

# Pro gradu – Raskasmetallien keraosaostus kipsiin

Johannes Kaarre

Pro-gradu tutkielma

Kemian tutkinto-ohjelma

Oulun yliopisto 2022

2465041

Tämän tekstin tarkoituksena on selvittää sitä, miten raskasmetallit sisältyvät vesiliuoksesta kiinteäksi saostuvaan kipsikidehilaan, sekä selvittää tämän prosessin vaikutusta syntyvän kipsimassan luonteeseen ja sen uudelleenkäyttö tai loppusijoitusmahdollisuuksiin.

Ohjaajina toimivat Janne Pesonen, Sari Tuomikoski ja Venla Rantala.

Oulussa 24.11.2022

- Johannes Kaarre.

## Sisällys

1.	JOHDANTO .....	1
2.	TEORIA.....	2
2.1.	Saostus ilmiönä .....	2
2.1.1.	Liukoisuus.....	2
2.1.2.	Liukoisuustulo.....	3
2.1.3.	Muiden tasapainojen vaikutus .....	4
2.1.4.	Ionitulo.....	4
2.1.5.	Ylikylläisyys.....	5
2.1.6.	Kerasaostuminen .....	5
2.1.7.	Epäpuhtauksien vaikutus saostumiseen.....	6
2.1.8.	Takaisinliukeneminen .....	7
2.2.	Tutkitut yhdisteet.....	7
2.3.	Saostusprosessi, mekanismi .....	11
3.	KALKKISAOSTUS.....	14
3.1.	Perusteet.....	14
3.2.	Aikaisempia kipsisaostustutkimuksia.....	14
3.2.1.	Raskasmetallien saostumismekanismi .....	15
3.2.2.	Kipsifaasin morfologia ja raskasmetallien vaikutus siihen.....	21
3.2.3.	Raskasmetallien erot.....	21
3.2.4.	Saostusliuoksen ominaisuuksien vaikutus .....	24
3.2.5.	Vaihtoehtoisia saostusprosesseja .....	25
3.2.6.	Ongelmat saostusprosessissa, ja tavat parantaa saostusprosessin tehoa .....	26
4.	STABIILISUUSTUTKIMUKSIA .....	28
4.1.	Takaisinliukenemisen tutkinta .....	30
4.2.	Kipsimateriaalin luonteen vaikutus .....	31
4.3.	Kipsin sijoitus maaperään.....	33
4.4.	Kipsin kierrätys.....	34
5.	Johtopäätöksiä.....	38

## 1. JOHDANTO

Useat erilaiset teollisuuden prosessit tuottavat raskasmetalliepäpuhtauksia, jotka esiintyvät useissa eri muodoissa. Monet näistä muodoista ovat alttiita liukenemaan takaisin luontoon ja ekosfäärin kiertoon, missä ne kasaantuvat herkästi edelleen ja vaurioittavat ihmisiä sekä ympäristöä. Yksi tapa hillitä tätä saastumista on sitoa raskasmetallipitoisuudet eroosiolle vastustuskykyiseen kiinteään aineeseen. Kun tällaiseen toimenpiteeseen yhdistetään syntyvän massan hautaaminen maan alle, saadaan aikaan keinotekoinen jäljitelmä raskasmetallien luonnollisesta mineraalisesta ilmentymästä.

Yksi tällainen materiaali on kipsi – kalsiumsulfaattidihydraatti ( $\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ). Sitä muodostuu runsaasti vesien puhdistamisen yhteydessä ja sivuvirtoja tutkimalla ollaan havaittu, että kipsikidehila pystyy immobilisoimaan raskasmetallijäämiä – peräti useamman eri mekanismin kautta. Kipsiä voidaan tämän ominaisuuden vuoksi käyttää usealla eri tavalla; sitä voidaan muodostaa puhdistettavassa liuoksessa kalkki- ja sulfaattireagensseista tai sitä voidaan lisätä itsessään epäpuhtauksia sisältävään liuokseen kokonaisina tai hienonnettuina kiteinä. Sisältymismekanismien ja muodostumislähtökohtien monipuolisuus toisaalta vaatii erityistä huomiota, sillä raskasmetallien sisältymismekanismien kontrollointi on varsin vaikeata. Siispä, kun lähdetään tutkimaan liuos- tai kaasufaasien epäpuhtauksien kyllästemien kipsimassojen loppusijoitusta tai uudelleenkäyttöä, onkin olennaista suorittaa kemiallinen tutkimus tapahtuvien reaktioiden luonteesta.

Raskasmetalleja sisältävät kipsimassat vievät huomattavia määriä tilaa, ja ovat suhteellisen korkean rikkipitoisuutensa vuoksi vaikeasti maaperään säilöittäviä. Kipsimateriaalin uudelleenkäyttöä esimerkiksi rakennusmateriaalien kierrätysvalmistusmateriaalien muodossa onkin tutkittu usealla eri tavalla. Tässä tutkielmassa on keskistytty saostamisen teoriaan, erityisesti kalkkisaostukseen. Lisäksi tutustutaan kipsin stabiilisuuteen.

## 2. TEORIA

### 2.1. Saostus ilmiönä

Saostaminen on kemiallinen erotusmenetelmä, jota käytetään liuenneiden (ionisten) epäpuhtauksien poistoon liuoksista. Liuokseen lisätään saostusreagenssia, joka reagoi epäpuhtauden kanssa niukkaliukoiseksi yhdisteeksi. Saostuma voidaan erottaa laskeutuksen, suodatuksen tai flotaation avulla. Saostus on käytännössä liukenemisen käänteisreaktio. Saostukselle ei ole aivan tarkkaa kaikkien hyväksymää määritelmää, mutta sitä voidaan ymmärtää mikrotasolla käyttämällä kiteytymisen mekanismeja.

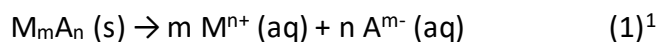
Saostus on siis yksinkertainen mutta selektiivinen erotusmenetelmä, jolla saadaan aikaan puhdas, pienen kidekoon tuote. Saostusprosessi on kuitenkin vaativa, sillä prosessin kulkuun ja syntyvään tuotteeseen vaikuttavat monet tekijät kemiallisesta tasapainosta vallitseviin lämpötila- ja pH-olosuhteisiin. Näiden tekijöiden muuttuvuuden vuoksi syntyvä tuote ei välttämättä ole partikkeliominaisuuksiensa kannalta halutun muotoisia.<sup>1</sup>

Seuraavissa osioissa käsitellään saostusprosessiin liittyviä käsitteitä

#### 2.1.1. Liukoisuus

Saostus perustuu prosessin läpikäyvien yhdisteiden liukoisuuden muuttumiseen. Liukoisuus (S) kuvastaa aineen konsentraatiota kylläisessä liuoksessa. Kylläinen liuos on sellainen liuos, johon ei saada enää liukenemaan enemmän suolareagenssia. Kylläisyys voidaan määritellä myös partikkelikoon mukaan. Tällöin kylläinen liuos on tasapainossa niin suuren kidekoon omaavan kiinteän aineen kanssa, että kiteiden mahdollinen lisäkasvu ei enää vaikuta kyllästymiskonsentraatioon. Tasapainotilan asettuessa pienikokoisten kiteiden määrä pienenee suurten kustannuksella, sillä pienemmät partikkelit liukenevat nopeammin. Tämän vuoksi myös pienen partikkelikoon omaavat kiinteät aineet ovat yleensä paremmin liukoisia kuin vastaavat suuremman partikkelikoon omaavat kiinteät faasit.<sup>1</sup>

Kun reagenssi on peräisin vain ja ainoastaan liukenevasta suolasta, sen voidaan olettaa etenevän seuraavan reaktion mukaan:



liukoisuus voidaan ilmaista seuraavan reaktion kautta:

$$S = [M^{n+}]/m = [A^{m-}]/n \quad (2)$$

missä  $[M^{n+}]$  ja  $[A^{m-}]$  kuvaavat suolan komponenttien konsentraatiota kylläisessä liuoksessa. Liukoisuuteen vaikuttavat monet tekijät, joiden avulla voidaan myös eritellä erilaiset saostustyyppit.<sup>1,2,4</sup>

### 2.1.2. Liukoisuustulo

Konsentraatiolaskelmien perusteella voidaan määrittää myös liukoisuustuloksi ( $K_s$ ) kutsuttu suure seuraavalla yhtälöllä, kun reaktio sujuu kuten reaktio (1):ssä:<sup>1,2</sup>

$$K_s = [M^{n+}]^m [A^{m-}]^n \quad (3)$$

yhtälö (3) kuvaa kiinteän aineen ja kylläisen liuoksen välistä tasapainoa. Se on siis kylläisessä vesiliuoksessa vallitsevan heterogeenisen tasapainotilan tasapainovakio. Liukoisuustulo on vakio vain silloin kun reaktion lämpötila on vakio, eli sen käyttö rajoittuu vain sopiviin saostusreaktioihin.<sup>2</sup>laboratorioalan analyttinen kemia

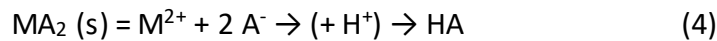
*Taulukko 1: Kipsisaostukseen liittyviä liukoisuustuloja.<sup>1</sup>*

Suola	Liukoisuustulo (25 C)
Ca(OH) <sub>2</sub>	5,26
CaSO <sub>4</sub>	5,92

Yhtälön 3 konsentraatiot ovat riippumattomia siitä, mistä lähteestä ne ovat peräisin. Voidaan siis päätellä, että mikäli liuos on kylläinen, ja  $M_m A_n$  on niukkaliukoinen, ylimääräinen  $M^{n+}$  tai  $A^{m-}$  ionien lisääminen liuokseen pienentää liukoisuutta, sillä se siirtää reaktiotasapainoa Le Chatelierin periaatteen mukaisesti kohti lähtöaineita.<sup>1</sup>

### 2.1.3. Muiden tasapainojen vaikutus

Käytännössä tapaukset, joissa liukoisuus voidaan määrittää vain liukoisuustulon avulla ovat hyvin harvinaisia. Myös monet muut samanaikaisesti vaikuttavat tasapainot vaikuttavat liukoisuuteen. Esimerkiksi kun niukkaliukoisen yhdisteen anioni on heikko emäs, voi esiintyä seuraavanlainen reaktio:

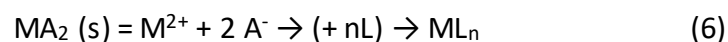


Mikäli liuoksen pH ja muodostuvan hapon happovakio tunnetaan, voidaan happo-emäs-tasapainon vaikutus liukoisuuteen ottaa huomioon. Esimerkiksi, jos oksonium-ionien ja muodostuvan hapon suhde on seuraava:

$$[H_3O^+]/k_{HA} \gg 1 \quad (5)$$

Niin voidaan todeta, että liukoisuus ei riipu erityisemmin liuoksen pH:sta. Mitä happamampi liuos on, sitä nopeammin anioni  $A^-$  muuttuu hapoksi HA. Tällöin, Le Chatelierin periaatteen mukaan, reaktion tasapainotila liukuu kohti tuotteita ja suola liukenee. Poikkeuksena tähän ovat suolat, joiden anioni ei protonoidu helposti, kuten esim. AgCl.<sup>1</sup>

Toinen merkittävä tasapaino, joka ilmenee tutkittaessa niukkaliukoisten metallisuolojen liukenemistä, on kompleksinmuodostus. Tämä kemiallinen tasapaino voi johtaa seuraavaan reaktioon:



Tämäkin reaktio vähentää lähtöaineiden konsentraatiota, ja sekin johtaa liukoisuuden kasvuun Le Chatelierin periaatetta noudattaen. Muutos riippuu muodostuvan kompleksin stabiilisuudesta ja siitä, miten paljon kompleksinmuodostajia (L) on liuoksessa.<sup>1</sup>

### 2.1.4. Ionitulo

Liukoisuustulo soveltuu myös vain kylläisille liuoksille. Muissa tapauksissa käytetään mieluummin ionituloa (Q). Se soveltuu kaikille liuoksille, joihin liunneen suolan konsentraatiot tunnetaan. Ionitulo lasketaan samalla tavalla kuin liukoisuustulo;<sup>2</sup>

$$Q = [M^{n+}]^m [A^{m-}]^n \quad (7)$$

Ionitulo onkin parhaiten käytettävissä vertaamalla laskennallista ionituloarvoa suolan kirjalliseen liukoisuustuloon. Kun nämä arvot ovat samat, liuos on kylläinen eikä siihen lisätty kiinteä aine enää liukene siihen kunnolla. Tästä seuraten liuos on siis alikylläinen, jos ionitulo on pienempi kuin liukoisuustulo ja ylikylläinen jos liukoisuustulo on suurempi kuin liukoisuustulo. Tämä on hyödyllistä, sillä saostumista tapahtuu silloin kun liuos on ylikylläinen.<sup>2</sup>

#### 2.1.5. Ylikylläisyys

Ylikylläisyys on ensisijainen ehto saostumisen tapahtumiselle. Vain silloin liukseen voi muodostua saostuman esiasteina toimivia kideytimiä. Ylikylläisyyttä voidaan kuvata seuraavilla, liuenneen aineen konsentraatiota ja mooliosuutta kuvaavina yhtälöillä:<sup>3,4</sup>

$$\Delta c \equiv c - c^* \quad (8)$$

$$\Delta y \equiv y - y^* \quad (9)$$

Tässä yhtälössä  $\Delta c$  ja  $\Delta y$  ovat ylikylläisyyden suureita,  $c$  on liukseen liuenneen aineen konsentraatio ja  $c^*$  on kylläisyydistilaa vastaava konsentraatio.  $y$  taas on liuenneen aineen mooliosuus liuksesta, ja  $y^*$  taas on kylläisyydistilaa vastaava mooliosuus. Nämä reaktiot voidaan yhdistää seuraavassa yhtälössä:<sup>3,4</sup>

$$\Delta c = \rho \cdot y - \rho^* \cdot y^* \quad (10)$$

Missä  $\rho$  ja  $\rho^*$  ovat aloitusliuksen ja kylläisen liuksen molaariset tiheydet. Koska ne ovat usein samat, yhtälö 10 voidaan useimmissa tapauksissa lyhentää muotoon: <sup>4</sup>

$$\Delta c = \rho \cdot \Delta y \quad (11)$$

#### 2.1.6. Kerasaostuminen

Saostumista käytetään hyväksi gravimetrisessä pitoisuusanalyysissä, jossa liuenneen aineen pitoisuus mitataan saostamalla se, ja punnitsemalla muodostunut sakka. Kun saostusreaktion stoikiometria tunnetaan, voidaan saostetun yhdisteen alkuperäinen massa määrittää saostuksessa muodostuneen massan perusteella. Tässä tehdään kuitenkin olennainen approksimaatio; muodostuvaan sakkaan yhdistyy reaalitilanteessa myös muita



liuoksen sisältämiä aineita, jotka lisäävät sakan massaa. Tämä voi tapahtua useamman mekanismin, kuten esim. pinta-adsorption, hilaan kiteytymisen tai suurempien sulkeutumien syntymisen kautta.<sup>1,2</sup>

Epäpuhtauksien jakautumista saostuman ja nestefaasin välillä voidaan kuvata seuraavalla funktiolla (Chlopinin funktio):

$$x/y = D((a-x)/(b-y)) \quad (12)$$

Missä a ja b ovat epäpuhtauksien A ja B määrät alkuperäisessä kiinteässä faasissa, x ja y ovat epäpuhtauksien A ja B määrä saostuneessa aineessa ja D on jakautumisvakio. Näin ollen a-x ja b-y kuvaavat epäpuhtauksien määrää, joka jää nestemäiseen faasiin. Yhtälö voidaan kuvata myös logaritmisesti (Doerner-hoskins funktio):

$$\ln(a/x) = \lambda \cdot \ln(b/y) \quad (13)$$

Missä a ja b ovat samat kuin yhtälössä 12, ja  $\lambda$  on heterogeeninen jakautumisvakio. D on siis homogeeninen jakautumisvakio, joka on ideaalitalanteissa sama kuin  $\lambda$ . Mikäli oletetaan, että A on epäpuhtaus, jonka kersaostumista tutkitaan, niin  $\lambda > 1$  tarkoittaa sitä, että A rikastuu saostumaan.<sup>4</sup>

#### 2.1.7. Epäpuhtauksien vaikutus saostumiseen

Kipsin tapauksessa kersaostuvat epäpuhtaudet voivat haitata kipsikiteiden kasvua. Muodostuvien kiteiden pinnalle adsorboituen tai muuten kiinnittyvät epäpuhtausionit (kuten metalli-ionit) pienentävät kipsin lähtöaineille sopivia kasvupaikkoja, ja näin hidastavat kiteen kasvua. Pienikin epäpuhtaus voi vaikuttaa saostusprosessia hidastaen, mutta saostumisen pysäyttäminen tai estäminen vaatisi epärealistisen valtavan epäpuhtausmäärän. Epäpuhtauspitoisuuden vaikutusta kasvunopeuteen voidaan kuvata seuraavalla, Langmuirin isotermistä johdetulla yhtälöllä:

$$\theta = R_0/(R_0 - R_i) = 1 + 1/(K \cdot C) \quad (14)$$

Missä  $\theta$  kuvaa pinnan peittoa,  $R_0$  puhtaan kipsin muodostumisnopeutta,  $R_i$  kipsin muodostumisnopeutta epäpuhtauksien kanssa, K adsorptiovakiota ja C epäpuhtauden mooliosuutta saostusliuoksessa.<sup>5</sup>

### 2.1.8. Takaisinliukeneminen

Kuten aiemmin on mainittu, saostuminen on liukenemisen käänteisreaktio. Tavanomaisessa prosessissa liuoksen ylikylläisyys tai muu reaktiota ajava muuttuja estävät reaktion kääntymisen takaisin liukenemiseen päin. Sakka jää kuitenkin jäljelle, ja sen sisältämät yhdisteet voivat liueta takaisin ympäristöön, mikäli olosuhteet muuttuvat sopiviksi. Takaisinliukenemistä tapahtuu jatkuvasti luonnossa, ja se on suurin arvioitava tekijä, kun tutkitaan haitta-aineiden säilömistä saostettuun materiaaliin.

Koska takaisinliukeneminen tapahtuu eri tavalla sen mukaan, minkä mekanismin mukaan saostuma on tapahtunut, on olennaista ymmärtää saostumisprosessin tarkka kulku molekyylitasolla. Takaisinliukenemiseen voivat vaikuttaa myös muut tekijät kuin ne, jotka ovat alun perin saaneet saostumisen aikaan. Esimerkiksi sulkeumina sakan sisälle jääneet epäpuhtaudet voivat liueta herkemmin, mikäli sakkafaasi rapautuu ympäristössä eroosion vuoksi.

### 2.2. Tutkitut yhdisteet

Raskasmetallit ovat joukko terveydelle ja ympäristölle haitallisia metalliyhdisteitä. Niiden määritelmä vaihtelee maantieteellisesti, ja lakitekstillisesti, mutta Suomen laki tunnistaa seuraavat yhdisteet raskasmetalleiksi: antimoni (Sb), arseeni (As), kadmium (Cd), kromi(VI) ( $\text{Cr}^{6+}$ ), kupari (Cu), lyijy (Pb), elohopea (Hg), nikkeli (Ni), seleeni (Se), telluuri (Te), tallium (Tl) ja tina (Sn). Tämä määritelmä sisältää yhden puolimetallin (As) ja ohittaa useasti ulkomailla raskasmetalliksi lasketun sinkin (Zn).<sup>6</sup> Raskasmetallien myrkyllisyys johtuu niiden atomitason luonteesta, ja vaikka raskasmetalleja sisältävät molekyylit voivat olla myrkyllisiä, raskasmetalleja ei voida neutraloida hajottamalla molekyylejä. Raskasmetallit, jotka sitoutuvat kasvin tai eläimen elimistöön säilyvät siellä, kunnes eläin kuolee, ja siirtyvät ne syövä otuksen elimistöön. Raskasmetallit ovat siis biokertyviä. Osa raskasmetalleista (esim. kupari, kromi, nikkeli) ovat pieninä määrinä, eli hivenaineina tarpeellisia ihmiskehon toiminnalle, kun taas toisille (esim. lyijy, elohopea, kadmium) ei ole ihmiskehossa mitään paikkaa. Raskasmetallit haittaavat elimistön toimintaa viemällä paikan tarpeellisilta aineilta – esimerkiksi lyijy sitoutuu luihin kalsiumin ja/tai magnesiumin tilalla. Biokertyvyyden

vuoksi pienikin ympäristöön päätyvä raskasmetallimäärä on vaarallinen. Esimerkiksi maahan haudatusta materiaalista liukeneva raskasmetallipitoisuus voi kulkeutua vesikierron kautta takaisin pinnalle, missä ne rikastuvat edelleen kasveihin, ja kasveista edelleen niitä syöviin eläimiin.<sup>7</sup>

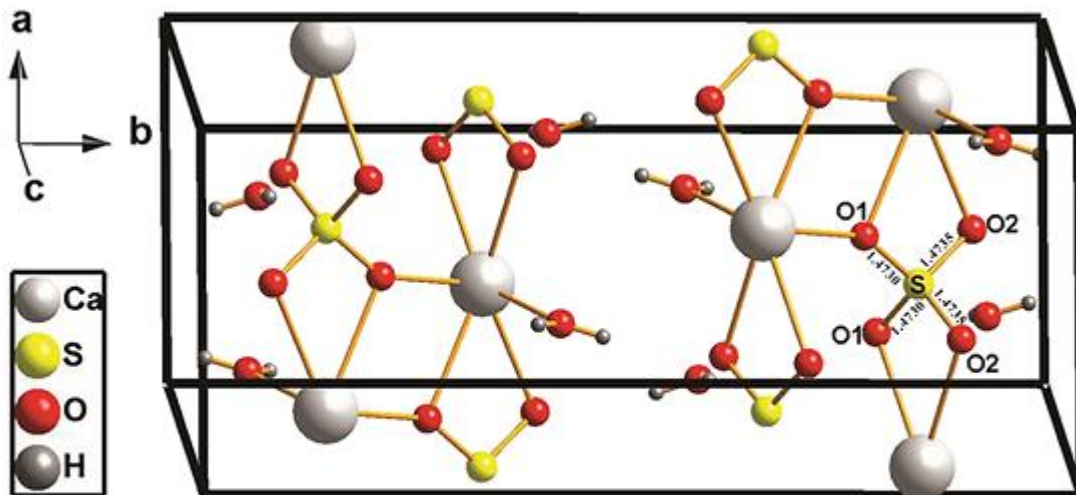
Vesi on yksi biosfäärin yleisimmistä yhdisteistä, ja käytännössä kaikki saostukset suoritetaan vesiliuoksissa. Raskasmetallit ilmenevät yleensä vesiympäristössä veteen liuenneina kationeina, tai niitä sisältävinä ionimolekyyleinä. Raskasmetallien myrkyllisyyttä arvioidaan biosaatavuudeksi nimetyllä käsitteellä. Biosaatavuus kuvaa oikeastaan kahta erilaista suuretta; sisäistä ja ulkoista biosaatavuutta. Ulkoinen biosaatavuus kuvaa sitä, miten helposti raskasmetalli siirtyy luonnon epäorgaaniseen kiertoon, kun taas sisäinen biosaatavuus kuvaa sitä, miten helposti raskasmetalli sitoutuu elimistökudokseen.<sup>8</sup> Biosaatavuuden erot selittävät sen, miksi samaa raskasmetallia sisältävät aineet voivat omata toisistaan poikkeavan myrkyllisyyden; esimerkiksi elohopealla on epäorgaanisessa muodossa alhainen sisäinen biosaatavuus, kun taas orgaanisessa molekyylissä ilmenevällä elohopealla on korkea sisäinen biosaatavuus – näin ollen orgaaninen elohopea on huomattavasti epäorgaanista vaarallisempaa. Teoriassa ulkoiseen biosaatavuuteen sisältyy myös se todennäköisyys, jolla heikon sisäisen biosaatavuuden omaava raskasmetalleja sisältävä molekyyli muuttuu korkeamman sisäisen biosaatavuuden omaavaksi molekyyliksi, joten suurin osa tutkimuksista viittaa biosaatavuudella nimenomaan sisäiseen biosaatavuuteen. Kuten molekyylimuodolla, myös altistumisen olomuodolla on väliä biosaatavuuden suhteen; nikkeliyhdisteet (esim. nikkelisulfidi tai oksidi) ovat kaasumaisessa muodossa sisään hengitettynä limakalvoja ja keuhkoja vaurioittavia, kun taas veteen liunneet nikkeliyhdisteet kulkeutuvat elimistön kierron lävitse ilman vastaavia välittämiä terveyshaittoja.<sup>7</sup>

Tätä ilmiötä kuvataan biosaatavuudeksi kutsutulla määreellä, joka kuvaa oikeastaan kahta erilaista suuretta; sisäistä ja ulkoista biosaatavuutta. Ulkoinen biosaatavuus kuvaa sitä, miten helposti raskasmetalli siirtyy luonnon epäorgaaniseen kiertoon, kun taas sisäinen biosaatavuus kuvaa sitä, miten helposti raskasmetalli sitoutuu elimistökudokseen.<sup>7</sup>

Kipsi on tavanomaisempi nimi kalsiumsulfaattidihydraatille ( $\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ). Sitä ilmenee tavanomaisesti mineraalisena maaperässä, kalsium on mineraalikehän kolmanneksi yleisin metallialkuaine – ja on myös vahvaa näyttöä siitä, että kipsiä ilmenisi aurinkokunnan muilla

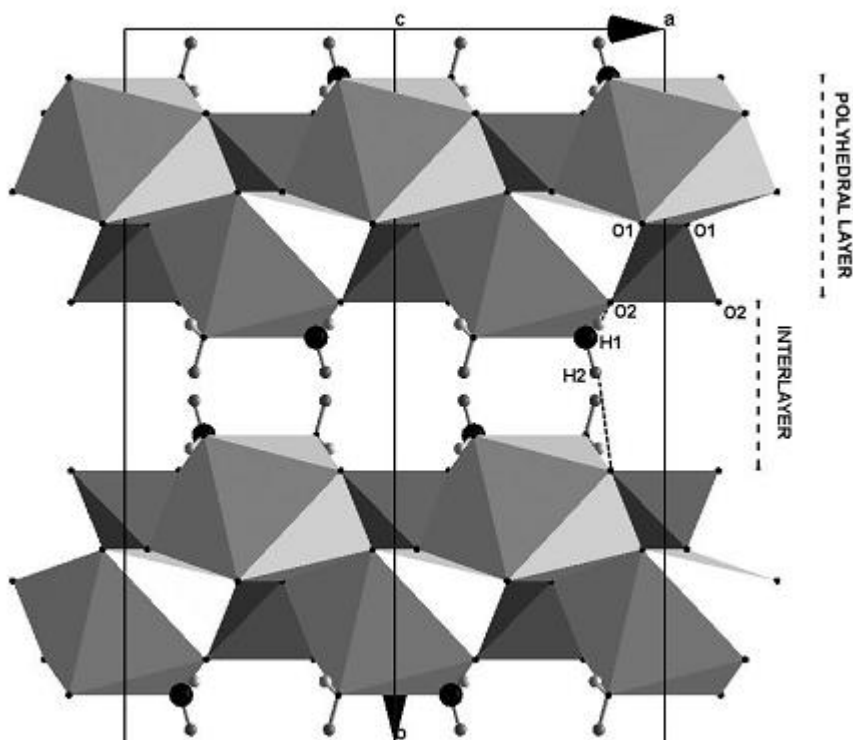
kiinteillä planeetoilla, kuten Marsissa.<sup>9</sup> Onkin siis ymmärrettävää, että kipsi on yksi yleisimpiä luonnollisesti ilmeneviä mineraalimuodostelmia, joihin luonnossa ilmenevät raskasmetallit voivat sisältyä. Esimerkiksi Meksikon *miekkujen luolassa* sijaitsevista suurissa kipsikiteissä on havaittu kipsikiteisiin sulkeutuneita  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  ja  $\text{As}^{5+}$ -alkuaineita.<sup>10</sup> Kipsiä muodostuu luonnossa helposti, missä tahansa on läsnä sulfaatteja ja kalsiumia. Esimerkiksi kun happopitoisia kaivosvesiä (AMD) neutralisoidaan tiettyntyyppisellä kalkkikivellä, tuloksena kalkkikivien pinnalle muodostuu kipsikidekasvua.<sup>11</sup>

Kuvassa 1 on kuvattu kipsin kiderakenne – kalsiumytimeen on sitoutunut ionisiteiden kautta sulfaatti- ja vesimolekyylejä siten että muodostuu polyhedraalinen, tasomainen muoto. Kuva 2 taas näyttää miten kalsiumsulfaattien polyhedraalitasojen välille muodostuu välitaso, johon vesimolekyylit asettuvat osittain. Vesimolekyylien O-H-siteiden etäisyydet poikkeavat toisistaan ( $1 = 0,962 \text{ \AA}$ ,  $2 = 0,944 \text{ \AA}$ ), eli kiderakenteen vesi on epäsymmetrinen. Vesimolekyylit sijaitsevat kiteiden sisältämissä kanavamaisissa rakenteissa, ja kipsin O2-happiatomeihin (kuva 1) on kuhunkin kiinnittynyt kaksi vesimolekyyliä ionisiteiden kautta. Kipsirakenne dehydratoituakin noin 60 celsiusken lämpötiloissa, muuttuen anhydriitiksi ( $\text{CaSO}_4$ ). Kipsi on sen sijaan hyvin kestävä paineen suhteen – useankaan gigapascalin paineennosto ei yksinään pystynyt dehydratoimaan mikrotasolla testattua kipsikidehilaa.<sup>9</sup>



**Figure 1.** Crystal structure of gypsum in the space group  $C2/c$ .<sup>27</sup> Also shown are the S–O bond distances of one  $SO_4$  tetrahedron.

*Kuva 1: Kipsin kiderakenne symmetriaryhmässä  $C_{2h}$  (monokliininen,  $C2/c$ ). Rikki-happi sidospituudet; S-O1 = 1,473 Å, S-O2 = 1,4735 Å.<sup>12</sup>*



*Kuva 2: Kipsikidehila näytettynä [001]:n mukaan, jakaantuu kalsiumsulfaattipolyhedraalitasoihin ja niiden välisiin kanavamaisiin tasoihin, joihin kipsin dihydraatit (ja kipsihilaan sitoutuvat raskasmetallit) sijoittuvat.<sup>9</sup>*

Kipsiä sitä syntyy myös erilaisten teollisten prosessien tuotteena tai sivuvirtana, sillä sen lähtöaineet ovat varsin helposti saatavilla olevia, ja halpoja. Monet saastevedet, kuten happamat kaivosvedet ovat jo valmiiksi hyvin sulfaattipitoisia, ja tietyt jätesivuvirrat, kuten teräksen peittäyksessä syntyvät liuokset omaavat valmiiksi korkean kalsiumpitoisuuden.<sup>13</sup> Sekä kalsium että sulfaatti voidaan lisätä saostusliuokseen monien eri reagenssien kautta – kalsium voidaan lisätä kalkkina (CaO), kalsiumkarbonaattina (CaCO<sub>3</sub>), kalsiumhydroksidina (Ca(OH)<sub>2</sub>) tai jonain muuna kalsiumyhdisteenä. Kipsi on myös suhteellisen inerttiä muiden aineiden suhteen, ja se ei ole myrkyllistä tai muuten ympäristölle haitallista.<sup>14</sup> Pienet metalliepäpuhtaudet eivät myöskään muuta kipsifaasin liukenevuusominaisuuksia merkittävästi, ja koska kipsillä on korkea pintareaktiivisuus, se sisällyttää epäpuhtauksia rakenteeseensa helposti.<sup>12,15</sup>

Raskasmetalleja vapautuu luontoon monista erilaisista teollisista prosesseista; esimerkiksi kun mineraaleja käsitellään pyrometallurgisten ja hydrometallurgisten menetelmien kautta, sivutuotteena volatilisoituu epästabiileja ja myrkyllisiä arseeniyhdisteitä, kuten arseenaattia (AsO<sub>4</sub><sup>3-</sup>) ja arseniittia (AsO<sub>3</sub><sup>3-</sup>).<sup>22</sup> Kun apatiittimineraaleista (Ca<sub>18</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6-x</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>x</sub>(OH,F)<sub>2x</sub>) valmistetaan fosfaattihappoa (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) nitrofosfaattimenetelmän kautta, ympäristöön vapautuu kadmiumia, kromia ja sinkkiä.<sup>16</sup> Jos tällaisissa, tai muunlaisissa metalleja vapauttavissa, prosesseissa syntyy kipsiä, nämä raskasmetallit sisältyvät kipsin kidehilaan kipsin saostuessa.<sup>12</sup>

### 2.3. Saostusprosessi, mekanismi

Saostuminen voi tapahtua kemiallisten, pintakemiallisten ja suuremman skaalan reaktioiden kautta. Tosin itse saostumisreaktio voidaan toteuttaa pääasiassa vain kahdella eri tekniikalla; reaktiosaostuksella ja homogeenisellä saostuksella. Reaktiosaostumisessa kaksi reagenssia sekoitetaan keskenään, jolloin syntyy kylläinen systeemi, jossa toinen reagenssi tai sekoituksen tuloksena syntynyt reaktiotuote saostuu. Tekniikka vaatii tehokasta sekoitusta, jotta saostusreaktio tapahtuu tasaisesti koko liuoksessa. Reaktio voi tapahtua myös väärin, esimerkiksi jos additioreaktio tapahtuu väärässä järjestyksessä, mikä voi johtaa siihen, että saostumaa ei synny tai syntyy vääränlainen saostuma. Homogeenisessä saostumisessa liuokseen ei lisätä reagenssia, vaan saostava yhdiste syntyy

hitaan kemiallisen reaktion tuotteena. Tällainen saostus soveltuu parhaiten laimeille liuksille, joissa tavanomainen saostuminen ei ole käytännöllistä. Homogeeninen saostuma tuottaa myös hyvin kidemäistä saostumaa, jossa epäpuhtauksien keraosaostuminen on minimaalista.<sup>2,4</sup>

Reaktiosaostuksen perusmekanismi on seuraava: kun saostusreagenssi on lisätty liuokseen, seuraa vaihtelevan pituinen (melkein välittömästi useisiin minuutteihin) induktioperiodi, joka päättyy ensimmäisten kidealkioiden muodostuessa. Tämän jälkeen liuokseen ei synny varsinaisesti uusia kidealkioita, saostuma syntyy, kun jo syntyneet kiteet kasvavat, kunnes kidekoko saavuttaa reaktio-olosuhteiden määrittämän maksimikoon.<sup>2</sup>

Käytännössä kipsisaostusprosessin tarkoituksena on tuottaa kiinteä kipsifaasi, joka pitää sisällään veden sisältämät raskasmetallit, yleensä keraosaostumisen kautta. Tämän vuoksi saostumisessa tavallisesti haitallisina pidetyt prosessit, kuten amorfisen sakan tai koaguloituneen kolloidisen sakan syntyminen ei ole yhtä haitallista, kuin jos saostusta käytettäisiin gravimetrisenä analyysimenetelmänä.<sup>2</sup> Raa'asti saostumisen onnistuminen voidaan kuvata matemaattisesti jakautumisvakio  $K_M$ :n kautta. Se lasketaan seuraavalla tavalla:<sup>16</sup>

$$K_M = \frac{[M^{2+}] \text{ (Kiteessä)}}{[M^{2+}] \text{ (Liuoksessa)}} \quad (15)$$

Koska kyseessä on nimenomaan metallien saostuminen, niin saostuksessa syntyvien kappaleiden zeta-potentiaali on huomioitava tekijä. Zetapotentiaali, tunnetaan myös sähköpotentiaalisena erona, on termi, joka kuvaa liuoksessa suspendoituneen kiinteän, kolloidimaisen kappaleen ja sitä ympäröivän nesteen välistä varauseroa. Mitä korkeampi zetapotentiaali on, sitä stabiilimpi kolloidinen kappale on. Kun zetapotentiaaliero lähestyy noin 15 millivolttia, voidaan sanoa, että alkeiskiteiden agglomeraatio on alkanut, ja kun se on nolla, niin liennut aine saostuu. Zetapotentiaalia ei voida myöskään mitata suoraan, vaan se on arvioitava teoreettisesti tai havaittava sivullisesti elektroforeettista liikkuvuutta mittaavien kokeiden kautta. Näin saaduista liikkuvuusarvoista voidaan edelleen laskea zetapotentiaalit käyttämällä hyväksi Smoluchowskin yhtälöä.<sup>17,18</sup>

Hydroksyyli-ionien ja protonien adsorboituminen vaikuttaa suuresti kolloidisten kipsipartikkelien zetapotentiaaliin. Liuoksen pH määrittää sen, miten paljon näitä ioneja

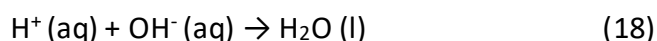
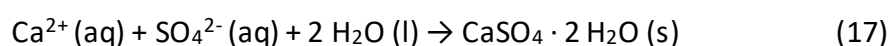
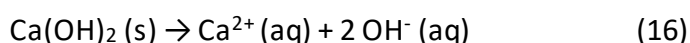
ilmaantuu liuoksessa, johon niitä ei ole erikseen lisätty. Yleensä ottaen, negatiivinen zetapotentialiaali edesauttaa metallikationien adsorptiota, koska erotettavat raskasmetallit ilmenevät positiivisina anioneina, tai neutraaleina suoloina. Näin ollen korkeampi, emäksinen pH-arvo on edullinen raskasmetalleja erotettaessa.<sup>17</sup> Teoriassa kipsin muodostuminen on mahdollista myös jopa hyvin happamissa olosuhteissa (pH = 2,5), mutta tämä vaatii lisäaineiden, kuten esimerkiksi fulvohappojen käyttöä.<sup>19</sup>



### 3. KALKKISAOSTUS

#### 3.1. Perusteet

Kipsisaostuksessa voidaan käyttää lähtöaineena kalkkia (*lime*,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ), joka muodostaa oikeissa olosuhteissa sulfaatin ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) kanssa kipsiä. Esimerkiksi rikkihappoa ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) sisältävässä vesiliuoksessa kipsiä muodostuu seuraavien reaktioiden kautta:<sup>20</sup>



Monet raskasmetalleja sisältävät jätevedet, esimerkiksi happamat kaivosjätevedet, sisältävät jo valmiiksi korkean sulfaattipitoisuuden. Oikeastaan kipsisaostusta onkin tutkittu aiemmin nimenomaan sulfaattipitoisuutta vähentävänä vedenpuhdistusmenetelmänä. Tämän lisäksi kalkki (eng. *lime*) on yleisesti käytetty happamien jätevesien emäksinen neutralisointireagenssi. Näin ollen kipsiä syntyy varsin helposti saostustuotteena prosesseissa, kuten happopitoisten kaivosvesien neutralisoinnissa, joiden tarkoitus ei ole edes erottaa raskasmetalleja.<sup>15,21,22</sup> Kipsiä syntyy myös mitä erilaistenkin prosessien sivutuotteina; sitä syntyy esimerkiksi suuria määriä, kun apatiittimineraaleista valmistetaan fosforihappoa<sup>16</sup>, ja pieninä mikrokokoisina kiteinä vedenpuhdistuskalvojen huokosissa.<sup>24</sup>

#### 3.2. Aikaisempia kipsisaostustutkimuksia

Kipsisaostusta on tutkittu aiemminkin, useammalta eri kannalta. On olennaista ymmärtää ennen kaikkea se, miten saostus toimii. Saostuminen voi tapahtua eri mekanismien kannalta, eri tavalla eri olosuhteissa, ja erilaisilla tavoilla kullekin raskasmetallille. Myös jätevesi, jossa saostuminen tapahtuu, on ominaisuuksiltaan olennainen tunnettava tekijä saostusprosessia suunniteltaessa.

Yksi olennaisimmista tutkituista asioista on raskasmetallipitoisuuksien mittaustapa. Jätevesistä erotettavat raskasmetallipitoisuudet ovat usein niin häviävän pieniä, etteivät yleiset metallien havainnointiin riittävät menetelmät (esim. infrapunaspektrometria) ole tarpeeksi tarkkoja metallipitoisuuksien muutoksen mittaamiseksi. Yksi tapa kompensoida tätä on määrittää raskasmetallien talteenottomäärä mittaamalla muita systeemin parametrejä ja päättelemällä raskasmetallien talteenottomäärät, tai edes se, että erottuuko niitä, näiden suureiden kautta. Tiettyjen raskasmetallien tapauksessa saostuminen, ja jopa sen mekanismi voidaan havaita myös kiteen värin mukaan; esimerkiksi kipsikide, johon on saostunut tarpeeksi kuparia substituutioreaktion kautta, on väriltään sininen. Vielä enemmän tietoa saadaan, mikäli kidenäyte pestään hapolla, jolloin pintakemiallisesti saostuneet raskasmetallipitoisuudet peseytyvät pois kiteestä.<sup>15</sup>

Oleellista on myös varmistaa se, että raskasmetallit eivät saostu väärällä tavalla, esimerkiksi hydroksidisaostumalla. Tähän voidaan vaikuttaa esimerkiksi lisäämällä reagenssit siten, että hydroksidia muodostuu vain vesiliuoksen veden hajoamisen myötä. Koetilanteessa kalsium voidaan lisätä, vaikka kalsiumnitraattina ( $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ ) tai kalsiumkloridina ( $\text{CaCl}_2$ ), ja raskasmetallit sulfaattisuoloina. Saostusliuoksen pH:n kontrollointi on myös tärkeätä hydroksidisaostumisen ehkäisemisessä. pH:ta voitiin määritellä lisäämällä liuoksiin NaOH:ia tai HCl:ää.<sup>15,17</sup>

### 3.2.1. Raskasmetallien saostumismekanismi

Yksi suurimmista tekijöistä, joka vaikuttaa kaikissa raskasmetallisaostuksissa, on epäpuhtauden sitoutumisen ajankohta kipsikiteiden muodostumisen suhteen. Kun kipsikiteet ovat vasta muodostumassa, raskasmetallit saostuvat suoraan kiderakenteeseen. Kun kiteet saavuttavat maksimikokonsa, saostumisen mekanismi muuttuu, ja raskasmetallit alkavat sitoutua kipsiin eri tavoilla kuin kiteiden kasvaessa. Raskasmetallit voivat sitoutua kolmeen erilaiseen kohtaan kipsikiteen sisässä. Ensiksi, ne voivat sijoittua kipsikiteen makrokokoisiin, residuaalisen nesteen täyttämiin kanaviin. Toiseksi, raskasmetallit voivat sulkeutua mikrokokoisiin, polyhedraalisten kalsiumsulfaattitasojen väliin jääviin kapillaarisiin kanaviin, jotka ovat tyhjiä mutta

suljettuja kanavia kiteen sisällä. Kolmanneksi raskasmetallit voivat sitoutua isomorfisen substituution kautta, jossa raskasmetallikationi korvaa kalsiumsulfaatin kalsiumkationin.<sup>16</sup>

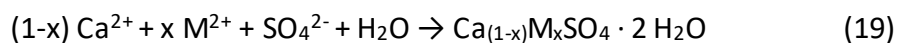
Vuonna 1999 Huang *et al.*<sup>17</sup> tutkivat kipsikiteiden kasvamista erottaen kiteisiin sisältyvän ja pintakemiallisen saostumisen seuraavalla tavalla: he käsittelivät valmistuneet näytteet askorbiinihapolla, joka liuotti kiteiden pinnalle sitoutuneet raskasmetallit, ja jättivät kiteen sisäiset raskasmetallit paikoilleen. Pitoisuudet mitattiin hajottamalla näytteet ja mittaamalla alkuainepitoisuudet atomiabsorptiospektroskopilla (AAS) – ja pintakemiallisesti saostuneen määrän suuruus taas saatiin selville vertaamalla happokäsiteltyjen näytteiden tuloksia käsittelemättömiin.<sup>17</sup> Toisissa tapauksissa tällainen pesu voitiin suorittaa myös suolahapolla (HCl), ja viimeistellä pesemällä kiteet kipsillä saturoidulla, happamaksi säädetyllä liuoksella. Tällöin saadaan aikaan pH 2:een säädetty kide, joka on puhdistettu kiteiden makrokokoisiin kanaviin jääneistä saostusliuosjämmistä, jotka muuten vääristäisivät näytteen metallipitoisuuksia.<sup>15</sup>

Tarkkaa tietoa varsinaisesta saostumisesta saatiin myös tutkimalla muita mitattuja määreitä; esimerkiksi arvioimalla saostusliuoksen pH:ta, voitiin päätellä, että vaikka kipsikiteiden täydellisessä muodostumisessa kestää (kirjallisten lähteiden mukaan) noin kuusi tuntia, raskasmetallien sisältyminen tapahtuu täysin ensimmäisten kymmenen minuutin aikana, jolloin saostuminen tapahtuu, ja näiden kymmenen minuutin kuluttua metallien adsorptionopeus laskee nollaan. Tästä voitiin edelleen päätellä, että adsorptio kipsikiteen pinnalle lakkaa nopeasti, kun kide itse lakkaa kasvamisesta. Voitaisiin myös siis olettaa, että keraosaostuminen voi tapahtua myös adsorption kautta siten, että kipsikiderakenne kasvaa adsorboituneen raskasmetallin päälle kiteen kasvaessa.<sup>17</sup>

Oleellista tietoa saatiin myös vertaamalla näytteiden mitattujen flokkien liikunta-arvojen laskettuja zetapotentialiarvoja. Kun raskasmetallipitoisuuksia sisältäviä näytteitä verrataan vastaaviin, joihin ei oltu lisätty raskasmetalleja, havaittiin että ensimmäisten zetapotentialit olivat vähemmän negatiivisempia/positiivisempia. Näin voitiin päätellä, että ainakin osa raskasmetalli-ioneista oli adsorboitunut kolloidien pinnalle, tehden zetapotentialeista vähemmän negatiivisia. Kun zetapotentialitulokset yhdistettiin tietoon kideflokkin pinta-alasta ja liuoksen pH:sta, voitiin päätellä, että raskasmetallit adsorboituivat metallihydroksideina ( $\text{Ni(OH)}_2$ ,  $\text{Zn(OH)}_2$  ja  $\text{Cu(OH)}_2$ ), ja että näitä hydroksideja syntyi kipsikiteiden pinnalla aiemmin kuin itse liuoksessa.<sup>17</sup>

Zetapotentialin kautta voitiin myös todistaa, että lähtöaineista reagoimalla muodostetun kipsin talteenottopotentiali oli suurempi kuin valmiiden kiteiden. Testeissä verrattiin zetapotentialin kannalta puhdasta, veteen sekoitettua kipsireagenssia liuosannokseen, jossa kumpaakin reagenssia (kalsiumkloridi ja natriumsulfaatti) oli 20 ml ja vettä oli 60 ml. Kävi ilmi, että saostuskipsin zetapotentiali riippui siitä, mikä pH liuoksella oli saostuksen päättyessä 10 minuutin jälkeen – ollen sitä negatiivisempi mitä suurempi loppu-pH oli. Sen sijaan valmiin kipsireagenssin zetapotentiali ei sen sijaan riippunut tästä pH:sta.<sup>17</sup>

Isomorfinen substituutioreaktio on yksi talteenoton kannalta kestävimmistä saostumismekanismeista. Siinä raskasmetallimolekyylillä korvaa jonkin kipsihilan molekyylin tai suolan anionin substituutioreaktion kautta. Mikäli metallikationi muistuttaa ominaisuuksiltaan kalsiumkationia, ja saostusliuoksen olosuhteet ovat neutraalit tai happamat, substituutio voi tapahtua seuraavan reaktion kautta:



Mikäli reaktio tapahtuu emäksissä olosuhteissa, ja raskasmetallin lähtöpitoisuus on tarpeeksi suuri, voi olla mahdollista, että raskasmetallisulfaatista muodostuu vallitseva faasi. Tämä faasi voi puolestaan eriytyä kipsistä, ja omata erilaiset takaisinliukenemis- ja stabiilisuusominaisuudet.<sup>15</sup>

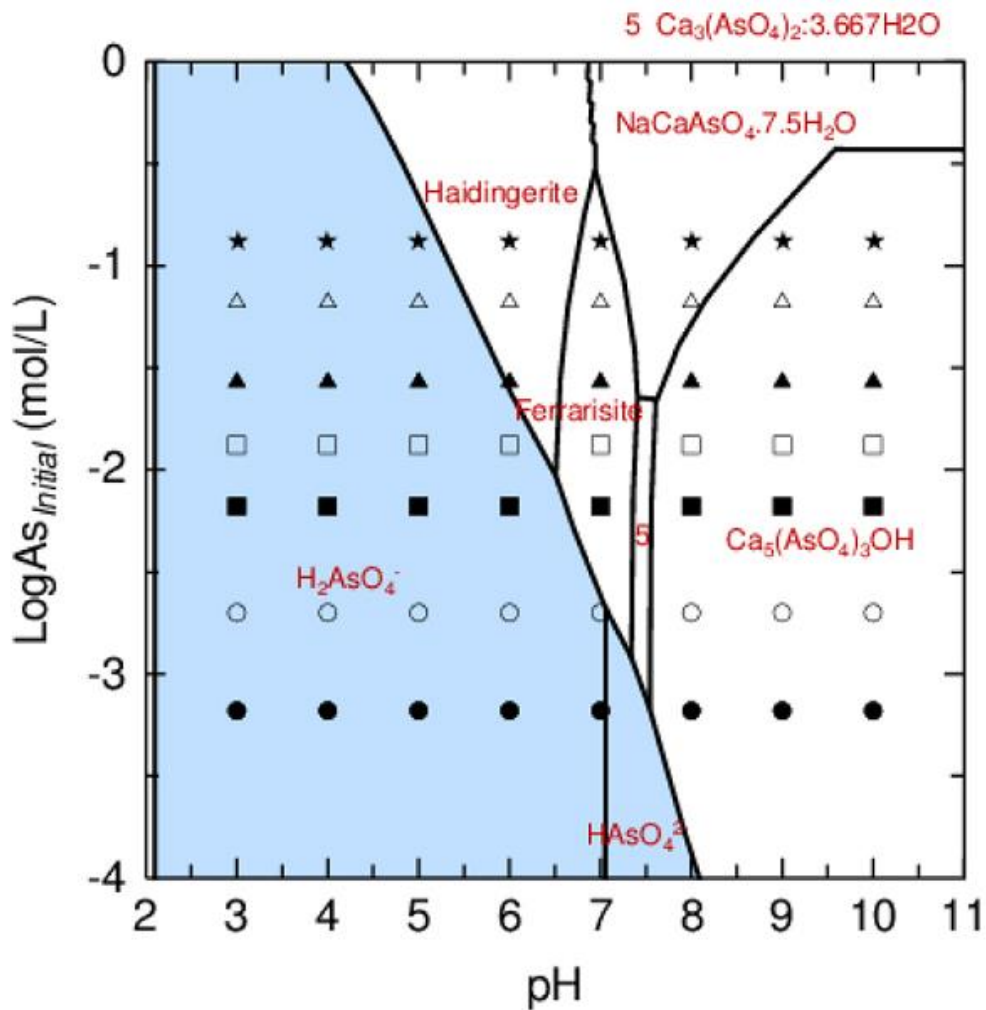
Esimerkiksi Zhang *et al.*<sup>22</sup> tutkivat arsenaatin ( $\text{AsO}_4^{3-}$ ) ja arseniitin ( $\text{AsO}_3^{3-}$ ) saostumista, ja havaitsivat että ne sitoutuivat kipsikiderakenteeseen erilaisina kalsiummolekyyleinä, siten että arseenianioni korvaa kipsin sulfaatin substituution kautta. Tällaisen mekanismin kautta myös ei-bivalenttinen ( $\text{As}^{5+}$  arsenaatin tapauksessa,  $\text{As}^{3+}$  arseniitin tapauksessa) raskasmetalli-ioni voi substituotua kipsikiteeseen. Syntyvän epäpuhtauden molekyylimuodon määrittävät liuoksen lähtöarsenipitoisuus ja pH, kuten kuva 3 osoittaa. Kokeissa havaittiin myös se, että korkea pH suosi ensisijaisesti pintakemiallista saostumista. Kun verrattiin askorbiinihappopestyjä näytteitä (kidehilasaostuminen) ja pesemättömiä (kidehila + pintakemiallinen saostuminen) näytteitä, havaittiin että pH 6-8 jälkeen kiteeseen sitoutuneen arsenaatin määrä laski kaikilla paitsi aivan pienimmillä lähtöarsenaattipitoisuuksilla. FTIR-analyysi vahvisti matalissa pH:ssa vallitsevan faasin protonoituneisuuden ( $\text{HAsO}_4^{2-}$ ), joskin siitä löytyi myös viittausta siihen, että arsenaatti esiintyi myös protonoitumattomassa muodossa ( $\text{AsO}_4^{3-}$ ). Tämä vahvisti taas sen, että

protonoitunut arsenaatti substituoi sulfaatin nimenomaan keraaostusprosessin aikana. Yksi mitattu FTIR-spektri vastasi myös sainfeldiiitin ( $\text{Ca}_5(\text{HAsO}_4)_2(\text{AsO}_4)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ ) spektriä, mikä viittasi siihen, että protonoitu ( $\text{HAsO}_4^{2-}$ ) ja protonoimaton ( $\text{AsO}_4^{3-}$ ) arsenaatti ilmenivät samaan aikaan kipsirakenteessa, ja saostuivat kipsikidehilaan ongelmitta.<sup>22</sup>

Isomorfisen substituution tapauksessa metallin talteenottomäärä voidaan määrittää jakaantumiskertoimen ( $D$ ) kautta. Witkamp *et al.*<sup>23</sup>:n mukaan jakaantumiskertoimen funktio on, otettaen huomioon, että kalsium ja bivalenttinen raskasmetalli kilpailevat samasta kidehilapaikasta, seuraavanlainen:

$$D = \frac{[M^{2+}]/[Ca^{2+}] \text{ (Kiteessä)}}{[M^{2+}]/[Ca^{2+}] \text{ (Liuoksessa)}} \quad (20)$$

Mikäli  $D$  on vakio, talteenottomäärä riippuu ensisijaisesti metallin ja kalsiumin lähtöpitoisuuksista. Jos  $D$  olisi tasan yksi voitaisiin olettaa, että kipsikidehilan muodostuminen on niin nopeaa, että kadmium- ja kalsiumsulfaattikiteen kipsikiteen hilaan sisällymisen todennäköisyys on sama. Käytännössä todellinen  $D$ :n arvo poikkeaa yhdestä, ja asettuu termodynaamisesti lasketun ja diffuusioarvojen kautta lasketun  $D$ :n (joka approksimoituu usein 1:een) välille. Useimmissa tapauksissa todellista  $D$ -arvoa ei kuitenkaan voida laskea kummallakaan tavalla.<sup>23</sup>



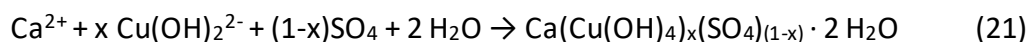
**Fig. 2.** Estimation of the saturation states with respect to calcium arsenate in the arsenate-gypsum coprecipitation systems at pH 3–10 and initial arsenate concentrations of 50 (●), 150 (○), 500 (■), 1000 (□), 2000 (▲), 5000 (△) and 10,000 (★) mg L<sup>-1</sup> respectively, using the geochemical modeling program PhreePlot and the WATEQ4F database.

*Kuva 3: Arseenin käyttäytyminen alkupitoisuuksien ja liuoksen pH:n suhteen. Sininen alue kuvaa kipsikidehilaan saostuvaa arsenaattia, kun taas valkoinen kuvaa oman faasisa muodostavia kalsiumarsenaattiyhdisteitä.<sup>22</sup>*

X. Ma *et al.*<sup>15</sup> tutkivat kuparin, kadmiumin ja sinkin sitoutumista erilaisiin kipsikiteisiin erillisinä, kiinteinä faaseina. Muodostuneita metalliyhdisteitä mallinnettiin tässä tutkimuksessa MINTEQ-visualisointijärjestelmällä. Kun saostusliuoksesta mitatut alkuainepitoisuudet paljastivat, että kipsin lisäksi syntyi uusi kiinteä faasi korkeammilla pH-arvoilla, tällä järjestelmällä määritettiin faasin muoto. Alhaisemmillä pH-arvoilla metalli ilmeni MINTEQ:llä laskettujen termodynaamisten laskujen mukaan muodossa MSO<sub>4</sub> tai

$M(SO_4)_2^{2-}$ . Kun pH nousi yli 7, muodostuvat yhdisteet ilmenivät muodossa  $M(OH)_2$  ja  $M_x(OH)_y(SO_4)_z$  (esimerkiksi  $Zn_4(OH)_6SO_4$  tai  $Cd_3(OH)_2(SO_4)_2$ ). Koska nämä aineet ovat supersaturoituneita kyseisissä olosuhteissa, voitaisiin laskelmien perusteella olettaa, että happamissa oloissa tapahtuvan keraaostumisen tuloksena syntyy faasiltaan puhdasta kipsiä, jossa on vain vähän epäpuhtautena liuoksen raskasmetalleja. Emäksisissä oloissa tapahtuva saostuminen taas johti metallihydroksidi ja metallihydroksidisulfaattimaisiin, faasimuotoisiin epäpuhtauksiin. Näiden faasiepäpuhtauksien vaikutusta voitiin tutkia tulosten perusteella, sillä happokäsittely poisti tällaiset faasiepäpuhtaudet. Tuloksien mukaan faasina tapahtuman saostumisen poissulkeminen laski kipsiin sisällyntä metallimäärää kaikissa tapauksissa, mutta metallipitoisuus kasvoi silti jatkuvasti kasvavan pH:n mukana. Toisaalta näytteiden XRD-spektreistä ei löytynyt  $M(OH)_2$  ja  $M_x(OH)_y(SO_4)_z$ -faaseja vastaavia tuloksia, joten voidaan olettaa että emäksisissä oloissa syntyneet metallifaasit eivät olleet merkittäviä. Niitä oli kuitenkin olemassa, koska SEM-kuvista voitiin havaita niiden morfologiaa vastaavia kiteitä.<sup>15</sup>

Kuparia tutkittaessa havaittiin myös mahdollisuus, että bivalenttisen raskasmetalli-ionin molekyylin substituutio tapahtuu toisella tavalla – siten että negatiivisen varauksen raskasmetallikompleksi substituoi kalsiumsulfaatin sulfaatin eikä kalsiumia. Tämä on mahdollista, mikäli saostusliuoksessa on suuri ylimäärä  $OH^-$  -ioneja (eli emäksiset olosuhteet), jolloin kalsiumhydroksidi voi reagoida addition kautta edelleen  $Cu(OH)_4^{2-}$ :ksi, joka voi substituoida sulfaatin suoraan, koska tällä kompleksilla olisi sama koko ja varaus kuin sulfaatilla. Toisaalta tällainen kompleksi voi myös muodostaa kiinteitä inklusioita kipsikiteeseen seuraavan reaktion kautta:



Yleensä kupari saostuu kalsiumista poikkeavien ominaisuuksiensa vuoksi substituutioreaktion sijasta sitoutumalla kipsikiteen välisiin kanavarakenteisiin, joissa vesimolekyylit sijaitsevat puhtaassa kipsikiteessä.<sup>15</sup>

### 3.2.2. Kipsifaasin morfologia ja raskasmetallien vaikutus siihen

Metallien läsnäolo vaikuttaa kipsikiteiden muodostumiseen ja morfologiaan voimakkaasti, muuttaen niiden muotoa pitkulaisemmiksi.<sup>24</sup> Tavanomaisesti puhtaat kipsikiteet ilmenevät euhedraalisesti tabletti- tai levymäisinä tai akikuraalisina (ohuina neulamaisina) kiteinä, riippumatta näytteen pH-arvosta. Mikäli kiteet ovat tarpeeksi suuria, neulamainen muoto voidaan havaita myös silmämääräisesti.<sup>23</sup> Metallikationien vaikutus selittyy sillä, että ne kiinnittyvät kiteiden (020), (021) ja (040)-puolille, hidastaen kiteiden kasvua näihin suuntiin, jolloin kiteistä muodostuu huomattavasti kapeamman neulamaisia kuin tavallisesti. Kiteiden muodolla on väliä, esimerkiksi pienemmät ja neulamaisemmat kiteet voivat läpäistä filtraatiokalvoja niiden huokosten läpi, huonontaan kipsin erotustehokkuutta vedestä.<sup>25</sup> Toisaalta kiteiden muotoeroja voidaan käyttää hyväksi erotettaessa puhdasta kipsiä metallien saastuttamasta kipsistä. Myös muut ominaisuudet vaikuttivat kipsikiteiden muotoon; D. Licong *et al.* havaitsivat että saostuslämpötilan nosto huoneenlämmöstä 40-60 celsiukseen johti pitkulais-tappimaiseen muotoon muodostuvissa kiteissä.<sup>20</sup>

Zhang *et al.* havaitsivat raskasmetallien vaikuttavan morfologiaan myös muuten; esimerkiksi arseenin läsnäolo muuttaa morfologian pH:sta riippuvaiseksi. Elektroniskannausmikroskoopin (SEM-EDS) kuvat näyttivät, että pH:n ollessa 3 kiteet muistuttavat puhtaita kipsikiteitä, mutta pH:n kasvaessa 7:ään kiteiden pitkulaisuus korostui ja ne lyhenivät. pH:n noustessa 9:ään amorfinen kalsiumarsenaatin muodostuminen vääristää kipsikiteet voimakkaan akikuraalisiksi. Arsenaaatin aiheuttamat muutokset selittyvät osin sillä, että sen sisältyminen kipsikidehilaan kasvattaa kiteiden yksikkökokoja (*Cell size*).<sup>22</sup>

### 3.2.3. Raskasmetallien erot

Raskasmetallit poikkeavat ominaisuuksiltaan toisistaan, ja toisinaan sama metalli ilmenee eri hapettumisluvuilla (esim.  $As^{2+}$  ja  $As^{5+}$ ). Metallin ja hapettumisluku vaikuttavat ensisijaisesti siihen, minkälaisia molekyylejä raskasmetalli-ionit muodostavat saostusliuoksessa. Metallien eroja ei voida myöskään päätellä yhdestä suureesta ilman kontekstia. Esimerkiksi, kun keraasaostuminen tapahtuu adsorption kautta,



kuparihydroksidi on vähemmän liukoista kuin nikkelihydroksidi, mutta sen koko on vastaavasti suurempi. Näin ollen, kun Huang *et al.* tutkivat kuparin, sinkin ja nikkelin saostumista adsorption kautta, parhaat talteenottopitoisuudet mitattiin sinkillä, joka on sekä liukoisuuden että molekyylikoon mukaan kuparin ja nikkelin välissä.<sup>17</sup>

Saostuneet raskasmetallit vaikuttavat myös muodostuvaan kiteeseen; kun saostus suoritetaan kokeellisissa olosuhteissa vain yhdellä metallilla, syntyvien kiteiden zetapotentialit ovat erit. Huang *et al.* havaitsivat kokeissaan, että nikkeliä kerasaostaessa kaksinkertainen kalsiumpitoisuus (verrattuna sulfaattiin ja veteen) johti positiiviseen zetapotentialiin, kun taas rinnakkaisissa, sinkkiä ja kuparia testanneissa kokeissa samalla pitoisuuksilla zetapotentiali oli negatiivinen.<sup>17</sup>

Substituution suhteen raskasmetallit poikkeavat toisistaan pääasiassa kolmen suureen suhteen; niiden ionikoon (säde), elektronegatiivisuuden ja koordinaatioluvun kautta. Näitä arvoja on kuvattu taulukossa 1. Nämä suureet säätelevät sitä, miten raskasmetalli-ioni voi mahtua kipsihilaan substituution kautta. Tavanomaisesti normaali kipsikide sisältää  $\text{Ca}^{2+}$ -ionin kahdeksansuuntaisessa koordinaatiossa happiatomin kanssa, ja raskasmetallit substituotuvat sen tilalle sitä paremmin mitä enemmän ne muistuttavat kalsiumia ominaisuuksiltaan. Raskasmetalli saostuu kalsiumin tilalle tehokkaasti, mikäli se omaa saman koordinaatioluvun ja ionisäteen kuin kipsin kalsiumkationi. Raskasmetalleista esimerkiksi sinkki ja kadmium voivat omata saman koordinaatioluvun kuin kalsium, mutta kupari ei. Tämä ero, yhdessä kuparin kalsiumia pienemmän säteen ja suuremman elektronegatiivisuuden kanssa selittävät sen, miksi kupari saostui ensisijaisesti pintakemiallisesti tai kipsikiteen kanavarakenteisiin eikä substituution kautta.<sup>15</sup>

Ominaisuuserot vaikuttavat myös silloin, kun metalli-ioni substituotuu kipsiin sulfaatin tilalle. Esimerkiksi sulfaatin kanssa saman koordinaatioluvun omaava seleniatti ( $\text{SeO}_4^{2-}$ ) substituotuu huonosti kipsiin, koska sen tilavuus on 36% suurempi kuin sulfaatilla, jonka se korvasi. Sen sijaan sulfaatin kokoa paremmin vastaava seleniitti ( $\text{SeO}_3^{2-}$ ) substituoiikin huomattavasti paremmin kipsirakenteeseen.<sup>12</sup> Metallikationien ominaisuuksilla on väliä myös muissa sitoutumismekanismeissa; esimerkiksi adsorptiossa lyijykationit sitoutuvat huomattavasti herkemmin kipsikiteen pinnalle kuin kadmiumkationit eroavan säteen ja vaihtoaffiniteetin perustella.<sup>26</sup>

Taulukko 2: Bivalenttien raskasmetallikationien ominaisuudet. sama metalli voi ilmetä eri koordinaatioluvuilla, joilla on erilaiset ominaisuudet.<sup>27, 28</sup>

Ioni	Ionisäde R (Å)	Elektronegatiivisuus (EN)	Koordinaatioluku
<b>Ca<sup>2+</sup></b>	1,00	1,16	6
	1,02	1,145	7
	1,12	1,132	8
<b>Cu<sup>2+</sup></b>	0,57	1,486	4
	0,65	1,423	5
	0,73	1,372	6
<b>Zn<sup>2+</sup></b>	0,74	1,336	6
	0,90	1,236	8
<b>Cd<sup>2+</sup></b>	1,09	1,276	6
	1,10	1,226	8
<b>Hg<sup>2+</sup></b>	0,69	1,511	2
	0,96	1,352	4
	1,02	1,326	6
	1,28	1,283	8
<b>Ni<sup>2+</sup></b>	0,55		4
	0,63		5
	0,69	1,367	6
<b>Pb<sup>2+</sup></b>	0,98	1,293	4
	1,19	1,225	6
	1,23		7
	1,29		8
	1,35		9
	1,40		10
	1,45		11
<b>Sn<sup>2+</sup></b>	1,49		12
	1,22	1,181	7

	1,27		8
	1,32		9

Antimoni (Sb), Arseeni (As), Seleen (Se), Telluuri (Te), ja Tallium (Ta) ei ole merkitty taulukko 1:ssä, koska ne ilmenevät muina kuin II-varauksisina ioneina. Kromi taas lasketaan raskasmetalliksi vain, kun se ilmenee VI-varauksena, joten sitäkään ei ole merkitty, vaikka sillä on myös II-varauksinen muoto.

Substituutiota mietittäessä on oleellista ottaa huomioon myös metallin muodostaman sulfaattisuolan ominaisuudet. Esimerkiksi sulfaattisuolan hydraatio-ominaisuudet (hydraatioluku, -entalpia, Pitzer-vakiot, jne.) määrittävät sitä, miten paljon metallisulfaattisuola poikkeaa hydraatioasteeltaan kipsin vastaavista. Esim. kadmiumsulfaatti voi esiintyä muodoissa  $\text{CdSO}_4 \cdot 8/3 \text{H}_2\text{O}$  tai  $\text{CdSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ . Myös sulfaattisuolan muilla ominaisuuksilla, kuten kompleksaatiovakiolla ja liukoisuudella on väliä metallin talteenoton onnistumisen suhteen.<sup>23</sup>

#### 3.2.4. Saostusliuoksen ominaisuuksien vaikutus

Saostuksen kaltaisessa prosessissa liuoksen kemialliset olosuhteet ovat tärkeitä. Pääasiallinen mitattavissa oleva arvo on pH-arvo, ja yleensä ottaen saostuminen onnistui paremmin korkeilla (emäksisillä) pH-arvoilla. Toisaalta eri tutkimukset ovat osoittaneet, että korkeissa pH-arvoissa kipsin muodostumismekanismi vääristyy ja epäpuhtaudet saostuvat erilaisina kalsiumyhdistefaasina, jolla on kipsistä poikkeavat ominaisuudet. Voidaan siis olettaa, että saostumis-pH:n kontrollointi on olennaista, kun halutaan hallita syntyvän kipsihilan puhtautta.<sup>15,21</sup>

Myös alkuaineiden stoikiometrisellä tasapainolla oli väliä. Huang *et al.*<sup>17</sup> tutkivat useita erilaisia lähtöliuostasapainoja, ja niiden seurauksia tutkittiin mittaamalla kipsikappaleiden zetapotentialiarvoja. Käytännössä melkein kaikissa tapauksissa zetapotentialiarvot olivat negatiiviset, lukuun ottamatta yhtä näyteannosta, jossa oli 60% kalsiumia, 20% vettä ja 20% sulfaattia. Tällöin kalsiumionien määrä oli niin suuri, että niitä adsorboitui enemmän kuin huomattavan paremman affiniteetin omanneita sulfaatti-ioneja. Tapaus näytti myös

eri raskasmetallien erot; esimerkiksi kun kalsiumia oli stoikiometrisesti kaksi kertaa enemmän kuin vettä tai sulfaattia, nikkeli-kipsikiteen zetapotentialiaali oli positiivinen, kun taas kupari- ja sinkki-kipsikiteen zetapotentialit olivat negatiiviset.<sup>17</sup>

Samoista näytteistä otetut puhtausmittaukset paljastivat myös, että kipsiä muodostui sitä paremmin mitä paremmin liuoksen kalsium- ja sulfaattipitoisuudet vastasivat toisiaan. Myöskään sulfaattilyijäämä ei muuttanut kipsin puhtautta, ja kalsiumylimäärä vaikutti siihen vain vähän. Kalsiumylimäärä johti myös hyytelömäisempiin kideflokkeihin, ja sen kautta suurempaan kidepinta-alaan ja suurempiin adsorptiomääriin. Tällaisen kiteen sisältämä metallipitoisuus oli suurempi, vaikka sen zetapotentialiaali oli positiivisempi kuin muita lähtöpitoisuuksia käyttävien näytteiden.<sup>17</sup>

Lämpötilan vaikutus saostumiseen ei ole yksiselitteinen. Yleensä ottaen kipsi saostuu nopeammin korkeammissa lämpötiloissa, joissa liuoksen viskositeetti on pienempi ja liuenneet aineet ovat alttiimpia kulkeutumaan muodostuvien kiteiden pinnalle.<sup>19</sup> Witkamp *et al.* havaitsivat, että kadmiumia saostui melkein kaksi kertaa enemmän; kun saostusprosessin lämpötilaa nostettiin 20 celsiuksesta 60 celsiukseen. Tämä katsottiin johtuvan siitä, että syntyvien metallisuolojen liukoisuus oli pienempi korkeammissa lämpötiloissa, mikä taas edisti supersaturoituneen tilan muodostumista liuoksessa.<sup>23</sup>

#### 3.2.5. Vaihtoehtoisia saostusprosesseja

Toistaiseksi tarkastelluissa menetelmissä on tutkittu menetelmiä, jossa kipsi muodostuu liuoksessa reaktion kautta siten, että vesiliuokseen lisätään kiinteitä reagensseja. Kipsimateriaali voidaan muodostaa myös esimerkiksi geelidiffuusion kautta.<sup>12</sup> Toisaalta saostusreagenssina voitaisiin käyttää myös muodostunutta kipsimateriaalia, koska raskasmetallit kiinnittyvät myös kasvunsa lopettaneisiin kiteisiin. Llera *et al.*<sup>29</sup> tutkivat puhdistusta, jossa kipsi lisättiin lyijyn saturoimaan liuokseen valmiina kiteinä lähtöreagenssien sijasta. Käytännössä prosessi tapahtuu tällöin liukenemiskristallisoitumisen kautta; kun kipsikiteet upotetaan sulfaatin ja kalsiumin kannalta alisaturoituneeseen liuokseen, kiteet alkavat liueta. Samaan aikaan liuoksen lyijy reagoi liuokseen vapautuneen sulfaatin kanssa, muodostaen anglesiittiä ( $\text{PbSO}_4$ ), joka puolestaan saostuu kipsikiteiden pinnalle. Anglesiitin saostuminen poisti liuoksesta lyijykationeja ja sulfaattianioneja, mikä taas kiihdytti edelleen kipsikiteiden liukenemistä.

Tällainen reaktio oli riippumaton liuoksen pH:sta sikäli kuin se ei vaikuttanut anglesiitin liukoisuuteen, joka oli pääasiallinen reaktion tasapainoa määrittävä tekijä. Tällainen prosessi ei pystynyt poistamaan liuksesta tarpeeksi lyijyä veden puhdistamiseksi, mutta soveltuisi hyvin raskaasti saastuneiden vesien esikäsittelymenetelmäksi.<sup>29</sup>

### 3.2.6. Ongelmat saostusprosessissa, ja tavat parantaa saostusprosessin tehoa

Saostaminen on vanha menetelmä, jonka tehostamiseen on keksitty useita erilaisia keinoja. Raskasmetalliyhdiste voi olla esim. epästabiili, jolloin sen pysyvään sitomiseen ilman merkittävää takaisinliukenemisen riskiä vaaditaan jollain muulla reagenssilla avustettua saostusta. Zhang *et al.*<sup>22</sup> tutkivat raudan käyttöä tällaisena auttavana reagenssina saostuksessa. Tutkimuksessa käytetyssä liuoksessa rautaa oli stoikiometrisesti kolminkertainen määrä verrattuna kunkin kokeen lähtöarseenipitoisuuteen.<sup>22</sup> Mikäli saostuminen tapahtuisi liukenemiskristallisoitumisen kautta, parantavan lisäaineena toimisi kalsiitti (kalsiumkarbonaatti,  $\text{CaCO}_3$ ). Kun liuokseen lisätty kiinteä faasi koostui kipsin sijasta kipsin ja kalsiitin yhdistelmästä, raskasmetalli (lyijy) saostui kiderakenteeseen anglesiitin ( $\text{PbSO}_4$ ) lisäksi myös cerusiittinä ( $\text{PbCO}_3$ ) ja hydrocerusiittinä ( $\text{Pb}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$ ), jotka ovat vähemmän liukoisia kuin anglesiitti. Tämän seurauksena kipsikalsiittifaasi pystyi saostamaan liuoksesta suuremman määrän kuin puhdas kipsi (5 kertaa) tai puhdas kalsiitti (500 kertaa), joskin prosessissa kesti huomattavasti pidempään kuin puhtaan kipsin prosessissa.<sup>29</sup>

Epästabiilien raskasmetalliyhdisteiden tapauksessa koko pintakemiallinen keraosaostuminen, tapahtui se adsorption tai jonkun muun mekanismin kautta, on ongelma, sillä pintakemiallisesti kipsiin sitoutunut epästabiili raskasmetalli on hyvin altis takaisinliukenemiselle. Tässä tapauksessa kipsi voidaan pestä hapolla, joka liuottaa pintaan kertyneen metallipitoisuuden, mutta suurempien massojen tapauksessa tämä voi olla epäkäytännöllistä, ja onnistuessaankin tuottaa uuden raskasmetalleista saastuneen liuosfaasin. Kipsisaturoituneen hapon käyttö ehkäisee kidehilaan kiinnittyneiden happojen liukenemistä tällaisessa käsittelyssä.<sup>22</sup>

Takaisinliukenemistä tapahtuu myös kipsin muodostumisprosessin aikana; esimerkiksi happamissa olosuhteissa seleniitti ( $\text{SeO}_3^{2-}$ ) voi liueta takaisin saostusliuokseen substituution jälkeen seuraavan reaktion mukaan:



Happamat reaktio-olosuhteet voivat siis olla erityisen haitallisia saostusreaktiolle, mikäli erotettavan raskasmetallin protonoitunut muoto saostuu huomattavasti huonommin kuin protonoimaton.<sup>12</sup>

Toinen ongelma, johon *Zhang et al.* törmäsivät, oli raskasmetallin saostuminen omana faasina. Tällaisessa tapauksessa raskasmetalli ei sitoudu kipsikidehilaan, vaan muodostaa kalsiumin kanssa oman faasin kipsifaasin sisään, pinnalle tai sivuun. Kun tutkimuksissa käytetty pH nostettiin tietylle tasolle, arsenaatti muodosti kalsiumin kanssa erilaisia kipsiin sulautumattomia molekyylejä, kuten haidingeriittiä ( $\text{Ca}(\text{AsO}_3\text{OH}) \cdot \text{H}_2\text{O}$ ), ferrarisiittiä ( $\text{Ca}_5(\text{AsO}_3\text{OH})_2(\text{AsO}_4)_2 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ ) ja johnbaumiittiä ( $\text{Ca}_5(\text{AsO}_4)_3\text{OH}$ ). Kuva 3 selittää kunkin tarkat muodostumisolosuhteet. Yhdessä näitä faaseja kutsuttiin amorfisiksi kalsiumarsenaateiksi, ja korkeimmilla pH-arvoilla ja lähtöpitoisuuksilla ne syrjäyttivät kipsin täysin saostuksen seurauksena syntyvänä faasina. Amorfiset faasit voitiin havaita SEM-EDS:llä haituvasena, villamaisena materiaalina, joka oli löyhästi kiinnittynyt kipsikiteisiin. Samoista kuvista voitiin havaita, että askorbiinihappokäsittely poisti amorfisen kalsiumarsenaattifaasin, mutta ei vaikuttanut kipsikiteiden morfologiaan.<sup>22</sup>

## 4. STABIILISUUSTUTKIMUKSIA

Raskasmetallien sitoutuminen saostuksessa muodostuvaan kipsifaasiin on todistettu aiemmissa tutkimuksissa. Kipsi on yleisesti luonnossa esiintyvä materiaali, joten ei ole ihmeäkään, että sille on keksitty useita eri käyttötarkoituksia. Kipsiä voidaan käyttää rakennusmateriaaleina; sementin materiaalina, laastimateriaalina tai kipsilevyinä. Tällainen materiaali ei kuitenkaan saa sisältää liikaa takaisiliukenemisriskissä olevia raskasmetallipitoisuuksia, joiden vuoksi jokainen uudelleenkäytettävä kipsifaasi on arvioitava erikseen sen sisältämien raskasmetallipitoisuuksien mukaan. Saostusprosessin ymmärtäminen on tämän arvion suhteen äärimmäisen tärkeää.<sup>15</sup>

Kiinteän materiaalin sisältämiä raskasmetallipitoisuuksia voidaan arvioida kvantitatiivisesti erilaisilla menetelmillä; esimerkiksi XRF- (röntgenfluoresenssispektrometria), AAS- (atomiabsorptiospektrometria) tai AFS-menetelmällä (atomifluoresenssispektrometria). Kvalitatiivinen analyysi taas selvittää kiinteän materiaalin sisältämien raskasmetalliepäpuhtauksien muodon. Se voidaan suorittaa esimerkiksi XRD-menetelmällä, jonka havaintoja tuetaan erilaisten mikroskooppimittausten, kuten SEM (skannauselektronimikroskooppi) tai TEM (transmissioelektronimikroskooppi) kautta. Mikäli halutaan vielä tarkempia tietoja atomien spesieksistä ja valenssituloista, voidaan lisäksi suorittaa myös XPS-mittaus (röntgenfotoelektronispektroskopia).<sup>30</sup> Toisinaan materiaalin keltomuus on kuitenkin havaittavissa jopa silmämääräisesti; esimerkiksi kun ilmeniitistä ( $\text{FeTiO}_3$ ) valmistetaan titaanidioksidia ( $\text{TiO}_2$ ), tuloksena syntyvä hapokas kaivosvesi värjää saostuksessa syntyvän kipsin punaisen väriseksi punakipsiksi.<sup>21</sup> Taulukko 4 kuvaa erilaisten tutkimusten arvioita saostuskipsin sisältämistä raskasmetallipitoisuuksista.

*Taulukko 4: Arvioita raskasmetallien sitoutumisesta kipsiin:*

Tutkimus	Metallit	Pitoisuudet/erotusprosentti
<sup>15</sup>	$\text{Cu}^{2+}$	0,65 mg/g
	$\text{Cd}^{2+}$	6,9 mg/g
	$\text{Zn}^{2+}$	0,6 mg/g
<sup>16</sup>	$\text{Cd}^{2+}$	3-13%

	Cr <sup>3+</sup>	3-13%
31	As	18,1 mg/kg (29,5%)
	Cu	1,46 mg/kg (20,5%)
	Zn	0,67 mg/kg (6,3%)
	Pb	0,98 mg/kg (89,1%)
	Cd	0,39 mg/kg (62,9%)

Saostusprosessi on kuitenkin vain yksi osa raskasmetallien sitomisesta kipsiin. Oleellista on myös se, miten raskasmetallit pysyvät kipsimateriaalissa olosuhteiden muuttuessa ja ajan kuluessa. Koska raskasmetallit ovat ravintoketjussa rikastuvia ja hivenaineinakin terveydelle haitallisia, takaisinliukeneminen voi olla haitallista, vaikka se tapahtuisikin hiljalleen, pieninä määrinä. Saostuksen tapauksessa olennaisinta onkin siis suunnitella se, miten raskasmetalli sitoutuu kipsikidehilaan – kipsikidehilan pinnalle adsorption tai jonkin muun mekanismin kautta sitoutunut raskasmetalli liukenee ympäröivään luontoon paljon helpommin kuin kipsikidehilan sisälle substituution tai jonkin muun mekanismin kautta sitoutunut raskasmetalli. Huolimattomuus saostusprosessin suunnittelussa voikin johtaa siihen, että kipsifaasista muodostuu suuremman massan ja tilavuuden omaava ongelmajättemassa.<sup>15</sup>

Takaisinliukenemisen voimakkuus riippuu saostusmekanismin molekyylitason kemian lisäksi useista eri tekijöistä. Kohdassa 2.2.7. nimettiin niistä muutamia, mutta myös laajemman tason tekijät vaikuttavat takaisinliukenemiseen suuresti. Suurin tällaisen tason tekijä on saostuneen kipsifaasin muoto, jatkokäsittely ja loppusijoituspaikka. Esimerkiksi säähän ja/tai vesistöihin kosketuksissa olevilla materiaaleilla on huomattavasti suurempi takaisinliukenemisriski kuin vaikkapa maahan haudatuilla.

Myös sitoutuneen raskasmetallin muoto on olennainen; esimerkiksi seleniitti (SeO<sub>3</sub><sup>2-</sup>) on bioosaatavampaa ja 5-10 kertaa myrkyllisempää kuin seleniatti (SeO<sub>4</sub><sup>2-</sup>), ja myös herkemmin takaisin liukenevaa.<sup>12</sup> Mikäli kipsifaasi halutaan uudelleen käyttää, esimerkiksi rakennusmateriaalina, täytyy ottaa huomioon myös raskasmetallipitoisuuksien käyttäytyminen ja mahdollinen vapautuminen jatkokäsittelyn kaikissa vaiheissa.



Kaikkea kipsiä ei kuitenkaan voida käyttää uudestaan, ja sille on etsittävä loppusijoituspaikka, kuten maatyte. Joissain tapauksissa voidaan myös olettaa, että raskasmetallin erottaminen kipsistä on oikea tapa toimia – joskin tämä on vaikeata kipsisaostusreaktion eri mekanismien vuoksi. Pintakemiallisesti tai muuten heikommin kipsiin sitoutuneet metallit voidaan erottaa erilaisten happo- tai lämpökäsittelyjen avulla – mikä tarkoittaa toisaalta myös sitä, että happamat olosuhteet edistävät metallien takaisinliukenemistä ympäristöön loppusijoitetuissa kipsimassoissa. Isomorfisesti materiaaliin sitoutuneet raskasmetallit täytyy erottaa pakottamalla kipsimateriaali läpikäymään uudelleenkristallisoitumisprosessi olosuhteissa, joissa raskasmetalli reagoi huonosti saostuvaan muotoon.<sup>31</sup>

#### 4.1. Takaisinliukenemisen tutkinta

Kipsimateriaalista liukenevien metallien myrkyllisyyttä voitiin tutkia SPLP- (*Synthetic Precipitation Leaching Procedure*)<sup>32</sup> menetelmän avulla, tosin myös TPLP (*Toxicity Characteristic Leaching Procedure*)<sup>33</sup> on käyttökelpoinen. Niiden tarkoitus on selvittää sekä orgaanisten, että epäorgaanisten epäpuhtauksien mobiliteetti luonnollisesti kuluttavassa ympäristössä, kuten sateen alaisena. Esimerkiksi Hao *et al.*<sup>34</sup> tutkivat savukaasun puhdistuksessa syntyneen kipsifaasin epäpuhtauksia suorittamalla yksinkertaisen happoliuotuksen, käyttäen deionisoidulla vedellä pH 3,2:een säädettyä rikkihappo-typpihappoliuosta (suhde 2:1). Kipsinäytettä ja tätä nestettä sekoitettiin suhteessa 1:10, ja sen annettiin sekoittua pyörivässä astiassa 30 RPM nopeudella 18 tunnin ajan. Tulokset arvioitiin ICP-AAS ja GF-AES-menetelmillä. Kipsin sisältämien metalliepäpuhtauksien erilaisia käyttäytymisiä voitiin spesioida suorittamalla sekventiaalinen uutto – Hao *et al.*<sup>34</sup> määrittivät neljävaiheisella uutolla ensin happoihin liukenevan fraktion, sitten pelkistymällä eriytyvän fraktion, sitten hapettumalla eriytyvän fraktion ja lopulta vasta näytteeseen jääneen fraktion, ja saivat näiden sarjojen kautta selville seuraavanlaisen:

Biosaatuvaussarjan Mn > Zn > Cd > Cr > Pb > Ni (pienin)

Kipsistä liukenevuussarjan: Cd > Mn > Ni > Pb > Zn > Cr (pienin)

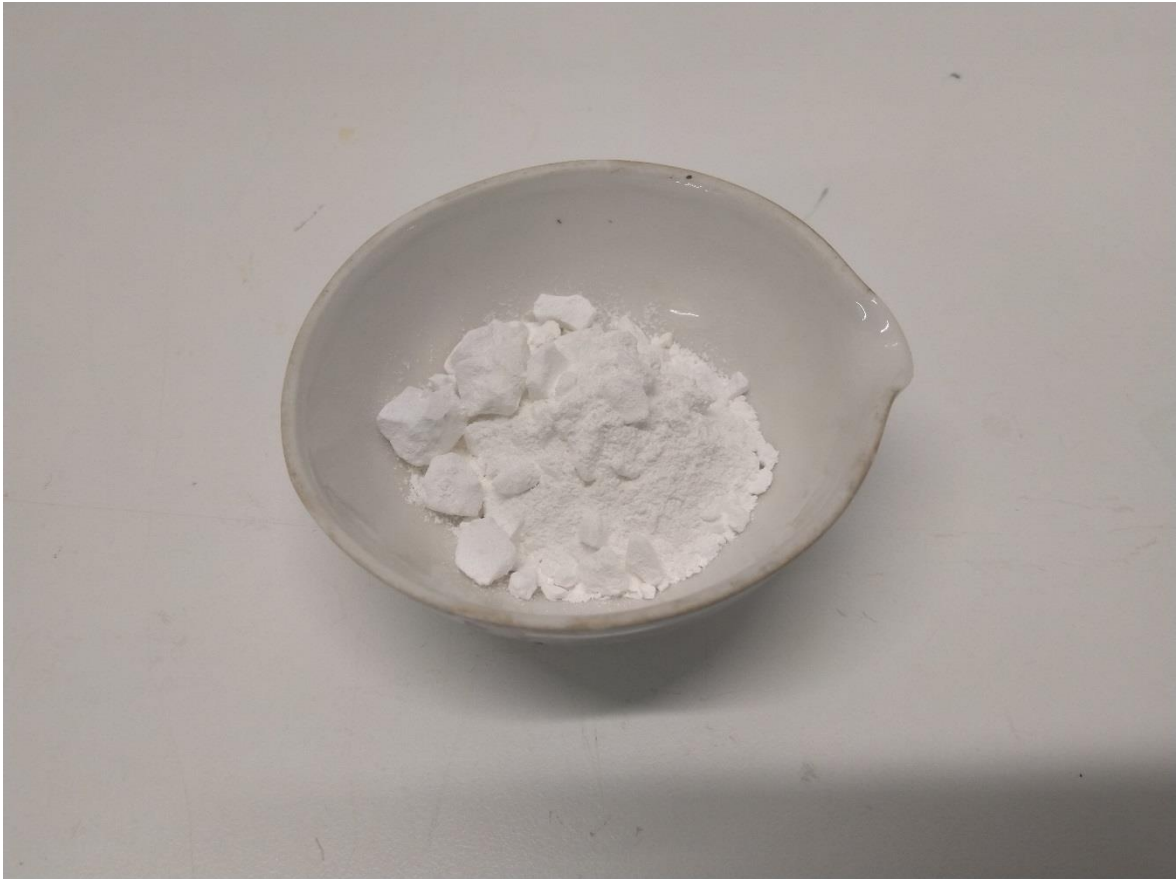
Seuraava yhtälöllä voitiin myös laskea vuosittainen raskasmetallien vapautuminen (m) ympäristöön:

$$m = \frac{C \cdot R \cdot M}{10^8} \cdot (1,0 - 0,4) \quad (23)$$

Missä C on raskasmetallin keskiarvoinen pitoisuus syntyvässä kipsisakassa (mg/kg), R on raskasmetallin keskimääräinen takaisinliukenemisnopeus (%) ja M on savukaasun puhdistuksessa vuosittain syntyvä kipsimassan massa (tonneittain).<sup>34</sup>

#### 4.2. Kipsimateriaalin luonteen vaikutus

Kipsiä muodostuu monilla eri tavoilla; ensinnäkin luonnossa ilmenee mineraalikipsiä, toiseksi teollisissa prosesseissa syntyy sivutuotteena kipsiä, ja viimeiseksi kipsiä valmistetaan tahallaan vesifaasien sisältämien epäpuhtauksien tarkoituskäytön erottamisen vuoksi. Näistä viimeisin on tämän tekstin kannalta kaikkein merkittävin. Näiden materiaalien ero voidaan yleensä havaita silmämääräisesti; mineraalinen kipsi on maaperän paineiden ja olosuhteiden vuoksi kovettunutta ja mineralisoitumisen kiillottamaa, kun taas saostuskipsi muistuttaa enemmän hiekkamaista materiaalia. Kuva 4 näyttää tyypillistä, luonnonvesistä saostettua kipsiä.



*Kuva 4: Kaivosvedestä Oulun yliopistolla saostettua kipsiä.*

Vaikka kipsi onkin mineraalina yleinen, luonnonkipsi ilmenee vain harvoin samantapaisessa muodostelmassa kuin mitä teollisten prosessien sivuvirtana syntyvä kipsi ilmenee loppusijoituspaikassaan. Esimerkiksi sedimenteissä kipsi esiintyy usein kalsiittien kanssa.<sup>29</sup> Koska kalsium ja sulfaatit ovat, osin ihmisen vaikutuksesta, hyvin yleisiä aineita ympäristössä, kipsiä voi muodostua myös yllättävissäkin paikoissa. Esimerkiksi ranskassa hylättyjen kaivosten päälle syntyneiden järvien pohjassa on havaittu muodostuvan kipsifaaseja, jotka sisältävät kaivostoiminnasta peräisin olevia arseenipitoisuuksia.<sup>35</sup>

Teollisen sivutuotekipsin ominaisuudet riippuvat suuresti siitä, mistä prosessista ne ovat peräisin. Du *et al.*<sup>36</sup> tunnistivat kolme Kiinassa yleistä sivutuotekipsiä tuottavaa prosessia; titaanikipsiä syntyy, kun happamia jätevesiä neutralisoidaan kalkilla titaanidioksidisulfaatin tuotannossa, fosforikipsi, jota syntyy, kun fosforiitti reagoi rikkihapon kanssa fosforihappoa valmistettaessa ja savukaasunpuhdistus kipsi, jota syntyy, kun rikkioksideja poistetaan savukaasuista kalkkikivikipsimetodilla. Sivutuotekipsimateriaalit ovat kuitenkin kaikki kipsifaaseja, joissa esiintyy suuria metalliepäpuhtauksia, ja ne ovat sen vuoksi verrattavissa

vedenpuhdistuksissa syntyviin, saostettaviin kipsifaaseihin. Tutkimukset, jotka koskevat sivutuotekipsien takaisinliukenemistä ja loppusijoittamista eivät siis välttämättä kuvaa tarkalleen saostuskipsin käyttäytymistä vastaavissa olosuhteissa, mutta ovat kuitenkin käyttökelpoisia.<sup>36</sup>

Kipsimateriaalin etuna on myös se, että saastunutta kipsimateriaalia voidaan, alustavan esikäsitteilyn jälkeen, silti käyttää edelleen stabilisoivina aineina sivuvirtojen sisältämien epäpuhtauksien neutralisoinnissa. Esimerkiksi kipsisakkaa voidaan käyttää edelleen korkean kosteuden omaavien teollisuusjätteiden neutraloinnissa. Esimerkiksi Iryna *et al.*<sup>37</sup> valmistivat betonia käyttämällä raaka-aineina esikäsiteltyä fosforikipsiä, porauslietettä, kalkkia (CaO) ja vettä. Esikäsitelty kipsi oli muuttanut rakennettaan puhtaasta kipsistä kalkin (CaO) ja rikkiatrioksidin (SO<sub>3</sub>) yhdistelmää – ja tämä massa esikäsiteltiin edelleen pallomylyllä jauhamalla ja kuivaamalla se 170 celsiusen lämpötilassa neljän tunnin ajan. Kun valmistusaineet sekoitetaan keskenään, syntyy kalsiumsulfaattihemihydraattirakenne (CaSO<sub>4</sub> · 0,5 H<sub>2</sub>O). Tämä rakenne muodosti yhtenäisen hilan, joka piti sekä fosforikipsin että porauslietteen sisältämät raskasmetallit sisällänsä.<sup>37</sup>

#### 4.3. Kipsin sijoitus maaperään

Yleisin tapa sitoa raskasmetallipitoisuuksia on kaivaa ne takaisin maaperään. Pelkkä kaivaminen toimii tosin vain tiettyyn rajaan asti, ja maaperästä leviävä raskasmetallisaastuma levittää raskasmetalleja laajalle alueelle esimerkiksi maaperässä liikkuvan veden kautta, alentaen näin ihmisten, kasvien ja mikrobien elämänlaatua laajalla alueella.<sup>7</sup>

Maaperän sitovuutta voidaan parantaa lisäämällä sinne erilaisia metallien liukenevuutta ja biosaatavuutta rajoittavia, luonnollisia tai synteettisiä aineita, jotka kykenevät kompleksoimaan, absorboimaan tai keraostamaan metalliepäpuhtauksia. Tällaisia aineita ovat mm. zeoliitit, liuskeet, savet ja kipsi. Kipsin maaperään tuottama kalsium kasvattaa metallien flokkuloitumista ja sen kautta metalleja sitovien rakenteiden syntymistä maaperässä. Irshad *et al.* lisäsivät 200 gramman maaperänäytteisiin erilaisia sitovia aineita, ja havaitsivat että 5% kipsiä lisäämällä monien raskasmetallien

takaisinliukeneminen vähentyi näistä näytteistä noin viidesosalla (Ni: 27,5% Cd: 21,3% Cu: 19,2% Cr: 23,5% ja Pb: 13,0%).<sup>38</sup> Kipsi on siis materiaali, joka kykenee pitämään raskasmetalleja sisällään myös maaperän sisässä.

Kipsiä säilöessä on otettava huomioon sen korkea sulfaattipitoisuus, esimerkiksi jos kipsimassa joutuu kosketuksiin tavallisessa maatäytteessä biohajoavan materiaalin kanssa, tuloksena syntyy mikrobien vaikutuksesta vetysulfidikaasua (H<sub>2</sub>S), joka on myrkyllistä ja helposti syttyvää.<sup>39</sup> Tätä prosessia voidaan ehkäistä sijoittamalla kipsimassa syvälle maahan tilaan, jossa ei esiinny juurikaan orgaanista jätettä. Sopivia paikkoja tällaisille sijoittamiselle ovat esimerkiksi ehtyvät, täytettävät hiilikaivokset. Näissäkin oloissa kipsimassa johtuu kosketuksiin kosteuden kanssa, ja koska kaivosympäristöt ovat yleensä happamia, kosteudesta johtuva takaisinliukenevuus on riskiltään vielä suurempi. Tämä on kaivossijoituksen tapauksessa vielä raskaampi uhka, koska liukenevat metallit voivat päätyä helpommin syviin pohjavesiin. Syvälle loppusijoitettaville kipsimassoille olisi siis hyvä suorittaa vähintään tavanomaiset takaisinliukenemiskokeet, kuten sekventiaaliset uutot.<sup>36</sup>

#### 4.4. Kipsin kierrätys

Kipsille on yleisenä, luonnossa ilmenevänä materiaalina löydetty lukuisia käyttötarkoituksia. Kipsiä käytetään esimerkiksi raaka-aineena eristysmateriaaleissa, rakennusaineissa, paperimateriaaleissa, maaleissa, synteettisissä resiineissä ja tulenkestävissä materiaaleissa – useimmiten sideaineena (*binder*). Esimerkiksi sementin valmistuksessa kipsi säätelee asettuvan ja kovettuvan sementtimateriaalin sisäisien hydratoitumisreaktioiden nopeutta.<sup>9</sup> Kipsiä käytetään myös luunmurtumatukien materiaalina. Kipsikiteiden käyttökelpoisuus sideaineena riippuu mm. kiteiden morfologiasta, kidehilan tiheydestä, kiteiden koosta ja hilan homogeenisyydestä. Yleensä ottaen, kipsisidosaine on sitä vahvempaa, mitä homogeenisempi ja morfologisesti puhtaampi se on. Luonnonkipsillä on yleensä parempi morfologia kuin teollisesti tuotetulla sivuvirtakipsillä – metallien aiheuttama neulamainen muoto heikentää sidosaineen voimakkuutta suuresti. Sivuvirtakipsi on kuitenkin yleensä homogeenisempää kuin luonnonkipsi. Merkittävät kipsiin sitoutuneet raskasmetalliepäpuhtaudet huonontavat

kipsikiteiden morfologiaa, joten kierrätettyä sidesainetta käyttävät materiaalit on aina testattava lujuuden ja myös raskasmetallien takaisinliukenemisen kannalta.<sup>40</sup>

Erilaiset rakennusmateriaalit ovat yksi yleisimpiä tapoja kierrättää saostuksessa syntyneitä kipsifaaseja. Raskasmetalleja sisältävää kipsimassaa voitaisiin käyttää esimerkiksi tiilien valmistusmateriaalina. Yleensä kipsi on kuitenkin vain yksi tiilien tai muun rakennusmateriaalin raaka-aineista, ja kipsifaasi sekoitetaan suurempaan määrään muuta ainetta sidosaineena. Esimerkiksi Hamid *et al.*<sup>30, Hamid</sup> valmistivat tavanomaisia, 2,8 kg painavia savimaatiiliä, ja vertasivat niitä samalla reseptillä valmistettuihin tiiliin, joissa savimaasta oli korvattu 10-50 m% raskasmetalleja sisältävällä jätekipsillä. Tiilillä on useita eri ominaisuuksia, joiden kautta kipsitiilien ominaisuuksia voidaan arvioida. Tiilet esimerkiksi kutistuvat valmistusprosessin poistaessa niissä esiintyvää kapillaarikosteutta, niiden kuivatiheys on eri, niillä on eri IRS (*initial rate of suction*) ja niiden paineenkesto (kompensio) olivat toisistaan poikkeavat. Nämä arvot ovat kuvattuna taulukossa 2.

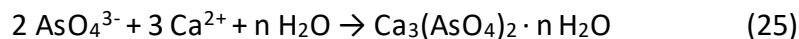
*Taulukko 3: Jätekipsilisäyksen vaikutus savimaatiilen mekaanisiin ominaisuuksiin.*<sup>39</sup>

Arvo	Savimaatiili	10%- kipsi	20%- kipsi	30%- kipsi	40%- kipsi	50%- kipsi	Suositus
Kutistuminen (%)	1,5	3,0	3,1	4,3	4,65	4,96	<b>&lt;8</b>
Kuivatiheys (kg/dm <sup>3</sup> )	1830	1800	1700	1680	1400	1200	-
IRS (kg/m <sup>2</sup> min)	2,9	3,76	5,83	7,48	9,39	11,81	<b>&lt;2,0</b>
Rasitusvoima (MPa)	25,8	18,5	10,9	4,3	1,9	0,8	<b>&gt;7,0</b>

Suurin osa tiilien käytännöllisistä ominaisuuksista huononi sitä mukaa kuin niiden massaa korvattiin jätekipsillä – ja vain 10% ja 20% kipsiä sisältäneet tiilet olivat käyttökelpoisia kestävyytensä kannalta. Tähän oli monia syitä; ensinnäkin kipsijäte oli yksinkertaisesti vähemmän tiheää kuin savimaa. Toiseksi kipsi kestää huonommin tavanomaiseen tiilenvalmistukseen liittyviä lämpötiloja ja kuivauksia, joiden suorittaminen johtaa

huokosten syntyamiseen tiilimateriaalissa – ja tämä taas teki tiilistä alttiimpia kosteudelle. Näiden tekijöiden yhteisvaikutus heikentää kipsitiilien kestävyyttä ratkaisevasti. Näistä ominaisuuksista huolimatta, kipsitiiliä voidaan käyttää hyödyksi, kunhan niillä ei ilmene merkittäviä takaisinliukenemisiongelmiä. Hamid *et al.*<sup>39</sup> tutkivat takaisinliukenemistä SPLP-menetelmän mukaan ja havaitsivat, että tiilistä mitatut takaisinliukenemat olivat yleisten standardien rajoissa. Havainnot kertoivat myös, että takaisinliukeneman määrä kasvoi sitä mukaa mitä kipsimateriaalin massaprosentti, ja että osa myrkyllisistä materiaaleista vapautui ympäristöön, kun tiilien valmistuksessa käytettiin korkeita lämpötiloja. Muuten, kipsi arvioitiin sopivaksi sidosaineeksi tiilien valmistamisessa.<sup>39</sup>

Kipsiä voidaan käyttää myös monimutkaisempien rakennusaineiden valmistusmateriaalina. Li *et al.*<sup>41</sup> sekoittivat eri suhteissa happojätteen neutraloinnissa syntyviä lietteitä; puhdasta kipsilietettä (Pääaineet:  $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  ja  $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2 \text{H}_2\text{O}$ ) ja raskasmetallien saastuttamaa kipsi-kalsiumhydroksidilietettä (pääaineet:  $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  ja  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ). Näitä kahta ainetta sekoittamalla saatiin aikaan kalsiumrikas materiaali, jota voitiin käyttää raaka-aineena muutettaessa sulatekuonaa sementtimäiseksi materiaaliksi. Kokeissa testattiin erilaisia yhdistelmiä sulatekuonasta, kalkkikivestä, kipsiseoksesta ja tavanomaisesta sementtiklinkkeristä. Olennaista kokeissa oli kuitenkin se, miten kipsimateriaalien sekoitus immobilisoi kipsisakkojen sisältämät arseeni- ja lyijyepäpuhtaudet. Arseenin ja lyijyn sisältyminen muodostuvaan materiaaliin selittyi sillä, että sidosaineyhdistettä sekoittaessa arseeniyhdisteet ( $\text{HAsO}_4^{2-}$  ja  $\text{AsO}_4^{3-}$ ) reagoivat kalsiumin ja kosteuden kanssa, muodostaen stabiileja kalsiumarsenaatteja seuraavien reaktioyhtälöiden mukaan:



Nämä kalsiumarsenaatit muodostivat myöhemmin ettringiittimäisiä rakenteita metallisulatesakasta, sementtiklinkkeristä ja kalkkikivestä valmistetussa rakenteessa siten, että takaisinliukeneminen oli vähäisempää kuin tavanomaisesta kipsimateriaalista. TCLP-tutkimukset paljastivat, että paras suhde kipsilietteen ja arseenisaastuneen kipsilietteen välillä oli 5:5 (eli 1:1-teen). Mielenkiintoista oli se, että takaisinliukeneminen oli huomattavasti voimakkaampaa niillä näytteillä, joissa puhdasta kipsimassaa oli enemmän kuin varsinaista arseenisaastunutta kipsisakkaa (esim. suhteet 7:3 ja 6:4).<sup>41</sup> Voidaan

olettaa, että tekniikka on hyvä etenkin sellaisten kipsimassojen tapauksessa, joissa raskasmetallit ovat sitoutuneet kipsiin muilla tavoin kuin isomorfisella substituutiolla.

Kipsimateriaalien muuttaminen uudelleenkäytettävään muotoon voi myös vaatia kipsikiteiden rakenteen merkittävää muuttamista kemiallisin keinoin. Pan *et al.*<sup>13</sup> tutkivat menetelmää, jossa kipsijäte desulfuroitiin ja näin tuotettu materiaali käytettiin uudestaan lasikeramiikan valmistuksessa siten että kipsin sisältämät raskasmetalliaineet immobilisoituvat edelleen muodostuvaan lasikeramiikkahilaan. Desulfurointi oli suoritettava, koska muuten kipsin käyttö johtaisi lasin muodostumista haittaavan sulfaattidioksidikaasun muodostumiseen prosessin aikana. Se suoritettiin tutkimuksessa hajottamalla kipsihila korkeassa lämpötilassa (1173 Kelviniä) ylimääräisen lasipölymäärän läsnä ollessa. Tällöin syntyy kalsiumsilikaa ja silikonidioksidia, jota voidaan käyttää edelleen lasikeramiikan valmistuksessa. Yhdessä teräspeittausjätteiden kanssa voidaankin valmistaa lasikeramiikkahila, jonka pääasiallinen kidefaasi on akermaniittia ( $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ ), ja pitää TCLP-menetelmällä mitattuna useimpia raskasmetalleja paremmin sisällään kuin käsittelemätön jätekipsi.<sup>13</sup>



## 5. Johtopäätöksiä

Yleensä ottaen; raskasmetallit saostuvat kipsiin kolmella eri tavalla: pintakemiallisesti, pintakemiallisesti sisäisesti kiteiden muodostuessa (kipsin kanavoihin sitoutuminen) ja isomorfisen substituution kautta. Näistä viimeinen on talteenoton ja takaisinliukenemisen välttämisen kannalta kaikkein paras ja halutuin saostumistapa. Isomorfinen substituutio voi tapahtua kahdella tavalla, siten että metallikationi korvaa kipsin kalsiumin, tai siten että hapettunut metalli-ioni korvaa kipsin sulfaatin. Saostumistapa riippuu raskasmetallin ominaisuuksista.

Koska raskasmetallit sisältyvät kipsiin niin monella eri tavalla, niiden erottaminen kipsifaasista on varsin vaikeata. Tämä ei ikävä kyllä tarkoita sitä, että kipsi olisi esimerkiksi stabilisoiva loppusijoitusmateriaali – pintapuolisemmin kipsiin saostuneet epäpuhtaudet liukenevat ympäristöön olosuhdemuutosten (happamuus, kosteus, kipsin eroosio, jne...) vuoksi helposti, ja muodostavat pahimmillaan kestävän, pienen määrän biokasaantuvia raskasmetalleja luontoon vapauttavan ympäristöriskin. Tällaista takaisinliukenemistä voidaan välttää pesemällä kipsimateriaali hapoilla, jolloin suurin osa pintakemiallisesti tai heikosti kidehilaan kiinnittyneistä metalleista erottuu kipsimateriaalista. Prosessi on tosin aikaa vievä, ja tuottaa uuden raskasmetallien saastuttaman happofaasin, mutta voi olla kannattava etenkin, jos metallit saadaan talteen paremmin uudesta liuksesta.

Jatkotutkimuksen olisi sopiva keskittyä realististen jätevesien testaukseen. Tutkimus voisi kohdistua etenkin siihen, miten kipsi kykenee sitomaan raskasmetalleja muita metalli- ja epämetalliepäpuhtauksia sisältävästä liuksesta, ja mikä on näiden tekijöiden vaikutus saostusprosessiin. Etenkin jos saastunut liuos sisältää sekä kipsin kalsiumkationin että sen sulfaattianionin tilalle substituotuvia metalleja. Myös kipsimassan uudelleenkäyttöä olisi hyvä kehittää edelleen, sillä nykyiset menetelmät käyttävät varsin pienen määrän saastuneesta massasta, kun otetaan huomioon sen suuri tahallisesti tai tahattomasti syntyvä, vuosittainen sivuvirtatuotto.

- 
- <sup>1</sup> H. Saarinen, L.H.J Lajunen, Analyttisen kemian perusteet, Kemian kustannuspaino, Helsinki, 4. painos, ss.74-180
- <sup>2</sup> Lehtonen, P. O., Sihvonen, M-L. Laboratorioalan analyttinen kemia, Edita Prima Oy. 2004, 1. painos, ss. 51-124
- <sup>3</sup> McCabe, W. L. Smith, J. C. Harriott, P. Unit operations of chemical engineering, 5. painos, McGraw-Hill Inc, New York, 1993, ss.882-924
- <sup>4</sup> Mullin, J.W, Crystallization and precipitation, internetversio ([https://onlinelibrary-wiley-com.pc124152 oulu.fi:9443/doi/full/10.1002/14356007.b02\\_03](https://onlinelibrary-wiley-com.pc124152 oulu.fi:9443/doi/full/10.1002/14356007.b02_03)), tarkistettu 25.11.2021
- <sup>5</sup> S. K. Hamdona; U. A. Al Hadad, Crystallization of calcium sulfate dihydrate in the presence of some metal ions, journal of crystal growth, vol 299, 2007, s. 146-151
- <sup>6</sup> 2000/532/EY, EUR-LEX – kautta <https://www.finlex.fi/fi/laki/alkup/2001/20011129> tarkistettu 9.11.2022.
- <sup>7</sup> H. Rautjärvi; E. Pöllänen, Raskasmetallit ja niiden erotus jätevesistä kirjallisuuskatsaus, report 222, Department of process engineering, University of Oulu, Oulu, Finland, 1998
- <sup>8</sup> R. Kim; J. Yoon; T. Kim; J. Yang; G. Owens; K. Kim, Bioavailability of heavy metals in soils: definitions and practical implementation – a critical review, Environmental geochemistry and health, vol 37, issue 6, 2015, s. 1041-1061
- <sup>9</sup> P. Comodi; S. Nazzarini; P. F. Zanazzi; S. Speziale, High-pressure behavior of gypsum: a single-crystal X-ray study, American mineralogist, vol 93, 2008, s. 1530-1537
- <sup>10</sup> I. Castillo-Sandoval; L. E. Fuentes-Cobas; B. E. Perez-Cazares; H. E. Esparza-Ponce; M. E. Fuentes-Montaro; H. Castillo-Michel; D. Eichert; I. Reyes-Cortes; I. J. Carreno-Marquez; J. M. Napoles-Duarte; M. E. Montero-Cabrera, Surface impurities of giant gypsum crystals from “la Cueva de las Espadas” (Cave of swords), naica, Mexico, Mineralogy and Petrology, 13.6.2019, vol 112, s. 865-879
- <sup>11</sup> J. M. Hammerstrom; P. L. Sibrell; H. E. Belkin, Characterization of limestone reacted with acid-mine drainage in a pulsed limestone treatment system at the friendship hill national historical site, Pennsylvania, USA, Applied Geochemistry, volume 18, 2003, s. 1705-1721
- <sup>12</sup> J. Lin; N. Chen; R. Feng; M. J. Nilges; Y. Jia; S. Wang; Y. Pan, Sequestration of selenite and selenate in gypsum ( $\text{Ca}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ): Insights from the single-crystal electron paramagnetic resonance spectroscopy and synchrotron X-ray absorption spectroscopy study, Environmental science & technology, vol 54, 2020, s. 3169-3180
- <sup>13</sup> D. A. Pan; L. j. Li; J. Yang; J. B. Bu; B. Guo; B. Liu; S. G. Zhang; A. A. Volinsky, Production of glass ceramics from heavy metal and gypsum pickling sludge, Journal of environmental science technology, vol 12, 2015, s. 3047-3052
- <sup>14</sup> J.M. Astilleros; A. Godelitsas; J.D. Rodriguez-Blanco; L. Fernandez-Diaz; M. Prieto; A. Lagoyannis; S. Harissopulos, Interaction of gypsum with lead in aqueous solutions, Applied geochemistry, vol 25, 2010, s. 1008-1016
- <sup>15</sup> X. Ma; M. A. Gomez; Z. Yuan; R. Bi; J. Zhang; S. Wang; S. Yao; M. Kersten; Y. Jia, Incorporation of trace metals Cu, Zn and Cd into gypsum: Implication on their mobility and fate in natural and anthropogenic environments, Chemical geology, vol 541, 2020
- <sup>16</sup> J.T. Tinge, Cadmium and chromium present in calcium sulfate dihydrate produced by nitrophosphate process, Separation and Purification technology, vol 38, 2004, sivut 75-83
- <sup>17</sup> C. Huang; C. Wu; P. Sun, Removal of heavy metals from plating wastewater by crystallization/precipitation of gypsum, Journal of the Chinese chemical society, 1999, 46, 633-638
- <sup>18</sup> Robert J. Hunter, Zeta potential in colloid science; Principles and applications, Edited by R. H. Ottewill and R. L. Rowell, School of chemistry, University of Sydney, Academic press, 1981, s. 1-55
- <sup>19</sup> Y. Xu; Y. Liao; Z. Lin; J. Lin; Q. Li; J. Lin; Z. Jin, Precipitation of calcium sulfate dihydrate in the presence of fulvic acid and magnesium ion, Chemical engineering journal, vol 361, 2019, 1078-1088
- <sup>20</sup> Deng Licong; Zhang Yifei; Chen Fangfang; Cao Shaotao; You Shaowei; Ljiu Yan; Zhang Yi, Reactive crystallization of calcium sulfate dihydrate from acidic wastewater and lime, Chinese journal of chemical engineering, volume 21, sivut 1303-1312
- <sup>21</sup> Y. Zhang; S. Li; S. Fan; Y. Wu; H. Hu; Z. Feng; Z. Huang; J. Liang; Y. Qin, A stepwise processing strategy for treating highly acidic wastewater and comprehensive utilization of the products derived from different treating steps, Chemosphere, vol 280, 2021
- <sup>22</sup> D. Zhang; Z. Yuan; S. Wang; Y. Jia; G. P. Demopoulos, Incorporation of arsenic into gypsum: relevant to arsenic removal and immobilization process in hydrometallurgical industry, Journal of hazardous materials, 2015, 300, sivut: 272-280

- 
- <sup>23</sup> G.J. Witkamp; G.M. van Rosmalen, Growth of Gypsum II. Incorporation of cadmium, *Journal of Crystal growth*, vol 108, 1991, sivut 89-98
- <sup>24</sup> E. Melliti; K. Touati; B. Van der Bruggen; H. Elfil, Effect of Fe<sup>2+</sup> ions on gypsum precipitation during bulk crystallization of reverse osmosis concentrates, *Chemosphere*, vol 263, 2021
- <sup>25</sup> GAO Xiang; HUO Wang; ZHONG Yi; LUO Zhong-yang; CEN Ke-fa; NI Ming-jiang; CHEN Le-ming, Effects of magnesium and ferric ions on crystallization of calcium sulfate dihydrate under the simulated conditions of wet flue-gas desulfurization, *Chemical research Chinese universities*, vol 24, 2008, s. 688-693
- <sup>26</sup> M. Raii; D. P. Minh; F. J. E. Sanz; A. Nzihou, Lead and cadmium removal from aqueous solution using an industrial gypsum by-product, *Procedia engineering*, vol 83, 2014, s. 415-422
- <sup>27</sup> K. Li; D. Xue, Estimation of electronegativity values of elements in different valence states, *Journal of Physical chemistry*, vol 110, 2006, s. 11332-11337
- <sup>28</sup> R.D. Shannon, Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides, *Acta Crystallographica*, A32, 1976, 751
- <sup>29</sup> A.R. Llera; A. Jimenez; L. Fernandez-diaz, Removal of Pb from water: The effectiveness of gypsum and calcite mixtures, *Minerals*, vol 11, 2021
- <sup>30</sup> Z. Huang; K. Liu; J. Duan; Q. Wang, A review of waste-containing building materials: characterization of the heavy metal, *Construction and building materials*, vol 309, 2021
- <sup>31</sup> X. Ma; S. Yao; Z. Yuan; R. Bi; X. Wu; J. Zhang; S. Wang; X. Wang; Y. Jia, Detoxification and reclamation of hydrometallurgical arsenic- and trace metals-bearing gypsum via hydrothermal recrystallization in acid solution, *Chemosphere*, vol 250, 2020
- <sup>32</sup> UESPA, Method 1312, Synthetic Precipitation Leaching Procedure, US Environmental protection agency, Washington DC, 1994
- <sup>33</sup> UESPA, Method 1311, Toxicity Characteristic Leaching Procedure, US environmental protection agency, Washington DC, 1992
- <sup>34</sup> Y. Hao; Q. Liu; Y. Pan; Z. Liu; S. Wu; Y. Xu; G. Qian, Heavy metals distribution characteristics of FGD gypsum samples from Shanxi province 12 coal-fired power plants and its potential environmental impacts, *Fuel*, vol 209, 2017
- <sup>35</sup> G. Roman-Ross; L. Charlet; G. J. Cuello; D. Tisserand, Arsenic removal by gypsum and calcite in lacustrine environments, *Journal de physique IV*, vol 107, 2003, s. 1153-1156
- <sup>36</sup> X. Du; X. Li; Q. Feng; L. Ming; Y. Sun, Environmental risk assessment of industrial byproduct gypsum utilized for filling abandoned mines, *International Journal of Coal Science & Technology*, vol 56, 2022
- <sup>37</sup> A. Iryna; P. Leonid, The immobilization of heavy metals during drilling sludge utilization, *Environmental technology & innovation*, vol 6, 2016, s. 123-131
- <sup>38</sup> M. Irshad; S.O. Mukhtar, Influence of selected mineral material on the water solubility and leachability of heavy metals from contaminated soils, *Arabian journal of geosciences*, vol 13, article number 1104, 2020
- <sup>39</sup> N. J. A. Hamid; A. A. Kadir; N. N. H. Hashar; P. Pietrusiewicz; M. Nabialek; I. Wnuk; M. Gucwa; P. Palutkiewicz; A. A. Hashim; N. A. Sarani; A. A. Nio; N. M. Noor; B. Jez, Influence of gypsum waste utilization on properties and leachability of fired clay brick, *Materials*, vol 14, 2021
- <sup>40</sup> M. Kamarou; M. Kuzmenkov; N. Korob; W. Kwapiński; V. Romanovski, Structurally controlled synthesis of calcium sulphate dihydrate from industrial wastes of spent sulphuric acid and limestone, *Environmental technology & innovation*, vol 17, 2020
- <sup>41</sup> Y. Li; X. Minh; L. Chai; M. Shi; C. Tang; Q. Wang; Y. Liang; J. Lei; W. Liyang, Co-treatment of gypsum sludge and Pb/Zn smelting slag for the solidification of sludge containing arsenic and heavy metals, *Journal of environmental management*, vol 181, 2016, s. 756-761