



# Avancerade Oxidationsprocesser för Ökad Reducering av COD i Avloppsvatten

Irma Karat, Kemiteknik för energi och miljö, KTH

Handledare: Sara Stemme, Processkonsult, ÅF Forest Industry

Examinator: Per Olof Persson, Industriell Ekologi, KTH

Tidsperiod: 2012-10-29 – 2013-04-09

1

## Upplägg



- Bakgrund
- Syfte & Mål
- Definition
- Tillämpning
- Produktion & Utrustning
- Experimentell studie & resultat
- Ekonomisk utvärdering
- Diskussion & Slutsats



(WEDECO, 2013)

2

BOD = Biochemical Oxygen Demand  
 COD = Chemical Oxygen Demand

## Bakgrund



- Massa- och pappersindustrin bidrar idag till COD & BOD utsläpp som kan orsaka syrebrist i recipienten och hota vattenlevande organismer.
- Utvecklad processteknik och extern vattenrening har minskat BOD till acceptabla nivåer, men COD kvarstår som ett problem.
- Kemisk fällning en lösning, men förbrukar enorma mängder kemikalier och genererar stora mängder slam.

Bakgrund Syfte och Mål Definition Tillämpning Produktion & Utrustning Experimentell Studie & Resultat Ekonomisk utvärdering Diskussion & Slutsatser 3

## Syfte och Mål



- Utvärdera AOP (Avancerade Oxidations-Processer) som på sikt kan användas för ökad reduktion av COD i avloppsvatten.
- Demonstrera i lab (samarbete med Wedeco i Tyskland)
- Bedöma teknisk, miljömässig och ekonomisk genomförbarhet i jämförelse mot kemisk fällning.

**WEDECO**  
 a xylem brand

Bakgrund Syfte och Mål Definition Tillämpning Produktion & Utrustning Experimentell Studie & Resultat Ekonomisk utvärdering Diskussion & Slutsatser 4

# Definition

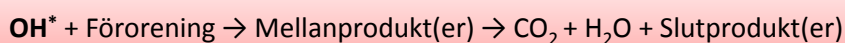


## **Advanced Oxidation Processes (AOP):**

*“Near ambient temperature and pressure water treatment processes which involve the generation of hydroxyl radicals (OH\*) in sufficient quantity to affect water purification”. Glaze et al. (1987)*

Används för att förstöra/eliminera:

Toxiska föreningar, Organiska föreningar, Oorganiska föreningar,  
Detergenter, Pesticider



Bakgrund Syfte och Mål **Definition** Tillämpning Produktion & Utrustning Experimentell Studie & Resultat Ekonomisk utvärdering Diskussion & Slutsatser 5

# Avancerade Oxidationsprocesser

- Sätt att producera OH\*



## **Kemiska processer:**

- Ozon (O<sub>3</sub>)
- Peroxon (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/O<sub>3</sub>)
- Fenton's reagens (Fe<sup>2+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)

## **Fotokemiska processer:**

- Ozon + UV ljus (O<sub>3</sub>/UV)
- Väteperoxid + UV ljus (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV)
- Foto-Fenton's process (Fe<sup>2+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV)

## **Fotokatalytiska processer:**

- Titandioxid + UV ljus (TiO<sub>2</sub>/UV)

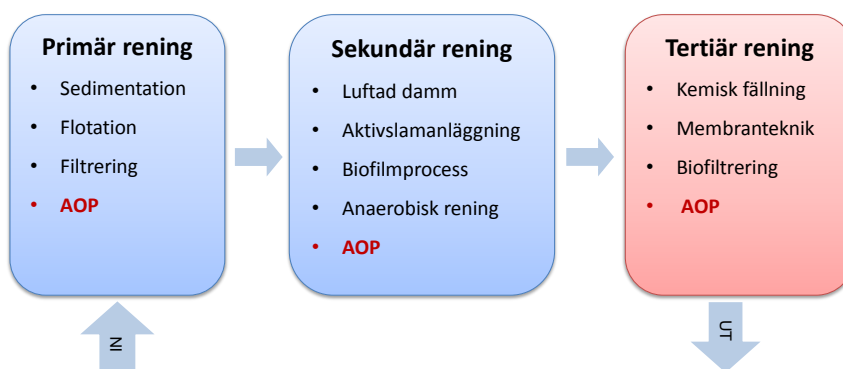
Oxidant	EOP [eV]
Fluor (F <sub>2</sub> )	3.06
Hydroxylradikal (OH*)	2.80
Ozon (O <sub>3</sub> )	2.08
Väteperoxid (H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )	1.78
Klor (Cl <sub>2</sub> )	1.36
Klordioxid (ClO <sub>2</sub> )	1.27
Syre (O <sub>2</sub> )	1.23

Bakgrund Syfte och Mål **Definition** Tillämpning Produktion & Utrustning Experimentell Studie & Resultat Ekonomisk utvärdering Diskussion & Slutsatser 5

# Tillämpning



Kan tillämpas på alla typer av vatten, på alla positioner i vattenreningsprocessen

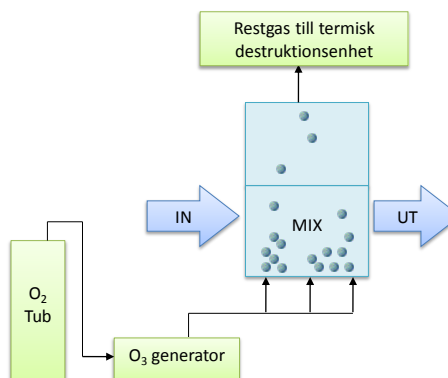


Bakgrund Syfte och Mål Definition Tillämpning Produktion & Utrustning Experimentell Studie & Resultat Ekonomisk utvärdering Diskussion & Slutsatser 7

# Produktion och Utrustning



1.  $O_3$  produceras elektriskt på plats från luft eller rent syre mha ozon generator.
2.  $O_3$  matas in från botten av reaktorn mha diffusorer eller injektorer.
3. Gasen diffunderar genom reaktorn (PFR eller CSTR).
4. Restgas samlas i toppen av reaktorn och förs till termisk destruktionsenhet ( $O_3 \rightarrow O_2$ ).



Bakgrund Syfte och Mål Definition Tillämpning Produktion & Utrustning Experimentell Studie & Resultat Ekonomisk utvärdering Diskussion & Slutsatser 8



# Experimentell Studie



Bakgrund Syfte och Mål Definition Tillämpning Produktion & Utrustning **Experimentell Studie & Resultat** Ekonomisk utvärdering Diskussion & Slutsatser 9

## Experimentell Studie - Försöksupplägg



- Ozonering av avloppsvatten från tre bruk (A, B & C) med olika vattenkvalité där stickprov är taget efter resp. biologi
- Analyser: COD, BOD<sub>5</sub>, Färg, TSS, P-tot, PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>, N-tot, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, pH & Temp

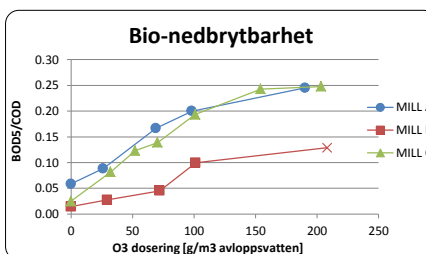
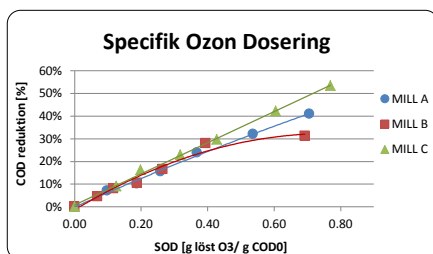


Bakgrund Syfte och Mål Definition Tillämpning Produktion & Utrustning **Experimentell Studie & Resultat** Ekonomisk utvärdering Diskussion & Slutsatser 10

# Experimentell Studie

## - Resultat ozonering

- Effektiv metod att reducera COD  
 SOD < 0.4 Samma COD reducering oberoende av avloppsvattentyp  
 SOD > 0.4 Olika COD reduceringar
- Bionedbrytbarheten ökar



Bakgrund Syfte och Mål Definition Tillämpning

Produktion & Utrustning Experimentell Studie & Resultat Ekonomisk utvärdering Diskussion & Slutsatser 1

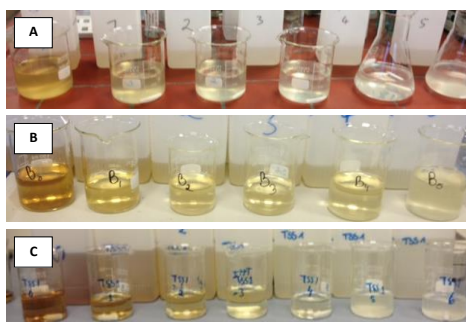
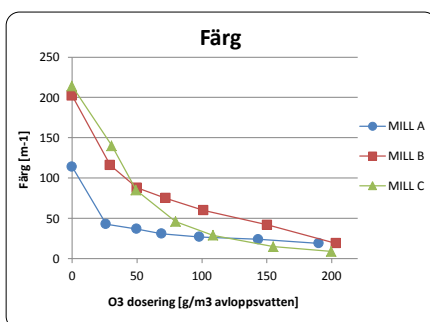
# Experimentell Studie

## - Resultat Ozonering



**Färg,  $\lambda = 436 \text{ nm}$  (gul)**

Färgreducering vid 200 g O<sub>3</sub>/m<sup>3</sup> → A: 83%, B: 91%, C: 96%



Bakgrund Syfte och Mål Definition Tillämpning

Produktion & Utrustning Experimentell Studie & Resultat Ekonomisk utvärdering Diskussion & Slutsatser 2

# Experimentell Studie

## - Resultat Ozonering



- pH håller sig inom ett neutralt intervall (pH 7-8)
- Temp konstant
- P-tot,  $\text{PO}_4^{3-}$ , N-tot,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NO}_2^-$  koncentrationer konstanta

Bakgrund Syfte och Mål Definition Tillämpning Produktion & Utrustning Experimentell Studie & Resultat Ekonomisk utvärdering Diskussion & Slutsatser 3



# Ekonomisk Utvärdering



[Online 23-04-04] <http://www.pengeskolen.dk/billeder/investering-stor.jpg>

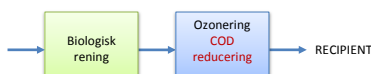
Bakgrund Syfte och Mål Definition Tillämpning Produktion & Utrustning Experimentell Studie & Resultat Ekonomisk utvärdering Diskussion & Slutsatser 4

# Ekonomisk Utvärdering

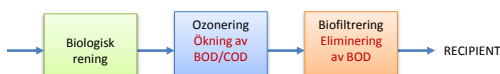
## - Case med tre fall



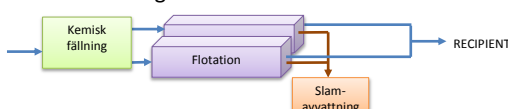
### 1. Full oxidation



### 2. Partiell oxidation med biofiltrering



### 3. Kemisk rening



Dimensionering baserad på data och resultat av bruk A!

Flöde:	2500 m <sup>3</sup> /h
COD (initialt):	260 mg/L
BOD (initialt):	20-30 mg/L
COD (mål):	150 mg/L
O <sub>3</sub> dosering:	0.2/0.07 g/L

Beräkningar för (1) och (2) baserat på data från Wedeco & (3) på data från ÅF  
**Olika antaganden och därmed bör resultat inte ses som absoluta!**

Bakgrund Syfte och Mål Definition Tillämpning Produktion & Utrustning Experimentell Studie & Resultat Ekonomisk utvärdering Diskussion & Slutsatser 5

# Ekonomisk Utvärdering

## - Totalkostnad



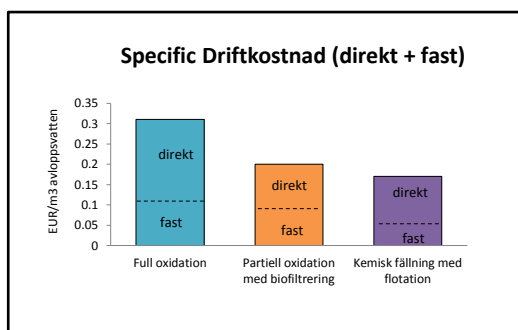
### Antaganden:

- Design flöde: 2500 m<sup>3</sup>/h
- Tillgänglighet per år: 95%
- Återbetalningstid: 10 år
- Ränta: 5.5%
- Annuitet: 10.03%
- Elpris: 0.05 EUR/kWh
- Syre köpes "over the fence" (AGA)
- Slamhanteringskostnad: 59 EUR/ton (20% torrhalt)

### Specifik energiförbrukning:

O<sub>3</sub> generatorer:

- Full oxidation: 2 kWh/m<sup>3</sup>
- Partiell oxidation: 0.71 kWh/m<sup>3</sup>
- Kemisk rening: 0.12 kWh/m<sup>3</sup>



Bakgrund Syfte och Mål Definition Tillämpning Produktion & Utrustning Experimentell Studie & Resultat Ekonomisk utvärdering Diskussion & Slutsatser 5



## Diskussion & Slutsatser



- Fördelar med ozonering:
  - Liten/ingen slamproduktion, miljövänligt alternativ
  - Flexibel process med möjlighet för online styrning, risk för överdosering minimeras
  - Litet underhåll och liten mängd personal erfordras för kontroll och styrning
  - Hög COD reducering utan större inverkan på andra parametrar
  - Hög färgreducering
  
- Nackdelar med ozonering:
  - Toxisk gas, farlig för människan vid t ex läckage
  - Kinetik relativt okänd, inget bevis på att toxiska biprodukter inte bildas
  - Dyr teknik (förbrukar mkt el och oxidationsmedel)
  - Endast fåtal fullskaliga installationer rapporterade, okänd teknik
  - BOD ökar, installation av efterföljande biologisk behandling kan vara nödvändig alternativt recirkulering till sekundär biologi (erfordrar stor areal)

[Bakgrund](#)
[Syfte och Mål](#)
[Definition](#)
[Tillämpning](#)
[Produktion & Utrustning](#)
[Experimentell Studie & Resultat](#)
[Ekonomisk utvärdering](#)
[Diskussion & Slutsatser](#) 7

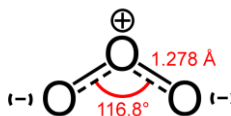
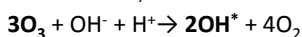


# Frågor?

## Ozon (O<sub>3</sub>) - Egenskaper



Reducerar COD, AOX och tar bort färg!



### Direkt oxidation med O<sub>3</sub>

- EOP 2.08 eV
- Sker långsamt och vid pH ≤ 4
- Selektiv mot aromater, omättade alifater och föreningar med hög elektrondensitet (N, P, O eller S)

### Indirekt oxidation med OH<sup>\*</sup>

- EOP 2.8 eV
- Sker snabbt och vid pH ≥ 10
- Oselektiv

### Optimala reaktionsbetingelser

→ Neutralt pH (selektivitet + snabb reaktion)

→ Temperaturer kring 25°C (högre Temp resulterar i snabbare reaktion men minskar lösligheten av O<sub>3</sub>)

19

## Nedbrytnings Principer och Biprodukter



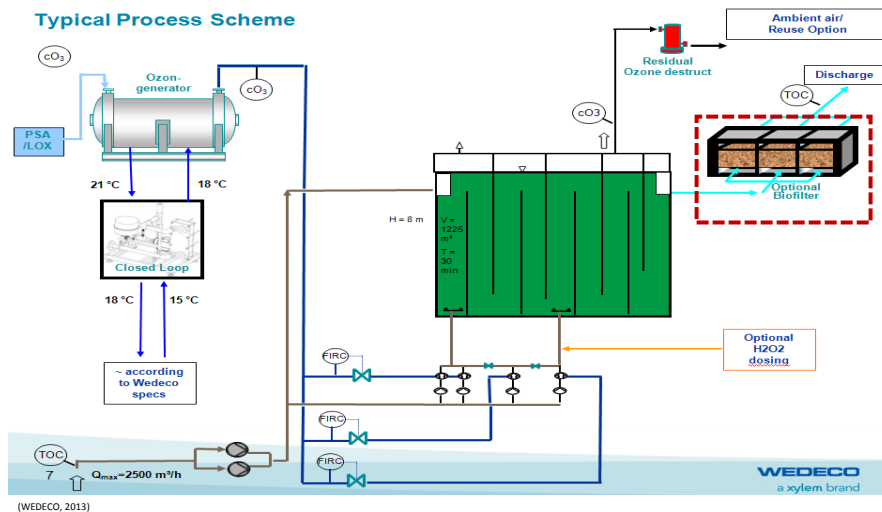
1. *Primär nedbrytning* - En strukturell förändring i modersubstansen
2. *Acceptabel nedbrytning* - Nedbrytning till mellanprodukter med låg toxicitet
3. *Fullständig nedbrytning* - Nedbrytning till CO<sub>2</sub> och H<sub>2</sub>O
4. *Oacceptabel nedbrytning* - Nedbrytning som resulterar i ökad toxicitet

De flesta studier tyder på nr (2)!

- Ökning av BOD/COD kvoten
- Högmolekylära → Lågmolekylära alifatiska föreningar
- AOX → aldehyder, karboxylsyror etc. (ökning av fria Cl<sup>-</sup> konc.)

20

## Ekonomisk Utvärdering - Processchema Ozonering



21

## Fullskaliga Installation?



Två exempel (Pappersbruk – rening av avloppsvatten):

- Gebr Lang Papier GmbH Ettringen (Tyskland)
- SCA Graphic Laakirchen AG (Österrike)

22