



Vesa Nissinen

Pintavesilaitoksen otsonoinnin toiminnan tarkastelu

Metropolia Ammattikorkeakoulu
Insinööri (AMK)
Kemiantekniikka
Insinöörityö
2.5.2011

Tekijä Otsikko	Vesa Nissinen Pintavesilaitoksen otsonoinnin toiminnan tarkastelu
Sivumäärä Aika	65 sivua + 2 liitettä 2.5.2011
Tutkinto	Insinööri (AMK)
Koulutusohjelma	Kemiantekniikan koulutusohjelma
Suuntautumisvaihtoehto	
Ohjaajat	Projektipäällikkö Teemu Saukkonen Yliopettaja Marja-Terttu Huttu
<p>Tässä insinööriyössä tarkasteltiin Jyväskylän Energian Jyväskylän Viitaniemessä sijaitsevan pintavesilaitoksen käyttöönotetun esiotsonointiyksikön toimintaa. Työ tehtiin yhteistyössä otsonointiyksikön laitetoimittajan Hyxo Oy:n ja Jyväskylän Energian henkilökunnan kanssa.</p> <p>Työssä keskityttiin tarkastelemaan otsonoinnin vaikutusta mangaanin saostamiseen, sillä mangaani aiheuttaa maku- ja hajuhaittoja talousveteen. Sivuaiheina tarkasteltiin raudan ja orgaanisen aineksen poistumista vedestä.</p> <p>Insinööriyön tavoitteena oli löytää otsonioptimiannostus mangaanin saostamiselle ja näin mahdollisesti vähentää kloorikemikaalin käyttöä. Työn kokeellisessa osassa tehtiin koeajoja otsonin, lipeän ja hiilidioksidin eri syöttömäärillä. Koeajojen aikana otettiin vedenpuhdistusprosessin vaiheista näytteitä, jotka analysoitiin Viitaniemen vedenpuhdistamon ja ympäristöviraston laboratorioissa.</p> <p>Mittaustulosten perusteella todettiin epäpuhtauksien poistuminen vedestä otsonilla. Parhaimmat mangaanireduktiot saatiin, kun pintavesilaitoksella lopetettiin hiilidioksidin syöttö raakaveteen, mikä nostaa veden alkaliniteettia. Veden mangaanipitoisuus saatiin otsonoinnin avulla laskemaan ympäristöviraston suosittelman raja-arvon alapuolelle raakaveden suurista mangaanipitoisuuksista huolimatta. Vedenkäsittelykokeita tehtiin veden monimuotoisuuden ja puhdistusprosessiin vaikuttavien muuttujien suuren määrän takia määrystä. Pelkkien vesianalyyysien perusteella oli vaikea määrittää vedenpuhdistusprosessin parhaita parametrejä.</p>	
Avainsanat	Otsonointi, pintavesilaitos, mangaanin saostaminen

Author Title	Vesa Nissinen An operational review of surface water plant ozonisation
Number of Pages Date	65 pages + 2 appendices 2 May 2011
Degree Programme	Chemical Engineering
Degree	
Instructor Supervisor	Teemu Saukkonen, Project Manager Marja-Terttu Huttu, Principal Lecturer
<p>The purpose of the thesis project was to examine the performance of a water ozonisation unit. The ozonisation unit is part of the surface water plant situated at Jyväskylä Viitaniemi. The project was done in collaboration with Hyxo Oy and Jyväskylän Energia staff.</p> <p>The project focussed on the impact of the ozonizer on manganese precipitation. Manganese causes bad taste and odor in drinking water. In addition, the purification efficiency of iron and organic matter was also examined.</p> <p>The objective of this thesis project was to find the optimum dose of ozone and thereby potentially reduce the use of chlorine chemicals. In the experimental section, ozone, caustic soda and carbon dioxide were tested with different input volumes. During the trial runs, the water purification process was analyzed and samples were taken at different stages of the process and analysed.</p> <p>The test results show how impurities can be removed from water with ozone. The manganese reduction was at its best when the surface water plant closed carbon supplement to raw water, which raises the alkalinity of water. As a result of this change, the water manganese content decreased to the Environmental Protection Agency's recommended limit value in spite of the large manganese content in raw water. However, it was difficult to specify perfect parameters for the purification process only on the basis of water analyses.</p>	
Keywords	Ozonisation, water supply plant, manganese precipitation

Sisällys

Käsitteitä	5
1 Johdanto	8
2 Pintavesilaitoksen vedenpuhdistusprosessi	9
2.1 Tavanomainen vedenpuhdistusprosessi	9
2.2 Viitaniemen pintavesilaitoksen prosessin kulku ja toimintakuvaus	10
3 Talousveden laatusuositukset ja raja-arvot	12
4 Rauta ja mangaani vedessä	14
4.1 Raudan esiintymismuodot vedessä	14
4.2 Mangaanin esiintymismuodot vedessä	14
4.3 Raudan hapetus-pelkistysreaktiot	15
4.4 Mangaanin hapetus-pelkistysreaktiot	17
4.5 Mikrobiologiset reaktiot	18
5 Otsoni	20
5.1 Otsonin ominaisuuksia	20
5.2 Otsonin terveysvaikutukset ja käyttöturvallisuus	21
5.3 Otsonin reaktiot ja hajoaminen vedessä	22
5.4 Veden otsoninkulutus	24
6 Otsonointi vedenkäsittelyssä	27
6.1 Desinfiointi ja levän hapetus	28
6.2 Raudan ja mangaanin hapetus	29
6.3 Makua ja hajua aiheuttavien aineiden poisto	29
6.4 Mikrohaitakkeiden poisto	29
6.5 Väripoisto	30
6.6 Orgaanisten aineiden hapettaminen	30
6.7 Trihalometaanien muodostuminen	31
6.8 Koagulaation tehostaminen otsonoinnilla	31
7 Otsonointi raudan ja mangaanin ja hapettamisessa	33
7.1 Otsonimäärä ja reaktioaika	33

7.2	Orgaanisten aineiden vaikutus hapetustehokkuuteen.....	33
7.3	Orgaanisten aineiden kokofraktioiden vaikutus hapetukseen	34
7.4	Happamuuden vaikutus otsonoinnin tehokkuuteen	34
7.5	Alkaliniteetin vaikutus otsonin hapetustehokkuuteen	34
8	Otsonoinnin yhdistäminen muihin prosessiyksiköihin.....	36
8.1	Otsonointi ja fysikaalinen suodatus	36
8.2	Otsonointi ja biologinen suodatus	37
8.3	Otsonointi ja aktiivihilisuodatus	38
8.4	Kemiallinen käsittely ja otsonointi	39
9	Otsonointi Viitaniemen vedenpuhdistamolla.....	41
9.1	Otsonin valmistus	42
9.2	Otsonin liuotuslaitteisto	43
9.3	Jäännösotsonin tuhoaja ja huoneilman kaasuhälytin.....	44
9.4	Otsonin valmistuksen energiakulutus.....	45
10	Otsonoinnin toiminnan tarkastelu.....	47
10.1	Näytteenotto ja analysointimenetelmät.....	47
10.2	Raakaveden laadun vaihtelu	50
10.3	Raakaveden mangaanipitoisuuden vaikutus otsonoinnin mangaaninpoistoon.....	52
10.4	Optimiotsoniannos	52
10.5	pH:n vaikutus otsonointiin	55
10.6	Alkaliniteetin vaikutus otsonointiin.....	57
10.7	Kemikaalisyötöt ja käyttöhyödykekulutukset.....	58
11	Yhteenveto	60
	Lähteet.....	62
	Liitteet	64

Liite 1. Otsoninliuotusallas layout

Liite 2. Otsonigeneraattori

Käsitteitä

Agglomeraatti	Yhteenkasautuma, kokkare
Alkaliniteetti	Alkaliniteetti mittaa vedessä olevien heikkojen emästen määrää ja siis veden puskurointikykyä happolisäyksiä vastaan. Vesistöjen happamoituminen näkyy ensin alkaliniteetin laskuna ja vasta sen jälkeen pH-arvoissa
AOC	Assimilable organic carbon, mikrobien biomassaan assimiloituva orgaaninen hiili
AOP	Advanced oxidation processes, tehostetut hapetusmenetelmät
AOX	Adsorboituvat halogenoidut hiilivedyt
Dispergoida	Hajottaa, levittää, sekoittaa
DOC	Dissolved Organic Carbon eli liuennut orgaaninen hiili. Korkeat arvot kertovat veden suuresta humuspitoisuudesta
Flokki	Erillisten kiintoainehiukkasten muodostama löysä ryhmittymä
Flokkulaatio	Flokin muodostuminen
Flokkulantti	Aine jolla flokkuloiminen suoritetaan
HTP	Haitalliseksi tunnettu pitoisuus
KMnO ₄ -luku	Kuvaa vedessä olevan orgaanisen, lahoavan aineen määrää. Suomessa orgaaninen aine on tyypillisesti humusta, joka vaikuttaa sekä ulkonäköön että makuun ja voi edesauttaa saostumien muodostumista. Veden runsas humuspitoisuus vaikeuttaa raudanpoistoa
Koagulaatio	Sitoo veden epäpuhtauksia. Koagulaatiolla tarkoitetaan hiukkasten törmäämistä ja takertumista toisiinsa. Toisiinsa törmäävät hiukkaset voivat kimmota toisistaan, sulautua yhdeksi suuremmaksi pallomaiseksi hiukkaseksi tai takertua toisiinsa muodostaen useasta erillisestä hiukkasesta koostuvan agglomeraatin. Koagulaatio kasvattaa siten suurempien hiukkasten kokoa ja poistaa pienempiä hiukkasia. Näin ollen hiukkaskokojakauma painottuu suurempiin hiukkasiin ja hiukkasten lukumääräpitoisuus pienenee
Koaguloituminen	Hyytelöityminen

Kolloidi	Läpimitaltaan 0,0001 - 0,000001 mm suuruinen hiukkanen tai ympäröivään väliaineeseen sekoittunut aine, joka muodostuu häviävän pienistä hiukkasista. Väliaineena saattaa toimia vesi, alkoholi, ilma, rasva tms.
Koronapurkaus	Näkymätön tai heikosti valaiseva sähköinen kaasupurkaus, johon liittyy sihisevä ääni
NPOC	Haihtumaton orgaaninen hiili (Non-Purgeable Organic Carbon)
STM	Sosiaali- ja terveysministeriö
TOC	Kokonaisorgaaninen hiili eli vesinäytteeseen jäävä hiili, kun epäorgaaninen hiili poistetaan hapottamalla ja kuplittamalla

1 Johdanto

Tämä työ tehtiin Jyväskylän Energian vedenpuhdistamolle ja vedenkäsittelyn alalla toimivalle Hyxo Oy:lle, joka toimitti ja asensi uuden otsonointiyksikön Jyväskylän Energian pintavesilaitokselle. Hyxo Oy on vedenkäsittelyyn erikoistunut yritys, joka suunnittelee, valmistaa, asentaa, huoltaa ja toimittaa vedenkäsittelylaitteita ja -laitoksia aina teollisuuden prosessiveden käsittelystä kunnalliseen juomaveteen ja jäteveden käsittelyyn.

Jyväskylän kaupunkiin jaettavasta talous- ja juomavedestä noin neljännes käsitellään Viitaniemen pintavesilaitoksella, jossa tapahtuu tarkka puhdistus-, laadunvalvonta- ja säätelyprosessi, joka takaa Jyväskylän Energian vesiasiakkaille laadukasta, normit täyttävää hyvää vettä.

Viitaniemen pintavesilaitoksen prosessia tehostettiin sijoittamalla käsittelyprosessin alkuun otsonointi. Otsonoinnin päätavoite on saostaa raakavedessä oleva mangaani ja rauta sekä parantaa käsitellyn veden hajua ja makua.

Kesäisin järiveden mangaanipitoisuus nousee, minkä vuoksi pintavedentuotanto Viitaniemessä on lopetettu kesäaikana ja vettä on pumpattu tällöin Vuonteen tekopohjavesilaitokselle. Mangaanihaittojen pienentyessä pintavesilaitosta voitaisiin myös käyttää talousveden jakeluun ympäri vuoden.

2 Pintavesilaitoksen vedenpuhdistusprosessi

2.1 Tavanomainen vedenpuhdistusprosessi

Pintavesilaitosten raakavesi otetaan joko järvistä tai joista. Järviveden suuri vesitilavuus tasaa veden laatua, jokiveden laatu on taas herkempi muutoksille. Tyypillistä suomalaisille pintavesille on humuspitoisuus. Humus on kasveista ja eläinjäänteistä maatumisprosessissa liuennutta orgaanista ainesta, joka värjää veden rusehtavaksi.

Korkean humuspitoisuuden takia pintaveden puhdistus vaatii aina kemiallisen käsittelyn, joka sisältää myös desinfioinnin, jolloin bakteerit ja virukset saadaan eliminoitua. Kemiallisella saostuksella vedestä poistetaan orgaanista ainetta sitomalla epäpuhtaudet saostuskemikaaliin ja poistamalla näin saatu saostuma selkeyttämällä, flotaatiolla ja suodattamalla. [18, s. 13]

Tavanomaisen pintavesilaitoksen vedenpuhdistusprosessi käsittää seuraavat vaiheet [28]:

- Humuksen saostus rauta- tai alumiinisulfaatilla
- Saostumien poisto flotaatiolla, laskeuttamalla tai hiekkasuodattamalla
- Kiintoaineiden ja raudan poisto hiekkasuodattimessa
- Veden desinfiointi otsonilla, joka hapettaa rautaa, mangaania ja humusta
- Aktiivihiekkasuodatus
- Veden UV-desinfiointi ja jälkiklooraus bakteerikasvun rajoittamiseksi
- Veden pH:ta säädetään alkalointikemikaaleilla (lipeä, sooda, kalkki) useassa kohtaa prosessia. Verkostoon lähtevän veden pH on yleensä yli 8 ja kovuus 4-5 odH

Kuva 1 on esimerkki vedenpuhdistusprosessista.



Kuva 1. Helsingin veden pintavesilaitoksen vedenkäsittelyprosessi [26]

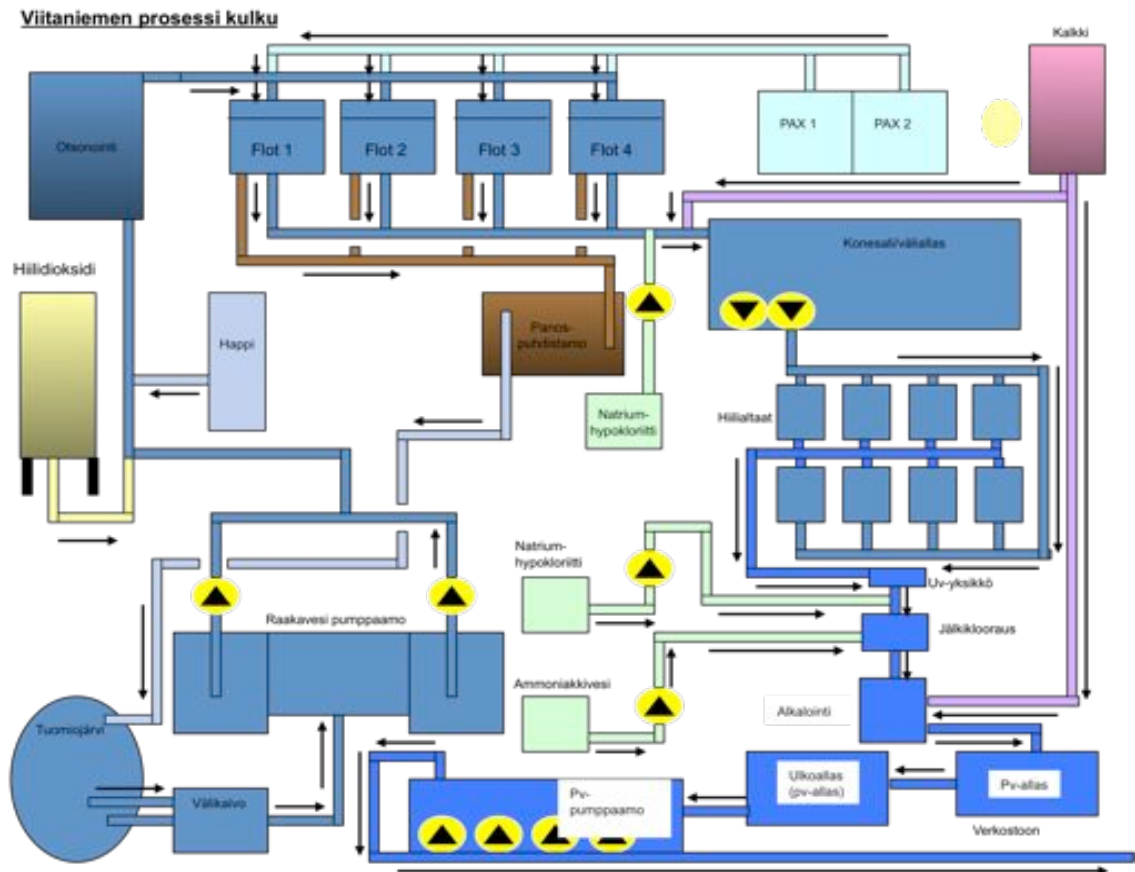
Erilaisten vedenpuhdistusmenetelmien vaikutus raudan ja mangaanin poistotehoon on erilainen erilaatuisilla vesillä. Usein vedenpuhdistuksen suunnittelussa päädytään pilot-kokeisiin ja vesiasiantuntijan puoleen.

2.2 Viitaniemen pintavesilaitoksen prosessin kulku ja toimintakuvaus

Raakavesi Viitaniemen vedenpuhdistamoon otetaan Tuomiojärvestä, ja rantapumppaamalla veteen lisätään hiilidioksidia alkaliniteetin nostamiseksi. Jyväskylän Energia Oy on ottanut käyttöön puhdistusprosessin tehostamiseksi otsonointiin perustuvan vedenkäsittelyprosessin. Otsoni valmistetaan puhtaasta hapesta ja otsonointi toteutetaan Viitaniemessä esiotsonointina ennen flotaatiokäsittelyä.

Alumiinipitoisen kemikaalin ansiosta vedessä oleva humus ja epäpuhtaudet sakkautuvat, ja ne poistetaan neljässä eri flotaatioaltaassa, jossa dispersiovesi nostaa sakan altain pintaan ja se kerätään viemäriin vesisuihkujen ja pyörivien kaapimien avulla. Puhdas vesi painuu pohjalle ja suodattuu hiekkasuodattimen läpi. Prosessissa syntyvä liete käsitellään panospuhdistamossa ja pumpataan jätevedenpuhdistamolle.

Natriumhypokloriitilla suoritettavan desinfioinnin jälkeen vedestä poistetaan mahdolliset maku- ja hajuvirheet aktiivihilisuodatuksella, jossa vesi suodatetaan johtamalla vesi aktiivihilimurskeella täytettyjen altain läpi ja suodatettu vesi desinfioidaan UV-käsittelyllä. Ennen veden laskemista verkostoon syötetään veteen vielä lopuksi klooriamiinia ja nostetaan pH sopivalle tasolle jälkikalkituksella. Toimenpide suojaa putkistoa korroosiolta. Putkistoon lähtee laatusuosituksen mukaista desinfioitua bakteri- ja virusvapaata vettä. Kuvassa 2 on esitetty Viitaniemen pintavesilaitoksen vedenpuhdistusprosessin toiminnan kuvaus. [3; 5]



Kuva 2. Viitaniemen vesilaitoksen toimintaperiaate. [4]

Viitaniemen pintavesilaitos tuottaa talousvettä 12 000 m³ vuorokaudessa kaupunkilaisten tarpeisiin. Kesäaikana, jolloin korkea raakaveden lämpötila vaikuttaa veden laatuun, laitos varmistaa vedensaannin toimimalla pohjavesi- ja tekopohjavesituotannon varatuotantolaitoksena. Veden lisääntyneen tarpeen ja toimitusvarmuuden parantamiseksi laitoksen tuotantokapasiteettia tullaan lisäämään. Laitoksen normaaliksi maksimikapasiteetiksi on määritelty 1000 m³/h puhdistettua vettä. Laitoksella on varauduttava myös laitoksen omaan veden käyttöön, joten prosessiosien mitoituskapasiteettina käytetään 1100 m³/h. Lisäksi hydraulisessa mitoituksessa varaudutaan kaikissa uusissa osissa virtaamaan 1600 m³/h. [3]

3 Talousveden laatusuositukset ja raja-arvot

Terveydellisten laatuvaatimusten lisäksi talousvedelle on asetettu käyttökelpoisuuteen perustuvia laatusuosituksia. Näiden suositusten täyttymistä seurataan asetuksien edellyttämällä tavalla. Viitaniemen pintavesilaitoksen vesi täyttää talousvesiasetuksen 461/2000 laatuvaatimukset, jotka on esitetty taulukossa 1.

Taulukko 1. Laatusuositukset ja Viitaniemen pintavesilaitoksen veden ominaisuuksia vuodelta 2009 [6]

	Yksikkö	Pintavesilaitos Viitaniemi	Laatusuositus / tavoite	Talousvesi asetuksen laatuvaatimus
Kloorijäännös	mg/l	<0,08		
Happi	mg/l	11,8		
TOC	mg/l	2,2	Ei epätavallisia muutoksia	
pH		8,0	6,5-9,5	
Sameus	FTU	<0,10	<1	
Väri, Pt	mg/l	<2	Ei epätavallisia muutoksia	
Mangaani	mg/l	<0,03	<0,05	
Rauta	mg/l	<0,10	<0,2	
Kloridi	mg/l	<7,7	<25	
Nitriitti	mg/l	<0,04		0,5
Sähkönjohtavuus	µS	116	<2500	
Kovuus	°dH	0,45		
Fluoridi	mg/l	<0,5		Alle 1,5
Natrium	mg/l	3,6	<200	
Sulfaatti	mg/l	6,0	<250	
Koliformiset bakteerit 37°C	pmy/100ml	0	0	
Escheria coli	pmy/100ml			0

Viitaniemen pintavesilaitoksen laboratorio valvoo veden laatua sekä tuotannon eri vaiheissa että verkostossa. Tärkeimmät laboratorion tekemät määrytykset ovat veden pH:n ja kloorin määrän tarkkailu. Laboratorio tutkii myös mm. veden sameutta, sähkönjohtavuutta sekä raudan, mangaanin ja nitriittitypen määrää. Jyväskylän kaupungin ympäristöosaston terveysvalvonta valvoo lisäksi veden terveydellistä laatua ja tekee veden mikrobiologiset tutkimukset.

Raudan aiheuttamat haitat talousvedessä ovat lähinnä teknisiä ja esteettisiä. Rauta synnyttää ruostekerrostumia saniteetti- ja talouskalusteisiin, ruostetahroja pesuvaatteisiin ja aiheuttaa veteen ruosteisen maun. Jos rautapitoisuus on yli 1 mg/l,

esiintyy vedessä jo makuvirhettä ja mahdollisesti punertavaa sakkaa, lisäksi rauta ruostuttaa mm. putkistoa ja astioita.

Mangaanin aiheuttamat haitat talousvedessä ovat samat kuin raudalla. Se aiheuttaa jo pieninäkin pitoisuuksina maku- ja hajuhaittoja juomaveteen. Ajoittain liikkeelle lähtevät mangaanisaostumat voivat esiintyä nokimaisina hiutaleina tai rasvaisina muodostumina. Mangaanin laatusuosituksen raja-arvoksi on määrätty 0,05 mg/l, ja se perustuu edellä mainittuihin teknisiin ja esteettisiin haittoihin. Mikäli veden laatu ei vastaa talousvesiasetuksessa 461/2000 asetettuja raja-arvoja, on liityttävä suurempaan vesilaitokseen tai tehostettava veden käsittelyä. [8]

4 Rauta ja mangaani vedessä

Vesistöissä esiintyvät rauta ja mangaani ovat liuenneena yleensä kahdenarvoisessa muodossa. Ne esiintyvät usein yhdessä, rautaa on kuitenkin huomattavasti enemmän. Raudan ja mangaanin poisto on Suomessa lähes aina osa vedenkäsittelyprosessia ja perustuu näiden aineiden hapettamiseen kolmiarvoiseksi ja siten muodostuneen sakan erottamiseen suodattamalla. Mangaanin hapettaminen kolmiarvoiseksi on haastavampaa kuin raudan. Ilmastus ei yleensä riitä, vaan on käytettävä kemikaaleja kuten klooria, peroksidia, kaliumpermanganaattia tai otsonia. Mangaanin haitalliset ominaisuudet vedessä ovat samat kuin raudalla, mutta jo hyvin pienetkin mangaanipitoisuudet synnyttävät veden maku- ja hajuvirheitä sekä kerrostumia vedenjakelulaitteisiin. [9]

4.1 Raudan esiintymismuodot vedessä

Rautaa esiintyy lähes aina, ja sitä voi olla myös humukseen sitoutuneena pohja- ja pintavesissä. Veteen liuenneena rauta esiintyy vesistöissä kaksiarvoisena ferrorautana Fe^{2+} , ja hapettuessa se saostuu kolmiarvoiseksi ferriraudaksi Fe^{3+} . Rauta voi olla vedessä liuenneena ioneina, kolloidina tai hiukkasina. Kun rautaa esiintyy vedessä, myös mangaanin esiintyminen kahdenarvoisena on hyvin tavallista. Hapetus-pelkistysolosuhteilla ja pH:lla on merkittävä vaikutus raudan esiintymismuotoon ja hapetusnopeuteen. [1, s. 27; 9]

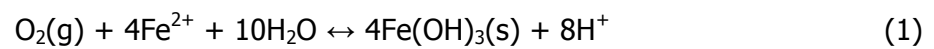
4.2 Mangaanin esiintymismuodot vedessä

Vedessä mangaanin olomuotoon vaikuttavat merkittävästi pH ja vallitseva redoxpotentiaali. Luonnonvesissä mangaani on yleensä kahden, kolmen tai neljän arvoisena. Yleensä mangaani on liukoisena Mn^{2+} -ionina, joka on hapetettava mangaanidioksidiksi MnO_2 . Korkeammilla hapetusarvoilla esiintyvät mangaaniyhdisteet, kuten MnO_2 , Mn_2O_3 , Mn_3O_4 ovat oksideiksi saostuneina. Toisaalta, hapetusluvulla VII mangaani muodostaa vesiliukoista purppuranpunaista permanganaattia (MnO_4^-). [1, s. 27; 9]

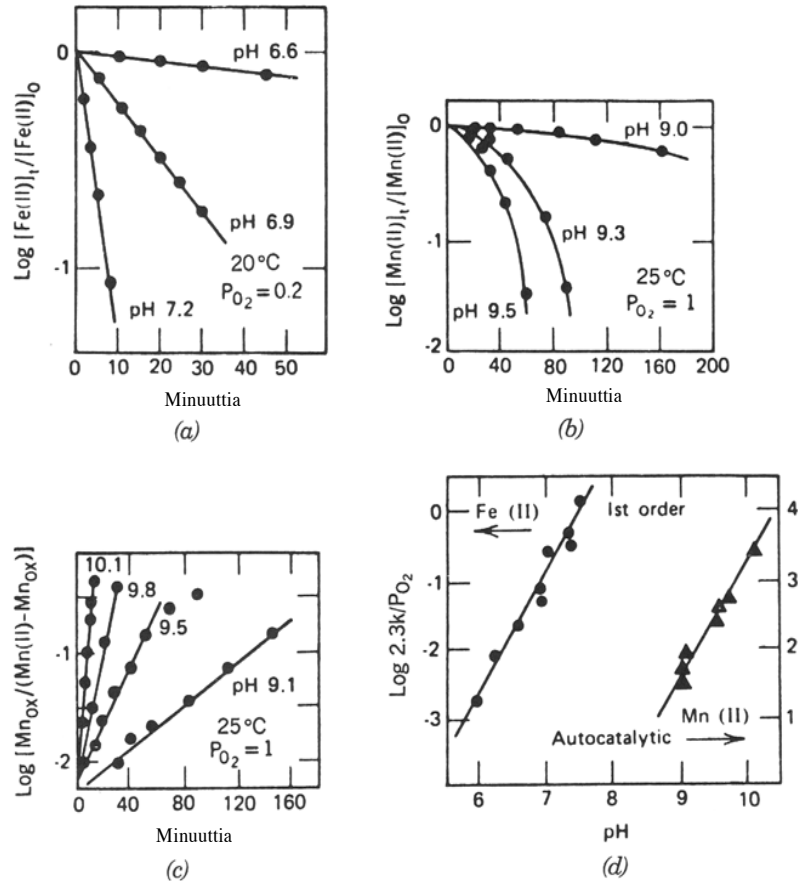
Liukoinen kahdenarvoinen mangaani hapettuu hitaasti joutuessaan kosketuksiin hapen kanssa. Hapettunut mangaani jää aluksi liuokseen kolloidisena hydroksidina, joka saostuu sopivissa olosuhteissa. Mangaani voi myös muodostaa liukoisia komplekseja bikarbonaatin ja sulfaatin kanssa. [8]

4.3 Raudan hapetus-pelkistysreaktiot

Raudan poisto perustuu yleensä kahdenarvoisen raudan hapettamiseen hapella ja hydroksidisakan muodostumiseen. Kyseinen reaktioyhtälö on



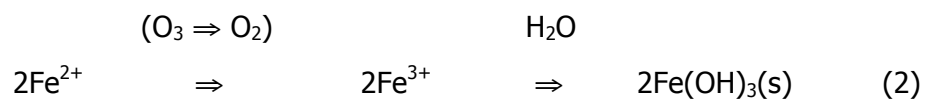
Kahdenarvoisen raudan hapettuminen tapahtuu liuoksissa, joiden pH on yli 5. Se on ensimmäisen kertaluokan reaktio sekä Fe^{2+} - ja O_2 -konsentraatioiden suhteen ja toisen kertaluokan reaktio OH^- -ionin suhteen. Hapettumisreaktio riippuu siis voimakkaasti veden pH:sta: mitä korkeampi pH, sen nopeampi reaktio. Yhden pH-asteen nousu reaktioympäristössä aiheuttaa 100-kertaisen reaktionopeuden nousun. Raudan hapettumisnopeuden muutos pH:n myötä käy ilmi kuvasta 3a. Raudan hapettuminen on hyvin hidasta pH:n ollessa alle 6.



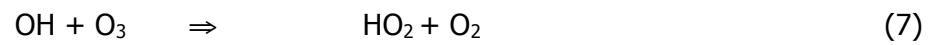
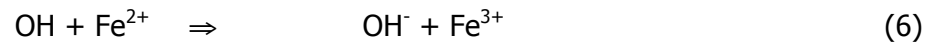
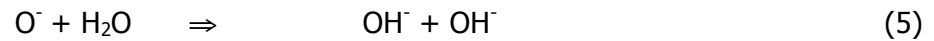
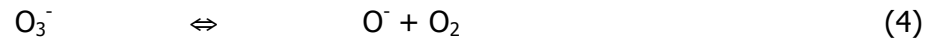
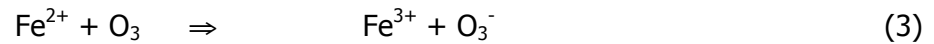
Kuva 3. pH:n vaikutus raudan ja mangaanin hapettumisnopeuteen hapella. Kokeissa käytettyjen liuosten rauta- ja mangaanipitoisuudet ovat olleet alle 0,0005 mol/l. a) HCO_3^- -liuoksessa olevan Fe^{2+} :n hapettuminen kolmessa eri pH:ssa. (b) HCO_3^- -liuoksessa olevan Mn^{2+} :n saostuminen kolmessa eri pH:ssa. (c) Mn(II) :n autokatalyyttinen hapettuminen HCO_3^- -liuoksessa. (d) pH:n vaikutus Fe^{2+} :n ja Mn^{2+} :n hapettumisnopeuksiin. [1, s. 30]

Hapettamiseen voidaan lisäksi käyttää kemikaaleja, kuten klooria, kaliumpermanganaattia tai vetyperoksidia, jolloin hapettuminen tapahtuu nopeammin ja matalammassakin pH:ssa. Myös katalyytit, kuten Cu^{2+} ja Co^{2+} , sekä anionit, jotka muodostavat komplekseja kolmenarvoisen raudan kanssa, voivat lisätä reaktionopeutta huomattavasti. [1, s. 29; 9]

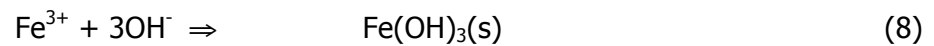
Kahdenarvoinen rauta hapettuu ja saostuu otsonilla seuraavan periaatteen mukaisesti:



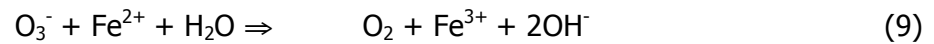
Edellä mainitun raudan saostumisen mekanismi on seuraava:



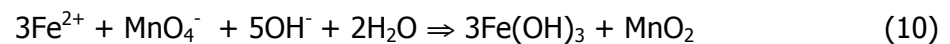
Reaktioiden seurauksena syntynyt Fe^{3+} reagoi veden alkaliniteetin kanssa ja muodostaa $\text{Fe}(\text{OH})_3$:a:



Myös suora Fe^{2+} :n hapettuminen O_3 :lla on mahdollista:



Raudan hapettuminen permanganaatilla tapahtuu seuraavasti:



[1, s. 29-31]

4.4 Mangaanin hapetus-pelkistysreaktiot

Mangaanin poisto vedestä perustuu myös yleensä kahdenarvoisen mangaanin hapettamiseen hapella ja mangaanioksidisakan MnO_2 , Mn_3O_4 muodostumiseen. Näiden yhdisteiden muodostumiseen johtavat reaktioyhtälöt ovat





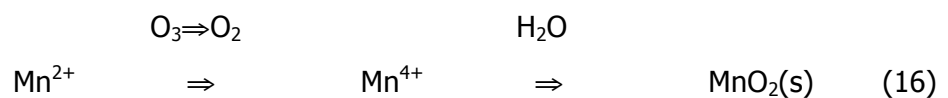
Mangaanin hapettaminen vaatii hapettavammia olosuhteita sekä korkeamman pH:n kuin raudan hapettaminen (kuva 3d). Hapetusolosuhteiden pH-ero on n. 3 yksikköä, joka on otettava huomioon vesilaitoksilla, joiden raaka-vedessä on liikaa rautaa ja mangaania. Mangaani voidaan poistaa katalyyttisillä suodattimilla, mutta pH-arvon täytyy olla yli 7,5, mieluummin 8-8,5. Mangaanin hapettuminen ei myöskään tapahdu samalla tavalla kuin raudan hapettuminen. [1 s. 31-32; 9]

Mangaanin autokatalyyttinen hapettuminen (kuva 3c) voidaan ilmaista reaktioyhtälöillä:



Mangaanin hapettamisen reaktiot ovat myös hitaampia kuin raudan. Vain reaktio 14 on nopea. Mangaanin saostuminen edellä olevan mukaan ei ole stökiometristä. Mn^{2+} :n ja Mn^{4+} :n suhteet kiinteässä faasissa riippuvat pH:sta ym. olosuhteista.

Mangaanin hapettuminen otsonilla tapahtuu seuraavasti:



Mangaanin hapettuminen permanganaatilla tapahtuu seuraavasti:



4.5 Mikrobiologiset reaktiot

Mangaanin ja raudan perinteinen poistaminen vedenkäsittelyssä toteutetaan hiekkasuodatuksella. Hiekkaan muodostuu ajan mittaan suotuisa mikrobiologinen

ympäristö, jossa bakteerien sekä muiden organismien vaikutuksesta voi tapahtua liukoisen raudan ja mangaanin hapettumista. Tällaisen sopivan ympäristön muodostuminen saattaa kestää kolmesta jopa kuuteen kuukautta.

Bakteerit kuluttavat vedestä liunneen hapen, jolloin syntyneessä anaerobisessa tilassa rauta ja mangaani pelkistyvät ja liukenevat veteen bikarbonaatteina ja osittain varastoituvat sulfideina. Bakteerien pinnalla pH-arvo on korkea, jolloin liukoinen rauta ja mangaani saattavat hapettua ja saostua bakteerien aineenvaihdunnan sivutuotteena. Jonkinlainen kemiallinen autokatalyyttinen prosessi on tärkein raudan ja mangaanin saostumiseen vaikuttava tekijä. Bakteerien solut tai tyhjät kuoret saavat korkean pH-arvonsa ansiosta pienen määrän rautaa tai mangaania saostumaan. Nämä bakteerien päälle syntyneet saostumat katalysoivat jatkossa raudan ja mangaanin laajempaa saostumista. [1, s. 33; 20]

5 Otsoni

Otsoni on hapen kolmiatominen allotrooppinen muoto. Se on pysymätön kaasu, ja siten se on valmistettava paikan päällä. Otsoni on myrkyllinen voimakas hapetin, jolla on ominainen ärsyttävä ja pistävä haju jo pienissä pitoisuuksissa. Väriltään otsoni on sinertävä. Otsoni on termisesti herkästi hajoava ja hajoaa jo matalissakin lämpötiloissa nopeasti hapeksi. Otsoni on veteen liukeneva. [1, s. 49; 2]

5.1 Otsonin ominaisuuksia

Otsoni on tehokas desinfiointiaine, jota käytetään laajalti erityisesti juomaveden desinfioinnissa. Yleisesti käytetyistä vedenkäsittelykemikaaleista otsonilla on suurin hapetuspotentiaali. Taulukossa 2 on yleisten vedenkäsittelykemikaalien redox-potentiaaleja.

Taulukko 2. Eri vedenkäsittelykemikaalien standardielektrodipotentiaalit [2]

Voimakkaita hapettimia	redox-potentiaali
Hydroksyyliiradikaali	2,80 V
Otsoni	2,07 V
Hypokloriitti	1,49 V
Kloori	1,36 V
Kloorioksidi	1,27 V
Happi	1,23 V

Otsonin desinfioiva vaikutus perustuu sen hapettaviin ominaisuuksiin.

Vedenpuhdistuksessa käytettävistä hapettimista otsoni on tehokkain lukuun ottamatta hydroksyyliiradikaalia. Otsonin etuina muihin hapettimiin verrattuna on, että sivutuotteena syntyy vain happea, joten siitä ei jää myrkyllisiä sivutuotteita hävitettäväksi. Otsonikaasulla on pieni puoliintumisaika, jonka vuoksi se on kuitenkin valmistettava lähellä käyttökohdetta.

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. [14, s. 16]

Otsoni on veteen melko niukkaliukoinen kaasu. Liukenevuus riippuu useista eri tekijöistä, mutta tärkein tekijä on veden lämpötila. Otsonin liukenevuus kasvaa matalissa lämpötiloissa, joka nähdään taulukosta 3. [1, s. 50-51]

Taulukko 3. Otsonin ja hapen liukoisuus veteen eri lämpötiloissa normaalipaineessa [1, s. 51]

Lämpötila [°C]	O ₃ liukoisuus [mg/l]	O ₂ liukoisuus [mg/l]
0	41,4	14,7
10	29,8	11,3
20	18,9	9,0

5.2 Otsonin terveysvaikutukset ja käyttöturvallisuus

Otsoni on erityisen ärsyttävä ylemmille ja alemmille hengitysteille. Ominaisaju on helposti havaittavissa alhaisissakin pitoisuuksissa 0,01–0,05 ppm. Otsoni aiheuttaa paikallista silmien ja limakalvojen ärsytystä ja saattaa aiheuttaa myös keuhkopöhöä suurissa altistuksissa. Otsoni hajoaa itsestään normaaleissa olosuhteissa hapeksi, joten sitä ei esiinny kuin muodostumispaikkansa välittömässä läheisyydessä.

Otsonivalmistuslaitos tulee pitää siistinä, pöly ja epäpuhtaudet aiheuttavat syttymisvaaran ollessaan kosketuksissa ylimääräishapen tai -otsonin kanssa. Etenkin rasva, öljy ja hiilivedyt aiheuttavat vaaratilanteen. Otsonille tarkoitettujen laitteiden tulee olla puhdistettuja otsoni-happikäyttöön sekä pöly- ja öljyvapaita.

Otsonilla on hyvin matala hajukynnys, 0,04 ppm, minkä ansiosta ihminen yleensä havaitsee mahdolliset otsonivuodot tai muut liialliset pitoisuudet ennen haitallisten vaikutusten syntymistä. Suomen työterveyslaitos on laatinut työperäiselle altistumiselle taulukossa 4 olevat raja-arvot otsonille.

Taulukko 4. Otsonin HTP-arvot Suomessa 2002 [11]

altistumisaika	ppm	mg/m ₃
8 h	0,05	0,1
15 min	0,2	0,4

Pitoisuudessa 0,1 ppm: Koetaan silmien, nenän limakalvojen ja kurkun ärsytystä.

Pitoisuudessa 0,5 ppm: Koetaan pahoinvointia ja päänsärkyä. Pitempiaikainen altistus saattaa aiheuttaa keuhkopöhöä ja lisääntynyttä herkkyyttä hengitystiehyeiden infektiolle.

Pitoisuudessa yli 10 ppm: Vakava onnettomuus todennäköistä lyhyessäkin altistuksessa, koetaan huimausta, tasapainoainin menetystä, shokki, tiedottomuus, sydämen rytmihäiriöitä, verenvuotoja ja keuhkopöhöä.

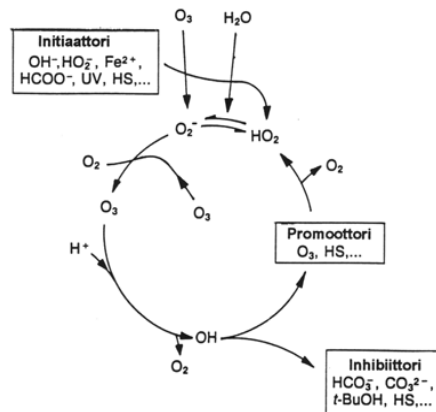
Pitoisuudessa 50 ppm: 30 min altistus ihmiselle tappava.

[10; 11]

5.3 Otsonin reaktiot ja hajoaminen vedessä

Osa veteen lisätystä otsonista hajoaa jo muutamassa sekunnissa, jäännösotsonin hajoaminen tapahtuu n. 10-40 min puoliintumisajalla. Otsonin hajoamisnopeus kannattaa aina varmistaa laboratoriokeuin, koska siihen vaikuttavat monet tekijät, kuten UV-säteily, otsonikonsentraatio, lämpötila, pH, TOC jne. Otsonin reaktiot vesiliuoksessa tapahtuvat joko molekylaarisen otsonin suoralla, selektiivisellä reaktiolla tai epäsuorasti otsonin hajoamisen yhteydessä syntyvien vähemmän selektiivisten, mutta erittäin reaktiivisten radikaalien kautta.

Otsoni on erittäin voimakas hapetin, ja sen kanssa voi kilpailla vedenkäsittelyprosessissa vain otsonin hajoamistuote, hydroksyyliiradikaali, joka on otsoniakin reaktiivisempi.



Kuva 4. Otsonin hajoaminen radikaalireaktiossa [1, s. 53]

Hydroksyyli- ja hydroperoksidiradikaalien reaktiot

Otsoni reagoi vedessä hitaasti hydroksidi-ionin kanssa. Tällöin syntyy happea ja HO_2^- -anionia, joka reagoi edelleen otsonin kanssa hapeksi, hydroksyyli- ja hydroperoksidiradikaaliksi OH ja superoksidiradikaaliksi O_2^- . Superoksidiradikaali reagoi otsonin kanssa tuottaen otsonidiradikaalin O_3^- , joka ottaa nopeasti vastaan protonin ja hajoaa hapeksi ja hydroksyyli- ja hydroperoksidiradikaaliksi. Otsonin hajoaminen radikaalireaktiossa ja radikaalireaktion promoottorit, aikaansaavat ja estävät yhdisteet ovat esitetty yllä olevassa kuvassa 4.

Radikaalireaktion aiheuttava initiaattori voi olla mikä tahansa yhdiste, joka voi indusoida superoksidi-ionin O_2^- . Epäorgaanisista aineista tällaisia ovat muun muassa hydroksyyli-ioni OH^- , hydroperoksidi-ioni HO_2^- ja eräät kationit, orgaanisista aineista puolestaan muurahaishappo, glyoksaalihappo ja humusaineet. Lisäksi initiaattorina voi toimia ultraviolettivalo.

Radikaalireaktiota edistäviä promoottoreita ovat kaikki aineet, jotka kykenevät muodostamaan superoksidi-ionin hydroksyyli- ja hydroperoksidiradikaalista, kuten muurahaishappo, primääriset alkoholit ja fosfaatit.

Radikaalireaktiota estävät yhdisteet, kuten bikarbonaatti- ja karbonaatti-ionit, kolmenarvoiset alkoholit, humusaineet ja alkyyliryhmät, kuluttavat OH -radikaaleja tuottamatta superoksidi-ionia O_2^- . Näiden inhibiittoreiden läsnäolo prosessissa hidastaa otsonin hajoamista, jolloin OH -radikaalien aikaansaava hapettumista tapahtuu

vähemmän ja otsonia kuluu enemmän molekylaariseen hapettamiseen. Edellä mainitun käytännön merkitys on siinä, että esimerkiksi karbonaatin poistaminen pehmentämällä vaikuttaa otsonointireaktion luonteeseen. [1, s. 52-54; 14, s. 15-22; 22, s. 33]

Vetyperoksidin lisäys prosessiin tai liittämällä otsonointiin UV-säteilytys lisää otsonin hajoamista radikaalireaktion kautta ja OH-radikaalien syntyä, ne ovat molekylaarista otsonia vahvempia hapettimia. OH-radikaaleja syntyy parhaiten silloin, kun liuenneen orgaanisten aineksen määrä vedessä on pieni (DOC < 1 mg/l). Tällaista tekniikkaa kutsutaan kehittyneeksi hapetustekniikaksi (advanced oxidation techniques/processes, AOT/AOP). Kehittyneillä hapetustekniikoilla voidaan vähentää tehokkaasti vedessä olevia orgaanisten yhdisteiden jäämiä ja myrkyllisiä orgaanisia yhdisteitä. [21]

Molekylaarisen otsonin reaktiot

Otsoni molekylaarisessa muodossa on kemiallisesti selektiivisempi ja reagoi mikro-organismien pintarakenteissa olevien kaksoissidosten kanssa. Otsonia molekylaarisessa muodossa pidetään kustannus-hyötysuhteeltaan parempana, kun kyse on desinfioinnista. Rakenteensa vuoksi otsonimolekyyli voi suoraan reagoidessaan toimia dipolina, elektrofiilinä tai nukleofiilinä. Dipolirakenteinen otsoni voi liittyä kaksoissidoksiin muodostaen sykliisiä rakenteita. Kaksoissidoksiin liittyvä otsoni hapettaa yhdisteet ja hajottaa ne. Elektrofiilinä otsoni liittyy aromaattisiin yhdisteisiin, joissa on elektronidonoryhmiä, johtuen lopulta renkaan hajoamiseen. Nukleofiilireaktioita tapahtuu sellaisten hiilyhdisteiden kanssa, joissa on elektroneja vastaanottavia ryhmiä. Suomessa yleinen kalkkikivialkalointi lisää molekylaarisen hapettamisen osuutta. [1, s. 52-54; 14, s.15-22; 29, s. 1]

5.4 Veden otsoninkulutus

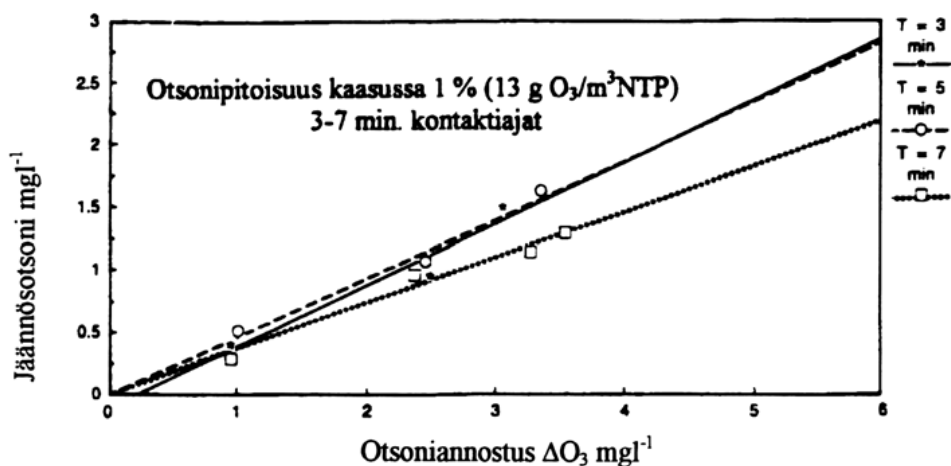
Veden otsoninkulutuksen arvioiminen on tärkeää mm. desinfiointin mitoituksessa. Vedessä olevat epäpuhtaudet kuluttavat otsonia, ja niiden väliset vuorovaikutukset ovat niin monimuotoisia, että otsoninkulutus joudutaan määrittämään kokeellisesti. Veden otsoninkulutukseen vaikuttavat myös otsonointiaika, reaktorin ominaisuudet ja otsoniannostus. Otsonikäsittelyn suunnittelun yhteydessä suositellaan, että analysoitaisiin vähintään Fe, Mn, H₂S, tanniini, lämpötila, pH, kovuus, alkaliniteetti,

kiintoaine, nitraatti ja nitriitti. Taulukossa 5 on kokemusperäisiä eri aineiden otsoninkulutuksia. Mainitut otsoniannostukset ovat kuitenkin voimassa vain, jos vedessä ei ole epäpuhtauksia, kuten orgaanista ainetta ja nitriittejä. Pintavesien ja humuspitoisten vesien vedenpuhdistuksessa tarvitaan huomattavasti suurempia otsoniannostuksia.

Taulukko 5. Otsonimääriä veden epäpuhtauksien hapettamiseen [1, s. 56]

Epäpuhtaus	O ₃ -annos / epäpuhtaus
Rauta	0,25 mg/mg
Mangaani	0,5 mg/mg
Vety sulfidi	3,0 mg/mg
Tanniinit	0,1 mg/mg
Desinfointiin	0,5mg/l

Otsoninkulutuksen kinetiikkaan vaikuttavat pH, TOC, karbonaatti-ionikonsentraatio, UV-absorbanssi, kiintoaine, bikarbonaatti-ionikonsentraatio, magnesiumkovuus ja kalsiumkovuus. Otsoniannostus voidaan määrittää veden jäännösoysonipitoisuuden ja liuotetun otsonin (ΔO_3) välisestä kuvaajasta, jota on havainnollistettu kuvassa 5. Otsoninkulutus on tällöin veteen siirretyn otsonimäärän (otsonisyöttö - läpimennyt otsoni) ja vedessä olevan jäännösoysonin välinen erotus.



Kuva 5. Veden otsoniannostuksen määrittäminen jäännösoysonin avulla. [1, s.55]

Otsoniannostuksen ollessa niin suuri, että mangaani hapettuu permanganaatiksi, permanganaatti hapettaa vielä vedessä olevia yhdisteitä ja saostuu lopulta

manganidioksidiksi. Tämä ei ole otsonin kulutuksen takia taloudellisin tapa, mutta mangaanin poisto toimii tehokkaasti. [1 s. 55-56, 79]

6 Otsonointi vedenkäsittelyssä

Otsonia voidaan käyttää vedenkäsittelyssä moneen tarkoitukseen. Seuraavassa on lueteltu yleisimmät otsonin käyttötarkoitukset vesilaitoksilla.

- desinfiointi ja levien hapetus
- epäorgaanisten aineiden hapettaminen
- orgaanisten mikrohaitakkeiden hapettaminen
- raudan ja mangaanin hapettaminen
- makua ja hajua aiheuttavien aineiden poistaminen
- Fenoliyhdisteet
- orgaanisten aineiden hapettaminen
- värinpoisto
- sameuden vähentäminen
- orgaanisten aineiden biohajoavuuden parantaminen
- trihalometaanien (THM) muodostumisen vähentäminen, orgaanisten haloidien (TOX) muodostumisen vähentäminen
- koagulaation parantaminen
- kloorin tarpeen pienentäminen.

Otsonointi on voimakkaimpia hapetus- ja desinfiointimenetelmiä, joita voidaan käyttää vedenkäsittelyssä. Otsonin käytöllä on pyritty korvaamaan tai vähentämään kloorikemikaalien käyttöä, jotta kloorautuneita sivutuotteita ei syntyisi. Otsoni palautuu takaisin myös hapeksi. Haittapuolina ovat otsonin lyhyt puoliintumisaika ja heikko liukenevuus veteen.

Juomaveden desinfiointissa otsonointia käytetään lähinnä, jos desinfiointin lisäksi tarvitaan hapetusta, esim. värin parantamiseksi, raudan tai mangaanin poistamiseksi tai orgaanisten aineiden hajottamiseksi. Taulukossa 5 on vertailtu otsonointia ja muita juomaveden vedenkäsittelymenetelmiä. [2; 19; 23; 28]

Taulukko 5. Juomaveden desinfiointiprosessit [19]

	Kloori	ClO ₂	Otsoni	UV
Desinfiointiteho	keskinkertainen	tehokas	tehokkain	keskinkertainen
Jälkivaikutus	tunteja	päiviä	minuutteja	ei ollenkaan
Riippuvuus pH-arvosta	hyvin voimakas	ei	keskinkertainen	ei
Sivutuotteet	THM, AOX	kloriitti	mahdollisesti bromaatti	Mahdollisesti nitriitti
Investointikulut	matala – korkea	keskinkertainen	keskinkertainen - korkea	keskinkertainen
Huollon tarve	keskinkertainen	keskinkertainen	vähäinen	vähäinen

Otsonointiprosessi voidaan toteuttaa eri tavoin vedenkäsittelylaitoksilla. Esiotsonointi suoritetaan vedenkäsittelyprosessin alkuosassa, ja sillä tehostetaan koagulaatiota ja desinfiointia sekä ehkäistään orgaanista kasvua laitoksen sisällä. [1, s. 58]

6.1 Desinfiointi ja levän hapetus

Talousveden desinfiointi ei ole sterilointia, vaan tarkoituksena on eliminoida vedestä tautia aiheuttavia tekijöitä, kuten bakteereita, viruksia ja alkueläimiä. Otsoni on erinomainen desinfiointiaine, mutta joskus otsonointiyksikön käyttöönoton syy vedenpuhdistuksessa on jokin muu kuin desinfiointi tai bakteerien tai virusten tuhoaminen. Otsonointia pidetään parhaana tekniikkana levämyrkyjen ja mikropollutanttien hävittämiseen.

Pintaveden käsittelyssä on otettava huomioon sinilevien tuottamien maksatoksiinien aiheuttama riski. Levän hapettamisella tarkoitetaan yleensä planktonin ja eläinplanktonin poistoa hapettamalla. Osa planktonista voi läpäistä vedenkäsittelyprosessin ja heikentää veden laatua. Ne voivat myös aiheuttaa häiriöitä vedenkäsittelyprosessiin heikentämällä koagulaatiota ja flokkausta. Otsonilla desinfioitu vesi on kylläistä hapen suhteen, ja sitä on turvallista päästää vesistöön toisin kuin kloorattua vettä. Otsonin desinfiointivaikutus on parempi kuin kloorin, koska se tehoaa myös kaikkiin viruksiin. Otsoni ei kuitenkaan ole pysyvä yhdiste: se hajoaa hapeksi nopeasti ja sen vuoksi joudutaan usein lisäämään pieni määrä klooria.

[14, s. 25-26; 15]

6.2 Raudan ja mangaanin hapetus

Mangaania esiintyy usein raudan kanssa pinta- ja pohjavesissä. Raudan ja mangaanin hapettaminen otsonilla perustuu sen suureen hapetuskykyyn. Otsoni on vaihtoehtoinen hapettamismenetelmä ilmastuksen, hapen, kloorin, klooridioksidin, vetyperoksidin ja kaliumpermanganaatin kanssa. Mangaanin poisto toimii tehokkaasti, kun otsoniannostus on niin suuri, että mangaani hapettuu permanganaatiksi. Tällöin permanganaatti hapettaa vielä vedessä olevia orgaanisia aineita ja pelkistyy hitaasti mangaanidioksidiksi. Raudan ja mangaanin esiintymisestä ja hapetusreaktioista vesistöissä kerrotaan tarkemmin kohdissa 2.3.3. ja 2.3.4. [1, s. 59, 79]

6.3 Makua ja hajua aiheuttavien aineiden poisto

Otsonilla voidaan tehokkaasti poistaa vedestä makua ja hajua aiheuttavia yhdisteitä. Prosessin tehokkuus vaihtelee erityyppisillä vesillä ja erilaisilla makua ja hajua aiheuttavilla aineilla. Otsonin yhdistäminen suodatukseen on tehokas tapa poistaa vedestä makua ja hajua aiheuttavia aineita. Jos makua ja hajua aiheuttavat yhdisteet ovat tyydyttyneitä, otsoni tehoaa niihin heikosti. Toisaalta taas esim. tyydyttymättömiin aldehydeihin otsonihapetus tehoaa erittäin hyvin. Joillakin vesilaitoksilla vesi käy läpi myös aktiivihilikkäsittelyn, jotta orgaanisten yhdisteiden määrä saataisiin mahdollisimman pieneksi ja mahdolliset maku- ja hajuhaitat saadaan poistetuksi. [1; 14, s. 59; 15]

6.4 Mikrohaitakkeiden poisto

Mikrohaitakkeilla käsitetään yleensä synteettisiä orgaanisia kemikaaleja, kuten torjunta-aineita, kloorattuja liuottimia, fenoliyhdisteitä, hiilivetyjä, joita joutuu vesiin ihmisen toiminnan seurauksena. Nämä orgaaniset yhdisteet voidaan hapettaa otsonoinnilla, mutta osa ei hajoa loppuun asti hiilidioksidiksi ja vedeksi. Tämä ei usein olekaan kannattavaa, koska tarvittavat otsoniannostukset olisivat todella suuria. Hapettamisen sivutuotteita voi jäädä veteen, ja niiden mahdollinen myrkyllisyys on usein syytä tarkistaa. [1, s. 59; 14, s.24]

6.5 Väriinpoisto

Väriinpoisto voidaan tehdä joko esiotsonoinnilla tai väliotsonoinnilla. Mikäli joudutaan käsittelemään voimakkaasti värillisiä vesiä, otsonoinnin yhdistäminen aktiivihiihluuodattukseen on tehokas prosessiyhdistelmä. Otsonointia käytetäänkin usein myös jätevedenpuhdistuksessa poistamaan väriä ja sameutta. Otsoni pilkkoo väriä aiheuttavia aineita, joilla on tyypillisesti moninkertaisesti konjugoituja kaksoissidoksia. Otsonointi vähentää myös veden sameutta kemiallisen pelkistyksen sekä varausten neutraloitumisen kautta. [14]

Klimikina ym. (1987) käsitelivät kokeissaan voimakkaasti värillistä vettä ja saivat pelkällä otsonoinnilla värireduktioksi 20 - 60 % ja otsonointia seuraavan aktiivihiihluuodattimen jälkeen värireduktio koko prosessilla oli 90 - 95 %. Otsonoinnin yhdistämisellä hidassuodattukseen on myös saatu hyviä väriinpoistotuloksia. Otsonoinnin ja hidassuodattimen yhdistelmällä on saatu noin 60 - 70 % värireduktioita. [1, s. 59-60]

6.6 Orgaanisten aineiden hapettaminen

Otsonointi pilkkoo veden sisältämän orgaanisen aineksen pienemmiksi molekyyleiksi. Vedessä olevien humusaineiden pilkkoutuessa muodostuu pienemmän molekyylipainon omaavia yhdisteitä, pääosin aldehydejä ja karboksyylihappoja. Molekyylien pilkkoutuminen pienemmiksi näkyy myös bakteereille käyttökelpoisen orgaanisen hiilen määrän lisääntymisenä, jolloin ns. assimiloituvan orgaanisen hiilen pitoisuus, AOC-pitoisuus, kasvaa. Otsonointi lisää parhaiten suurimolekyylisiä orgaanista ainetta sisältävien vesien biohajoavuutta.

Orgaaninen aines poistuu paremmin aktiivihiihluuodattetussa vedessä, kun vesi otsonoidaan ennen suodattimeen johtamista. Syynä tähän on otsonoinnin aikaansaama lisääntynyt mikrobiologinen toiminta hiihluuodattimessa. Ellei pienimolekyylisiä yhdisteitä poisteta aktiivihiihluukäsittelyllä, biokasvusto muodostuisi verkostoon eikä aktiivihiihluuodattimen pinnalle. Samalla desinfioinnin sivutuotteiden ja

mutageenisuuden muodostuminen klooridesinfiointin aikana on vähäisempää. [1, s. 60-63; 16]

Orgaanisen aineen pitoisuus vaikeuttaa raudan ja mangaanin poistoa, jos KMnO_4 -luku vedessä on yli 10 mg/l. Jos KMnO_4 -luku on alle 5 mg/l, niin orgaanisen aineen pitoisuus ei yleensä vaikeuta raudan ja mangaanin poistoa. Otsoniannostuksen ollessa todella suuri mangaani saattaa hapettua edelleen permanganaatiksi, joka edelleen hapettaa vielä vedessä olevia orgaanisia aineita ja pelkistyy hitaasti mangaanidioksidiksi. Tällöin mangaanin saostaminen on toiminut tehokkaasti.

Orgaanisten aineiden täydellinen hajottaminen otsonilla ei ole yleensä taloudellisesti kannattavaa. Orgaaninen aine vaikuttaa otsonin tehoon siten, että otsoniannostuksen ollessa pieni veden orgaanisen aineen määrään verrattuna käyttää helposti hapettava orgaaninen aine suurimman osan otsonista. Orgaanisen aineen täydelliseen hajottamiseen tarvittava otsonin määrä vaihtelee varsin paljon johtuen vesien ja orgaanisten materiaalien eroista. Vetyperoksidin ja otsonoinnin yhdistelmällä voidaan myös lisätä otsonoinnin tehoa orgaanisen aineksen pilkkomisessa. Orgaanisen hiilen poistoon otsonointi ja aktiivihiihliuodatus on käyttökelpoinen prosessiyhdistelmä. [1, s. 60-63; 14, s. 24-25; 16]

6.7 Trihalometaanien muodostuminen

Kloorauksen yhteydessä muodostuvista sivutuotteista trihalometaanit (THM) ovat suurin tunnettu ryhmä. Trihalometaanit syntyvät pääasiassa fulvo- ja humushappojen hapettuessa kloorauksessa. Otsoni pilkkoo orgaanista ainetta pienempään muotoon, jolloin humusaineiden reaktiivisuus kloorauksessa vähenee ja terveydelle vaarallisten kloorautuneiden sivutuotteiden muodostuminen vähenee. Kloorin osittainen korvaaminen otsonilla vähentää myös orgaanisten klooriyhdisteiden syntyä kloorauksessa. [1, s. 63]

6.8 Koagulaation tehostaminen otsonoinnilla

Kemiallista koagulaatiota kutsutaan usein myös kemialliseksi saostamiseksi. Esiotsonointi poistaa suoraan orgaanista ainetta mineralisaation, haihduttamisen tai

strippauksen avulla. Esiotsonoinnin hyödylliset vaikutukset ovat todennäköisiä, jos laitoksessa käytettävän alumiinipohjaisen saostuskemikaalin käytön ja orgaaniseen ainekseen sitoutuneen hiilen välinen suhde on pieni tai suuri. Jos kahdenarvoinen rauta tai mangaani on sitoutunut heikosti pienimolekyyliseen orgaaniseen aineeseen, otsonoinnilla voidaan tehostaa koagulaatiota. [1, s. 63-65; 17]

7 Otsonointi raudan ja mangaanin ja hapettamisessa

7.1 Otsonimäärä ja reaktioaika

Vesissä, joissa rauta ja mangaani eivät ole kompleksoituneena orgaanisiin aineisiin, käytännön otsoniannostukset voivat olla hyvinkin lähellä taulukon 4 (s.22) teoreettista annostusta. Tällöin myös kontaktiajat voivat olla lyhyitä eli 2 - 3 min.

Pintavesilaitoksilla, joiden raakavedessä on huomattavasti humusta, otsonin viipymäajan tulee olla suurempi.

Kun orgaanista ainetta ei ole vedessä, raudan hapettuminen on lähes välitöntä ja tapahtuu muutamassa sekunnissa. Mangaanin hapettuminen on hieman hitaampaa. Raudan hapettaminen ei myöskään vaadi yhtä suurta otsoniannosta kuin mangaanin hapettaminen. Reaktioajat ovat veden laadusta ja luonteesta riippuen yleensä 2 - 10 min. Orgaanisen aineen vaihtelevan luonteen vuoksi on sitä sisältävissä vesissä otsoniannostukset ja reaktioajat määritettävä pilotkokein. [1 s. 66-67, 30]

7.2 Orgaanisten aineiden vaikutus hapetustehokkuuteen

Humusaineiden hapettaminen kuluttaa otsonia ja on siten kilpaileva reaktio raudan ja mangaanin hapetusreaktioiden kanssa. Humusaineiden reaktiot vedessä olevien aineiden kanssa, esim. raudan kompleksinmuodostus, muuttavat myös otsonin reaktioita.

Raudan ja humuksen sitoutuminen voi tapahtua joko tiukasti humusmolekyylin ytimeen tai löyhästi ns. pintasidoksilla. Humusaineet voivat estää raudan hapettumisen ja saostumisen lähes kokonaan, jos rauta-humuskompleksi on muodostunut pelkistävissä olosuhteissa. Jos rauta on kuitenkin osittain hapettunut, ennen kuin se joutuu alttiiksi orgaanisille aineille, se on huomattavasti helpommin erotettavissa otsonointi-saostusprosessilla. Vaikeasti käsiteltäviä humus-rautakompleksejä ilmenee, kun vedessä on hydroksyyliiryhmiä sisältävää orgaanista ainetta.

Kompleksoitumisreaktioissa humukseen sitoutuneen raudan ja mangaanin määrä sekä reaktioiden nopeudet riippuvat ratkaisevasti veden pH-arvosta sekä orgaanisen aineksen pitoisuudesta ja laadusta. Alkaliniteetin nosto tehostaa raudan ja mangaanin

hapettumista humuspitoisessa vedessä. Otsonointi ja hiekkasuodatus on käyttökelpoinen menetelmä raudan ja mangaanin poistossa humuspitoisissa vesissä [1 s. 67-71]

7.3 Orgaanisten aineiden kokofraktioiden vaikutus hapetukseen

Kompleksoituneen Fe^{2+} :n poistaminen vedestä käyttämällä voimakkaita hapettimia, kuten KMnO_4 , ClO_2 , Cl_2 , O_3 , on useasti heikkotehoista, kun kompleksoitunut liuennut orgaaninen hiili on pääasiassa suurimolekyylisiä eli molekyylipaino on yli 10 000 g/mol. Toisaalta alumiinipitoiset saostuskemikaalit poistavat tehokkaasti nämä suurimolekyyliset metallikompleksit. Liuenneessa muodossa oleva Fe^{2+} , joka on kompleksoituneena pienimolekyylisen alle 5000 g/mol humusfraktion kanssa, on helpompi hapettaa voimakkaalla hapettimella, kuten otsonilla. [1 s. 72]

7.4 Happamuuden vaikutus otsonoinnin tehokkuuteen

Korkeassa pH:ssa tapahtuva hapettaminen otsonilla tapahtuu tehokkaimmin. Kun pH nousee, lisääntyy otsonin hajoaminen hydroksyyliiradikaaleiksi. Korkeilla pH-arvoilla otsonin stabiilisuus kuitenkin laskee, mikä häiritsee liukenevuutta. Vaikka otsoni on erittäin voimakas hapetin, sen hapetusreaktiot ovat kuitenkin vesilaitostoimintaa ajatellen huomattavasti vähemmän pH-riippuvaisia ilmiöitä kuin muita hapettimia käytettäessä. Veden optimi-pH riippuu veden ominaisuuksista ja käytetyistä vedenpuhdistusmenetelmistä. [1 s. 73, 9]

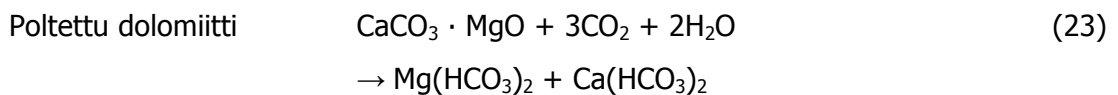
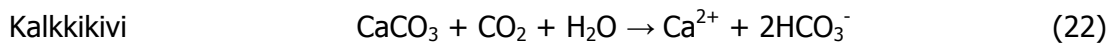
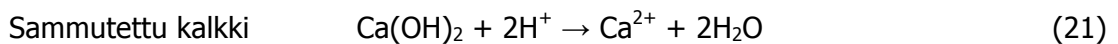
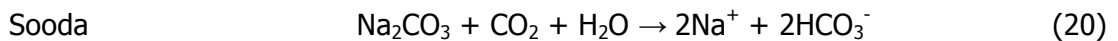
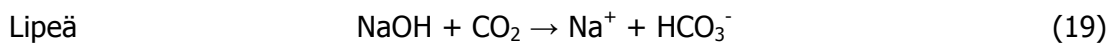
7.5 Alkaliniteetin vaikutus otsonin hapetustehokkuuteen

Luonnon veden pH liikkuu tyypillisesti tasolla 6,4–7,0. pH-luku kuvaa veden syövyttävyyttä ja alkaliteetilla tarkoitetaan veden kykyä vastustaa pH-muutoksia. Alkaloinnissa keskeinen rooli on veden hiilidioksidipitoisuudella. Veden kokonaishiilidioksidipitoisuus koostuu vapaasta hiilidioksidista CO_2 sekä sidotusta hiilidioksidista. Sidotulla hiilidioksidilla tarkoitetaan veden sisältämän bikarbonaatin HCO_3^- ja karbonaatin CO_3^{2-} kokonaismäärää. Hiilidioksidin, bikarbonaatin ja karbonaatin osuudet vedessä määrittelevät veden pH:n. Käytännössä talousveden alkaliniteetti on kuitenkin seurausta veden sisältämästä bikarbonaattipitoisuudesta.

Veteen liuennut hiilidioksidi tekee vedestä lievästi happaman. Hiilidioksidin liukeneminen veteen tapahtuu seuraavasti:



Sopivan alkalointikemikaalin valinta riippuu veden laadusta. Alkalointiin käytetään emäksistä alkalointikemikaalia, kuten natriumhydroksidia, natriumkarbonaattia, kalsiumhydroksidia tai kalsiumoksidia. Kyseisten alkalointikemikaalien reaktiot veden hiilidioksidin kanssa tapahtuvat seuraavasti:



Alkalointikemikaalin lisäyksen jälkeen veden hiilidioksidi neutraloituu bikarbonaatiksi. Tällöin pH nousee ja kalkkipohjaisissa menetelmissä kovuus ja alkaliniteetti nousee. Korkea kovuus aiheuttaa kalkkisaostumia.

Bikarbonaatti- ja karbonaatti-ioneilla on stabilisoiva vaikutus otsoniin, jonka ansiosta esim. mangaanin hapettamiseen tarvittavan otsonin määrä humuspitoisissa vesissä on pienempi, kun veden alkaliniteetti on korkea. Tämä johtuu todennäköisesti siitä, että se vähentää otsonin hajoamista radikaalireaktion kautta. Happamassa vedessä liuenneina olevat rauta ja mangaani saostuvat nopeammin, kun veden pH alkaloinnissa nousee.

[1, s. 75; 18, s. 15-16]

8 Otsonoinnin yhdistäminen muihin prosessiyksiköihin

Puhtaita kemiallisia tai biologisia menetelmiä ei ole olemassa, vaan kaikki seuraavat menetelmät käyttävät yleisesti hyväkseen kemiallista, mekaanista ja biologista toimintaa. Pohjavesilaitoksilla vedenpuhdistus ei vaadi niin paljon käsittelyä, mutta pintavedestä valmistettu talousvesi valmistetaan suurilla laitoksilla monivaiheisessa prosessissa.

8.1 Otsonointi ja fysikaalinen suodatus

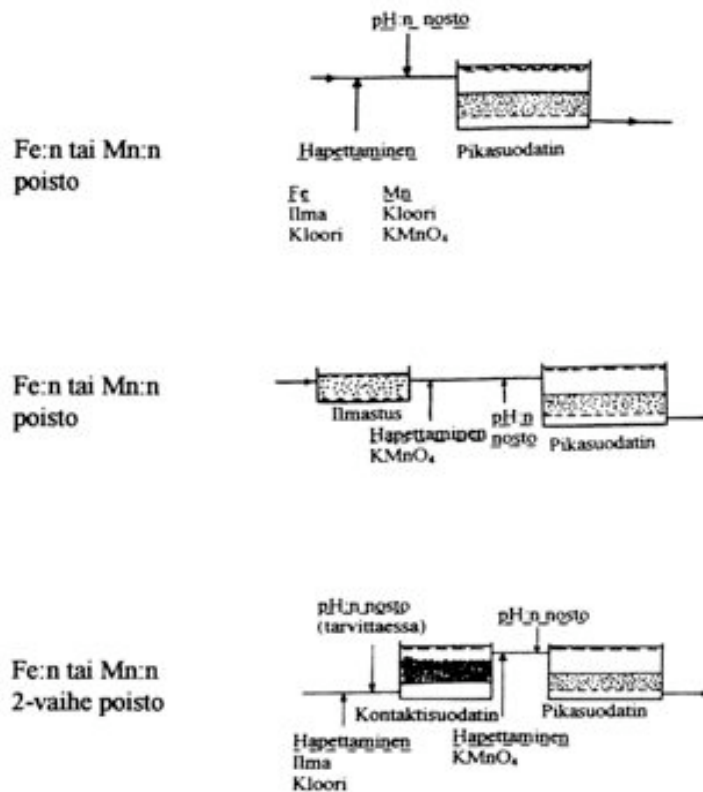
Vedessä oleva hapetettu rauta ja mangaani voidaan erottaa flotaatiolla ja pikasuodatuksella. Hiekkasuodatus ilmastuksen kanssa on vedenpuhdistusmenetelmien kantamuoto, joka on ollut käytössä yli sata vuotta. Pikasuodatusta eli hiekkasuodatusta käytetään lähes kaikilla pintavesilaitoksilla yhdessä ilmastuksen kanssa poistamaan rauta, mangaani sekä kemiallisessa saostuksessa syntyneet ja selkeytyksestä läpimenneet saostumat.

Pikasuodatus on sellaisenaan sopiva hapettuneen rauta- ja mangaanisakan poistoon, mikäli rauta- ja mangaanipitoisuuksien summa ei ylitä arvoa 2 mg/l tai KMnO_4 -arvo ylittää lukeman 12 mg/l. Suuremmilla raudan, mangaanin tai orgaanisen aineksen pitoisuuksilla on käytettävä sekä selkeytystä ja suodatuksen lisänä saostamiskemikaaleja ja vahvaa hapetinta tai nostettava pH-arvoa ennen suodatusta alueelle 8 - 9.

Fysikaalinen hiekkasuodatin poistaa yleensä tehokkaasti yli 10 μm :n partikkelit. Hyvin toimivalla suodattimella saadaan poistettua myös pääosa 5 - 10 μm :n partikkeleista. Alle 5 μm :n partikkelit läpäisevät yleensä suodattimen ja etenevät prosessiin.

Mikäli rauta ja mangaani ovat vedessä helposti hapettuvassa muodossa, voidaan hapettaminen tehdä ilmastamalla. Veden laadusta riippuen voidaan valita myös jokin muu hapetin, kuten kloori, kaliumpermanganaatti tai otsoni.

Pikasuodattimen yläpuolisen vesitilavuuden ansiosta hapetuskemikaalille tulee 5 - 10 min reaktioaika, mikä on yleensä riittävä. Kuvassa 6 on esitetty eri vaihtoehtoja raudan ja mangaanin poistoon pikasuodatuksella.



Kuva 6. Raudan ja mangaanin poistamisen eri prosessivaihtoehtoja pikasuodatuksella [1 s. 77]

Vedenpuhdistamolla hapettamista ja suodattamista vaikeuttavat kuitenkin vedessä olevat orgaaniset aineet. Jos veden KMnO_4 -luku on alle 5 mg/l, orgaanisen aineen pitoisuuden ei pitäisi vaikeuttaa raudan ja mangaanin poistoa. Jos KMnO_4 -luku on yli 10 mg/l, orgaaninen aine usein vaikeuttaa raudan ja mangaanin poistoa. [1 s. 76-77; 20, s. 3-4; 25, s. 1-3]

8.2 Otsonointi ja biologinen suodatus

Biologista toimintaa esiintyy suodatuksessa väistämättä, ellei sitä tietoisesti tukahduteta esim. voimakkaan hapetuksen avulla. Biologiset menetelmät käyttävät biotoimintaa hyväkseen ja tuottavat parempaa vettä kuin mihin pelkällä kemiallisella käsittelyllä päästään.

Biologinen suodatus voi tapahtua hidassuodatuksena, jolloin suodatinmateriaali on

perinteisesti hiekkaa. Biologisia suodattimia on tehty myös käyttäen muita täyteaineita, kuten aktiivihieiltä, jolla on huomattavasti suurempi ominaispinta-ala. Suodattimen pinnalle hiekkaan muodostuu biologisesti aktiivinen kasvusto, joka käyttää ravintonaan veden orgaanista ainesta ja hapettaa esim. rautaa ja mangaania. Biologinen vedenpuhdistusmenetelmä vaatii oikeat olosuhteet ja on varsin herkkä olosuhteiden muutoksille. Erityisesti lämpötilan, pH:sta riippuvan redox-potentiaalin sekä happi- ja ravinnepitoisuuksien tulee olla sopivalla alueella. Sopivan mikrobiologisen ympäristön muodostuminen hiekkaan saattaa kestää kolmesta kuuteen kuukauteen. Bakteerit suodattimen pinnalla hapettavat raudan ja mangaanin, jotka sitten saostuvat suodattimeen.

Otsonoinnilla voidaan parantaa hidassuodattimen toimintaa ja orgaanisen aineen poistumista, joka tapahtuu paremmin kylmissä kuin lämpimissä olosuhteissa. Otsonilla hapettamisen ansiosta osa yhdisteistä muuttuu myös paremmin erotettavaan muotoon. Lisäksi otsonoinnilla orgaanisen aineen biohajoavuus paranee, jonka ansiosta biotoiminta suodattimessa lisääntyy. Biosuodatus on myös todettu hyväksi otsonoinnin sivutuotteiden poistajaksi. Suodattimen sisälle kertyvä biologinen bakteeristo saattaa tosin aiheuttaa tukeutumisongelmia. Suodattimien pinta saatetaan kuoria ajoittain ja tarpeen mukaan voidaan lisätä hiekkaa.

Otsonoinnilla saadaan myös hyviä värireduktioita, kun taas pelkän hidassuodattimen värireduktiot jäävät yleensä vähäisiksi. Näin ollen hidassuodatuksen tehostaminen otsonilla on varteenotettava vedenkäsittelyvaihtoehto. [1, s. 78-79; 14 s. 13-14; 25, s. 1-3]

8.3 Otsonointi ja aktiivihieusuodatus

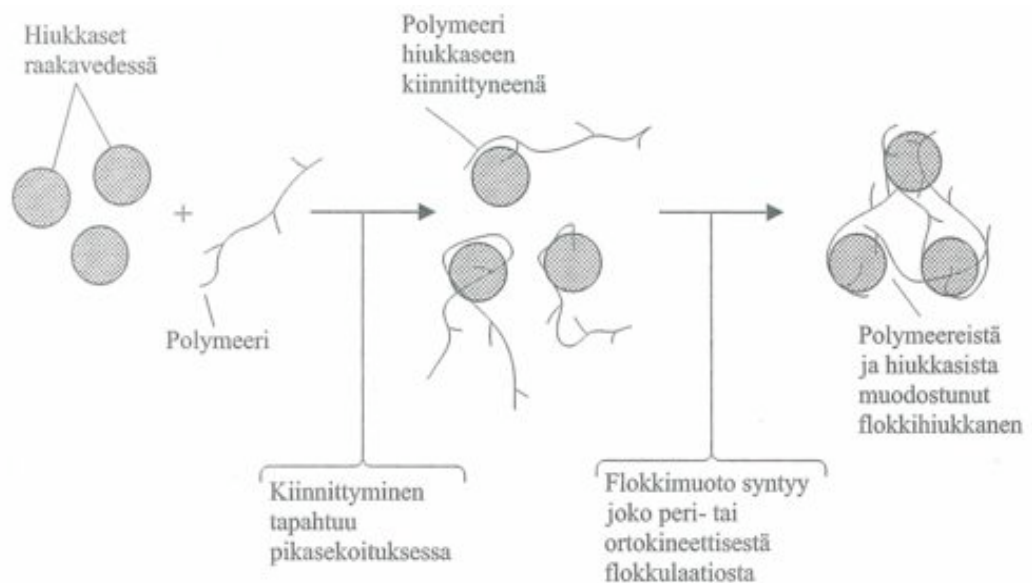
Aktiivihieilen pinta on täynnä epäsäännöllisiä huokosia, minkä vuoksi sen pinta-ala on suurempi kuin esim. hiekan. Aktiivihieili tarjoaa sopivan elinympäristön mikrobien kasvulle. Suuren pinta-alansa vuoksi aktiivihieili pystyy myös adsorboimaan hyvin vedessä olevia yhdisteitä. Jos adsorboituneet yhdisteet ovat pysyviä, ne usein jäävät aktiivihieileen.

Otsonointi yhdistettynä aktiivihiihisiuodatukseen on yleinen yhdistelmä pintavesilaitoksilla veden viimeistelyssä. Otsonointia voidaan käyttää ennen aktiivihiihisiuodatusta tehostamaan orgaanisen aineen poistumista suodattimessa. Tämä menetelmä on käytössä esim. Viitaniemen pintavesilaitoksella. Tällöin pääasiana on yleensä veden laadun viimeistely hajun ja maun suhteen. Aktiivihiihisiuodatus vaatii kuitenkin aina vielä jälkikäsitteilynä desinfiointin.

Otsonoinnissa pilkkoutunut pienimolekyylinen orgaaninen aines, joka läpäisee hiekkasuodatuksen, poistetaan aktiivihiihisiuodatuksen avulla. Otsoni lisää myös biohajoavan orgaanisen aineen määrää vedessä pilkkomalla suurimolekyylistä humusta pienemmiksi ja paremmin mikrobien ravinnoksi kelpaaviksi yhdisteiksi. Näin aktiivihiihisiuodattimen mikrobiologinen aktiivisuus lisääntyy ja veden orgaaninen aines poistuu mikrobiologisen hajotuksen avulla. Pienimolekyylisemmän orgaanisen aineksen reaktiivisuus kloorin kanssa myös vähenee ja mutageenisten terveydelle vaarallisten aineiden muodostus laskee. Veden värin ja orgaanisen hiilen poistoon otsonointi ja aktiivihiihisiuodatus on sopiva prosessiyhdistelmä. [1, s. 79-81; 16; 24, s. 1-4]

8.4 Kemiallinen käsittely ja otsonointi

Kemiallisessa puhdistuksessa veteen lisätään saostuskemikaaleja, jotka saattavat poistettavat ainekset kiinteiksi flokeiksi. Tämä mahdollistaa muodostuneiden flokkien tehokkaan ja nopean erottamisen selkeytyksellä, suodatuksella tai flotaatiolla. Saostettava orgaaninen aines on lähes aina negatiivisesti varautunutta, joten saostukseen käytetään yleensä kationisia kolmiarvoisia metallisuoloja, kuten alumiinia (Al^{3+}) tai rautaa (Fe^{3+}) sisältävää kemikaalia. Flokin muodostus on esitetty kuvassa 7.



Kuva 7. Flokkauspolymeerin kiinnittyminen hiukkasiin muodostaen suurempia erottumiskykyisiä flokkeja [31, s.18]

Orgaaniset polymeerit ovat paljon käytettyjä hapetetun raudan ja mangaanin poistossa. Neutraalia polymeeriä taas käytetään yleensä flokin vahvistajana, sillä varsinkin kylmässä vedessä flokki on yleensä kevyttä ja haurasta. Veden alkaliteettiä on nostettava, koska flokkaukemikaali alentaa veden pH:ta. Flokkaukemikaalit vaativat sopivan pH:n toimiakseen tehokkaasti. Orgaaniseen aineeseen sidotun ja hapettuneen raudan kyseessä ollessa voidaan kationisen polymeerin käytöllä parantaa raudan erotettavuutta. Mikäli hapettimena käytetään klooria, sen käytön seurauksena voi joskus syntyä positiivisesti varautuneita rautakolloideja, jolloin anionisen polymeerin käytöllä voidaan parantaa raudan erotettavuutta.

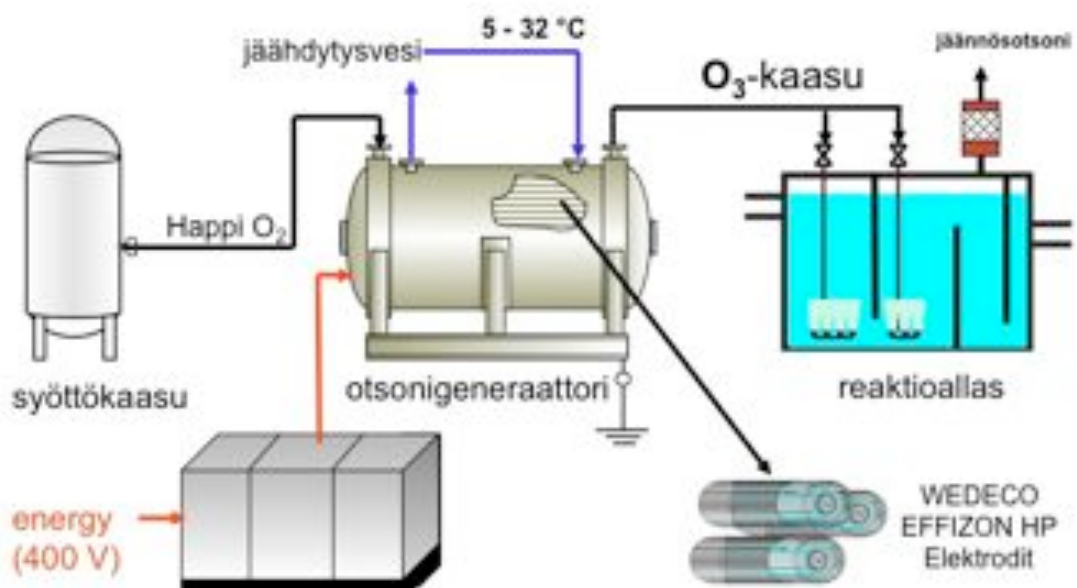
Kun otsonointi sijoitetaan laskeutuksen ja suodatuksen väliin, paljon orgaanista ainetta sisältävissä vesissä otsonia kuluttavat humusaineet voidaan saostaa vedestä kemiallisesti ennen raudan ja mangaanin hapettamista otsonilla. Tällöin yhdessä orgaanisen aineen kanssa saadaan myös mangaania saostettua, koska osa Mn^{2+} :sta on sitoutunut orgaaniseen aineeseen. Mangaanin poistoa voidaan tällöin tehostaa alkaloinnilla ennen hapettamista. Tällaisessa prosessissa otsoninkulutus saadaan kohtuulliseksi. [1, s. 81]

9 Otsonointi Viitaniemen vedenpuhdistamolla

Otsonoinnin päätavoite on hapettaa mangaani saostuvaan muotoon ennen seuraavaa saostus-suodatusvaihetta. Lisäksi otsonilla parannetaan veden hajua ja makua erityisesti kevät-kesäaikana, jolloin veden lämpötila ja mangaanipitoisuus ovat usein korkeita.

Viitaniemessä otsoni valmistetaan paikan päällä rinnakkaisissa otsonaattoreissa kahdessa erillisessä linjassa, ja syöttökaasuna käytetään puhdasta happea. Otsonaattori sisältää kymmeniä pystyyn asennettuja putkia, joiden sisällä on elektrodit. O₂-molekyylien hajoaminen otsoniksi saadaan aikaiseksi sähköpurkauksen avulla, kun kaasu virtaa elektrodien välistä.

Kummankin otsonointilinjan normaali veden virtaus kapasiteetti on 550 m³/h. Tarvittaessa virtaama voidaan nostaa kummassakin arvoon 800 m³/h, jolloin laitoksen maksimivirtaama on 1600 m³/h. Molemmissa linjoissa on liuotukseen ja reaktiovaiheeseen varattu alustavasti 70 m³:n allastila. Viipymä jokaisessa osastossa on noin 7 minuuttia virtaamalla 660 m³/h. Otsonointialtaista vesi johdetaan yhteistä kourua pitkin poistoputken kautta flotaatiohallin tulokouruun. Kuvassa 8 esitetään Viitaniemen pintavesilaitoksen otsonointiyksikön toimintakuvaus. [2; 3; 12]



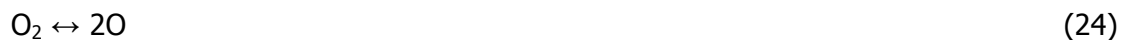
Kuva 8. Otsonointiyksikön toimintakuvaus [12, s. 13]

Otsonin tuotannon aikana syntyy lämpöä, joten on tärkeää jäähdyttää laitteistoa. Otsonaattorissa on oma jäähdytysvesikierto, jolla jäähdytetään laitteistoa sekä estetään otsonin hajoaminen. Jäähdytysvesilooppi pitää otsonigeneraattorin puhtaana, estämällä normaalissa raakavedessä olevien partikkeleiden ja suolojen saostumisen reaktoriin.

Otsonin vaikutusta arvioidaan otsonoinnista poistuvan veden mittauksella. Mittarina käytetään jäännösotsonin pitoisuusmittausta tai redox-mittausta. [2; 3]

9.1 Otsonin valmistus

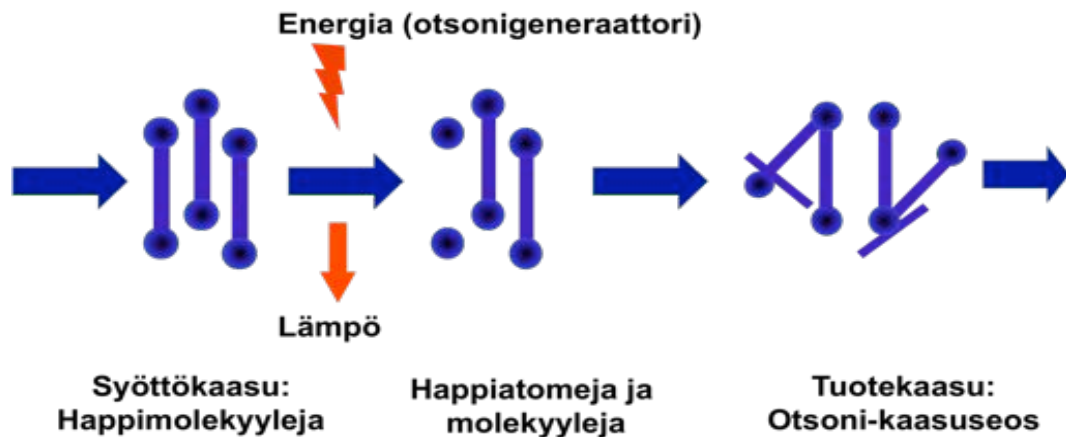
Otsonin muodostus voidaan selittää pelkistetysti kahden erillisen reaktion avulla, jotka ovat kahdenarvoisen happimolekyylin hajoaminen ja happiatomin yhtyminen kaksiarvoiseen happeen:



Otsonin tuotanto tapahtuu happipitoisesta kaasusta hiljaisen sähköpurkauksen avulla otsonigeneraattorissa, jossa kuivattu happipitoinen kaasu johdetaan suurijännitteisten elektrodien väliin. Elektrodien välinen jännite on 8 - 15 kV. Raaka-aineena voidaan käyttää kuivattua, puhdasta ilmaa tai happikaasua. Viitaniemen pintavesilaitoksella otsonia valmistetaan ainoastaan sähköpurkausmenetelmällä ja raaka-aineena käytetään vain happikaasua, joka tuodaan laitoksella olevaan säiliöön. Puhtaalla hapella valmistettu otsoni on kaikkein taloudellisin ja energiatehokkain vaihtoehto. [1, s. 51-52; 2; 3]

Jonkin verran otsonia valmistetaan myös UV-säteilytyksellä. Koronapurkaukseen verrattuna UV-säteilytys on kuitenkin tehottomampi ja epäkäytännöllisempi ja tuottaa huomattavasti alhaisemman konsentraation, minkä vuoksi se ei sovellu suurten otsonimäärien tuotantoon. [14, s. 23]

Kuvassa 9 on esitetty otsonikaasun valmistusprosessi, jossa ensimmäisenä tapahtuu happimolekyylin jakautuminen sähkövirran ansiosta. Syntyneet happiatomit reagoivat happimolekyylien kanssa muodostaen otsonia ja lämpöä, joka poistetaan jäähdytyksen avulla.



Kuva 9. Otsonin muodostus otsonigeneraattorissa [10]

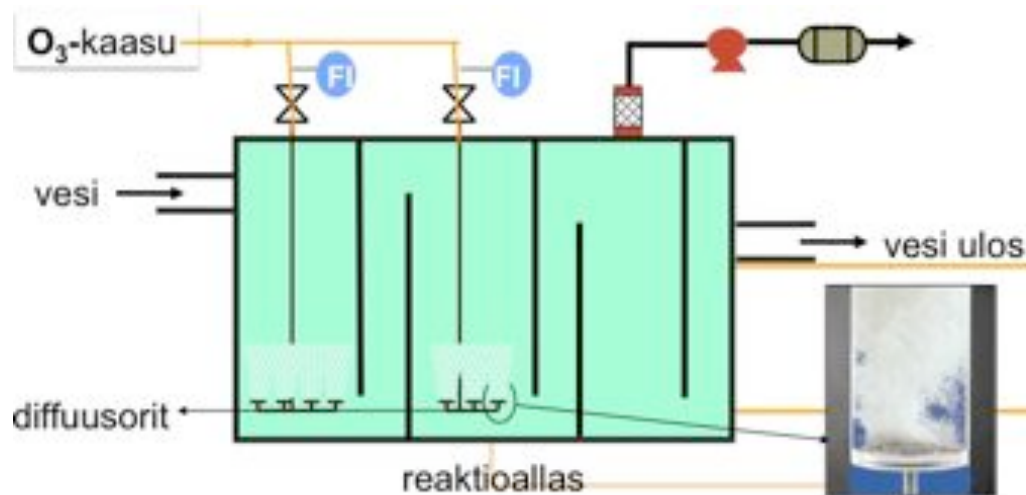
Viitaniemessä otsonin optimipitoisuus otsonaattorin tuottamassa kaasussa on 148 g/m^3 . Viitaniemen pintavesilaitoksella valmistetaan noin 10 % otsoni-happi seos, joka liuotetaan raakaveteen. Syöttömäärä on säädettävissä ollen mitoitusvirtaamalla optimiolosuhteissa yhteensä noin $2,0 \text{ g/m}^3$. Otsoni on niukkaliukoinen kaasu, joten otsonin liuotuksen veteen on oltava tehokasta. Otsonin liukoisuus veteen kasvaa alhaisissa lämpötiloissa. [2; 3]

Otsonin valmistuksessa tavoitteena on säätää olosuhteet kustannusten kannalta optimialueelle toisaalta tavoitteena olevan konsentraation ja toisaalta sähkönkulutuksen suhteen. Otsoninvalmistuksen prosessimuuttujia on useita, ja optimiolosuhteet määräytyvät hankittavan laitteen sekä prosessiolosuhteiden mukaan. Erityisen tärkeää on myös jäähdyttää laitteistoa, jotta otsoni ei hajoaisi. Lämpötilan lisäksi myös paine on tärkeä muuttuja. Otsonin muodostus tapahtuu alipaineessa. [2, 3, 10]

9.2 Otsonin liuotuslaitteisto

Otsonin liuotus voi perustua diffuusoreihin tai injektoreihin. Viitaniemen pintavesilaitoksella otsonin liuotus perustuu keraamisiin diffuusioilmastimiin, joilla

otsonikaasu liuotetaan veteen mahdollisimman pieninä kuplina. Diffuusioilmastimet ovat injektoreita edullisempi ja tehokkaampi otsonin liuotustapa. Ilmastimet on sijoitettu otsoninliuotusaltaan pohjalle, kuten kuvassa 10. Otsonointialtaan jälkeen vesi virtaa eteenpäin flotaatiovaiheeseen, jossa tapahtuu selkeytys ja hiekkasuodatus. Liitteessä 1. on esitetty liuotus- ja reaktioaltan mitat. [2, 3]



Kuva 10. Otsonointiallas, jossa diffuusioilmastimet [23, s. 30]

9.3 Jäännösotsonin tuhoaja ja huoneilman kaasuhälytin

Kaikki otsoni ei liukene veteen, vaan pääsee karkaamaan altaiden ilmatilaan. Liuotusaltaissa reagoimaton otsoni hajotetaan katalyyttisesti hapeksi ja johdetaan ulkoilmaan. Kuvassa 11 on Wedecon jäännösotsonin tuhoaja.



Kuva 11. Wedecon jäännösotsonin tuhoaja Viitaniemen pintavesilaitoksella

Otsonointilaitteiston turvajärjestelmään kuuluu myös huoneilman otsoni- ja happipitoisuuden valvonta kaasuhälyttimellä. Jos huoneilman otsonipitoisuus ylittää 0,1 ppm, otsonointigeneraattori pysähtyy ja laitteisto antaa hälytyksen. [2, 3]

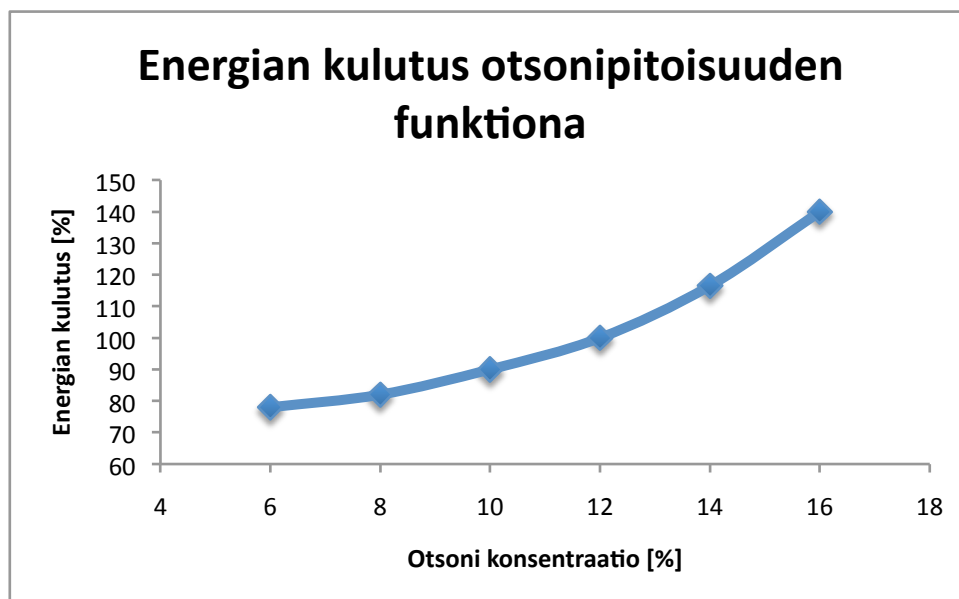
9.4 Otsonin valmistuksen energiakulutus

Suurin yksittäinen sähkökuluttaja on otsonisaattorin sähkönpurkauksen aikaansaamiseksi tarvittava energia. Jäähdytysveden tuottamiseen ja kierrättämiseen tarvitsema sähköenergian määrä on suhteellisen pieni verrattuna otsonin valmistukseen.

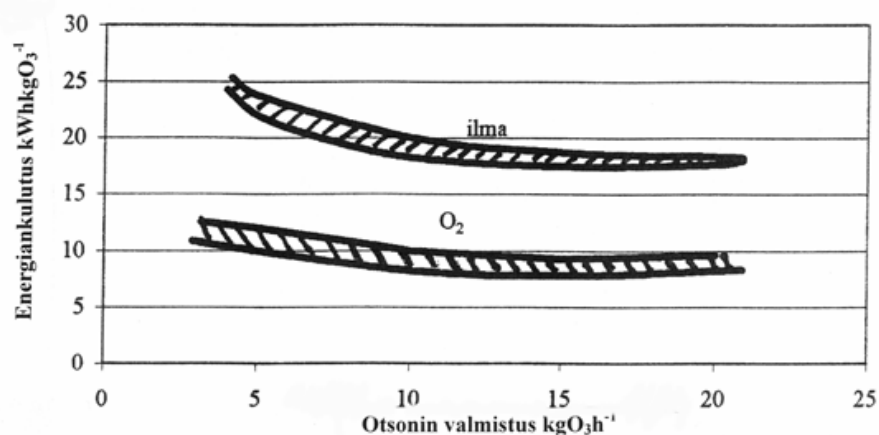
Aikaisemmin sähköenergian kulutus on ollut melko suurta otsonin tuotossa. Otsonigeneraattorien kehitys on kuitenkin saanut energiankulutuksen pienentymään. Sähkökulutusarvot otsonikiloa kohden vaihtelevat välillä 8-15 kWh riippuen otsonintuottotavasta. Viitaniemen pintavesilaitoksella energian kulutus puhtaasta happikaasusta on jäähdytys mukaan lukien luokkaa 8 kWh/kg O₃. Sähkön ominaiskulutus riippuu tuotantoyksikön koosta, laitteiston iästä sekä otsonisaattorin vaihtovirran taajuudesta. Sähkökulutukseen vaikuttaa myös kaasun otsonipitoisuus.

Kuvasta 12 nähdään, että mitä suurempi otsonisaattorista tulevan kaasun otsonipitoisuus on, sitä suurempi on suhteellinen energiankulutus.

Otsonin tuoton energiankulutus pienenee laitokseen kasvaessa, ja itse otsonin tuotannossa tarvittava energiamäärä on pienempi, mikäli otsoni valmistetaan hapesta ilman sijaan. Otsonintuoton suhteellinen energian kulutus ilmalla ja hapella nähdään kuvassa 13. [1, s. 50-51; 30, s. 15-16]



Kuva 12. Otsoninvalmistuksen suhteellinen energiankulutus tuotetun kaasun otsonipitoisuuden funktiona



Kuva 13. Otsonintuottotavan vaikutus energiankulutukseen. [1, s. 51]

10 Otsonoinnin toiminnan tarkastelu

Otsonointikokeiden tarkoituksena oli selvittää optimiotsoniannos liukoisen mangaanin saostamiseksi raja-arvon 0,05 mg/l alapuolelle. Lisäksi tutkittiin hieman raudan ja humusaineiden poistumista prosessin eri vaiheissa. Otsonoinnilla haluttiin myös vähentää mahdollisten kemikaalien määrää vedenpuhdistusprosessissa. Koeajojen aikana raakaveden lämpötila oli n. 2-3 °C. Näytteet kerättiin eri puolilta prosessia ja analysoitiin vedenpuhdistamon omassa laboratorioissa tai Jyväskylän kaupungin ympäristöosaston laboratorioissa.

10.1 Näytteenotto ja analysointimenetelmät

Opinnäytetyö perustui otsonointiyksikön koeajoihin Viitaniemen vedenpuhdistamolla ja otsonoinnin toiminnan tutkimiseen. 18-19.1.2011 tehtyjen koeajojen aikana näytteitä kerättiin eri puolilta prosessia. Näytteenottopullot huuhdeltiin pari kertaa näytevedellä ja täytettiin pintaan asti. Kaikki näytepullot merkittiin näytepaikan koodilla.

Raakavesinäyte otettiin vedenpuhdistuslaitoksen näytteenottohanasta ennen otsonointia ja kemikaalisyöttöjä. Otsonointialtaan jälkeen flotaatioaltaaseen virtaavasta kourusta otettiin myös näyte (kuva 14).



Kuva 14. Näyte otsonointialtaan jälkeisestä olevasta kourusta, josta vesi virtaa flotaatioaltaisiin.

Allas- ja suodatusnäytteitä (kuva 15) otettiin kolme, yksi jokaisesta toiminnassa olevasta flotaatioaltaasta. 18-19.1.2011 neljäs flotaatioallas ei ollut käytössä hiekan vaihdon takia.



Kuva 15. Allas- ja suodatusnäytteiden näytteenottopaikka.

Lähtevä vesinäyte otettiin vedenpuhdistamon hanasta koko vedenpuhdistusprosessin jälkeen.

28.2-1.3.2011 tehtyjen koeajojen aikana kaikki neljä rinnakkaista flotaatioallasta olivat käytössä. Flotaatiosta ei otettu tänä aikana erillisiä näytteitä. Näytteet otettiin ainoastaan flotaation sekä hiekkasuodatuksen jälkeen, kun todettiin, että hiekkasuodatus ei lisännyt mangaaninpoistoa.

Näytteet kestäväitiin (kuva 16) ja laitettiin säilymään jääkaappiin, jos analyysyjä ei saatu välittömästi tehtyä. NPOC-näytteet kaadettiin 100 ml mittapulloihin ja kestäväitiin suolahapolla (37%), jonka pitoisuus oli 2 mol/l. Mangaaninäytteet kaadettiin 100 ml:n mittapulloihin ja kestäväitiin typpihapolla, jonka pitoisuus oli 7 mol/l.



Kuva 16. Vesinäytteiden kestävänti 100 ml:n mittapulloihin 1000 μ l Finnpietillä Viitaniemen pintavesilaitoksen laboratoriossa

Vesinäytteiden pH-mittaukset tehtiin Lab pH meter PHM 220 -mittarilla. Talousveden mangaanipitoisuudet analysoitiin Jyväskylän kaupungin ympäristöosaston laboratoriossa atomiabsorptiospektrometrillä (SFS 3048:1982), joka on kuvassa 12. NPOC-pitoisuudet analysoitiin Viitaniemen vedenpuhdistamon omassa laboratoriossa TOC-analysaattorilla (SFS-EN 1484), joka on kuvassa 18.



Kuva 17. AAS (Atomic Absorption Spectrometer 3300) Perkin Elmer (SFS 3048:1982)

Orgaaninen aines analysoitiin Viitaniemen vedenpuhdistamon omassa laboratoriossa



Kuva 18. NPOC-mittaukset TOC-Vcph (Total organic carbon analyzer) Shimadzu, SFS-EN 1484

Jyväskylän Energian pintavesilaitoksen oma laboratorio tarkkailee veden laatua sekä tuotannon eri vaiheissa että verkostonäyttein. Jyväskylän kaupungin ympäristöosasto toimii Jyväskylän Energian veden laadun virallisena valvojana.

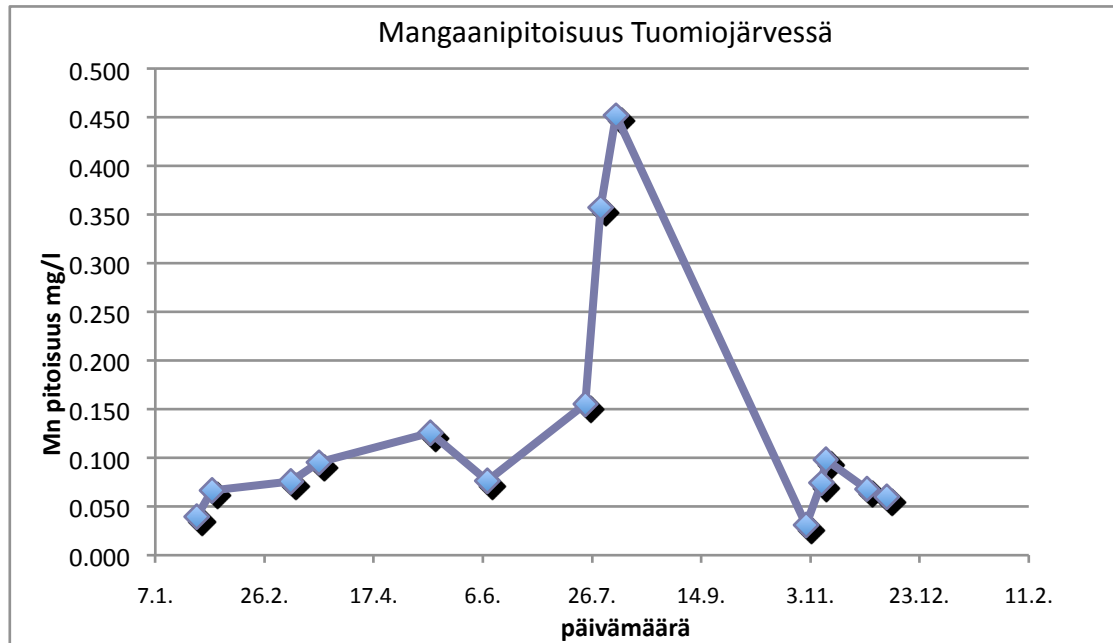
10.2 Raakaveden laadun vaihtelu

Tuomijärvestä pumpattava raakavesi on normaalia suomalaista humuspitoista pintavettä. Sen KMnO_4 -kulutusarvo on tasolla 35 - 40 mg/l. KMnO_4 -luku kuvaa luonnossa hajoavien orgaanisten aineiden määrää vedessä. Yleisesti puhutaan humuksesta tai humusaineista, jotka vaikuttavat sekä veden ulkonäköön että makuun ja muodostavat saostumia. Veden runsas humuspitoisuus vaikeuttaa raudan- ja mangaaninpoistoa.

Loppupalvesta pohjasedimentistä ajoittain liukenee pieniä määriä mangaania, jonka pitoisuus suurimmillaan on 0,10 - 0,15 mg/l. Vedessä on ajoittain varsinkin kesäisin lisääntyneen mangaanin ja levien aiheuttamia haju- sekä makuvirheitä.

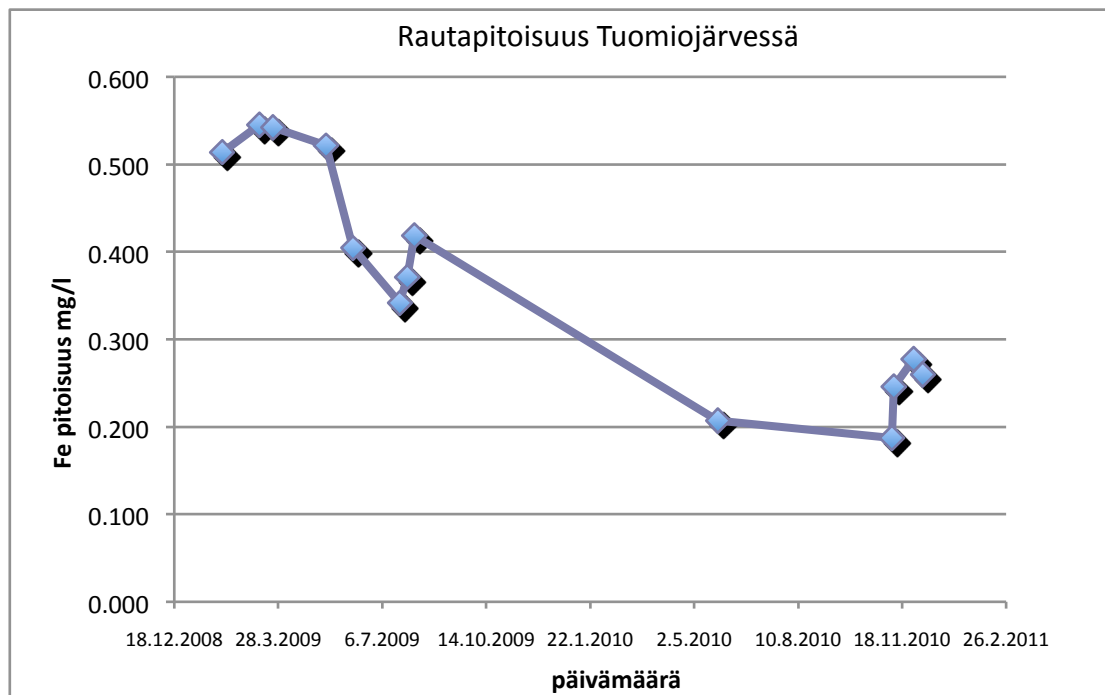
Mittaustulostuksista piirretystä kuvasta 19 voidaankin todeta, että korkeat mangaanipitoisuudet keskittyvät erityisesti kesäajalle heinäkuu – syyskuu.

Tuomiojärven mangaanipitoisuudet ovat mitattu vuosina 2009 – 2010.



Kuva 19. Liuenneen mangaanin määrä Tuomiojärnessä

Tuomiojärnessä ei kuvan 20 mukaan ei ole merkittävää kausittaista rautapitoisuuden vaihtelua. Rautapitoisuuden määrä vuonna 2009 on tosin ollut huomattavasti vuoden 2010 rautapitoisuuksia korkeampaa. Liuennutta rautaa on lähes puolet vähemmän edellisvuoteen verrattuna.

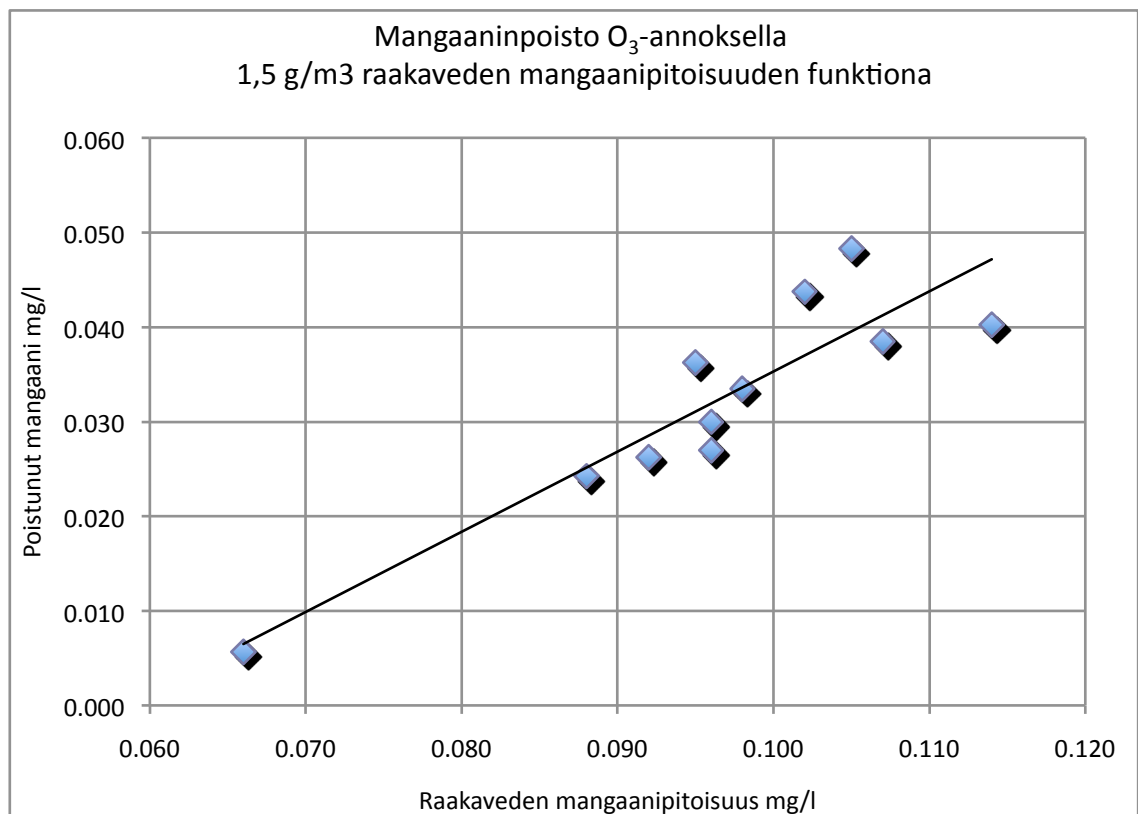


Kuva 20. Liuenneen raudan määrä Tuomiojärnessä

Suurimmat mangaanipitoisuudet koeajojen aikana mitattiin maaliskuussa. Raudan ja orgaanisen aineen määrä vedessä vaihteli suhteellisen vähän.

10.3 Raakaveden mangaanipitoisuuden vaikutus otsonoinnin mangaaninpoistoon

Raakaveden mangaanipitoisuus vaihteli insinööriyön koeajojen aikana 18.1 – 7.4.2011 arvojen 0,07 – 0,12 mg/l välillä. Kuvasta 21 nähdään raakaveden mangaanipitoisuuden vaikutus otsonointiin. Raakaveden mangaanipitoisuuden kasvaessa lisääntyy myös otsonin, flokkauskemikaalien ja hiekkasuodatuksen vaikutuksesta hapetetun mangaanin määrä.

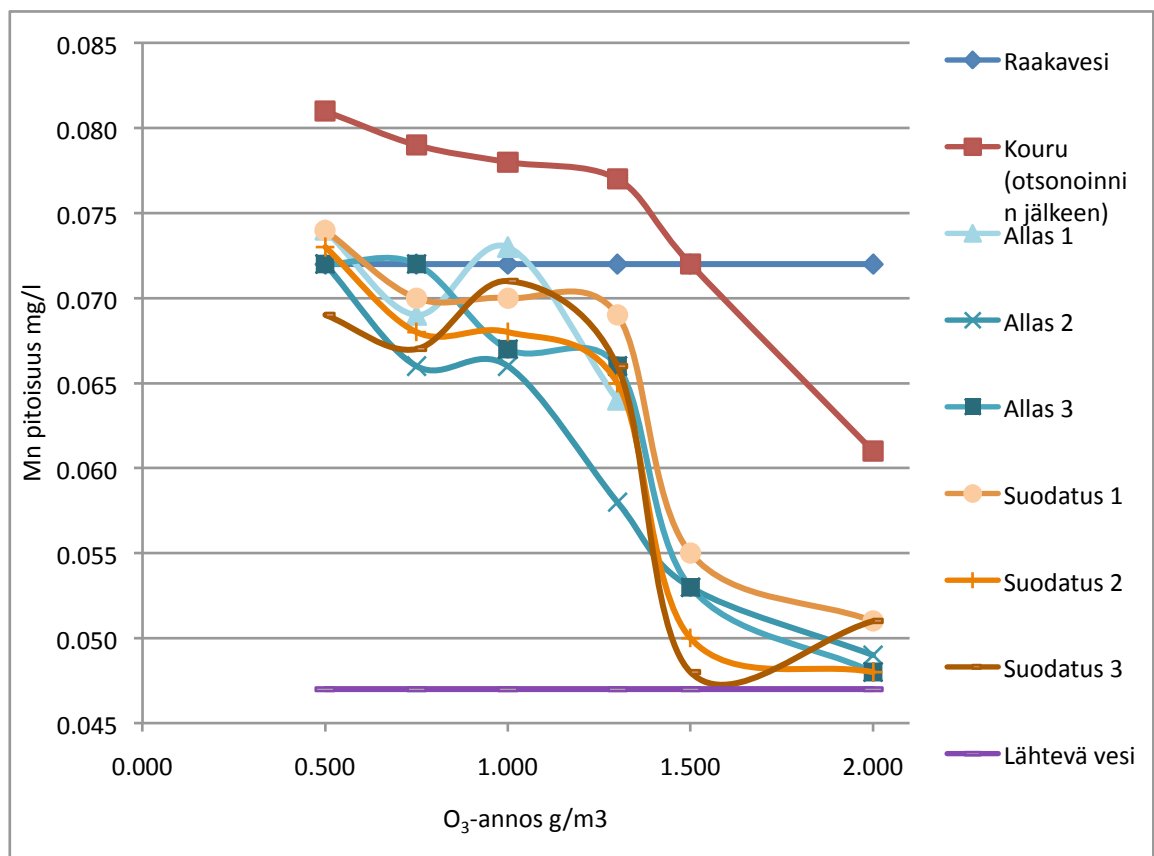


Kuva 21. Mangaaninpoisto hiekkasuodattimessa, kun suodatusta edeltää otsonointi annostuksella 1,5 g/m³ ja kemiallinen flokkaus

10.4 Optimiotsioniannos

18-19.1.2011 oli käytössä kolme flotaatioallasta, joiden pohjalla on hiekkasuodatus. Neljänteen altaaseen vaihdettiin hiekköjä, joten se ei ollut käytössä. Kuvasta 22

voidaan todeta liukoisen mangaanin määrän vaihtelut eri otsoniannostuksilla näissä kolmessa käytössä olevassa altaassa. 18.1.2011 raakaveden virtaus oli $6 \text{ m}^3/\text{min}$ ja 19.11.2011 virtaus nostettiin arvoon $8 \text{ m}^3/\text{min}$, jotta reaktioaltaiden viipymäaika saatiin pienennettyä. Virtauksella $8 \text{ m}^3/\text{min}$ viipymäaika on noin 9 minuuttia per allas. Tällöin voitiin tehdä prosessimuutoksia lyhyemmin aikaväleihin ja otsonin vaikutukset eri puolilla prosessia näkyivät nopeammin. Otsoniannostelun muutokset tehtiin ja näytteet haettiin noin 75 minuutin välein.



Kuva 22. Veden liukoisen mangaanin määrä eri otsoniannostuksilla

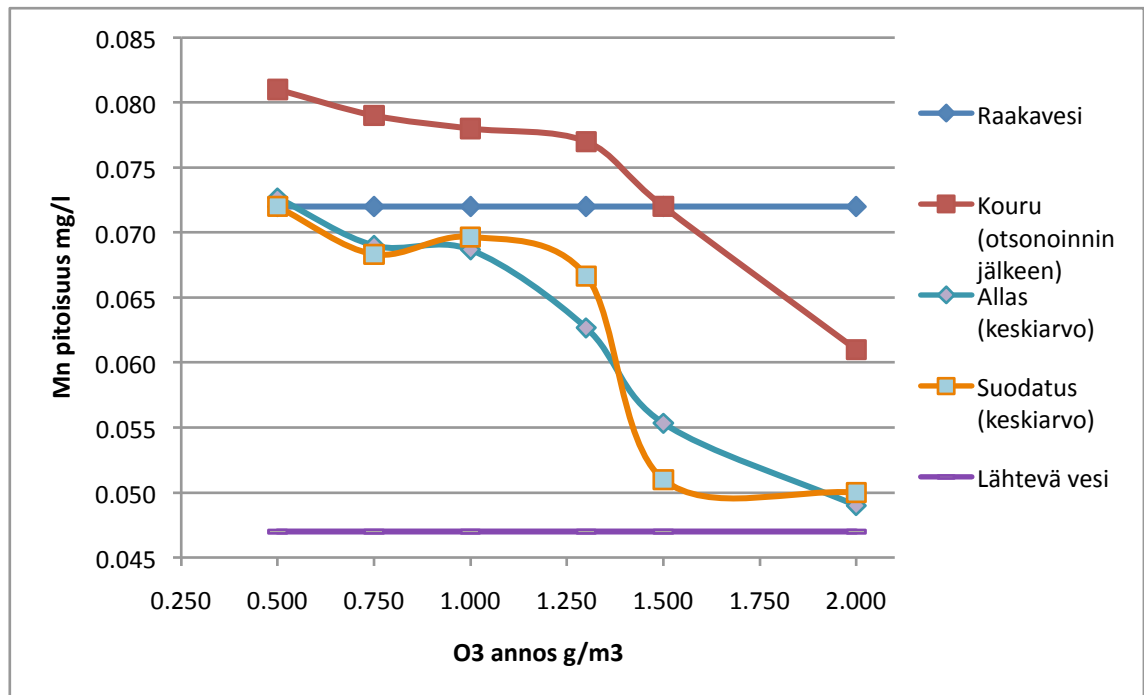
Kuvasta 23 voidaan todeta, että flotaatioaltaissa O_3 -annostuksella $1,5 \text{ g}/\text{m}^3$ ja flokkaukemikaalien vaikutuksen ansiosta mangaania saostuu 26 %.

Hiekkasuodatuksen jälkeinen mangaanireduktio oli 30 %. Suurin osa saostuneesta mangaanista nousee siis dispersioveden mukana flotaatiovaiheessa pintaan, ja flotaatioaltaasta riippuen noin 10 % reduktio saadaan aikaan hiekkasuodatuksella.

Pienimmät mangaanipartikkelit pääsevät mahdollisesti hiekkasuodatuksen läpi.

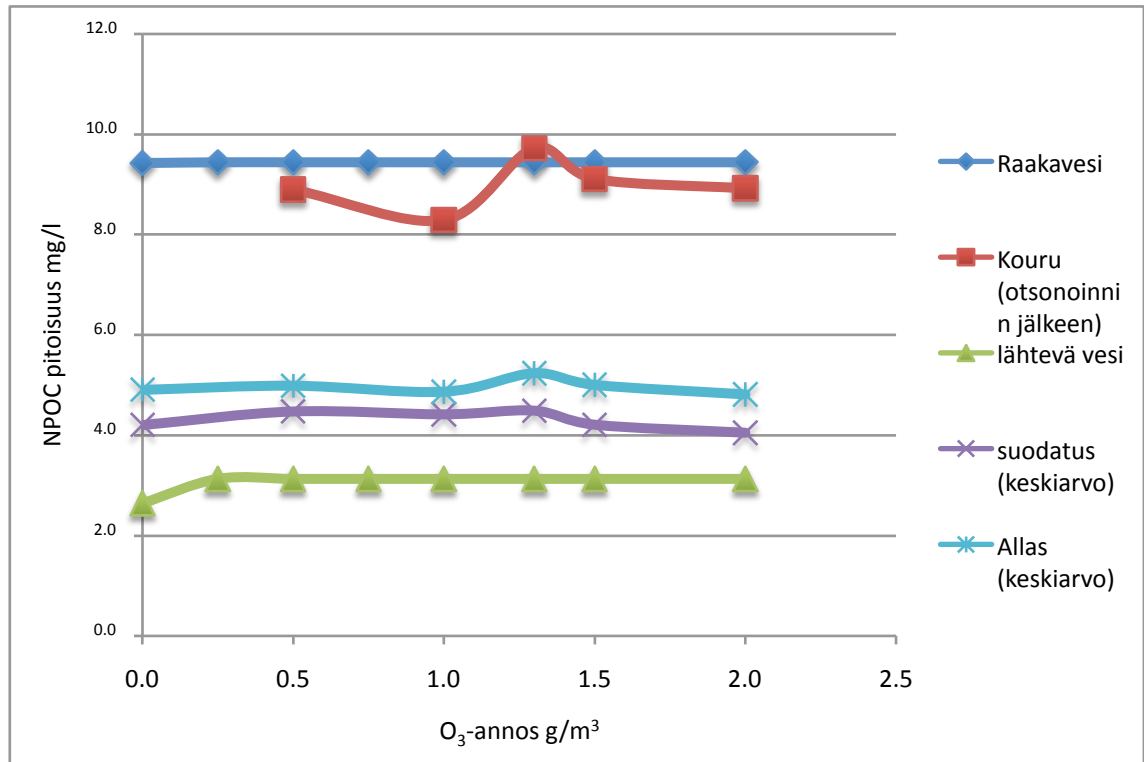
Aktiivihiekkisuodatus poistaa vielä prosessin lopussa jonkin verran orgaaniseen aineeseen sitoutunutta mangaania.

O_3 -annosta $1,25 \text{ g/m}^3$ pienemmillä arvoilla saatiin hyvin heikkoja mangaaninpoistutuloksia. O_3 -annoksella $1,5 \text{ g/m}^3$ saatiin hyötysuhteeltaan parhaat mangaanireduktiot, ja liukoisen mangaanin määrä saostui raja-arvon $0,05 \text{ mg/l}$ alapuolelle. O_3 -annostuksen kasvu välillä $1,5\text{-}2,0 \text{ g/m}^3$ ei lisännyt merkittävästi mangaanin hapettumista.



Kuva 23. Veden liukoisen mangaanin määrä eri otsoniannostuksilla

Mittaustulosten ja kuvan 24 perusteella voidaan sanoa, että orgaanista aineen poistuminen ei lisääntynyt vedenpuhdistusprosessissa, vaikka O_3 -annostusta lisättiin koeajoissa. Orgaanisen aineen reduktio koko vedenpuhdistusprosessissa oli silti noin 63 %. Suurin osa orgaanisesta aineesta poistuu flotaatioaltaissa kemikaalien ja ilmastuksen vaikutuksesta.



Kuva 24. Orgaanisen aineen määrä eri otsoniannostuksilla

Otsoniannostusta lisättiin suurimmillaan arvoon 3,5 g/m³ koeajojen aikana 27.1 – 14.2, mutta mangaanin ja humusaineiden hapettuminen ei lisääntynyt merkittävästi. Otsonin haluttiin tehostavan koagulaatiota vedessä vielä enemmän, joten päätettiin nostaa pH-arvoa ja tehdä lisää otsonointikoeajoja.

10.5 pH:n vaikutus otsonointiin

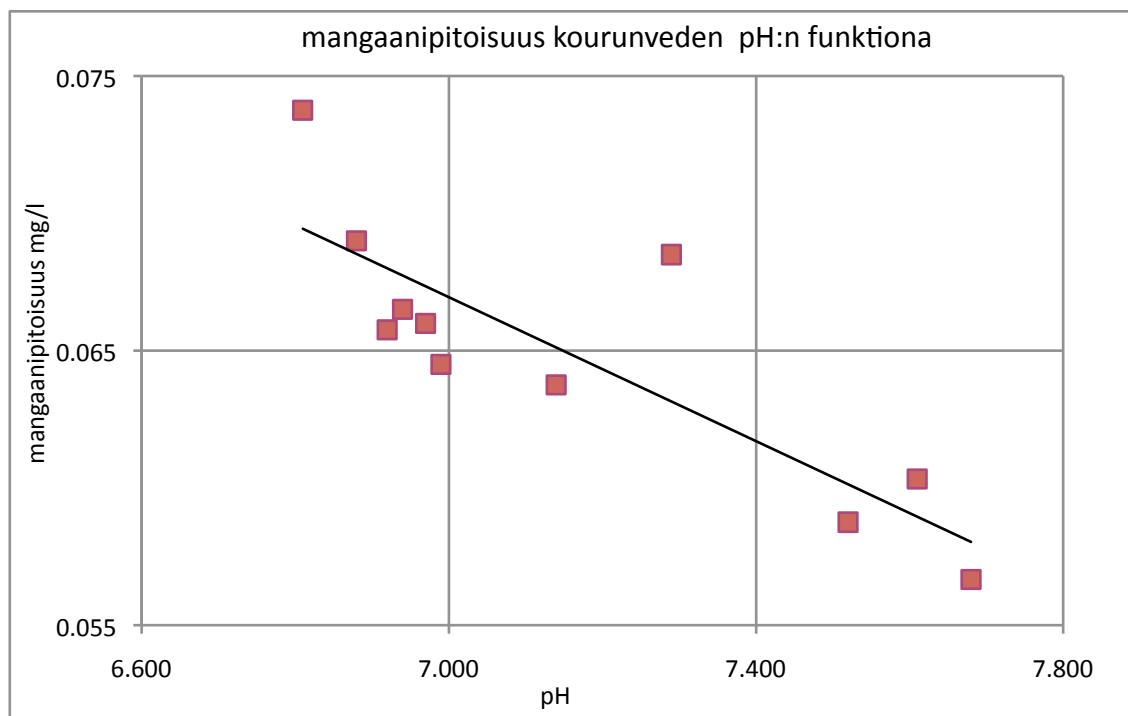
Viitaniemen vedenpuhdistamolla pH:n säätöön käytetään 50-painoprosenttista NaOH:a. 28.1.2001 tehtiin koeajoja muuttamalla otsoniannosta 1,5; 2,0; 2,5; 4,0 g/m³ NaOH:n syötön ollessa vakiona 1,7 l/h. 1.3. – 14.3. nostettiin NaOH:n syöttömääräksi 1,2; 1,7; 2,0; 3,0; 3,5; 4,0 l/h ja pidettiin otsoniannos vakiona 1,5 g/m³ sekä raakaveden virtaus 6 m³/min.

Raakaveden pH vaihteli rajusti johtuen n. 100 m pitkstä syöttöputkesta, jossa vesi ei välttämättä sekoitu vielä kunnolla. Kuvassa 25 ja 26 käytettiin kourusta otettuja vesinäytteiden pH-arvoja, joiden pääteltiin olevan lähimpänä veden oikeaa pH-arvoa.

Koeajojen NaOH-annostuksilla 1,2 – 4 l/h veden pH-arvo vaihteli arvojen 6,8 – 7,1 välillä. Huomattiin, että pH:n nosto ei ollut tällöin riittävän tehokasta. Veden pH ei noussut tarpeeksi koeajojen raakaveteen syötetyn hiilidioksidin takia, mikä nostaa veden alkaliniteettia ja vastustaa happamuuden muutosta. Tehtiin lisää koeajoja ilman hiilidioksidin lisäystä raakaveteen ja saatiin pH nousemaan korkeimmillaan arvoon 7,6.

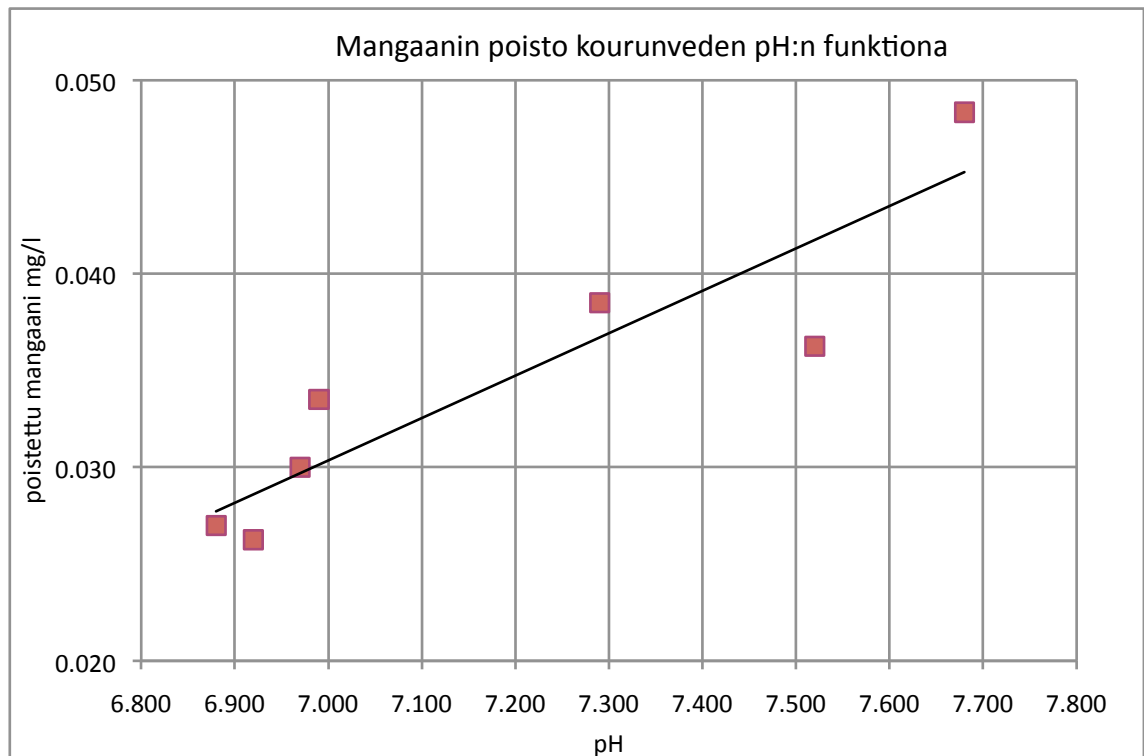
NaOH:n lisäys huonontaa kuitenkin alumiinipitoisen PAX-kemikaalin saostamista ja saostuskemikaalien jäämät saattavat nostaa hieman veden alumiinipitoisuutta. NaOH on myös erittäin syövyttävää, ja sen yliannostelua vältettiin sen vaarallisten vaikutusten takia.

Kuvasta 25 voidaan todeta, että pH:n nosto vähensi liukoisen mangaanin määrää O_3 -annostuksella $1,5 \text{ g/m}^3$. Hapetusreaktiot ovat pH-riippuvaisia, ja kahden arvoisen mangaanin hapettaminen tapahtuu nopeammin korkeassa pH:ssa.



Kuva 25. Veden pH:n vaikutus liukoisen mangaanin määrään vedessä O_3 -annostuksella $1,5 \text{ g/m}^3$. Mangaanipitoisuudet mitattiin vedestä hiekkasuodatuksen jälkeen, jota edeltää otsonointi ja kemiallinen flokkaus.

Kuvasta 26 nähdään poistuvan mangaanin määrä otsonoinnin, kemiallisen flokkauksen ja hiekkasuodatuksen jälkeen veden pH:n funktiona. Kuvan 26 kuvaajasta voidaan todeta pH:n nousun lisäävän poistuvan mangaanin määrää.



Kuva 26. Veden pH:n vaikutus mangaanin poistoon O_3 -annostuksella $1,5 \text{ g/m}^3$

Huomattiin mangaanin poistuvan merkittävästi paremmin vedenpuhdistamon lopetettua hiilidioksidin syöttö raakaveteen, joten päätettiin jatkaa koeajoja ilman hiilidioksidia tulosten parantamiseksi.

10.6 Alkaliniteetin vaikutus otsonointiin

Alkaliniteettiä nostetaan Viitaniemessä hiilidioksidilla, jota syötetään raakaveteen. NaOH:n lisäys ei nostanut koeajoissa tarpeeksi pH:ta, joten päädyttiin lopettamaan hiilidioksidin syöttö raakaveteen. NaOH ei nosta veden kovuutta ja vain vähän alkaliniteettiä. Hiilidioksidi alentaa veden pH:ta sekä lisää veden puskurikykyä.

Koeajoissa 16.3 – 7.4. veteen ei lisätty hiilidioksidia, ja puskurointikyvyn heikennettyä veden pH-arvo nousi tehokkaammin NaOH:n lisäyksestä veteen, kuten nähdään taulukosta 6. pH:n nousu vähensi otsonin hajoamista radikaalireaktion kautta ja mangaania hapetettavan otsonin määrä oli suurempi, vaikka käytettiin samaa O_3 -annostusta $1,5 \text{ g/m}^3$.

Taulukko 6. Mangaanipitoisuudet vedenpuhdistusprosessissa ilman hiilidioksidinlisäystä raakaveteen

Pvm	Raakavesi [mg/l]	Flotaatio- altaat [mg/l]	Hiekka- suodatus [mg/l]	Lähtevä vesi [mg/l]	pH kourussa otsonoinnin jälkeen	Poistettu mangaani [mg/l]
16.3.2011	0,107	0,077	0,069	0,045	7,29	0,062
21.3.2011	0,095	0,069	0,059	0,031	7,52	0,064
24.3.2011	0,105	0,064	0,057	0,041	7,68	0,064
4.4.2011	0,094	0,058	0,053	0,044	6,92	0,050
7.4.2011	0,086	0,051	0,048	0,030	6,96	0,056
Keskiarvo	0,097	0,063	0,057	0,038	7,27	0,059

Koeajojen aikana raakaveden virtaus oli 6 m³/min ja NaOH:n syöttö pidettiin vakiona 3 l/h. Koeajoissa ilman hiilidioksidin syöttöä saavutettiin noin 61 % mangaanireduktioita.

10.7 Kemikaalisyötöt ja käyttöhyödykekulutukset

Virtaus H ₂ O	6 m ³ /min
Natriumhydroksidi NaOH (50 %)	1,7 l/h
Hiilidioksidi CO ₂ (pH:n säätö, nostetaan alkaliniteettiä)	n. 10 g/m ³ 50-60 t/vuosi
Happi O ₂	120 t/vuosi
Saostuskemikaali (PAX Polyalumiinikloridi Kempac)	40 ml/m ³
Natriumhypokloriitti NaOCl (vahvuus 32%)	välikloorauksessa 7,6 ml/m ³ jälkikloorauksessa 3,10ml/m ³
Ammoniakkivesi	0,07 ml/m ³
Kalkki, välikalkituksessa nostetaan pH noin 8:aan	Annostuksesta ei tietoa
jälkikalkituksessa nostetaan pH noin 8,5:een	Annostuksesta ei tietoa

Raakaveden käsittelyssä otsonoinnin yhteydessä käytettävä kemikaali on hiilidioksidi, jolla nostetaan käsitellyn veden alkaliniteettiä. Hiilidioksidi syötetään veteen heti raakaveden pumppauksen jälkeen. Hiilidioksidisäiliöltä tuleva kaasu liuotetaan pieneen vesivirtaan. Syötössä varaudutaan annosteluun 12 g/m³ (maksimi 20 kg/h). Liuotusvettä käytetään maksimissaan 5 m³/min.

Hapen O₂ kustannuksena käytetään 235 €/t. Otsonaattorin tuottaman kaasun otsonipitoisuus täysimittakaavan sovellutuksissa on noin 10 %. Kun otsoni valmistetaan hapesta, kuten Viitaniemen vedenpuhdistamolla, otsonintuoton energiakulutus jäädytys mukaan lukien on tyypillisesti luokkaa 7-8 kWh/kg O₃. Otsonigeneraattorien kehitys on kuitenkin saanut energiakulutuksen pienentymään niin, että ilmasta otsonin valmistavan matalapainejärjestelmän ominaisenergiakulutus on n. 25 Wh/g O₃. Otsonin tuoton energiakulutus pienenee laitokseen kasvaessa ja itse otsonin tuotannossa tarvittava energiamäärä on pienempi, mikäli otsoni valmistetaan hapesta ilman sijaan.

11 Yhteenveto

Tässä työssä tarkoituksena oli tarkastella otsonoinnin toimintaa Viitaniemen pintavesilaitoksen vedenpuhdistusprosessissa. Perinteinen vedenpuhdistus ei aina riitä saavuttamaan talousveden laadulle asetettuja vaatimuksia, jolloin tarvitaan tehokkaimpia puhdistusmenetelmiä, joita otsonointi edustaa.

Raakaveden runsas humuspitoisuus vaikeuttaa raudan ja mangaaninpoistoa vedenpuhdistuksessa. Vedenpuhdistusprosessiin pumpataan Tuomiojärvestä vettä, jonka KMnO_4 -kulutusarvo on 35-40 mg/l. Jos KMnO_4 -luku on suurempi kuin 10 mg/l, niin orgaaninen aines vaikeuttaa mangaanin poistoa. Humukseen sitoutuneen mangaanin määrä ja reaktioiden nopeudet riippuvat veden pH:sta ja orgaanisen aineen määrästä sekä laadusta.

Vesianalyysien perusteella voidaan arvioida vain likimääräinen otsonimäärä, koska optimiannos riippuu niin monista ja osaksi tuntemattomista tekijöistä. Perusteellista mangaanin saostumista ei saatu aikaan koeajoissa käytetyillä prosessiarvoilla. Mangaanin poistotulokset olivat silti hyviä, kun pH-arvoa saatiin nostettua. Liukoisen mangaanin määrä vedessä saatiin tällöin vähenemään yli 60 %.

Vedenkäsittelyprosessiin syötettiin NaOH:a pH-arvon nostamiseksi. Veden suuri alkaliniteetti vastusti pH:n muutosta, joten koeajoissa lopetettiin hiilidioksidin syöttö veteen, minkä jälkeen pH nousi tehokkaammin. Korkeilla pH-arvoilla otsonin stabiilisuus laskee ja molekylaarisen hapettumisen vaikutus kasvaa. Alhaisessa pH-arvossa otsoni hapettaa kaikkea tasaisesti, jolloin otsonia ei riitä yhtä hyvin mangaanin hapettamiseen. Molekylaarinen hapettaminen on myös kustannushyöty-suhteeltaan hyvä hapettamismuoto.

Otsonointi ei suorasti lisännyt orgaanisen aineen pilkkoutumista koeajoissa. Otsoni mahdollisesti kuitenkin pilkkoo orgaanisen aineen pienimolekyylisempään muotoon, jolloin orgaaninen aine saostuu helpommin viimeistään aktiivihilisuodatuksessa. Orgaaninen aine on myös sitä biohajoavampaa, mitä pienimolekyylisempää humus on. Koko vedenpuhdistusprosessissa saavutettiin 60-70 %:n orgaanisen aineen reduktio.

Kloorin osittainen korvaaminen otsonilla vähentää orgaanisten klooriyhdisteiden syntyä kloorauksessa. Kemikaaleista tullaan tuskin koskaan täysin luopumaan, vaikka lähtevä vesi olisi todella hyvälaatuista. Vanhat viemäriverkostot vaativat vielä pitkään veden ominaisuuksien säätämisen verkostossa mahdollisesti olevien epäpuhtauksien vuoksi ja korroosion estämiseksi.

Tätä työtä varten tehdyt mittaukset olivat hieman liian vähäisiä, koska vesianalyysit vievät paljon aikaa. Vesianalyysien perusteella tehtyä optimointia varten täytyisi ottaa useita rinnakkaisia näytteitä ja tehdä enemmän toistoja mittauksissa.

Jatkotutkimuksissa voitaisiin nostaa pH:ta vielä korkeammaksi natriumhydroksidilla, mikä tosin huonontaa alumiinisen saostuskemikaalin liukenemistä. Tällöin tulisi tarkkailla prosessista lähtevän veden alumiini pitoisuutta. Suuria kemikaalien muutoksia ei uskallettu myöskään tehdä, koska pintavesilaitos oli koko työn aikana käynnissä ja puhdistettua vettä ajettiin verkostoon. Työn tulokset ovat silti hyvä lähtökohta jatkotutkimuksille. Mangaanin poiston prosessiparametrien optimointi vaatii laajoja ja kattavia kokeita, sillä jokainen vesi ja puhdistusprosessi on erilainen. Humuspitoiset vedet ovat vedenkäsittelykyvyltään yksilöllisiä ja näiden puhdistusprosessin suunnittelussa vaaditaan usein pilotkokeiden suorittamista.

Lähteet

1. Sallanko, Jarmo. 2003. Otsoni ja vetyperoksidi pohjaveden puhdistuksessa. Oulun yliopisto.
2. HyXo Oy, 2010. Otsonoinnin toimintaperiaate.
3. Pöyry environment Oy. 2009. Otsonoinnin laitteisto.
4. Jkl Energia. Viitaniemen vesilaitoksen prosessikaavio.
5. Jkl Energia. Pintaveden tuotanto. WWW-dokumentti.
<http://www.jenergia.fi/tuotanto/vesi/pintaveden-tuotanto> Luettu 15.3.2011.
6. Jkl Energia. Vesien ominaisuuksia vuodelta 2009. WWW-dokumentti.
https://www.jenergia.fi/files/vesien_ominaisuudet_2009.pdf
7. <http://www.promaint.net/downloader.asp?id=2121&type=1>
8. Mitä vesianalyysit kertovat. WWW-dokumentti.
<http://www.krni.net/ownwater/fin/vesianalyysi.html>
9. Raudan ja mangaanin poisto kaivovedestä, Suomen ympäristökeskus. WWW-dokumentti.
<http://www.ymparisto.fi/default.asp?contentid=51774&lan=fi>
10. HyXo Oy, otsonointi käyttövesien ja säiliöiden desifioinnissa.
11. Otsonin käyttöturvallisuustiedote 2003.
12. Wedeco, Ozone basics and products. 2008.
13. 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
14. Siitonen, Jani. 2007. Paperitehtaan poistoveden optimointi. Lappeenrannan teknillinen yliopisto.
<http://www.doria.fi/bitstream/handle/10024/30936/TMP.objres.761.pdf?sequence=1f>
15. Talousveden valmistus. WWW-dokumentti.
<http://www.ymparisto.fi/default.asp?contentid=48729>
16. The Effect of Ozonation on the Chemical Quality of Drinking Water. Otsonoinnin vaikutus talousveden kemialliseen laatuun. Kansanterveyslaitos 2002. WWW-dokumentti.
http://www.ktl.fi/portal/suomi/julkaisut/kansanterveyslehti/lehdet_2002/7_2002/otsonointi_vaikuttaa_talousveden_laatuun/

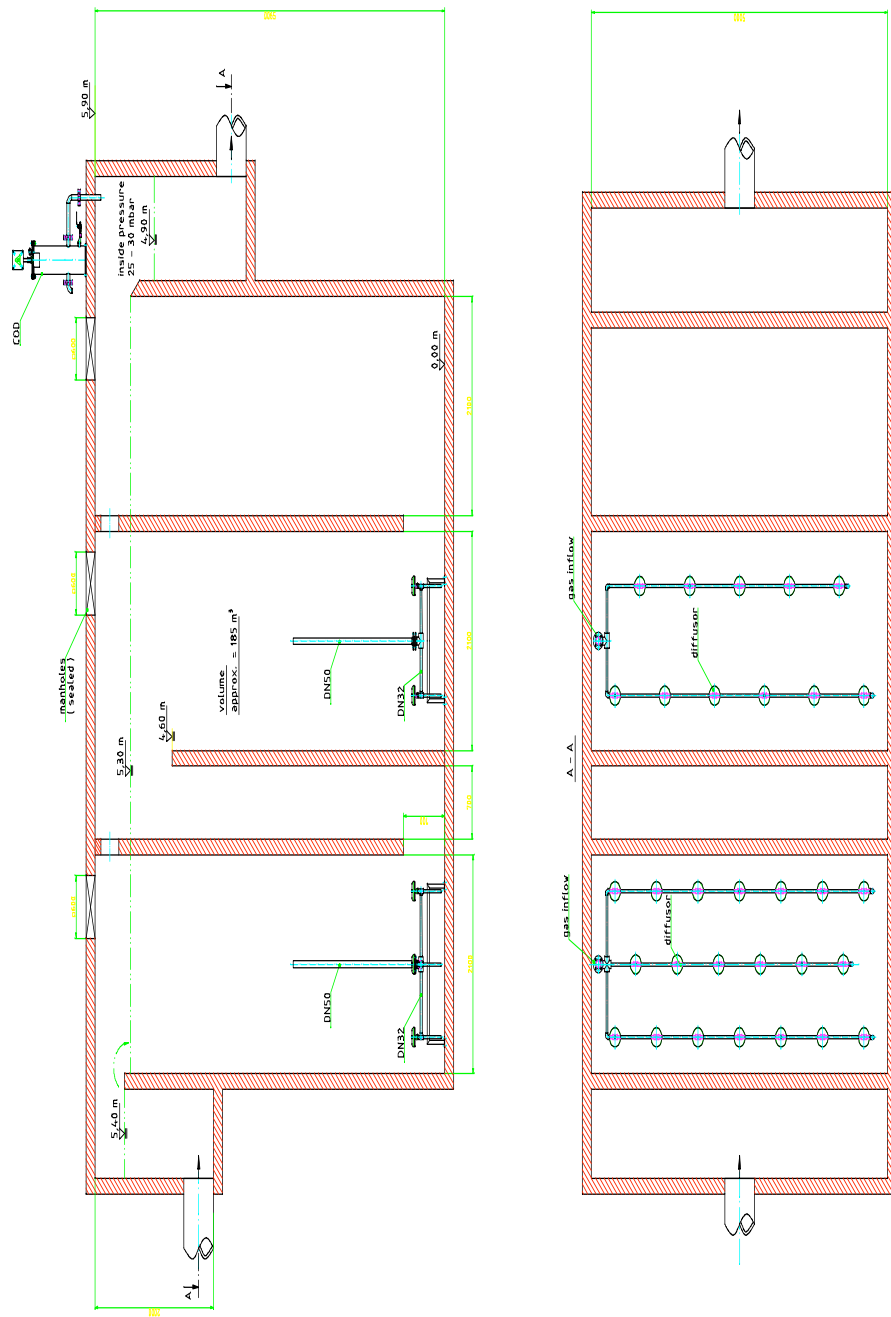
17. WWW-dokumentti. <http://www.water.tkk.fi/wr/kurssit/Yhd-12.1020/Luento7.pdf>
18. Elo, Hanne. Talousveden pH-säädön optimointi. Insinööri työ. Satakunnan ammattikorkeakoulu.
19. Prominent. Juomaveden desinfiointi. WWW-dokumentti. http://www.prominent.fi/desktopdefault.aspx/tabid-4143/168_read-2199/
20. Raudan katalyyttinen suodatus. WWW-dokumentti. www.watman.fi/pdf/suodatus.pdf
21. Advanced Oxidation Process, AOP. Kehittyneet hapetusprosessit. WWW-dokumentti. <http://www.awel.fi/aop01.htm>
22. Aatola, Laura. Viemärihajuksen synty ja hallintamenetelmät. Tampereen teknillinen yliopisto. Diplomityö. WWW-dokumentti. www.vvy.fi/files/217/Dtyo_Aatola_291207.pdf
23. Wedeco, application drinking water. 2011.
24. Tuhkanen, Tuula. Otsonointi ja siihen perustuvat vedenkäsittelytekniikat. Vesitalous-lehti 4/2007. s. 1-4. www.mvtt.fi/Vesitalous/arkisto/2007/042007/tuhktuul.pdf
25. Meloni, Esko. Epäpuhtauksien poistaminen pohjavedestä. Vesitalous-lehti 3/2007. s. 1-4. www.mvtt.fi/Vesitalous/arkisto/2007/032007/eskomelo.pdf
26. Pelto-Huikko, Aino; Vieno, Niina. Vesikoulu. Tietopaketti juomavedestä ja sen valmistuksesta Suomessa. 2009. WWW-dokumentti. www.vesikoulu.fi/assets/docs/vesikoulu_tietopaketti_juomavedesta.pdf
27. Wedeco, Ozone systems for drinking water treatment
28. Juan L Acero; Urs Von Gunten American Water Works Association. Journal; Oct 2001. Characterization of oxidation processes: Ozonation and the AOP O_3/H_2O_2 .
29. Dean Gregory; Kenneth Carlson American Water Works Association. Jan 2003, Trade & Industry. Effect of soluble Mn concentration on oxidation kinetics
30. Stålhandske, Ville. 2009. Sulfaattisellun valkaisuun käytettävien kemikaalien tuotanto ja valmistuksen energiankulutus. Kandidaatintutkielma. Lappeenrannan teknillinen yliopisto.
31. Koivuranta, Elisa. 2008. Paperitehtaan jätevesilaitoksen flokkauspolymeerin annostelun optimointi. Kandidaatintyö. Oulun yliopisto.

Liitteet

Liite 1. Otsoninliuotusallas layout

Liite 2. Otsonigeneraattori

Otsoninliuotusallas



Otsonigeneraattori

