

Zakaria Ahmed

JÄTEVEDEN KEMIALLINEN HAPENKULUTUS

Kemiantekniikan koulutusohjelma

2010

JÄTEVEDEN KEMIALLINEN HAPENKULUTUS

Ahmed, Zakaria

Satakunnan ammattikorkeakoulu

Kemiantekniikan koulutusohjelma

Kesäkuu 2016

Ohjaaja: Hannelius, Timo; lehtori, SAMK

Sivumäärä: 26

Asiasanat: jätevesi, COD_{cr}, COD_{Mn}, kemiallinen hapen kulutus

TIIVISTELMÄ

Tämä opinnäytetyö tehtiin Satakunnan ammattikorkeakoulun kemian laboratoriossa kevään 2014 aikana. Opinnäytetyön tarkoituksena oli analysoida jätevedestä orgaanisia epäpuhtauksia kemiallisella hapenkulutuksella permanganaattimenetelmällä (COD_{Mn}) sekä dikromaattimenetelmällä (COD_{cr}). Tuloksia vertailtiin toisiinsa. Työn tarkoituksena oli selvittää menetelmien luotettavuutta ja tarkkuutta. Näytteet otettiin oppilaitoksen keittiön jätevedestä, joka sisältää runsaasti hiilihydraatteja ja rasvoja.

Veden kemiallisella hapenkulutuksella tarkoitetaan sitä hapen määrää, jonka näytteessä oleva orgaaninen aine kuluttaa menetelmien mukaisissa olosuhteissa voimakkaan hapettimen läsnä ollessa. COD_{Mn}-menetelmässä käytetään hapettimena kaliumpermanganaattia ja COD_{cr}-menetelmässä kaliumdikromaattia, joka kykenee hapettamaan orgaanisen aineen lähes täydellisesti hiilidioksidiksi ja vedeksi. Siksi viimeksi mainittu menetelmä soveltuu teollisuuden jätevesien analytiikkaan. Määritykset suoritetaan kolvipulloissa, jotka sisältävät tarvittavat reagenssit.

Laitoskeittiön jätevedet sisälsivät runsaasti rasvaa ja hiilihydraatteja, jotka näkyivät myös analyysituloksissa.

CHEMICAL OXYGEN DEMAND OF WASTEWATER

Ahmed, Zakaria

Satakunta University of Applied Sciences

Degree Programme in Chemical Engineering

September 2016

Supervisor: Hannelius, Timo; Senior Lecturer, SAMK

Number of pages: 26

Keywords: Chemical Oxygen Demand, COD, Permanganate, Oxidation

ABSTRACT

This thesis was done in Satakunta University of Applied Sciences chemistry laboratory in spring 2014. The purpose of this study was to analyse organic impurities from waste water by using potassium permanganate (COD_{Mn}) and potassium dichromate (COD_{Cr}) methods. Repeatability and accuracy of the methods was studied as well.

Samples were taken from the school kitchen waste water, which contains a lot of carbohydrates and fats.

Water chemical oxygen consumption refers to the amount of oxygen, which is consumed to degrade mainly dissolved organic matter in water. Dichromate is stronger oxidant and gives hence higher consumptions compared to permanganate. This was noticed also in experimental part.

SISÄLLYS

1. JOHDANTO	5
2. TEOREETTINEN TAUSTA	6
2.1 Veden kemiallinen hapenkulutus	6
2.1.1 Kaliumpermanganaatti	7
2.1.2 Kaliumdikromaatti	8
2.2 Sokeri	8
2.3 Täkkelys	9
1.1.1 Epäorgaaniset yhdisteet	10
1.2 Työturvallisuus	13
2. LAITTEISTO JA VÄLINEET	15
1.3 Vesihaude	15
1.4 Titraattori	16
3. TYÖN SUORITUS	18
4. TULOSTEN TARKASTELU	24
4.1 Kaliumpermanganaatti (KMnO ₄)	24
4.2 Kaliumdikromaatti	24
5. YHTEENVETO	25
LÄHTEET	26

1. JOHDANTO

Tämän opinnäytetyön kokeellinen osuus suoritettiin oppilaitoksen kemian laboratoriossa, jossa analysoitiin mm. opiskelijaravintolan jätevettä, joka sisältää runsaasti hiilihydraatteja ja rasvaa. Opinnäytetyön tavoitteena oli selvittää COD_{Mn} - ja COD_{Cr} -menetelmien soveltuvuutta, luotettavuutta ja tarkkuutta ym. jätevesien analysoinnissa. Veden kemiallisella hapenkulutuksella tarkoitetaan sitä hapen määrää, jonka näytteessä oleva orgaaninen aine kuluttaa menetelmän mukaisissa olosuhteissa voimakkaan hapettimen läsnä ollessa. Veden kemiallista hapenkulutusta käytetään laajasti teollisuuden, talousvesien, luonnonvesien, jätevesien analyyseissä

Hapettimena käytetään voimakkaita hapettimia, siis kaliumpermanganaattia ja kaliumdikromaattia, joista viimeksi mainittu kykenee hapettamaan orgaanisen aineeseen lähes täydellisesti hiilidioksidiksi ja vedeksi. Menetelmässä näytteet hapetetaan keittämällä kaliumdikromaatissa ja rikkihapossa, jonka jälkeen titrataan natriumtiosulfaatilla.

On huomattava, että hapettumisaste riippuu hapetusolosuhteista. Jos käytetään muita kuin tämän menetelmän esittämiä hapetusolosuhteita, esimerkiksi muuta reaktiolämpötilaa, hapetusaikaa, sekä kemikaalien konsentraatiota, hapettumisaste saattaa aleneta. Muutetuilla analyysimenettelyillä saatuja tuloksia ei saa ilmoittaa COD_{Cr} - eikä COD_{Mn} - arvoina. Kemiallisen hapenkulutuksen määrittämiseksi on olemassa myös muita menetelmiä, kuten Instrumentaaliset COD – ja TOD Total Oxygen Demand – menetelmät. Suorittaessa hapetus kaliumpermanganaatin avulla hapettumisaste riippuu erityisesti näytteen koostumuksesta. Usein se jää paljonkin alle 100 prosenttia.

Jäteveden biologisen käsittelyn tarkoitus on poistaa vedestä siihen liuenneita tai kolloidisina esiintyviä laskeutumattomia orgaanisia ja epäorgaanisia aineita. Käsittelyn periaate on sama kaikille biologisille prosesseille. Mikro-organismit, pääasiassa bakteerit, käyttävät hyväksi jäteveden orgaanista ainetta ja epäorgaanisia suoloja kasvuunsa. Osa aineesta hapettuu ja bakteeri tyydyttää näin energiantarpeensa, joka kuuluu uuden solumateriaalin synteesiin ja elintoimintojen ylläpitoon.

2. TEOREETTINEN TAUSTA

2.1 Veden kemiallinen hapenkulutus

Veden kemiallinen hapenkulutus (Chemical Oxygen Demand), tarkoittaa sitä hapen määrää, jonka näytteessä oleva liuennut ja suspendoitunut orgaaninen aine kuluttaa voimakkaan hapettimen läsnä ollessa, Suomen Standardisoimisliitto (SFS 3020), /1/. Nimitys käytetään yleensä kaikissa luonnonvesien, teollisuuden, talousvesien, jätevesien analyyseissa laajasti.

Veden kemiallinen hapen kulutus on ilmoitetun hapettimen kanssa ekvivalentti määrä happea, jonka näytteessä oleva liuennut ja suspendoitunut orgaaninen aine kuluttaa määrättyissä reaktio-olosuhteissa. COD- luku tarkoittaa kemiallista hapen kulutusta, joka on määritetty hapettamalla näyte permanganaatilla tämän standardin esittämällä tavalla, KMnO_4 - luvulla tarkoitetaan vastaavaa kemiallista hapen kulutusta Kaliumpermanganaattina ilmoitettuna, (Opetushallitus), /2/.

COD- arvolla voidaan yhdessä veden biologisen hapen kulutuksen (BHK_7) kanssa arvioida jäteveden laatua. Jos BHK/COD suhde on yli 0,5 jäteveden orgaaninen aine on helposti hajoava, eikä jätevesi todennäköisesti ole kovin haitallista. Esimerkiksi meijeriteollisuudessa jäteveden orgaaninen aine on peräisin maidosta ja se koostuu maitosokerista, valkuaisesta ja rasvasta, Meijeri- jätevesien BHK/COD suhde on keskimäärin on 0,65, sillä jätevesien sisältämät rasvat ja valkuaisaineet ovat vaikeasti hajoavia, ja sitä kautta kuormittavia tekijöitä COD arvoissa.

Myös metsäteollisuuden jätevesien COD arvo on yleensä korkea, vaikkakin ne ovat usein vähäravinteisia.

Biologisella hapenkulutuksella tarkoitetaan jätevedessä olevan eloperäisen aineksen hajotessaan kuluttamaa happimäärää. Kun jätevettä johdetaan vesistöön, kuluu lisäksi runsaasti happea myös jäteveden sisältämän ammoniumtyypen hapettuessa nitraattiksi. Biologinen hapenkulutus määritetään laboratoriossa 7 vuorokauden standardinmenetelmällä BHK , tai BHK , (ATU) (ATU = allylthiourea, aine jolla estetään ammonium-typen hapettuminen näytteessä), (Tiina & Seppo, 2009), /3/.

2.1.1 Kaliumpermanganaatti

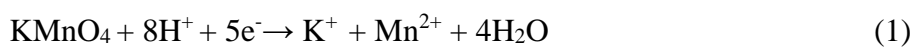
Kaliumpermanganaattia käytetään hapettimena piirilevyjen valmistuksessa, metallien pintakäsittelyssä sekä lääke- ja kemianteollisuudessa. Kaliumpermanganaattia käytetään hapetus ja valkaisuaineena, reagenssina analyttisessä ja synteettisessä orgaanisessa kemiassa valokuvauskemikaalina, desinfiointiaineena, hajunpoistossa, leväestoaineena vedenkäsittelyssä, värjäysaineiden valmistuksessa. Rauta, mangaanin poistamiseen liuoksista ja parkituksessa.

Kaliumpermanganaatti on hajutonta, metallin hohtoista, tumma purppuranpunaista kiteistä ainetta se muodostaa veden kanssa purppuranpunaisen. Liuoksen kiteinen kaliumpermanganaatti ja sen väkevät liuoksen on erittäin syövyttäviä, kaliumpermanganaatti on voimakas hapetin, se reagoi palvien ja pelkistävien aineiden kanssa aiheuttaen palo- ja räjähdysvaaran.

Kaliumpermanganaatti voi reagoida kiivaasti ja myrkyllisiä kaasuja muodostaen väkevien happojen kanssa. Se voi myös reagoida kiivaasti joidenkin metallien ja epämetallien kanssa aiheuttaen räjähdysvaara, kaliumpermanganaatti ei ole itsessään palavaa, mutta se muodostaa räjähtäviä seoksia palavien aineiden kanssa, kaliumpermanganaatti hajoaa kuumentuessaan vapauttaen happea, mikä lisää palavien aineiden palo- ja räjähdysvaaraa.

Hapetus- pelkistys- titrausmenetelmän käyttö perustuu titrausliuoksen ja tutkittavan aineen väliseen hapetus-pelkistys reaktioon, menetelmässä anolyytti usein hapetetaan, tämän titrausliuos on vahva hapettimen liuos.

Permanganaattititrauksessa hapettimena on permanganaatti ioni, useimmiten kaliumpermanganaatin muodossa, permanganaatti on väriltään voimakkaan violetti. Ioni pelkistyy happamissa olosuhteissa Mn^{2+} -ioniksi, joka väritön tai heikosti punertava. Kun permanganaattiliuoksen väri muuttuu, on saavutettu titraus ekvivalenttikohhta.

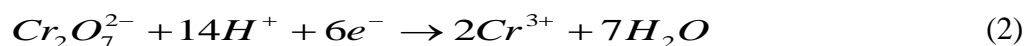


2.1.2 Kaliumdikromaatti

Hapetus- pelkistysprosessien aineet ovat joko hapettuneessa tai pelkistyneessä muodossa, ja ne voidaan muuttaa toiseen muotoon luovuttamalla elektroni tai vastaanottamalla elektroni. Systemi sisältää elektronien luovuttajan ja vastaanottajan. Prosessi tunnetaan hapetus- pelkistysprosessina. Vesihuollon termein hapetuksessa happi lisääntyy eli elektroneja poistuu, ja pelkistyksessä happi vähenee eli elektronien määrää kasvaa. (karttunen, 1999,64), /4/.

Erilaisia kemikaaleja on ollut käytössä jo pitkään vesien hapen kulutuksen määrittämiseen. Dikromaattihapetusta voidaan käyttää erittäin laajalla pitoisuusalueella, dikromaatti soveltuu sekä teollisuuden jätevesille, että luonnonvesille.

Kaliumdikromaatti on suhteellinen edullinen yhdiste ja kuivaamisen jälkeen voidaan käyttää suoraan liuoksiin.



2.2 Sokeri

Sokerit ovat hiilihydraatteja, joiden molekyylit koostuvat yhdestä tai kahdesta sokeriyksiköstä, niitä esiintyy varsinkin monissa kasvikunnan tuotteissa.

Sokerit liukenevat hyvin veteen, mutta ne voidaan myös kiteyttää, ja ne maistuvat makeilta. Tavallisimmat monosakkaridit ovat hedelmäsokeri, ja rypälesokeri eli glukoosi.

Ruokasokerista puhuttaessa tarkoitetaan tavallisimmin sokeria, joka on fruktoosista ja glukoosista koostuva disakkaridi.

Jäteveden puhdistusprosessin tuloksena syntyy siis puhdistetun veden lisäksi lietettä, joka on jäteveden mukaan tullutta kiintoainesta sekä puhdistamalla muodostunutta biolietettä ja kemiallista lietettä. Jotta lietteen sisältämä ravinne voidaan saada takaisin kiertoon ja hyötykäyttöön, on lietteessä olevat patogeenit tuhottava ja liete stabiloitava, eli siinä tapahtuva biologinen hajotustoiminta keskeytymään tai loppumaan.

Lisäksi jätevesilietteen määrää vähennetään ja kuiva-ainepitoisuutta nostetaan käsittelemällä sitä esimerkiksi tiivistyksellä tai mekaanisella vedenerotuksella (NUTS),/5/

Lietteen jatkojalostus voidaan suurelta osin tehdä biologisin menetelmin aerobisesti (kompostoimalla) tai anaerobisesti (mädättämällä) jolloin molemmissa tapauksissa saadaan multamaista lopputuotetta. Tätä lopputuotetta voidaan käyttää viherrakentamiseen, maatäyttöihin ja maatalouskäyttöön. Kuitenkin vain pieni osa, noin 5 % lietteistä hyödynnetään lannoitteina maatalouskäytössä. Suomen ympäristökeskuksen raportissa on kerrottu lietteen lannoitekäytön esteistä. Näistä suurimmat syyt Euroopassa ovat liian korkeat raskasmetallipitoisuudet, taudinaiheuttajat, liian korkea typipitoisuus, orgaaniset haitta-aineet, korkeat kuljetuskustannukset ja ennakkoluulot lietteen käyttöä kohtaan. Maatalouskäyttöä vähentävät myös alueelliset rajoitukset, kausittaisesta käytöstä johtuva varastointitarve, vaihtoehtoiset käyttömahdollisuudet energianhyötykäyttö, puute kiinnostuneista asiakkaista viranomaisten toimet ja mahdollisesti heikko fosforin käyttökelpoisuus kasveille.(NUTS),/5/.

2.3 Tärkkelys

Tärkkelys on polysakkaridi, jonka muodostuu tuhansista glukoosiyksiköistä, tärkkelyksen pilkkomiseen tarvitaan useita ruoansulatusentsyymejä. Suurin osa ruoasta saatavista hiilihydraateista on tärkkelystä. Tärkeimmät tärkkelyksen lähteet ovat viljavalmisteet, riisi ja peruna. (fineli), /6/.

Tärkkelys on siis pitkäketjuinen hiilihydraatti, joka muodostuu sokerista. Eläimissä olevaa pitkäketjuista hiilihydraatti ei kuitenkaan nimitetä tärkkelykseksi, vaan glykogeeniksi. Glykogeeni josta on joskus käytetty nimitystä eläintärkkelys, on tiheämmin haaroittuvaa, kuin kasvitärkkelys. Tiheä haaroitus on etu, sillä haaroittuva polysakkaridi voidaan pilkkoa nopeasti ja lihasolun käyttöön saadaan nopeasti paljon energiaa. Glykogeenia varastoituu ihmisessä maksaan ja lihaksiin, ei kuitenkaan kovin suurta määrää. Ihmisen aineen vaihdunnalle on tyypillistä, että hiilihydraatteja ei varastoida kovinkaan paljon, vaan ihmisen energiaa varastoidaan rasvana.

Tärkkelys on muodostunut pelkistä glukoosi renkaista, verensokeria nostavaan vaikutuksen kannalta tärkkelystä on kahta eri muotoa, amyloosia ja amylopektiiniä.

Amylopektiini on haaraketjuinen ja amyloosi on suoraketjuinen, koska ruoansulatus entsyymit toimivat ketjun päässä, ne pystyvät toimimaan nopeammin haaraketjuisessa amylopektiinissä kuin amyloosi, useimpien kasvista ja viljojen hiilihydraatista noin 20 prosenttia on amyloosi. (fineli), /6/.

Ruoan sulatuksessa tärkkelys pilkotaan ensiksi disakkarideiksi, ja nämä disakkaridit pilkotaan monosakkarideiksi. Ainoastaan monosakkaridit voivat imeytyä elimistöön ohutsuolessa, disakkaridit pilkkovat ohut suolessa entsyymit, monosakkarideiksi. Maltoosia maltaasi, laktoosia laktaasi ja sakkaroosia sakaraasi, (ravitsemustiede), /7/.

1.1.1 Epäorgaaniset yhdisteet

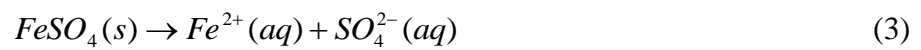
Kemiallista yhdistettä, joka ei ole orgaaninen, kutsutaan epäorgaaniseksi yhdisteeksi, jotka ovat lähtöisin pääosin mineraalilähteistä. Epäorgaaniset hiiltä sisältävät yhdisteet ovat lähinnä syanidisuoloja, hiilen oksideja ja karbonaatteja epäorgaaninen ryhmä tuottaa epäorgaaniset yhdisteet, joista useimmat ovat sivutuotteet, lannoitteiden tuotanto, sisältä alhainen tiheys ja tiheää, jäteveden sisältä usein erilaisia orgaaniset yhdisteet luonnon alkuperää, ihmistoiminnan.

Ihminen aiheuttaa päivässä 3-5g fosfori kuormituksen jäteveteen. Suurin osa fosforista on jätevedessä ortofosfaattina (PO_4^{3-}), polyfosfaattina(joka veteen liuetessaan muuttuu ortofosfaattimuotoon) tai orgaanisena fosfaattina.

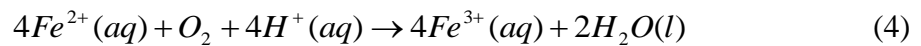
Kemiallinen fosforin poisto yhdyskuntajätevesistä perustuu epäorgaanisen fosfaatin saostamiseen alumiini, rauta, tai kalsiumsuoloina ja syntyneen kiinteän sakan poistamiseen laskeutuksen avulla (Carlson, 1972). Orgaanisessa muodossa oleva fosforia ei voida suoraan saostaa kemiallisesti. Osa siitä saadaan kuitenkin poistettu kemiallisesti, kun kiinteässä muodossa olevat hienojakoiset veden mukana ajelehtivat, eli suspendoituneet orgaaniset aineet (niiden mukaan myös orgaaniset fosforiyhdisteet) koaguloituvat saostuvien suolojen pinnalle. (Eddy&Metcalf, 2003), /8/.

Saostuskemikaalit käytetään yleisimmin hinnaltaan edullista kemianteollisuuden jäteainetta kidevedellistä ferrosulfaattia ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$). Ferrosulfaatti pitää prosessin aikana hapettaa ferri-muotoon, mikä onnistuu, kun pH pysyy alle 7 (Karttunen, 2003 & Jokinen, 1972), /10/. Ferrosulfaatin lisäys ei juuri vaikuta biologiseen typen tai fosforin poistoon, toisin kuin alumiinisuolan lisäys, joka hidastaisi biologista puhdistusta (Liu; Shi; Li; Huo; & He, 2010), /11/.

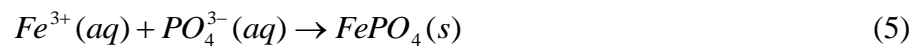
Ferrosulfaatin liukeneminen veteen kaavan (3) mukaisesti:



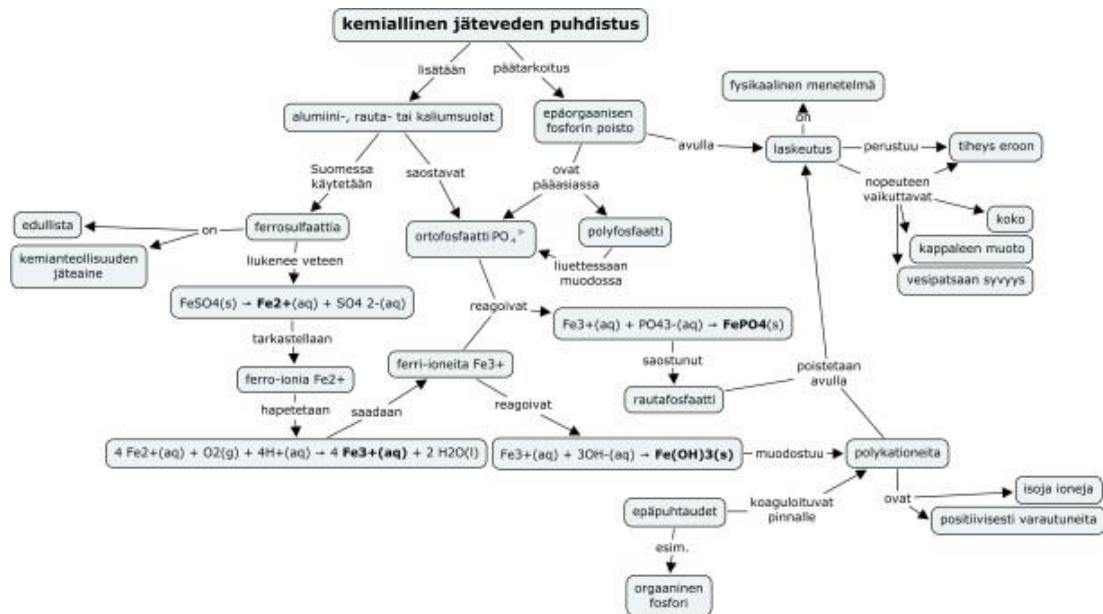
Rauta(II)-ioni hapettuu, kun vedessä on happea ja pH on alle 7, ks. alla oleva kaava.



Ferri-ioni (Fe^{3+}) reagoi fosfaatin kanssa muodostaen veteen niukkaliukoista rautafosfaattia kaavan (5) mukaisesti:

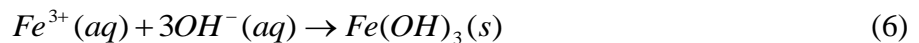


Rautafosfaatti (FePO_4), saostuu, ja se voidaan erottaa vedestä antamalla sen vajota altaan pohjalle tai nostamalla ilmakuplien avulla altaan pinnalle.



Kuva 1 Lohkokaavio fosforin poistosta, / 6/

Käsittely tehostamiseksi ferrosulfaattia käytetään ylimäärin, teoreettiseen tarpeen nähden jopa nelinkertaisesti. Silloin fosfaatteihin reagoimaton ferrosulfaatti dissosioituu ja reagoi ympäröivän veden kanssa muodostaen rauta(III)hydroksidia $Fe(OH)_3$, ks. kaava (6). Samalla muodostaa rikkihappoa H_2SO_4 , joka neutraloidaan ilmastusaltaaseen lisättävällä kalkilla.



Kunnallisille puhdistamolla tulevassa jätevedessä typpi esiintyy orgaanisiin aineisiin sitoutuneena sekä epäorgaanisena ammoniumina (NH_4^+). Henze (et al. 2002, 29) mukaan kunnallisen jäteveden typestä noin 60 % esiintyy ammoniumtyyppinä ja 40 % orgaanisena tyypinä. Typen muut esiintymismuodot jätevedessä ovat nitriitti (NO_2^-) ja nitraatti (NO_3^-). Ammonium on myrkyllistä esimerkiksi kaloille ja se pyritään muuttamaan jätevedenpuhdistuksessa nitraatiksi vaikka tavoitteena ei olisikaan varsinainen typen poisto jätevedestä. (Karttunen 2004, 545.), /11/.

Tärkeimmät typenpoiston mekanismit jätevedenpuhdistuksessa ovat biologisen puhdistuksen assimilatio ja nitrifikaatio-denitrifikaatioprosessi. Assimilaatiossa typpeä sitoutuu solujen rakennusaineeksi ja poistuu prosessista poistettavan lietteen mukana. Nitrifikaatio –denitrifikaatioprosessissa nitrosomonas- bakteerit hapettavat ensin

ammoniumin nitriitiksi, jonka nitrobakteerit hapettavat edelleen nitraatiksi. Toisessa vaiheessa joukko erilaisia denitrifioivia bakteereita pelkistävät nitraatin typpikaasuksi (N_2), joka poistuu vedestä ilmaan. (Karttunen 2004, 211.), /11/.

1.2 Työturvallisuus

Kaliumdikromaatin käyttö hapetuksessa on aiemmin tuottanut suuria määriä nesteistä ongelmajätettä. Menetelmässä käytetyt kemikaalia kuten rikkihappo, sekä hopeasulfaatti, elohopeasulfaatti ja kromi ovat myrkyllistä luonnolle ja eliöille. Minkä vuoksi menetelmää kehittäessä on alettu kiinnittää enemmän huomiota ympäristöön. Dikromaatti hapetuksessa onkin erittäin tärkeää huomioida menetelmään liittyvät työturvallisuusriskit kolvi sisältävät hyvin haitallista yhdisteitä kuten rikkihappo, elohopea, kromi, minkä vuoksi niitä on käsiteltävä varovasti.

Veden laadun standardin mukaan COD_{cr} määrityksen työturvallisuus on kuitenkin paljon parempi kuin aikaisemmin käytössä olleiden menetelmien, sillä liuoksia eivät tarvitse enää käsitellä reaktio kolvien valmistamista varten.

Kaliumdikromaatti on ihmiselle karsinogeeninen syöpää aiheuttava yhdiste, pitkäaikainen kaliumdikromaatile altistuminen voi aiheuttaa keuhkosyöpää, periytyviä perimävaurioita ja heikentää hedelmällisyyttä, se on voimakkaasti ihoa, silmiä ja hengitysteitä ärsyttävä ja syövyttävä aine kaliumdikromaattia käsitellään aina vetokaapissa tai hyvin ilmastoidussa tilassa asianmukaisia suojavarusteita käyttäen, (Laboratorio työ ohjeet), /12/.

Hopeasulfaattiliuos on erittäin syövyttävä, sekä silmiä että ihoa ja hengitysteitä ärsyttävä yhdiste, liuos aiheuttaa iholle joutuessaan kirvelyä rakkoja ja palovammoja, Elohopeasulfaatti on erittäin myrkyllistä nieltynä ja ihon läpi imeytyneenä että pölynä hengitettynä sekä hopeasulfaatti, että elohopeasulfaatin kanssa työskentelyä tapahtuu ainoastaan vetokaapissa ja suojavarusteita käytettynä tai muussa hyvin ilmastoidussa tilassa.

Rikkihappo on erittäin syövyttävä, sekä iholle ja silmiä vaurioittava yhdiste, väkevä rikkihappo 95% liuos aiheuttaa voimakkaasti iholle syöpymistä ja on silmille vaurioittavaa.

Kaliumpermanganaatti on hyvin vesiliukoista, maahan joutunut kaliumpermanganaatti voi vesiliukoisena kulkeutua maaperässä, kaliumpermanganaatti on voimakas hapetin ja pelkistyy mangaanidioksidiksi, Epäorgaanisina aineina kaliumpermanganaatti ja mangaanidioksidi eivät hajoa biologisesti maaperässä eivätkä vedessä, mangaanidioksidi ei liukene veteen ja joutuu todennäköisesti sedimenttiin kaliumpermanganaatti on erittäin myrkyllistä vesieliöille, mangaanidioksidin vesieliömyrkyllisyydestä ei ole tietoa saattavilla Säylä & Vilpas. 2012, /13/

Kaliumpermanganaatin ei ole todettu kertyvän ravintoverkkoon, mangaanin kertyminen vesieliöihin on alhainen, voimassa olevien kriteerien perusteella kaliumpermanganaatti on luokiteltu ympäristölle vaaralliseksi, perusteena luokitukselle on vesieliömyrkyllisyys ja ettei aine ole biologisesti hajoavaa.

Kaliumpermanganaatti on voimakas hapetin, kiinteä kaliumpermanganaatti ja sen väkevät liuokset ovat erittäin syövyttävää ylemmille hengitysteille, iholle, silmille ja limakalvolle, kaliumpermanganaatti värjää kudoksia, kiinteän kaliumpermanganaatin tai sen liuoksen nieleminen voi johtaa suun ja ruuansulatuskanavan ärsytykseen ja syövytys vammoihin sekä turvotukseen nielussa ja kurkun päässä. Pitkäaikainen suun kautta altistuminen voi aiheuttaa neurologisia vaikutuksia, kuten vapinaa ja jäykkyyttä.

2. LAITTEISTO JA VÄLINEET

1.3 Vesihaude

Määrittystä varten laboratorion vetokaappiin on sijoitettu vesihaude (kuvassa 1), jossa eaktiokoeputkien hapenkulutuksen tapahtuu. Hauteeseen on lisätty vettä, jonka lämpötilaa säädetään. Kemiallisen hapenkulutuksen vaatima lämpötila on 95 astetta. Korkea lämpötila edistää hapettumista.



Kuva 2 Työssä käytetty vesihaude.

Vesihautteessa on mahdollista valita lämpötilasäätö, mutta ajastinkäyttö ei ole mahdollista, koska sitä ei ole asennettu. Ajastukseen voidaan käyttää tietenkin kelloa. Laitteen lämpötila kytkin on asetettu nolasta sadan asteeseen, jolloin lämpötila asetetaan (95 ±2) asteeseen.



Kuva 3 Haihdutuskolvi.



Kuva 4 Koeputkia vesihaudetelineessä.

1.4 Titraattori

Titrette on innovatiivinen mittausjärjestelmä, joka täyttää DIN EN ISO 385 –standardin luokan A lasibyrettejä koskevat tiukat vaatimukset. Kevyt ja taipuista byretti, pienikokoinen ja erittäin tarkka, sen käyttö on vaivatonta ja suure, sekä helposti käsiteltävät säätöpyörät mahdollistavat titrauksen tipan tarkkuudella, monin

työskentelyä helpottavaa lisätoimintoa, helppo kalibrointi, kalibrointiaikataulu, johon voi tallentaa seuraavaan kalibrointipäivämäärän, virtaa säästävä automaattinen sammutus sekä desimaalitarkkuuden säätö, helppo purkaa puhdistamista, huoltoa ja osien vaihtamista varten,(VWR), /14/.



Kuva 5 Titrette-automaattibyretti.

3. TYÖN SUORITUS

Veden kemiallista hapenkulutus määrittämiseksi jokaisessa 6 näytteen sarjassa tulee olla tunnettu nolla näyte eli referenssi, noin 20ml koeputki valmistettiin jätevesi näyte sekä, lisättiin tarvittavat kemikaalit, kaliumpermanganaatti ja rikkihappo polttohauteessa laitoin erässä 20 minuuttia näytteet poistettiin polttohauteelta jäähtyä huoneen lämpötilassa ja suoritettiin titraus, muunnos aika ja kemikaalit

Veden kemiallisella hapenkulutuksella, jolla tarkoitetaan sitä hapen määrää, jonka näytteessä oleva orgaaninen aine kuluttaa menetelmän mukaisissa olosuhteissa voimakkaan hapettimen läsnä ollessa. Veden kemiallista hapenkulutusta käytetään talousvesien, luonnonvesien ja teollisuuden jätevesien analyyseissä (ISO SFS 3036,1981.2), /15/.

Mangaani esiintyy tavallisesti yhdessä raudan kanssa, satunnaisesti myös yksinään. Mangaanin haitalliset ominaisuudet ovat samat kuin raudalla, mutta jo pienemmissä pitoisuuksissa.

koeputkien pesua kaliumpermanganaatilla KMnO_4 jossa on valmistettuna 0,02mol/l 4 molarin rikkihappo 1:1 ja keitetään 20min vesihauteella 100°C

$$C_1 = (30 * C_2) / V$$

Taulukko 1 Natriumtiosulfaatin tarkistus.

kulutus (ml)	c laskettu
5,92ml	0,01013514
5,95ml	0,01008403
5,92ml	0,01013514
keskiarvo	0,010109585

Näyte sekä nolla näyte jossa lisätään 2ml 0,02mol/l kaliumpermanganaatti ja 0,5ml 4 molarin rikkihappo keitetään 20 min vesihauteella 100°C , annetaan jäähtyä huoneen lämpötilassa ja titrataan natriumtiosulfaatilla

Taulukko 2 Näytteen sekä nollanäytteen titraus reaktioajan ollessa 20min.

Nolla näyte		keskiarvo	tulokset	
1,58ml		1,58ml		
1,58ml				
näyte	Tiosulfaatinkulutus(ml)	COD _{Mn}	Permanganaattiluku	
1	1,52ml	0,48mg/l	1,90mg/l KMnO ₄	
2	1,47ml	4,4mg/l	17,38mg/l KMnO ₄	
3	1,43ml	60mg/l	237mg/l KMnO ₄	
4	1,36ml	176mg/l	695.2mg/l KMnO ₄	
5	1,28ml	2400mg/l	9480mg/l KMnO ₄	

Arvot laskettiin käyttämällä kaavaa (1):

$$\text{COD}_{\text{Mn}} = (V_2 - V_1) \cdot C_1 \cdot 800 \cdot f \quad (1)$$

jossa,

V_1 = näytteen tiosulfaatin kulutus, mL

V_2 = nolla näytteen tiosulfaatin kulutus, mL

C_1 = tiosulfaatin konsentraatio, mol/L

f = laimennuskerroin

Esimerkki COD_{Mn} laskennasta

$$\text{COD}_m = (1,58 - 1,28) \text{ml} \cdot 0,010109585 \cdot 800 \cdot 1000 = 2400 \text{mg/l} = 2,4 \text{g/l}$$

$$\text{Permanganaattiluku} = 3,95 \cdot \text{COD}_m$$

$$3,95 \cdot 2,4 \text{g/l} = 9,5 \text{g/l KMnO}_4$$

Taulukko 3 Näytteiden permanganaattiluvut, kun reaktioaika on 60 min.

Nolla näyte		keskiarvo	tulokset	
1,52ml		1,51ml		
1,50ml				
näyte	Tiosulfaatinkulutus (ml)	COD _{Mn}	Permanganaattiluku	
1	1,40ml	0,88mg/l	3,45mg/l KMnO ₄	
2	1,32ml	7,6mg/l	30,02mg/l KMnO ₄	
3	1,22ml	116mg/l	458,2mg/l KMnO ₄	
4	1,04ml	376mg/l	1,49g/l KMnO ₄	
5	0,37ml	9120mg/l	36,02g/l KMnO ₄	

Taulukko 4 Näytteiden permanganaattiluvut käytettäessä 0,01 mol/L KMnO₄-liuosta, reaktio aika on 20min.

Nolla näyte		keskiarvo	tulokset	
1,90ml		1,90ml		
1,91ml				
näyte	Tiosulfaatinkulutus(ml)	COD _m	Permanganaattiluku	
1	1,86ml	320mg/l	1,26g/l KMnO ₄	
2	1,80ml	80mg/l	316mg/l KMnO ₄	
3	1,62ml	1200mg/l	4740mg/l KMnO ₄	
4	1,57ml	26,4mg/l	104,28mg/l KMnO ₄	
5	1,60ml	12mg/l	47,4mg/l KMnO ₄	
6	0,81ml	8,8mg/l	34,76mg/l KMnO ₄	

Taulukko 5 Näytteiden permanganaattiluvut (0,01 mol/L KMnO₄, ja reaktioaika 60 min).

Nolla näyte		keskiarvo	tulokset
1,49ml		1,48ml	
1,46ml			
näyte	Tiosulfaatinkulutus(ml)	COD _{Mn}	Permanganaattiluku
1	1,34ml	1,12mg/l	1,90mg/l KMnO ₄
2	1,29ml	4,4mg/l	17,38mg/l KMnO ₄
3	1,22ml	60mg/l	237mg/l KMnO ₄
4	1,05ml	176mg/l	695,2mg/l KMnO ₄
5	0,85ml	2400mg/l	9,48g/l KMnO ₄
6	0,45ml	2400mg/l	9,48g/l KMnO ₄

Taulukko 6 Muunnos 0,02M KMnO₄ 2ml ja 4M, H₂SO₄ 10ml, reaktio 60min.

Nolla näyte		keskiarvo	tulokset
2,71ml		2,70ml	
2,70ml			
näyte	Tiosulfaatinkulutus(ml)	COD _{Mn}	Permanganaattiluku
1	2,68ml	160mg/l	632mg/l KMnO ₄
2	2,68ml	16mg/l	63,2mg/l KMnO ₄
3	2,65ml	20mg/l	79mg/l KMnO ₄
4	2,42ml	22,4mg/l	88,48mg/l KMnO ₄
5	2,37ml	13,2mg/l	52,14mg/l KMnO ₄
6	2,24ml	3,68mg/l	14,54mg/l KMnO ₄

Taulukko 7 Muunnos 0,02M KMnO₄ 2ml ja 4M, H₂SO₄ 8ml, reaktio 60min.

Nolla näyte		keskiarvo	tulokset	
3,12ml		3,12ml		
3,13ml				
näyte	Tiosulfaatinkulutus(ml)	COD _{Mn}	Permanganaattiluku	
1	3,09ml	240mg/l	948mg/l KMnO ₄	
2	3,06ml	48mg/l	189,6mg/l KMnO ₄	
3	2,86ml	104mg/l	410,8mg/l KMnO ₄	
4	2,78ml	27,2mg/l	107,44mg/l KMnO ₄	
5	2,70ml	16,8mg/l	66,36mg/l KMnO ₄	
6	2,50ml	4,96mg/l	19,60mg/l KMnO ₄	

Taulukko 8 Muunnos 0,02M KMnO₄ 2ml ja 4M, H₂SO₄ 8ml, reaktio 60min ja kaliumjodidi 2ml.

Nolla näyte		keskiarvo	tulokset	
2,90ml		2,90ml		
2,89ml				
näyte	Tiosulfaatinkulutus(ml)	COD _{Mn}	Permanganaattiluku	
1	2,83ml	560mg/l	2,2g/l KMnO ₄	
2	2,82ml	64mg/l	0,25g/l KMnO ₄	
3	2,81ml	36mg/l	142,2mg/l KMnO ₄	
4	2,72ml	14,4mg/l	56,88mg/l KMnO ₄	
5	2,62ml	11,2mg/l	44,24mg/l KMnO ₄	
6	1,82ml	8,8mg/l	34,76mg/l KMnO ₄	

Kaliumdikromaatin osalta määritysten varten 4 näytteen sarjassa tulee olla tunnettu nollanäyte, eli referenssi, jona käytettiin puhdasta ioninvaihtovettä.

Asennettiin pulloon kiehumakiviä ja näyte-erät laimennettiin 50 mL:aan. Muut kemikaalit lisättiin ohjeiden mukaan. Asetettiin refluksipullo jäähauteeseen ja lisättiin hitaasti samalla sekoittaen 25,0 ml 0,025N kaliumdikromaattiliuosta. Tämän jälkeen lisättiin 70 ml rikkihappoa-hopea sulfaatti jäähtyneeseen refluksi pulloon, käytettiin

jälleen hitaasti ravistelemalla liikkeessä. Varovasti On huolehdittava sen varmistamiseksi, että pullon sisältö ovat hyvin sekoittuneet. Jos ei ole, tulistustekniikka voi johtaa, ja seos voidaan puhaltaa ulos avoimen pään lauhduttimen.

Pulloa lämmitettiin ja refluksoititiin 2 tunnin ajan. Aika, joka vaaditaan, jotta saavutetaan maksimaalinen hapettuminen jätevesissä tulee olla riittävä.

Pullon annettiin jäähtyä ja lauhdutin pestiin noin 25 ml: lla tislattua vettä. Näyte siirrettiin pyöreäpohjaisesta pullosta 500 ml: n Erlenmeyeriin, ja huuhdeltiin palautusjäähdytyslämpötilassa pullossa, neljä kertaa tislattulla vedellä. Laimennettiin hapan liuos noin 300 ml: aan tislattua vettä ja annettiin liuoksen jäähtyä noin huoneen lämpötilaan. Lisättiin noin kuusi tippaa fenolftaleiini-indikaattoria liuokseen ja titrattiin ylimääräinen dikromaatti 0,25 N rauta-ammoniumsulfaatilla päätepiesteeseen. Väriin muutos on terävä, sinivihreästä punertavaan sävyyn.

Taulukko 9 Titraustulokset kaliumdikromaatilla ($K_2Cr_2O_7$).

Nolla näyte	keskiarvo	tulokset	
16,8ml	16,5ml		
16,2ml			
näyte	$NH_4)Fe(SO_4)_2$ kulutus (ml)	COD _{cr}	keskiarvo
1 vesinäyte	16,2ml	16,8mg/l	22,4mg/l
2 vesinäyte	16,0ml	28mg/l	
3 Glukoosinäyte	16,4ml	5,6mg/l	16,8mg/l
4 Glukoosinäyte	16,0ml	28mg/l	

Arvot laskettiin käyttämällä kaavaa (2):

$$COD_{cr} = \frac{8 \times 1000 C_{fe} (V_1 - V_2)}{V_3} \quad (2)$$

V_1 = nolla näytteen kulutus

V_2 = tutkittava näytteen kulutus

V_3 = näytteen tilavuus

C_{fe} = tiosulfaatin konsentraatio

4. TULOSTEN TARKASTELO

4.1 Kaliumpermanganaatti (KMnO₄)

Seuraavassa taulukossa on Kaliumpermanganaattiluvun KMnO₄ sekä COD_{Mn}-arvon määrittämisessä saadut titrauskulutukset niiden avulla lasketut arvoja, on esitetty taulukossa

Taulukko 10 Titraustuloksia standardin mukaan määritettynä.

Näyte	COD _{Mn}	Permanganaattiluku
1	0,48mg/l	1,90mg/l KMnO ₄
2	4,4mg/l	17,38mg/l KMnO ₄
3	60mg/l	237mg/l KMnO ₄
4	176mg/l	695.2mg/l KMnO ₄
5	2400mg/l	9480mg/l KMnO ₄

4.2 Kaliumdikromaatti

Seuraavassa taulukossa on kalium Dikromaatin arvon määrittämisessä saadut titrauskulutukset ja niiden avulla lasketut arvot

Taulukko 11 Titraustuloksia standardin mukaan määritettynä.

COD _{Cr}	keskiarvo
16,8mg/l	22,4mg/l
28mg/l	
5,6mg/l	16,8mg/l
28mg/l	

5. YHTEENVETO

Opinnäytetyön tarkoituksena oli selvittää analyysimenetelmien luotettavuutta ras-
kaasti kontaminoitujen jätevesien liuennon orgaanisen aineksen analysoinnissa. Ver-
tailtiin kaliumpermanganaattihapetusta kaliumdikromaattihapetukseen. Lisäksi käy-
tettiin konsentroidumpaa KMnO_4 -liuosta ja vielä pidennettyä reaktioaikaa. Määritys
perustui SFS 3020, SFS 3036 – standardien sekä laboratorion oman sisäiseen toimin-
taohjeeseen, ohjaajan antamiin ohjeisiin ja niiden sisältämiin titrausparametreihin.
Työssä saatujen tulosten perusteella muutetut olosuhteet, siis kemikaalipitoisuus ja
reaktioaika, muuttivat selvästi COD_{Mn} -lukuja, kuten olettaa saattoikin. Tulokset oli-
vat kuitenkin osittain ristiriitaisia ja lisätyötä vaaditaan luotettavuuden selvittämisek-
si.

LÄHTEET

1. SFS 3020 Suomen standardiliito:
2. Opetus hallitus: Oppimateriaalit/laboratorio/ymparistoanalyysit veden kemiallinen hapenkulutus.COD_{Mn},
http://www03.edu.fi/oppimateriaalit/laboratorio/ymparistoanalyysit_veden_kemiallinen_hapen_kulutus.html
3. Tiina & Seppo 2009:
4. Karttunen 2004, 545, Vesihuolto
5. NUTS
<http://nutrient.fi/fi/content/ravinteiden-saattaminen-takaisin-kiertoon-osa-2-j%C3%A4tevedenk%C3%A4sittely>
6. Fineli, Terveiden ja Hyvinvointi
<https://fineli.fi/fineli/fi/ravintotekijat/2252>
7. Ravitsemustiede
8. Eddy & Metcalf 2003, s. 60, 63 Inorganic, Nonmetallic Constituents, Wastewater Treatment plants
9. Karttunen 2004, 211, Vesihuoltotekniikan perusteet, Kaliumdikromaatin hapetus.
10. Paju, T.& Leinonen, S. 2009 Ympäristöhallinnon ohjeita2. Helsinki Edita Prima Oy.
11. BH10A0300 Ympäristötekniikan kandidaatintyö ja seminaari (pdf) luettu 26.02.2016
12. Laboratorio työohjeet
13. Säylä & Vilpas. 2012. Yhdyskuntien jätevesien puhdistus 2010. Suomen ympäristökeskuksen raportteja 21 PDF, luettu 09.03.2016
14. VRW international kemikaali. We enable sciences.
https://fi.vwr.com/store/catalog/product.jsp?catalog_number=613-0796
15. ISO SFS 3036 International Standard Organization, ISO, SFS 3036. Water Quality Determination of the Chemical Oxygen Demand.
16. Timothy G. Ellis, Chemistry of Wastewater,
<http://www.eolss.net/eolssamplechapters/c06/e6-13-04-05/e6-13-04-05-txt-04.aspx>