



OULUN YLIOPISTO
UNIVERSITY of OULU

TEKNILLINEN TIEDEKUNTA

**TERÄSTEHTAAN RAKEISTETUN KUONAN
HYÖTYKÄYTTÖ**

Karoliina Emilia Markuksela

Ympäristötekniikka

Kandidaatintyö

Maaliskuu 2017



OULUN YLIOPISTO
UNIVERSITY of OULU

TEKNILLINEN TIEDEKUNTA

**TERÄSTEHTAAN RAKEISTETUN KUONAN
HYÖTYKÄYTTÖ**

Karoliina Emilia Markuksela

Ohjaaja: Tiina Leiviskä

Ympäristötekniikka

Kandidaatintyö

Maaliskuu 2017

TIIVISTELMÄ

OPINNÄYTETYÖSTÄ Oulun yliopisto Teknillinen tiedekunta

Koulutusohjelma (kandidaatintyö, diplomityö) Ympäristötekniikan koulutusohjelma		Pääaineopinnojen ala (lisensiaatintyö)	
Tekijä Markuksela, Karoliina Emilia		Työn ohjaaja yliopistolla Leiviskä T, TkT	
Työn nimi Terästehtaan rakeistetun kuonan hyötykäyttö			
Opintosuunta Ympäristötekniikka	Työn laji Kandidaatintyö	Aika Maaliskuu 2017	Sivumäärä 37
Tiivistelmä			
<p>Tämä kandidaatintyö käsittelee terästehtaan rakeistetun kuonan hyötykäyttöä erityisesti jätevesien puhdistuksessa. Terästuotanto tuottaa vuosittain hyvin suuren määrän kuonaa, joka ilman oikeanlaista jatkokäsittelyä, kuten kierrätystä tai hyötykäyttöä, on suuri yksittäinen jäte. Tämä lisäksi yksi huolestuttavimmista teollisuuden päästölähteistä on raskasmetalleja sisältävä jätevesi, joita syntyy monilla teollisuudenaloilla, kuten terästeollisuudessa. Jätevesien mukana on mahdollista kulkeutua ympäristöön muita komponentteja, jotka saattavat rehevöittää luonnon vesistöjä ja muuttaa ympäristön tilaa. Kromikuonan soveltuvuutta vedenpuhdistukseen tutkitaan jatkuvasti enenemissä määrin, koska se on helposti saatavilla olevaa halpaa materiaalia. Lisäksi kuonan soveltuvuutta hyötykäyttäväksi on tutkittu muun muassa maa- ja vesirakentamisessa, hiilidioksidin talteenotossa, rikin poistosta savukaasusta, betonin valmistuksessa sekä maatalouden käyttösovelluksissa esimerkiksi lannoitteisissa. Tavoitteena on korvata tulevaisuudessa nykyiset menetelmät tai materiaalit joko osittain tai kokonaan kromikuonalla, joka on jo ennestään hyödyntämätön sivutuote sekä materiaalina halpa ja helposti saatava. Hyötykäytön myötä kromikuona saataisiin myös kierrätettyä, mikä olisi ympäristöystävällisempi vaihtoehto kuin kuonan varastointi.</p> <p>Kromikuona koostuu pääosin alumiinioksidista, magnesiumoksidista sekä piioksidista. Lisäksi kuonassa esiintyy vaihteleva määrä muita alkuaineita ja yhdisteitä, kuten kalsiumoksidia, kromia ja rautaa. Erityisesti kuonan sisältämien kalsium- ja magnesium-ionien ansiosta sillä on emäksinen koostumus. Lisäksi kromikuona on yleensä huokoista, kevyttä materiaalia, jolla on hyvä kulutuksenkesto sekä kuumuudenkesto. Kromikuonan soveltuvuutta hyötykäyttökohteisiin on tutkittu sekä sellaisenaan että myös muokattuna esimerkiksi aktiivifilteriksi tai OKTO-tuotteiksi. OKTO-tuotteet ovat kuonasta eri tavoin valmistettuja tuotteita, joita voidaan käyttää muun muassa asfaltin valmistamiseen. Lisäksi osassa vedenpuhdistusmenetelmissä kuonan talteenottoa on pyritty parantamaan esimerkiksi hapon avulla.</p> <p>Tutkimuksissa, jotka koskivat kuonan käyttöä jätevesien puhdistuksessa, tutkittiin kromin, fosforin, ammoniakkin, mangaanin, arseenin, sinkin ja kuparin poistamista jätevesistä. Lisäksi kuonan käyttöä jätevesien neutraloimiseen oli tutkittu. Tutkimuksissa oli käytetty pääasiassa synteettisiä vesiä eli koetta varten valmistettiin metalleja sisältävä liuos laboratorio-olosuhteissa. Suurimmassa osassa tutkimuksista ei oltu tutkittu, liukeneeko kuonasta eri komponentteja kokeiden aikana, mutta niissä tutkimuksissa, missä tätä oltiin tutkittu, saatiin positiivisia tuloksia. Kromikuonan käytöstä jätevesien puhdistuksessa on saatavilla vähän käytännön kokemusta.</p> <p>Vertailtaessa kuonan hyötykäyttöä jätevesien puhdistuksessa huomattiin, että kuona soveltui hyvin kuparin, sinkin, kromin ja arseenin sitouttamiseen ja näistä erityisesti kuparin saostamiseen ja talteenottoon. Muiden tutkittujen komponenttien kohdalla saatiin myös positiivisia tuloksia, mutta tulevaisuudessa tulisi vielä tutkia, onko kuonan talteenottohokuutta mahdollista jotenkin lisätä. Lisäksi huomattiin, että kuona soveltuu hyvin happamien jätevesien neutraloimiseen sen emäksisen rakenteen ansiosta. Kuonassa olisi potentiaalia myös muuhun hyötykäyttöön, mutta nämä menetelmät vaativat kuitenkin vielä lisätutkimusta. Tutkituista kromikuonan hyötykäyttökohteista ainoastaan maa- ja vesirakentamisesta sekä kuonan käytöstä aktiivifilterinä oli saatavilla käytännön kokemusta.</p>			
Muita tietoja			
Muita tietoja:			

SISÄLLYSLUETTELO

1 Johdanto	5
2 TERÄSTUOTANNON KUONAT	6
2.1 Ferrokromin valmistus	6
2.2 Kromikuonat	7
2.2.1 Kemiallinen koostumus	7
2.2.2 Sulamispiste	8
2.2.3 Viskositeetti	8
2.3 OKTO-rakennustuotteet	8
2.3.1 OKTO-eriste	9
2.3.2 OKTO-teräskuonamurskeet	9
2.3.3 OKTO-kevytkivi	10
2.3.4 OKTO-filleri	10
2.3.5 Croval-runkoaine	10
3 HYÖTYKÄYTTÖ	11
3.1 Vedenpuhdistus	12
3.1.1 Kromi(VI):n pelkistys kuonalla	13
3.1.2 Fosforin talteenotto kuonasta valmistetun aktiivifilterillä	14
3.1.3 Ammoniakin ja fosforin talteenotto vesiliuoksesta kuonalla	14
3.1.4 Mangaanin talteenotto kuonalla	16
3.1.5 Sinkin ja kuparin talteenotto kuonalla	17
3.1.6 Kuparin saostaminen ja talteenotto kuonalla	18
3.1.7 Arseenin sitouttaminen kuonalla	20
3.1.8 Raskasmetallien poisto happamasta jätevedestä kuonalla	22
3.1.9 Happamien vesien neutralointi kuonalla pitkällä aikavälillä	22
3.2 CO ₂ :n talteenotto ja savukaasun rikinpoisto kuonalla	23
3.3 Jäteteräksen talteenotto kuonasta	24
3.4 Betonin valmistaminen kuonasta	24
3.5 Maa- ja vesirakentaminen käyttäen kuonaa	25
3.6 Kuonan käyttösovellukset maataloudessa	27
3.7 Kuonan käytön haasteita ja ongelmia	27
4 HYÖTYKÄYTTÖJEN VERTAILU	29
5 Kromikuonan ja sen käyttökohteiden ympäristövaikutukset	32
6 Yhteenveto ja johtopäätökset	33
Lähdeluettelo	34

1 JOHDANTO

Kromikuonaa syntyy ruostumattoman teräksen valmistuksen sivutuotteena ja sitä syntyy vuosittain hyvin suuri määrä, jopa noin 9,4-13,6 tonnia yhteensä maailmanlaajuisesti. Kromikuona sisältää yleensä pääosin alumiinioksidia, magnesiumoksidia ja piioksidia ja näiden lisäksi kuonassa esiintyy vaihteleva määrä muita alkuaineita ja yhdisteitä, kuten kalsiumoksidia ja rautaa. Kuonan koostumus on yleensä emäksistä erityisesti kalsium- ja magnesiumoksidien takia sekä se on yleensä huokoista, kevyttä materiaalia.

Ilman oikeanlaista jatkokäsittelyä, kuten hyötykäyttöä, kuona on yksi suurimmista terästeollisuuden yksittäisistä jätevirroista. Hyötykäytön tarkoituksena on suojella ympäristöä ja ihmisterveyttä sekä taata kestävä ja tehokas luonnonvarojen käyttö. Kuonajätteen hävittäminen on kallista, sillä maa-alueet ovat maailmanlaajuisesti vähenemässä ja kuonan varastointi ilman käsittelyä on samalla merkittävä ilman, veden ja maaperän saastumisen lähde. Viime vuosikymmenten aikana jätteen hyötykäytön merkitys on kasvanut erityisesti sellaisia jätteitä kohtaan, joita tuotetaan jatkuvasti ja/tai ovat ympäristölle ja ihmisterveydelle haitallisia. Kromikuonaa tuotetaan jatkuvasti ja se on haitallista ympäristölle että ihmisterveydelle, jonka takia kiinnostus kuonan hyödyntämiseen on jatkuvasti kasvanut.

Terästeollisuuden jätevesistä löytyy usein haitallisia raskasmetalleja, kuten kromia, kuparia, mangaania, lyijyä ja sinkkiä. Nämä raskasmetallit ovat erittäin haitallisia ympäristölle ja ihmisille, koska ne ovat hajoamattomia sekä niillä on taipumus rikastua ravintoketjussa. Raskasmetallit voivat kerääntyessään ihmiskehoon aiheuttaa monia sairauksia, kuten syöpää. Tämän takia jäteveden puhdistusmenetelmien tärkeys on viime vuosina korostunut erityisesti raskasmetallien erottamisen osalta. Kromikuonan soveltuvuutta vedenpuhdistukseen tutkitaan jatkuvasti enenemissä määrin, koska se on helposti saatavilla olevaa halpaa materiaalia.

Työn tavoitteena on koota yhteen tutkimukset kromikuonan hyötykäytöistä, erityisesti kuonan hyötykäyttö vedenpuhdistuksessa. Työssä vertaillaan eri vedenpuhdistusmenetelmiä ja yleisesti kromikuonan hyötykäyttöjä sekä niiden positiivisia ja negatiivisia puolia.

2 TERÄSTUOTANNON KUONAT

2.1 Ferrokromin valmistus

Kromilla on oleellinen merkitys ruostumattoman teräksen ominaisuuksien parantamisessa ja ruostumattoman teräksen valmistukseen käytetäänkin jopa 80% kaikesta maailmassa valmistetusta ferrokromista. Ruostumattoman teräksen valmistuksessa kromia käytetään teräksen pinnoittamisessa, jolloin hapen kanssa reagoidessaan se muodostaa passiivisen pinnan, joka suojaa terästä ja parantaa esimerkiksi korroosiokestävyyttä (Anttila 2016). Kromiitti on kromi- ja rautaoksidea sisältävä mineraali ja sitä käytetään ferrokromin tuotannon raaka-aineena (Niemelä ym. 2011). Ferrokromi on metalliseos, joka sisältää rautaa, kromia ja hiiltä ja se voidaan luokitella neljään eri ferrokromilaatuun perustuen sen sisältämiin kromi- ja hiilipitoisuuksiin taulukon 1 mukaisesti:

Taulukko 1. Ferrokromin eri laadut (Seetharam ym. 2014, s. 490)

Laatu	Kromipitoisuus (%)	Hiilipitoisuus (%)
Korkeahiilinen ferrokromi	60	6 – 9
Ferrokromi	50 – 60	6 – 9
Keskihiilinen ferrokromi	56 – 70	1 – 4
Matalahiilinen ferrokromi	56 – 70	0,015 – 1,0

Yleensä ferrokromin tuotannossa käytetään uppokaariuunia (*Submerged-Arc Furnace, SAF*). Ferrokromia valmistetaan korkeassa lämpötilassa karbotermisen pelkistysreaktion avulla, missä hiilipitoisella pelkistimellä, useimmiten koxsin, sekä elektrodin kautta syötettävällä sähköenergialla pelkistetään raudan ja kromin oksidit metalliksi (Anttila 2016). Uppokaariuunissa valmistetun ferrokromin hiilipitoisuus on korkea, jopa n. 7 %. Ferrokromia voidaan suljetun uppokaariuunin lisäksi valmistaa avoimessa uunissa, puoliavoimessa uunissa ja DC-uunissa eli tasavirtauunissa. Kuitenkin tehokkain ja toimivin ferrokromin tuotantotapa on suljettu uppokaariuuni, koska uunin sisällä vallitseva lievä ylipaine sekä pelkistävät olosuhteet parantavat sekä tuotantotehokkuutta että laatua. Samalla, kun tuotetaan ferrokromia, syntyy sivutuotteena kromipitoista kuonaa, jota kutsutaan kromikuonaksi (Niemelä ym. 2011).

2.2 Kromikuonat

Kromikuonaa tuotetaan vuosittain hyvin suuri määrä, esimerkiksi vuonna 2010 ferrokromia tuotettiin noin 8.5 miljoonaa tonnia yhteensä maailmanlaajuisesti ja yhtä ferrokromitonnia kohti tuotettiin noin 1,1-1,6 tonnia kuonaa (Niemelä ym. 2011). Yleisesti metallurgisen prosessin kuonat voidaan jakaa rautapitoisiin kuoniin, ei-rautapitoisiin kuoniin sekä poltonjälkeisiin kuoniin (Anttila 2016). Kromikuonan syntyyn vaikuttaa moni tekijä, esimerkiksi valmistuksessa käytetty uuni ja käytetyn malmin määrä. Kromin prosenttiosuus malmissa vaikuttaa pitkälti syntyvän kuonan määrään, sillä kuonaa syntyy sitä vähemmän, mitä enemmän kromia prosenttiosuudeltaan malmissa on. Kromikuonan ominaisuuksiin, kuten sulamislämpötilaan ja viskositeettiin, vaikuttavat tuotannon aikana lisätyt aineet. Yleisimpiä aineita, joita lisätään prosessiin ovat koksi ja kvartsiitti, mutta joissain tapauksissa myös alumiinioksidia tai magnesium- ja kalsiumoksideja sisältävät materiaalit (Erdem ym. 2005).

2.2.1 Kemiallinen koostumus

Ferrokromituotannossa syntyvät kuonat sisältävät yleensä pääosin alumiinioksidia, magnesiumoksidia sekä piioksia. Kolmen eri ferrokromikuonan koostumukset on esitetty taulukossa 2 kuonissa eniten esiintyvien alkuaineiden ja yhdisteiden osalta.

Taulukko 2. Ferrokromikuonien kemiallinen koostumukset (%)

Yhdiste/(%)	Kuona 1 Elazig ferrokromitehdas, Turkki (Erdem ym. 2005)	Kuona 2 Bergslagens Stålservice AB, Ruotsi (Huaiwei ym. 2011)	Kuona 3 Balasore Alloys Limited, Intia (Acharya ym. 2016)
CaO	0,50	46,9	9,04
SiO ₂	28,89	33,5	27,50
Al ₂ O ₃	29,64	2,3	24,70
MgO	31,51	6,22	22,50
MnO	—	2,6	—
Cr	5,2	3,22	0,00006
Fe	1,4	1,56	—
Na ₂ O + K ₂ O	—	0,28	0,40
Fe ₂ O ₃	—	—	3,81
Cr ₂ O ₃	—	—	9,34

2.2.2 Sulamispiste

Ferrokromikuonan sulamispisteeseen vaikuttaa kuonan kemiallinen koostumus ja alkuaineista ja yhdisteistä sulamispisteeseen vaikuttaa eniten SiO_2 :n osuus. Myös muilla yhdisteillä on vaikutusta kromikuonan sulamispisteeseen, esimerkiksi korkean MgO-pitoisuuden on huomattu nostavan sulamislämpötilaa. Haluttua kuonakoostumusta voidaan säädellä sulatuspanoksen kvartsiitin osuudella. Kromikuonan sulamispiste on korkea, yleensä n. 1700 °C, kun MgO-pitoisuus kuonassa on 23-36 % (Niemelä ym. 2011).

2.2.3 Viskositeetti

Viskositeetillä on suuri vaikutus niin reaktiokinetiikkaan uunissa, metallipisaroiden laskeutumiseen kuin sulanlaskuun. Viskositeetin tulee olla tarpeeksi korkea, jotta jää tarpeeksi aikaa kromiitin pelkistymisreaktiolle, mutta ei liian korkea, jotta kuona ei vangitse itseensä metallipisaroita ja pelkistymätöntä rikastetta (Niemelä ym. 2011). Ferrokromin tuotantoprosessin aikana lisätyt aineet vaikuttavat myös kromikuonan viskositeettiin. Useissa tapauksissa CaO- ja MgO-pitoisuuksien kasvaessa viskositeetti pienenee ja puolestaan SiO_2 - ja Al_2O_3 -pitoisuuksien kasvaessa myös viskositeetti kasvaa. Jotkin yhdisteet voivat vaikuttaa kuonan viskositeettiin monella tavalla yhtä aikaa, esimerkiksi SiO_2 -pitoisuuden kasvaessa se nostaa viskositeettiä mutta laskee sulamispistettä (Niemelä ym. 2011).

2.3 OKTO-rakennustuotteet

Tornion ferrokromitehtaan yksi sivuvirroista on kiviaines ja siitä saatavat tuotteet. Näiden tuotteiden markkinointinimi on OKTO-rakennustuotteet ja tuotenimi OKTO tulee sanoista Outokumpu Tornio. OKTO-tuotteita käytetään korvaamaan luonnonmateriaaleja tie- ja maarakentamisessa. Tuotteet ovat täysin kierrätysmateriaalia ja ovat teknillisiltä ominaisuuksiltaan kuin myös ympäristökuormitukseltaan ylivertaisia (Pirttipera 2015). OKTO-tuotteet ovat myös ansainneet CE-merkinnät, jotka perustuvat SFS-EN 13242 ja SFS-EN 13043 standardeihin (Nironen ym. 2007). OKTO-tuotteiden uudelleen käytettävyys on todella hyvä, koska niistä valmistetut rakennustuotteet ja rakenteet ovat periaatteessa ikuisia. Kuitenkin OKTO-tuotteiden huonon vedenpidätysominaisuuden

takia ne eivät sovellu kasvualustoiksi, jolloin ne tulisi peittää kivennäismaalla (Morenia 2016a).

2.3.1 OKTO-eriste

OKTO-eriste valmistetaan granuloinnin eli vesijähdytyksen avulla sulasta kromikuonasta. Saatua tuotetta on luonnonkiviaineksia kevyempää ja se on fyysisiltä ominaisuuksiltaan särmikäs, lasimainen ja huokoinen. Rakeisella tuotteella on hyvä lämpöä eristävä ominaisuus, mistä tuote on saanut nimensä ja senpä takia sitä käytetäänkin erityisesti lämmöneristeinä (Nironen ym. 2007). Eriste sisältää vähän hienoaainesta, se on hyvin homogeeninen ja stabiili sekä sillä on hyvä raejakauma. Taulukossa 3 on esitetty OKTO-eristeen tyypillinen koostumus ja sulamispiste (Morenia 2016b).

Taulukko 3. OKTO-eristeen tyypillinen kemiallinen koostumus ja sulamispiste (Morenia 2016b)

Kemiallinen koostumus (%)	Eriste
SiO ₂	30
Al ₂ O ₃	26
MgO	23
Cr	8
Fe	4
CaO	2
Sulamispiste	~1 700 °C

2.3.2 OKTO-teräskuonamurskeet

OKTO-teräskuonamurskeet valmistetaan murskaamalla ilmajähdytettyä ferrokromikuonaa ja tuote on saanutkin tästä menetelmästä nimensä (Nironen ym. 2007). Koska murske on kovaa, kevyttä ja kantavaa, soveltuu se erityisen hyvin päällysteiden runkoaineksiksi ja murskeen kovuuden takia ne soveltuvat myös vaativampiinkin kohteisiin. OKTO-murskeet sopivat hyvin myös suodatinkerrosrakenteisiin niiden hyvän vedenläpäisevyytensä ansiosta. Taulukossa 4 on esitetty OKTO-murskeen tyypillinen koostumus ja sulamispiste (Morenia 2016c).

Taulukko 4. OKTO-murskeen tyypillinen koostumus ja sulamispiste (Morenia 2016c).

Kemiallinen koostumus (%)	Murske
SiO ₂	30
Al ₂ O ₃	26
MgO	23
Cr	9
Fe	8
CaO	4
Sulamispiste	~ 1 700 °C

2.3.3 OKTO-kevytkivi

Kevytkivi valmistetaan kuonasta vesijähdytyksellä, joten sen koostumus on samanlainen kuin tuotetun kuonan. Kevytkivi sopii käytettäväksi lämmöneristeenä etenkin tierakenteiden suodatinkerrokseen. Kevytkiven ominaisuuksia ovat sen keveys, kantavuus ja routimattomuus. Lisäksi sillä on pieni kapillaarisuus ja hyvä vedenläpäisevyys. OKTO-kevytkiven käytössä tulee kuitenkin ottaa huomioon materiaalin korkea pH, mikä saattaa lisätä valmistetussa tuotteessa korroosioriskiä (Nironen ym. 2007).

2.3.4 OKTO-filleri

OKTO-filleri valmistetaan hienoimmasta jakeesta mitä kuonien tuotteistuksesta saadaan. Kuten luonnonfillerikin, myös OKTO-filleri on emäksistä. Tuote on vielä suhteellisen uusi ja sen takia materiaalin käyttö vaatii lisäkokemusta esimerkiksi erilaisten tutkimusten ja kokeilujen pohjalta (Nironen ym. 2007).

2.3.5 Croval-runkoaine

Croval-runkoaine on valmistettu takkateollisuutta varten tuotteeksi, joka soveltuu lämmönkestäviin rakenteisiin. Sen sulamispiste on 1300-1400 °C ja sen koostumuksen pääkomponentit ovat SiO₂, MgO ja Al₂O₃. Runkoaine soveltuu mm. takkojen ja tulisijojen rakentamiseen sekä kuumuutta kestäviin betonituotteiden rakentamiseen, koska se on täysin elämätön ja rapautumaton. Tuote on kuitenkin vielä uusi ja sen käyttö vaatii vielä lisäkokemusta (Morenia 2016d).

3 HYÖTYKÄYTTÖ

Terästuotanto tuottaa vuosittain hyvin suuren määrän kuonaa ja ilman kunnollista ja oikeanlaista jatkokäsittelyä, kuten kierrätystä, varastointia tai höytykäyttöä, kuona on terästeollisuuden yksi suurimmista yksittäisistä jätevirroista. Jha ym. (2008) ja Reuter ym. (2004) mukaan nykytutkimuksen yhtenä tavoitteena on suojella luonnonvaroja kehittämällä uusia tapoja teollisuuden sivuvirtojen höytykäyttöön. Näin pystytään suojelemaan ympäristöä, parantamaan laatua, suojelemaan ihmisterveyttä ja takaamaan kestävä ja tehokas luonnonvarojen käyttö. Nopean teollisen kasvun myötä mahdolliset maa-alueet jätteen varastoimiseksi ovat maailmanlaajuisesti vähenemässä, jonka seurauksena jätteen hävittäminen kallistuu. Lisäksi maa-alueet, joita käytetään jätteen varastointiin, ovat merkittävä ilman, veden ja maaperän saastumisen lähde ja saastumisen myöhemmät vaikutukset ulottuvat ihmisten terveyteen sekä kasvien kasvuun ja kasvillisuuteen.

Saastumisen estäminen ja maailmanlaajuinen ympäristön suojeleminen ovat herättäneet mielenkiinnon kromikuonan höytykäyttöön viime vuosien aikana. Sen seurauksena Jha ym. (2008) ja Reuter ym. (2004) mukaan kuonan kierrättämisestä ja vaikutuksista ympäristöön tehtyjen tutkimusten määrä on merkittävästi kasvanut. Muutaman viime vuosikymmenen aikana yleisesti jätteen höytykäytön merkitys on kasvanut koskien erityisesti sellaista jätettä, jota tuotetaan vuosittain jatkuvasti ja/tai on ympäristöön päästessään riski ympäristölle tai ihmisterveydelle. Kuonan hyödyntämistä tutkitaan ja uusia menetelmiä kehitetään jatkuvasti. Yksi merkittävä tutkimuksen kohde tulevaisuudessa kuonan höytykäytössä on kuonasta liukenevien aineiden tutkiminen, liukenevien aineiden ominaisuudet sekä onko liukenemista mahdollista estää.

Kuonaa voidaan höytykäyttää niin jätevesien puhdistuksessa, maa- ja tierakentamisessa, betonin valmistuksessa kuin myös hiilidioksidin talteenotossa. Kuonasta pystytään jonkun verran keräämään siihen sitoutunutta terästä ja yhä enemmän tutkitaan eri menetelmiä eri komponenttien erottamiseksi kuonasta esimerkiksi lannoitteita varten. Taulukossa 5 on esitetty kuonan mahdollisia käyttökohteita kuonan ominaisuuksien perusteella. Taulukossa 6 on puolestaan esitelty OKTO-rakennustuotteiden mukaan niiden yleisimpien käyttökohteita.

Taulukko 5. Kuonan yleisimmät hyötykäyttökohteet ominaisuuksien mukaan (Yi ym. 2016)

Ominaisuudet	Käyttökohteet
Kova, kulutuksen kestävä, kiinnittyvä, epätasainen	Kerätään yhteen tie- ja vesirakentamista varten
Huokoinen, emäksinen	Jätevesien puhdistus
Rautaoksidit, Fe komponentit	Jäteteräksen talteenotto
Sementin ainesosat kuten C_3S_2 , C_2S	Sementin ja betonin valmistus
CaO ja MgO komponentit	CO ₂ talteenotto ja savukaasun rikin poisto, happamien vesien neutraloiminen
Lannoitteen ainesosat, kuten CaO, SiO ₂ , MgO ja FeO	Lannoitus ja maaperän parantaminen

Taulukko 6. OKTO-rakennustuotteiden yleisimmät käyttökohteet (Morenia 2016a)(Morenia 2016b)(Morenia 2016c).

Tuote	Käyttökohteet
OKTO-eriste	Eristyskerros, kapillaarikatko, salaojasora, alus-, vierus- ja sisätäytöt
OKTO-teräskuonamurskeet	Kapillaarikatko, salaojasora, I-luokan asfaltin runkoaines, kuumuutta kestävien betonirakenteiden ja betonituotteiden runkoaines
OKTO-kevytkivi	Uusi tuote, jolle valmistellaan suunnittelu-, mitoitus- ja työohjeita (Nironen 2007, s. 43).
OKTO-filleri	Uusi tuote, materiaalin käyttö vaatii vielä selvitystä ja lisäkokemusta (Nironen 2007, s. 43).
Croval-runkoaine	Kuumuutta kestävien betonirakenteiden ja betonituotteiden runkoaines, takkojen ja tulisijojen runkomateriaali

3.1 Vedenpuhdistus

Kiinnostus jätevesien puhdistukseen on kasvanut viimeisten vuosien aikana kuonan ominaisuuksien paremman tietämyksen takia. Yi ym. (2012) huomasivat, että kuona pystyy myös sitouttamaan itseensä esimerkiksi raskasmetalleja sen sisältämien erilaisten oksidien avulla sekä varastoimaan pienhiukkasia kuonan pinnan huokosiin. Tällöin kuonan käyttö jäteveden puhdistuksessa on suhteellisen helppoa, koska kuona on halpaa ja helposti saatavilla oleva sivutuote. Jha ym. (2008) mukaan jäteveden puhdistukseen käytetään useita erilaisia menetelmiä perustuen joko fysikaaliseen, kemikaaliseen tai biologiseen puhdistukseen. Tulevaisuuden tavoitteena on korvata tai muokata jo olemassa

olevia menetelmiä esimerkiksi jätevesien puhdistukseen tai kemikaalien erottamiseen liuoksesta niin, että käytetään prosessien sivutuotteita hyödyksi. Kuonan kykyä saostaa, pelkistää ja sitouttaa eri komponentteja voidaan hyötykäyttää esimerkiksi raskasmetallien talteenotossa. Kuonalla pystytään myös erottamaan liuoksesta raskasmetallien lisäksi muun muassa ammoniakkia, fosforia, mangaania ja sinkkiä. Kuonalla pystytään myös neutralisoimaan happamia liuoksia, kuten happamia jätevesiä ja tätä ominaisuutta voidaan hyötykäyttää esimerkiksi happamien luonnonvesien neutraloimisessa.

3.1.1 Kromi(VI):n pelkistys kuonalla

Erdem ym. (2005) löysivät, että jäteteräksen erotusprosessissa käytettävä prosessivesi sisältää merkittävän määrän myrkyllistä Cr(VI):a. Ferrokromikuonan jauhatuksen aikana on mahdollista, että kuonan sisältämä kromi hapettuu, jolloin riski Cr(VI):a vapautumisesta ympäristöön kasvaa merkittävästi. Erdem ym. löysivät tutkimuksessaan (2005), että ferrokromikuonalla on kyky pelkistää kromia vesiliuoksesta, sillä kromikuonan sisältämä metallinen rauta ja kromi toimivat kromin pelkistiminä. Kromin pelkistämisen jälkeen on mahdollista käyttää uutta kuonaerää liuoksen neutraloimiseen ja täten nopeuttaa kromin pelkistymisen sen kolmenarvoiseen muotoon.

Erdem ym. (2005) demonstroivat, että Cr(VI):n pelkistäminen sekä Cr(III):n ja raudan saostaminen voidaan onnistuneesti saavuttaa käyttämällä hienojakoista kuonaa. Materiaalina tutkimuksessa käytettiin ferrokromikuonaa ja käytetyn kuonan tarkka mineraalikoostumus löytyy taulukosta 1 kuona 1:n kohdalta. Tutkimusta varten kuona murskattiin ja jauhettiin haluttuun partikkelikokoon ja kromia sisältävät liuokset valmistettiin liuottamalla kaliumdikromaattia ($K_2Cr_2O_7$) tislattuun veteen. *Toxicity characteristic leach procedure* eli TCLP:n avulla tutkittiin kuonasta liukenevan kromin määrää. Saatu tulos pysyi US EPA:n asettamissa kromille asetetuissa rajoissa, joka oli 5 mg/l. TCLP:n tuloksen pohjalta pystyttiin toteamaan, että ferrokromikuonapitoisuus ei ollut tässä tapauksessa merkittävä riski esimerkiksi ympäristön saastumisen kannalta.

Erdem ym. (2005) huomasivat tutkimuksensa aikana, että ferrokromikuonan käyttö Cr(VI):n pelkistäjänä oli hyvin riippuvainen käytetyn rikkihapon (H_2SO_4) määrästä. Toisaalta ferrokromikuonan sisältämät yhdisteet kuten kalsium-, magnesium- ja alumiinioksidit kuluttivat myös happoa. Tästä syystä pelkistysprosessi voi tarvita enemmän happoa, kuin mitä minimikulutukseksi tutkimuksessa saatiin. Lisäksi

tutkimuksessa huomattiin, että lämpötilalla oli positiivisia vaikutuksia pelkistymiseen. Pieni lämpötilan nosto, esimerkiksi 25 asteesta 40 asteeseen, vähensi huomattavasti pelkistymiseen vaadittavaa aikaa. Raudan konsentraatio puolestaan laski, kun lämpötila ja kontaktiaika kasvoivat. Ferrokromikuona-annoksen kasvaessa lopullinen pH kasvoi ja samalla Cr(III):n ja raudan konsentraatiot laskivat. pH:lla ei näyttänyt olevan muuten erityistä vaikutusta kromin pelkistymiseen. Erdem ym. (2005) saivat lopputulokseksi, että kromikuonalla pystyttiin pelkistämään Cr- ja Fe-ionit melkein kokonaan pois liuoksesta, kun Cr(VI):a 10 mg/l sisältävään liuokseen lisättiin 10 g/l kromikuonaa ja 3,5 ml/l rikkihappoa. Liuos sisälsi kokeen alkaessa kromia noin 20,4 mg/l ja rautaa noin 6 mg/l. Lopputulosten perusteella voidaan sanoa, että kromikuona soveltuu hyvin kromin pelkistäjäksi.

3.1.2 Fosforin talteenotto kuonasta valmistetun aktiivifiltterillä

Shilton ym. (2005) tutkimuksessa esitetään pitkän aikavälin tietoa kuonasta tehdyn filtterin käytöstä fosforin poistamisessa jätevedestä. Aktiivifiltterin toimintaa testattiin Waiukun jäteveden puhdistuslaitoksessa, Uudessa Seelannissa. Kuonan sisälsi pääasiassa TiO₂ (35,5 %), Al₂O₃ (18,3 %), CaO (15,9 %), MgO (13,4 %), SiO₂ (12,4 %), Fe₂O₃ (2,61 %) ja MnO (1,15 %). Kuonasta tehtyä aktiivifiltteriä oli käytetty yli 11 vuotta fosforin poistoon jätevedestä, jonka aikana filtteri oli poistanut 22,4 tonnia kaikesta fosforista. Suurin osa (noin 19,7 tonnia) poistettiin ensimmäisen 5 vuoden aikana, jonka takia todettiin, että kuonasta tehty aktiivifiltteri toimii hyvin ensimmäiset 5 vuotta, jonka jälkeen sen teho laskee huomattavasti. Shilton ym (2005) määrittivät, että kuonan maksimaalinen potentiaali fosforin sitouttamiseen säilyy, kunnes tonni kuonaa on sitouttanut itseensä 1,23 kg fosforia. Tulevaisuudessa kannattaa panostaa tutkimuksiin, joiden tarkoitus on syventää ymmärrystä kuonasta valmistetun filtterin käyttömekanismeista sekä selvittää, miten voidaan lisätä aktiivifiltterin käyttöaikaa. Shilton ym. (2005) tutkimuksessa ei tutkittu, liukeneeko kuonasta tehdystä aktiivifiltteristä mahdollisesti jotain puhdistettuun veteen ja myös tätä tulisi tutkia tulevaisuudessa.

3.1.3 Ammoniakin ja fosforin talteenotto vesiliuoksesta kuonalla

Jha ym. tutkimuksen (2008) tavoitteena oli tutkia kuonan kykyä sitouttaa ammoniakki-ioneja ja fosfaatteja lämpötilan, konsentraation ja reaktioajan vaihdellessa. Tutkimusta

varten valmistettiin 4 näytettä. Kahta näytettä varten kuonaa käsiteltiin HCl - liuoksella kahdella eri tavalla: kuonaa käsiteltiin 100ml 0,1 M HCl - liuoksella tai 1 M HCl - liuoksella, jota titrattiin NaOH - liuoksella, kunnes lopullinen liuoksen pH oli 7. Lisäksi kuonasta valmistettiin kaksi muuta näytettä sekoittamalla kuonaa joko kaoliniittiin suhteessa 1:1 tai Al(OH)₃:n kanssa suhteessa 4:3. Näytteiden valmistamisen jälkeen tutkittiin niiden sisältämän kuonan kykyä varastoida ammoniakki-ioneja (NH₄⁺) ja fosfaatteja (PO₄³⁻) lämpötilan, näytteen konsentraation ja reaktioajan suhteen. Taulukossa 7 on esitetty lyhyesti tutkimuksessa käytettyjen materiaalien valmistustapa sekä näytteiden keskimääräinen kemiallinen koostumus. Kaikki näytteet valmistettiin niin, että ne pestiin erikseen, uunikuivattiin ja lämmitettiin 800 °C:een ja pidettiin tässä lämpötilassa 24 tunnin ajan. Taulukossa 8 on esitetty kaikkien tutkittujen näytteiden ammoniakki- ja fosfaatti-ioneita talteenottotehokkuudet eri lämpötiloissa. Näytteiden talteenottotehokkuutta tutkittiin liuoksissa, joiden alkuperäinen NH₄H₂PO₄-konsentraatio oli 10 mmol/l.

Taulukko 7. Jha ym. (2008) tutkimuksessa käytettyjen näytteiden keskimääräiset kemialliset koostumukset (%).

Näyte	Kuona-Al(OH) ₃	Kuona-0,1 HCl	Kuona-HCl pH 7	Kuona-kaoliniitti
CaO	22,4	38,5	29,5	14,1
Al ₂ O ₃	53,5	5,4	5,7	36,0
SiO ₂	9,4	23,9	26,0	39,1
Fe ₂ O ₃	8,7	17,8	22,5	6,2
MnO	2,7	5,9	6,8	1,9
MgO	1,3	5,0	4,9	0,6
P ₂ O ₅	0,8	2,1	2,8	0,4
Na ₂ O	0,8	—	—	0,3
K ₂ O	0,2	—	0,1	0,1
SO ₃	0,2	0,3	0,2	0,2
TiO ₂	—	1,1	1,5	1,1

Taulukko 8. Kuonanäytteiden NH_4^+ - ja PO_4^{3-} - ionien talteenottokyky (%) kun näytteet on lämmitetty 800 °C:seen (Jha ym. 2008).

Näyte	NH_4^+ (%)	PO_4^{3-} (%)
Kuona- $\text{Al}(\text{OH})_3$	7,20	38,40
Kuona-0,1 HCl	1,44	49,20
Kuona-HCl pH 7	0,72	27,21
Kuona-kaoliniitti	3,36	15,44

Jha ym. (2008) saivat lopputulokseksi, että 700-900 °C:seen lämmitetty kuona- $\text{Al}(\text{OH})_3$:lla oli tutkimuksessa käytetyistä näytteistä parhain ammoniakki-ionien (NH_4^+) ja fosfaattien (PO_4^{3-}) varastointikyky vesiliuoksesta. Tutkimuksessa huomattiin, että reaktioaika sekä lämpötila vaikuttivat kuonanäytteen kykyyn sitouttaa ammoniakki-ioneita ja fosfaatteja. Reaktioajan kasvaessa myös ionien talteenottoprosentti kasvoi, kun taas paras talteenottotehokuus saatiin, kun kuonanäytettä lämmitettiin 800-900 °C:seen. Kuona on myös halpa raaka-aine ja sen avulla pystyttiin laboratorio-olosuhteissa talteenottamaan suuri määrä tutkittuja ioneja vesiliuoksista. Ammoniakki ja fosfori ovat molemmat yleisiä vesien saastuttajia ja kuona olisi erittäin sopiva jätevesien puhdistukseen. Jha ym. (2008) tutkimuksessa ei kuitenkaan tutkittu, voiko kuonasta liueta kokeen aikana kemikaaleja vesiliuokseen ja tätä olisi syytä tutkia tulevaisuudessa.

3.1.4 Mangaanin talteenotto kuonalla

Beh ym. (2010) tavoitteena oli tutkia mangaanin poistoa kuonan avulla ja tutkimuksessa käytetyn kuonan koostumus oli seuraava: CaO (45,12 %), SiO_2 (18,06 %), FeO (17,73 %), Mn (15,13 %), Al_2O_3 (4,83 %) ja MgO (4,40 %). Tutkimusta varten kuona pestiin tislattulla vedellä ja kuivattiin 100 °C:ssa 4 tunnin ajan, kun taas mangaania sisältävä vesiliuos valmistettiin mangaanisulfaattista. Kuonaa testattiin erilaisissa koeolosuhteissa, joissa muunneltiin lämpötilaa, liuoksen konsentraatiota ja reaktioaikaa. Tulosten mukaan kuona talteenottaa tehokkaasti mangaania vesiliuoksesta. Adsorptioaika vaihteli 3-4 tunnin välillä konsentraation ollessa 10-120 mg/l. Kuona pystyy maksimissaan varastoimaan 2,31 mg mangaania per 1 g kuonaa. Kuonan halvan hinnan ja helpon saatavuuden takia kuonaa voitaisiin käyttää mangaanin poistoon jätevesistä ja muissa

teollisissa sovelluksissa. Beh ym. (2010) eivät tutkineet, mitä kuonasta mahdollisesti liukenee tehtyjen kokeiden aikana ja sitä olisi syytä tutkia tulevaisuudessa.

3.1.5 Sinkin ja kuparin talteenotto kuonalla

Agarwal ym. (2012) tavoitteena oli tutkia ja analysoida kuonan kykyä sitouttaa itseensä sinkkiä tai kuparia sekä molempia vesiliuoksesta. Tutkimuksessa käytetty kuona sisälsi pääasiassa CaO (60,5 %), SiO₂ (20,3 %), Al₂O₃ (8,0 %) ja MgO (6,0 %). Tutkimusta varten valmistettiin synteettisiä sinkki- ja kupariliuoksia. Kokeissa kuonan määrää vaihdeltiin niin, että koe sisälsi kuonaa joko 1 g, 2 g tai 3 g per litra. Näytteitä sekoitettiin ja niiden annettiin reagoida 3 tuntia ennen suodatusta. Tutkimuksessa testattiin kuonan kykyä sitouttaa joko kuparia tai sinkkiä liuoksesta, joka sisältää molempia metalleja. Taulukossa 9 esitetään kuonan tehokkuus sinkin sitouttamisessa eri sinkkikonsentraatioissa sekä tilanteessa, jossa liuoksessa on sekä sinkkiä ja kuparia. Taulukossa 10 esitetään kuonan tehokkuus kuparin sitouttamisessa eri kuparikonsentraatioissa sekä tilanteessa, jossa liuoksessa on sekä sinkkiä ja kuparia. Taulukoissa 9 ja 10 on esitetty jokaisen kokeen tulos kaikissa konsentraatioissa, kun reaktioaika oli 3 tuntia.

Taulukko 9. Kuonan sinkin adsorptiotehokkuus (Agarwal ym. 2012)

Reaktioaika	Alkuperäinen sinkkiliuoksen konsentraatio (mg/l)				
	5	10	20	40	100
3 tuntia.					
Kuona-annos	Adsorption tehokkuus (%)				
1 g/l	82	81	79	78,5	63,6
2 g/l	98	93	90,5	90,5	80,8
3 g/l	100	100	95	95	89,2
Kuonan adsorption tehokkuus sinkkiä ja kuparia sisältävässä liuoksessa (%), kun kuona-annos oli 1 g/l.					
Zn	78	78	74,5	74,5	60,8

Taulukko 10. Kuonan kuparin adsorptiotehokkuus (Agarwal ym. 2012)

Reaktioaika	Alkuperäinen kupariliuoksen konsentraatio (mg/l)				
	5	10	20	40	100
3 tuntia.					
Kuona-annos	Adsorption tehokkuus (%)				
1 g/l	93,6	91	89	83,5	78
2 g/l	99	99	95,5	96,25	96,7
3 g/l	100	100	98	97,5	97,5
Kuonan adsorption tehokkuus sinkkiä ja kuparia sisältävässä liuoksessa (%), kun kuona-annos oli 1 g/l.					
Cu	91,6	83	83	82,75	76

Agarwal ym. (2012) saivat lopputulokseksi, että kuonaa voidaan käyttää raskasmetallien poistoprosessissa ja kuonan adsorptiotehokkuudeksi voidaan saada jopa 100%, kun valitaan sopiva kuona-annos. Talteenottotehokkuuteen vaikuttivat muun muassa kuonan määrä liuoksessa ja liuoksen sisältämä kupari- ja/tai sinkkikonsentraatio. Kuonaa voidaan kätevästi käyttää teollisuuden jätevesien puhdistukseen, koska kuonan höyrykäyttö on kustannustehokas. Agarwal ym. (2012) tutkimuksen pohjalta voidaan suositella, että tulevaisuudessa voitaisiin kehittää esikäsitteilyprosessi sinkin poistamiseen käyttämällä kuonaa, ennen kuin teollisuudessa käytetty vesi vapautetaan luontoon. Tutkimuksessa ei tutkittu, liukeneeko kuonasta mahdollisesti kemikaaleja kokeen aikana vesiliuokseen ja tätä olisi suotavaa tutkia tulevaisuudessa.

3.1.6 Kuparin saostaminen ja talteenotto kuonalla

Kim ym. (2007) tavoitteena oli tutkia kuparin poistoa liuoksesta adsorption avulla. Kuonan talteenottokapasiteetti ja reaktiivisuus riippuvat liuoksen pH:sta. Tutkimusta varten valmistettiin kuparia sisältävä liuos kuparisulfaatista sekä kerättiin kolme eri kuonaa, joiden kemialliset koostumukset on esitetty taulukossa 11. Kaikki kuonat ovat peräisin POSCO-tehtaasta, Koreasta. Taulukossa 12 on puolestaan esitetty kuonan suhteellinen kyky talteenottaa ja saostaa kuparia eri pH:n arvoilla.

Taulukko 11. Kuonien Y, J ja K kemialliset koostumukset (%) (Kim ym. 2007)

Oksidi	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	MnO	Kok. Fe
Kuona Y	65,8	10,8	1,6	3,5	—	13,4
Kuona J	44,6	6,1	3,9	2,7	1,0	28,3
Kuona K	54,2	23,3	7,3	5,1	—	2,0

Taulukko 12. Kuonan suhteellinen kyky saostaa ja talteenottaa kuparia pH:n suhteen (Kim ym. 2007)

		pH 1,0	pH 3,0	pH 4,0	pH 5,0
Kuona Y	Talteenotto (%)	100	11,7	9,1	5,8
	Saostaminen (%)	—	89,3	90,9	94,2
Kuona J	Talteenotto (%)	100	7,2	4,6	2,4
	Saostaminen (%)	—	92,8	95,4	97,6
Kuona K	Talteenotto (%)	100	11,4	8,9	6,3
	Saostaminen (%)	—	88,6	91,1	93,7

Kuten taulukkoon 12 kootuista tuloksista näkyy, että pH:n ollessa 1 saostumista ei tapahdu ollenkaan. Samaisessa pH:ssa adsorptioon perustuvan talteenoton määrä oli puolestaan maksimissaan. Kun pH oli 3 tai korkeampi, kupari-ioneja poistui liuoksesta samanaikaisesti talteenotolla ja saostamisella. Kim ym. (2007) tutkimuksessa havaittiin, että saostetun kuparin määrä riippui alkuperäisen liuoksen ja kuonan pH:sta. Liuoksen pH:n nousun myötä talteenoton suhteellinen tehokkuus laski dramaattisesti, samalla kun saostamisen tehokkuus jyrkästi nousi. Kim ym. (2007) saivat lopputulokseksi, että kuparin poistoon kuonan avulla ei kannata käyttää adsorptiota, joka tapahtuu kuonan pinnalla, vaan saostamista, joka tapahtuu kuonasta liuenneiden hydroksidi-ionien (OH⁻) avulla. Tutkimuksessa ei kuitenkaan tutkittu, liukeneeko kuonasta mahdollisesti kemikaaleja ja sitä olisi tarpeen tutkia ennen kuonan höytykäyttöä arseenin saostamisessa.

3.1.7 Arseenin sitouttaminen kuonalla

Oh ym. (2012) keskittyivät tutkimuksessaan arseenin ja sen oksidien talteenottoon kuonan avulla alkuperäisen liuoksen pH:n ollessa 0,2-7,3. Tutkimuksessa käytetty kuona sisälsi pääosin FeO₃ (35,67 %), CaO (35,01 %), SiO₂ (14,23 %), Al₂O₃ (5,23 %), MnO (3,60 %), MgO (2,95 %) ja P₂O₅ (1,34 %). Arseeniliuos valmistettiin sekoittamalla As(III):a ja As(V):a tislattuun veteen ja kokeessa käytettiin natriumhydroksidia pH:n säätöön. pH:n ollessa suurempi kuin 3, As(III):a sitoutui noin 20 % ja As(V):a noin 40 % ja tutkimuksessa saatiinkin selville, että kuonan sisältämät kalsium- ja rautaionit sitouttivat paremmin As(V):a kuin As(III):a. Kuitenkin, kun alkuperäisliuoksen pH oli 2-3, molempien As(III) ja As(V) sitoutuminen nousi huomattavasti. Sitoutumisnopeus laski kuitenkin heti kun pH laski alle 2.

Oh ym. (2012) tutkivat kuonasta mahdollisesti liukenevia kemikaaleja ja niiden liukenemismäärää. Kuonasta liukenevien kemikaalien määrä on tärkeä tiedonlähde toissijaisen saastumisen määrittämiseksi. Tutkimuksen aikana kuonasta liukenevien kemikaalien konsentraatiota tutkittiin *Korean standard leaching test* eli KSLT:n avulla. KSLT:n tulokseksi saatiin, että kuonasta liukeni seuraavia komponentteja: Pb, Cu, As, Hg, Cd, Cr⁶⁺, CN, P, TCE (trikloorietyleeni) ja PCE (etisyklidiini). Myrkyllisiä kemikaaleja liukeni kuonasta hyvin vähän lukuun ottamatta kuparia, joka oli ainoa kemikaali, jonka konsentraatio ylitti havaitsemisrajan. Siitä huolimatta testissä saatu kuparin konsentraatio (0,01 mg/l) oli paljon alhaisempi kuin Korean päästöraja kuparille, joka oli vuonna 2012 1,0 mg/l. Oh ym. (2012) tutkivat muunnellun KSLT:n avulla myös liukenevien kemikaalien vaikutusta lopulliseen pH:n sekä pH:n vaikutusta kuonasta liukenevien kemikaalien määrään. Taulukossa 13 on esitetty Oh ym. (2012) saamat komponenttien liukoisuudet tiettyä pH:ta kohden sekä alku- ja loppu-pH:n arvot. Taulukosta on jätetty pois seuraavat komponentit, koska niiden konsentraatio pysyi ≤ 0,1 pH:sta huolimatta: As, Cd, Cr, Cu, Pb, Se ja Zn.

Taulukko 13. Kuonasta liukenevien komponenttien konsentraatiot (mg/l) eri pH:n arvoilla (Oh ym. 2012)

Alku pH	0,8	1,5	2,0	3,0	5,0	8,3	9,1	13,6
Al	< 0,1	< 0,1	2,7	0,7	1,3	2,2	2,2	4,0
Fe	241,0	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1
Mg	69,8	72,0	0,3	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	0,2
Ca	1746,0	1847,0	241,0	137,7	94,7	55,5	55,5	9,0
Mn	43,1	11,6	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1
SO ₄	128,7	59,3	14,6	8,8	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1
B	0,6	0,4	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1
Loppu pH	5,6	8,5	11,9	12,3	12,5	11,6	11,5	13,1

Kuonan sisältämän kalsiumin huomattiin Oh ym. (2012) tutkimuksessa olevan hallitseva mineraali liuoksessa ja kalsium oli suhteellisen helppo liuottaa kuonasta. Lisäksi Ca:n konsentraation huomattiin kasvattavan liuoksen pH:ta, kun liuoksen alkuperäinen pH oli alle 5. Arseenin poisto kuonalla perustui siihen, että arseeni joko saostettiin samanaikaisesti tai imeytettiin amorfiseen kalsiumkarbonaattiin. Useat arseenia sisältävät amorfiset kalsiumkarbonaatit muodostavat siteen kuonan sisältämiin amorfisiin rautaoksidiin. Arseenin sitoutumisen jälkeen kuona ei helposti luovuta arseenia ympäristöön.

Oh ym. (2012) saivat tulokseksi KSLT:n avulla, että kuonasta liuenneiden kemikaalien määrä oli mitätön lukuun ottamatta kuparia, jota myös liukeni hyvin vähän. Muunnellun KSLT:n tulokseksi saatiin, että kun yleisin kuonan sisältämä yhdiste on CaO, niin silloin kuonasta liukenee eniten kalsiumia, kuten taulukosta 12 voidaan huomata ja samalla aiheuttaa liuoksen pH:n nousun. Tutkimuksessa käytetty kuona sisälsi myös paljon FeO:ta, mutta rautaa ei siitä huolimatta liuennut merkittävästi. Kun otetaan huomioon, että kokeessa kiinteän ja nesteen suhde oli 1:10, kuonasta liuenneiden kemikaalien määrä on mitätön niin happamissa kuin emäksisissä olosuhteissa, joten jälkisaastumisen riski on kuonan kohdalla pieni. Korkean arseenin talteenottotehokkuuden ja pienen jälkisaastumisen riskin myötä Oh ym. (2012) tutkimuksen mukaan kuonaa voitaisiin käyttää toimivana arseenin sitouttajana jätevesistä.

3.1.8 Raskasmetallien poisto happamasta jätevedestä kuonalla

Kalkkikiveä on perinteisesti käytetty jäteveden neutraloimiseen sekä sen sisältämien rauta-, alumiini ja muiden metalli-ionien saostamiseen. Feng ym. tutkimuksen (2004) mukaan kuonaa olisi mahdollista käyttää halpana vaihtoehtoisena kalkkikivelle adsorbenttina ja neutralisoijana. Tutkimuksen tavoitteena oli selvittää rauta- ja terästuotannon kuonien kykyä sitouttaa muun muassa kuparia ja elohopeaa jätevedestä. Tässä kappaleessa käsitellään ainoastaan terästuotannon kuonan tuloksia Feng ym. (2004) tutkimuksen pohjalta. Käytetyn kuonan alkuperää ei kerrottu tutkimuksessa, mutta kuonan kemiallinen koostumus oli seuraava: CaO (37,5 %), SiO₂ (32,5 %), Al₂O₃ (18,0 %), MgO (12,0 %), FeO (1,75 %) ja S (1,7 %). Feng ym. (2004) saivat tutkimuksen tulokseksi, että rautakuonalla on korkeampi metallien sitouttamiskyky kuin teräskuonalla, koska rautakuonalla on suurempi pinta-ala, huokoisuus ja ioninvaihtokyky kuin teräskuonalla. Tutkimuksessa huomattiin myös, että teräskuonan metalli-ionien sitoutuskyky laskee, kun pH < 3,2 ja puolestaan nousee, kun pH > 3,2 ja optimaaliseksi pH:ksi väliksi saatiinkin 5,2-8,5. Kuona pystyy ioninvaihdon lisäksi sitouttamaan itseensä ioneita sekä neutralisoimaan happamaa liuosta, mikä osaltaan selittää teräskuonan korkean optimivälin metalli-ionien sitouttamiselle. Niin rauta- kuin myös teräskuonat ovat hyviä metalli-ionien sitouttajia liuoksesta ja tulevaisuudessa kuonien hyötykäyttöä varten tulisi kehittää teollisuudessa toimivia malleja. Feng ym. (2004) eivät tutkineet kuonasta liukenevia kemikaaleja, niiden määrää tai niiden myrkyllisyyttä ja tätä tulisi tutkia ennen kuonan hyötykäyttöä.

3.1.9 Happamien vesien neutralointi kuonalla pitkällä aikavälillä

Yan ym. (2000) tavoitteena oli tutkia kuonan kykyä neutralisoida happamia olosuhteita pitkällä aikavälillä pH-titrauksen avulla. Tutkimus keskittyi kuonan neutralointikykyyn pitkällä aikavälillä, koska kuonan neutralointikykyä on tutkittu vähän ja vain lyhyellä aikavälillä. Tutkimuksessa käytetyn kuonan kemiallinen koostumus oli seuraava: Fe (24,3 %), Ca (22,2 %), Si (5,8 %), Mg (4,5 %), Mn (3,9 %) ja Al (2,2 %). Tutkimuksessa kuonaa sekoitettiin tislattuun veteen 5:1 suhteessa ja titranttiliuoksena käytettiin HNO₃ -liuosta (1 M). Koe suoritettiin eri pH:n arvoilla reaktioajan ollessa 4000-6000 tuntia. Kuonan happoa neutralisoiva kapasiteetti (ANC, *The acid neutralizing capacities*) määritettiin eri pH:n arvoilla titrausajan vaihdelta.

Reaktioajan ja pH:n yhteisvaikutus kuonan neutralointikykyyn on merkittävä neutralisoinnin kannalta. Yan ym. (2000) löysivät kaksi merkittävää ominaisuutta kuonassa. Ensimmäinen ominaisuus oli, että kuonan happoa neutralisoiva kapasiteetti ilmenee vasta kun kokeen reaktioaikaa on kulunut 500 tuntia. Toinen ominaisuus oli, että suurin osa kuonan happoa neutralisoivasta kapasiteetista aktivoitui, kun pH oli yli 8,5, mistä voidaan päätellä, että kuonalla on korkea neutralisointikapasiteetti suhteellisen korkeassa pH:ssa. Puolestaan matalissa pH:n arvoissa kuonan ACN on rajoittunut ja vaatii reaktioajaksi tuhansia tunteja, jotta neutralisointia tapahtuisi. Käytännössä kuona neutralisoi aluksi nopeasti, kun liuos oli hapanta, mutta pH:n laskun myötä kuona neutralisoi hitaammin liuosta. pH:n vaikutus kuonan ACN:n voidaan selittää muun muassa hydrataation avulla. Kuonan ACN:n vaikuttavat eniten kuonan sisältämät Ca- ja Mg-ionit. Yan ym. (2000) huomasivat, että pitkän aikavälin reaktiossa kuonan sisältämät Si- ja Al-ionit myös reagoivat ajan kuluessa. Yan ym. (2000) tarjoavat tutkimuksessaan arvokasta tietoa neutralisointireaktiosta niin kuonan mineraalien kuin liuoksen pH:n muutoksen suhteen, jota olisi muuten vaikea saada. Tutkimuksen pohjalta kuona sopii pitkän aikavälin happamien liuosten neutralointiin.

3.2 CO₂:n talteenotto ja savukaasun rikinpoisto kuonalla

CO₂ on yksi merkittävimmistä kasvihuonekaasuista ja sen vaikutus ilmaston muutokseen on merkittävä. Yi ym. (2012) mukaan CO₂:n talteenotossa käytetään enimmäkseen kahta tapaa: CO₂ sidotaan mineraaliin tai pysyvä CO₂:n sitouttaminen hiileen. Mineraalikarbonoinnissa yksinkertaistetusti CO₂ kaasu reagoi magnesiumin tai kalsiumin kanssa, jotka ovat silikaattimineraalissa, muodostaen karbonaattia, esimerkiksi kalsiumkarbonaattia CaCO₃. CO₂:a on mahdollista sitouttaa kuonan sisältämään CaO:n karbonaattina kuonalietteeseen matalassa paineessa ja lämpötilassa. Menetelmää on tutkittu vasta vähän ja se vaatii lisätutkimusta ennen kuin sitä voidaan soveltaa käytännössä.

Yi ym. (2012) mukaan rikinpoistoon savukaasusta käytetään menetelmää, joka sisältää märkäprosessin, kuivaproessin ja puolikuivan prosessin käyttäen samalla märkää kalkkikiveä. Kuonaa voidaan käyttää rikinpoistossa erityisesti sen sisältämään vapaan CaO:n, takia. Tutkimuksen mukaan kuonajauheen käyttö märän savukaasun rikinpoistossa on mahdollinen ja kustannuksiltaan kannattava operaatio, mutta tutkimus

on vielä rajoittunut laboratoriovaiheeseen. Vaikka laboratorio-olosuhteissa CO₂:n talteenotto kuonan avulla on onnistunut, sen käyttö teollisuudessa tarvitsee vielä tutkimuksia, esimerkiksi ylijäämämateriaalin käsittelystä, ennen laajempaa käyttöä.

3.3 Jäteteräksen talteenotto kuonasta

Yi ym. (2012) mukaan arvioltaan 10 % kuonasta sisältää jäteterästä, mikä voidaan talteenottaa murskaamisen, lajittelun, magneettisen erotuksen ja seulontaprosessin avulla. Kuitenkin jäteteräksen talteenotto kuonasta on vielä suhteellisen vähäistä, koska esimerkiksi tarvittavia menetelmiä teräsjätteen talteenottoon ei ole kehitetty ja/tai ne eivät ole taloudellisesti kannattavia. Kuitenkin etenkin teollisuusmaissa pyritään jatkuvasti kehittämään uusia menetelmiä jäteteräksen talteenottoa varten.

3.4 Betonin valmistaminen kuonasta

Ananthi ja Karthikeyan (2015) tutkivat kromikuonan käyttöä betonin korvikkeena. He selvittivät tutkimuksessaan yksityiskohtaisesti kuonan kemiallisen koostumuksen ja sen käyttöön betoninkorvikkeena liittyviä etuja ja haittoja. Taulukossa 14 esitellään Ananthin ja Karthikeyanin (2015) saamat tulokset, kun betonia on korvattu joko osaksi tai kokonaan kromikuonalla. Taulukossa merkintä W/C tarkoittaa paino-osuutta betonista (*Weight/Concrete*). Kromikuonan käyttö betonin täyteaineena lisäsi betonin painoa ja painuma-arvoja sekä lisäsi hieman betonin puristuslujuutta. Kromikuonan kromipitoisuus vaikuttaa merkittävästi sen kulutuksenkestävyyteen: kun kuona sisältää paljon kromia, sen kulutuksenkestävyys olisi silloin parempi. Betonin pakastus- ja sulamisvastusta voitaisiin puolestaan parantaa kromikuonalla. Kromikuonan käyttäminen betonin täyteaineena aiheuttaa huolta kromikuonan sisältämän haitallisen Cr(VI):n liukeneminen kuonasta. Ananthi ja Karthikeyan (2015) löysivät tutkimuksessaan, että kromikuonaa itsessään ei pystytä hyödyntämään sementin valmistuksessa, mutta kromikuonatuhkaa puolestaan voitaisiin käyttää muun muassa sementin valmistamiseen. Kromikuonan lisäksi Ananthi ja Karthikeyan (2015) tutkivat lisäksi erikseen terästuotannossa syntyvän kuonan ja ruostumattoman teräksen valmistuksessa syntyvän kuonan kemiallista koostumusta sekä niiden käyttöä sementin korvikkeena sekä betonin täyteaineena.

Taulukko 14. Koetuloksia kromikuonan käytöstä joko osalta tai kokonaan betonin korvaajana (Ananthi ja Karthikeyan 2015).

Koe	1.	2.	3.
Tekijä, maa & vuosi	J. Zelic, Croatia & 2005	O. Gencil, Turkki & 2012	C. R. Panda et al., Intia & 2013
Korvattu materiaali	Karkea betonin täyteaine	Karkea betonin täyteaine	Hieno ja karkea betonin täyteaine
Sekoitussuhde	W/C 0.64	Kromikuonan osuus 25, 50 ja 75 %	Kromikuonan osuus 0, 20, 40, 60, 80 ja 100 %
Tulokset	Paransi fyysisiä ja mekaanisia ominaisuuksia	Paransi mm. puristuslujuutta, elastisuutta ja kulutuksenkestoa sekä lisäsi huokoisuutta ja veden imeytymistä	Paransi puristuslujuutta, lisäksi kromin liukeneminen pystytään helposti estämään

Nironen ym. (2007) mukaan kromikuonasta valmistetuilla OKTO-tuotteilla voidaan nykyään korvata luonnonmateriaaleja ja näin säästää ympäristöä sekä kierrättää syntyvää sivutuotetta. Esimerkiksi OKTO-fillerillä voidaan korvata luonnonmateriaaleista valmistettu päällystemassa, mutta sen soveltuvuutta esimerkiksi maastabilisointiin sementin kanssa tarvitaan vielä lisäkokemusta, koska OKTO-filleri on tuotteena vielä uusi ja sen käytöstä ei ole vielä käytännön kokemusta.

3.5 Maa- ja vesirakentaminen käyttäen kuonaa

Maa- ja vesirakentamisella rakennetaan ja ylläpidetään maan infrastruktuuria ja näin luodaan pohja yhteiskunnan toiminnalle ja elinkeinoelämälle. Tähän kuuluu muun muassa kulkuyhteydet, erilaiset ympäristö- ja maarakenteet sekä vesihuolto-, tietoliikenne- ja energiaverkostot (KEHA-keskus 2017). Niroson (2007) mukaan OKTO-eristeellä ja -kevytkivellä voidaan korvata hiekkaa ja sitä vaativia rakenteita maa- ja vesirakentamisessa. Mursketta puolestaan voidaan korvata esimerkiksi OKTO-murskeella, jota voidaan käyttää myös päällystekiviaineksena. OKTO-fillerillä voidaan puolestaan korvata stabiloinnin sideaine, mutta tarpeen vaatiessa sitoutumista voidaan joutua varmentamaan sementillä tai kalkilla. Lisäksi OKTO-kevytkivellä voidaan korvata luonnonmateriaaleista valmistettuja kevennysrakenteita, joiden tarkoituksena on

mahdollistaa esimerkiksi siltarakentaminen ja rakentaminen pehmeikköalueille. Niemelän ym. (2011) mukaan maa- ja vesirakentamisessa käytettyjen materiaalien tulee täyttää yleisesti samat vaatimukset, jotka koskevat normaalia kaatopaikkojen jätettä. Ympäristökelpoisuuden määrittämiseksi jätteelle voidaan tehdä kolonnitesti, jolla voidaan mitata liukoisuusominaisuuksia. Taulukossa 15 on verrattu ferrokromikuonaperäisten tuotteiden kolonnitestin tuloksia kaatopaikkavaatimukseen pysyville ja tavallisille jätteille.

Taulukko 15. Kolonnitestillä (NEN 7343 LS10, mg/kg ka.) saadut liukoisuusominaisuudet ferrokromikuonan sisältämille metalleille (Niemelä ym. 2011).

Metalli	Kaatopaikkavaatimukset pysyville jätteille	Kaatopaikkavaatimukset tavallisille jätteille	Ferrokromikuonatuotteiden liukoisuus
Kokonaiskromi	0,5	10	< 0,2
Arseeni	0,5	2	< 0,11
Kadmium	0,04	1	< 0,01
Elohopea	0,01	0,2	< 0,01
Fluoridi	10	150	< 6,5
Nikkeli	0,4	10	< 0,11
Sinkki	4	50	< 1,0

Taulukossa esitetyt testitulokset osoittavat, että OKTO-tuotteet täyttävät liukoisuusominaisuuksiltaan kaatopaikkavaatimukset. OKTO-tuotteiden sisältämien metallien niukkaliukoisuuden takia ne eivät aiheuta ympäristölle tai ihmisten terveydelle uhtaa. Kuitenkin osa OKTO-tuotteista voi vaatia vielä lisätutkimusta ennen käyttöönottoa.

OKTO-tuotteista OKTO-eristettä on jo käytetty maa- ja vesirakentamisen rakennusmateriaalina, kuten tierakenteena. Keräsen (2014) mukaan eristeen käytön tierakenteena konkreettisimpia hyötyjä oli muun muassa lämmöneristävyys. Lisäksi eriste läpäisi hyvin vettä, joka paransi tierakenteiden kuivatusta. OKTO-eristeen käyttö ei silti välttämättä ole kaikissa tapauksissa kustannustehokkain. OKTO-eriste on kuitenkin halpa moniin muihin materiaaleihin verrattuna sekä kierrätysmateriaalina sen käyttö säästää merkittävästi luonnonmateriaaleja.

Branca ja Colla (2012) mukaan kromikuonaa voidaan hyödyntää melko samantapaisesti kuin konvertteriprosessilla tuotettua masuunikuonaa. Kuitenkin kromikuona sisältää vähemmän kalkkia kuin masuunikuona, jonka takia se on vakaampaa ja sitä voidaan käyttää asfalttina ilman ongelmia. Puolestaan Lind ym. (2001) tutkimuksen mukaan kuonasta liukeni hyvin vähän pienpartikkeleita maaperään ja alkuaineiden liukeneminen kuonasta pohjaveteen oli myös alhaista. Kuitenkin imeytyneen kromin pitoisuuden huomattiin olevan hieman korkeampi maaperän ylimmässä osassa. Tutkimuksessa huomattiin myös, että kasvit imeyttävät merkittävän paljon kromia juuriensa kautta, mutta tätä olisi syytä tutkia lisää tulevaisuudessa, jos kromikuonaa halutaan käyttää esimerkiksi asfaltin korvikkeena.

3.6 Kuonan käyttösovellukset maataloudessa

Yi ym. (2012) mukaan kuona sisältää lannoitteeksi sopivia komponentteja kuten CaO :ta, SiO_2 :ta ja MgO :ta. Edellä mainittujen lisäksi kuona sisältää komponentteja kuten FeO :ta, MnO :ta ja P_2O_5 :ta, joten kuonaa olisi mahdollista käyttää laajasti maataloustarkoituksiin. Myös kuonan emäksisyys suojaa maata liikahappoisuutta vastaan. Käyttösovellukset vaativat kuitenkin vielä lisätutkimusta sekä tätä hyötykäyttöä varten tulevaisuudessa tulisi tutkia tehokkaampia menetelmiä eri komponenttien erottamiseen kuonasta.

3.7 Kuonan käytön haasteita ja ongelmia

Kuonan hyvistä ominaisuuksista, helposta saatavuudesta sekä halvasta hinnasta huolimatta sen käyttöön liittyy tiettyjä haasteita ja ongelmia. Pan ym. (2016) mukaan merkittävimpiä haasteita kuonan käytössä ovat muun muassa sen tilavuuden pysymättömyys sekä siitä mahdollisesti liukenevat raskasmetallit. Suurin este kuonan laajamittaiselle käytölle rakentamisessa, kuten runkoaineena, on sen tilavuuden epävakaumus, joka johtuu vapaiden CaO :n hydraatiosta. Vapaat CaO :a muodostuu silloin, kun esimerkiksi rakenteisiin päässeeseen kosteuteen liukenee kuonan sisältämää kalsiumia. Tämä voi aiheuttaa tilavuuden hallitsematonta kasvamista ja näin aiheuttaa rakenteen hajoamista. Ennen kuonan käyttöä rakennusmateriaalina siitä pitäisi pystyä vähentämään vapaan CaO :n määrä. Myös joissain tapauksissa vapaat MgO - ja rikki-ionit, sulfaatit, rautaoksidit sekä kloridit voivat myös osaltaan aiheuttaa tilavuuden epävakausta.

Pan ym. (2012) mukaan kuonan sisältämien raskasmetallien liukeneminen maaperän sisältämään veteen ja huuhtoutuminen ovat myös yksi merkittävimmistä haasteista kuonan käytössä, erityisesti maa- ja vesirakentamisessa. Ympäristön kannalta erityisesti kromi-, barium- ja vanadaatti-ionien liukeneminen kuonasta on huomioitavaa. Kuitenkin useat tutkimukset ovat osoittaneet, että raskasmetallien liukoisuuspitoisuudet ovat alhaiset eivätkä näin aiheuta merkittävää ympäristön saastumisriskiä. Kuitenkin jo pienetkin kuonan komponenttien liukoisuudet saattavat vaikuttaa merkittävästi muun muassa maaperän ja vesistöjen pH-arvoihin. Kuonaa kuitenkin pystytään käsittelemään niin, että sitä voidaan hyötykäyttää. Esimerkiksi kuonan tilavuutta voidaan vakauttaa jäähdytysprosessilla vapaan CaO:n poistamiseksi.

4 HYÖTYKÄYTTÖJEN VERTAILU

Kromikuonan hyötykäyttö on tutkittu monilla eri osa-alueilla, mutta vain harvasta hyötykäytöstä löytyi käytännön kokemusta. OKTO-tuotteita, kuten OKTO-eristettä, on käytetty rakennusmateriaalina maa- ja tierakentamisessa positiivisin tuloksin ja muiden OKTO-tuotteiden käytettävyyttä testataan jatkuvasti. OKTO-tuotteiden halpuus sekä niiden hyvät fysikaaliset ominaisuudet, kuten lämmöneristävyys, tekevät niistä erinomaisen kuonan hyötykäyttötavan. Kuitenkin osa OKTO-tuotteista vaatii vielä lisätutkimusta ennen hyötykäyttöä. Kuonaa on myös hyötykäytetty käytännössä aktiivifiltterinä fosforin talteenotossa Uudessa Seelannissa. Shilton ym. (2005) huomasivat, että kuonasta tehty aktiivifiltteri toimi hyvin ensimmäisten 5 vuoden ajan ja tänä aikana filtringin avulla talteenotettua 19,7 tonnia fosforia, jonka jälkeen sen teho laski huomattavasti. Tulevaisuudessa tulisi kuitenkin vielä tutkia, miten aktiivifiltterin käyttöaikaa saataisiin lisättyä.

Kromikuonan käyttöä jätevesien puhdistuksessa tutkittiin tutkimalla sen kykyä poistaa useita eri metalleja jätevesistä. Tutkimusten perusteella kuona pystyy parhaiten sitouttamaan kuparia, jonka adsorptiotehokkuudeksi Agarwal ym. (2012) ja Kim ym. (2007) saivat jopa 100 %. Agarwal ym. (2012) saivat samassa tutkimuksessa myös sinkin adsorptioksi 100 %, minkä sitouttamiseen kuona sopii tutkimuksen perusteella hyvin. Talteenottoon vaikutti merkittävästi raskasmetallin konsentraatio, kuonan määrä liuoksessa sekä liuoksen alkuperäinen pH. Samassa tutkimuksessa Kim ym. (2007) tutkivat myös kuonan kuparin saostamiskykyä. Kim ym. (2007) huomasivat, että kuonan adsorptiotehokkuus on 100 % vain, jos pH on 1, mutta pH:n nousun myötä kuonan talteenoton tehokkuus laski ja puolestaan saostamistehokkuus kasvoi jyrkästi, jopa 97,6 %:iin. Kromikuona sopii erinomaisesti erityisesti kuparin talteenottoon sekä saostamiseen vesiliuoksesta sekä myös sinkin talteenottoon.

Erdem ym. (2005) tutkivat kuonan kykyä talteenottaa myrkyllistä Cr(VI):a vesiliuoksesta rikkihapon avulla. Tutkimuksessa huomattiin, että lämpötilalla oli positiivinen vaikutus pelkistymiseen ja se samalla vähensi pelkistymiseen kuluvaa reaktioaikaa, mutta puolestaan pH:lla ei näyttänyt olevan merkittävää vaikutusta kromin pelkistymiseen. Erdem ym. (2005) osoittivat tutkimuksessaan, että kuonaa voidaan hyvin käyttää Cr(VI):n pelkistämiseen, sillä kuonalla pystyttiin pelkistämään melkein kaikki Cr- ja Fe-

ionit pois liuoksesta, kun Cr(VI):a 10 mg/l sisältävään liuokseen lisättiin 10 g/l kromikuonaa ja 3,5 ml/l rikkihappoa. Oh ym. (2012) tutkivat myös toisen raskasmetallin, arseenin, talteenottoa kuonan avulla. Kuonan talteenotto-kyky perustui joko arseenin saostamiseen tai imeyttämiseen amorfiseen kalsiumkarbonaattiin. Sekä Erdem ym. (2005) että Oh ym. (2012) tutkivat myös kuonasta liukenevien komponenttien määrää ja kuonalle tehtyjen testien lopputuloksiksi saatiin, että kuonasta liuenneiden komponenttien määrä oli mitätön ja liukoisuuskonsentraatiot pysyivät annetuissa rajoissa. Feng ym. (2004) tutkivat kuonan kykyä sitouttaa itseensä kromin ja arseenin lisäksi muita raskasmetalleja. Tutkimuksen lopputulokseksi saatiin, että vaikka kuona on hyvä metalli-ionien sitouttaja sekä happamien liuosten neutralisoija, rautakuonalla on kuitenkin korkeampi metallien sitouttamiskyky kuin teräskuonalla muun muassa sen suuremman huokoisuuden takia. Kuonaa voitaisiin käyttää toimivana kromin ja arseenin sitouttajana, mutta muiden raskasmetallien kohdalla kuonan toimivuus vaatii vielä lisätutkimusta.

Kuonan kykyä sitouttaa muita alkuaineita ja metalleja, kuten mangaania, fosforia ja alumiinia, oli myös tutkittu. Jha ym. (2008) saivat lopputulokseksi, että 700-900 °C:seen lämmitetty alumiinihydroksidiin sekoitettu kuona toimi parhaiten ammoniakki- ja fosfaatti-ionien sitouttajana vesiliuoksesta. Kuona sitoutti tehokkaimmin ioneja, kun kuonanäytettä lämmitettiin 800 °C:seen, jolloin kuona sitoutti 7,2 % ammoniakki-ioneista ja 38,4 % fosfaatti-ioneista. Lisäksi Beh ym. (2010) tutkivat kuonan kykyä sitouttaa mangaania jätevedestä ja saivat lopputulokseksi kuonan maksimivarastointikyvyksi 2,31 mg mangaania per 1 g kuona reaktioajan ollessa 3-4 tuntia. Kuona sopii hyvin fosforin, alumiinin sekä mangaanin sitouttajaksi, mutta sen tehokkuuden parantamista tulisi tulevaisuudessa tutkia.

Yan ym. (2000) tutkivat kuonan kykyä neutralisoida happamia olosuhteita pitkällä aikavälillä pH-titrauksella. Tutkimuksessa huomattiin, että kuonan happoa neutralisoiva kapasiteetti ilmenee vasta, kun reaktioaikaa on kulunut noin 500 tuntia sekä kun pH oli yli 8,5. Käytännössä kuona neutraloisi hapanta liuosta aluksi nopeasti, mutta pH:n laskun myötä neutralisoituminen hidastuisi. Yan ym. (2000) tutkimus tarjoaa arvokasta tietoa neutralisointireaktiosta niin kuonan mineraalien kuin liuoksen pH:n muutoksen suhteen, jota olisi muuten vaikea saada. Tutkimuksen pohjalta kuona sopii pitkän aikavälin happamien liuosten neutralointiin.

Kuonan hyötykäyttöä maa- ja tierakentamisen sekä vedenpuhdistuksen lisäksi oli tutkittu joko vähän tai vain laboratorio-olosuhteissa. Kuonassa olisi kuitenkin potentiaali hyötykäyttää esimerkiksi CO₂:n talteenotossa, betonin valmistuksessa sekä maatalouden käyttösovelluksissa, kuten lannoitteena. Nämä menetelmät kuitenkin vaativat vielä lisätutkimusta siitä, sopiiko kuona niihin hyötykäyttäväksi sekä kuonan hyötykäytön riskien laajempaa selvitystä. Tulevaisuudessa tulisi kehittää myös uusia ja tehokkaampia menetelmiä erottaa kuonasta eri komponentteja, kuten terästä ja kalsiumoksidia.

5 KROMIKUONAN JA SEN KÄYTTÖKOHTEIDEN YMPÄRISTÖVAIKUTUKSET

Anttilan (2016) mukaan kromikuonan hyötykäyttöön vaikuttaa kuonan ympäristövaikutukset ja ympäristövaikutuksiin vaikuttaa kuonan kemiallinen koostumus. Kuonan kemiallisen koostumuksen tuntemisen lisäksi on tärkeää tietää, muuttuvatko komponentit luontoon joutuessaan ympäristömyrkyiksi ja voivatko olla haitallisia ihmisille tai elolliselle luonnolle. Kuona sisältää yleensä raskasmetalleista kromin lisäksi myös mangaania ja raskasmetalleina ne ovat suurina pitoisuuksina myrkyllisiä niin ihmisille kuin elolliselle luonnolle. Kuonan merkittävimmät ympäristövaikutukset johtuvat sen sisältämästä kromista, erityisesti kromi(VI):n pitoisuudesta, sekä lisäksi kuonan liukoisuudesta. Vaikka kromi(VI) yleensä pelkistyy vaarattomaan muotoon Cr(III):ksi, on silti mahdollista, että esimerkiksi mangaanioksidin läsnä ollessa se hapettaa Cr(III):n Cr(VI):ksi. Tärkeää ympäristövaikutuksia miettiessä on verrata näiden kahden hapetustilan välisten kemiallisten sekä biokemiallisten ominaisuuksien eroja: kromi(VI) luokitellaan myrkylliseksi, kun taas Cr(III) on tärkeä hivenaine. Beh ym. (2010) mukaan mangaani on myrkyllistä ihmisen keskushermostolle. Mangaanin on haitallista niin ihmisten terveydelle kuin myös elolliselle luonnolle, jonka takia on tärkeää estää sen pääsy luontoon esimerkiksi poistamalla mangaani jätevesistä.

Yksi merkittävimmistä kuonan ympäristövaikutuksista on siitä mahdollisesti liukenevat komponentit, jotka maaperään päästyään saattavat huuhtoutua hyvinkin pitkiä matkoja aiheuttaen näin laaja-alaisen ympäristön saastuttamisen. Erityisesti raskasmetallien liukoisuuden nähdään olevan suuri ongelma niiden myrkyllisyyden ja haitallisuuden takia. Useiden tutkimusten mukaan kromin lisäksi myös muiden komponenttien, kuten muiden raskasmetallien, liukeneminen on alhaista. Kuitenkin näiden komponenttien liukoisuus tulee ottaa huomioon, sillä ne saattavat aiheuttaa muun muassa maaperän ja vesistöjen pH:n muuttumisen tai saastumista pieninäkin määrinä. Tämän takia kuonasta liukenevia komponentteja, niiden määrää ja pitoisuutta sekä haitallisuutta ihmiselle ja ympäristölle tulisi tutkia tulevaisuudessa.

6 YHTEENVETO JA JOHTOPÄÄTÖKSET

Kuona soveltuu erinomaisesti hyötykäyttäväksi maa- ja tierakentamisessa erityisesti OKTO-tuotteiden muodossa, joiden hyötykäytöstä on jo saatu käytännön kokemusta. Tämän kandidaatintyön tavoitteena oli koota yhteen ne tutkimukset, joissa on tutkittu kuonan hyötykäyttöä erityisesti jätevesien puhdistuksessa. Kuona soveltuu erinomaisesti erilaisten komponenttien, kuten raskasmetallien, sitouttamiseen jätevesistä sekä happamien jätevesien neutraloimiseen. Kuonan huokoinen rakenne sekä kyky pelkistää ja saostaa eri komponentteja soveltuu hyvin eri komponenttien talteenottoon ja puolestaan kuonan emäksinen rakenne soveltuu hyvin happamien jätevesien neutraloimiseen. Kromikuona on terästuotannon yksi merkittävimmistä sivutuotteista ja sen helposti saatavuuden ja halpuuden ansiosta kuonan hyötykäyttö on kustannuksiltaan kannattava.

Tutkimuksissa, jotka perehtyivät kuonan hyötykäyttöön jätevesien puhdistuksissa, tutkittiin kromin, fosforin, ammoniakkin, mangaanin, arseenin, sinkin ja kuparin talteenottoa jätevesistä. Lisäksi kuonan käyttöä happamien jätevesien neutraloimiseen oli tutkittu. Tutkimuksissa käytettiin pääasiassa synteettisiä vesiä, eli metalleja sisältävä liuos valmistettiin koetta varten laboratorio-olosuhteissa. Suurimmassa osassa tutkimuksista ei oltu tutkittu, liukeneeko kuonasta eri komponentteja kokeiden aikana, mutta niissä tutkimuksissa, missä tätä oltiin tutkittu, saatiin positiivisia tuloksia.

Kuonan käyttöä maa- ja tierakentamisessa sekä jätevesien puhdistuksessa löytyi paljon tutkimustietoa, mutta muita hyötykäytön kohteita oli tutkittu vain vähän. Koottujen taulukoiden perusteella voitiin huomata, että kuona soveltui kuparin, sinkin, kromin ja arseenin sitouttamiseen. Kuona soveltui erityisen hyvin kuparin talteenottoon ja saostamiseen kahden eri tutkimuksen perusteella, joissa molemmissa saatiin joko täysin 100% tai lähelle 100% kuparin talteenotto- tai saostamistehokkuus. Muiden tutkittujen komponenttien kohdalla kuonan talteenottokyvystä saatiin positiivisia tuloksia, mutta näiden komponenttien kohdalla tulisi vielä tutkia, onko kuonan talteenottotehokkuutta mahdollista lisätä. Lisäksi kuona soveltuu hyvin happamien jätevesien neutraloimiseen sen emäksisen rakenteen ansiosta. Kuonassa olisi potentiaalia myös muuhun hyötykäyttöön, mutta nämä menetelmät vaativat kuitenkin vielä lisätutkimusta.

LÄHDELUETTELO

Acharya P. K. & Patro S. K., 2016. Utilization of ferrochrome wastes such as ferrochrome ash and ferrochrome slag in concrete manufacturing. *Waste Management & Research*, S. 1 - 11.

Agarwal A., Agarwal M. & Saxena M., 2012. Removal of Cu & Zn from industrial wastewater by using steel industry waste (Slag) as an adsorbent. *International Journal of Modern Engineering Research*, 2 (3), S. 1348 - 1353.

Ananthi A. & Karthikeyan J., 2015. A review on the effect of industrial waste in concrete. *The Indian Concrete Journal*, November 2015, S. 73 - 80.

Anttila J., 2016. Kromin liuottaminen ferrokromikuonasta ultraääniavusteisesti peroksidipohjaisten reagenssien avulla [verkkodokumentti]. Jyväskylä: Jyväskylän yliopisto. Saatavissa:

<https://jyx.jyu.fi/dspace/bitstream/handle/123456789/49908/URN:NBN:fi:jyu-201605242682.pdf?sequence=1> [viitattu 24.10.2016]. S. 67.

Beh C. L., Chuah L., Choong T. S. Y., Kamarudzaman M. Z. B. & Adban K., 2010. Adsorption Study of Electric Arc Furnace Slag for the Removal of Manganese from Solution. *American Journal of Applied Sciences*, 7 (4), S. 442 - 446.

Branca T. A. & Colla V., 2012. Possible Uses of Steelmaking Slag in Agriculture: An Overview. Teoksessa: Archilias D. (toim.) *Material Recycling - Trends and Perspectives*. Croatia: InTech, S. 335 - 356. ISBN 978-953-51-0327-1

Costa e Silva A., 2012. Estimating Viscosities in Iron and Steelmaking Slags in the CaO-Al₂O₃-MgO-SiO₂-(TiO₂) System with Basis on a Thermodynamic Model. Teoksessa: Costa e Silva A. (toim.) *Journal of Materials Research and Technology*. Brazil: Universidade Federal Fluminense, S. 154 – 160.

Erdem M., Altundogan H. S., Turan M. D. & Tümen F., 2005. Hexavalent chromium removal by ferrochromium slag. Teoksessa: Tümen F. (toim.) *Journal of Hazardous Materials*. Elazig: Department of Environmental Engineering, S. 176 – 182.

Feng D., van Deventer J. S. J. & Aldrich C., 2004. Removal of pollutants from acid mine wastewater using metallurgical by-product slags. *Separation and Purification Technology*, 40, S. 61 - 67.

Huaiwei Z. & Xin H., 2011. An overview for the utilization of wastes from stainless steel industries. *Resources, Conservation and Recycling*, 55, S. 745 - 754.

Jha V. K., Kameshima Y., Nakajima A. & Okada K., 2008. Utilization of steel-making slag for the uptake of ammonium and phosphate ions from aqueous solution. *Journal of Hazardous Materials*, 156, S. 156 - 162.

KEHA-keskus, 2017. Ammattialat, Rakennusala, Maa- ja vesirakennusala [verkkodokumentti]. Ammattinetti. Saatavissa: http://www.ammattinetti.fi/ammattialat/detail/11/17_ammattiala [viitattu 18.1.2017].

Kim. D.-H., Shin M.-C., Choi H.-D., Seo C.-I. & Baek K., 2007. Removal mechanisms of copper using steel-making slag: adsorption and precipitation. *Desalination*, 223, S. 283 - 289.

Lind B. B., Fällman A.-M. & Larsson L. B., 2001. Environmental impact of ferrochrome slag in road construction. *Waste Management*, 21, S. 255 - 264.

Niemelä P., Kivinen V. & Haimi T., 2011. Ferrokromituotannon kuonat. Oulu: Pohton asiantuntijaseminaari 12.-13.4.2011. S. 26.

Nironen, A. & Lehtonen K., 2007. Sivutuotteiden käyttö tierakenteissa. Helsinki: Edita Prima Oy, 80 s. ISBN 978-951-803-633-6

Morenia, Andament Group Oy, 2016. OKTO-rakennustuotteet (a) [verkkodokumentti]. Saatavissa: <http://www.morenia.fi/tuotteet/okto-rakennustuotteet/> [viitattu 24.10.2016].

Morenia, Andament Group Oy, 2016. OKTO-eriste (b) [verkkodokumentti]. Saatavissa: <http://www.morenia.fi/tuotteet/okto-rakennustuotteet/okto-eriste/> [viitattu 24.10.2016].

Morenia, Andament Group Oy, 2016. OKTO-murskeet (c) [verkkodokumentti]. Saatavissa: <http://www.morenia.fi/tuotteet/okto-rakennustuotteet/okto-murskeet/> [viitattu 24.10.2016].

Morenia, Andament Group Oy, 2016. Croval-runkoaine (d) [verkkodokumentti]. Saatavissa: <http://www.morenia.fi/tuotteet/okto-rakennustuotteet/croval-runkoaine/> [viitattu 24.10.2016].

Oh C., Rhee S., Oh M. & Park J., 2012. Removal characteristics of As(III) and As(V) from acidic aqueous solution by steel making slag. *Journal of Hazardous Materials*, 213 - 214, S. 147 - 155.

Pan S.-Y., Adhikari R., Chen Y.-H., Li P. & Chiang P.-C., 2012. Integrated and innovative steel slag utilization for iron reclamation, green material production and CO₂ fixation via accelerated carbonation. *Journal of Cleaner Production*, 137, S. 617 - 631.

Pirttipperä T., 2015. Ferrokromitehtaan sivuvirrat [verkkodokumentti]. Lapin Ammattikorkeakoulu. Saatavissa: https://publications.theseus.fi/bitstream/handle/10024/90659/Pirttipera_Taru.pdf?sequence=1 [viitattu 21.11.2014]. S. 49.

Proctor D. M., Fehling K. A., Shay E. C., Wittenborn J. L., Green J. J., Avent C., Bigham R. D., Connolly M., Lee B., Shepker T. O. & Zak M. A., 2000. Physical and Chemical Characteristics of Blast Furnace, Basic Oxygen Furnace, and Electric Arc Furnace Steel Industry Slags. *Environmental Science & Technology*, 34 (8), S. 1576 – 1582.

Reuter M., Xaio Y. & Boin U., 2004. Recycling and environmental issues of metallurgical slags and salt fluxes. Teoksessa: Molten slags fluxes and salts. Netherlands: Delft University of Technology, Department of Applied Earth Science, S. 349 - 356.

Seetharaman S., McLean A., Guthrie R. & Sridhar S., 2014. *Treatise on Process Metallurgy, Volume 3: Industrial Processes, Part A*. United Kingdom: Elsevier Ltd., S. 1745. ISBN: 978-0-08-096988-6

Shilton A. N., Elmetri I., Drizo A., Pratt S., Haverkramp R. G. & Bilby S. C., 2005. Phosphorus removal by an 'active' slag filter—a decade of full scale experience. *Water research*, 40, S. 113 - 118.

Yan J., Moreno L. & Neretnieks I., 2000. The long-term acid neutralizing capacity of steel slag. *Waste Management*, 20, S. 217 - 223.

Yi H., Xu G., Cheng H., Wang J., Wan Y. & Chen H., 2012. An Overview of Utilization of Steel Slag. *Procedia Environmental Sciences*, 16, S. 791 - 801.