

SVALÖVS KOMMUN

BT KEMI – EFTERBEHANDLING
Skede: Genomförande

**Teknisk beskrivning av ozonrening för
behandling av klorerade ämnen i
dräneringsvatten från BT Kemiområdet**

Malmö 2009-04-03
Sweco Environment AB
Södra regionen



Kenneth M Persson

Granskad



Peter Englöv

Godkänd



Lars Bevmo

Uppdragsnummer 1270093

Innehåll

1	Bakgrund	1
2	Behandlingsprincip	1
3	Dimensionerande flöden och beskaffenhet	3
3.1	Flöden	3
3.2	Beskaffenhet	3
4	Tekniskt utförande	4
4.1	Systemutformning	4
4.2	Behandling	6
4.3	Provtagningspunkter och kontrollprogram	8
4.4	Övervakningsfunktioner	8
5	Reningseffekter	9
	Referenser	9

1 Bakgrund

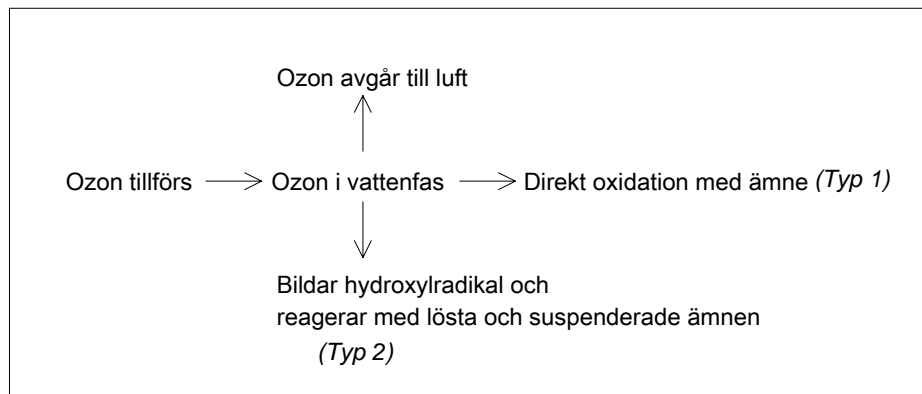
BT Kemiprojektet avser att få tillstånd av Länsstyrelsen i Skåne att överleda dräneringsvatten till Braån efter rening genom ozonering i reaktor. Nedan beskrivs den teoretiska bakgrunden, anläggningens tekniska funktion, dess reningseffekt och övervakningsfunktioner.

2 Behandlingsprincip

För fullständig oxidation av organiskt material behövs ungefär 4 g ozon per gram organiskt kol. Qu et al (2007) konstaterade att cirka 60 mg ozon kunde omsätta cirka 25 mg fenol efter 20 min oxidation vid närvaro av kolfiber. Utan kolfiber behövdes ungefär den dubbla ozon-dosen. Stökiometriskt åtgick knappt 1 mol ozon per mol kol (sex mol kol i en mol fenol). Ungefär samma förhållande påvisade Chairez et al (2006) vid pH 2 och 7. Höga pH-värden minskade ozoneringens verkningsgrad. Vid pH 12 åtgick nära den dubbla mängden ozon per mol kol.

Ozoneringens oxidationssteg kan indelas i direkt oxidation mellan ozon och reaktanten, samt indirekt oxidation via ozonsönderfall under bildande av fria radikaler (syreradikal O^{\bullet} eller hydroxylradikal HO^{\bullet}). Den direkta oxidationen med ozonmolekylen sker selektivt och ganska långsamt, medan radikaloxidationen sker snabbt och utan någon urskiljning alls. Hydroxidradikalen tillhör de mest reaktiva oxidanterna i vattenlösning som finns. Den förbrukas inom några millisekunder. Omkring hälften av ozonet sönderfaller till hydroxylradikaler. Sönderfallet är pH-beroende, med ökande hastighet vid stigande pH eftersom hydroxidjoner (OH^-) katalyserar bildningen av hydroxylradikaler. En del hydroxylradikaler reagerar vidare med andra ämnen i vattenlösning under bildande av sekundärradikaler (R^{\bullet}), medan andra förbrukas i reaktioner (terminerar) med vätekarbonatjoner (HCO_3^-). Ju högre alkalinitet ett vatten har, desto fler termineringsreaktioner. En viss mängd ozon avgår som gas till luft och deltar inte i reaktionen.

Schematiskt kan reaktionerna beskrivas enligt följande:



Typ 1-reaktionen är således direkt oxidation mellan ozon och ämne i vatten. Denna reaktion beror av halten ozon, tiden som ozoneringen pågår och den specifika hastighetskonstanten som gäller för reaktionen. Den specifika hastighetskonstanten har mätts för ett stort antal reaktioner. Somliga hastighetskonstanter är höga, som när svavelväte oxideras till sulfat ($k=10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$), medan andra är låga, som när klorid oxideras till hypoklorit ($k=1 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$). Fullständig oxidation av svavelväte i vattenlösning kan ske inom 1 sekund efter ozontillförelse, medan fullständig oxidation av klorid till hypoklorit kan ta många dygn.

Typ 2-reaktion beror på hur mycket hydroxylradikaler som bildas genom sönderfall av ozon samt hur snabbt dessa hydroxylradikaler reagerar med lösta och suspenderade ämnen relativt hur snabbt de terminerar genom reaktioner med exempelvis vätekarbonat. Om stora mängder av hydroxylradikaler terminerar måste således ännu fler nybildas om någon oxidation med löst ämne ska ske. Eftersom reaktionen beror av två oberoende steg blir kinetiken av andra ordningen och betydligt komplexare än *Typ 1*-reaktionen, men något förenklat kan konstateras att själva oxidationen av löst eller suspenderat ämne ändras exponentiellt med kvarvarande halt ämne. Mängden ozon som måste sönderfalla för att åstadkomma en given oxidation ökar linjärt med hastigheten som hydroxylradikalerna förbrukas i reaktionerna (oxidation av ämne plus terminering med exempelvis vätekarbonat). Mängden ozon som måste sönderdelas minskar slutligen linjärt med hastighetskonstanten vid vilken det oxiderande ämnet förbrukas. Aromatiska föreningar, som fenol, kreosol, toluen, reagerar snabbt i *typ 2*-reaktioner ($k=10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$), medan alifatiska föreningar reagerar något långsammare ($k=10^6 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$). Också för dessa reak-

ra02s 2008-06-03

tioner finns en mängd kända hastighetskonstanter beräknade i den vetenskapliga litteraturen.

Klorerade lösningsmedel och klorerade bekämpningsmedel i vatten har länge behandlats genom ozonoxidation (Rice, 1997). Innan klor fasades ut som blekkemikalie i massaindustrin användes ozon för att oxidera processavloppsvatten med klorerade biprodukter (Heinzle et al, 1992). Att ozon klarar av att oxidera olika klorerade organiska ämnen och därvid omsätta dem till slutprodukterna klorid och koldioxid har redovisats av många (ex. Alborzvari et al, 2000; Anotai et al, 2007; Shang et al, 2006). Shang et al, 2006 rapporterar också om betydelsen av fullständig oxidation. Vid ofullständig oxidation av vatten med höga halter klorfenoler (100-200 mg/l) kan intermediära organiska föreningar bildas som kan vara lika toxiska som klorfenolerna, något som ökar med ökande initialhalt klororganiska ämnen i vattnet och avtar med avtagande initialhalt. När ozondosen föreligger i stökiometriskt överskott är dock detta inte ett problem.

3 Dimensionerande flöden och beskaffenhet

3.1 Flöden

Den vattenmängd som ska renas dimensioneras efter grundvattenbildningen i det norra området av BT Kemi, vilken beräknats till 18 000 m³/år (ca 50 m³/dygn) (SWECO 2004). Därutöver tillförs även vatten som dräneras från det södra området. Reningsanläggningen dimensioneras för att för ett flöde om 100 l/min (ca 140 m³/dygn), vilket bedöms ge marginal för att klara årstidsvariationer.

3.2 Beskaffenhet

Dräneringsvattnet från området analyseras två gånger per år med avseende på fysikalisk-kemiska parametrar. Från provtagningarna 2007-2008 framgår att vattnet kännetecknas av hög alkalinitet (490-620 mg/l), hög hårdhet (20-28°dH), hög sulfathalt (200-440 mg/l) och medelhög kloridhalt (57-210 mg/l). På grund av hårdhet och alkalinitet är vattnet alltid svagt alkaliskt (pH 7,1 – 8,1). Vattnet är som regel reducerat med förekomst av järn (0,82-3,1 mg/l), mangan (0,76-1,0 mg/l) och ammonium (0,51-1,0 mg/l NH₄-N). Övriga närsalter förekommer knappast alls (nitratkväve <0,1 – 0,1 mg/l; nitritkväve 0,002-0,025 mg/l; fosfatfosfor 0,022-0,16 mg/l), medan halten organiskt

material är måttligt förhöjd jämfört med normala grundvatten (TOC 6,3 – 10 mg/l)

I vattnet finns klorerade organiska föreningar från BT Kemiområdet. Under 2008 har totalhalten klorerade organiska föreningar varierat, från ett maximivärde på 650 µg/l i juni 2008 ner till halter under 10 µg/l under augusti-november 2008.

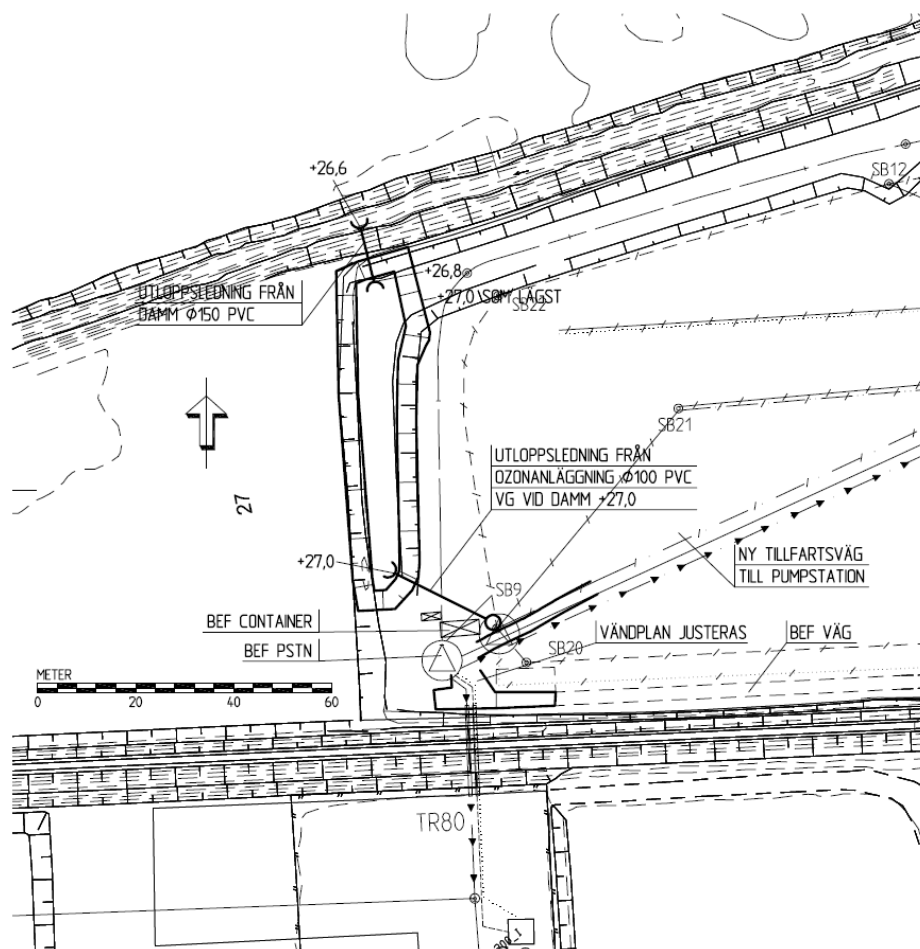
Den dominerande ämnesgruppen (i medeltal omkring 80 % av totalhalten) var fenoxisyror som i sin tur dominerades av mekoprop, åtföljt av 4-CPP [2(4-klorfenoxi)propionsyra]. Klorfenoler och klorkresoler utgjorde vid enstaka tidpunkter upptill 20-30% av totalhalten. Klorfenolerna dominerades av monoklorfenoler, åtföljda av tri- och diklorfenoler. Klorkresolerna dominerades av 4-klor-2-metylfenol (ca 80%). Dinoseb förekom i halter på högst 0,4 µg/l. (SWECO 2009a).

4 Tekniskt utförande

Den planerade behandlingen är tänkt att utföras enligt samma princip som den anläggning som användes på försök under perioden 12 maj – 5 december 2008 (SWECO Environment, 2009a). Ozon produceras genom elektrisk urladdning av syrgas och leds till fyra reaktorer där det blandas med dräneringsvattnet.

4.1 Systemutformning

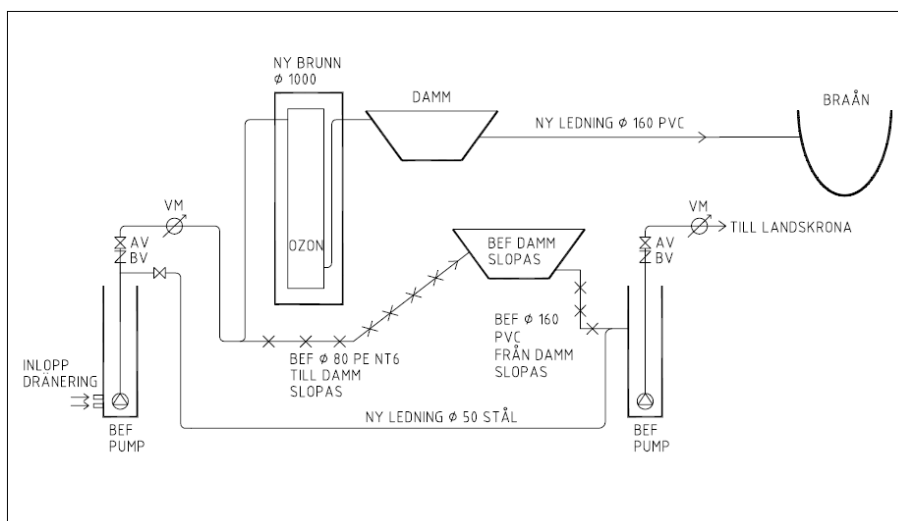
Ozoneringsanläggningen placeras vid sidan om befintlig pumpstation som används för uppsamling av dräneringsvattnet och för överledning av dräneringsvattnet till Landskrona (se figur 1).



Figur 1. Plan över behandlingsanläggningen.

Från befintlig pumpstation pumpas dräneringsvattnet genom en PEH DN80 mm markförlagd ledning över till ozoneringsanläggningen. Ledningarna till och från nuvarande mellanlagringsdamm bryts och proppas (se figur 2).

I normalfallet renas vattnet i anläggningen och leds därefter i PVC DN160 ledning till ett lågt område (damm) och vidare till Braån, (figur 1). Om larm utgår på grund av driftstörningar i ozoneringsanläggningen kan anläggningen stoppas under lång tid för att åtgärda ett fel. Dräneringsvattnet kommer då att magasineras i grunden. Det finns också en möjlighet att som idag pumpa dräneringsvattnet till Landskrona, genom befintlig PVC DN160 ledning och den kommunala överföringsledningen.



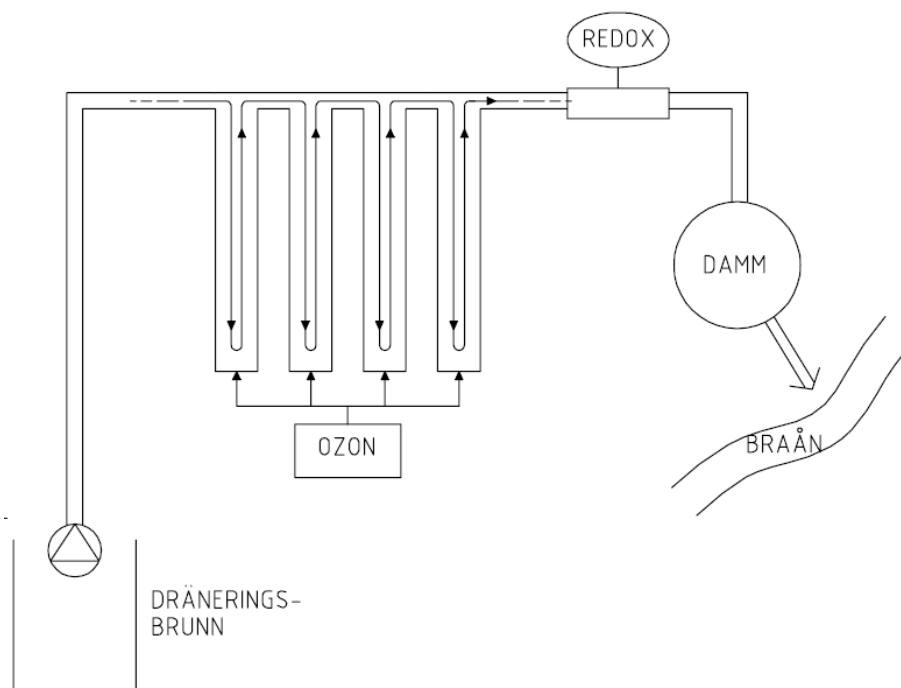
Figur 2: Systembild över ozoneringsanläggningen med överledningsmöjligheter.

Ozoneringsanläggningens utformning beskrivs i kap 4.2.

4.2 Behandling

Anläggningen består av fyra seriekopplade ozonreaktorer (reaktor-tuber) som vardera har två oberoende ozongeneratorer. Varje reaktortub fylls med processvattnet från toppen med utloppet i botten. Ett stigarrör leder vattnet till toppen på nästa reaktorrör (se figur 3). Inmatning av ozon sker genom en diffusor med porstorlek 5 µm som är nedsänkt till botten av varje reaktortub. Ozon strömmar därför upp med gasbubblorna från botten av reaktortuben i motsatt riktning som vattnet.

Restgaser leds ut från varje reaktortubs topp. Speciell avgasning sker genom en ozonfälla för att undvika att restozon avgår till omgivningen. Eftersom varje diffusor matas med två ozongeneratorer, finns fortfarande 50% kapacitet kvar om en generator skulle falla ifrån.



Figur 3. Ozoneringsanläggning – principskiss.

Ozon framställs genom elektrisk urladdning av syrgas i en elektrod. Syre hämtas från luften och uppenas i en syreadsorptionskolonn före överledning till ozongeneratorerna. Varje generator kan producera 20 g/h ozon, och varje reaktor således 40 g/h ozon. Total kapacitet uppgår till $2 \times 20 \times 4 \text{ g/h} = 160 \text{ g ozon per timme}$ (3,8 kg/d). Dimensionerande data enligt leverantören O3 Technology framgår av tabell 1.

Tabell 1: Data för ozongenerator (från O3 Technology).

O3 Technology-reaktor	Data
Ozonkapacitet, per ozongenerator	20 gram/h
Ozonkapacitet, per tub	40 gram/h
Ozonkapacitet, totalt	160 gram/h
Ozonkoncentration	10 %
Reaktortublängd, brutto	5 m
Diameter	160 mm
Reaktortublängd, netto	4 m
Reaktorvolym, per tub	68 l

ra02s 2008-06-03

O3 Technology-reaktor	Data
Dimensionerande uppehållstid / tub	41 sek
Dimensionerande flöde	100 l/min
Dimensionerande total uppehållstid	2 min 43 sek
Normal uppehållstid	>4 min
Total effekt	ca 2,5 kW

Vid dimensionerande belastning om 100 l/min (144 m³/d) uppgår uppehållstiden i reaktorerna till knappt 3 min. Ozondosen i vattnet blir då ca 27 mg/l.

Halten miljöskadliga ämnen (fenoxysyror, klorokresoler, klorfenoler m.m.) i dräneringsvatten uppgår till ca 0,5 mg/l, räknat som kol (ca 0,04 mmol/l). Nödvändig ozondos för fullständig oxidation är 1 mol ozon per mol kol, eller 2 mg/l ozon. Den teoretiskt möjliga ozondosen är ca 14 ggr högre än den teoretiskt nödvändiga. Även vid bortfall av halva ozonproduktionen är det möjliga överskottet betydande.

4.3 Provtagningspunkter och kontrollprogram

Reningsfunktionen övervakas via redoxmätning och mätning av rest-ozon i gasfas från det fjärde och sista reaktorröret. Därutöver kan vatten provtas i provtagningsventil vid inloppet och utloppet för separat analys i laboratorium.

För kontrollprogram hänvisas till separat miljökonsekvensbeskrivning (SWECO, 2009b).

4.4 Övervakningsfunktioner

Ozonlarm finns i pumpstationen och styrning görs via en mindre PLC där varje ozongenerator regleras individuellt. Felsignal sänds via mobiltelefon om fel uppstår ute i pumpstationen.

Ozonproduktionen upphör vid elavbrott. Å andra sidan sker inte heller någon pumpning av dräneringsvatten då, varför elavbrott inte kan åstadkomma negativa effekter på recipient.

Marknära ozon får inte släppas ut i luft. För att undvika kvarvarande ozon i behandlat dräneringsvatten mäts redox i utgående vatten med en automatisk redoxmätare. Om redox överstiger +300 mV i vattnet

är ozonhalten för hög, varvid generatorernas ozonproduktion stryps genom minskad elmatning. Likaså övervakas ozonhalten i utgående gas före ozonfällan. Om ozonvärdet i utgående gas överstiger 1 ppm är ozondosen för hög och sänks med hjälp av minskad elmatning till ozongeneratoren.

Mätkurvor för uppmätt redox lagras i PLC och redovisas också till styrdatorn för systemet.

Genom egenkontroll kontrolleras att reningsanläggningen uppfyller kraven. För kontrollprogram hänvisas till separat miljökonsekvensbeskrivning (SWECO, 2009b).

Inget behandlat vatten leds direkt till ån. Skulle fel uppstå utgår larm och anläggningens pump stannar och ozonproduktionen upphör. Behandlat vatten leds till en damm varifrån vattnet leds med självfall till Braån (figur 1).

5 Reningseffekter

Baserat på resultat från försöksdriften (SWECO, 2009a) förväntas totalhalten klorerade ämnen i utgående vatten från den planerade anläggningen understiga 25 µg/l (räknat som medeltal) och som högst uppgå till 50 µg/l.

Referenser

Alborzari, M.; M.K. Escande och S.J. Allen, 2000. Removal of 3,4-dichlorobut-1-ene using ozone oxidation. *Water Research* 34: 2963-2970.

Anotai, J., R. Wuttiponga och C. Visvanathanb, 2007. Oxidation and detoxification of pentachlorophenol in aqueous phase by ozonation. *Journal of Environmental Management* 85: 345-349.

Chairez, I, T. Poznyak, R. Tapia och J. Vivero, 2006. Effect of pH to the Decomposition of Aqueous Phenols Mixture by Ozone. *Revista de la Sociedad Química de México*, 50(1): 28-35.

Heinzle, E., F. Geiger, M. Fahmy och O.M. Kut, 1992. Integrated ozonation biotreatment of pulp bleaching effluents containing chlorinated phenolic-compounds. *Biotechnology Progress* 8: 67-77.

Qu, X, J. Zheng och Y. Zhang, 2007. Catalytic ozonation of phenolic wastewater with activated carbon fiber in a fluid bed reactor. *Journal of Colloid and Interface Science* 309: 429–434.

Rice, R.G., 1997. Application of ozone for industrial wastewater treatment: a review. *Ozone Science Engineering* 18: 477-515.

Shang, N.-C., Y.-H. Yu, H.-W. Ma, C.-H. Chang och M.-L. Liou, 2006. Toxicity measurements in aqueous solution during ozonation of monochlorophenols. *Journal of Environmental Management* 78: 216–222.

SWECO VIAK, 2004: Svalövs kommun. BT Kemi. Huvudstudie. Version 3. Rapport daterad 2004-07-30.

SWECO Environment, 2008. Förändringar i dräneringsvattnets och Braåns beskaffenhet under perioden 2005 – 2008. Rapport daterad 2008-10-14.

SWECO Environment, 2009a. BT Kemi Efterbehandling. Skede: *Genomförande*. Redovisning av försök med behandling av dräneringsvatten med ozon. Rapport daterad 2009-03-30.

SWECO Environment, 2009b. BT Kemi Efterbehandling. Skede: *Genomförande*. Miljökonsekvensbeskrivning av behandling av dräneringsvatten med ozon. Rapport daterad 2009-04-03.