettelo

Työssä käytetyt kemikaalit ja niiden valmistajat on esitetty taulukossa VI. Vesiliuoksien valmistamiseen käytettiin *Millipore*-laitteistolla puhdistettua vettä. Veden johtokyky oli pienempi kuin 2,0 µS/cm.

Taulukko VI Työssä käytetyt kemikaalit, niiden laatu ja valmistajat.

Kemiakaali	Laatu	Valmistaja
CaCl <sub>2</sub> · 7 H <sub>2</sub> O	extra pure	Merck
FeCl <sub>3</sub> · 6 H <sub>2</sub> O	extra pure	Aldrich
K <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	extra pure	Merck
KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	pro analysi	Merck
MgSO <sub>4</sub> · 7 H <sub>2</sub> O	pro analysi	Merck
Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> · 7 H <sub>2</sub> O	extra pure	Merck
NH <sub>4</sub> Cl	-	-
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> -liuos	-	Hach
Tanniver 3 tanniini-ligniini-reagenssi	-	Hach

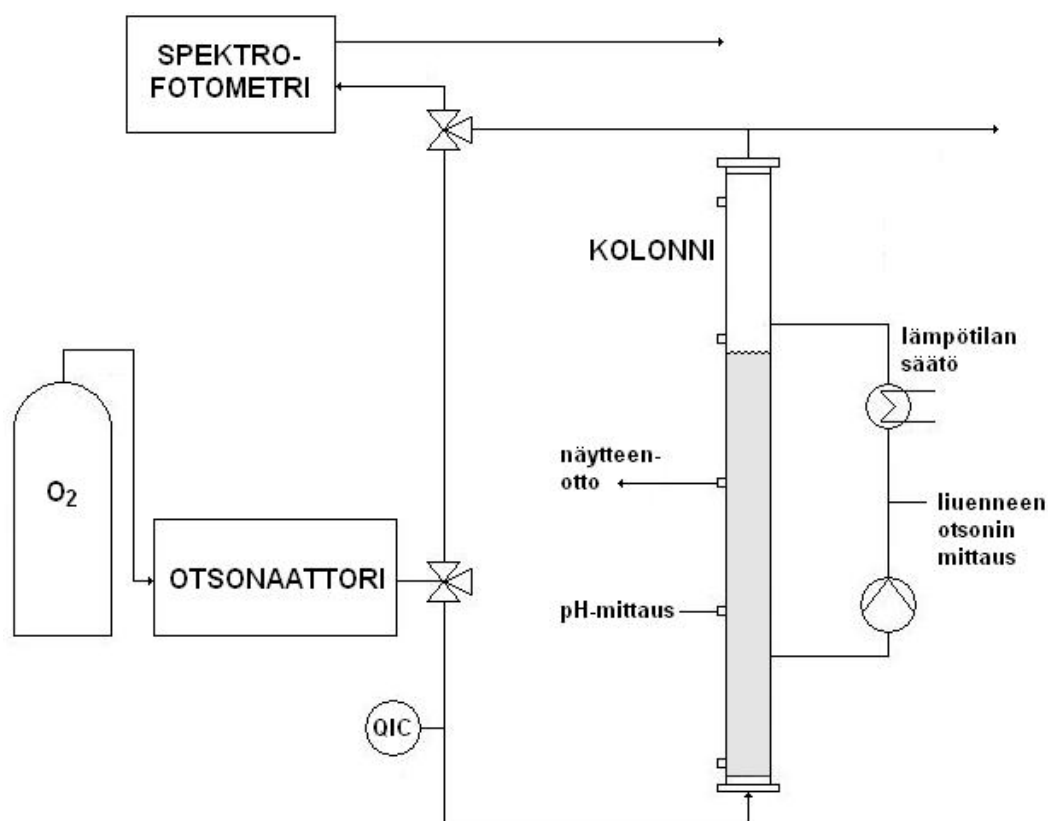
### 5.3 Otsonointilaitteisto ja kokeiden suoritus

Otsonointikokeet suoritettiin puolipanostoimisesti 0,9 - 10,7 litran panoksina kuvan 8 mukaisella laitteistolla. Kokeissa käytettiin kahta erikokoista kolonnia.

Suuremman kolonnin sisähalkaisija oli 110 mm ja korkeus 2,05 m. Nestepinnan korkeus oli  $1,05 \pm 0,10$  m. Pienemmän kolonnin sisähalkaisija oli vastaavasti 85 mm ja korkeus 0,28 m. Pienemmän kolonnin yläosaan oli kytketty 22 litran kammio otsonoinnissa muodostuvan vaahton vuoksi. Kammiosta vaahto pystyi laskeutumaan takaisin reaktoriin nestefaasiin. Vaahtoa syntyi erityisesti ensimmäisen 10 minuutin aikana otsonoinnin aloituksesta. Otsonipitoista kaasua syötettiin kolonniin tilavuusvirtausnopeudella 30 - 400 L/h yhden barin paineessa. Mittaukset suoritettiin viidellä eri kaasun syöttövirtausnopeudella, siten että virtausnopeuden ollessa 100 L/h tai vähemmän käytettiin suurempaa, muutoin pienempää kolonnia.

Kokeissa käytetty otsoni tuotettiin Erwin Sander 301.19 laboratorio otsonaattorilla. Syöttökaasuna käytettiin puhdasta happea. Otsonaattorin energiankulutus määritettiin siihen liitetyn tehomittarin avulla. Otsonipitoinen kaasu johdettiin kolonniin pieninä kuplina sen alapäähän asennetun kaksikerroksisen polypropyleenilevyn läpi. Levyn ylemmän kerroksen paksuus oli 2,0 mm, huokoisten halkaisija 300 - 400  $\mu\text{m}$  ja polypropyleenin partikkelikoko 350 - 750  $\mu\text{m}$ . Alemman kerroksen paksuus oli 8,5 mm, huokoisten halkaisija 400 - 500  $\mu\text{m}$  ja partikkelikoko 750 - 2000  $\mu\text{m}$ .

Veteen liuenneen otsonin määrä mitattiin Orbisphere 3660 liuenneen otsonin analyysointilaitteella. Kolonniin sisään menevän ja ulostulevan kaasun otsonipitoisuus mitattiin spektrofotometrisesti. Sisään menevän kaasun otsonipitoisuus vaihteli välillä 3,2 - 21,9 mg O<sub>3</sub> / L. Analyysointilaitteeseen oli kytketty tietokoneeseen, josta saatiin kuuden minuutin välein vuoroin sisään menevän vuoroin ulostulevan kaasun pitoisuus. Syötetyn otsonin määrä laskettiin lineaarisella interpoloinnilla ottaen huomioon käsiteltävän veden tilavuuden muutos.



Kuva 8. Kaavio otsonointikokeiden koejärjestelystä.

Käsiteltävän veden lämpötila oli kokeiden aikana  $21 \pm 4$  °C ja pH  $8,5 \pm 0,5$ . Lämpötilan säätämiseksi vettä kierrätettiin jäähdytysaltaaseen ja takaisin kolonniin virtausnopeudella 250 - 300 ml/min. Kyseisen kierron yhteydessä oli jäännösotsonipitoisuutta mittaava sensori. Veden pH:ta ei säädetty erikseen.

Jätevettä otsonoitiin tyypillisesti noin 1,5 tunnin ajan. Käsittelyn aikana vedestä otettiin noin 50 ml:n näytteitä analyysija varten. Pienemmässä kolonnissa näytteenotto tapahtui kolonnin sivusta olleesta venttiilistä. Isommassa kolonnissa näyte otettiin injektioruiskulla.

Sogon /1/ tekemässä vaahtoanalyysissä otsonoinnissa syntyvää vaahtoa kerättiin kolonnin (pieni kolonni) yläosasta ensimmäisten 15 minuutin ajan. Vaahto muuttui keräysastiassa nestemäiseksi, minkä jälkeen sille tehtiin vastaavat analyysit kuin otsonointinäytteille.

#### 5.4 Analysointimenetelmät

Otsonoinnin aikana otetuista näytteistä mitattiin COD, BOD, väri, TOC, TC, ligniinipitoisuus ja sameus. BOD mitattiin pääsääntöisesti viimeistään yhden ja muut parametrit kahden vuorokauden kuluttua näytteenotosta. Näytteenoton ja analysoinnin välisen ajan näytteitä säilytettiin jääkaapissa. Mikäli menettely on poikennut edellisestä, on siitä mainittu mittauspöytäkirjassa.

Kemiallinen hapenkulutus COD määritettiin muodostuvan hapen määränä kaliumdikromaatin reagoissa näytteen orgaanisten komponenttien kanssa määrättyissä olosuhteissa. COD:n määrittämiseksi 2 ml näytettä lisättiin  $K_2S_2O_8$ :a sisältävään rikkihappoliuokseen, jossa oli hopeasulfaattia katalyyttinä. Näytteen lisäyksen jälkeen koeputket ravisteltiin huolellisesti ja pidettiin 2 tunnin ajan  $148\text{ }^\circ\text{C}$ :een lämpötilassa. Seos jäähdytettiin huoneenlämpötilaan. Näytteiden absorbanssi mitattiin spektrofotometrillä. Käytetty aallonpituus oli 600 nm. Absorbanssit muutettiin kemialliseksi hapenkulutukseksi kaliumvetyftalaatti-standardin (KHP) avulla. KHP:n teoreettinen COD on  $1,176\text{ mgO}_2/\text{mg}$ . Kalibrointisuora on esitetty liitteessä II.

COD:n ohella näytteiden väri, ligniinipitoisuus ja sameus määritettiin spektrofotometrillä. Väriä mitattaessa käytettiin aallonpituutta 455 nm, ligniinipitoisuutta mitattaessa 700 nm ja sameutta mitattaessa 450 nm. Ennen määrittämistä näytteet laimennettiin joko suhteessa 1 ml näyte / 4 ml vettä tai 2 ml näyte / 3 ml vettä. Käytetty laimennussuhde on ilmoitettu mittauspöytäkirjassa. Väriä määrittämistä varten näytteet suodatettiin ennen mittauksia  $45\text{ }\mu\text{m}$ :n suodattimella. Ligniinin määrittämiseksi 25 ml:n laimennettua näytettä lisättiin 0,5 ml Tanniver 3 tanniini-ligniini reagenssia ja 5 ml natriumkarbonaattiliuosta. Molempien lisäysten jälkeen näytteet sekoitettiin huolellisesti. Tämän jälkeen näytteiden annettiin reagoida 25 minuuttia ennen mittauksia. Sameuden mittauksessa ei tehty mitään erityisiä esikäsittelyjä.

Biologinen hapenkulutus määritettiin laimennusmenetelmällä. Hapetettuun laimennusveteen lisättiin seuraavia ravinteita:

- fosfaattipuskuriliuos: 0,85 g  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ , 2,175 g  $\text{K}_2\text{HPO}_4$ , 1,7 g  $\text{NH}_4\text{Cl}$  ja 3,34 g  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  per 100 ml vettä



- magnesiumsulfaattiliuos: 2,25 g  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  per 100 ml vettä
- kalsiumkloridiliuos: 3,643  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  per 100 ml vettä
- ferrikloridiliuos: 0,025 g  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  per 100 ml vettä.

Kutakin ravinneliuosta lisättiin suhteessa 1 ml ravinneliuos / L vesi. Kutakin näytettä lisättiin laimennusveteen 10 ml likimäärin suhteessa 1 ml näyte / 11 ml vesi. Laimennettujen näytteiden happipitoisuus mitattiin, jonka jälkeen niitä säilytettiin viisi vuorokautta pimeässä 20 °C:n lämpötilassa. Inkuboinnin jälkeen happipitoisuus mitattiin uudestaan. Biologinen hapenkulutus laskettiin alku- ja loppuhappipitoisuuksien erotuksena.

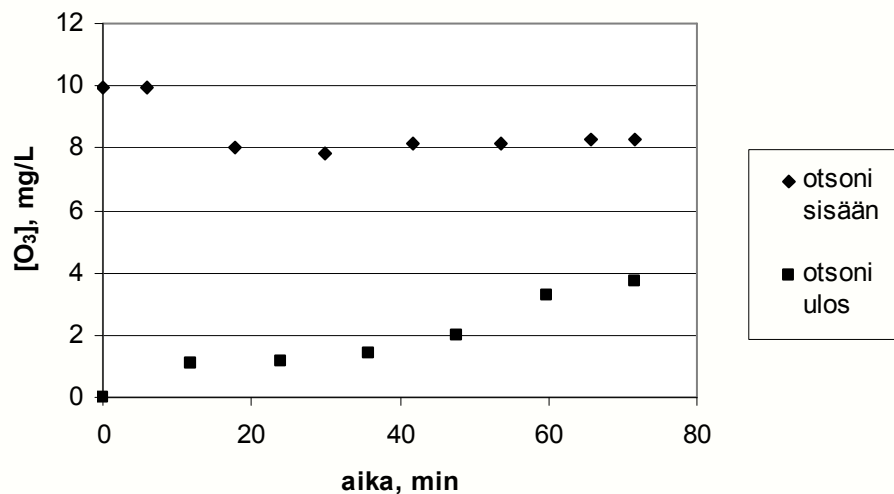
Näytteiden TOC määritettiin Shimadzu TOC-5050A TOC-analysaattorilla. Samalla määritettiin näytteiden sisältämä epäorgaanisen hiilen määrä IC ja kokonaishiilen määrä TC. Ennen mittauksia näytteet suodatettiin 45 µm:n suodattimella. Tulosten luotettavuuden varmistamisessa käytettiin glukoosi-standardia (1000 ppm), jonka TOC oli 400 ppm. Mittauksissa analysaattori ilmoitti standardin TOC-arvoksi 380 - 390 ppm. Analyyseissä käytetty injektointien määrä oli 2, maksimi-injektointien määrä 5, suurin sallittu hajonta 10 ja suurin sallittu sisäinen hajonta 2,0 %.

## 6 Tulokset

### 6.1 Yleistä

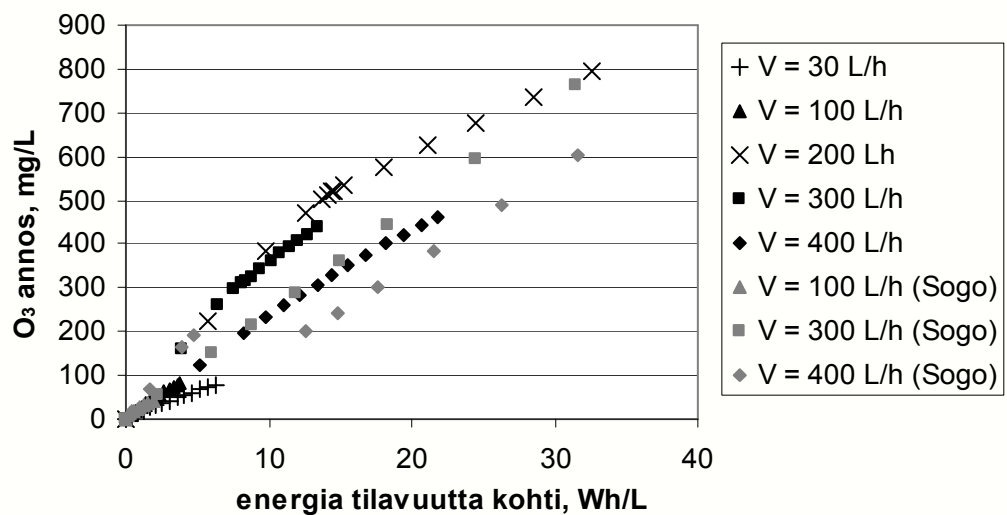
Suuremmissa kolonnissa tehdyissä kokeissa nestetilavuus vaihteli välillä 8,1 - 9,7 L ja kaasun virtausnopeus oli 30 - 100 L/h. Pienemmässä kolonnissa nestetilavuus oli vastaavasti 0,53 - 0,99 L ja kaasun virtausnopeus 200 - 400 L/h. Syöttökaasun otsonipitoisuus oli isommassa kolonnissa 8,3 - 21,9 mg/L ja pienemmässä 3,2 - 11,9 mg/L. Ulostulokaasun pitoisuus vaihteli suuremmissa kolonnissa välillä 0,4 - 3,7 mg/L ja pienemmässä 2,5 - 7,2 mg/L.

Suuremmissa kolonnissa syötetty otsoniannos oli kaiken kaikkiaan 80 - 110 mgO<sub>3</sub>/L. Tästä määrästä otsonia kului erilaisissa reaktioissa 56 - 90 % lopun otsonin tullessa ulos ulostulokaasun mukana. Pienemmässä reaktorissa otsonia syötettiin 2400 - 2600 mgO<sub>3</sub>/L reaktioiden kuluttaessa tästä 7 - 29 %. Koska erilaisia orgaanisia ja epäorgaanisia komponentteja oli vedessä paljon, otsoni reagoi nopeasti ja liuenneen otsonin konsentraatio oli jokaisessa mittauksessa koko ajan nolla. Tyypilliset sisään menevän ja ulostulevan kaasun otsonipitoisuudet on esitetty kuvassa 9. Kunkin käsittelyn aikana pH laski 0,2 - 0,4 yksikköä.



Kuva 9. Sisään menevän ja ulostulevan kaasun otsonipitoisuudet otsonoinnin kuluessa kaasun tilavuusvirtausnopeuden ollessa 100 L/h. Jäännösotsonin konsentraatio oli koko käsittelyn ajan nolla.

Otsonaattorin teho otsonikäsittelyjen aikana vaihteli välillä 35 - 78 W. Tyypillisesti teho nousi hieman käsittelyn edistyessä. Otsonaattorin käyttämä energia suhteessa tuotettuun otsoniannokseen on esitetty kuvassa 10. Tarkasteltaessa otsonikäsittelyn energiankulutusta tulee huomata, että tässä yhteydessä on huomioitu vain otsonaattorin otsonin luomiseen käyttämä energia. Todellisuudessa energiaa kului merkittävästi myös muun muassa otsonin pumppaamiseen kolonniin. Pumppaus teho on suoraan verrannollinen kolonnin nestepatsaan korkeuteen ja otsonin virtausnopeuteen. Näin ollen suurilla otsonin virtausnopeuksilla todellinen energiankulutus on suhteellisesti suurempi kuin alhaisilla virtausnopeuksilla verrattuna tässä esityksessä huomioituun otsonaattorin energiankulutukseen.



Kuva 10. Otsonaattorin käyttämä energia suhteessa tuotettuun otsoniannokseen eri kaasun virtausnopeuksilla.

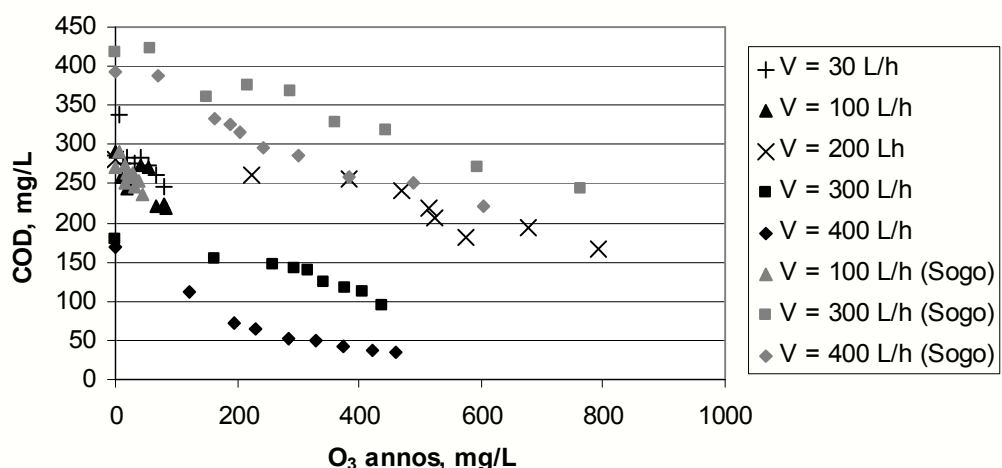
## 6.2 Orgaanisten yhdisteiden hapettaminen

Otsonikäsittelyn kohteena olleet paperitehtaan poistovesinäytteet tulivat suoraan biologisesta jätevedenkäsittelystä, joten niille oli tyypillistä alhainen biologinen hapenkulutus. Alku-BOD vaihteli välillä 2.55 - 7.55 mg/L. Vesien kemiallinen hapenkulutus oli sen sijaan suurempi, 170 - 420 mg/L. Kohtalaisen suuret erot COD-arvoissa johtuivat todennäköisesti ilmaston lämpenemisestä kevään edistyessä, mikä vaikutti mikrobien toimintaan biologisessa puhdistamossa.

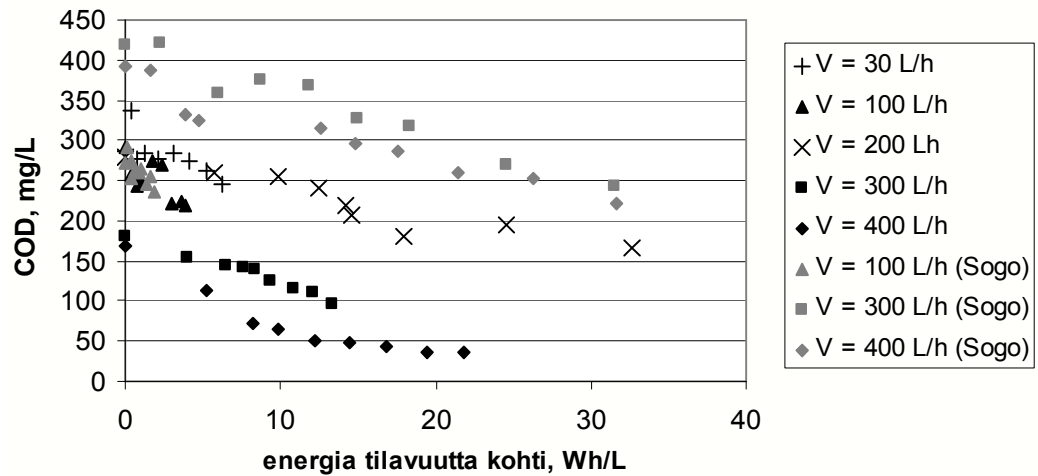
Erojen vuoksi otsonointitulokset eri otsonin virtausnopeuksilla eivät ole täysin vertailukelpoisia. Näytevesien TOC ennen käsittelyä oli 84 - 127 mg/L.

Otsonoinnin tarkoitus oli pilkkoa jäteveden orgaanisia komponentteja, jolloin COD ja TOC laskevat. Kuvasta 11 voidaan havaita otsonin vaikuttavan merkittävästi veden COD:hen. Isossa kolonnissa tehdyissä kokeissa COD laski likimain suhteessa 0,85 mgCOD/mgO<sub>3</sub>. Käytetty otsoniannos oli alle 0,3 mgO<sub>3</sub>/mgCOD, joten tulosten perusteella ei voida päätellä, miten COD käyttäytyy suuremmilla otsoniannostuksilla. COD-gramman poistoon tarvittiin energiaa kyseisissä kokeissa 50 - 160 Wh (kuva 12).

Pienemmällä kolonnilla tehdyissä kokeissa syötetty otsoniannos oli 1,5 - 2,8 mgO<sub>3</sub>/mgCOD. COD:n havaittiin laskevan sitä enemmän mitä suurempi oli otsonin virtausnopeus. Esimerkiksi, kun kaasun virtausnopeus oli 400 L/h, COD laski keskimäärin nopeudella 0,28 mgCOD/mgO<sub>3</sub>. Kaasun virtausnopeudella 300 L/h COD laski keskimäärin nopeudella 0,21 mgCOD/mgO<sub>3</sub>. COD-reduktiot suhteessa otsonaattorin käyttämään hyötyenergiaan olivat sen sijaan lähes saman suuruisia kaikilla otsonin virtausnopeuksilla. Vertailua tosin vaikeuttaa varsin suuret erot käsiteltyjen vesien alku-COD:issä. COD-gramman poistoon tarvittiin energiaa pienessä kolonnissa tehdyissä kokeissa 160 - 250 Wh.

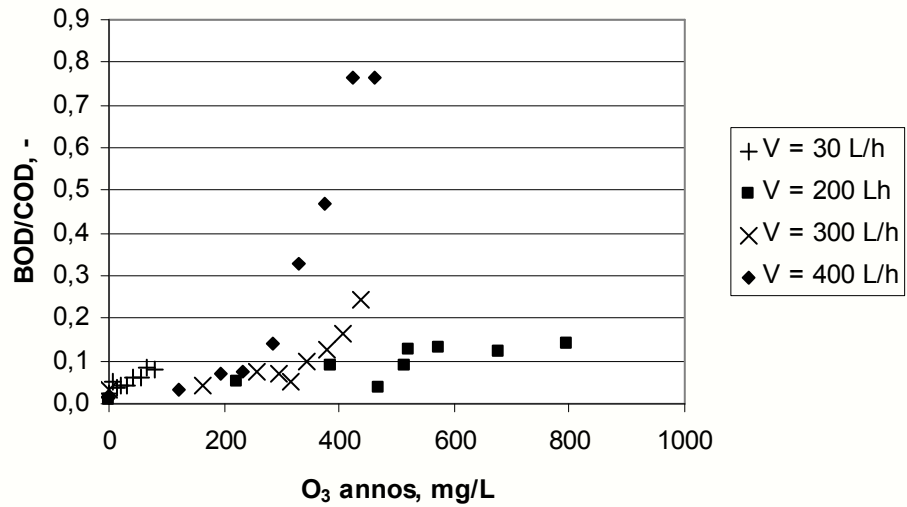


Kuva 11. Otsonoinnin vaikutus COD:hen riippuen otsoniannostuksesta eri syöttökaasun tilavuusvirtausnopeuksilla. Otsonointiaika oli 72 - 78 minuuttia. Lämpötila otsonoinnin aikana oli  $21 \pm 4$  °C. Veden pH laski käsittelyn kuluessa arvosta 8,0 - 8,5 arvoon 7,5 - 8,0. Vesimäärä kolonnissa oli 9,0 - 11 L, kun virtausnopeus oli korkeintaan 100 L/min ja 0,5 - 1,0 L, kun virtausnopeus oli vähintään 200 L/min.

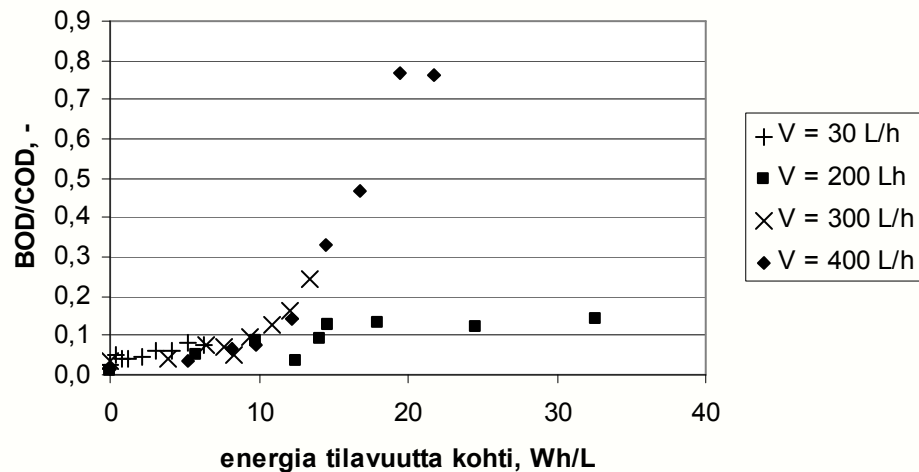


Kuva 12. Otsonoinnin vaikutus COD:hen riippuen otsonaattorin käyttämästä energiasta eri syöttökaasun tilavuusvirtausnopeuksilla. Otsonointiaika oli 72 - 78 min. Lämpötila otsonoinnin aikana oli  $21 \pm 4$  °C. Veden pH laski käsitellyn kuluessa arvosta 8,0 - 8,5 arvoon 7,5 - 8,0. Vesimäärä kolonnissa oli 9,0 - 11 L, kun virtausnopeus oli korkeintaan 100 L/min ja 0,5 - 1,0 L, kun virtausnopeus oli vähintään 200 L/min.

BOD:n voidaan todeta otsonikäsittelyssä odotetusti nousseen suhteessa COD:hen. Tämä johtui sekä BOD:n noususta että COD:n vähentymisestä orgaanisten komponenttien pilkkoutuessa. Kuvissa 13 ja 14 on esitetty BOD/COD-suhteen riippuvuus otsoniannoksesta ja otsonaattorin käyttämästä energiasta eri virtausnopeuksilla. Voidaan havaita, että BOD/COD nousi sitä voimakkaammin mitä suurempi oli otsonin virtausnopeus. Käsiteltyjen vesien lähtö-BOD/COD oli likimain nolla. Otsoniannoksella  $450 \pm 20$  mgO<sub>3</sub>/L BOD/COD nousi arvoon 0,78 virtausnopeudella 400 L/min ja vastaavasti arvoon 0,23 virtausnopeudella 300 L/min. Tulokset ovat samansuuntaisia kuin Oellerin et al /16/ esittämät tulokset, jonka mukaan biologisesti käsitellyn veden BOD/COD suhde kasvaa otsonoinnissa alle 0.05:sta 0.37:ään.



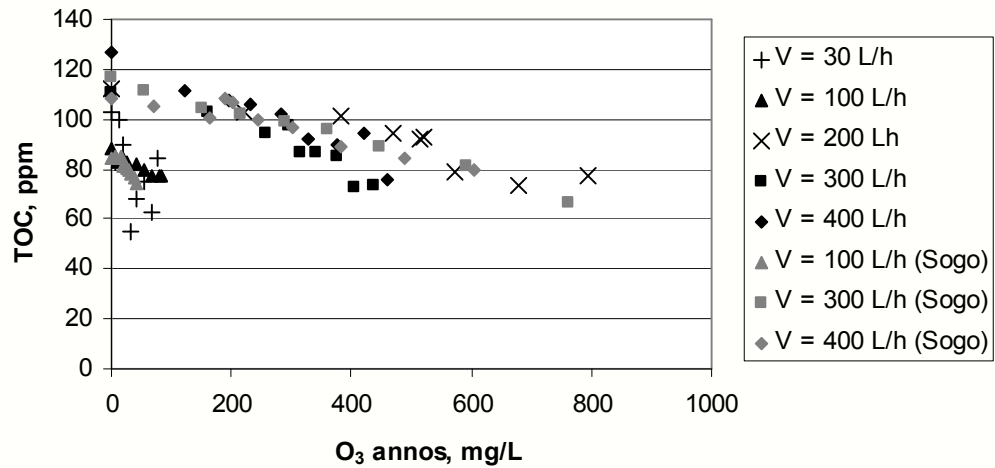
Kuva 13. Otsonoinnin vaikutus BOD:n ja COD:n suhteeseen riippuen otsoniannostuksesta eri syöttökaasun tilavuusvirtausnopeuksilla. Otsonointiaika oli 72 - 78 minuuttia. Lämpötila otsonoinnin aikana oli  $21 \pm 4$  °C. Veden pH laski käsittelyn kuluessa arvosta 8,0 - 8,5 arvoon 7,5 - 8,0. Vesimäärä kolonnissa oli 9,0 - 11 L, kun virtausnopeus oli korkeintaan 100 L/min ja 0,5 - 1,0 L, kun virtausnopeus oli vähintään 200 L/min.



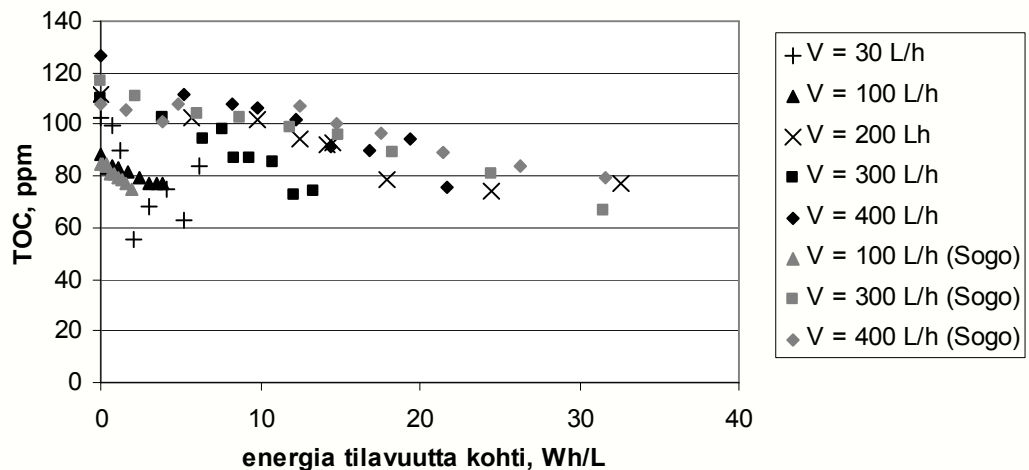
Kuva 14. Otsonoinnin vaikutus BOD:n ja COD:n suhteeseen riippuen otsonaattorin käyttämästä energiasta eri syöttökaasun tilavuusvirtausnopeuksilla. Otsonointiaika oli 72 - 78 min. Lämpötila otsonoinnin aikana oli  $21 \pm 4$  °C. Veden pH laski käsittelyn kuluessa arvosta 8,0 - 8,5 arvoon 7,5 - 8,0. Vesimäärä kolonnissa oli 9,0 - 11 L, kun virtausnopeus oli korkeintaan 100 L/min ja 0,5 - 1,0 L, kun virtausnopeus oli vähintään 200 L/min.

Kuvan 15 mukaan TOC:n vähenemisen ja otsonipitoisen kaasun virtausnopeuden välillä ei havaittu olevan yhtä selkeää riippuvuutta kuin COD:n kohdalla. Sen sijaan isossa kolonnissa tehdyissä kokeissa TOC laski huomattavasta enemmän kuin pienessä, likimain suhteessa  $0,29 \text{ mgTOC/mgO}_3$ . Pienessä kolonnissa

tehdyissä kokeissa TOC reduktio oli keskimäärin 0,06 mgTOC/mgO<sub>3</sub>. Energiaa TOC gramman poistoon tarvittiin isossa kolonnissa 250 ± 100 Wh ja pienessä 750 ± 350 Wh (kuva 16).



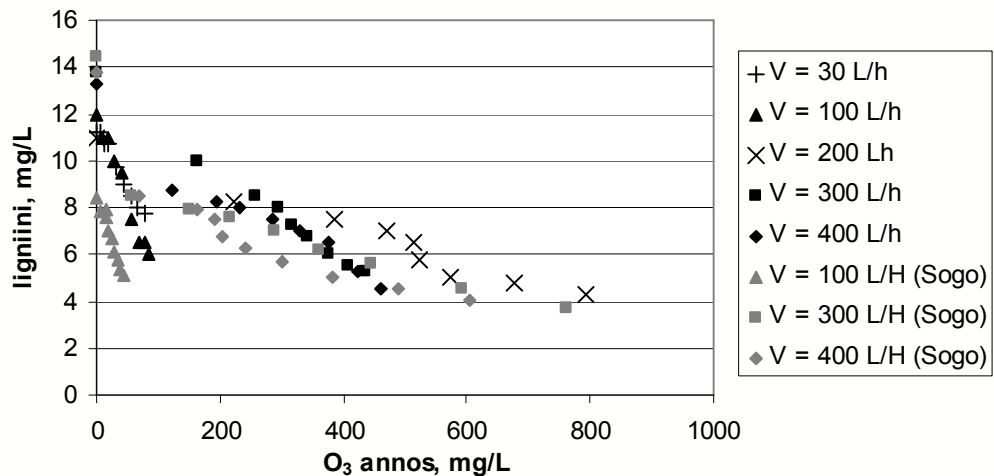
Kuva 15. Otsonoinnin vaikutus TOC:hen riippuen otsoniannostuksesta eri syöttökaasun tilavuusvirtausnopeuksilla. Otsonointiaika oli 72 - 78 minuuttia. Lämpötila otsonoinnin aikana oli 21 ± 4 °C. Veden pH laski käsittelyn kuluessa arvosta 8,0 - 8,5 arvoon 7,5 - 8,0. Vesimäärä kolonnissa oli 9,0 - 11 L, kun virtausnopeus oli korkeintaan 100 L/min ja 0,5 - 1,0 L, kun virtausnopeus oli vähintään 200 L/min.



Kuva 16. Otsonoinnin vaikutus TOC:hen riippuen otsonaattorin käyttämästä energiasta eri syöttökaasun tilavuusvirtausnopeuksilla. Otsonointiaika oli 72 - 78 min. Lämpötila otsonoinnin aikana oli 21 ± 4 °C. Veden pH laski käsittelyn kuluessa arvosta 8,0 - 8,5 arvoon 7,5 - 8,0. Vesimäärä kolonnissa oli 9,0 - 11 L, kun virtausnopeus oli korkeintaan 100 L/min ja 0,5 - 1,0 L, kun virtausnopeus oli vähintään 200 L/min.

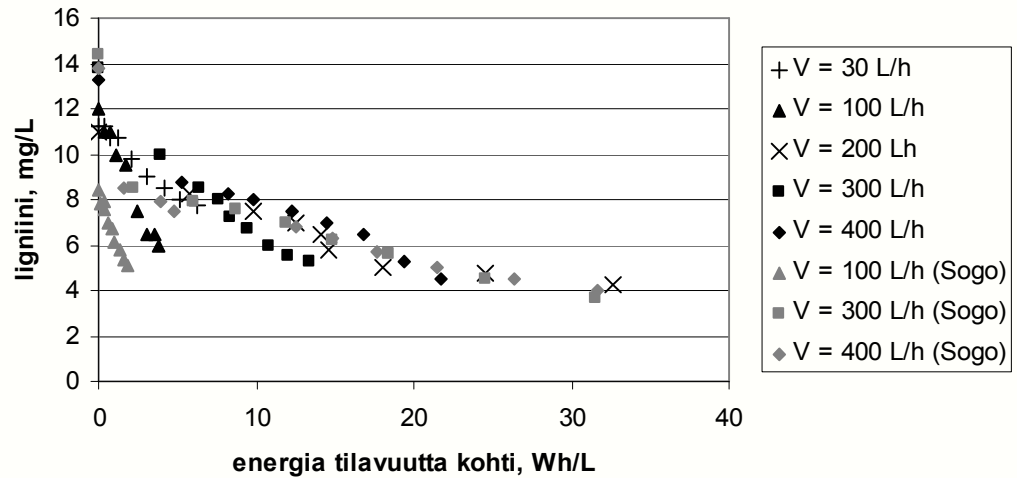
### 6.3 Ligniinin poisto

Ligniinin alkupitoisuus käsitellyissä vesissä oli 8,4 - 14,4 mg/L. Isossa kolonnissa tehdyissä kokeissa ligniini väheni keskimäärin nopeudella 0,064 mg(ligniini)/mgO<sub>3</sub>. Pienessä kolonnissa ligniinipitoisuus väheni sen sijaan huomattavasti vähemmän suhteessa 0,015 mg(ligniini)/mgO<sub>3</sub>. Virtausnopeudella ei ollut juurikaan merkitystä ligniini-reduktioon. Kuvasta 17 voidaan havaita, että ligniinin poistamisessa saavutettiin taso 4,5 ± 0,8 mg/L. Tämän jälkeen reduktio hidastui merkittävästi. Otsonaattori kulutti energiaa kyseiselle tasolle pääsemiseksi isommassa kolonnissa 1,9 - 6,2 Wh ja pienemmässä 13 - 32 Wh (kuva 18).



Kuva 17. Otsonoinnin vaikutus ligniinipitoisuuteen riippuen otsoniannostuksesta eri syöttökaasun tilavuusvirtausnopeuksilla. Otsonointiaika oli 72 - 78 minuuttia. Lämpötila otsonoinnin aikana oli  $21 \pm 4$  °C. Veden pH laski käsittelyn kuluessa arvosta 8,0 - 8,5 arvoon 7,5 - 8,0. Vesimäärä kolonnissa oli 9,0 - 11 L, kun virtausnopeus oli korkeintaan 100 L/min ja 0,5 - 1,0 L, kun virtausnopeus oli vähintään 200 L/min.

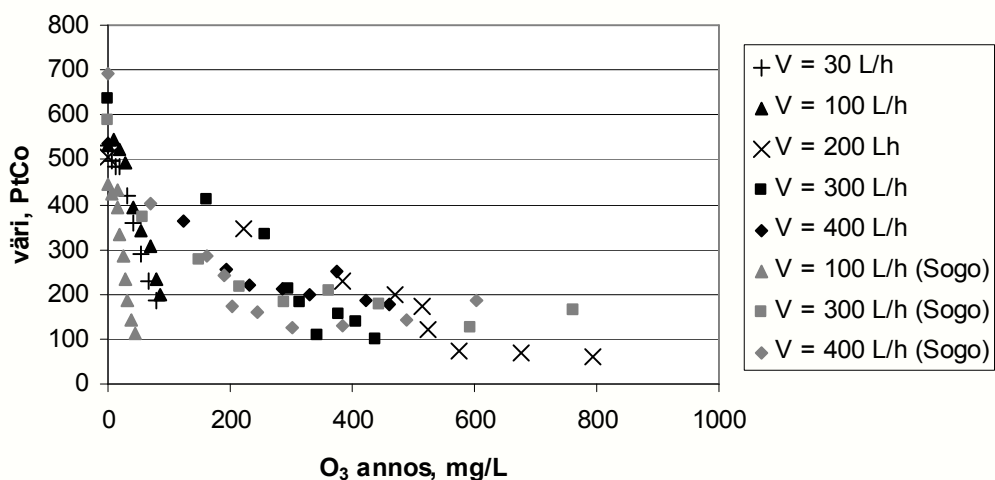




Kuva 18. Otsonoinnin vaikutus ligniinipitoisuuteen riippuen otsonaattorin käyttämästä energiasta eri syöttökaasun tilavuusvirtausnopeuksilla. Otsonointiaika oli 72 - 78 min. Lämpötila otsonoinnin aikana oli  $21 \pm 4$  °C. Veden pH laski käsittelyn kuluessa arvosta 8,0 - 8,5 arvoon 7,5 - 8,0. Vesimäärä kolonnissa oli 9,0 - 11 L, kun virtausnopeus oli korkeintaan 100 L/min ja 0,5 - 1,0 L, kun virtausnopeus oli vähintään 200 L/min.

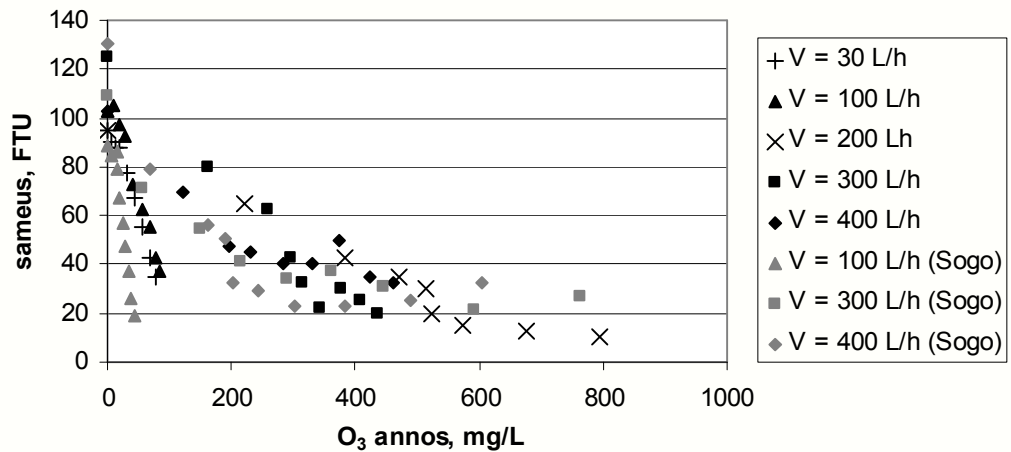
#### 6.4 Värin ja sameuden poisto

Otsonointikokeissa käytetyn jäteveden väri oli 440 - 540 PtCo. Kuvasta 19 voidaan havaita otsonin vaikuttaneen merkittävästi värin poistoon jokaisessa kokeessa. Erityisesti suuressa kolonnissa tehdyissä kokeissa, pienillä kaasun virtausnopeuksilla (korkeintaan 100 L/h) väri poistui tehokkaasti. Käsitellyn veden väri laski tällöin lähes lineaarisesti nopeudella 3,9 - 4,4 PtCo/mgO<sub>3</sub>. Sogon /1/ tekemässä kokeessa saavutettiin jopa reduktio 7,7 PtCo/mgO<sub>3</sub>. Isossa kolonnissa tehdyissä kokeissa päästiin näin ollen väritasolle 100 - 200 PtCo otsoniannoksella alle 85 mg/L. Pienessä kolonnissa väheneminen oli hitaampaa ja vastaavaan reduktioon vaadittiin 300 - 450 mgO<sub>3</sub>/L. Tällöin värinpoisto tyypillisesti hidastui otsoniannoksen kasvaessa.



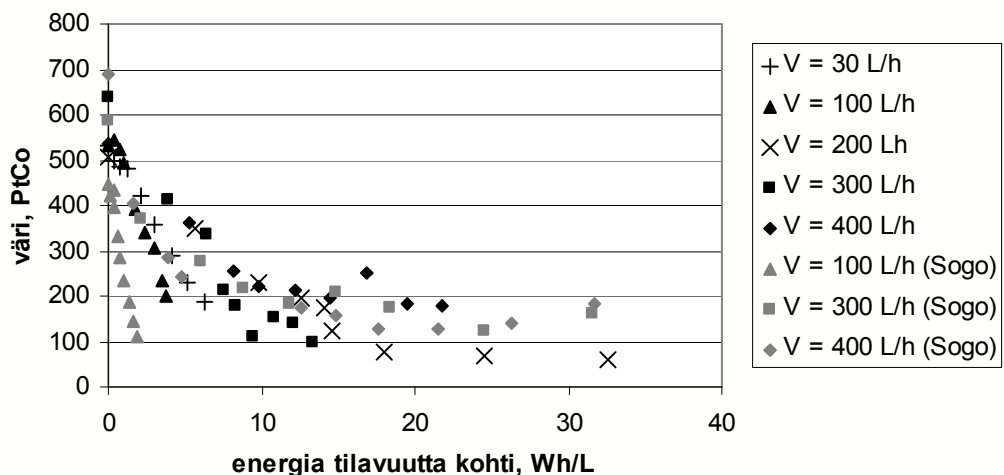
Kuva 19. Otsonoinnin vaikutus väriin riippuen otsoniannostuksesta eri syöttökaasun tilavuusvirtausnopeuksilla. Otsonointiaika oli 72 - 78 minuuttia. Lämpötila otsonoinnin aikana oli  $21 \pm 4$  °C. Veden pH laski käsittelyn kuluessa arvosta 8,0 - 8,5 arvoon 7,5 - 8,0. Vesimäärä kolonnissa oli 9,0 - 11 L, kun virtausnopeus oli korkeintaan 100 L/min ja 0,5 - 1,0 L, kun virtausnopeus oli vähintään 200 L/min.

Käytetyn veden sameus kokeiden alussa oli 88 - 103 FTU. Sameus laski otsonointikokeissa lähes vastaavalla tavalla kuin väri (kuva 20). Omissa kokeissa isossa kolonnissa veden sameus väheni nopeudella 0,76 - 0,77 FTU/mgO<sub>3</sub>. Sogon /1/ tekemässä kokeessa reduktio oli 1,6 FTU/mgO<sub>3</sub>. Sameus aleni isossa kolonnissa tehdyissä kokeissa näin ollen tasolle 19 - 38 FTU otsoniannoksella alle 85 mg/L. Kun otsonipitoisuus oli suurempi ja virtausnopeus vähintään 200 L/h vaadittiin vastaavaan reduktioon 200 - 400 mgO<sub>3</sub>/L.

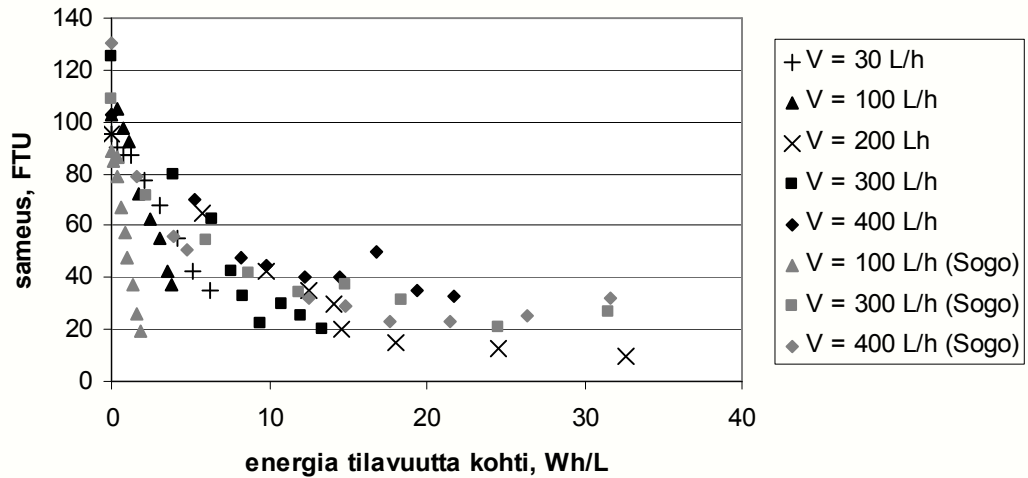


Kuva 20. Otsonoinnin vaikutus sameuteen riippuen otsoniannostuksesta eri syöttökaasun tilavuusvirtausnopeuksilla. Otsonointiaika oli 72 - 78 minuuttia. Lämpötila otsonoinnin aikana oli  $21 \pm 4$  °C. Veden pH laski käsittelyn kuluessa arvosta 8,0 - 8,5 arvoon 7,5 - 8,0. Vesimäärä kolonnissa oli 9,0 - 11 L, kun virtausnopeus oli korkeintaan 100 L/min ja 0,5 - 1,0 L, kun virtausnopeus oli vähintään 200 L/min.

Tarkasteltaessa värin ja sameuden poistoa suhteessa otsonaattorin käyttämän hyötyenergiaan voidaan havaita erojen eri virtausnopeuksien välillä olleen pienempiä kuin otsoniannoksen suhteen (kuvat 21 ja 22). Optimi saavutettiin virtausnopeudella 100 L/h. Tällöin 330 PtCo-yksikön värin reduktio ja 65 FTU-yksikön sameuden reduktio vaati energiaa 1,9 - 3,8 Wh/L.



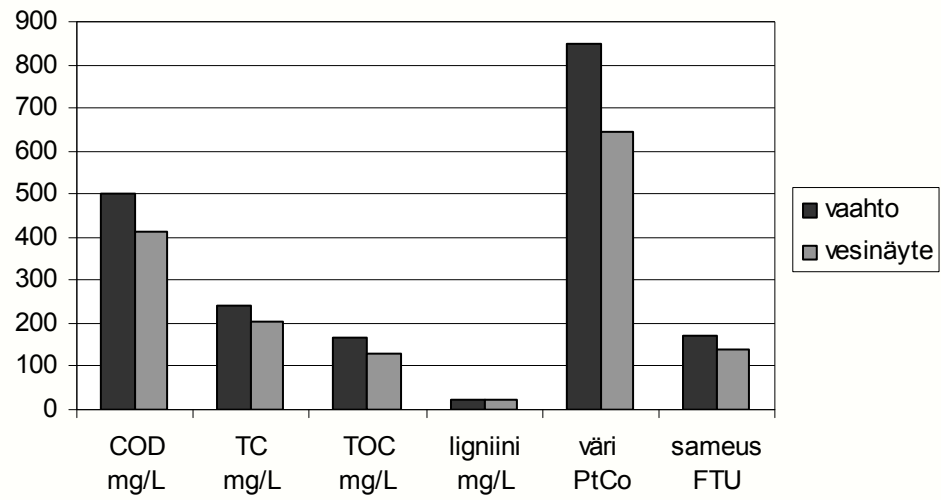
Kuva 21. Otsonoinnin vaikutus väriin riippuen otsonaattorin käyttämästä energiasta eri syöttökaasun tilavuusvirtausnopeuksilla. Otsonointiaika oli 72 - 78 min. Lämpötila otsonoinnin aikana oli  $21 \pm 4$  °C. Veden pH laski käsittelyn kuluessa arvosta 8,0 - 8,5 arvoon 7,5 - 8,0. Vesimäärä kolonnissa oli 9,0 - 11 L, kun virtausnopeus oli korkeintaan 100 L/min ja 0,5 - 1,0 L, kun virtausnopeus oli vähintään 200 L/min.



Kuva 22. Otsonoinnin vaikutus sameuteen riippuen otsonaattorin käyttämästä energiasta eri syöttökaasun tilavuusvirtausnopeuksilla. Otsonointiaika oli 72 - 78 min. Lämpötila otsonoinnin aikana oli  $21 \pm 4$  °C. Veden pH laski käsittelyn kuluessa arvosta 8,0 - 8,5 arvoon 7,5 - 8,0. Vesimäärä kolonnissa oli 9,0 - 11 L, kun virtausnopeus oli korkeintaan 100 L/min ja 0,5 - 1,0 L, kun virtausnopeus oli vähintään 200 L/min.

## 6.5 Vaahtanalyysi

Kuvasta 23 voidaan havaita vedessä olevien epäpuhtauksien rikastuneen otsonointiprosessissa syntyvään vaahtoon. Sogon /1/ tekemän analyysin mukaan erityisesti väriä aiheuttavia komponentteja oli vaahdossa huomattavasti enemmän kuin otsonoitavassa vedessä. Värikomponenttien pitoisuus vaahdossa oli 31,5 % suurempi kuin vesinäytteessä. Muista epäpuhtauksista COD oli 21,5 %, TOC 27,9 %, ligniinipitoisuus 16,7 % ja sameus 21,4 % suurempi vaahdossa kuin vedessä. Analyysin perusteella vaahton muodostuminen näyttää edistävän siis epäpuhtauksien poistumista vedestä. Tulos selittää suurelta osin suuressa kolonnissa saatuja suurempia reduktioita sekä virtausnopeuden vaikutusta epäpuhtauksien poistoon. Isossa kolonnissa muodostui vaahtoa nimittäin huomattavasti enemmän kuin pienessä kolonnissa. Tämä selittyy sillä, että otsoni johdettiin isoon kolonniin pienempinä kuplina kuin pieneen kolonniin. Kaasun ja nesteen välinen aineensiirtopinta-ala oli isossa kolonnissa näin ollen suurempi, mikä edesauttoi vaahton syntymistä. Virtausnopeuden kasvu lisäsi vaahton muodostumista kasvattamalla turbulenssia nesteessä. Vaahtoa havaittiin syntyvän sitä enemmän, mitä suurempi oli virtausnopeus, mikäli olosuhteet olivat muuten samat.



Kuva 23. Otsonoinnissa syntyvään vaahtoon rikastuneiden epäpuhtauksien määrä verrattuna alkuperäisen veden epäpuhtauksien määrään. Vaahtoa kerättiin kolonnin yläosasta ensimmäisen 15 minuutin ajan. Kolonnin nestemäärä alussa oli 980 ml ja otsonipitoisen kaasun virtausnopeus 30 L/h. Veden lämpötila vaahton keräämisen aikana oli  $20 \pm 0,5$  °C ja pH  $8,3 \pm 0,1$ .

## 7 Yhteenveto

Työssä tutkittiin otsonoinnin vaikutusta paperitehtaan poistoveteen. Mittauksissa käytettiin Kaukaan paperitehtaan aktiivilietelaitoksella puhdistettua jätevettä. Kokeet suoritettiin puolipanostoimisesti 0,9 - 10,7 litran panoksina. Mittauksissa tutkittiin syöttökaasun virtausnopeuden vaikutusta veden COD:hen, BOD:hen, TOC:hen, väriin, sameuteen sekä ligniinipitoisuuteen suhteessa syötettyyn otsoniannokseen ja otsonaattorin käyttämään hyötyenergiaan.

Otsonoinnin todettiin odotetusti hapettavan jäteveden orgaanisia komponentteja ja näin ollen laskevan veden kemiallista hapenkulutusta ja orgaanisen hiilen kokonaismäärää. COD:n havaittiin laskevan sitä enemmän mitä suurempi oli otsonin virtausnopeus. Virtausnopeudella 400 L/min tarvittiin yhden COD-gramman poistoon 3,5 grammaa otsonia kun taas virtausnopeudella 200 L/min vastaavaan reduktioon tarvittiin otsonia 4,7 grammaa. Koetulosten perusteella otsonikäsittely nostaa huomattavasti veden BOD:n ja COD:n suhdetta. BOD/COD nousi kokeissa tasolta 0,011 - 0,035 tasolle 0,079 - 0,763.

Väriin, sameuden ja ligniinin havaittiin poistuvan huomattavasti tehokkaammin isossa kolonnissa tehdyissä kokeissa kuin pienessä kolonnissa tehdyissä. Ensin mainituissa kokeissa, joissa käytetty otsoniannos oli 43 - 85 mgO<sub>3</sub>/L, väri aleni keskimäärin nopeudella 5,3 PtCo/mgO<sub>3</sub>L<sup>-1</sup>, sameus nopeudella 1,0 FTU/mgO<sub>3</sub>L<sup>-1</sup> ja ligniinipitoisuus nopeudella 0,064 mg/mgO<sub>3</sub>. Jälkimmäisissä otsoniannos oli 440 - 790 mgO<sub>3</sub>/L, ja väri aleni keskimäärin nopeudella 0,8 PtCo/mgO<sub>3</sub>L<sup>-1</sup>, sameus nopeudella 0,16 FTU/mgO<sub>3</sub>L<sup>-1</sup> ja ligniinipitoisuus nopeudella 0,015 mg/mgO<sub>3</sub>.

Ison kolonnin suuremmat reduktiot selittynevät osittain runsaammalla vaahdonmuodostumisella. Isossa kolonnissa syntyi paksu ja varsin kiinteä kerros vaahtoa, johon epäpuhtauksien havaittiin rikastuvan. Vaahdon muodostumiseen saattoi vaikuttaa syötetyn kaasun pienempi kuplakoko, joka parantaa aineensiirtoa. Optimoimalla vaahdon muodostumista esimerkiksi varioimalla syötetyn kaasun kuplakokoa tai lisäämällä veteen pinta-aktiivista ainetta, joka

alentaa pintajännitystä, lienee mahdollista saada COD:n, ligniinin, värin ja sameuden poisto entistä tehokkaammaksi.

Keskimäärin yhden COD-gramman poistamiseen otsonaattori kulutti energiaa 150 Wh ja ligniinigramman poistamiseen 2,3 kWh. Värin alentamiseen 100 PtCo otsonaattori tarvitsi energiaa keskimäärin 4,0 Wh/L. Virtausnopeus vaikutti tarvittavaan energiamäärään samankaltaisesti kuin tarvittavaan otsoniannokseen: suurilla otsonikaasun virtausnopeuksilla otsonaattorin energiankulutus suhteessa COD reduktioon oli pienempi kuin alhaisilla virtausnopeuksilla. Painotettakoon, että kokeiden energiankulutusta laskettaessa huomioitiin vain otsonaattorin kuluttama energia, mikä korostaa suuren virtausnopeuden suoma etua. Todellisuudessa energiaa kuluu myös muun muassa syöttökaasun valmistukseen, otsonin aineensiiirtoon ja jäännösotsonin hajottamiseen. Tarvittavan energian tarkempi tietämys helpottaisi todellisen prosessilaitoksen suunnittelua.

## LÄHDELUETTELO

1. Sogo, M.B., Ozonation of pulp and paper mill wastewater, Master's thesis, Lappeenranta University of Technology, Lappeenranta, 2007.
2. Seppälä, M.J., Klemetti, U., Kortelainen, V.A., Lyytikäinen, J., Siitonen, H., Sironen, R., *Paperimassan valmistus*, 2-1 painos, Gummerus kirjapaino Oy, Saarijärvi, 2002, s. 171 - 182.
3. VTT Tuotteet ja tuotanto, KnowPap 8.0, Paperitekniikan ja automaation oppimisympäristö, Prowledge Oy, päivitetty 11/2006, viitattu 15.5.2007, <http://kansi.cc.lut.fi/knowpap/knowpap.htm>.
4. Ojanen, P., *Metsäteollisuuslaitosten jätevedenpuhdistuksenvaihtoehdot sekä niiden toimintaan ja energiankulutukseen vaikuttavat tekijät*, Aalef Oy, Lappeenranta, 2001, s. 31 - 35.
5. Nuortila-Jokinen, J., The closed paper mill white water system and the internal paper mill white water treatment, Lappeenranta, 1995, s. 10 - 18.
6. Hautaniemi, M., Modelling of ozonation and advanced oxidation of organic impurities in aqueous solutions, ScD Dissertation, Lappeenranta University of Technology, Espoo, 2001, s. 1 - 31.
7. Tchobanoglous, G., Burton, F.L., Stensel, H.D., *Wastewater engineering, treatment and reuse / Metcalf & Eddy, Inc.*, 4th ed., McGraw-Hill, Boston, 2003, s. 1287 - 1297.
8. Hoigné, J., Chemistry of aqueous ozone and transformation of pollutants by ozonation and advanced oxidation processes, In: *The handbook of environmental chemistry Vol. 5 Part C Quality and treatment of drinking water II*, Hrubec, J., ed., Springer Verlag, Berlin, 1998, s. 85 - 119.
9. Sallanko, J., Otsoni ja vetyperoksidi pohjaveden puhdistuksessa, TkT tutkinto, Oulun yliopisto, Oulu, 2003, s. 50 - 65.



10. *Ullman's Encyclopedia of industrial chemistry*, Vol B 8, Elvers, B., Hawkins, S., Schulz, G., ed., 5th Completely revised edition, VCH, New York, 1991, s. 108-109.
11. *Kirk-Othmer Encyclopedia of chemical technology*, Vol 17, Howe-Grant, M., ed., 4th ed., John Wiley & Sons, Inc, New York, 1996, s. 953-994.
12. *Water treatment operator handbook*, Pizzi, N., G., ed., American Water Works Association, New York, 2005, s. 114 - 115.
13. Juhna, T., Melin, E., *Ozonation and biofiltration in water treatment, operational status and optimization issues*, Techneau, 2006, s. 25-27.
14. *Ullman's Encyclopedia of industrial chemistry*, Vol A 18, Elvers, B., Hawkins, S., Schulz, G., ed., 5th Completely revised edition, VCH, New York, 1991, s. 349-357.
15. Korhonen, S., Ozone-based treatments of process waters and effluents in the pulp and paper industry, Ph.D. Dissertation, Tampereen teknillinen korkeakoulu, Tampere, 2000, s. 26 - 34.
16. Oeller, H.J., Demel, I., Weinberg, G., Reduction of residual COD in biologically treated paper mill effluents by means of combined ozone and ozone/UV reactor stages, *Water Science and Technology*, **35** (1997), 2-3, s. 269 - 276.
17. *Chemical Water Treatment, Principles and Practice*, Roques, H., ed., VCH Publishers, New York, 1996, s. 479 - 491.
18. *Chemical Water Treatment, Principles and Practice*, Roques, H., ed., VCH Publishers, New York, 1996, s. 479 - 491, Ref. Melnyk, P.B., Netzer, A., Symposium 101, Montreal, 1975.
19. Möbius, C.H., Cordes-Tolle, M., Enhanced biodegradability by oxidative and radiative wastewater treatment, *Water Science and Technology*, **35** (1997), 2, s. 245 - 250.

Koe 1 Iso kolonni

Vesinäyte: Kaukaa 6.2.2007

 $\dot{V} = 100 \text{ L/h}$ 

Taulukko VII

aika s	näyte	O <sub>3</sub> in mg/L	O <sub>3</sub> out mg/L	h cm	V L	O <sub>3</sub> annos mg/L	P W	E Wh/L	pH	T °C
0	1		0,00	109,5	9,59	0,000	38	0,0	8,2	17,0
358	2	9,96		109,5	9,59	96,30	35	0,4	8,2	18,8
716	3		1,10	108,5	9,50	182,4	37	0,7	8,2	19,7
1074	4	8,03		108,5	9,50	256,0	36	1,1	8,2	20,2
1432			1,13	109,0	9,55	324,1	38	1,4	8,0	20,3
1791	5	7,81		108,5	9,50	390,6	36	1,7	8,0	20,4
2149			1,39	107,5	9,42	456,0	39	2,1	7,9	20,5
2507	6	8,16		107,0	9,37	520,9	39	2,4	7,9	20,3
2865			2,01	107,0	9,37	583,6	39	2,7	7,8	20,1
3223	7	8,14		106,0	9,29	641,3	41	3,0	7,8	19,7
3582			3,29	105,5	9,24	693,2	41	3,3	7,8	19,5
3940	8	8,30		105,5	9,24	741,5	41	3,6	7,7	20,1
4298	9		3,75	104,5	9,16	787,8	41	3,8	7,7	20,4

Taulukko VIII

näyte	COD mg/L	BOD mg/L	TC mg/L	TOC mg/L	ligniini mg/L	väri PtCO	sameus FTU
1	291,1	-	169,3	88,2	12,0	533	103
2	257,7	-	165,5	82,9	11,0	545	105
3	244,2	-	164,2	84,2	11,0	525	98
4	251,3	-	163,7	83,1	10,0	495	93
5	273,6	-	160,4	81,9	9,5	393	73
6	270,4	-	158,9	79,7	7,5	340	63
7	221,9	-	156,1	77,2	6,5	308	55
8	222,7	-	153,8	77,2	6,5	233	43
9	219,5	-	154,4	77,4	6,0	200	38
laimennussuhde ml <sub>näyte</sub> / ml <sub>vesi</sub>					1 / 4	2 / 3	2 / 3

Vesinäyte: Kaukaa 6.3.2007

$$\dot{V} = 30 \text{ L/h}$$

Taulukko IX

aika s	näyte	O <sub>3</sub> in mg/L	O <sub>3</sub> out mg/L	h cm	V L	O <sub>3</sub> annos mg	P W	E Wh/L	pH	T °C
0	1		0,00	111,5	9,72	0,0	40	0,0	8,0	23,4
358	2	21,91		110,0	9,59	6,8	36	0,4	8,0	23,9
716	3		0,48	104,5	9,11	13,5	39	0,8	8,0	24,2
1074	4	17,88		101,5	8,86	19,7	40	1,2	8,0	24,4
1432			0,41	101,5	8,86	25,5	40	1,6	8,0	24,3
1790	5	17,33		100,0	8,73	31,4	42	2,1	7,9	24,3
2148			0,35	99,5	8,68	37,2	42	2,6	7,8	24,1
2507	6	17,40		98,0	8,55	43,2	45	3,1	7,7	24,0
2865			0,38	97,5	8,51	49,2	46	3,6	7,7	23,7
3223	7	17,67		96,0	8,38	55,3	46	4,1	7,6	23,5
3581			0,71	96,0	8,38	61,3	46	4,6	7,6	23,3
3940	8	17,74		95,0	8,29	67,4	48	5,2	7,6	22,9
4298			1,62	95,0	8,29	73,2	47	5,7	7,5	22,7
4657	9	17,43		94,0	8,21	79,0	46	6,2	7,5	22,4

Taulukko X

näyte	COD mg/L	BOD mg/L	TC mg/L	TOC mg/L	ligniini mg/L	väri PtCO	sameus FTU
1	285,5	7,34	163,1	102,8	11,3	533	95
2	338,0	17,04	141,1	82,7	11,3	498	90
3	276,8	10,88	158,4	99,6	10,8	485	88
4	283,1	12,19	147,3	90,0	10,8	483	88
5	276,0	12,10	94,8	55,1	9,8	420	78
6	283,9	17,04	123,2	68,0	9,0	358	68
7	273,6	17,13	128,7	74,7	8,5	290	55
8	261,6	21,86	113,2	63,0	8,0	230	43
9	245,7	19,36	145,2	84,2	7,8	188	35
laimennussuhde ml <sub>näyte</sub> / ml <sub>vesi</sub>					2 / 3	2 / 3	2 / 3

Huom! näytteitä säilytettiin kolme viikkoa pakastimessa ennen TOC-mittauksia.

Vesinäyte: Kaukaa 3.4.2007

$$\dot{V} = 200 \text{ L/h}$$

Taulukko XI

aika s	näyte	O <sub>3</sub> in mg/L	O <sub>3</sub> out mg/L	ΔV mL	V mL	O <sub>3</sub> annos mg	P W	E Wh/L	pH	T °C
0	1		0,00	0,0	950	0,0	62	0,0	8,2	19,2
358	2	11,86		57,0	950	222,6	57	5,7	8,0	19,5
716	3		4,89	56,0	893	384,2	57	9,8	7,9	20,4
1074	4	8,13		54,5	837	469,7	57	12,5	7,8	20,3
1433			7,17	0,0	783	502,6	58	13,7	7,8	20,4
1791	5		6,81	56,5	783	513,2	62	14,1	7,8	19,4
2149		6,68		0,0	726	519,5	65	14,4	7,9	20,1
2507	6		6,31	57,0	726	522,4	66	14,6	7,9	20,1
2865		6,15		0,0	669	536,5	68	15,2	7,9	20,4
3224	7		4,28	58,0	669	573,5	71	18,0	7,9	19,5
3582		5,69		0,0	611	625,4	72	21,2	7,9	20,5
3940	8		3,99	60,0	611	676,9	75	24,5	7,9	20,0
4299		5,53		0,0	551	735,1	77	28,5	7,9	20,7
4657	9		3,88	55,0	551	793,9	78	32,6	7,9	20,0

Taulukko XII

näyte	COD mg/L	BOD mg/L	TC mg/L	TOC mg/L	ligniini mg/L	väri PtCO	sameus FTU
1	279,9	2,95	193,4	111,8	11,0	508	95
2	260,9	13,89	177,5	102,7	8,3	348	65
3	255,3	22,26	175,5	101,5	7,5	230	43
4	240,2	9,03	166,1	94,2	7,0	198	35
5	219,5	19,85	161,1	92,3	6,5	173	30
6	206,0	26,07	159,1	92,6	5,8	123	20
7	180,5	23,75	143,0	78,8	5,0	75	15
8	194,1	23,57	136,0	73,8	4,8	68	13
9	166,2	23,48	137,3	77,2	4,3	60	10
laimennussuhde ml <sub>näyte</sub> / ml <sub>vesi</sub>					2 / 3	2 / 3	2 / 3

Vesinäyte: Kaukaa 10.4.2007

 $\dot{V} = 300 \text{ L/h}$ 

Taulukko XIII

aika s	näyte	O <sub>3</sub> in mg/L	O <sub>3</sub> out mg/L	$\Delta V$ mL	V mL	O <sub>3</sub> annos mg	P W	E Wh/L	pH	T °C
0	1		0,00	0,0	985	0,0	47	0,0	8,5	20,5
358	2	6,32		55,0	985	162,0	45	3,9	8,1	20,3
716	3		3,87	54,5	930	258,2	47	6,4	7,9	20,0
1074	4	4,64		55,5	876	295,2	48	7,6	8,0	20,5
1432			4,29	0,0	820	308,9	50	8,1	8,0	20,5
1791	5	4,32		52,5	820	315,5	51	8,3	8,0	19,9
2149			4,03	0,0	768	325,9	52	8,7	8,0	20,1
2507	6	4,47		51,5	768	342,2	54	9,4	8,0	20,0
2865			3,99	0,0	716	360,7	54	10,1	8,0	19,6
3224	7	4,35		56,0	716	377,0	55	10,8	8,0	20,4
3582			4,00	0,0	660	392,4	55	11,5	8,0	19,9
3940	8	4,30		56,0	660	406,6	56	12,1	8,0	20,0
4299			4,00	0,0	604	421,6	57	12,7	8,0	20,1
4657	9	4,31		52,5	604	436,6	56	13,4	8,0	29,8

Taulukko XIV

näyte	COD mg/L	BOD mg/L	TC mg/L	TOC mg/L	ligniini mg/L	väri PtCO	sameus FTU
1	179,7	6,22	183,3	110,3	13,8	638	125
2	155,1	6,19	171,0	102,5	10,0	413	80
3	145,5	10,98	162,0	94,4	8,5	335	63
4	142,4	9,85	163,1	97,8	8,0	213	43
5	140,0	7,36	148,6	87,0	7,3	180	33
6	124,9	12,27	150,0	86,9	6,8	110	23
7	116,1	14,79	143,9	85,3	6,0	155	30
8	111,3	18,31	129,5	72,8	5,5	140	25
9	95,4	23,08	130,1	73,8	5,3	100	20
laimennussuhde ml <sub>näyte</sub> / ml <sub>vesi</sub>					2 / 3	2 / 3	2 / 3

Vesinäyte: Kaukaa 24.4.2007

$$\dot{V} = 400 \text{ L/h}$$

Taulukko XV

aika s	näyte	O <sub>3</sub> in mg/L	O <sub>3</sub> out mg/L	ΔV mL	V mL	O <sub>3</sub> annos mg	P W	E Wh/L	pH	T °C
0	1		0,00	0,0	930	0,0	62	0,0	8,2	19,2
358	2	3,49		57,0	930	123,0	57	5,2	8,0	19,5
716	3		2,46	56,0	873	194,7	57	8,2	7,9	20,4
1074	4	3,21		54,5	817	231,0	57	9,8	7,8	20,3
1432			2,75	0,0	763	259,4	58	11,1	7,8	20,4
1790	5	3,27		56,5	763	284,2	62	12,2	7,8	19,4
2149			2,86	0,0	706	308,3	65	13,4	7,9	20,1
2507	6	3,23		57,0	706	329,2	66	14,4	7,9	20,1
2865			2,90	0,0	649	351,4	68	15,6	7,9	20,4
3223	7	3,32		58,0	649	375,1	71	16,8	7,9	19,5
3582			2,95	0,0	591	400,1	72	18,2	7,9	20,5
3940	8	3,27		60,0	591	422,3	75	19,4	7,9	20,0
4298			2,96	0,0	531	443,8	77	20,7	7,9	20,7
4657	9	3,16		55,0	531	461,3	78	21,8	7,9	20,0

Taulukko XVI

näyte	COD mg/L	BOD mg/L	TC mg/L	TOC mg/L	ligniini mg/L	väri PtCO	sameus FTU
1	169,4	2,55	198,1	126,8	13,3	535	103
2	112,1	3,75	176,6	111,3	8,8	363	70
3	72,4	4,93	171,7	107,9	8,3	255	48
4	65,2	4,97	168,2	106,1	8,0	220	45
5	51,7	7,36	160,9	101,8	7,5	213	40
6	48,5	15,93	145,7	91,7	7,0	198	40
7	42,2	19,68	143,4	90,0	6,5	253	50
8	36,6	28,03	145,5	94,5	5,3	185	35
9	35,0	26,71	121,0	75,7	4,5	178	33
laimennussuhde ml <sub>näyte</sub> / ml <sub>vesi</sub>					2 / 3	2 / 3	2 / 3

Iso kolonni

Vesinäyte: Kaukaa 20.2.2007

 $\dot{V} = 100 \text{ L/h}$ 

Taulukko XVII

aika s	näyte	O <sub>3</sub> in mg/L	O <sub>3</sub> out mg/L	h cm	V L	O <sub>3</sub> annos mg	P W	E Wh/L
0	1	0	0	116,0	11,02	0,0	0	0,00
358	2	19,43	3,19	116,5	11,07	80,8	40	0,15
716	3	6,4	4,79	116,5	11,07	169,5	38	0,34
1074	4	6,95	6,39	115,5	10,98	180,3	39	0,40
2149	5	7,85	6,23	114,5	10,88	219,6	42	0,60
3223	6	7,59	6,07	114,0	10,83	261,5	44	0,81
4298	7	7,56	6,26	113,0	10,74	302,5	43	1,04
5732	8	7,8	6,47	112,5	10,69	355,1	45	1,33
7167	9	7,73	6,43	111,6	10,61	404,6	43	1,61
8602	10	7,69	6,41	111,0	10,55	457,6	43	1,90

Taulukko XVIII

näyte	COD mg/L	BOD mg/L	TC mg/L	TOC mg/L	ligniini mg/L	väri PtCO	sameus FTU
1	271,1	-	165,1	84,7	8,4	445	88
2	290,7	-	164,7	84,8	7,8	423	85
3	274,2	-	164,9	84,7	7,9	432	86
4	251,5	-	163,7	84	7,6	394	79
5	263,2	-	160,1	81,1	7	332	67
6	259,3	-	159,5	80,8	6,7	284	57
7	264	-	156,2	79,4	6,1	235	47
8	245,2	-	156	78,4	5,8	186	37
9	254,6	-	152,3	77	5,4	145	26
10	235	-	148,8	74,6	5,1	110	19

Vesinäyte: Kaukaa 26.4

 $\dot{V} = 300 \text{ L/h}$ 

Taulukko XIX

aika s	näyte	O <sub>3</sub> in mg/L	O <sub>3</sub> out mg/L	$\Delta V$ mL	V mL	O <sub>3</sub> annos mg	P W	E Wh/L	pH	T °C
0	1	0,00	0,00	0	900	0,0	53	0,0	8,4	19,8
358	2	4,71	1,37	54	900	49,8	56	2,2	8,2	20,7
716	3	4,58	2,74	54	846	127,1	57	6,0	8,2	20,6
1074	4	4,45	3,32	56	792	171,4	57	8,8	8,1	20,7
1790	5	4,47	3,95	56	736	212,7	58	11,9	8,1	20,6
2507	6	4,64	4,05	56	680	245,7	58	14,9	8,1	20,6
3223	7	4,65	4,16	55	624	277,9	57	18,4	8,1	19,2
4656	8	4,83	4,37	55	569	337,5	60	24,5	8,0	20,7
6090	9	4,93	4,41	55	514	391,9	59	31,5	8,0	20,6

Taulukko XX

näyte	COD mg/L	BOD mg/L	TC mg/L	TOC mg/L	ligniini mg/L	väri PtCO	sameus FTU
1	417,7	-	194,4	117,0	14,4	586	109
2	421,6	-	179,9	111,1	8,5	370	71
3	359,6	-	172,2	104,4	7,9	279	54
4	375,3	-	167,3	102,4	7,6	218	41
5	368,3	-	160,7	98,8	7,0	184	34
6	328,3	-	155,6	95,8	6,2	207	37
7	318,1	-	147,7	88,8	5,6	176	31
8	270,2	-	132,8	81,1	4,5	124	21
9	242,8	-	115,5	66,8	3,7	163	27



Vesinäyte: Kaukaa 10.4

 $\dot{V} = 400 \text{ L/h}$ 

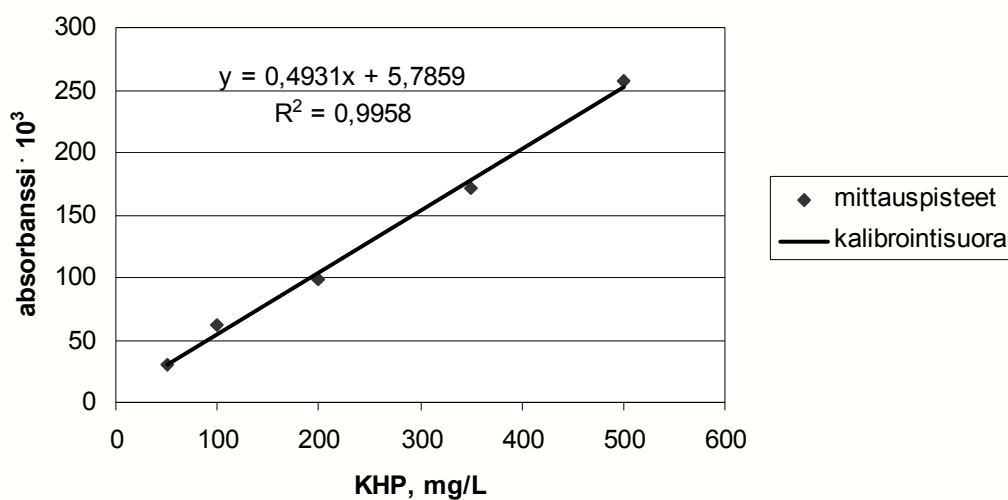
Taulukko XXI

aika s	näyte	O <sub>3</sub> in mg/L	O <sub>3</sub> out mg/L	$\Delta V$ mL	V mL	O <sub>3</sub> annos mg	P W	E Wh/L	pH	T °C
0	1	0,00	0,00	0	945	0,0	50	0,0	8,7	19,4
358	2	5,15	1,85	54	945	65,6	48	1,5	8,3	19,5
716	3	4,40	3,70	54	891	145,0	51	3,5	8,2	20,0
1074	4	3,64	3,62	54	837	159,1	53	4,0	8,2	20,5
1790	5	3,36	3,33	55	783	158,9	55	9,8	8,2	19,8
2506	6	3,46	3,15	52	728	176,8	58	10,8	8,2	20,6
3223	7	3,54	3,19	54	676	203,5	59	11,9	8,2	20,0
4298	8	3,54	3,26	56	622	238,3	59	13,4	8,1	20,7
5373	9	3,75	3,38	54	566	276,8	59	14,9	8,1	20,4
6448	10	3,79	3,47	54	512	309,6	61	16,2	8,1	19,8

Taulukko XXII

näyte	COD mg/L	BOD mg/L	TC mg/L	TOC mg/L	ligniini mg/L	väri PtCO	sameus FTU
1	391,8	-	188,1	108,0	13,8	691	131
2	387,1	-	183,5	105,3	8,5	404	79
3	333,0	-	176,5	100,8	7,9	287	56
4	325,9	-	181,1	108,0	7,5	242	51
5	315,0	-	176,9	106,8	6,8	173	32
6	296,2	-	167,1	100,0	6,3	158	29
7	286,7	-	161,2	96,7	5,7	127	23
8	259,3	-	149,6	89,0	5,0	129	23
9	251,5	-	141,1	84,1	4,5	142	25
10	222,4	-	133,8	79,4	4,0	184	32

## KALIBROINTISUORA COD:N MÄÄRITTÄMISTÄ VARTEN



Kuva 24. Kaliumvetyftalaattilla (KHP) tehty kalibrointisuora COD:n määrittämistä varten. KHP:n teoreettinen COD on 1,176 mg O<sub>2</sub> / mg.

Taulukko XXIII

KHP, mg/L	absorbanssi · 10 <sup>3</sup>
50	30,3
100	61,7
200	99,0
350	172,0
500	257,7

## VAAHTOANALYYSI, SOGO /1/

Taulukko XXIV

näyte	COD mg/L	TC mg/L	TOC mg/L	IC mg/L	ligniini mg/L	väri PtCo	sameus FTU
vaahto	501,7	242,3	164,9	77,4	24,5	848	170
vesi	413,0	204,6	128,9	75,7	21,0	645	140