



# **Koagulantin valmistus vesien puhdistamiseen teollisuuden sivuvirroista**

Anisa Harju  
Kandidaatintutkielma  
Kemian tutkinto-ohjelma  
Oulun yliopisto  
2021

# Sisällys

<b>1. JOHDANTO</b> .....	1
<b>2. YLEISTÄ VEDENPUHDISTUKSESTA</b> .....	2
<b>2.1 Kolloidiset veden epäpuhtaudet</b> .....	2
<b>2.2 Destabilointimenetelmät</b> .....	4
<b>2.3 Jar-testi</b> .....	6
<b>2.4 Metallikoagulantit</b> .....	7
<b>3. KOAGULANTTIEN VALMISTUKSESSA HYÖDYNNETYT SIVUVIRRAT</b> .....	9
<b>3.1 Kivihiilen polton sivuvirrat</b> .....	9
3.1.1 Lentotuhka .....	10
3.1.2 Pohjakuona .....	11
<b>3.2 Kivihiilen louhinnan sivuvirrat</b> .....	12
<b>3.3 Muiden teollisuudenalojen sivuvirtoja</b> .....	12
<b>4. RAUTAPOHJAISTEN KOAGULANTTIEN KÄYTTÖKOHTEITA</b> .....	16
<b>4.1 Kivihiilen polton sivuvirrat</b> .....	16
<b>4.2 Kivihiilen louhinnan sivuvirrat</b> .....	20
<b>4.3 Muiden teollisuudenalojen sivuvirtoja</b> .....	20
<b>5. YHTEENVETO</b> .....	23
<b>6. VIITTEET</b> .....	24

## LYHENNELUETTELO

<b>Lyhenne</b>	<b>Selite</b>
PFS	Rautahydroksidisulfaatti ( <i>polyferric sulfate</i> )
PAS	Alumiinihydroksidisulfaatti ( <i>polymeric aluminum sulfate</i> )
PFASS	Polyrauta-alumiinisilikaattisulfaatti ( <i>polyferric-aluminum-silicate-sulfate</i> )
PAFS	Polyalumiinirautasulfaatti ( <i>polymeric aluminum ferric sulfate</i> )
PFASCS	Polyrauta-alumiinisilikaattikloridisulfaatti ( <i>polyferric-aluminum-silicate-chloride-sulfate</i> )
COD	Kemiallinen hapenkulutus ( <i>chemical oxygen demand</i> )
TSS	Suspendoituneen kuiva-aineen kokonaismäärä ( <i>total suspended solids</i> )
SS	Suspendoituneet kiintoaineet ( <i>suspended solids</i> )
XRD	Röntgendiffraktio ( <i>x-ray diffraction</i> )
XRF	Röntgenfluoresenssi ( <i>x-ray fluorescence</i> )
FTIR	Fourier-muunnos infrapunaspektroskopia ( <i>Fourier-transform infrared spectroscopy</i> )
TEM	Läpäisyelektronimikroskopia ( <i>transmission electron microscopy</i> )
SEM	Pyyhkäisyelektronimikroskopia ( <i>scanning electron microscopy</i> )

## 1. JOHDANTO

Koagulaation ja flokkulaation tutkimus on kehittynyt 1900-luvun viimeisiltä vuosikymmeniltä lähtien tehokkaasti.<sup>1</sup> Niiden tutkimus on edelleen ajankohtaista, ja uusia vedenpuhdistuskemikaaleja eli koagulantteja ja saostamiseen käytettyjä kemikaaleja eli flokkulanteja sekä niiden valmistustapoja kehitetään jatkuvasti.

Nopean teollistumisen myötä vesien saastumisesta on tullut suuri, maailmanlaajuinen ongelma. Suurten vesimäärien puhdistamiseen tarvitaan suuri määrä mahdollisimman tehokkaita ja edullisia koagulantteja.<sup>2</sup> Valmistuskustannuksia sekä koagulanttien hintoja on hankalaa alentaa, koska valmistukseen käytetään teollisen mittakaavan malmeja. Lisäksi malmien louhinta kuluttaa maapallon rajallisia mineraalivarantoja ja tuhoaa ympäristöä. Mikäli koagulantteja valmistettaisiin louhittujen malmien sijaan teollisuuden erilaisista sivuvirroista, voitaisiin yllä mainittujen ongelmien lisäksi vähentää myös sivutuotteiden loppusijoitukseen liittyviä ongelmia. Suuri osa teollisuuden sivutuotteista sijoitetaan maaperään, jossa ne voivat aiheuttaa muun muassa maanalaisten vesivarantojen saastumista.<sup>3</sup> Vain pieni osa sivuvirroista käytetään hyödyksi esimerkiksi rakennusmateriaalien tai tiepäällysteiden valmistuksessa. Sivuvirroista olisi tärkeää kuitenkin valmistaa arvokkaampia tuotteita, jolloin niiden sisältämät metallit voitaisiin hyödyntää.<sup>2</sup> Suurin osa koagulanteista valmistetaan edelleen teollisen mittakaavan malmeista, mutta sivuvirtoja hyödynnetään jo kuitenkin teollisuudessa: Teollisuuskemikaaleja valmistava Kemira tuottaa koagulanttia, rauta(III)- eli ferrisulfaattia, titaanidioksidin valmistusprosessin sivutuotteesta.

Kandidaatintutkielman tarkoituksena oli perehtyä rautasulfaattipohjaisten koagulanttien valmistuksessa hyödynnettyihin sivuvirtoihin, käytettyihin valmistusmenetelmiin ja koagulanteista saatuihin tutkimustuloksiin kirjallisuuskatsauksen keinoin. Tutkielmassa keskityttiin kivihiilen polton ja louhinnan sekä muutaman muun teollisuuden prosessin sivuvirtojen hyödyntämiseen. Vain harvoissa tutkimuksissa valmistettiin pelkästään rautaa sisältäviä koagulantteja, sillä useammasta metallista, tässä tapauksessa raudasta ja alumiinista, valmistettujen koagulanttikompleksien tehon on havaittu olevan yksittäisiä koagulantteja parempi. Tämän vuoksi kandidaatintutkielmassa perehdytään hieman myös alumiinipohjaisiin koagulantteihin.

## 2. YLEISTÄ VEDENPUHDISTUKSESTA

### 2.1 Kolloidiset veden epäpuhtaudet

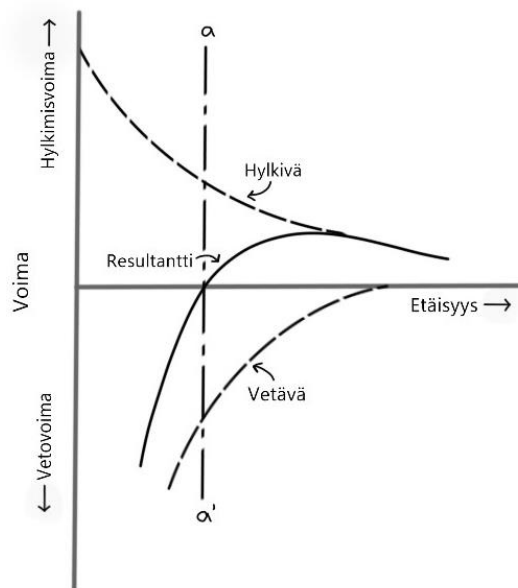
Vesien sisältämät kiinteät hiukkaset voidaan luokitella kolmeen kategoriaan: suuremmat suspendoituneet partikkelit, kolloidit sekä liuenneet kiinteät aineet. Suuremmat partikkelit voivat olla hiekkaa, savea, kiviä tai esimerkiksi kasviainesta. Yleensä suspendoituneet kiinteät partikkelit joko laskeutuvat liuoksen pohjalle tai kelluvat sen pinnalla, jolloin niiden erottaminen liuksesta on mahdollista. Hiukkaset, joiden kokoluokka vaihtelee 10 µm ja 10 nm välillä, luokitellaan kolloideiksi.<sup>1</sup> Niitä voivat olla esimerkiksi mineraaliyhdisteet, pienet keräytymät, liete, bakteerit, plankton, virukset, biopolymeerit sekä makromolekyylit.<sup>4</sup> Kolloidien välillä vallitsee repulsiovoimia, minkä takia ne hylkivät toisiaan ja pysyvät näin erillään.<sup>5</sup>

Liuenneet aineet ovat näistä kolmesta kategoriasta pienimpiä hiukkasia. Tähän kategoriaan kuuluvat esimerkiksi ionikompleksit, molekyylit, polymeeriyhdisteet, polyelektrolyytit sekä orgaaniset molekyylit.<sup>4</sup> Liuenneiden aineiden poistaminen vedestä on mahdollista esimerkiksi saostuksen tai käänteisosmoosin avulla.<sup>1</sup> Käänteisosmoosissa (engl. *Reverse Osmosis, RO*) liuotin pakotetaan paineen avulla liikkumaan puoliläpäisevän kalvon läpi väkevämmästä liuksesta laimeampaan, jolloin epäpuhtaudet jäävät kalvon toiselle puolelle ja puhdas liuotin toiselle puolelle. Käänteisosmoosilla erotetaan yleensä pienimpiä hiukkasia, koska suuremmat hiukkaset tukkivat käytetyt kalvot eikä niiden poistaminen liuksesta käänteisosmoosin avulla ole siis järkevää. Kolloidihiuksien erottaminen onkin tehtävä jollain muulla menetelmällä.<sup>1</sup> Kolloidihiuksat aiheuttavat esimerkiksi veden sameuden sekä värinmuutoksen, joten niiden poisto on oleellista vedenpuhdistuksessa.<sup>5</sup>

Hiukkasen koon pienentyessä sen pinta-alan suhde massaan kasvaa. Mitä pienemmäksi hiukkanen käy, sitä suurempi vaikutus hiukkasen rajapintaan liittyvillä ilmiöillä on hiukkasen ominaisuuksiin. Vastaavasti gravitaation merkitys pienenee hiukkasen koon pienentyessä. Massan vaikutuksen ollessa pieni hiukkasen erottaminen liuksesta pelkän gravitaation vaikutuksesta ei siis käytännössä onnistu.<sup>4</sup> Koagulaatiossa kolloidit destabiloidaan neutraloimalla niiden pintavaraukset ja hiukkasien väliset repulsiovoimat, jolloin ne tarttuvat toisiinsa muodostaen pieniä kertymiä, mikroflokkeja. Flokkulaatiossa nämä mikroflokkit

kiinnittyvät edelleen toisiinsa muodostaen suurempia kertymiä, flokkeja, jotka voidaan poistaa liuksesta esimerkiksi suodattamalla tai sedimentoimalla.<sup>1,4</sup>

Kolloidien väliset hylkivät voimat aiheutuvat niiden pinnalla olevista sähköisistä primäärivarauksista. Kun kolloidit ovat lähellä toisiaan, hylkimisvoima on suuri, mutta hiukkasten välisen etäisyyden ollessa tarpeeksi pieni ne vetävät toisiaan puoleensa. Etäisyyden kasvaessa äärettömästi hylkimisvoima pienenee käytännössä nolnaan.<sup>5</sup> Kuvassa 1 on havainnollistettu hiukkasten välisiä vetovoimia etäisyyden funktiona.



Kuva 1. Hiukkasten väliset vetovoimat niiden välisen etäisyyden funktiona. Resultanttivoima muuttuu vetäväksi voimaksi hiukkasten välisen etäisyyden ollessa pienempi kuin  $a-a'$ . Modifioitu lähteestä Sincero ym.<sup>5</sup>

Primäärivaraus voi olla joko positiivinen tai negatiivinen, ja se esiintyy kolloidin pinnalla pintavarauksena. Se vetää puoleensa vastakkaismerkkisiä varauksia, jolloin kolloidin pinta peittyy varauskerroksella, jota kutsutaan Sternin kerrokseksi (engl. *Stern layer*). Nämä vastaionit taas vetävät puoleensa niille vastakkaismerkkisiä ioneja, jotka ovat samanmerkkisiä primäärivarauksen kanssa. Näistä partikkeleista muodostuvaa kerrosta kutsutaan Gouyn kerrokseksi (engl. *Gouy layer*), joka leviää tasaisesti liuokseen. Sternin kerros liikkuu kiinteästi kolloidin mukana, mutta Gouyn kerros liikkuu hiukkasen mukana vain osittain, sillä se murtuu

jostain kohtaa kerrosta ja muodostaa näin eräänlaisen murtumatason (engl. *shear plane*). Tästä syystä Sternin kerrosta kutsutaan joskus myös kiinteäksi kerrokseksi ja Gouyn kerrosta diffuusiokerrokseksi. Sternin ja Gouyn kerrokset muodostavat primäärivarauksen ympärille kaksikerroksisen sähköisen vaipan.<sup>5</sup>

Sähköiset varaukset aiheuttavat sähköisen potentiaalin, joka on suurimmillaan kolloidin pinnalla ja joka pienenee etäisyyden kasvaessa. Murtumatason etäisyydellä hiukkasen pinnasta olevaa potentiaalia kutsutaan zetapotentiaaliksi (engl. *zeta potential*). Mitä suurempi zetapotentiaalin arvo on, sitä suurempi on hylkimisvoima ja sitä stabiilimpi kolloidi on. Zetapotentiaali on siis kolloidin stabiilisuuden mitta, ja kolloidien destabiloituminen perustuu juuri zetapotentiaalin pienentämiseen lähelle nollaa.<sup>5</sup>

## 2.2 Destabilointimenetelmät

Kolloidien destabilointi voidaan suorittaa eri menetelmillä riippuen koagulantista, sen konsentraatiosta, kolloidien luonteesta ja kemiallisista olosuhteista. Menetelmät voidaan jakaa kahteen kategoriaan: niihin, joissa zetapotentiaalin arvoa lasketaan lähelle nollaa, ja niihin, joissa zetapotentiaalikyynnys kierretään.<sup>1,5,6</sup>

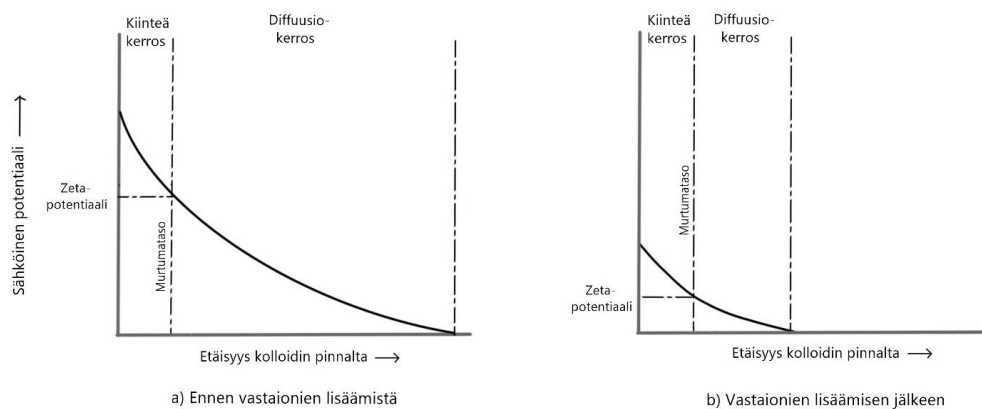
Destabiloitumista varten zetapotentiaalin arvoa voidaan laskea lähelle nollaa esimerkiksi puristamalla kolloidia ympäröivää sähkövarausvaippaa kasaan. Hiukkasten stabiilisuus perustuu muun muassa siihen, että primäärivarausten vastaionien konsentraation ollessa alhainen hiukkasia ympäröivät sähköiset kaksikerroksiset vaipat ovat paksuja ja leveitä, jolloin hiukkaset eivät pääse vuorovaikuttamaan keskenään. Kun vastaionien kokonaiskonsentraatiota kasvatetaan, kasvaa myös ionivahvuus  $I$ , jolloin primäärivaraukset ja vastaionit vetävät toisiaan puoleensa puristaen samalla kokoon niiden välissä olevaa varausvaippaa. Tämä voidaan havainnollistaa Debye-Huckelin parametrin avulla. Debye-Huckelin parametri  $\kappa$  määrittää vastaionien kattaman alueen yhtälön (1) mukaisesti.

$$\kappa = \left( \frac{2000F^2I}{\epsilon_r \epsilon_0 RT} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (1)$$

missä  $F$  on Faradayn vakio,  $I$  ionivahvuus,  $R$  kaasuvakio,  $T$  lämpötila,  $\epsilon_r$  suhteellinen permittiivisyys ja  $\epsilon_0$  tyhjiön permittiivisyys. Diffuusiokerroksen paksuus (engl. *Debye length*)

määritellään Debye-Huckelin parametrin käänteisarvona  $\kappa^{-1}$  eli ionivahvuuden kasvaessa diffuusiokerros kapenee ja varausvaippa puristuu kasaan. Tällöin hiukkaset pääsevät lähemmäs toisiaan. Lopulta van der Waalsin voimien suuruus ylittää hylkimisvoiman suuruuden ja tuloksena on koaguloituminen.<sup>5,6</sup> Menetelmän toimimiseksi liuoksessa tulee olla läsnä ioneja, ja vaikutus onkin riippuvainen ionien kokonaiskonsentraation muutoksesta suoraan verrannollisesti sekä ionivaruksen suuruudesta eksponentiaalisesti: varauksen kasvaessa kolminkertaiseksi ionin vaikutus on noin tuhatkertainen. Mikäli liuokseen lisätään koagulantiksi hydroksidiflokkeja muodostavia metallisuoloja, menetelmä toimii ainoastaan ennen flokkien muodostumista, jolloin koagulantti on liuoksessa vielä ioneina.<sup>1</sup>

Zetapotentiaalia voidaan pienentää lähelle nollaa myös neutraloimalla kolloidin pintavarausta suoraan. Tämä voidaan tehdä käyttämällä koagulanttina joko vastakkaismerkkisiä kolloideja tai vastakkaismerkkisiä ioneja, jotka pääsevät adsorboitumaan vaipan läpi suoraan kolloidin pinnalle neutraloiden pintavarausta.<sup>5</sup> Pintavarausten neutraloiminen pienentää myös zetapotentiaalın arvoa lähelle nollaa kuvien 2a ja 2b mukaisesti, jolloin kolloidien koaguloituminen on helpompaa. Liuokseen lisättävän koagulantin määrä riippuu neutraloitavien kolloidien määrästä, ja koagulantin yliannostus on mahdollista. Mitä enemmän koagulanttia yliannostellaan, sitä kauemmas nolasta zetapotentiaalikin jää. Tällöin kolloidi ei ole enää destabiloitu.<sup>1</sup>



Kuva 2. Kun liuokseen lisätään vastaioneita, ne neutraloivat kolloidin primäärivarausta pienentäen zetapotentiaalın arvoa lähelle nollaa. Modifioitu lähteestä Sincero ym.<sup>5</sup>



Kun koagulanttina toimivia alumiini- tai rautasuoloja lisätään vesiliuokseen oikeassa pH-arvossa, ne saostuvat muodostaen hydroksidiflokkeja. Liuoksen sisältämät kolloidit voivat toimia pohjana hydroksidiflokin muodostumiselle, jolloin kolloidi jää loukkuun muodostuvan flokin sisään. Flokin kasvaessa sen sisään jää loukkuun myös muita kolloidipartikkeleita, jotka voivat koaguloitua keskenään, mikäli ne ovat tarpeeksi lähellä toisiaan. Sulkemalla kolloidit muodostuvien flokkien sisään voidaan zetapotentiaali kiertää.<sup>1,5</sup>

Toinen keino kiertää zetapotentiaali on partikkeleiden silloitus eli silloittava flokkulaatio. Silloittavassa flokkulaatiossa liuoksen sisältämät kolloidit voivat kiinnittyä liuokseen lisätyn flokkulantin, siltamolekyylin, eri kohtiin. Kiinnittyminen voi tapahtua joko kemiallisesti sitoutumalla tai yksinkertaisesti fyysisesti kiinnittymällä. Mikäli kahden kolloidin kiinnittymispaikat ovat lähellä toisiaan, kolloidit voivat liittyä toisiinsa. Silloittava flokkulaatio on mahdollista myös silloin, kun siltamolekyylit kiertyvät ja kolloidit törmäävät toisiinsa.<sup>5</sup> Suuret orgaaniset molekyylit, jotka sisältävät useita sähkövarauksia eri kohdissa molekyylillä, toimivat usein hyvin siltamolekyyleinä silloituksessa.<sup>1</sup>

### 2.3 Jar-testi

Tietyn vesimäärän puhdistamiseen tarvittavan koagulantin määrä sekä vedenpuhdistusprosessille optimaalinen pH-arvo määritetään jar-testillä (engl. *Jar test*). Jar-testi pyrkii jäljittelemään koagulaatio- ja flokkulaatioprosesseja laboratorio-olosuhteissa.<sup>1</sup> Siinä dekanterilasit, joita on tavallisesti 4–6 kappaletta, täytetään tutkittavalla vesinäytteellä, minkä jälkeen astioihin lisätään toisistaan poikkeavat määrät koagulanttia. Koagulantti muuttaa liuoksen pH-arvoa, joten pH täytyy säätää halutuksi koagulantin annostelun jälkeen. Aluksi systeemejä sekoitetaan voimakkaasti koaguloitumisen saavuttamiseksi, minkä jälkeen sekoitusta jatketaan pienemmällä teholla, jolloin flokkien kasvaminen on mahdollista. Tämän jälkeen havaitut tulokset analysoidaan. Samea näyte viittaa huonoon koagulaatioon, kun taas kirkas, flokkeja sisältävä näyte viittaa hyvään koagulaatioon. Pienin määrä koagulanttia, joka saa aikaan kirkkaan vesinäytteen, kuvaa optimitalannetta, jota lopulta käytetään tehtaan varsinaisessa vedenpuhdistuksessa.<sup>1,4,5</sup>

Koagulaatiossa ja flokkulaatiossa sekoitusnopeudella ja -ajalla on merkitystä. Liian lyhyessä sekoitusajassa koagulantti ei ehdi sekoittua koko näytteeseen eikä näin ollen saavuttaa tarpeeksi

törmäyksiä hiukkasten välillä. Toisaalta jos sekoitusaika on liian pitkä, muodostuneet flokit voivat hajota ja flokkulaation teho voi laskea.<sup>7</sup> Myös sekoitusnopeudella on merkitystä. Sekoituksen on oltava nopeampi esimerkiksi silloin, jos näyte sisältää kiintoainetta.

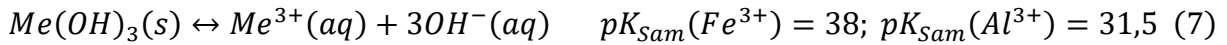
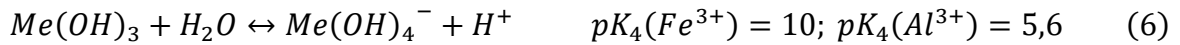
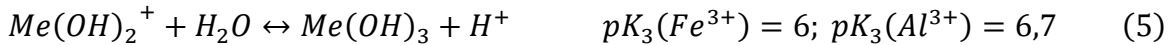
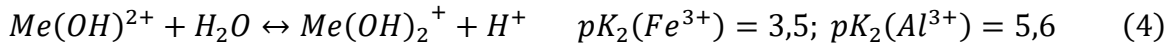
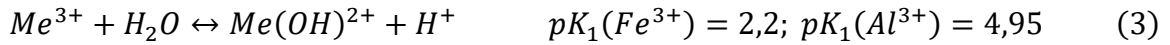
## 2.4 Metallikoagulantit

Prosessiin tarvittavan koagulantin valinta riippuu esimerkiksi kolloidien destabilointiin käytettävästä menetelmästä. Jokainen menetelmä asettaa koagulantille ja sen ominaisuuksille erilaisia vaatimuksia. Sähkövarausvaipan kokoonpuristamiseen ja varauksen neutralointiin sopivat kationeita muodostavat yhdisteet, kun taas menetelmään, jossa kolloidi suljetaan muodostuvan flokin sisään, sopivat ne yhdisteet, jotka muodostavat hydroksidisakkaa. Käytännössä näihin menetelmiin sopivat hyvin koagulanteiksi juuri rauta- ja alumiinisulfaat. Silloittavaan flokkulaatioon kyseiset suolat eivät sovi, sillä menetelmään vaadittaisiin pitkärakenteista kationista tai anionista molekyyliä. Tästä voidaan kuitenkin päätellä, että alumiini- ja rautasuolojen käyttö koagulantteina on yleistä, koska niitä voidaan käyttää useiden eri menetelmien kohdalla eikä tällöin tarvitse tietää kunnolla esimerkiksi kolloidien ominaisuuksia.<sup>1</sup> Alumiini- ja rautasuolat ovat hyviä koagulantteja myös niiden helpon saatavuuden sekä suhteellisen alhaisen hinnan vuoksi.<sup>4</sup>

Kun kolmenarvoista metallikoagulanttia lisätään veteen, sen metallikationi ( $Me^{3+}$ ) muodostaa kuuden vesimolekyylin kanssa oktaedrin mallisen hydraatin. Vesimolekyylit polarisoituvat metallikationin varauksen vaikutuksesta, jolloin niistä voi irrota yksi tai useampi protoni riippuen liuoksen pH-arvosta. Mitä useampi vesimolekyyli korvautuu hydroksidi-ionilla, sitä pienemmäksi käy hydraatin varaus yhtälön (2) mukaisesti. Metallina on tässä tapauksessa joko kolmenarvoinen rauta ( $Fe^{3+}$ ) tai alumiini ( $Al^{3+}$ ).<sup>8</sup>



Yhtälössä (2) liuoksen pH-arvo kasvaa vasemmalta oikealle. Varaukseton metallihydroksidi ( $Me(OH)_3$ ) on veteen niukkaliukoinen, mutta pH-arvon kasvaessa dominoivaksi muodoksi tulee liukoinen anioni ( $Me(OH)_4^-$ ).<sup>8</sup> Seuraavalla sivulla on kuvattuna metallin hydrolysoituminen eri vaiheissa ja vaiheita vastaavat pK-arvot raudalle ja alumiinille (yhtälöt 3–6) sekä kiinteän metallihydroksidin liukeneminen ja sitä vastaavat liukoisuustulon arvot  $pK_{Sam}$  (yhtälö (7)).<sup>8-10</sup>



Kun verrataan kolmenarvoisten raudan ( $Fe^{3+}$ ) ja alumiinin ( $Al^{3+}$ ) hydroksidien pK-arvoja keskenään, huomataan, että raudan pK-arvot ylettyvät laajemmalle alueelle. Ferrihydroksidin eri muotojen konsentraatiot saavuttavat jokainen suuren suhteellisen konsentraation jossain pH-arvossa, ja tämä pH-alue – noin 8 yksikköä – on laajempi kuin mitä alumiini(III)hydroksidilla – noin 1 yksikkö.<sup>8</sup> Rautapohjaisen koagulantin käyttöalue on siis pH-arvon suhteen paljon suurempi, sillä se kestää paremmin pH:n muutoksia.<sup>1,4</sup>

Yleisimpiä rautapohjaisia koagulantteja ovat rauta(III)- eli ferrisulfaatti ( $Fe_2(SO_4)_3$ ), rauta(II)- eli ferrosulfaatti ( $FeSO_4$ ), ferrikloridi ( $FeCl_3$ ) sekä ferrikloridisulfaatti ( $FeSO_4Cl$ ).<sup>4</sup> Lisäksi viime aikoina on tutkittu muita tehokkaita potentiaalisia vaihtoehtoja, kuten ferraatteja. Näiden lisäksi on olemassa polymeroituja alumiini- ja rautakoagulantteja. Koska raudan ja alumiinin hydrolysoituminen ei ole täysin hallittua, vaan veteen lisättäessä ne muodostavat sarjan erilaisia metallihydroksideja, on tutkittu alumiini- ja rautapohjaisten polymeroitujen koagulanttien käyttöä.<sup>1,4,11</sup> Niiden avulla tiettyjen yhdisteiden hydrolysointi on mahdollista prosessiolosuhteista riippumatta. Polymeroidut epäorgaaniset koagulantit voivat toimia useissa eri veden lämpötiloissa sekä laajalla pH-alueella, jolloin pH:n säätöön ei tarvita ylimääräisiä kemikaaleja. Tarvittavan koagulantin määrä on pienempi verrattuna tavallisiin metallikoagulantteihin, jolloin myös puhdistuksessa muodostuvan kiinteän jätteen määrä on luonnollisesti pienempi. Koagulantin vaihtaminen polymeroituun koagulanttiin voi nopeuttaa flokkulaatiota sekä lisätä prosessin tehokkuutta kokonaisuudessaan.<sup>1,4</sup> Rautasulfaattipitoisia polymeroituja koagulantteja ovat esimerkiksi rautahydroksidisulfaatti PFS (engl. *polyferric sulfate*), polyrauta-alumiinisilikaattisulfaatti PFASS (engl. *poly-ferric-aluminum-silicate-sulfate*) ja polyalumiinirautasulfaatti PAFS (engl. *polymeric aluminum ferric sulfate*).<sup>7,11,12</sup>

### 3. KOAGULANTTIEN VALMISTUKSESSA HYÖDYNNETYT SIVUVIRRAT

Väestönkasvun ja parantuneen elintason myötä puhtaan veden tarve on kasvanut. Toisaalta nopean teollisen kehittymisen myötä myös veden saastuminen on lisääntynyt. Kasvaneen veden kulutuksen vuoksi vedenpuhdistukseen käytettävien koagulanttien tarve on nykyään suuri. Niiden tulisi olla sekä mahdollisimman edullisia että tehokkaita. Koska suurin osa koagulantin valmistajista käyttää raaka-aineenaan teollisen mittakaavan malmeja, on koagulanttien hinnan alentaminen haastavaa.<sup>2,13</sup> Hyödyntämällä teollisuuden sivuvirtoja koagulanttien raaka-aineina voidaan niiden valmistuskustannuksia pienentää, minkä lisäksi myös maapallon mineraalivarannot säilyvät ja ympäristön tuhoutumista voidaan vähentää louhimisen ja jätteen uudelleensijoittamisen vähentymisen myötä.<sup>13</sup> Jotkin yritykset, kuten Kemira, hyödyntävät jo teollisuuden sivuvirtoja koagulanttien valmistuksessa.

Yleisimmät koagulantit ovat rauta- tai alumiinipohjaisia. Juomaveden sisältämän alumiinin vaikutusta neurologisten sairauksien, kuten Alzheimerin taudin, riskitekijänä on kuitenkin tutkittu.<sup>14,15</sup> Lisäksi rautasuolat toimivat koagulantteina laajemmalla pH-alueella kuin alumiinisuolat.<sup>3</sup> Seuraavissa osioissa keskitytään pääasiassa rautasulfaattipitoisten koagulanttien valmistusmenetelmiin teollisuuden sivuvirroista. Koska useissa tutkimuksissa valmistettiin kuitenkin koagulanttikomplekseja yksittäisten koagulanttien sijaan, tullaan osioissa käsittelemään raudan lisäksi myös alumiinia.

#### 3.1 Kivihiilen polton sivuvirratt

Hiilen osuus maailman primäärienergiasta on noin 25 %.<sup>16</sup> Yleisin kivihiilen poltossa muodostuva sivutuote on lentotuhka (engl. *fly ash*).<sup>17</sup> Vuonna 2009 pelkästään Kiinassa poltetusta kivihielestä muodostuvan lentotuhkan määrä oli noin 200 miljoonaa tonnia.<sup>11,16</sup> Lentotuhka on savukaasujen mukana leijuvia palamattomia hiukkasia, kun taas pohjakuona (engl. *boiler slag*) on kattilan pohjalle keräytyvää sulanutta epäorgaanista materiaalia, joka erotuksen ja käsittelyn jälkeen muistuttaa hiekkaa.<sup>17</sup> Suurin osa lentotuhkasta ja pohjakuonasta sijoitetaan kaatopaikoille, ja vain pieni osa hyödynnetään raaka-aineena esimerkiksi sementin, rakennusmateriaalien tai tiepäällysteiden valmistuksessa.<sup>2,11</sup>

### 3.1.1 Lentotuhka

Lentotuhkan fysikaaliset ja kemialliset ominaisuudet riippuvat muun muassa kivihiilen lähteestä, polttoprosessista ja lentotuhkan keräysmenetelmästä.<sup>12,18</sup> Hiilen palaessa palamaton mineraaliaines muodostaa tuhkaa, joka koostuu enimmäkseen pii-, alumiini-, rauta- sekä kalsiumyhdisteistä ja jossain määrin myös magnesium-, natrium-, kalium- ja titaaniyhdisteistä. Yhdisteet voivat olla esimerkiksi sulfaatteja, oksideja tai silikaatteja.<sup>11,12,18</sup> Rauta ja alumiini ovat lentotuhkan yleisimmät metalliset alkuaineet, minkä vuoksi lentotuhkaa voitiin käyttää raaka-aineena rauta- ja alumiinipohjaisten koagulanttien valmistuksessa.<sup>12,18,19</sup> Lentotuhkasta valmistetut koagulanttikompleksit koostuivat esimerkiksi ferrisulfaatista ( $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ) ja alumiinisulfaatista ( $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ) tai rauta- ja alumiinihydroksidisulfaateista (PFS, *polymeric ferric sulfate* ja PAS, *polymeric aluminum sulfate*).<sup>12,18</sup>

Lentotuhkaa käytetään muun muassa betonissa sekä mullassa parantamaan niiden ominaisuuksia, kuten betonin kestävyyttä ja mullan kosteuden pitävyyttä.<sup>11,12</sup> Sen käyttöä lannoitteissa on myös tutkittu.<sup>12</sup> Lentotuhkaa on lisäksi mahdollista käyttää veden puhdistuksessa adsorbenttina. Sen teho riippuu esimerkiksi käytettävästä lentotuhkasta ja puhdistettavan veden laadusta. Adsorptioon kuluvan lentotuhkan määrä on kuitenkin suuri, jolloin myös adsorption jälkeen hävitettävän liejun määrä on suuri. Lisäksi adsorptiossa jää hyödyntämättä lentotuhkan sisältämät arvokkaat metallit.<sup>19</sup> Lentotuhkasta olisikin järkevämpää valmistaa arvokkaampia tuotteita, kuten koagulantteja.

Taulukkoon 1 on koottu lentotuhkasta valmistettuja rautapohjaisia koagulantteja sekä niiden valmistuksen vaiheita. Useassa tutkimuksessa lentotuhkanäytteen käsittely aloitettiin pesemällä se kuumalla vedellä. Näin näytteestä saatiin poistettua emäksiset yhdisteet ja vähennettyä hapon kulutusta varsinaisessa uuttovaiheessa.<sup>12</sup>

Taulukko 1. Koagulanttien valmistus lentotuhkasta.

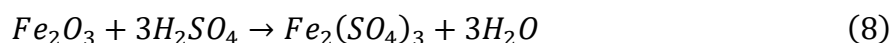
KOAGULANTTI	VALMISTUKSEN VAIHEET
<b>PFASS</b>	Happouutto, emäsuutto, polymerisointi <sup>11</sup>
<b>PFS+PAS</b>	Pesu kuumalla vedellä, 96 % H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> lisäys, hydrolyysi, polymerisointi <sup>12</sup>
<b>FERRI- JA ALUMIINISULFAATTI</b>	Pesu kuumalla vedellä, H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> lisäys, sekoitus ja kuumennus (happouutto) <sup>18</sup>
<b>RAUTA- JA ALUMIINISULFAATTEJA JA -SILIKAATTEJA</b>	Esikäsittelynä kalsinointi Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> :lla (lentotuhkan aktivointi ja konversiotehokkuuden parantaminen), happouutto (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /HCl) <sup>19</sup>
<b>FERRI- JA ALUMIINISUOLOJA JA -SULFAATTEJA</b>	Happouutto H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> <sup>16</sup>

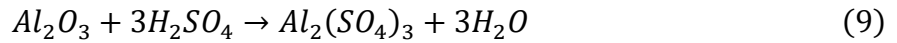
Kaikki taulukossa 1 mainitut koagulantit sisälsivät raudan lisäksi myös alumiinia, ja osa esimerkiksi silikaa. Vaikka tutkimuksissa valmistettiin keskenään erilaisia koagulanttikomplekseja, niitä lähes kaikkia yhdistävä piirre oli käytetty valmistusmenetelmä eli happouutto.

### 3.1.2 Pohjakuona

Pohjakuona koostuu pääasiassa piin, alumiinin ja raudan oksideista sekä lisäksi kalsiumin, magnesiumin ja titaanin oksideista. Sen sisältämän alumiini(III)- ja ferrioksidin massojen suhde on sopiva koagulanttikompleksin valmistusta varten. Pohjakuonanäyte valmisteltiin samoin kuin lentotuhkanäyte pesemällä se ensin kuumalla vedellä, jotta suurin osa alkali- ja maa-alkalimateriaaleista saatiin poistettua. Myös pohjakuonanäytteen tapauksessa koagulanttikompleksi valmistettiin uuttamalla näytettä rikkihapolla (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>).<sup>2</sup>

Pohjakuonanäytteessä olevan ferrioksidin ja rikkihapon välillä tapahtunut reaktio on yhtälössä (8). Vastaava reaktio tapahtui myös alumiinioksidin ja rikkihapon välillä (yhtälö (9)).<sup>2</sup>





### 3.2 Kivihiilen louhinnan sivuvirrat

Ferrisulfaattia voitiin valmistaa myös bioliuotuksella kivihiilen louhinnassa muodostuvasta kiviaineksesta, joka sisälsi pyriittiä eli rautadisulfidia ( $FeS_2$ ). Bioliuotuksessa raaka-aine rikastettiin ja murskattiin, minkä jälkeen se hapetettiin bakteeriliuoksella, joka sisälsi asidofiilisiä eli happamissa oloissa eläviä bakteereja (*Acidithiobacillus ferrooxidans*). Pyriitti hapettui bakteeriliuoksen vaikutuksesta ferrisulfaatiksi. Bakteeriliuos kiersi prosessissa raaka-aineella pakatun kolonnin läpi. Bakteerit lisäsivät pyriitin hapettumista ja liukenemista moninkertaisesti. Kun raudan ja sulfaatin maksimikonversiot saavutettiin (tutkimuksesta riippuen neljästä kahdeksaan viikkoon), valmistettu liuos suodatettiin ja haihdutettiin niin, että lopullisen liuoksen rautapitoisuudeksi saatiin 12 m-%.<sup>14,20</sup> Lisäksi tutkittiin muiden asidofiilisten bakteerien läsnäoloa liuoksessa.<sup>14</sup>

### 3.3 Muiden teollisuudenalojen sivuvirtoja

Rautapohjaisten koagulanttien valmistusta myös muista sivuvirroista on tutkittu jonkin verran. Esimerkiksi titaanidioksidin valmistuksessa, öljyliuskeen poltossa ja teräksen galvanoinnissa muodostuvista sivuvirroista on valmistettu erilaisia koagulantteja. Tutkimusten kohteina olivat esimerkiksi käytettyjen menetelmien tai reagenssien vaikutus valmistettuun koagulanttiin ja sen rakenteeseen. Valmistetut koagulantit sekä käytetyt valmistusmenetelmät ovat taulukossa 2.

Taulukko 2. Titaanidioksidin valmistuksessa, öljyliuskeen poltossa sekä teräksen galvanoinnissa muodostuvista sivuvirroista valmistettuja koagulantteja sekä niiden valmistusmenetelmiä.

KOAGULANTTI	SIVUVIRTA	VALMISTUSMENETELMÄ
<b>PAFS</b>	Titaanidioksidin valmistus (FeSO <sub>4</sub> · 7H <sub>2</sub> O)	Tahnan muodostaminen tislatulla vedellä, happamoittaminen (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ja H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ), hapettaminen (HNO <sub>3</sub> ), hydrolyysi- ja polymerisaatiotehon parantaminen (H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> ) sekä emäksisyyden säätäminen (NaOH) <sup>7,21</sup>
<b>PAFS</b>	Titaanidioksidin valmistus (FeSO <sub>4</sub> · 7H <sub>2</sub> O)	Näytteen hapettaminen ja liuoksen valmistaminen (HNO <sub>3</sub> ), alumiinisulfaatin (Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ) lisääminen, hydrolyysi- ja polymerisaatiotehon parantaminen (H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> ), OH/Fe-suhteen muuttaminen natriumkarbonaattijauhetta (Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ) lisäämällä <sup>21</sup>
<b>PFASS</b>	Öljyliuskeen poltossa muodostuva tuhka	Rauta-alumiiniliuoksen valmistus happouutolla (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ), vesilasiliuoksen valmistus emäsuutolla (NaOH), vesilasiliuoksen polymerisointi polysilikaattiliuokseksi, liuosten yhdistäminen, kuivaus ja murskaus <sup>22</sup>
<b>PFASCS</b>	Öljyliuskeen poltossa muodostuva tuhka	Rauta-alumiiniliuoksen valmistus happouutolla (HCl tai HCl + H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ), vesilasiliuoksen valmistus emäsuutolla (NaOH), vesilasiliuoksen polymerisointi polysilikaattiliuokseksi, liuosten yhdistäminen, kuivaus ja murskaus <sup>22</sup>
<b>FERRIKLORIDI-SULFAATTI</b>	Teräksen galvanoinnissa muodostuva sivutuote (FeSO <sub>4</sub> · xH <sub>2</sub> O)	Kloorikaasun (Cl <sub>2</sub> ) valmistaminen vetykloridista (HCl) ja kaliumpermanganaatista (KMnO <sub>4</sub> ), kaasun ja kidevedellisen ferrosulfaatin yhdistäminen <sup>3</sup>
<b>FERRISULFAATTI</b>	Teräksen galvanoinnissa muodostuva sivutuote (FeSO <sub>4</sub> · xH <sub>2</sub> O)	Näytteen kuumentaminen rikkihapossa (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ), pesu etanolilla, tuotteen kuivaus <sup>3</sup>

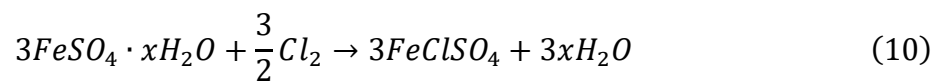


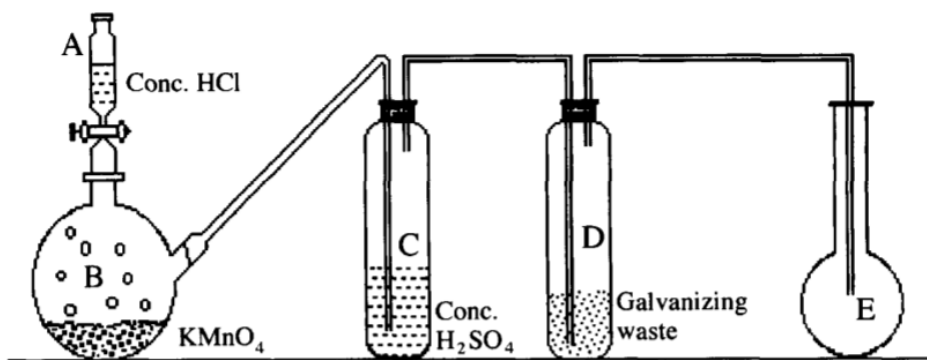
Yksi titaanidioksidin valmistuksessa muodostuvista sivutuotteista on ferrosulfaattiheptahydraatti ( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ). Siitä voitiin valmistaa polyalumiinirautasulfaattia (PAFS) kahdella, toisistaan hieman poikkeavalla menetelmällä.<sup>21</sup> Titaanidioksidin valmistuksen sivuvirtaa on jo hyödynnetty teollisessa mittakaavassa, sillä Kemira valmistaa tuottamansa titaanidioksidin sivutuotteesta ferrosulfaatista ferrisulfaattia koagulantiksi vedenpuhdistukseen.

Myös liuskeöljyn (engl. *shale oil*) poltosta muodostuvan tuhkan käyttöä koagulantin valmistuksessa on tutkittu, joskin hyvin vähän. Koska liuskeöljyä käytetään esimerkiksi energianlähteenä, lisääntyneen energiankulutuksen myötä liuskeöljyn louhinta ja käyttö on kasvanut vuosikymmenten aikana. Liuskeöljyn jalostuksesta jää jäljelle suuri määrä poltossa muodostunutta tuhkaa, joka koostuu pääasiassa alumiini-, rauta- ja piiyhdisteistä sekä jossain määrin myös kalsium-, magnesium-, natrium-, kalium- ja titaaniyhdisteistä. Öljyliusketuhkan sovellutuksia hyödynnetään esimerkiksi zeoliitin, arogeelin sekä rakennusmateriaalien valmistuksessa. Arvokkaampien tuotteiden valmistus olisi kuitenkin järkevämpää, sillä silloin voitaisiin hyödyntää sivutuotteen sisältämät metallit.<sup>22</sup>

Vaihtamalla öljyliusketuhkan uuttoon käytettävää happoa voitiin valmistaa hieman erilaisia koagulantteja. Tekemässään tutkimuksessa Sun ym. (2011) valmistivat muun muassa polyrauta-alumiinisilikaattisulfaattia (PFASS) rikkihapolla sekä polyrauta-alumiinisilikaattikloridisulfaattia (PFASCS) uuttamalla öljyliusketuhkaa joko pelkällä vetykloridilla tai rikkihapon ja vetykloridin seoksella. Lisäksi Al/Fe -suhteen sekä  $2\text{HCl}/\text{H}_2\text{SO}_4$  -suhteen muuttaminen muutti myös valmistetun koagulantin rakennetta.<sup>22</sup>

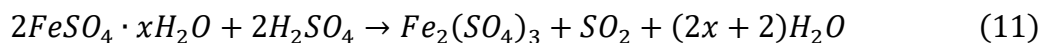
Erilaisia rautapohjaisia koagulantteja voitiin valmistaa myös kidevedellisestä ferrosulfaatista ( $\text{FeSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ), joka on teräksen galvanoinnissa muodostuvaa sivutuotetta. Ferrikloridisulfaatin ( $\text{FeClSO}_4$ ) valmistuksessa näyteastiaan lisättiin kloorikaasua, joka reagoi ferrosulfaatin kanssa yhtälön (10) mukaisesti.<sup>3</sup> Kuvassa 3 on lisäksi havainnollistettu kyseisen koagulantin valmistusprosessi.





Kuva 3. Ferrikloridisulfaatin valmistus galvanoinnissa muodostuvasta sivutuotteesta. Astiassa B valmistettiin kloorikaasua ( $Cl_2$ ) vetykloridista (HCl) sekä kaliumpermanganaatista ( $KMnO_4$ ), astiassa C valmistettu kaasu pestiin ja kuivattiin rikkihapon ( $H_2SO_4$ ) avulla. Puhdas kloorikaasu ohjattiin astiaan D, jossa se reagoi galvanoinnissa syntyvän sivutuotteen kanssa muodostaen ferrikloridisulfaattia. Astiaan E kerättiin jäljelle jäänyt kloorikaasu.<sup>3</sup>

Ferrisulfaatin ( $Fe_2(SO_4)_3$ ) valmistuksessa näytettä kuumennettiin rikkihapossa ( $H_2SO_4$ ), jolloin tapahtui yhtälön (11) mukainen reaktio. Reaktiosta tuotteena saatu ferrisulfaatti pestiin etanolilla, minkä jälkeen se kuivattiin uunissa valkeaksi jauheeksi.<sup>3</sup>



Muita vaihtoehtoisia sivuvirtoja koagulanttien valmistukseen voisivat olla alumiinin valmistuksessa muodostuva bauksiittijäte, joka sisältää muun muassa raudan, alumiinin ja piin oksideja, sekä kupari- ja nikkeli-kaivosten sivukiven sisältämät pyriitti ( $FeS_2$ ) ja pyrroitiitti ( $FeS_x$ ,  $1 \leq x < 2$ ), joita hapettamalla saatiin valmistettua raudan eri oksideja, kuten hematiittia ( $Fe_2O_3$ ) ja magnetiittia ( $Fe_3O_4$ ).<sup>23,24</sup>

## **4. RAUTAPOHJAISTEN KOAGULANTTIEN KÄYTTÖKOHTTEITA**

Koagulantin tarkoituksena vedenpuhdistuksessa on poistaa epäpuhtaudet vedestä mahdollisimman pienellä määrällä koagulanttia, laajimmalla mahdollisella pH-alueella ja mahdollisimman nopeasti. Kun lisättävän koagulantin määrä on pieni, myös vedenpuhdistuksessa muodostuvan kiinteän jätteen määrä on pienempi. Koagulantin toimiessa laajalla pH-alueella vesinäytteen pH:n säätöön ei tarvita erillisiä kemikaaleja. Kun koagulantti toimii nopeasti, se vähentää sedimentaatioon kuluva aikaa ja vedenpuhdistusprosessi on nopeampi.<sup>19</sup> Veden ominaisuuksien perusteella ei voida ennustaa optimaalista koagulantin määrää, joten jar-testit ovat yksinkertainen keino määrittää optimiolosuhteet vedenpuhdistukseen.<sup>1</sup>

Koagulanttikompleksien tehon on usein havaittu olevan parempi kuin yksittäisten koagulanttien, ja niitä tarvitsee yleensä annostella pienempi määrä verrattuna tavallisiin koagulantteihin saman puhdistustehon saavuttamiseksi. Rauta- ja alumiinikoagulanteilla on molemmilla omat etunsa ja haittansa. Valmistamalla koagulanttikomplekseja voidaan saavuttaa molempien metallikoagulanttien hyvät ominaisuudet ja toisaalta poistaa tai vähentää niiden huonoja ominaisuuksia.<sup>22</sup> Koagulanttikompleksit ovatkin usein parempi vaihtoehto kuin pelkkä rauta- tai alumiinikoagulantti. Kappaleessa 4 perehdytään sivuvirroista valmistettujen koagulanttien ja koagulanttikompleksien karakterisointiin, konversiotehokkuuteen vaikuttaviin tekijöihin sekä jar-testeistä saatuihin tuloksiin.

### **4.1 Kivihiilen polton sivuvirrat**

Taulukossa 3 on yhdistetty lentotuhkasta ja pohjakuonasta valmistettujen koagulanttien karakterisointiin liittyvät tiedot sekä tiedot siitä, millaisia jätevesiä jar-testeissä tutkittiin ja mitä ominaisuuksia niistä mitattiin. Lisäksi taulukossa on mainittu tutkimuksiin liittyviä yksityiskohtia.

Taulukko 3. Kivihiilen polton sivuvirroista valmistettujen koagulanttien sekä niiden tehokkuuden tutkimista.

<b>KOAGULANTTI</b>	<b>MITÄ TUTKITTIIN?</b>	<b>JÄTEVEDEN LAATU JA MITATUT ARVOT</b>	<b>MUUTA</b>
<b>PFASS</b>	(Al+Fe/Si) suhteen vaikutusta konversiotehokkuuteen	Öljyinen jätevesi, mitattiin sameutta ja COD	Lentotuhkanäytteiden rakenteen ja muodon karakterisointi: XRD, FTIR, TEM. <sup>11</sup>
<b>PFS+PAS</b>	Reaktiolämpötilan ja -ajan vaikutusta konversiotehokkuuteen	Synteettinen jätevesi, mitattiin sameutta ja TSS	Savukaasun märkäpesu/SO <sub>2</sub> hapettaminen natriumklooraattilla NaClO <sub>3</sub> . <sup>12</sup>
<b>FERRI- JA ALUMIINISULFAATTI</b>	Reaktiolämpötilan ja -ajan vaikutusta konversiotehokkuuteen	Mitattiin sameutta, arsenikin konsentraatiota sekä COD	Konversiotehokkuus: Fe <sup>3+</sup> : 84,8 % ja Al <sup>3+</sup> : 55,1 % <sup>18</sup>
<b>RAUTA- JA ALUMIINISULFAATTEJA JA -SILIKAATTEJA</b>	Kalsinoinnin, hapon, sen konsentraation sekä happoliuoksen tilavuuden ja lentotuhkan massan suhteen (L/S, ml/g), vaikutusta konversiotehokkuuteen	Soijapavun sekä maidon jätevesi (korkeat COD-arvot), mitattiin COD sekä SS	Valmistetun koagulantin tehoa verrattiin lentotuhkan adsorptiokykyyn <sup>19</sup>
<b>FERRI- JA ALUMIINISUOLOJA JA -SULFAATTEJA</b>	L/S-suhteen, reaktiolämpötilan, rikkihapon konsentraation ja	Kotitalouksien jätevesi, mitattiin SS, COD ja PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> -P	Lentotuhkan karakterisointi: XRF. Al <sup>3+</sup> konsentraatio EDTA-titrauksella, Fe <sup>3+</sup> ja Fe <sup>2+</sup> konsentraatio kolorimetrisellä

	lentotuhkapartikkeleiden koon vaikutusta konversiotehokkuuteen		määrityksellä (1,10-fenantroliini). Aktivoitun silikan käyttö flokkulaation tehostamisessa <sup>16</sup>
<b>FERRI- JA ALUMIINISULFAATTIPOHJAINEN KOAGULANTTI*</b>	Reaktioajan ja -lämpötilan vaikutusta konversiotehokkuuteen	Kotitalouksien jätevesi, mitattiin sameutta ja COD	Pohjakuonanäytteen karakterisointi: SEM, XRD ja XRF <sup>2</sup>

\*Pohjakuonasta valmistettu koagulantti

Taulukosta 3 voidaan huomata, että kaikissa kivihiilen polton sivuvirtoihin liittyvissä tutkimuksissa jar-testissä tutkitusta vesinäytteestä mitattiin joko sameutta, kemiallista hapenkulutusta (COD) tai molempia. Se, millaista jätevesinäytettä jar-testissä käsiteltiin, riippui tutkimuksesta. Lähes kaikissa tutkimuksissa analysoitiin myös reaktiolämpötilan ja -ajan vaikutusta konversiotehokkuuteen. Konversiotehokkuutta olisi mahdollista nostaa lämpötilaa kasvattamalla. Liian korkea reaktiolämpötila kuitenkin kuluttaisi huomattavan määrän energiaa, joten lämpötilan nostaminen loputtomasti ei olisi kannattavaa varsinkaan teollisessa mittakaavassa.<sup>2</sup>

Li ym. (2011) sekä Sun ym. (2011) karakterisoivat sivuvirrasta otetut näytteet ennen koagulanttien valmistamista. Karakterisoinnissa käytettävät menetelmät olivat XRD, FTIR, TEM, SEM ja XRF.<sup>2,11</sup> Tutkimuksessaan Li ym. (2009) havaitsivat, että koagulanttikompleksi oli yli 85 % tehokkaampi veden sameuden poistossa kuin pelkkä rauta- tai alumiinisulfaatti pienillä koagulanttipitoisuuksilla. Tällöin tarvittavaa koagulanttia riittää pieni määrä, jolloin myös puhdistuksessa muodostuvan rauta- ja alumiinijätteen määrä on pienempi.<sup>12</sup> Lisäksi Hu ym. (2016) havaitsivat, että lentotuhkasta valmistettu koagulanttikompleksi pystyi kilpailemaan muiden koagulanttien kanssa puhdistustehollaan.<sup>16</sup>

Ferri- ja alumiinisulfaattikoagulantin tapauksessa alumiinin heikompi konversiotehokkuus verrattuna raudan konversiotehokkuuteen johtui todennäköisesti epäsuotuisten alumiinioksidien muodostumisesta kivihiilen polton aikana. Vaikka valmistettu koagulantti sisälsikin jonkin verran epäpuhtauksia, esimerkiksi arseenia (As), kadmiumia (Cd) ja elohopeaa (Hg), vedenpuhdistukseen tarvittavan koagulantin määrä on usein niin pieni (alle 200 ppm), että epäpuhtauksien määrän muutos puhdistettavassa vedessä ei ole merkittävä. Koagulantin ja epäpuhtauksien vaikutus terveyteen on kuitenkin arvioitava aina jokaisesta lentotuhkanäytteestä erikseen.<sup>18</sup>

Valmistettujen koagulanttien tehokkuuksiin liittyvät tutkimukset kohdistuivat eri lähteistä peräisin olevien jätevesien puhdistukseen. Lisäksi yhdessä tutkimuksessa tutkittiin koagulantin valmistuksen ohella savukaasun märkäpesua natriumkloraatilla ( $\text{NaClO}_3$ ) rikkidioksidin ( $\text{SO}_2$ ) hapettamiseksi, ja yhdessä ortopiihaposta valmistetun aktivoituneen silikan käyttöä flokkulaation tehostamiseksi.<sup>12,16</sup> Savukaasun märkäpesussa muodostuvaa reaktiotuotetta voitaisiin käyttää

esimerkiksi koagulanttikompleksin valmistuksessa.<sup>12</sup> Lisäksi joissain tutkimuksissa koagulanttikompleksin tehoa verrattiin kaupallisiin koagulantteihin, yksittäiseen ferri- tai alumiinisulfaattiin tai lentotuhkan adsorptiokykyyn.<sup>12,16,19</sup> Useammassa tutkimuksessa havaittiin, että liian suuri määrä koagulanttia ei parantanut sen vedenpuhdistustehoa loputtomiin.<sup>11,16</sup> Jar-testeissä pH-arvon säätely tapahtui yleensä rikkihapon (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) ja natriumhydroksidin (NaOH) avulla.<sup>12</sup>

#### **4.2 Kivihiilen louhinnan sivuvirrat**

Kivihiilen louhinnassa syntyvästä kiviaineksesta valmistetun ferrisulfaatin tehoa verrattiin kaupalliseen PFS:ään, ja tulokset olivat samaa luokkaa. Kalsiumin määrä valmistetussa ferrisulfaatissa oli paljon suurempi, sillä sitä oli lisätty liuokseen hivenaineena lisäämään bakteerien kasvua. Valmistamalla koagulanttia bioliuotuksella saatiin rikastetusta kiviaineksesta talteen 48 % siinä olleesta pyriitistä.<sup>20</sup>

Myös raaka-aineessa olevan pyriitin konsentraation vaikutusta valmistetun koagulantin puhtauteen on tutkittu. Pyriitistä valmistetut koagulantit sisälsivät epäpuhtauksina muun muassa alumiinia (Al), kalsiumia (Ca), kuparia (Cu), kromia (Cr), magnesiumia (Mg), mangaania (Mn), lyijyä (Pb) ja sinkkiä (Zn). Tutkimuksessa havaittiin, että mitä suurempi raaka-aineen pyriittikonsentraatio oli, sitä vähemmän epäpuhtauksia valmis tuote sisälsi ja sitä puhtaampaa valmistettu ferrisulfaatti oli. Louhinnasta ylijäävän kiviaineksen pyriittikonsentraatio ei ollut sellaisenaan tarpeeksi korkea, joten kiviaines tuli rikastaa ennen koagulantin valmistusta.<sup>14</sup>

#### **4.3 Muiden teollisuudenalojen sivuvirtoja**

Taulukossa 4 on listattu titaanidioksidin valmistuksen, öljyliuskeen polton sekä teräksen galvanoinnin sivutuotteista valmistettuihin koagulantteihin liittyviä tutkimuksia. Kun titaanidioksidin valmistuksen sivutuotteesta valmistetun PAFS:n tehoa tutkittiin, havaittiin, että PAFS toimi paremmin sameuden ja klorofyllin poistossa kuin jotkut kaupallisesti saatavat

koagulantit. Lisäksi annostellun koagulantin määrä oli pienempi.<sup>7,21</sup> Erilaiset valmistusmenetelmät johtivat erilaisiin rakenteisiin ja muotoihin. Näiden koagulanttien teho osoittautui kuitenkin paremmaksi kuin kaupallisesti saatavien koagulanttien.<sup>21</sup> Valmistetun PAFS:n kemiallisten sidosten karakterisointi tapahtui FTIR-spektroskopiolla, kun taas SEM- ja XRD-menetelmiä käytettiin koagulantin rakenteen ja sen sisältämien yhdisteiden analysointiin. Koagulantin puhdistusteho klorofylli a:n suhteen mitattiin spektrofotometrisesti.<sup>7</sup>

Sun ym. (2011) valmistivat öljyliuskeen poltossa muodostuvasta tuhkasta koagulanttia ja tutkivat Al/Fe -moolisuhteen sekä uutossa käytettävän hapon merkitystä valmiin koagulantin toiminnassa. Mitä enemmän koagulanttia jar-testissä lisättiin, sitä paremmin sameus poistui tiettyyn pisteeseen asti. Jossain vaiheessa koagulantin määrän kasvu kuitenkin heikensi sameudenpoiston tehoa nopeasti. Myös Al/Fe -suhde vaikutti sameuden poiston tehokkuuteen. Kun Al/Fe -suhde oli 0,71, sameudenpoisto toimi parhaiten pienellä määrällä koagulanttia.<sup>22</sup>

Cicin ja Cucin (1998) mukaan valmistetut rautasuolat ovat potentiaalisia koagulantteja, mutta niiden vedenpuhdistustehoa ei varsinaisesti tutkittu. Raudan määrää teräksen galvanoinnin sivuvirrassa analysoitiin atomiabsorptiospektrometrialla ja sulfaatin määrää gravimetrisellä menetelmällä. Sekä kvalitatiivista että kvantitatiivista analyysiä käytettiin valmistettujen koagulanttien karakterisointiin ja rakenteiden tunnistamiseen. Ferrikloridisulfaatti sisälsi 10,5 % Fe<sup>3+</sup>, 18,0 % SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, 6,7 % Cl<sup>-</sup> sekä loput kidevettä kvantitatiivisen määrittelyn perusteella. Tuotteen koostumuksessa havaittiin lisäksi epäpuhtauksia. Kvantitatiivisessa määrittelyssä rautaionit saostettiin liuoksesta, minkä jälkeen kloridin määrä voitiin selvittää argentometrisellä menetelmällä, missä kloridi-ioneita sisältävä liuos titrattiin hopeaioneilla. Ferrisulfaatti oli valkoista, hitaasti veteen liukenevaa jauhetta. Veteen liuetessaan ferrisulfaatti muuttui vähitellen tummemmaksi hydrolyysin takia. Kvalitatiivisessa määrittelyssä koagulanttia keitettiin kaliumjodidia (KI) ja kaliumjodaattia (KIO<sub>3</sub>) sisältävässä liuoksessa. Kun koagulantti oli hydrolysoitunut ja kaikki rauta oli reagoinut ferrihydroksidiksi, liuos oli kolloidinen ja väriltään tumman ruskea.<sup>3</sup>



Taulukko 4. Valmistettujen koagulanttien ja niiden tehokkuuden tutkiminen.

KOAGULANTTI	SIVUVIRTA	MITÄ TUTKITTIIN?	JÄTEVEDEN LAATU JA MITATUT ARVOT
<b>PAFS</b>	Titaanidioksidin valmistuksen sivutuote (FeSO <sub>4</sub> · 7H <sub>2</sub> O)	Koagulantin määrän, veden pH:n, lämpötilan sekä sekoituksen vaikutusta puhdistustehoon	Järvivesi, mitattiin sameutta ja klorofylli a:ta <sup>7,21</sup>
<b>PAFS</b>	Titaanidioksidin valmistuksen sivutuote (FeSO <sub>4</sub> · 7H <sub>2</sub> O)	Koagulantin määrän, veden pH:n ja lämpötilan vaikutusta puhdistustehoon	Mitattiin sameutta ja klorofylli a:ta <sup>21</sup>
<b>PFASS</b>	Öljyliuskeen poltossa muodostuva tuhka	Al/Fe-moolisuhteen sekä hapon vaikutusta valmiin koagulantin käytössä	Kotitalouksien jätevesi, mitattiin sameutta, COD ja zetapotentialia <sup>22</sup>
<b>PFASCS</b>	Öljyliuskeen poltossa muodostuva tuhka	Al/Fe-moolisuhteen sekä hapon vaikutusta valmiin koagulantin käytössä	Kotitalouksien jätevesi, mitattiin sameutta, COD ja zetapotentialia <sup>22</sup>
<b>FERRIKLORIDI-SULFAATTI</b>	Teräksen galvanoinnissa muodostuva sivutuote (FeSO <sub>4</sub> · xH <sub>2</sub> O)	Karakterisointi ja tunnistaminen tapahtui kvantitatiivisella menetelmällä	Koagulantin tehokkuutta ei tutkittu <sup>3</sup>
<b>FERRISULFAATTI</b>	Teräksen galvanoinnissa muodostuva sivutuote (FeSO <sub>4</sub> · xH <sub>2</sub> O)	Karakterisointi ja tunnistaminen tapahtui kvalitatiivisella menetelmällä	Koagulantin tehokkuutta ei tutkittu <sup>3</sup>

## 5. YHTEENVETO

Koagulantin valmistuksessa hyödynnettäviä sivuvirtoja löytyi monipuolisesti eri teollisuuden aloilta. Kivihiilen poltosta sekä louhinnasta ja muista teollisuuden prosesseista, kuten titaanidioksidin valmistuksesta, öljyliuskeen poltosta sekä teräksen galvanoinnista, saaduista sivuvirroista voitiin tutkimusten perusteella valmistaa tehokkaita koagulantteja. Sivuvirroista valmistetut koagulantit ja koagulanttikompleksit olivat tutkimusten mukaan vähintään yhtä hyviä veden puhdistuksessa kuin yksittäiset, kaupalliset koagulantit. Joissain tapauksissa niiden tehon havaittiin olevan jopa parempi. Kivihiilen poltossa muodostuvat sivuvirrat, varsinkin lentotuhka, olivat selvästi potentiaalisimpia vaihtoehtoja, sillä niistä löytyi eniten tutkimuksia.

Koagulanttien karakterisoinnissa ja tehokkuuden määrittämisessä oli tutkimusten välillä yhtäläisyyksiä. Yleisimpiä jar-testeissä käytettyjä jätevesinäytteitä olivat kotitalouksien jätevedet, ja yleisimpiä niistä mitattuja ominaisuuksia olivat veden sameus sekä COD. Muita analysoituja jätevesiä olivat järvisedet sekä öljyiset ja synteettiset jätevedet ja muita mitattuja ominaisuuksia esimerkiksi zetapotentiali, klorofyllin määrä sekä TSS ja SS. Lisäksi useissa tutkimuksissa perehdyttiin konversiotehokkuuteen vaikuttaviin ominaisuuksiin, joista yleisimpiä olivat reaktion lämpötila, reaktioaika, koagulantin määrä sekä hapon konsentraatio. Muita tutkittuja ominaisuuksia olivat esimerkiksi (Al/Fe)- tai (Al+Fe/Si)-moolisuhde, L/S-suhde, veden pH-arvo, kalsinointi sekä sivuvirrasta otetun näytteen partikkelikoko.

Sivuvirtoja hyödyntämällä voitaisiin valmistettujen koagulanttien hintoja alentaa, maapallon mineraalivarantoja säästää sekä ympäristön tuhoutumista ja kuormittumista vähentää. Myös teollisuudessa maaperään sijoitettavan jätteen määrää voitaisiin pienentää ottamalla talteen arvokkaita metalleja. Tulevaisuudessa kivihiilen polton vähentyessä tai jopa loppuessa muiden vaihtoehtoisten koagulanttien valmistusmateriaalien tutkimusta on lisättävä. Kandidaatintutkielmassa käsiteltyjen sivuvirtojen lisäksi muita potentiaalisia sivuvirtoja rautasulfaattipohjaisten koagulanttien valmistukseen ovat esimerkiksi alumiinin valmistuksessa muodostuva bauksiittijäte ja sen sisältämät raudan ja alumiinin oksidit sekä kupari- ja nikkelikaivosten sivukiven sisältämät pyriitti ( $\text{FeS}_2$ ) ja pyrroitiitti ( $\text{FeS}_x$ ,  $1 \leq x < 2$ ), jotka voidaan hapettaa raudan oksideiksi, pääosin hematitiksi ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) ja magnetiitiksi ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ).<sup>23,24</sup>

## 6. VIITTEET

1. Binnie, C.; Kimber, M.; Thomas, H. *Basic Water Treatment*; ICE Publishing: London, UK, **2018**, 61–64, 69–71, 74–75, 157, 159.
2. Li, J.; Gan, J.; Chen, Y., *Adv. Mat. Res.* **2011**, 148-149, 259–266.
3. Cici, M.; Cuci, Y., *Waste Manage.* **1998**, 17, 407–410.
4. Bratby, J. *Coagulation and Flocculation in Water and Wastewater Treatment*; IWA Publishing: London, UK, **2006**, 3–5, 32–37, 289.
5. Sincero Arcadio, P.; Sincero Gregoria, A. *Physical-chemical treatment of water and wastewater*; CRC Press and IWA Publishing: Boca Raton, Florida / London UK, **2003**, 546–551, 553.
6. Bache David, H.; Gregory Ross *Flocs in Water Treatment*; IWA Publishing: London, UK, **2007**, 7–17.
7. Zheng, H.; Jiang, Z.; Zhu, J.; Tan, M.; Feng, L.; Liu, L.; Chen, W. *Desalin. Water Treat.* **2013**, 51, 5674–5681.
8. Duan, J.; Gregory, J. *Adv. Colloid Interface Sci.* **2003**, 100-102, 475–502.
9. Wesolowski, D. J.; Palmer, D. A. *Geochim. Cosmochim. Acta* **1994**, 58, 2947–2969.
10. Flynn, C. M. *Chem. Rev.* **1984**, 84, 31–41.
11. Sun, T.; Sun, C.; Zhu, G.; Miao, X.; Wu, C.; Lv, S.; Li, W. *Desalination* **2011**, 268, 270–275.
12. Li, L.; Fan, M.; Brown, R. C.; Koziel, J. A.; van Leeuwen, J. H. *J. Hazard. Mater.* **2009**, 162, 1430–1437.
13. Fan, M.; Brown, R. C.; Van Leeuwen, J.; Nomura, M.; Zhuang, Y. *Chem. Eng. Process.* **2003**, 42, 1019.
14. Menezes, J. C. C. C.; Colling, A. V.; Silva, R. A. S.; Scheneider, I. A. H. *Miner Metall Process* **2016**, 33, 77–81.
15. Flaten, T. P. *Brain Res. Bull.* **2001**, 55, 187–196.
16. Hu, K.; Zhao, Q.; Chen, W.; Tang, F.; Xu, H. *Desalin. Water Treat.* **2016**, 57, 4429–4438.
17. National Research Council, (U. S.). *Managing Coal Combustion Residues in Mines*, National Academies Press: Washington, D.C., **2006**, 27, [Viitattu 01/2021] <https://web-b->

ebscohost-  
com.pc124152.oulu.fi:9443/ehost/ebookviewer/ebook/ZTAwMHh3d19fMTY1MzUwX1  
9BTg2?sid=19fd9750-38bd-4af3-8939-  
43984606c99a@sessionmgr103&vid=0&format=EB&rid=1

18. Fan, M.; Brown, R. C.; Wheelock, T. D.; Cooper, A. T.; Nomura, M.; Zhuang, Y. *Chem. Eng. J.* **2005**, *106*, 269–277.
19. Hu, K.; Zhao, Q.; Chen, W.; Tang, F. *CLEAN: Soil, Air, Water* **2017**, *45* (9), 1600437.
20. Colling, A. V.; Menezes, J. C. S. S.; Schneider, I. A. H. *Minerals Eng* **2011**, *24*, 1185–1187.
21. Xie, W.; Zheng, H.; Liang, J.; Tang, X.; Chen, W.; Liao, Y. I.; Zhao, C. *Asian J. Chem.* **2015**, *27*, 1574–1580.
22. Sun, T.; Liu, L.; Wang, L.; Zhang, Y. *J. Hazard. Mater.* **2011**, *185*, 1264–1272.
23. Singh, M.; Upadhyay, S. N.; Prasad, P. M. *Waste Manage.* **1996**, *16*, 665–670.
24. Hu, G.; Dam-Johansen, K.; Wedel, S.; Hansen, J. P. *Prog. Energy Combust. Sci.* **2006**, *32*, 295–314.