



## **Molybdeenin ja boorin talteenotto jätevesistä**

Milla Siira  
Kandidaatintutkielma  
Kemian tutkinto-ohjelma  
Oulun yliopisto  
2022

## TIIVISTELMÄ

Jätevesien saastuminen molybdeenillä ja boorilla on merkittävä ympäristöongelma. Vaikka ne ovat välttämättömiä mikroravinteita, liiallisissa määrin ne ovat haitallisia kasveille, eläimille ja ihmisille. Tämän vuoksi molybdeenin ja boorin saastuttamien jätevesien käsittely ennen niiden laskemista ympäristöön on välttämätöntä. Tutkielman tavoitteena oli selvittää, minkälaisia menetelmiä molybdeenin ja boorin poistamiseksi jätevesistä voidaan käyttää.

Teollisuuden on täytettävä jatkuvasti enenevien globaalien ja paikallisten ympäristölainsäädännöllisten standardien odotukset koskien jätevesien käsittelyä. Täyttääkseen nämä haasteet kestäväällä ja taloudellisella tavalla, tulee jätevedenkäsittelykonseptien tutkimusta ja uusia suunnitelmia tehdä jatkuvasti. Kun otetaan huomioon molybdeeni- ja booriresurssien väheneminen jatkuvasti lisääntyvien sovellusten vuoksi, olisi panostettava niiden talteenottoon ja kierrättämiseen pelkän poistamisen sijaan.

Molybdeenin poistamiseksi jätevedestä voidaan käyttää esimerkiksi adsorptiota, biosorptiota, saostamista tai misellitehostettua ultrasuodatusta. Booria voidaan poistaa jätevesistä muun muassa sähkökoaguloinnilla, käänteisosmoosilla, elektrodialyysillä, ioninvaihdolla, adsorptiolla kiinteisiin aineisiin ja hybridiprosesseilla käyttäen sekä adsorptiota että kalvoerotusta. Poistomenetelmän valintaan vaikuttaa jäteveden molybdeeni- tai booripitoisuus, pH ja sitä kautta molybdeenin tai boorin esiintymismuoto, jätevedessä olevat muut aineet ja vaadittu talteenottoaste. Optimaalisissa olosuhteissa lähes 100 %:n poistotehokkuus voidaan saavuttaa molybdeenille esimerkiksi biosorptiolla tai saostamalla ja boorille esimerkiksi saostamalla tai ioninvaihtoa käyttäen.

# SISÄLLYSLUETTELO

<b>TIIVISTELMÄ</b> .....	<b>2</b>
<b>SISÄLLYSLUETTELO</b> .....	<b>3</b>
<b>1. JOHDANTO</b> .....	<b>4</b>
<b>2. MOLYBDEENI JA BOORI RAVINTEINA</b> .....	<b>5</b>
<b>2.1 Ravinteiden luokittelu</b> .....	<b>5</b>
<b>2.2 Molybdeeni ja sen esiintyminen</b> .....	<b>6</b>
<b>2.3 Boori ja sen esiintyminen</b> .....	<b>6</b>
<b>3. MOLYBDEENIN JA BOORIN POISTAMINEN JÄTEVESISTÄ</b> .....	<b>8</b>
<b>3.1 Adsorptio</b> .....	<b>8</b>
3.1.1 Molybdeenin poistaminen adsorptiota käyttäen .....	8
3.1.2 Boorin poistaminen adsorptiota käyttäen .....	10
3.1.3 Molybdeenin poistaminen biosorptiota käyttäen .....	11
<b>3.2 Saostaminen</b> .....	<b>13</b>
3.2.1 Molybdeenin poistaminen saostamalla.....	13
3.2.2 Boorin poistaminen saostamalla.....	14
3.2.3 Boorin poistaminen sähkökoagulaatiolla .....	16
<b>3.3 Kalvoerotus</b> .....	<b>17</b>
3.3.1 Molybdeenin poistaminen miselli-tehostetulla ultrasuodatuksella .....	17
3.3.2 Boorin poistaminen kalvoerotusmenetelmiä käyttäen .....	19
<b>3.4 Ioninvaihto</b> .....	<b>23</b>
<b>4. YHTEENVETO</b> .....	<b>26</b>
<b>5. VIITELUETTELO</b> .....	<b>28</b>

## 1. JOHDANTO

Molybdeeni on arvokas metalli, jolla on useita kannattavia teollisia sovelluksia.<sup>1</sup> Sitä käytetään muun muassa vakuumi- ja elektroniputkissa, lämmönkestävissä materiaaleissa, lujissa teräseoksissa sekä katalyyttien valmistuksessa.<sup>2,3</sup> Metallipinnoitus, puunsuojaus, mineraalien sulatus, öljynjalostus, kemianteollisuus sekä tekstiilitehtaat ovat osallisena suuriin molybdeenipitoisuuksiin ympäristössä.<sup>4</sup>

Boori ja sen yhdisteet ovat laajasti käytettyjä metallintyöstöteollisuudessa, keraamitekniikassa, lasintuotannossa, mikroelektroniikassa ja maataloudessa.<sup>5,6</sup> Booria käytetään lannoitteissa, hyönteismyrkyissä, korroosionestoaineina moottoriajoneuvojen jäätyminenestovalmisteissa sekä puskureina lääketieteellisuudessa ja väriaineiden tuotannossa.<sup>7</sup> Boorihappo on tärkeä teollinen resurssi, jota käytetään laajasti monissa valmistusprosesseissa puolijohde-, keramiikka- ja pinnoitusteollisuudessa.<sup>8</sup> Booriyhdisteitä käytetään myös ydinreaktoreissa.<sup>7</sup>

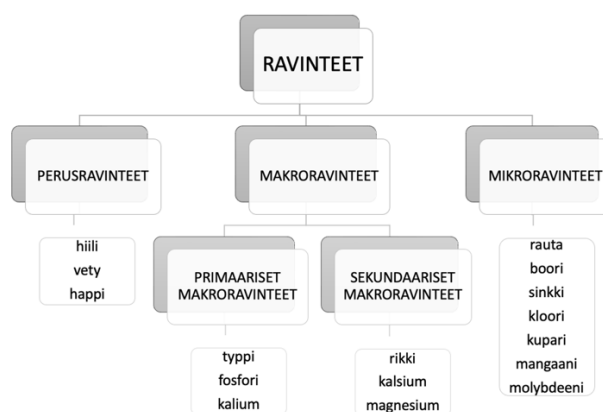
Molybdeeni ja boori ovat pieninä pitoisuuksina tärkeitä hivenravinteita, mutta isoina pitoisuuksina ne ovat toksisia.<sup>5,9</sup> Sekä luonnolliset että ihmisen aiheuttamat booripäästöt vesistöihin voivat heikentää veden laatua ja vaarantaa ekosysteemin.<sup>10</sup> Boori kerääntyy hyvin nopeasti maaperään, kun kasteluvetenä käytetään booria sisältäviä jätevesiä.<sup>11</sup> Molybdeenipitoisen jäteveden hävittäminen vaikuttaa maa- ja vesieliöihin uhaten ympäristöä. Jätevesien käsittely ennen ympäristöön laskemista on välttämätöntä. Myrkyllisten aineiden pääsyn rajoittaminen pintavesiin on tullut yhä tärkeämmäksi viimeisten muutaman vuosikymmenen aikana, kun ihmisen toiminnan on ymmärretty vaikuttavan näihin vesiin.<sup>4</sup>

Kandidaatintutkielman tarkoituksena on perehtyä molybdeenin ja boorin talteenottamiseen jätevesistä. Tutkielmassa selvitetään, millä tavoin näitä hivenravinteita on mahdollista poistaa jätevesistä. Tutkielmassa keskitytään yleisimmin käytettyihin menetelmiin ja oleellisimpia tarkastelun kohteita ovat menetelmän toimintaperiaate, hyvät ja huonot puolet sekä tehokkuus hivenravinteiden poistamisessa.

## 2. MOLYBDEENI JA BOORI RAVINTEINA

### 2.1 Ravinteiden luokittelu

Kasvien välttämättömät ravinteet voidaan luokitella kasvin tarvitseman ravinnemäärän perusteella perusravinteisiin, makroravinteisiin ja mikroravinteisiin. Kuvassa 1 on havainnollistettu ravinteiden luokittelua. Perusravinteet muodostavat yhteensä noin 96 % kasvin kuiva-aineesta. Niitä on luonnossa runsaasti eikä niistä yleensä ole pulaa. Perusravinteisiin kuuluu hiili (C), vety (H) ja happi (O). Kuiva-aineesta hiiltä ja happea on kumpaakin 45 % ja vetyä 6 %.<sup>12</sup>



Kuva 1. Ravinteiden luokittelu. Laadittu Baset (2015) teoksen perusteella.<sup>12</sup>

Ravinteita, joita kasvit tarvitsevat suurempia määriä, yli 0,01 % kuivapainosta, kutsutaan makroravinteiksi. Niiden suhteellinen pitoisuus on korkeampi, kuin muiden alkuaineiden. Makroravinteisiin kuuluu typpi (N), fosfori (P), kalium (K), kalsium (Ca), magnesium (Mg) ja rikki (S). Makroravinteet voidaan edelleen luokitella primaarisiin ja sekundaarisiin makroravinteisiin. Primaarisiin makroravinteisiin kuuluu typpi, fosfori ja kalium, joita tarvitaan sopivassa suhteessa onnistuneeseen sadontuotantoon. Sekundaarisiin makroravinteisiin kuuluu kalsium, magnesium ja rikki.<sup>12</sup>

Mikroravinteet ovat välttämättömiä ravinteita, joita kasvit tarvitsevat pienempiä määriä, alle 0,01 % kuivapainosta. Mikroravinteita kutsutaan myös hivenaineiksi. Niitä ovat rauta (Fe), sinkki (Zn), kupari (Cu), mangaani (Mn), kloori (Cl), boori (B) ja molybdeeni (Mo).<sup>12</sup>

## 2.2 Molybdeeni ja sen esiintyminen

Molybdeeniä esiintyy maaperässä vaihtelevina pitoisuuksina, 0,6–3,5 mg/kg. Molybdeeni on välttämätön hivenaine useimmille kasveille ja eläimille.<sup>13</sup> Kasveissa molybdeenillä on tärkeä rooli typen sitomisessa ja nitraatin pelkistämisessä.<sup>9</sup> Molybdeenin vallitseva esiintymismuoto laimeissa liuoksissa sekä hapetusolosuhteissa on molybdaattianioni ( $\text{MoO}_4^{2-}$ ).<sup>1,14</sup>

Kuten useimpien ravintoaineiden kohdalla, myös molybdeeni on haitallista liiallisissa määrin. Korkeat molybdeenipitoisuudet eivät vahingoita kasveja, mutta molybdeenin rikastuttamat kasvit aiheuttavat myrkyllisiä vaikutuksia niitä syöville eläimille, kun pitoisuus on vähintään 5–15 mg/kg. Eläimillä molybdeenin myrkyllinen vaikutus näkyy ensimmäisenä kuparimetabolian häiriintymisenä, mikä aiheuttaa kuparin puutteen.<sup>9</sup> Krooninen altistuminen molybdeenille, eli 2,4–24,5 µg:n kokonaiskerta-annos, kasvattaa altistuneilla eläimillä akuutin anemian kuolleisuuslukuja 14,2 %:sta 57,2 %:iin.<sup>1</sup> Vaikka molybdeeni on suhteellisen myrkytön selkärangkaisille, korkea molybdeenipitoisuus juomavedessä ja rehussa voi heikentää märehittäjiä ja johtaa kuolemaan johtavaan molybdenoosiin.<sup>13</sup>

Poistomenetelmää valittaessa on otettava huomioon, että molybdeenin sulamispiste on 2,610°C ja se on erittäin haihtumaton. Molybdeeni muodostaa liuoksessa oksoanioneja, mikä vaikeuttaa sen poistamista perinteisin jätevedenkäsittelykeinoin.<sup>14</sup> Jos jätevedessä on molybdeenin lisäksi reniumia, molybdeenin selektiivinen erottaminen on vaikeaa, sillä renium käyttäytyy kemiallisesti samankaltaisesti kuin molybdeeni.<sup>2</sup>

## 2.3 Boori ja sen esiintyminen

Boori on välttämätön hivenaine mikro-organismien, kasvien, eläinten ja ihmisten kehitykselle. Booria esiintyy merissä (0,5–9,6 mg/l), pohjavesissä (0,3–100 mg/l), pintavesissä (<0,5 mg/l), sedimenttikivessä, liuskeessa, kivihiilessä ja maaperässä.<sup>5,10</sup> Vesipitoisessa ympäristössä boori esiintyy tavallisesti boorihappona ( $\text{H}_3\text{BO}_3$  tai  $\text{B}(\text{OH})_3$ ) ja boraatti-ionina  $[\text{B}(\text{OH})_4]^-$ .<sup>5</sup> Happamissa ja lähes neutraaleissa olosuhteissa hallitseva boorimuoto liuoksessa on boorihappo ja emäksisissä olosuhteissa pH:n ollessa yli 9,24

hallitseva muoto on  $[B(OH)_4]^-$ -ioni.<sup>15</sup> Maaperään sekä pinta- ja pohjavesiin päätyvät booriyhdisteet muodostavat monia komplekseja raskasmetallien, kuten lyijyn, kadmiumin ja kuparin kanssa. Nämä kompleksit ovat myrkyllisempiä, kuin niitä muodostavat raskasmetallit.<sup>7</sup>

Erilaisissa teollisissa prosesseissa muodostuu jätevettä, jossa voi olla enimmillään jopa satojatuhansia ppm booria.<sup>8</sup> Vesiliukoiset booriyhdisteet vapautuvat jätevesistä vesipitoiseen ympäristöön.<sup>7</sup> Pintavesiin booria päätyy pääasiassa natriumperboraattia sisältävistä pesu- ja puhdistusaineista kaupunkien jätevesien kautta, teollisuuden jätevesistä sekä erilaisista maataloudessa käytetyistä kemiallisista tuotteista.<sup>15,16</sup> Boorihappo ja boraatit muodostavat erilaisia boraatti-ioneita liuetessaan veteen. Boraatti-ionien koostumus tulee tuntea, jotta voidaan ymmärtää liuoksen käyttäytyminen, joka riippuu useista tekijöistä. Näitä ovat esimerkiksi boorihapon pitoisuus, lämpötila ja pH.<sup>7</sup> Boorihapon hajoaminen vedessä tapahtuu reaktioyhtälöiden (1), (2) ja (3) mukaisesti.<sup>17</sup>



Pitkäaikainen liiallinen boorin saanti aiheuttaa ihmiselle vaurioita muun muassa lisääntymisjärjestelmässä.<sup>6</sup> Eläimillä krooninen boorialtistuminen pieninäkin annoksina aiheuttaa muun muassa kivesten surkastumista, kuolleisuuden kasvua sekä kehitys- ja lisääntymismyrkyllisyyttä. Jotkin viljelykasvit, kuten karhunvatukka, ovat herkkiä jopa alhaisille booripitoisuuksille (< 0,5 mg/l). Booripitoisuus >0,5 mg/l on myrkyllistä monille hedelmille ja vihanneksille.<sup>18</sup>

### 3. MOLYBDEENIN JA BOORIN POISTAMINEN JÄTEVESISTÄ

Molybdeeniä ja booria voidaan poistaa jätevesistä usealla erilaisella menetelmällä. Molybdeenin poistamiseksi jätevedestä voidaan käyttää esimerkiksi adsorptiota, biosorptiota, saostamista tai misellitehostettua ultrasuodatusta.<sup>2,4</sup> Booria voidaan poistaa jätevesistä muun muassa sähkökoaguloinnilla, käänteisosmoosilla, elektrodialyysillä, ioninvaihdolla, adsorptiolla ja hybridiprosesseilla käyttäen sekä adsorptiota että kalvoerotusta.<sup>8,11,15,19</sup> Poistomenetelmän valintaan vaikuttaa muun muassa jäteveden molybdeeni- tai booripitoisuus, pH ja sitä kautta molybdeenin tai boorin esiintymismuoto, jätevedessä olevat muut aineet ja vaadittu talteenottoaste.<sup>4,5,6</sup>

#### 3.1 Adsorptio

Adsorptiossa hyödynnetään eräiden kiinteiden aineiden kykyä kiinnittää tiettyjä kaasumaisia tai nestemäisiä aineita pinnoilleen. Tällaista kiinteää ainetta, joka adsorboi muita aineita pinnalleen, kutsutaan adsorbentiksi. Saattamalla liuoksia kosketukseen adsorbenttien kanssa voidaan saavuttaa haluttu erotus- tai puhdistustavoite.<sup>20</sup>

Adsorptio perustuu adsorbentin jatkuvaan lieteannostukseen syöttöveden kanssa. Adsorbenttiliete suodatetaan käyttäen mikro- ja ultrasuodatuskalvoja, jotka keräävät adsorbentin. Käytetyt adsorbenttihiukkaset voidaan ottaa talteen ja regeneroinnin jälkeen käyttää uudelleen, mikä on ympäristön kannalta hyvä asia.<sup>17</sup> Adsorptioprosessia rajoittaa korkea pH-selektiivisyys, alhainen adsorptiokyky, adsorbentin huono fyysinen eheys, happamoitumisen tarve ja heikentynyt poistoteho jokaisen regeneraation jälkeen.<sup>5</sup>

##### 3.1.1 Molybdeenin poistaminen adsorptiota käyttäen

Hienojakoisella magnetiitilla ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) on korkea adsorptiokyky negatiivisesti varautuneille ioneille. Nanokokoisten magnetiittipartikkelien käyttö ei yksin kuitenkaan ole mahdollista, sillä pienet partikkelit aiheuttavat liian ison painehäviön kolonnissa. Tämän vuoksi partikkelit kerrostetaan kantajamateriaalin, zeoliitin, päälle. Zeoliittituettu magnetiitti



valmistetaan lisäämällä klinoptiloliittiä ekvimolaariseen Fe(II)- ja Fe(III)-liuokseen. pH:n säätö natriumhydroksidilla (NaOH) aiheuttaa magnetiitin saostumisen zeoliitin päälle. Zeoliitti-magnetiittisuhde on 2:1.<sup>14</sup>

Molybdeeni voidaan poistaa zeoliittituetulla adsorptiolla oksoanioneina samanaikaisesti antimoniin (Sb) oksoanionien ja seleenin (Se) oksoanionien kanssa. Magnetiitilla on suurin affiniteetti molybdaatille, joten molybdeeni adsorboituu ensimmäisenä. Verbinnen ym. (2013) tutkivat molybdeenin poistoa tällä menetelmällä. Adsorbenttien pitoisuuden ollessa 1 g/l, 98 % jäteveden molybdeenista saatiin poistettua. He havaitsivat, että nostamalla adsorbenttien pitoisuus 20 g/l:ssa voitiin saavuttaa 99 %:n poistotehokkuus. Optimaalinen pH molybdeenin oksoanionien adsorptiolle oli 3–3,5.<sup>14</sup>

Lian ym. (2013) tutkivat molybdeenin poistoa erilaisten jätetuonien avulla. Tutkimuksissaan he käyttivät rikinpoistoteräskuonaa (DSS), konvertteriteräskuonaa (CSS) ja tuhkaa (CI). Nämä adsorbentit osoittivat merkittävää molybdeenin poistoa matalilla pH-arvoilla. Kun pH oli suurempi kuin 5, adsorptio väheni nopeasti ja pH:n ollessa yli 8, adsorptiota tapahtui vain vähän. Molybdeenin adsorption havaittiin noudattavan Langmuirin yhtälöä ja seuraavaa adsorbenttien järjestystä adsorptiotehokkuudessa: DSS > CSS > CI. Jätetuonasta valmistettujen kierrätettyjen sorptiomateriaalien käyttö tekee adsorptiosta taloudellisen menetelmän. Aiempiin tutkimuksiin verraten nämä materiaalit eivät ole kuitenkaan tarpeeksi tehokkaita ja niitä tulisi modifioida poistoasteen parantamiseksi.<sup>21</sup>

Xiong ym. (2011) valmistivat adsorbenttigeeliä (APF) kakihedelmistä. Sen pääkomponentti on tanniini, joka sisältää suuren määrän polyfenoliryhmiä ja jolla on korkea affiniteetti tiettyihin metalli-ioneihin. Xiong ym. tutkivat tämän edullisen ja ympäristöystävällisen adsorptiogeelin käyttöä molybdeenin talteenottamiseksi jätevedestä. Adsorptiotutkimuksissaan he havaitsivat, että APF-geelillä on korkea affiniteetti Mo(VI):lle ja vähintään 1 mol/l suolahappopitoisuudella liuoksessa sen selektiivisyys on myös korkea. Kokeessa saavutettiin jopa 100 %:n adsorptioaste molybdeenille. Molybdeenin adsorption määrän havaittiin kasvavan erittäin nopeasti reaktioajan pidentyessä ja asettuvan vakioarvoon viidessä tunnissa.

Maksimiadsorptiokapasiteetiksi arvioitiin 1,05 mol/kg kuivaa APF-geeliä eli 1 kg APF-geeliä pystyy adsorboimaan 0,1 kg molybdeeniä. Molybdeenin adsorption APF-geeliin havaittiin noudattavan Langmuirin adsorptiomallia, joka on esitetty yhtälössä 4.<sup>3</sup>

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_{max}} + \frac{1}{q_{max}K_L} \quad (4)$$

missä  $C_e$  on liuokseen jääneen metallin pitoisuus (mmol/l),  $q_e$  adsorboituneen metallin määrä tasapainossa (mol/kg),  $q_{max}$  geelin suurin kuormituskapasiteetti ja  $K_L$  adsorptioenergiaan liittyvä Langmuir-vakio (l/mmol).

Lisäksi Xiong ym. (2011) suorittivat jatkuvatoimisen kolonnikokeen binääriselle molybdeeni-reniumseokselle. Kokeessa havaittiin, että reniumin (VII) adsorptio oli merkityksetöntä ja molybdeenin adsorptio voimakkainta pedin tilavuuden ollessa 80 bv. Vaikka adsorptiokapasiteetti jäi kokeessa matalaksi, tulos on hyödyllinen molybdeenin selektiivisessä poistamisessa. Tämän jälkeen suoritettiin eluointikoe johtamalla 3 mol/l HCl kolonnin läpi. Tässä kokeessa 97 % adsorboituneesta molybdeenistä saatiin talteen. Molybdeenin adsorption APF-geelillä todettiin olevan tehokas menetelmä, jolla on korkea talteenotto prosentti ja hyvä toistettavuus.<sup>3</sup>

### 3.1.2 Boorin poistaminen adsorptiota käyttäen

Boorin adsorptio voidaan suorittaa käyttämällä adsorbenttina molekyylejä, pieniä hiukkasia tai jopa nanokokoisia hiukkasia, joilla on suuri pinta-ala ja siten korkea adsorptiokapasiteetti.<sup>17</sup> Kustannuksilla on tärkeä rooli valittaessa sopivaa adsorbenttia. Adsorptio magnesiumoksidilla sopii jäteveden käsittelyyn, kun booripitoisuus on alhainen, mutta suuri kemikaalien kulutus tekee siitä epätaloudellisen menetelmän, kun booripitoisuus on korkea.<sup>15</sup> Kalliita kaupallisia adsorbentteja korvaamaan voidaan käyttää esimerkiksi orgaanisia kompostiyhdisteitä, jotka ovat maatalouden jätetuotteita.<sup>22</sup>

Ismail ym. (2013) tutkivat boorin poistamista adsorptiolla petrokemian jätevesistä orgaanisen kompostiseoksen (aquatic booster) toimiessa adsorbenttina. Usean parametrin

kuten aika, adsorbenttien määrä ja hiukkaskoko sekä sekoitusnopeus havaittiin vaikuttavan adsorption tehokkuuteen. Adsorptionopeuden havaittiin kasvavan nopeasti prosessin alussa ja hidastuvan lopussa, mutta boorinpoistoprosentti kasvoi kontaktiajan pidentyessä. Adsorptiotehokkuus parantui adsorbenttien määrän kasvaessa, kun adsorboivan aineen kontaktipinta-ala ja aktiiviset adsorptiokohdat lisääntyivät. Adsorptiokyky ei kuitenkaan kasvanut paljon suuremmalla adsorbenttiannoksella, sillä ylimääräisille adsorbenttahiukkasille ei ollut enää adsorboituvia ioneja. Adsorbenttien hiukkaskoon pienentäminen kasvatti sen pinta-alaa, jolloin adsorptiokapasiteetti oli suurempi. Sekoitusnopeuden kasvattaminen paransi ionien diffuusiota adsorbenttien huokosiin, mikä kasvatti boorinpoistoprosenttia. Sekoitusnopeuden nostamisen havaittiin olevan kannattavampaa suurilla adsorbenttahiukkasilla käytettäessä.<sup>22</sup>

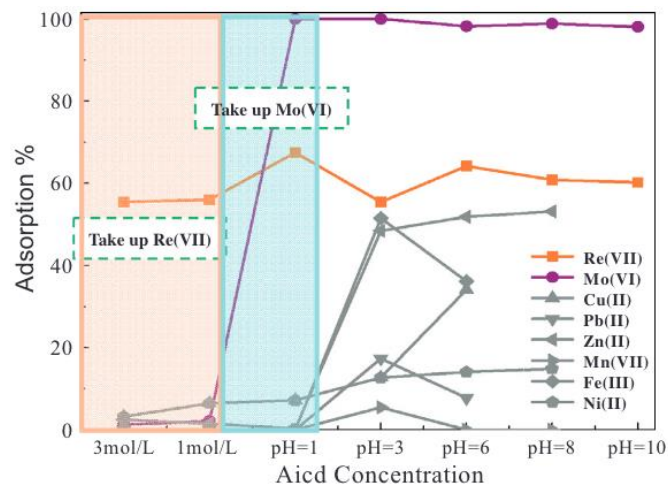
Tutkimuksissaan Ismail ym. (2013) havaitsivat, että paras kontaktiaika käsittelyssä oli 390 minuuttia, jonka jälkeen boorin poistoprosentti oli 61,5 %. Muiden parametrien osalta paras tulos eli 60 %:n poistotehokkuus saavutettiin, kun adsorbenttiannostus oli 35 g/l, sekoitusnopeus 80 rpm ja adsorbenttien hiukkaskoko 0,6 mm. Boorin adsorptiokäyttäytymisen orgaaniseen kompostiseokseen (aquatic booster) havaittiin noudattavan Langmuirin mallia.<sup>22</sup>

### 3.1.3 Molybdeenin poistaminen biosorptiota käyttäen

Biosorptio on tehokas ja edullinen menetelmä, jolla on miedot prosessiolosuhteet ja hyvä suorituskyky muihin tavanomaisiin raskasmetallien talteenottoprosesseihin verrattuna. Vihreitä merileviä, kuten ruskoleviä on käytetty adsorbentteina biosorptiossa, koska niillä on korkea adsorptiokyky useille raskasmetalleille. Niillä on korkea hyötysuhde laimeissa jätevesissä johtuen levien soluseinien pinnalla olevista polysakkarideista, proteiineista tai lipideistä. Ruskolevien on kuitenkin havaittu aiheuttavan sekundaarista saastumista orgaanisten aineiden, kuten alginaatin, vapautumisen vuoksi. Toinen ongelma on se, että joidenkin adsorptiokomponenttien häviö voi johtaa biosorptiokyvyn häviöihin. Ruskolevän pinnan modifiointi voi estää adsorptiokomponenttien vuotamisen biomassasta ja kasvattaa biosorbenttimateriaalin stabiilisuutta. Raaka ruskolevä voidaan modifioida

kemiallisesti glutaraldehydillä vahvistaakseen sitä sorptiosovelluksia varten ja parantaakseen sen sorptiokykyä.<sup>2</sup>

Lou ym. (2015) tutkivat ruskolevästä valmistetun adsorbentin, CAG:n (cross-linked algae by glutaraldehyde), tehokkuutta biosorptiossa muun muassa molybdeenin poistamiseksi jätevedestä. Tutkimukset osoittivat, että molybdeenin adsorptiokäyttäytyminen noudatti Langmuirin mallia ja maksimiadsorptiokapasiteetti oli 65,90 mg/g. Adsorptiokokeissa molybdeenille saavutettiin lähes 100 %:n adsorptio pH:n ollessa 1–10. Kuvassa 2 on havainnollistettu adsorptiokokeiden tuloksia.<sup>2</sup>



Kuva 2. CAG-geelin adsorptiokäyttäytyminen eri metalli-ioneille suolahappokonsentraation funktiona. Molybdeenin ja reniumin adsorptiot eroavat selvästi toisistaan happopitoisuuden ollessa 1 mol/l. Tätä ilmiötä voidaan hyödyntää molybdeenin ja reniumin erottamiseksi.<sup>2</sup>

Tavanomaisilla menetelmillä, kuten biosorptiolla, ei ole affiniteettia molybdeeniin sen hapettuneessa muodossa. Oksoanionien adsorptiokyvyn parantamiseksi voidaan biosorbentteja käsitellä raudalla. Makrolevät, kuten vihreät makean veden makrolevät, ovat erityisen tehokas biomassa rautapohjaisten biosorbenttien valmistukseen. Fe-biohiilen esikäsitteilyyn voi kuulua esimerkiksi biomassan esiliotus  $Fe^{3+}$ -liuoksessa ja sen jälkeinen hidas pyrolyysi. Tällä tavalla tuotetuista Fe-biohiilistä käyteään nimityksiä Gracilaria Modified Biochar (GMB) ja Oedogonium Modified Biochar (OMB). Johansson ym. (2016) tutkivat näiden käyttöä molybdeenin biosorptiossa ja tulokseksi saatiin 76 %:n

poistotehokkuus GMB:llä ja 88 %:n poistotehokkuus OMB:llä. GMB:llä havaittiin olevan suurempi adsorptiokapasiteetti molybdeenille, noin 78,5 mg/g eli 0,49 mmol/g, kun taas OMB:llä se oli 67,4 mg/g eli 0,42 mmol/g.<sup>13</sup>

### 3.2 Saostaminen

Saostaminen on kemiallinen erotusmenetelmä, jota käytetään liuenneiden epäpuhtauksien poistoon liuoksista. Saostamisessa liuokseen lisätään saostusreagenssia, joka reagoi epäpuhtauden kanssa muodostaen niukkaliukoisen yhdisteen. Saostuminen edellyttää ylikylläisiä olosuhteita. Saostusolosuhteet valitaan niin, että saostumasta tulee puhdas ja suurikiteinen ja sen suodattaminen liuoksesta on helppoa.<sup>23</sup>

Kerasaostumisessa niukkaliukoisen yhdisteen saostumisen yhteydessä saostuu epäpuhtauksia, jotka kyseisissä olosuhteissa normaalisti olisivat liukoisia. Epäpuhtaudet saostuvat varsinaisen saostuman joukkoon. Kerasaostuminen voi johtua muun muassa pinta-adsorptiosta.<sup>23</sup>

#### 3.2.1 Molybdeenin poistaminen saostamalla

Molybdeeni voidaan poistaa jätevedestä kersaostamalla se kiinteään ferrioksihydroksidin kanssa alhaisessa pH:ssa. Tämä voi tapahtua ainakin kolmella mahdollisella mekanismilla: 1) molybdeeni-ionien tai kiinteän molybdeenioksidin mekaaninen saostuminen rautaoksihydroksidien kanssa 2) bimolybdaatti-ionien ( $\text{HMoO}_4^-$ ) adsorptio rautaoksihydroksidin pinnalle 3) rautamolybdeeniyhdisteen saostuminen.<sup>9</sup>

LaGendre ym. (2002) tutkivat ferrioksihydroksidin ja alumiinihydroksidin käyttöä saostusreagenssina molybdeenin poistamisessa. Ferrioksihydroksidilla saostamalla 95 % molybdeenistä saatiin poistettua jätevedestä, kun lisätyn rautaionin ja molybdeenin määrän suhde ylitti 10:1. Lisätyn rautaionin ( $\text{Fe}^{3+}$ ) hydrolyysi tuotti flokkuloivan sakan ja aiheutti pH:n putoamisen kolmeen, kun alkupH oli 7–8. Lähes 100 % molybdeenistä saatiin poistettua, kun Fe/Mo-suhde oli 259 ja pH 3,5–5,5. Myös alumiinihydroksidilla saostamalla

saavutettiin merkittävä molybdeenin poisto, mutta tarvittava liuenneen alumiinin määrä oli huomattavasti suurempi kuin raudan.<sup>9</sup>

### 3.2.2 Boorin poistaminen saostamalla

Hydroterminen mineralisaatio, jossa kalsiumhydroksidi ( $\text{Ca(OH)}_2$ ) toimii mineralisoijana, muuttaa vesipitoisessa väliaineessa olevan boorin tehokkaasti kalsiumboraatiksi ( $\text{Ca}_2\text{B}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ).<sup>8</sup> Hydroterminen käsittely kalsiumhydroksidin läsnäollessa on yksi suositeltava tehokas menetelmä boorin talteenottamiseksi jätevedestä, kun booripitoisuus on korkea.<sup>19</sup> Menetelmä on useita tavanomaisia boorinpoistomenetelmiä ympäristöystävällisempi, sillä saatua sakkaa voidaan käyttää raakamineraalina booraksin tuotantoprosessissa. Hydrotermisellä käsittelyllä boorihappoa sisältävästä jätevedestä voidaan tuottaa uudelleenkäytettävää boraattimalmia.<sup>8</sup>

Tekniikka ei ainoastaan mahdollista liuenneiden booriyhdisteiden poistamista jätevedestä, vaan myös kalsiumboraattimineraalien talteenoton, kun lisätään  $\text{Ca(OH)}_2$ :a jäteveteen, jossa on uudelleenliukenemisen estävä aine, esimerkiksi fosforihappoa ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ). Itakura ym. (2005) tutkivat boorin talteenottoa tällä menetelmällä ja he havaitsivat, että optimaalisessa hydrotermisessä tilassa 500 ppm booria sisältävälle synteettiselle jätevedelle saavutettiin jopa yli 99 % poistotehokkuus. Tutkimusten mukaan boorin jäännöspitoisuus pieneni lisätyn  $\text{Ca(OH)}_2$ :n määrän kasvaessa. Boorin konsentraation havaittiin pienenevän aluksi nopeasti käsittelyajan pidentyessä ja talteenottoa muuttuu vakioksi 6 tunnin kuluttua. Optimaalisten  $\text{Ca(OH)}_2$ - ja  $\text{H}_3\text{PO}_4$ -määrien havaittiin olevan 3,0 g ja 1,5 g, käsittelyajan 12 h ja lämpötilan 130 °C. Hydrotermisen käsittelyn jälkeen jäteveden viilennys jäähauteessa pienensi boorikonsentraatiota.<sup>8</sup>

Toinen saostusmenetelmä boorille on niukkaliukoisen suolan saostaminen. Niukkaliukoisimman kalsiumboraatin, dikalsiumheksaboraattipentahydraatin ( $2\text{CaO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) liukoisuus on noin 0,1 %  $\text{B}_2\text{O}_3$  25°C:ssa. Tällä menetelmällä saavutettu boorin jäännöspitoisuus n. 50 mg/l ei ole vielä riittävän alhainen, joten saostuksen lisäksi

tarvitaan jatkokäsittely jollakin toisella menetelmällä, joka sopii boorin poistamiseen laimeista liuksista. Tähän soveltuu esimerkiksi ioninvaihto tai käänteisosmoosi.<sup>15</sup>

Tutkimuksissaan Remy ym. (2004) kokeilivat erilaisten magnesium- ja kalsiumyhdisteiden toimivuutta boorin saostamiseen. Ainoastaan jauhemaisella kalsiumhydroksidilla boorikonsentraatio liuksessa väheni huomattavasti. Lämpötilalla havaittiin olevan suuri merkitys ja boorinpoisto oli paljon nopeampaa korkeammissa lämpötiloissa. 90°C:n lämpötila oli sopiva kompromissilämpötila boorinpoistokinetiikan ja vesihöyrynpaineen välillä. Tällöin reaktiokinetiikka oli riittävän korkea, mutta toisaalta paine riittävän alhainen, jotta vältyttiin kalliiden korkeapaineastioiden käytöltä. Jätevesiliuoksen lämmittämällä voi olla merkittävä etu myös siitä syystä, että kalsiumsulfaatin läsnäolo vähentää merkittävästi joidenkin kalsiumboraattien liukoisuutta.<sup>15</sup>

Boorinpoistotehokkuuden havaittiin riippuvan myös lisätyn kalkin kokonaismäärästä. Pieni kalkkiylimäärä (5 %) ei riittänyt riittävään booripitoisuuden vähentämiseen. Kun kalkkipitoisuus oli 50 g/l tai yli, lopullinen booripitoisuus ei enää riippunut kalkkipitoisuudesta. Prosessin aikana muodostuvan lietteen määrän rajoittamiseksi 50 g/l lisätty kalsiumhydroksidimäärä ja kahden tunnin prosessiaika näyttivät olevan hyvä kompromissi, jolla saavutettiin alle 50 mg/l booripitoisuus. Näissä olosuhteissa syntyvä liete oli tilavuudeltaan pientä ja helposti suodatettavissa. Jauhemainen kalsiumhydroksidi voitiin lisätä joko kuumennettuun 90°C:een jätevesiliuokseen tai huoneenlämpöiseen liuokseen, joka kuumennettiin lisäyksen jälkeen. Boorin poiston ei havaittu riippuvan toimintatavasta, mutta kalkin lisääminen korkeammissa liuoslämpötiloissa tuotti nopeamman saostumisen.<sup>15</sup>

Jauhemaisella kalsiumhydroksidilla saavutetut erinomaiset tulokset selittyvät keraosaostuksella kalsiumsulfaatin kanssa. Sama ilmiö on havaittu booriyhdisteiden keraosaostuksessa kalsiumkarbonaatin kanssa. Remy ym. (2004) havaitsivat, että korkeammilla pH-arvoilla boorin keraosaostuminen lisääntyy merkittävästi. Booriyhdisteen keraosaostamisprosessi on kiinnostava menetelmä suhteellisen korkeita booripitoisuuksia sisältävien jätevesien käsittelyyn ja se soveltuu hyvin ioninvaihdon tai vastaavien

prosessien tuottamien regeneraatio- tai sekundääriliuosten käsittelyyn.<sup>15</sup> Kerasaostusmenetelmä metallihydroksidilla on tehoton prosessi, sillä siinä poistonopeus on alhainen, tarvittava metallihydroksidin ja kierrätyskelvottomien jätteiden määrät ovat suuria.<sup>8</sup>

### 3.2.3 Boorin poistaminen sähkökoagulaatiolla

Sähkökoagulaatioon eli sähkökemialliseen saostukseen sisältyy kolme päämekanismia: 1) koagulanttien tuottaminen anodin elektrolyytisellä hapetuksella (ns. liukoisen anodin menetelmä) 2) epäpuhtauksien destabilointi, hiukkassuspensio ja emulsioiden rikkominen 3) destabiloitujen faasien keräytyminen flokin muodostamiseksi. Kolloidisten hiukkasten destabiloituminen voi tapahtua usealla tavalla, kuten sähköisellä kaksoiskerroksen puristamisella, varauksen neutraloinnilla, pyyhkäisyflokulaatiolla tai siltojen muodostumisella. Useita näistä tavoista esiintyy samanaikaisesti, vaikka hallitseva mekanismi riippuu parametreista, kuten booripitoisuudesta, liuoksen pH:sta ja koagulantin tyypistä.<sup>5</sup>

Sähkökoagulaatiossa liuoksen pH nousee prosessin aikana katodissa muodostuvan hydroksyyli-ionin vaikutuksesta. pH-arvojen vaihteluvälillä on prosessissa keskeinen rooli ja alkupH vaikuttaa voimakkaasti prosessin suorituskykyyn. da Silva Ribeiro ym. (2018) tutkivat boorin poistamista jätevedestä sähkökoagulaation avulla. Tutkimuksissaan he havaitsivat, että kun pH:ta ei pidetty vakiona prosessin ajan, korkein boorinpoistoprosentti saavutettiin pH:n ollessa 4. Tässä pH:ssa boori esiintyi enimmäkseen boorihappona, joten se poistettiin pääasiassa varauksen neutralointimekanismin kautta. Kun pH nousi neljästä kahdeksaan, vallitseva poistomekanismi muuttui pyyhkäisyflokulaatioksi, johon liittyi alumiinihydroksidisaostumia.<sup>5</sup>

Virrantiheys on myös keskeinen parametri sähkökoagulaatiossa, koska sillä on merkittävä vaikutus reaktiokinetiikkaan. Virrantiheys vaikuttaa suoraan koagulantin annostukseen, epäpuhtauksien poistoon flotaatiolla ja liuoksen sekoitukseen. da Silva Ribeiro ym. (2018) havaitsivat boorin poiston prosenttiosuuden kasvavan virrantiheyden kasvaessa. Tämä johtui mahdollisesti siitä, että kasvava anodinen liukeneminen sai aikaan



lisääntyneen  $\text{Al}^{3+}$ -ionin muodostumisen ja siitä johtuvan hydrolyysituotteiden, erityisesti alumiinihydroksidisaostumien, lisääntymisen.<sup>5</sup>

Optimaalisissa olosuhteissa eli pH:n ollessa 4 ja käsittelyajan ollessa 90 minuuttia, da Silva Ribeiro ym. (2018) saavuttivat noin 70 %:n boorinpoistotehokkuuden.<sup>5</sup> Boorin poiston havaittiin kasvavan lisäämällä enemmän alumiinielektrokoagulanttia. Yli 90 %:n poistotehokkuus saavutettiin nostamalla Al:B-suhde yli 70:een.<sup>18</sup>

Sähkökoagulaatio vaatii yksinkertaiset ja helppokäyttöiset laitteet, joilla voi seurata virtaa ja potentiaalia automaation avulla. Laitteissa on vähän liikkuvia osia ja siten alhaiset ylläpitokustannukset sekä vähäinen huollontarve. Menetelmän hyviä puolia ovat myös lisäkemikaalien tarpeettomuus, pieni syntyvän lietteen määrä ja stabiilien flokkien muodostuminen. Liete voidaan kuivata helposti korkean hydroksidi- ja oksidipitoisuuden vuoksi ja flokit voidaan erottaa suodattamalla. Sähkökoagulaation on osoitettu olevan toteuttamiskelpoinen menetelmä boorin poistamiseksi jätevedestä. Teollisuuden siirtyessä vihreämpiin prosesseihin sähkökemiallisia tekniikoita, kuten sähkökoagulaatiota, suositaan ottaen huomioon niiden hyvät puolet.<sup>5</sup>

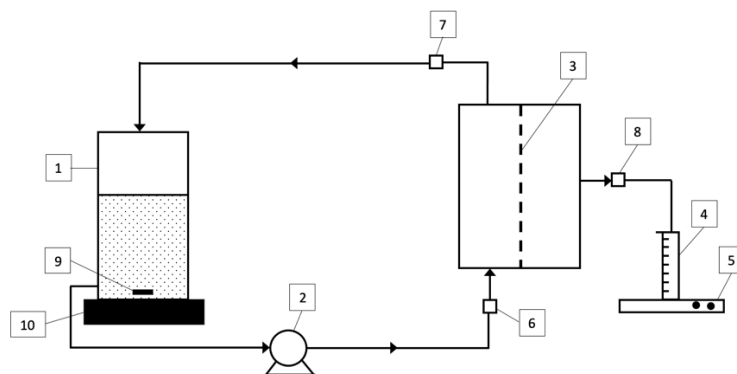
### **3.3 Kalvoerotus**

Kalvoprosessit ovat edistyksellisiä suodatusprosesseja, joissa hyödynnetään huokoisten polymeeristen tai epäorgaanisten kalvojen erotusominaisuuksia. Kalvomenetelmiä ovat muun muassa mikro-, ultra- ja nanosuodatus, käänteisosmoosi, pervaporaatio sekä sähköiset kalvoprosessit. Jokaiselle menetelmälle voidaan karakterisoida tyypillinen kalvotyyppi (tiivis tai huokoinen), esiintyvät fluidifaasit (kaasu-kaasu, neste-neste, kaasu-neste tai neste-kaasu) ja tietty ajava voima (pitoisuus, lämpötila, tai paine).<sup>24</sup>

#### **3.3.1 Molybdeenin poistaminen misellitehostetulla ultrasuodatuksella**

Misellitehostettu ultrasuodatus (MEUF) on kehitetty metalli-ionien tehokkaaseen poistamiseen vesipitoisista virroista ja sen on osoitettu olevan lupaava menetelmä jätevesille, joissa myrkyllisten raskasmetallien pitoisuus on matala.<sup>4</sup> Siinä kalvotyyppi on

huokoinen, esiintyvät faasit ovat neste-neste ja ajava voima on painegradientti.<sup>24</sup> MEUF:n etuja ovat alhainen energiankulutus ja korkea poistotehokkuus johtuen misellien tehokkaasta epäpuhtauksien sitomisesta. Kuvassa 3 on havainnollistettu MEUF-laitteiston rakennetta. Syöttöliuosta sekoitetaan syöttösäiliössä koko ajan. Liuos pumpataan polysulfonikalvolle, jossa kalvon eri puolilla olevien paineiden eron vuoksi permeaatti läpäisee kalvon ja retentaatti ei. Sekä permeaatti että retentaatti kierrätetään takaisin syöttösäiliöön, jotta systeemi pysyy jatkuvassa prosessitilassa.<sup>4</sup>



Kuva 3. MEUF-laite. 1) syöttösäiliö, 2) pumppu, 3) polysulfonikalvo, 4) mittaussylinteri, 5) vaaka, 6) syöttöpaineen anturi, 7) retentaatin paineanturi, 8) permeaatin paineanturi, 9) magneettisekottaja, 10) magneettinen moottori. Modifioitu lähteestä Yobilishetty ym.<sup>4</sup>

Yobilishetty ym. (2014) tutkivat MEUF:n käyttöä kahdella pinta-aktiivisella aineella: natriumdodekyylisulfaattilla (SDS) ja Tween 20:lla. Optimaalisissa olosuhteissa MEUF:lla voitiin poistaa 90–92 % jätevesivirran molybdeenistä riippuen, oliko käytössä SDS, Tween 20 vai näiden seos. Hiilivetyketjun pituuden havaittiin vaikuttavan misellien sitomistehokkuuteen. Ei-ionisen Tween 20:n hiilivetyketju on paljon pidempi kuin SDS:n ja sillä saatiin molybdeenin poistolle parempi tehokkuus, 92 %. Ei-ioniset pinta-aktiiviset aineet ovat kuitenkin kalliita, joten usein käytetään ei-ionisen Tween 20:n ja SDS:n seosta. Tehokkuuden kannalta optimaalinen suhde oli 0,04 mM Tween 20:a ja 6 mM SDS:a.<sup>4</sup>

Poistotehokkuuteen vaikutti myös syötön pH ja molybdeenipitoisuus, virtausnopeus, suodatusaika sekä pinta-aktiivisen aineen ja metallin suhde (S/M-suhde). pH:n kasvattaminen paransi pinta-aktiivisten aineiden sitomiskykyä ja kasvatti molybdeenin poistotehokkuutta SDS:n deprotonoinnin kautta. Suurin tehokkuus saavutettiin, kun pH oli

10. pH:n ollessa yli 10 Na<sup>+</sup>-ionit dominoivat molybdeeni-ioneja, jolloin tehokkuus pieneni. Kun syötön molybdeenipitoisuutta kasvatettiin, poistotehokkuus heikentyi. MEUF:n havaittiin olevan hyödyllisintä, kun molybdeenikonsentraatio oli 1–2 mM. Paljon pienemmällä pitoisuudella pinta-aktiivisten aineiden pitoisuus jäi alle kriittisen misellikonsentraation, jolloin misellisaatio ei ollut tehokas.<sup>4</sup>

Syötön virtausnopeuden osalta parhaat tulokset eli n. 80 % hylkiminen saatiin, kun nopeus säädettiin 150 ml/min. Tällöin misellit jäivät retentaattiin. Tätä nopeammalla tai hitaammalla syöttövirtausnopeudella misellit pääsivät helposti kalvon huokosten läpi. Suodatusajan ollessa 30 minuuttia molybdeenin hylkimistehokkuus oli maksimaalinen eli 80 %. Tätä lyhyemmällä ajalla permeaattivirtaus oli suurempaa ja pidemmällä kalvon havaittiin likaantuneen pitoisuuspolarisaatiosta johtuen. S/M-suhdeluvun osalta tehokkuus oli paras suhdeluvulla 6.<sup>4</sup>

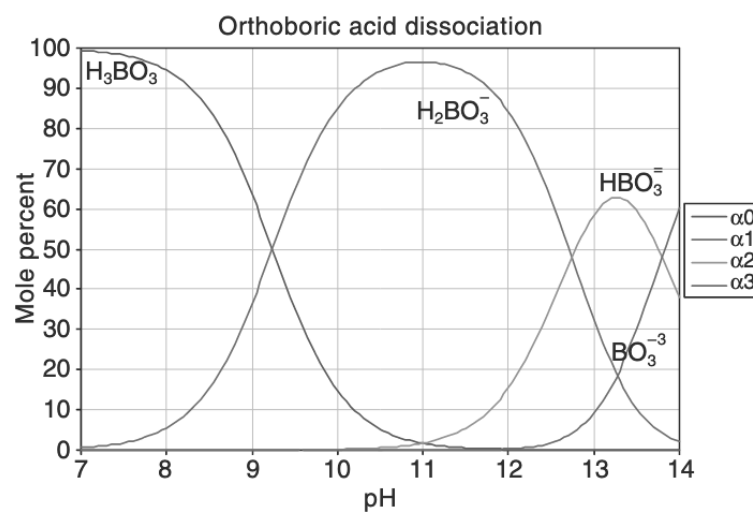
Vertailun vuoksi Yobilishetty ym. (2014) tutkivat molybdeenin poistoa ultrasuodatuksella ilman pinta-aktiivisia aineita. Kun vastaava 400 ml:n jätevesinäyte ultrasuodatettiin käyttäen polysulfonikalvoa, saavutettiin optimiparametreilla eli 1 mM:n molybdeenikonsentraatiolla, 150 ml/min syöttövirtausnopeudella ja 30 minuutin ajoajalla vain 41 %:n poistotehokkuus. Pinta-aktiivisten aineiden puuttuessa lähes puolet molybdeenin syöttöpitoisuudesta havaittiin permeaatissa, sillä se pystyi läpäisemään ultrasuodatuskalvot.<sup>4</sup>

### 3.3.2 Boorin poistaminen kalvoerotusmenetelmiä käyttäen

Kalvoprosesseja, joita käytetään boorin poistamiseksi jätevedestä, ovat käänteisosmoosi (RO), elektrodialyyysi (ED) ja bipolaarinen kalvoelektrolyysi (BPED).<sup>6,25</sup> Nämä menetelmät sopivat väkeville jätevesille.<sup>19</sup> Niiden kokonaiskustannukset riippuvat syöttöveden booripitoisuudesta, tuoteveden vaaditusta tasosta ja eri tekniikoiden hinnasta eli erikoislaitteistoinvestoinneista ja tarvittavien kulutustarvikkeiden määrästä.<sup>8</sup>

Käänteisosmoosisissa kalvotyyppi on tiivis, faasit ovat neste-neste ja ajava voima on painegradientti.<sup>24</sup> Kaksivaiheinen RO-prosessi normaaleissa olosuhteissa suoritettuna ei

välttämättä riitä booripitoisuuden vähentämiseen laatuvaatimusten asettamalle tasolle. Tämä johtuu boorihappomolekyylin pienestä koosta ja varauksettomuudesta, mikä mahdollistaa sen diffuusioidun kalvojen läpi ionittomana lajina. Kalvo hylkii paljon paremmin boraatteja niiden negatiivisen varauksen ja koon vuoksi. Koska RO-kalvo hylkii enimmäkseen boraatteja, suurin boorin poistoteho saavutetaan pH:n ollessa korkea, yli 10. Boorihapon esiintymismuodon riippuvuus pH:sta on esitetty kuvassa 4. Käsitellyn veden pH vaikuttaa kuitenkin kalvon käyttöikänsä ja kalvon kulumisen nopeampaa korkeilla pH-arvoilla.<sup>17</sup>

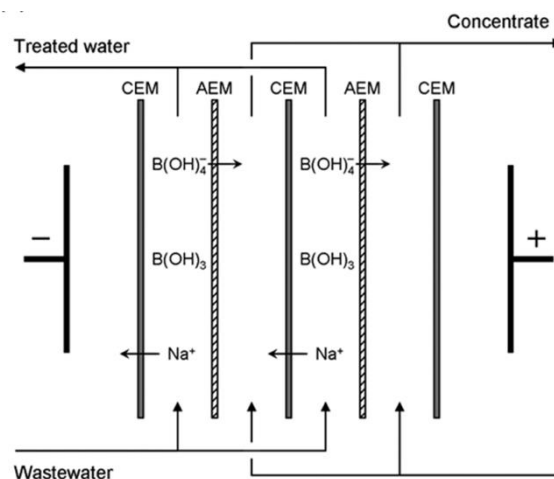


Kuva 4. Boorihapon spesifikaatiokaavio. pH:n ollessa yli 10, boorihappo on protolysoitunut ja lähes 100 % jäteveden booriyhdisteistä saadaan poistettua.<sup>26</sup>

Freger ym. (2015) tutkivat boorin poistoa RO-kalvoilla ja havaitsivat pH:n vaikuttavan myös kalvon pintaominaisuuksiin ja erityisesti kalvon varaukseen ja zetapotentiaaliin. pH:n noustessa kalvot varautuivat yhä negatiivisemmin ja suurempi negatiivinen varaus johti parempaan boraattien hylkäämiseen. Tämä johtui kalvon negatiivisten varausten ja boraattianionien välisen sähköstaattisen vuorovaikutuksen lisääntymisestä. Boorin poistoon vaikutti myös lämpötila, paine, syöttövirtaus, syötön suolaisuus tai ionivahvuus, boorin alkupitoisuus ja talteenottosuhte. Näiden tekijöiden vaikutuksen havaittiin olevan riippumaton käytetystä kalvotyypistä. Lämpötilan nousun havaittiin vähentävän boorin poistoa, sillä lämpötilan kasvun myötä boorin kalvonläpäisy kasvoi merkittävästi. Myös syötön suolapitoisuuden kasvaminen vähensi boorin poistoa.<sup>17</sup>

Tavallisten RO-kalvojen boorin hylkimiskyky on 60–96 %. Tehokkuuteen voidaan vaikuttaa kalvon valinnan ja pH:n säätämisen lisäksi käyttämällä toista kiertoa käänteisosmoosijärjestelmässä ja johtamalla syöttövesi ioninvaihtimeen, joka poistaa boorin. RO-käsittelyn jälkeen voidaan lisätä toinen boorin poistomenetelmä, kuten elektrodialyysi-, adsorptio-, kompleksinmuodostus- tai ioninvaihtovaihe, jota seuraa ultra- tai mikro-suodatuskalvo adsorbenttin ja boorikompleksien poistamiseksi.<sup>17</sup> Käänteisosmoosilla on yleisesti korkeat valmistus- ja ylläpitokustannukset, mutta kustannuksia voidaan madaltaa paremmilla RO-kalvoilla.<sup>8,17</sup>

Elektrodialyysi perustuu pinon litteitä anionin- ja kationinvaihtokalvoja (AEM ja CEM), jotka muodostavat kaksi yhdensuuntaista vuorottelevien kanavien sarjaa. Syöttövesi pumpataan AEM:n ja CEM:n välissä syöttökanavien kautta, kun tiiviiden kalvojen poikki kohdistetaan sähkökenttä kalvopinon molemmilla puolin sijaitsevien elektrodien avulla. Kalvojen välissä käytetty jännite saa ionit liikkumaan kohti elektrodeja. Anionit, kuten boraatti-ionit, liikkuvat AEM:n läpi kohti anodia ja kationit CEM:n läpi kohti katodia.<sup>17</sup> Ajava voima on siis sähköinen gradientti ja esiintyvät faasit ovat neste-neste.<sup>24</sup> Boori on mahdollista poistaa vedestä, kun syöttövirran pH on korkea, kuten RO-prosessissa.<sup>17</sup> Kuvassa 5 on havainnollistettu kalvorakennetta elektrodialyysissä.



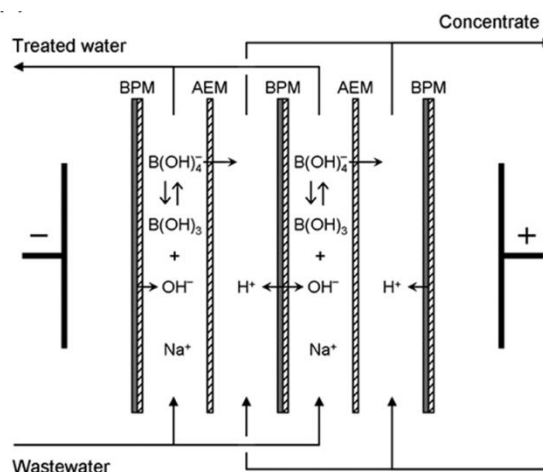
Kuva 5. Kaaviokuva elektrodialyysin kalvorakenteesta.<sup>27</sup>

ED-prosessissa suurin osa boorista poistetaan suolanpoiston viimeisessä vaiheessa, kun on ensin suoritettu osittainen suotoveden suolanpoisto ennen boorin poistoa, jolloin

kilpailevan elektrolyytin pitoisuus on pienentynyt huomattavasti. Osittaiseen suolanpoistoon voidaan käyttää AMX ja CMX normaalilaatuisia Neosepta-kalvoja. Vesi, jolle on tehty osittainen suolanpoisto, alkalisoidaan oikeaan pH-tasoon ja sille tehdään lisäelektrodialyysi ED-yksikössä, joka on varustettu yksiarvoisilla permselektiivisillä CMS- ja ACS-kalvoilla. Käsittelyn aikana voidaan lisätä NaOH-liuosta pH-arvon ylläpitämiseksi.<sup>25</sup>

Optimaalinen boorinpoisto tapahtuu vain korkeassa suolanpoistoasteessa. Huolimatta syöttöliuoksen korkeasta emäksisyydestä ja suolan alhaisesta loppupitoisuudesta, ED:n tehokkuus boorinpoistomenetelmänä on huono. Tutkimuksissaan Turek ym (2005) saivat optimaalisissa olosuhteissa boorinpoistotehokkuudeksi vain 27,9 % ja boorivirtaukseksi kalvon läpi 95,0 mg/cm<sup>2</sup>h. Optimaalisissa boorinpoisto-olosuhteissa saatu boorivuoarvo (90 mg/cm<sup>2</sup>h) oli kuitenkin riittävän korkea, jotta elektrodialyyttistä menetelmää voidaan pitää mahdollisena boorinpoistomenetelmänä. Hyvä puoli ED-menetelmässä on, että sen kustannukset ovat erittäin alhaisia verrattuna ioninvaihtokäsittelyn kustannuksiin.<sup>25</sup>

Bipolaarisessa kalvoelektrodialyysissä CEM korvataan bipolaarisella kalvolla (BPM). Tällöin BPM:n ja AEM:n väliseen kanavaan muodostuu korkea pH, mikä mahdollistaa syntyneiden boraatti-ionien paremman kulkemisen AEM:n läpi ilman anionien kulkemista BPM: läpi.<sup>17</sup> Kuvassa 6 on havainnollistettu bipolaarisen kalvoelektrolyysin toimintaa.



Kuva 6. Kaaviokuva bipolaarisen kalvoelektrolyysin kalvorakenteesta. Kaksikennoinen elektrolyysiyksikkö koostuu kahdesta bipolaarisesta kalvosta ja niiden välissä olevasta anioninvaihtokalvosta.<sup>27</sup>

Ideaalitapauksessa booripitoisuus konsentraatissa tulisi väkevöidä viisinkertaiseksi alkuperäiseen pitoisuuteen verrattuna, kun saman alkupitoisuuden omaavat liuokset syötetään sekä väkevöinti- että poistokennoille. Väkevöity liuos käytetään seuraavassa vaiheessa liuoksen edelleen väkevöintiin. Operaatiota jatketaan vaiheittain, kunnes boorikonsentraatio on riittävän korkea boorihapon talteenottamiseksi.<sup>6</sup>

Bipolaarinen kalvo on laminoitu komposiittikalvo, joka mahdollistaa veden dissosioitumisen protonien ja hydroksidi-ionien tuottamiseksi ja lähettämiseksi kohdistamalla kalvoa pitkin sähköpotentiaalia, joka on suurempi kuin 0,83 V. AEM kuljettaa selektiivisesti anioneita. Katodipuolelle muodostuva kenno on poistokenno ja anodipuolelle muodostuva kenno on konsentraatiokenno. Syöttöliuokset, joilla on samat alkukonsentraatit ja pH-arvot, syötetään molempiin kennoihin ja kierrätetään vastaanottotankkeihin. Noguchi ym. (2018) tutkivat boorin poistoa jätevedestä tällä menetelmällä. Erotusprosessi suoritettiin puolipanosoperaationa. Alkukonsentraation ollessa 100 mg/l ja pH:n ollessa alueella 2,3–12,0 boorin poistotehokkuudeksi saatiin 90 %.<sup>6</sup>

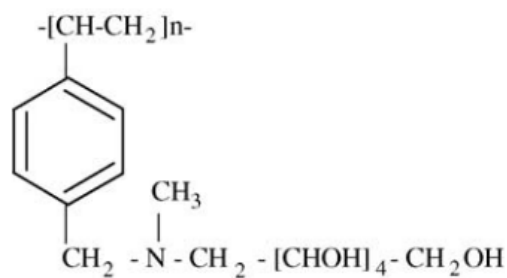
### 3.4 Ioninvaihto

Ioninvaihdossa käytetty kiinteä aine sisältää varautuneita ryhmiä, jotka ovat vuorovaikutuksessa nestemäisessä liuoksessa olevien varautuneiden ionien kanssa.<sup>20</sup> Ioninvaihtoa käytetään ultrapuhdistusprosesseissa, joissa joko poistetaan valitut ioniset komponentit tai poistetaan kaikki ei-toivotut ioniset epäpuhtaudet liuoksesta. Molemmissa tapauksissa käytetään laajasti synteettisiä polymeerimateriaaleja ioninvaihtohartseina. Hartsit voivat olla happamia (kationinvaihtajat), emäksisiä (anioninvaihtajat) tai ne voivat muodostaa metalli-ionikomplekseja (kelatointihartsit).<sup>28</sup>

Ioninvaihto on tunnetuin boorinpoistomenetelmä.<sup>5</sup> Sitä sovelletaan myös antiseptisille epäorgaanisille booriyhdisteille, joille ei voida käyttää tavanomaisia biologisia käsittelymenetelmiä.<sup>7</sup> Boorinpoisto ioninvaihdolla voidaan suorittaa joko jatkuvatoimisessa reaktorissa tai panosreaktorissa. Molemmissa tapauksissa tarvitaan sopiva boorispesifinen hartsi, jonka valintaan vaikuttaa muun muassa boorin esiintymismuoto sekä booripitoisuus.<sup>7,11</sup> Ioninvaihdon huonoja puolia ovat

regenerointivaikeudet ja työläs jätteiden hävitys käsittelyn jälkeen.<sup>5</sup> Selektiivisten ioninvaihtohartsien regenerointi on kallista ja regenerointiprosessia tarvitaan usein, joten tällä menetelmällä voidaan puhdistaa vain pieniä määriä jätevettä.<sup>8,15</sup> Ioninvaihtoprosessit, joissa käytetään vahvoja emäksisiä anioninvaihtohartseja, ovat tehokkaita boorin poistamiseksi, mutta niissä poistetaan myös kaikki muut ionit. Tämä tekee toiminnasta epätaloudellista, jos boori on ainoa aine, joka halutaan poistaa.<sup>15</sup>

Yilmaz ym. (2005) tutkivat boorin poistoa jatkuvatoimisessa reaktorissa Amberlite IRA 743 -hartsilla. Tämä on heikosti emäksinen anioninvaihtohartsi, jossa on makrohuokoinen polystyreenimatriisi, johon on kiinnittynyt funktionaalisia n-metyyliglukamiiniryhmiä. Boraatti-ioni kompleksoituu sorbitoliryhmien avulla ja osa siitä jää tertiääriseen amiinikohtaan, joka käyttäytyy heikosti emäksisenä anioninvaihtajana.<sup>11</sup> Kuvassa 7 on esitetty Amberlite IRA 743 -hartsin kemiallinen rakennekaava



Kuva 7. Amberlite IRA 743 -hartsin rakenne.<sup>11</sup>

Parametreina olivat booripitoisuus, hartsin tilavuus, lämpötila ja virtausnopeus. Boorin poiston havaittiin lisääntyvän hartsin tilavuuden kasvaessa ja vähenevän jäteveden booripitoisuuden kasvaessa. Virtausnopeuden kasvattaminen vähensi boorin poistoa. Boorin poisto lisääntyi lämpötilan noustessa 283 kelviniä 313 kelviniin. Tutkimusten mukaan Amberlite IRA 743 -boorispesifisellä hartsilla voitiin poistaa 99 % boorista geotermisestä vedestä, joka sisälsi 19 mg/l booria pH:n ollessa 9,50.<sup>11</sup>

Boncukcuoglu ym. (2004) tutkivat boorin poistoa Amberlite IRA 743 -hartsilla panosreaktorissa. Kokeellisina parametreina olivat hartsin ja booriliuoksen suhde, boorikonsentraatio, sekoitusnopeus ja lämpötila. Koetulokset osoittivat, että



boorinpoistoprosentti kasvoi hartsi/booriliuos-suhdetta kasvattaessa ja liuoksen boorikonsentraatiota pienentäessä. Boorin poisto lisääntyi lämpötilan kasvaessa 313 K asti, mutta tämän jälkeen ei muutosta enää tapahtunut. Optimaalinen pH liuokselle oli 9,5. Sekoitusnopeudella ei ollut merkittävää vaikutusta lopulliseen boorinpoistoprosenttiin, mutta sen kasvattaminen nopeutti alussa boorin poistoa. Optimaalisissa olosuhteissa n. 99 % jäteveden boorista pystyttiin poistamaan Amberlite IRA 743 -hartsia käyttäen.<sup>7</sup>

## 4. YHTEENVETO

Sekä molybdeeniä että booria voidaan poistaa jätevesistä useilla erilaisilla menetelmillä. Menetelmän valintaan vaikuttaa muun muassa jäteveden molybdeeni- tai booripitoisuus, pH ja sitä kautta molybdeenin tai boorin esiintymismuoto, jätevedessä olevat muut aineet sekä vaadittu talteenottoaste.<sup>4,5,6</sup>

Adsorptio, nanosuodatus ja saostaminen ovat tehokkaita menetelmiä molybdeenin poistamiselle jätevesistä, kun molybdeenipitoisuus on yli 10 mM. Kun molybdeenipitoisuus on alhaisempi, voi esimerkiksi misellitehostettu ultrasuodatus olla sopiva poistomenetelmä.<sup>4</sup> Matalille pitoisuuksille toimiva menetelmä voi olla myös biosorptio.<sup>2</sup> Kaikilla näistä menetelmistä voidaan saavuttaa yli 90 %:n poistotehokkuus.<sup>2,4,9,14</sup> Poistotekniikoilla on kaikilla omat huonot puolensa, joita voi olla esimerkiksi korkeat kustannukset, matala selektiivisyys, kierrättämisen vaikeus tai saostuman sekundäärinen saastuminen.<sup>4</sup>

Jätevesille, joissa booripitoisuus on korkea, poistomenetelmäksi sopii ioninvaihto ja kalvoerotusmenetelmät.<sup>15,19</sup> Kun booripitoisuus on alhainen, poistomenetelmäksi sopii adsorptio erilaisiin materiaaleihin, ioninvaihtohartsit, kalvosuodatus, sähkökoagulaatio ja käänteisosmoosi. Ioninvaihdolla ja saostamalla voidaan saavuttaa yli 99 %:n poistotehokkuus.<sup>8,11</sup> Kalvoerotusmenetelmien tehokkuus vaihtelee 60–96 %:n välillä.<sup>17</sup> Sähkökoagulaation tehokkuus on yli 90 % ja adsorption vain noin 61 %.<sup>18,22</sup>

Boorin poistamisessa ympäristön kannalta oleellista on, että lopullinen jätemuoto on stabiilia kiinteää ainetta, jolloin epäpuhtaus on mahdollisimman liikkumatonta ja riittävän lujaa turvalliseen kuljetukseen. Boorinpoistomenetelmät laimeista liuoksista eivät yleensä toteuta tätä tavoitetta ja toinen vaihe on välttämätön boorin saattamiseksi kiinteiksi yhdisteiksi. Poistomenetelmät laimeista ja suhteellisen väkeivistä liuoksista ovat toisiaan täydentäviä ja niiden yhdisteleminen tarjoaa todennäköisesti tehokkaimman menetelmän boorinpoistoon jätevedestä. Esimerkiksi saostus ei välttämättä yksinään riitä jäteveden booripitoisuuden pienentämiseksi tarpeeksi alhaiselle tasolle, vaan lisäksi tarvitaan toinen käsittely esimerkiksi ioninvaihtoa käyttäen.<sup>15</sup>

Menetelmät kehittyvät jatkuvasti uuden tutkimustiedon myötä. Ioninvaihdon parantamiseksi tulisi kehittää ioninvaihtohartsien regenerointia ja jätteiden hävitystä.<sup>5</sup> Sähkökoagulaation tehostamisessa ja kapasiteetin parantamisessa tutkimuksen tulisi keskittyä reaktorin suunnitteluun parametrien optimoinnin lisäksi. Ongelmana on, että anodilta liuenneita metalleja ei saada talteen ja ne muodostavat metallihydroksidiflokkeja, jotka kapseloivat useita epäpuhtauksia sisäänsä.<sup>29</sup> Kalvoerotusmenetelmillä boorin poistaminen on yhä kallista ja kaipaavaa tutkimustyötä. Kustannuksien madaltaminen voi olla mahdollista parempien RO-kalvojen, halvempien ioninvaihtohartsien ja tehokkaamman kemikaalien käytön myötä.<sup>17</sup> Bipolaarisen kalvoelektrodialyysin osalta tulisi selvittää, miten liuosten konsentraatioita pystytään kontrolloimaan toimintaolosuhteiden suunnittelulla.<sup>6</sup> Myös rinnakkaisten anionien vaikutusta tulee tarkastella.<sup>6</sup>

Adsorption osalta tutkimuksen kiinnostuksen kohteena ovat tehokkaat, kestävät, kierrätettävät ja kustannustehokkaat adsorbentit, joita voidaan käyttää sekä laboratoriossa että laajan skaalan boorinpoistoprosesseissa laajalla pH-alueella. Suorituskyvyn parantamiseksi voidaan esimerkiksi kehittää adsorbentti, joka kykenee sitomaan booria luonnollisessa pH:ssa, jolloin pH:n alentamiseksi käytettyjä kemikaaleja tarvitaan vähemmän. Uusia edullisia adsorbentteja voidaan kehittää luonnonmateriaaleista, kuten biopolymeereistä ja maatalousjätteistä. Kehityskohteena ovat myös boorispesifisyyden parantaminen ja adsorption jälkeinen tehokas adsorbentin regenerointi uudelleenkäyttöä varten.<sup>10</sup> Molybdeenin adsorption parantamiseksi tulisi selvittää, miten muokata adsorptiomateriaaleja, kuten rikinpoistoteräskuonaa, konvertteriteräskuonaa ja tuhkaa.<sup>21</sup>

Adsorptio- ja koagulaatioprosessit voisi integroida kalvoerotusmenetelmän avulla boorin poistotehokkuuden parantamiseksi. Adsorptiokalvosuodatus, joka yhdistää ultrahienot booriselektiiviset hartsit ja mikrosuodatuksen, mahdollistaisi nopeamman boorinpoiston.<sup>29</sup> Molybdeenin ja boorin poistotehokkuuden parantamiseksi voisi kehittää hybridimenetelmiä, joissa erilaisia erotustekniikoita, esimerkiksi kalvoerotusmenetelmiä, voisi yhdistää adsorptioon.<sup>6,10</sup>

## 5. VIITELUETTELO

1. Swinkels, P. L. J.; van der Weijden, R. D.; Ajah, A. N.; Arifin, Y.; Loe, H. L.; Manik, M. H.; Siriski, I.; Reuter, M. A. Conceptual Process Design as a Prerequisite for Solving Environmental Problems; a Case Study of Molybdenum Removal and Recovery from Wastewater. *Miner. Eng.* **2004**, *17* (2), 205–215.
2. Lou, Z.; Wang, J.; Jin, X.; Wan, L.; Wang, Y.; Chen, H.; Shan, W.; Xiong, Y. Brown Algae Based New Sorption Material for Fractional Recovery of Molybdenum and Rhenium from Wastewater. *Chem. Eng. J.* **2015**, *273*, 231–239.
3. Xiong, Y.; Wang, H.; Lou, Z.; Shan, W.; Xing, Z.; Deng, G.; Wu, D.; Fang, D.; Biswas, B. K. Selective Adsorption of Molybdenum(VI) from Mo-Re Bearing Effluent by Chemically Modified Astringent Persimmon. *J. Hazard. Mater.* **2011**, *186* (2–3), 1855–1861.
4. Yobilishetty, S. M.; Marathe, K. v. Removal of Molybdenum (VI) from Effluent Waste Water Streams by Cross Flow Micellar Enhanced Ultrafiltration (MEUF) Using Anionic, Non-Ionic and Mixed Surfactants. *Indian J. Chem. Technol.* **2014**, *21*, 321–327.
5. Da, T.; Ribeiro, S.; Dias Grossi, C.; Merma, A. G.; Ferreira, B.; Santos, D.; Torem, L. Removal of Boron from Mining Wastewaters by Electrocoagulation Method: Modelling Experimental Data Using Artificial Neural Networks. *Miner. Eng.* **2018**, *131*, 8–13.
6. Noguchi, M.; Nakamura, Y.; Shoji, T.; Iizuka, A.; Yamasaki, A. Simultaneous Removal and Recovery of Boron from Waste Water by Multi-Step Bipolar Membrane Electrodialysis. *J. Water Process. Eng.* **2018**, *23*, 299–305.
7. Boncukcuoğlu, R.; Yilmaz, A. E.; Kocakerim, M. M.; Çopur, M. An Empirical Model for Kinetics of Boron Removal from Boron-Containing Wastewaters by Ion Exchange in a Batch Reactor. *Desalination.* **2004**, *160* (2), 159–166.
8. Itakura, T.; Sasai, R.; Itoh, H. Precipitation Recovery of Boron from Wastewater by Hydrothermal Mineralization. *Water Res.* **2005**, *39* (12), 2543–2548.
9. LeGendre, G. R.; Runnells, D. D. Removal of Dissolved Molybdenum from Waste Waters by Precipitates of Ferric Iron. *Environ. Sci. Technol.* **2002**, *9* (8), 744–749.
10. Bhagyaraj, S.; Al-Ghouti, M. A.; Kasak, P.; Krupa, I. An Updated Review on Boron Removal from Water through Adsorption Processes. *Emerg. Mater.* **2021**, *4*, 1–20.
11. Yilmaz, A. E.; Boncukcuoglu, R.; Yilmaz, M. T.; Kocakerim, M. M. Adsorption of Boron from Boron-Containing Wastewaters by Ion Exchange in a Continuous Reactor. *J. Hazard. Mater.* **2005**, *117* (2–3), 221–226.
12. Baset, M., *Nutrition of Crop Plants*, New York, Nova Publishers, **2015**, 4-5, [Viitattu: 31.03.2022] <https://web-s-ebsohost-com.pc124152.oulu.fi:9443/ehost/ebookviewer/ebook/ZTAwMHh3d19fMTA0OTg3OF9fQU41?sid=aa39fa95-e3b5-45b7-8c96-ce205bcd860c@redis&vid=0&format=EB&rid=1>
13. Johansson, C. L.; Paul, N. A.; de Nys, R.; Roberts, D. A. Simultaneous Biosorption of Selenium, Arsenic and Molybdenum with Modified Algal-Based Biochars. *J. Environ. Manage.* **2016**, *165*, (1), 117–123.
14. Verbinnen, B.; Block, C.; Lievens, P.; van Brecht, A.; Vandecasteele, C. Simultaneous Removal of Molybdenum, Antimony and Selenium Oxyanions from Wastewater by

- Adsorption on Supported Magnetite. *Waste Biomass Valorization*. **2013**, 4 (3), 635–645.
15. Remy, P.; Muhr, H.; Plasari, E.; Ouerdiane, I. Removal of Boron from Wastewater by Precipitation of a Sparingly Soluble Salt. *Environ. Prog.* **2005**, 24 (1), 105–110.
  16. de la Fuente García-Soto, M. del M.; Muñoz Camacho, E. Boron Removal from Industrial Wastewaters by Ion Exchange: An Analytical Control Parameter. *Desalination*. **2005**, 181 (1–3), 207–216.
  17. Freger, V. S.; Shemer, H.; Sagiv, A. A.; Semiat, R. R., Boron Removal Using Membranes. Teoksessa: Kabay, N.; Bryjak, M.; Hilal, N., Boron Separation Processes, Amsterdam, Elsevier, **2015**, 199–217, [Viitattu: 14.02.2022] <https://www-sciencedirect-com.pc124152.oulu.fi:9443/book/9780444634542/boron-separation-processes>
  18. Ayu Sari, M.; Chellam, S. Mechanisms of Boron Removal from Hydraulic Fracturing Wastewater by Aluminum Electrocoagulation. *J. Colloid Interface Sci.* **2015**, 458, 103–111.
  19. Tian, Q., *Introduction to Adsorption : Basics, Analysis, and Applications*, 1st edition, Amsterdam, Elsevier, **2019**, 1-2, [Viitattu: 24.05.2022] <https://www-sciencedirect-com.pc124152.oulu.fi:9443/book/9780128164464/introduction-to-adsorption>
  20. Lian, J.; Xu, S.; Chang, N.-B.; Han, C.; Liu, J. Removal of Molybdenum (VI) from Mine Tailing Effluents with the Aid of Loessial Soil and Slag Waste. *Environ. Eng. Sci.* **2013**, 30 (5), 213–220.
  21. Ismail, M. H. S.; Zhang, X. T.; Lazim, M. F. M. Removal of Boron and Arsenic from Petrochemical Wastewater by Using Aquatic Booster as Adsorbent. *Pol. J. Environ. Stud.* **2013**. 22 (2), 403–408.
  22. Lehtonen, P.; Sihvonen M.-L. *Laboratorioalan analyttinen kemia*, 3. painos, Juvenes Print, Tampere, **2014**, 106-110.
  23. Irawan, C.; Kuo, Y.-L.; Liu, J. C. Treatment of Boron-Containing Optoelectronic Wastewater by Precipitation Process. *Desalination*. **2011**, 280, 146–151.
  24. Luis, P., *Fundamental Modelling of Membrane Systems : Membrane and Process Performance*, Amsterdam; Oxford & Cambridge, Elsevier, **2018**, 2-4, [Viitattu: 25.05.2022] <https://www-sciencedirect-com.pc124152.oulu.fi:9443/book/9780128134832/fundamental-modeling-of-membrane-systems>
  25. Turek, M.; Dydo, P.; Ciba, J.; Trojanowska, J.; Kluczka, J.; Palka-Kupczak, B. Electrodialytic Treatment of Boron-Containing Wastewater with Univalent Permselective Membranes. *Desalination*. **2005**, 185 (1–3), 139–145.
  26. Faigon, M.; Hefer, D. Boron Rejection in SWRO at High PH Conditions versus Cascade Design. *Desalination*. **2008**, 223 (1–3), 10–16.
  27. Nagasawa, H.; Iizuka, A.; Yamasaki, A.; Yanagisawa, Y. Utilization of Bipolar Membrane Electrodialysis for the Removal of Boron from Aqueous Solution. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2011**, 50 (10), 6325–6330.
  28. Muraviev, D.; Gorshkov, V. I.; Warshawsky, A., *Ion Exchange*, New York, Marcel Dekker, **2000**, 4-5, [Viitattu: 25.05.2022] <https://web-s-ebSCOhost-com.pc124152.oulu.fi:9443/ehost/ebookviewer/ebook/ZTAwMHh3d19fMzk4MzlfX0FO0?sid=5643b692-afe8-480b-afd2-f3ca05a25785@redis&vid=0&format=EB&rid=1>

29. Lin, J. Y.; Mahasti, N. N. N.; Huang, Y. H. Recent Advances in Adsorption and Coagulation for Boron Removal from Wastewater: A Comprehensive Review. *J. Hazard. Mater.* **2021**, *407*.