

Fosforin jälkisaostus ja saostuskemikaalin kierrätys

Pro gradu – tutkielma

Jyväskylän yliopisto

Kemian laitos

Epäorgaanisen ja analyttisen

kemian osasto

30.9.2015

Sini Reuna

TIIVISTELMÄ

Tämän pro gradu -tutkielman kirjallisessa osiossa perehdyttiin fosforin saostamiseen vaikuttaviin tekijöihin ja mahdollisiin menetelmiin jatkokäsittellä puhdistetusta jätevedestä saostettua fosforisaostumaa, siten että saostuskemikaalin metalli olisi uudelleen käytettävissä ja fosfori teollisuudelle ja kasveille käyttökelpoisessa muodossa. Mahdollisiksi menetelmiksi jatkokäsittelyyn valikoituivat ioninvaihto ja kalsiumsaostus.

Kokeellisessa osiossa fosforin saostamista puhdistetusta jätevedestä testattiin kolmella eri saostuskemikaalilla ja niistä saatujen saostumien liukenevuutta kokeiltiin eri happoihin ja emäksiin. Tämän lisäksi tutkittiin ioninvaihdon ja kalsiumsaostuksen toimivuutta saostussaostuman jatkokäsittelyssä.

Saatujen tulosten perusteella voidaan todeta että ioninvaihdolla pystytään saamaan fosfori ja saostukseen käytetty metalli erilleen, jolloin metalli on uudelleen käytettävissä saostuksessa ja fosfori voidaan jatkojalostaa kalsiumfosfaatiksi saostuksella. Kalsiumsaostuksessa metallin erottamien fosforijakeesta ei onnistunut tässä tutkielmassa käytetyllä menetelmällä.

ESIPUHE

Tämä pro gradu – tutkielma on kirjoitettu Viikinmäen jätevedenpuhdistamolla ja siihen liittyvä kokeellinen osa on suoritettu MetropoliLab Oy:n tiloissa Helsingissä kesällä 2015. Tutkimuksen tilaaja on ollut Helsingin seudun ympäristöpalvelut – kuntayhtymä (HSY) ja se on saanut rahoitusta ympäristöministeriön RAKI eli ravinteiden kierrätyksen edistämisen ja Saaristomeren tilan parantamisohjelmasta.

Työn ohjaajina ovat toimineet epäorgaanisen ja analyttisen kemian dosentti Ari Väisänen ja HSY:ltä kehittämissinööri Paula Lindell. Työn tarkastajina toimivat Ari Väisänen ja HSY:ltä jätevedenpuhdistusosaston johtaja Tommi Fred.

Kirjallisuusosion materiaalina on käytetty epäorgaanisen ja analyttisen kemian tieteellisiä julkaisuja ja kirjoja sekä jätevedenpuhdistukseen liittyvää kirjallisuutta. Suurin osa aineistosta on etsitty internetin tietokannoista käyttäen hyväksi hakukoneita, kuten SciFinder. Lisäksi materiaalin hankinnassa on hyödynnetty sekä Jyväskylän yliopiston, että Helsingin yliopiston Kumpulan kampuksen kirjastoja.

Kiitokset ohjaajilleni ja tarkastajilleni työn ohjauksesta, hyvistä neuvoista ja kannustavista kommentteista.

Lämmin kiitos MetropoliLab Oy:n työntekijöille. Ilman työpanostanne tutkielmastani olisi tullut paljon niukempi.

Haluan kiittää myös Viikinmäen työntekijöitä avusta ja kiinnostuksestanne tutkielmaani kohtaan sekä KL-Lämpö Oy:n Jussi Aalosta, joka ystävällisesti toimitti käyttööni tutkimuksessa käytetyn ioninvaihtohartsin.

Lopuksi haluan kiittää läheisiäni ja ystäviäni. Teidän tukenne ja rohkaisunne mahdollisti tämän tutkielman kirjoittamisen.

Jyväskylässä, 30.9.2015

Sini Reuna

LYHENTEET JA SYMBOLIT

ATP	Adesoniinitrifosfaatti
BV	Bed volume = kostean hartsin tilavuus
COD	Chemical oxygen demand = kemiallinen hapenkulutus
DNA	Deoksiribonukleiinihappo
EBPR	Enhanced biological phosphorus removal = parannettu biologinen fosforin poisto
EU	Euroopan unioni
HAIX	Hybridi anioninvaihtaja
HCl	Vetykloridi
HELCOM	Helsinki komissio
HFO	Hydrated ferric oxide = hydratoitunut rautaoksidi
HNO ₃	Typpihappo
HSY	Helsingin seudun ympäristöpalvelut -kuntayhtymä
IERAL	Ion exchange recovery of aluminum = alumiinin talteenotto ioninvaihdolla
ISSA	Incinerated sewage sludge ash = poltetun jätevesilietteen tuhka
K _s	Liukoisuustulo
M	Molaarisuus (mol/l)
NaOH	Natriumhydroksidi
PACl	Polyaluminum chloride = polyalumiinikloridi
PAO	Phosphate accumulating organism = fosfaatteja keräävät organismit
PLE	Polymer ligand exchanger = polymeerinen ligandinvaihtaja
Q	Ionitulo
RAKI	Ravinteiden kierrätys – ohjelma
RNA	Ribonukleiinihappo
SEPHOS	Sequential precipitation of phosphorus = vaiheittainen fosforin saostus
VFA	Volatile fatty acids = haihtuvat rasvahapot
τ	Induktioperiodi

SISÄLLYSLUETTELO

TIIVISTELMÄ	i
ESIPUHE	ii
LYHENTEET JA SYMBOLIT	iii
1 JOHDANTO	1
2 PRO GRADU-TUTKIELMAN TAUSTAA	2
2.1 Helsingin seudun ympäristöpalvelut.....	2
2.2 RAKI-hanke	2
3 FOSFORI	3
3.1 Fosforin esiintyminen luonnossa ja sen käyttökelpoisuus kasveille	3
3.1.1 Fosfaattimineraalit	4
3.1.2 Fosfaattivarannot	4
3.2 Fosforin kierto	5
3.3 Fosforin ympäristövaikutukset - rehevöityminen.....	6
3.3.1 Itämeri.....	6
4 FOSFORI JÄTEVEDESSÄ	8
4.1 Fosforin käsittely jätevedenpuhdistuksessa EU-tasolla ja Suomessa lainsäädännön näkökulmasta	8
4.2 Fosforin käsittely Viikinmäen jätevedenpuhdistamolla.....	10
4.2.1 Fosforikuormitus puhdistamolle.....	11
5 FOSFORIN POISTOMENETELMÄT JÄTEVEDESTÄ	13
5.1 Saostaminen.....	13
5.1.1 Liukoisuus- ja ionitulo	13
5.1.2 Fosforin saostaminen	14
5.1.3 pH:n vaikutus fosforin saostukseen.....	15
5.1.4 Saostuskemikaalit	18
5.1.4.1 Rautasulfaatti $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$	18
5.1.4.2 Alumiinisulfaatti $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	18
5.1.4.3 Natriumaluminaatti NaAlO_2	19

5.1.4.4	Kalsiumhydroksidi $\text{Ca}(\text{OH})_2$	19
5.2	Koagulaatio ja flokkautuminen	21
5.3	Kiteytyminen	22
5.3.1	Ylikylläisyys	22
5.3.2	Nukleaatio	23
5.3.2.1	Siemenkiteiden käyttö nukleaatiossa	24
5.3.3	Kidekasvu	25
5.3.4	Fosforin talteenoton kiteytystekniikat	27
5.3.4.1	Kiteytys struviittina	27
5.3.4.2	Muut kiteytystuotteet	27
5.4	Biologinen fosforin poisto	28
6	SAOSTUSKEMIKAALIN KIERRÄTYS JA SAOSTUMAN	
	JATKOKÄSITTELY	29
6.1	Ioninvaihto	29
6.1.1	Ioninvaihtohartsit	29
6.1.1.1	Kationinvaihtajat	30
6.1.1.2	Anioninvaihtajat	30
6.1.2	Ioninvaihtokalvot	31
6.1.3	Ioninvaihtoliuokset ja -geelit	32
6.1.4	Ioninvaihtoprosessit	33
6.1.4.1	Pylvästekniikka	34
6.1.5	Donnan tasapaino	35
6.1.6	Raudan ja alumiinin talteenotto ioninvaihdolla lietetuhkista	35
6.1.7	Fosfaatin talteenotto anioninvaihdolla	37
6.2	Peräkkäinen saostaminen	37
6.2.1	Alkalointi	37
6.2.2	Happokäsittely	38
6.3	Adsorptiomenetelmät	39
7	KOKEELLINEN OSA	40

7.1	Synteettinen puhdistettu jätevesi ja puhdistettu jätevesi.....	40
7.2	Saostaminen.....	41
7.2.1	Synteettinen puhdistettu jätevesi	41
7.2.2	Puhdistettu jätevesi	42
7.3	Saostuman jatkokäsittely.....	44
7.3.1	Liuotuskokeet	44
7.3.2	Ioninvaihto	45
7.3.3	Kalsiumsaostus	47
7.4	Saostusmetallin uudelleenkäyttö	48
7.4.1	Ioninvaihdon eluoidut liuokset.....	48
8	TULOKSET	49
8.1	Lähtevän jäteveden pitoisuudet	49
8.1.1	Synteettinen puhdistettu jätevesi	49
8.1.2	Puhdistettu jätevesi	50
8.1.3	Saostuskemikaalien teoreettinen kulutus	52
8.2	Puhdistetun jäteveden saostumissakan pitoisuudet	53
8.2.1	Prosessissa syntyvän kostean sakan teoreettinen massa	53
8.3	Liuotuskokeet	53
8.3.1	0,7 molaarisen vetykloridin teoreettinen kulutus sakkojen liuotuksessa ..	56
8.4	Ioninvaihto	57
8.4.1	Rautafosfaattitetrahydraatti.....	57
8.4.2	Rautasaostuma.....	58
8.4.3	Alumiinisaostuma.....	59
8.4.4	Hartsin kapasiteetti	60
8.4.5	Prosessissa tarvittavan hartsin ja eluentin teoreettinen määrä	61
8.5	Metallin uudelleenkäyttö saostuksessa	62
8.5.1	Rauta.....	62
8.5.2	Alumiini	63

8.5.3	pH:n korjaukseen tarvittava teoreettinen natriumhydroksidin määrä.....	64
8.6	Ajoliuoksen saostus kalsiumhydroksidilla.....	64
8.7	Kalsiumsaostus	65
9	TULOSTEN ARVIOINTI JA JOHTOPÄÄTÖKSET	67
9.1	Saostus	67
9.2	Kostean saostuman alkuaineiden massapitoisuudet	67
9.3	Liuotuskokeet	67
9.4	Ioninvaihto	68
9.5	Kalsiumsaostus	68
10	YHTEENVETO	69
11	KIRJALLISUUSVIITTEET	70

LIITTEET

1 JOHDANTO

Fosfori on ihmiselle tärkeä, sillä se on kasvien kasvulle ja siten ruoantuotannolle kriittinen alkuaine.¹ Yhdessä kaliumin ja typen kanssa, se on välttämätön raaka-aine maanviljelyssä käytettäviin lannoitteisiin, eikä sille ole olemassa korvaavia vaihtoehtoja.

Toisaalta liian korkeat fosforipitoisuudet pintavesissä ovat aiheuttaneet sekä rehevöitymistä että pohjavesien saastumista ja sen seurauksena vaikuttaneet vesien ekosysteemeihin.^{2, 3} Tästä syystä fosforia poistetaan jätevesistä. Poisto tapahtuu joko saostamalla fosfori jäteveden lietefraktioon tai biologisen ravinteidenpoiston, jossa hyödynnetään tiettyjen bakteerikantojen kykyä käsitellä fosforia enemmän kuin mitä metaboliset reaktiot vaativat, seurauksena.

Vähenevien varantojen vuoksi ympäri maailman on ryhdytty kehittämään tehokkaampia ja edullisempia menetelmiä fosforin talteenottoon ja kierrätykseen.⁴ Euroopan unioni (EU) pyrkii aktiivisesti tukemaan aiheeseen liittyvää kehitystyötä ja useita projekteja on tälläkin hetkellä käynnissä. Erityisesti on tutkittu fosforin talteenottoa jätevedenpuhdistamoiden lietetuhkista. Myös teollisuuden sivutuotteiden toimivuutta koagulantteina fosforin saostuksessa on tutkittu runsaasti.

Tämän pro gradu -tutkielman tarkoituksena on selvittää onko puhdistusvaiheen lopussa saostettu jäteveden fosfori mahdollista jatkokäsittelyllä saada kasvien ja teollisuuden käytettävissä olevaan muotoon. Tutkielman kirjallisessa osassa perehdytään fosforin saostumisen vaikuttaviin tekijöihin ja tutkitaan jatkokäsittelyn kannalta muita mahdollisia menetelmiä, kuten ioninvaihtoon ja adsorptioon perustuvia. Kokeellisessa osassa testataan fosforin saostumista valituilla saostuskemikaaleilla, saadun saostuman liukenemista happoihin ja emäksiin sekä testataan mahdollisuuksia ottaa talteen saostuskemikaali ioninvaihdolla ja identifioidaan saostuman laatu ja lähtevän veden fosfori- ja metallipitoisuudet. Kokeet suoritetaan ensin synteettisellä puhdistetulla jätevedellä, jonka jälkeen tutkitaan valittujen menetelmien toimivuutta puhdistetulla jätevedellä, johon on lisätty tunnettu pitoisuus fosforia.

2 PRO GRADU-TUTKIELMAN TAUSTAA

2.1 Helsingin seudun ympäristöpalvelut

Helsingin seudun ympäristöpalvelut (HSY) on kuntayhtymä, jonka jäseniä ovat Helsinki, Espoo, Kauniainen ja Vantaa.⁵ Sen päätehtävänä on tuottaa ja järjestää vesi- ja jätehuoltopalveluita pääkaupunkiseudun asukkaille. Tämän lisäksi HSY seuraa pääkaupungin ilmanlaatua ja tuottaa seutu- ja ympäristötietoa metropolialueen asiakkaille.

HSY on Suomen suurin vesi- ja ympäristöalan toimija, joka käsittelee 1,2 miljoonan ihmisen jätevedet pääkaupunkiseudulla.⁵ HSY:n alaisuudessa toimii kaksi jätevedenpuhdistamoa Viikinmäki ja Suomenoja, jotka käsittelevät jäsenkuntien sekä lähialueen muiden kuntien jätevedet.

2.2 RAKI-hanke

RAKI eli ravinteiden kierrätyksen edistämis- ja Saaristomeren tilan parantamisohjelma on ympäristöministeriön linja, jolla rahoitetaan hankkeita, jotka edesauttavat ravinteiden kierrätystä, pienentävät Itämeren ravinnekuormitusta sekä tehostavat Saaristomeren ja Selkämeren valuma-alueiden maatalouden vesiensuojelua.⁶

Hankkeen tavoitteena on vähentää ympäristöön ja vesistöihin päätyvien ravinteiden, kuten fosforin ja typen määrää.⁶ Lisäksi pyritään parantamaan ravinteita sisältävien sivutuotteiden, kuten lannan ja puhdistamolietteiden kierrätystä ja hyödyntämistä.

Vuonna 2011 Suomen maa- ja metsätalousministeriö sekä ympäristöministeriö asettama työryhmä laati raportin ”Suomesta ravinteiden kierrätyksen mallimaa”.⁶ Raportti esitteli mahdollisia menettelyitä ravinteiden kierrättämiseksi ja Saaristomeren tilan parantamiseksi. Ravinteiden kierrätys – ohjelma on laadittu näiden toimien toteuttamiseksi.

3 FOSFORI

3.1 Fosforin esiintyminen luonnossa ja sen käyttökelpoisuus kasveille

Fosfori on typpiryhmän epämetalli, joka esiintyy kahtena allotrooppina valkoisena ja punaisena fosforina.⁷ Näistä kahdesta valkoinen fosfori (P_4) on yleisempi. Se on rakenteeltaan tetrahedraalinen ja hyvin reaktiivinen ilman kanssa. Punainen fosfori esiintyy polymeerisenä ketjuna (P_n) ja on valkoista fosforia stabiilimpi. Reaktiivisuutensa takia fosfori ei esiinny luonnossa alkuaineena, vaan erilaisina epäorgaanisina fosfaatteina, kuten apatiittimineraalina. Apatiitti $Ca_3(PO_4)_2$ on lannoiteteollisuuden raaka-aine, joka on rikkihappokäsittelyn jälkeen kasveille käyttökelpoisessa muodossa.⁸

Epäorgaanisen muodon lisäksi fosforia esiintyy myös orgaanisessa muodossa sitoutuneena maaperän humuskerrokseen.⁹ Osa orgaanisesta fosforista päätyy maaperään lannan ja kasvijätteiden kautta. Nämä orgaaniset fosforiyhdisteet eivät kuitenkaan ole kasvien käytettävissä, ennen kuin ne ovat hajonneet mikrobiologisten reaktioiden seurauksena fosfaateiksi.

Kasvit ottavat juurillaan maaperästä fosforia ortofosfaattina, joko yhdenarvoisena ($H_2PO_4^-$) tai kahdenarvoisena (HPO_4^{2-}).^{10, 11} On täysin maaperän pH:sta riippuvaa kumpaa muotoa on enemmän saatavissa. Korkeammassa pH:ssa kahdenarvoista fosfaattia (HPO_4^{2-}) absorboituu enemmän. Koska fosforia on maaperässä verrattain vähän, niin kasvit joutuvat aktiivisesti ottamaan sitä vastoin konsentraatiogradienttia, mikä tarkoittaa että juuriston fosforipitoisuus on suurempi kuin maanesteen. Tästä syystä olosuhteet, jotka heikentävät juuriston toimintaa, kuten alhaiset lämpötilat, heikentävät samalla myös fosforin ottoa maaperästä.

Juuristossa fosfaatit joko varastoituvat tai ne liikkuvat eteenpäin kasvin maanpinnalla oleviin osiin.^{10 ss.(4-10)} Tämän jälkeen akkumuloitunut fosfori muuntuu kasvin tarvitsemiksi orgaanisiksi yhdisteiksi, kuten nukleinihapoiksi (RNA ja DNA), fosfolipideiksi ja kosolti energiaa sisältäväksi adensiinitrifosfaatiksi (ATP).

3.1.1 Fosfaattimineraalit

Fosfori on yhdenneksitoista yleisin alkuaine maapallon kuorella, mutta kaupallisesti käyttökelpoista fosforia on rajallisesti.¹² Fosfaattimineraalit ovat uusiutumattomia luonnonvaroja, joiden arvioidaan riittävän tämän hetkiselällä kulutuksella 50–100 vuodeksi. On arvioitu¹², että fosforivarantojen käyttö saavuttaa huippunsa 2030-luvulla, jonka jälkeen varantojen määrä ja laatu alkavat heiketä.

Käsittämätön fosfaattikivi on pääasiallisesti substituotuneita apatiittimineraaleja eli kalsiumfosfaatteja, jotka sisältävät pieniä määriä bromidi-, kloridi-, hydroksyyli- ja fluoridi-ioneja $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{Br}, \text{Cl}, \text{F}, \text{OH})$.^{7, 13, 14} Apatiitit luokitellaan niiden sisältämien ionien perusteella neljään ryhmään: hydroksyyliapatiitteihin, fluoridiapatiitteihin sekä bromidi- ja kloridiapatiitteihin. Luonnossa esiintyvistä apatiiteista hydroksyyliapatiitti $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ tai $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ ja fluoroapatiitti $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ ovat ihmiselle tärkeimmät, koska ne ovat ainoat epäorgaanisen fosforin lähteet. Hydroksyyliapatiittia esiintyy myös biologisessa muodossa, jolloin se toimii luuston ja hampaiden rakennusaineena. Fosfori onkin kalsiumin kanssa viidenneksi yleisin alkuaine ihmiskehossa ja sen tiedetään vaikuttavan sekä hermojärjestelmään että ylläpitävän terveellisiä verensokeritasoja.

3.1.2 Fosfaattivarannot

Suurin osa tunnetuista fosfaattivarannoista on Kiinan, Yhdysvaltojen ja Marokon hallinnassa. Marokolla on omistuksessaan lähes 40 % tunnetuista fosfaattivarannoista.¹⁵ Myös Kiinalla, Etelä-Afrikalla ja Yhdysvalloilla on suuret reservit käytettävissään. Yhdessä nämä maat pitävät hallussaan noin 85 % fosforivaroista ja -varannoista. Tästä syystä vuonna 2013 EU lisäsi fosfaattikiven kriittisten aineiden listallensa.^{16, 17} EU on täysin riippuvainen tuontifosforista, koska sen omat tunnetut varannot ovat vähäisiä. Vuonna 2011 EU:n riippuvuus tuonnista oli 92 %.

Ainoa Euroopassa toiminnassa oleva fosforikaivos sijaitsee Siilinjärvellä, jossa louhitaan apatiittipitoista karbonatiittia.¹⁶ Siilinjärven kaivos on Yara Suomi – yhtiön omistuksessa ja vuonna 2014 se tuotti 946 000 tonnia apatiittia.¹⁸ Kaivoksen läheisyydessä

sijaitsevat tehtaat tuottavat fosforihappoa n. 300 000 tonnia ja lannoitetta noin 500 000 tonnia vuodessa.

Vuonna 2012 koko maailmassa fosforia louhittiin 24,87 Mt. Tästä määrästä n. 85 % käytettiin lannoiteteollisuudessa.¹⁵ Maanviljelyyn liittymättömiä käyttökohteita fosforille ovat elintarviketeollisuuden lisäaineet, sekä puhdistusaineet ja hammastahnat, jotka sisältävät fosfaatteja. Muita teollisuuden käyttösovelluksia fosfaateille ovat palon- ja korroosionestoaineet sekä metallien pintakäsittelyyn liittyvät tuotteet.

3.2 Fosforin kierto

Muista biokemiallisista sykleistä poiketen fosforin kiertoon ei sisälly kaasufaasia.¹⁹ Tämä johtuu siitä että reaktiivisen fosforin yhdisteet eivät esiinny maapallon normaaleissa lämpötiloissa ja paineissa kaasuina. Näin ollen fosforia on eniten sedimenteissä. Sedimenteistä fosfori kulkeutuu rapautumisen seurauksena maaperään ja vesistöihin. Kasvien kautta fosfori kulkeutuu eläimistöön ja niiden kautta takaisin maaperään. Vesistöihin fosfaattia kulkeutuu puhdistetun jäteveden ja rapautumisen lisäksi maaperän ja lannoitteiden huuhtoutumisen seurauksena.

Maan ekosysteemissä fosfori kiertää paikallisessa syklissä noin 46 kertaa ennen päätymistään vesistöihin huuhtoutumisen seurauksena.²⁰ Vesistöjen ekosysteemissä fosfori saattaa kiertää eliöiden avulla n. 800 kertaa ennen päätymistä sedimenttiin. Moderni ruoantuotanto katkaisee kierron, kun fosfori poistuu maaperästä, mutta ei enää palaakaan sinne, vaan päätyy kotitalouksien kautta jätevedenpuhdistamoon ja sieltä pääasiassa lietteeseen. Viljely myös lisää maaperän eroosiota, jonka seurauksena sadeveden mukana huuhtoutuu enemmän fosforia.

3.3 Fosforin ympäristövaikutukset - rehevöityminen

Fosforilla on suurin ympäristövaikutus vesistöihin.² Jos sitä päätyy vesistöihin enemmän, kuin mitä organismit ekologisessa systeemissä kykenevät kuluttamaan, seurauksena on levien liikakasvu eli vesistö rehevöityy. Ongelmaan herättiin 1950-luvun alkupuolella, kun vesistöjen pintavesissä huomattiin rehevöitymisen vaikutuksia.

Syanobakteerit, jotka tunnetaan myös sinilevinä, syövät lannoitteiden liikalevityksen seurauksena vesistöihin päätyvää tyyppiä ja fosforia.^{20, 21} Liian suurten bakteeripopulaatioiden kuollessa niiden hajoaminen vedessä vähentää liuenneen hapen määrää. Tällöin syntyy happikato, joka heikentää kalojen elinoloja. Muita rehevöitymisen haittavaikutuksia ovat visuaalinen haitta, kun levien toiminnan seurauksena vesi sameutuu, levien mahdollinen toksisuus ja niiden kasvusta aiheutuvat haitat, jotka häiritsevät ihmisten virkistystoimintaa.

Suurin rehevöitymistä aiheuttava yksittäinen päästölähde on maanviljely, koska väistämättä osa käytetystä lannoitteesta huuhtoutuu sateiden mukana vesistöihin.^{20, 22} Kyseinen päästölähde on niin sanottua hajakuormitusta, kun taas kunnallisesta jätevedestä vesistöön päätyvät fosfaatit ovat pistekuormitusta.

Suomessakin suurin fosforikuormittaja on maatalous, jonka osuus fosforin päästölähteistä vuonna 2011 oli 69 %.²¹ Toiseksi ja kolmanneksi suurimmat ovat haja-asutus ja metsätalous, joilla oli yhdeksän ja kuuden prosentin osuudet päästölähteinä.

3.3.1 Itämeri

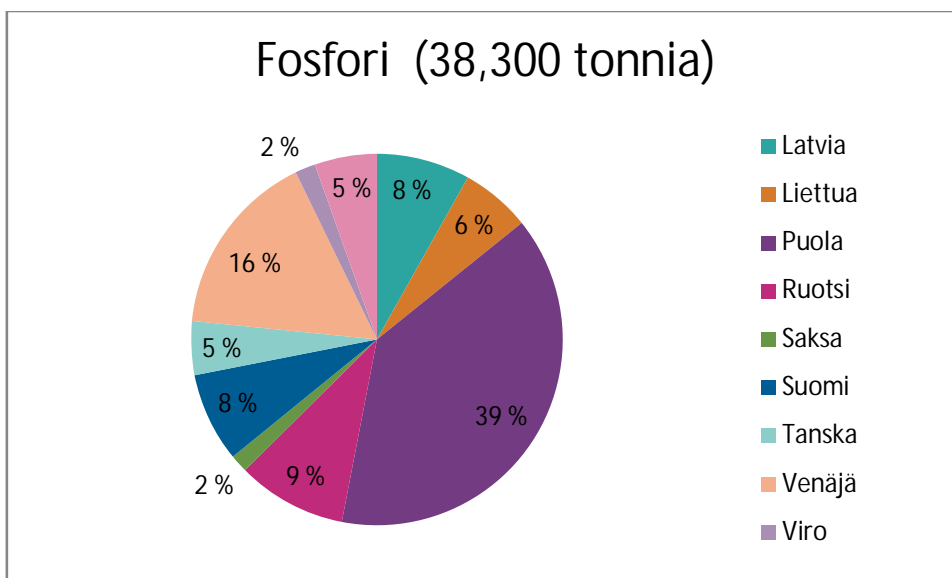
Itämeri on matala murtovesiallas, jonka valuma-alueella asuu 85 miljoonaa ihmistä 14 eri maassa.²³ Näistä yhdeksän maata sijaitsee Itämeren rannikoilla. Ahkerasti liikennöity Itämeri on myös yksi maailman saastuneimmista meristä. Yksi merkittävimmistä ongelmista on rehevöityminen, joka on seurausta liiallisesta ravinnekuormituksesta. Suurimpana ravinteiden päästölähteenä Itämereen toimii maatalous.

Vuonna 1974 solmittiin ensimmäinen hallitustenvälinen sopimus Itämeren rannikkovaltioiden välillä, tarkoituksena vähentää Itämeren ravinnekuormitusta.²³ Nykyisin HELCOM (Baltic marine environment protection commission – Helsinki Commission) toi-

mii johtavana hallintoelimenä niin kutsutulle Helsinki – sopimukselle (Helsinki Convention) jonka tarkoituksena on suojella Itämeren ympäristöä. Sopimusosapuolina toimivat Euroopan unioni, Latvia, Liettua, Puola, Ruotsi, Saksa, Suomi, Tanska, Venäjä ja Viro.

Vuonna 2010 arviolta 38,300 tonnia fosforia päätyi Itämereen, kun ei oteta huomioon vaikuttavia olosuhteita, kuten sademääriä.²³⁻²⁵ Tästä määrästä n. 8 % päätyi mereen pistekuormituksen kautta, 5 % ilmakehän laskeutumana ja loput haja-kuormituksen kautta. Suurin osa fosforikuormituksesta tuli Puolasta (39 %), Venäjältä (16 %) ja Ruotsista (9 %). Suomen osuus Itämeren fosforikuormituksesta oli vuonna 2010 noin 8 % eli 3000 tonnia. Viikinmäen jätevedenpuhdistamon osuus Suomen fosforikuormitukseen oli arviolta 0,7 % eli 20 tonnia.

Ajanjakson 1994–2010 aikana fosforikuormitus Itämereen on kuitenkin laskenut vuosittain keskimäärin 20 %.²³ Jos otetaan huomioon vaikuttavat olosuhteet, kuten sademäärät ja tuuliolosuhteet, niin normalisoituna arvona fosforia päätyi Itämereen 32,200 tonnia vuonna 2010. Kuvassa 1 on havainnollistettu Helsinki -sopimuksen jäsenvaltioiden osuuksia fosforikuormitukseen vuonna 2010 todellisina määrinä ilman normalisointia.



Kuva 1. Helsinki -sopimuksen jäsenvaltioiden todelliset normalisoimattomat osuudet fosforikuormitukseen vuonna 2010. (muokattu lähteestä nro 24)

4 FOSFORI JÄTEVEDESSÄ

Fosfori esiintyy jätevedessä pääasiallisesti ortofosfaatteina ja polyfosfaatteina.^{21,26} Kunnallisessa jätevedenkäsittelyssä sekä teollisuuden että kotitalouksien jätevedet aiheuttavat fosforikuormitusta. Kotitalouksien jätevesien fosforin kuormituksesta suurimman osan aiheuttavat ihmisperäiset jätteet ja loppu koostuu synteettisten kemikaalien, kuten pesuaineiden fosfaateista, ruuan lisäaineista ja korroosion estoaineista. Teollisuuden jätevesien suurimpia fosforikuormittajia ovat lannoite- ja elintarviketeollisuus.

Fosforin poistotekniikat jätevedestä ovat pääasiallisesti fysikaalis-kemiallisia tai biologisia prosesseja.^{21,22} Tutkimukset kuitenkin osoittavat että biologisella ravinteiden poistolla tai saostukseen ja sorptioon perustuvilla tekniikoilla ei päästä alle 100 µg/l P-pitoisuuksiin jätevedenkäsittelyssä. Tulevaisuuden vaihtoehtoja ovat mm. mikro- ja ultrasonoituksessa käytettävät kalvotekniikat, joilla on mahdollista päästä alle 100 µg/l fosforipitoisuuksiin.

4.1 Fosforin käsittely jätevedenpuhdistuksessa EU-tasolla ja Suomessa lainsäädännön näkökulmasta

Euroopan yhteisön neuvoston yhdyskuntajätevesidirektiivin (91/271/ETY) päätarkoituksena on suojella ympäristöä yhdyskuntajätevesien haitallisilta vaikutuksilta.²¹ Tästä syystä kaikki viemäröidyt jätevedet on käsiteltävä direktiivin vaatimusten mukaisesti. Kuten taulukosta 1 havaitaan fosforin osalta tämä tarkoittaa että ympäristöön johdettavan jäteveden kokonaisfosforipitoisuus saa olla korkeintaan 1 mg/l asukasvastineluvun ollessa suurempi kuin 100 000.

Suomessa direktiivi on pantu toimeen valtioneuvoston asetuksella yhdyskuntavesistä (888/2006).²¹ Asetus määrää että jätevesistä on poistettava fosforia ja typpeä tiettyjen vähimmäisvaatimusten mukaisesti. Lisäksi Suomen ympäristönsuojelulaki (86/2000) edellyttää että ympäristön pilaantumisen vaaraa aiheuttavalla toiminnalla tulee olla ympäristölupa, jonka perusteella sen lupamääräykset määräytyvät. Luvan myöntää aluehallintovirasto.

Ympäristölupaan pohjautuvien lupamääräysten tulee perustua parhaaseen käytökelpoiseen tekniikkaan.²¹ Tällöin yhdyskuntajätevedenpuhdistamon lupahakemuksessa on

oltava selvitys muun muassa asukasvastineluvusta ja typenpoiston tarpeesta sekä arviointi parhaan käyttökelpoisen tekniikan soveltamisesta suunnitellussa toiminnassa. Yhdyskuntajätevesien käsittelyä koskevassa arvioinnissa otetaan huomioon muodostuvien päästöjen laatu, määrä ja vaikutus, energian käytön tehokkuus, riskien ja onnettomuusvaarojen ennaltaehkäisy sekä toiminnan kaikki vaikutukset ympäristöön. Lisäksi huomioon on otettava osatekijöiden yhteisvaikutus, päästöjen ehkäisemisen ja rajoittamisen kustannukset ja hyödyt sekä tekniikan ja luonnontieteellisen tiedon edistys.

HELCOM suosittaa (28E/5), että Itämeren valuma-alueella olevien yhdyskuntajätevedenpuhdistamoiden lähtevän jäteveden kokonaisfosforipitoisuus on alle 0,5 mg/l asukasvastineluvun ollessa suurempi kuin 100 000.²¹ Ympäristölupa pohjautuvien lupamääräysten mukaisesti Viikinmäen jätevedenpuhdistamolla fosforin pitoisuus lähtevässä vedessä saa vuositasolla olla korkeintaan 0,3 mg/l.

Tällä hetkellä fosforin talteenotto kaupallisesti ei ole vielä kannattavaa, sillä kierrätetyn fosforin hinta on korkeampi kuin louhitun fosforin.²⁷ EU-tason säännökset saattavat tulevaisuudessa kuitenkin toimia kannustimena kehittää tehokkaampia talteenottomenetelmiä.

Taulukko 1. EU:n yhdyskuntajätevesidirektiivin (91/271/ETY) mukaiset päästötasot jätevedelle²¹

	Pitoisuus (mg/l)	Poistoteho vähintään (%)
Biologinen hapenkulutus (BHK₅)	25	70–90 40 (avl > 10 000)
Kemiallinen hapenkulutus (KHK)	125	75
Kiintoaine	60 (avl 2000 - 10 000)	70
Kokonaisfosfori	2 (avl 10 000- 100 000) 1 (avl > 100 000)	80
Kokonaistyyppi	15 (avl 10 000- 100 000) 10 (avl > 100 000)	70–80

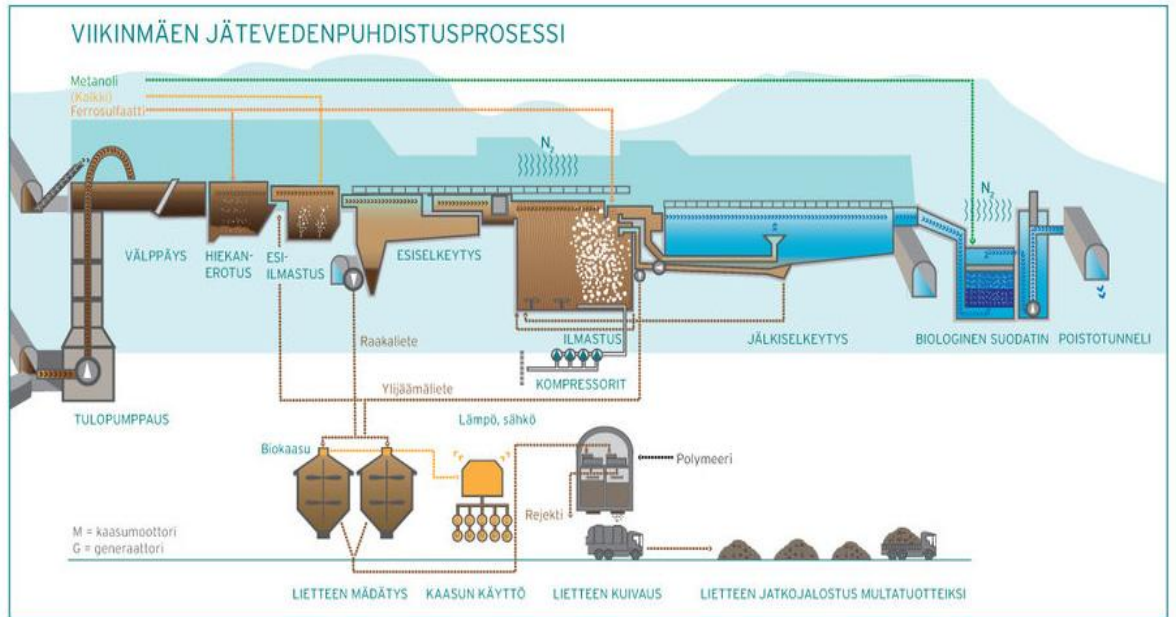
4.2 Fosforin käsittely Viikinmäen jätevedenpuhdistamolla

Helsingin seudun ympäristöpalvelut – kuntayhtymän alaisuudessa toimiva Viikinmäen jätevedenpuhdistamo on Suomen suurin ja yksi Pohjoismaiden suurimmista jätevedenpuhdistamoista.⁵ Se on vuonna 1994 toimintansa aloittanut aktiivilietelaitos, jossa jäteveden puhdistusvaiheisiin kuuluvat mekaaninen, kemiallinen ja biologinen puhdistus (kuva 2). Tämän lisäksi sivutuotteena syntyvä liete jatkokäsitellään Metsäpirtin kompostointikentällä multatuotteeksi.

Viikinmäen jätevedenpuhdistamo käsittelee Helsingin, Vantaan itä- ja keskiosien, Siipoon, Keski-Uudenmaan vesiensuojelun liitoslaitoskuntayhtymän, Mäntsälän Ohkolan kylän sekä Pornaisten alueelta tulevat jätevedet.⁵ Puhdistettu jätevesi johdetaan Itämereen 16 kilometrin pituista kalliotunnelia pitkin kahdeksan kilometrin päähän rannikosta yli 20 metrin syvyyteen Katajaluodon edustalle.

Viikinmäen jätevedenpuhdistamon päätavoitteena on poistaa saapuvasta vedestä orgaaninen lika-ainekas sekä fosfori ja typpi lupamääräysten mukaisesti.⁵ Fosfori poistetaan kemiallisesti rinnakkaissaostuksena, jossa saostuskemikaalina toimii ferrosulfaatti FeSO_4 . Saostuskemikaalia annostellaan kahdessa vaiheessa ensin hiekanerotusaltaaseen prosessin alussa ja myöhemmin kaasunpoistoaltaaseen ennen jälkiselkeytystä kuvan 2 mukaisesti. Tällä tavoin saavutetaan paras saostustehokkuus ja kemikaalin kulutus on pienempää.

Saostuksen jälkeen fosfori siirtyy raaka-sekalietteen mukana mädätykseen hapettomissa olosuhteissa, jolloin lietteestä saadaan otettua talteen biokaasua, joka hyödynnetään sähkö- ja lämpöenergiana puhdistamon omissa prosesseissa.⁵ Mädätyksen jälkeen liete kuivataan linkouksen avulla ja kuljetetaan Sipooseen Metsäpirtin kompostointikentälle jatkojalostettavaksi maatalous- tai viherrakennuskäyttöön sopiviksi tuotteiksi. Menetelmänä käytetään kompostointia ja tarvittaessa kompostoituun lietteeseen lisätään savensekaista hiekkaa, turvetta tai biotiittia.



Kuva 2. Viikinmäen jätevedenpuhdistusprosessi.⁵

4.2.1 Fosforikuormitus puhdistamolle

Vuoden 2014 aikana Viikinmäen puhdistamolle saapunut fosforikuormitus oli keskimääräisesti 1804 kg päivässä eli vuosittain 658 tonnia. Tällöin keskimääräinen annos saostuskemikaalia per kilo fosforia oli 14 kg eli vuosittain 5,2 tonnia.⁵ Taulukossa 2 on ilmoitettu vuotuinen saapuva fosforikuormitus Viikinmäelle ja sen poistoon tarvittava kemikaalimäärä.

Taulukko 2. Viikinmäen jätevedenpuhdistamon saapuva fosforikuormitus ja saostuskemikaalin kulutus yhtä fosforikiloa kohden vuonna 2014 (muokattu lähteestä nro 5)

	Päivittäin	Vuosittain
Kok. P	1 804 kg	658 t
Ferrosulfaatin määrä yhtä P kg kohden	14 kg/kg P	5,2 t

Nykyiset lupamääräykset, jotka on esitetty taulukoituna taulukossa 3, vaativat että fosforin pitoisuus lähtevässä jätevedessä saa olla korkeintaan 0,3 mg/l.⁵ Tällä hetkellä Euroopan unionin lainsäädäntö ei edellytä fosforin talteenottoa hyödynnettävässä muodossa jätevedenpuhdistuksessa.

Taulukko 3. Viikinmäen jätevedenpuhdistamon ympäristölupa perustuvat lupamääräykset ja vuoden 2014 tulokset.⁵

	BOD		Kok. P		Kok. N	COD_{Cr}		Kiintoaine
	mg/l	poistoteho %	mg/l	poistoteho %	poistoteho %	mg/l	poistoteho %	mg/l
Lupamääräys	≤ 10*	≥ 95*	≤ 0,3*	≥ 95*	≥ 70**	≤ 75*	≥ 80*	≤ 15*
Vuosi 2014	6,3	97	0,22	97	91	46,0	92	6,5
I/2014	6,1	97	0,21	97	90	45	92	6,9
II/2014	7,9	97	0,26	96	90	52	92	10,1
III/2014	5,6	98	0,22	97	93	46	92	4,3
IV/2014	5,8	98	0,19	97	92	41	93	5,2

*) neljännesvuosikeskiarvo

***) vuosikeskiarvo

5 FOSFORIN POISTOMENETELMÄT JÄTEVEDESTÄ

Fosforin talteenottomenetelmien kehittäminen alkoi 1950-luvulla, kun pyrittiin löytämään keinoja fosforin aiheuttamiin rehevöitymisongelmiin vesistöjen pintavesissä.² Silloin pääasiallisena tavoitteena oli saada poistettua liiallinen fosfori jätevedestä ennen sen päätymistä vesistöihin, mutta fosfaattivarantojen vähetessä on aloitettu kehittämään yhä tehokkaampia keinoja saada fosfori uudelleen kiertoon.

Suomessa fosforin poisto jätevesistä alkoi 1970-luvulla, kun havahduttiin jokien, järvien ja rannikkoalueiden heikkenevään kuntoon.^{28, 29} Vuoteen 1978 mennessä kaikissa Helsingin jätevedenpuhdistamoissa saostettiin fosforia jätevedestä ferrosulfaatin avulla.

5.1 Saostaminen

Saostuksen päätarkoitus on saada haluttu yhdiste saostettua liuoksesta niin niukka-liukoisessa muodossa, että se kyetään suodattamaan tai sentrifugoimaan erilleen liuoksesta.^{30 ss. 403–404} Tällöin kahden ehdon on täytyttävä. Saostuman täytyy olla niin niukka-liukoinen, ettei hävikkiä tapahdu, kun se otetaan talteen, eikä se saa olla liian hienojakoista, jotta se saadaan talteen.

5.1.1 Liukoisuus- ja ionitulo

Liukoisuustulo K_s on tasapainovakio, joka kuvaa kiinteän suolan liukenemistä vastaviksi ioneiksi.^{31 s. 121} Tällöin liukoisuustulo on liuoksessa olevien ionien tulo ja se voidaan ilmaista elektrolyytille $M_m A_n$ seuraavan kaavan mukaisesti:³²

$$K_s = [M^{n+}]^m \cdot [A^{m-}]^n \quad (1)$$

Liukoisuustuloa käytetään kun kyseessä on kylläinen liuos, mutta ionitulo voidaan käyttää kaikkia $M_m A_n$ – suolan liuoksia.³³ Ionitulo, Q , ilmaistaan suolan vesiliuokselle seuraavan kaavan mukaisesti:

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

Kun tiedetään vesiliuoksessa olevien ionien konsentraatiot, ionitulo saadaan laskettua. Arvoa voidaan tämän jälkeen verrata liukoisuustulon arvoon. Jos Q on pienempi kuin K_s , niin liuos ei ole vielä kylläinen. Jos Q on arvoltaan suurempi kuin K_s , niin kyseessä on ylikylläisyystila, jolloin tapahtuu saostumista. Saostuminen jatkuu kunnes ionien konsentraatiot palaavat vastaamaan kylläisen liuoksen ionien pitoisuuksia eli $Q = K_s$.

5.1.2 Fosforin saostaminen

Fosforin saostaminen jätevesistä on tehokas ja yksinkertainen keino.² Tällöin liuennut fosfori sitoutuu fosfaattina saostuskemikaalina toimivaan hapetusluvultaan kolmen tai kahden arvoiseen metallisuolaan. Käytetyimpiä metallisuoloja ovat rauta ja alumiini, jotka lisätään liuokseen sulfaattina tai kloridina. Saostuskemikaalin lisääminen voidaan suorittaa useassa vaiheessa jätevedenkäsittelyä, mutta kaikkein toimivimmaksi vaiheeksi on todettu sekundaarinen vaihe. Aikaisemmin myös kalsiumhydroksidia käytettiin saostuskemikaalina jätevedenpuhdistuksessa, mutta sen käyttö on vähentynyt, koska se kasvattaa lietteen määrää ja sen käsittely on hankalaa.³⁴

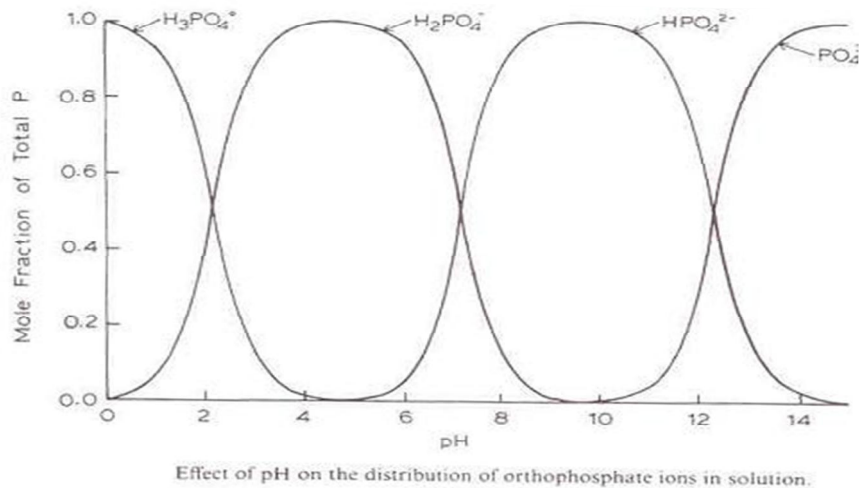
Saostamisen tehokkuus on riippuvainen syntyvien yhdisteiden liukoisuudesta. pH:ta säätämällä saadaan aikaan se että yhdiste saostuu mahdollisimman niukkaliukoisena. Fosfaattiyhdisteiden liukenevuus vähenee pH:n kasvaessa, joten pH:ta säätelämällä voidaan vaikuttaa millä hapetusluvulla (0-3) fosfaatti liukenee ja saostuu.³⁵



joissa M on kolmenarvoinen metallikationi. pH:n ollessa alle 7 tai yli 7,2 liuoksessa hallitsevimpiä esiintyvät fosfaatti-ionit varauksilla -1 ja -2.¹⁰ Nämä ionit sitoutuvat

tiukasti kolmenarvoisiin kationeihin, kuten Fe^{3+} ja Al^{3+} . Kyseinen ilmiö on nähtävissä myös kuvasta 3, jossa näkyy pH:n vaikutus ortofosfaatin muotoihin.¹¹

Ongelmana perinteisessä saostuksessa on, että fosfaatti on tällöin metallisuolana ja sitoutuneena lietteeseen, jolloin sen hyödynnettävyys on kaupallisesti heikkoa.¹⁹ Lisäksi liete sisältää raskasmetalleja, joten sen käyttöä maataloudessa säädellään tiukasti. Lietettä pystytään kuitenkin kierrättämään maatalouteen valmistamalla siitä multaa ja maanparannuskompostia.³⁶ Fosforin erottamista liete-fraktiosta on tutkittu useilla tahoilla.³⁷ Euroopassa on kehitetty fosforin talteenottoa poltetun lietteen tuhkista.

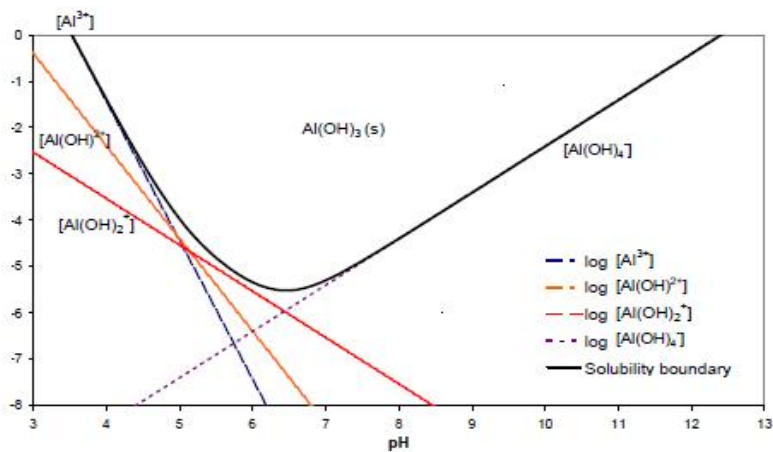


Kuva 3. pH:n vaikutus ortofosfaatti-ionien jakautumiseen vesiliuoksessa.¹¹

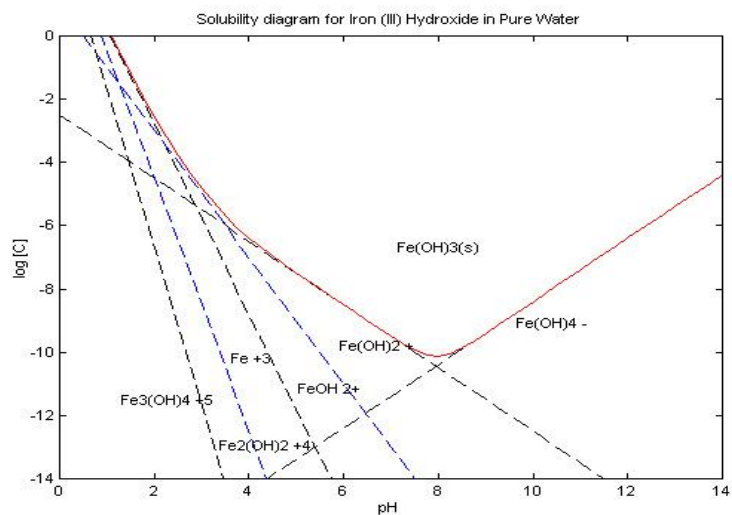
5.1.3 pH:n vaikutus fosforin saostukseen

Kun rauta- tai alumiinisuoloja lisätään vesiliuokseen, muodostuu pH:sta riippuen erilaisia hydrolyysituotteita kuvien 4 ja 5 mukaisesti.³⁸ Alhaisessa pH:ssa muodostuu positiivisesti varautuneita liukoisia hydrolyysituotteita ja metalli-ioneja Fe^{3+} ja Al^{3+} . Korkeassa pH:ssa muodostuu negatiivisesti varautuneita hydrolyysituotteita, kuten $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ ja $\text{Fe}(\text{OH})_4^-$. Alumiinin tapauksessa emäksisissä olosuhteissa ($\text{pH} > 8$) pääasiallinen liukoinen yhdiste on $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ ja happamissa olosuhteissa ($\text{pH} < 6$) Al^{3+} ja $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$ ovat liukoiset päätuotteet. Raudan liukoiset päätuotteet alhaisessa pH:ssa ($\text{pH} < 6$) ovat kationit Fe^{3+} ja $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$, kun korkeassa pH:ssa ($\text{pH} > 10$) liukoinen päätuote on $\text{Fe}(\text{OH})_4^-$.

Molempien metallien tapauksessa alkaliteetti laskee, kun niitä lisätään vesiliuokseen. Lisäksi metallin pitoisuuden kasvaessa riittävän suureksi liuoksessa, syntyy kiinteä $\text{Me}(\text{OH})_3$ saostuma.

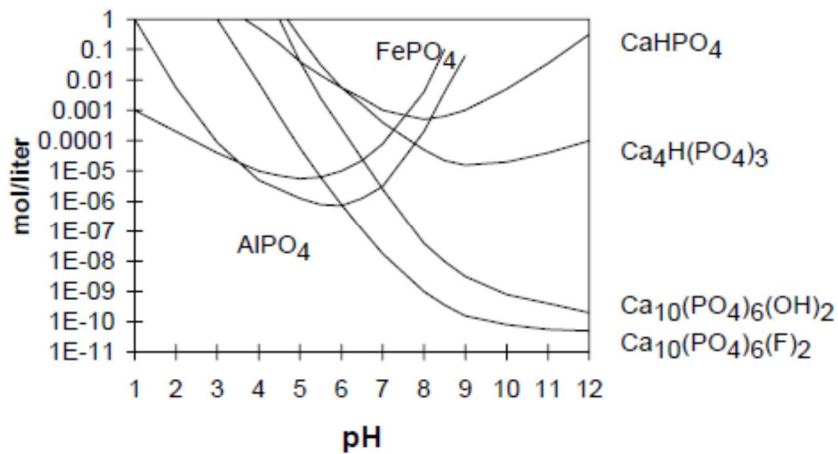


Kuva 4. Alumiinisuolojen hydrolyysi.³⁹



Kuva 5. Rautasuolojen hydrolyysi.⁴⁰

Myös saostuvien tuotteiden liukoisuus riippuu pH:sta.³⁵ Rauta- ja alumiinifosfaatit liukenevat happamissa olosuhteissa, jolloin metalli- ja fosfaatti-ionin erottaminen toisistaan on mahdollista. Kuvassa 6 havaitaan että pH:n ollessa riittävän matala fosfaattien liukoisuus kasvaa. Neutraalissa pH:ssa alumiini- ja rautafosfaatit ovat kaikkein niukka-liukoisimpia. Liukoisuus kasvaa myös pH:n ollessa emäksinen, joten metallifosfaatti voidaan liottaa alkaloinnin avulla. Liotuksen jälkeen fosfaatti voidaan saostaa liuksesta toisessa muodossa, kuten kalsiumfosfaattina.



Kuva 6. Metallifosfaattien liukoisuuden riippuvuus pH:sta.⁴¹

5.1.4 Saostuskemikaalit

5.1.4.1 Rautasulfaatti $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$

Kolmen arvoinen rauta-ioni Fe^{3+} saostaa liuoksessa olevan fosforin ferrifosfaattina seuraavan reaktioyhtälön mukaisesti:⁴²



Rautafosfaatin saostumiseen vaikuttavat tekijät ovat pH, alkaliteetti, ionivahvuus, fosfaatin pitoisuus liuoksessa, raudan ja fosforin molaarinen suhde (Fe/P) ja lämpötila. Alhaisessa pH:ssa Fe^{3+} -ionilla on vaikeuksia irrottaa protoni H_2PO_4^- -ionilta. Sen sijaan korkeassa pH:ssa liuoksen hydroksidit (OH^-) kilpailevat fosfaatti-ionin kanssa rautaioneista. Ideaalisen pH fosfaatin saostukseen raudalla on välillä 5,0–6,0. Fosfaatin pitoisuuden sekä raudan ja fosforin molaarisen suhteen (Fe/P) kasvaessa myös saostuminen tehostuu. Sitä vastoin alkaliteetilla on päinvastainen vaikutus, sen kasvaessa rautafosfaatin saostuminen heikkenee. Samoin liuoksen ionivahvuuden kasvu heikentää saostumista. Lämpötilan vaikutus saostumiseen sen sijaan riippuu pH:sta. Neutraalissa ja emäksisissä olosuhteissa lämpötilan nostaminen 35 °C:seen aiheuttaa saostumisen vähenemistä, kun taas happamissa olosuhteissa lämpötilan nosto parantaa hieman saostumista.

Ongelmana saostuksessa raudalla on, ettei rautafosfaatilla ole kaupallisia käyttökohteita fosforiteollisuudessa ja alhaisen liukoisuuden takia se ei myöskään sovellu lannoitteeksi.³⁵

5.1.4.2 Alumiinisulfaatti $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$

Kolmen arvoinen alumiini-ioni Al^{3+} saostaa liuoksessa olevan fosfaatin seuraavan pelkistetyn reaktioyhtälön mukaisesti:⁴³

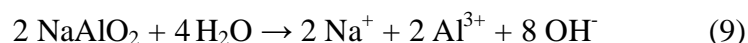


Samalla tavoin kuin rautasulfaatin kanssa, saostumiseen vaikuttavat seuraavat tekijät ovat pH, alkaliteetti, lämpötila sekä alumiinin ja fosforin molaarinen suhde (Al/P). pH:n

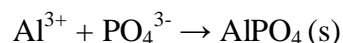
vaikutus fosforin saostamiseen alumiinilla on merkittävä.⁴⁴ Alhaisessa pH:ssa alumiini esiintyy vesiliuoksessa $\text{Al}(\text{OH})_2^+$ ja Al^{3+} -muodoissa ja korkeassa muodossa $\text{Al}(\text{OH})_4^-$. Jos pH on alhainen ja PO_4^{3-} -pitoisuus liuoksessa on riittävän suuri (mg/l) niin saostustuotteena saadaan alumiinifosfaattia. Ideaalein pH fosfaatin saostukselle alumiinilla on välillä 5-7.⁴⁵

5.1.4.3 Natriumaluminaatti NaAlO_2

Muista alumiinikemikaaleista poiketen natriumaluminaatti on emäksinen yhdiste, joten liuetessaan veteen se vastaanottaa protonin:^{46, 47}



Näin toimiessaan natriumaluminaatti nostaa veden emäksisyyttä ja alumiini reagoi liuoksessa olevan fosfaatin kanssa reaktion (6) mukaisesti:



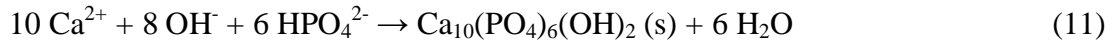
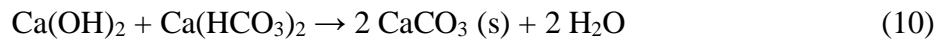
Käytettäessä natriumaluminaattia vedenpuhdistuksessa, alumiini käy lävitse hydrolysoitumisreaktiot, jolloin se voi saostua fosforin kanssa alumiinifosfaattina, riippuen annostelusta ja pH:sta. 1 mg/l natriumaluminaattia vastaa 3,3 mg/l kuivattua alumiinisulfaattia.

Natriumaluminaattia hyödynnetään harvoin yksinään.⁴⁷ Yleensä sitä käytetään yhdessä alumiinisulfaatin kanssa saavuttamaan jokin tietty tulos, kuten nostamaan liuoksen pH tarvittavalle tasolle.

5.1.4.4 Kalsiumhydroksidi $\text{Ca}(\text{OH})_2$

Kalsiumhydroksidia käytetään nykyisin pääasiassa jätevedenpuhdistuksessa vain pH:n säätöön tai pehmenyskemikaalina.^{34, 48} Käyttö saostuskemikaalina on rautaan ja alumiiniin verrattaessa vähäistä. Kalsiumhydroksidin saostusteho perustuu sen reaktioon veden alkaliteetin kanssa. Kun kalsiumhydroksidia lisätään jäteveteen, se reagoi ensin vetybikarbonaattien (HCO_3^-) kanssa muodostaen karbonaatteja reaktion 10 mukaisesti. Kun pH nousee yli kymmenen, kalsiumionit reagoivat fosfaatin kanssa saostaen hyd-

roksyyliapatiittia $[\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2]$. Kalsiumin ja fosforin reaktio keskenään tapahtuu seuraavan pelkistetyn reaktioyhtälön 11 mukaisesti:



Ihanteellinen pH-alue fosfaatin saostamiselle kalsiumhydroksidilla on välillä 10–11.⁴⁸ Kalsiumhydroksidin haittapuolena on että se tuottaa enemmän lietettä kuin rauta- tai alumiinisulfaatit. Lisäksi $\text{Ca}(\text{OH})_2$:n käyttö jätevedenpuhdistuksessa vaatii että pH:ta säädetään emäksiseksi ennen sen lisäämistä.

Tietyn apatiitin, kuten hydroksyyliapatiitin saostaminen liuoksesta kalsiumilla on hyvin riippuvainen liuosolosuhteista, kuten pH:sta ja reaktiokinetiikasta.^{7, 13} Täysin puhdasta hydroksyyliapatiittia ei pystytä huoneenlämpötiloissa muodostamaan saostuksella, mutta muita kalsiumfosfaatteja vaihtelevilla kide- ja puhtausasteilla voidaan valmistaa.

Tiettyjen ionien ja yhdisteiden läsnäolon liuoksessa tiedetään vaikuttavan apatiitin ja apatiitin kaltaisten kalsiumfosfaattien kidemuotojen syntymiseen.^{7, 13} Fluoridi- ja kloridi-ionit edistävät apatiitin muodostumista, kun taas alumiini-, sitraatti- ja karbonaatti-ioni heikentävät. Substituutiolla pystytään vaikuttamaan apatiitin rakenteen fysikaalisiin ja kemiallisiin ominaisuuksiin, kuten liukoisuuteen. Apatiitin substituutumisaste on täysin riippuvainen käytettävän substituutio-ionin konsentraatiosta liuoksessa.

5.2 Koagulaatio ja flokkautuminen

Koaguloituminen ja saostumisen ero on että koagulaatio vastaa prosessia, jossa kolloidien pintavaraukset destabiloituvat, kun taas saostuminen tuottaa niukkaliukoisia yhdisteitä.^{26, 38} Koagulaatiossa destabiloinnin seurauksena kolloidipartikkelien koko kasvaa, jolloin muodostuu suurempia kasaumia. Flokkautuminen sen sijaan on prosessi, jossa hitaan sekoituksen aikana partikkelit kerääntyvät suuremmiksi hiutaleiksi (flokkeiksi). Flokkit voidaan tämän jälkeen poistaa mekaanisesti joko sedimentaatiolla, flotaatiolla tai suodatuksella.

Vedenkäsittelyssä koagulantteja käytetään kolloidisen lietteen destabiloimiseen, jolloin ne muodostavat partikkeleista suurempia flokkeja.³⁸ Samalla ne toimivat saostuskemikaaleina muodostaen saostumia, jotka absorboivat lietteestä orgaanisia ja epäorgaanisia yhdisteitä. Koagulanttien yliannostelua on kuitenkin vältettävä, sillä liiallinen määrä saattaa aiheuttaa partikkelien uudelleen stabiloitumisen.

Koagulaatiota voidaan tehostaa ns. apukemikaaleilla, kuten polymeereillä.³⁸ Polymeerit ovat suuria molekyyliä, jotka muodostavat varautuneita ioneja, kun ne liukenevat veteen. Kationista polymeeriä käytetään vähentämään tarvittavan metallikoagulantin annosta ja ne myös nopeuttavat flokkien laskeutumista. Samoin anioniset polymeerit vähentävät tarvittavaa annosmäärää muodostamalla enemmän reaktiopaikkoja positiivisesti varautuneille metallikoagulanteille. Neutraalit polymeerit muodostavat liuetessaan sekä positiivisesti että negatiivisesti varautuneita ioneja, jolloin ne auttavat koagulaatiossa ja helpottavat suodatusta. Polymeerejä annostellaan tyypillisesti 0,1-1 mg/l. Yliannostus polymeeriä vähentää koaguloitumisen ja flokkautumisen tehokkuutta. Fosfaatin koaguloitumista kolmenarvoisten alumiini- tai rautasuolojen kanssa kuvaa kaksi mekanismia: Al/Fe-hydrokso-fosfaatti – kompleksien muodostuminen molekyylikaavalla $\text{Me}(\text{OH})_{3-x}(\text{PO}_4)_x$ ja fosfaatti-ionien absorboituminen Al/Fe(III) hydrolysoituneisiin yhdisteisiin.

5.3 Kiteytyminen

Kiteyttämisen ja saostuksen ero on, että kiteytyvä aine liukenee hyvin käytettävään liuottimeen, mutta saostuma on muodostuessaan niukkaliukoinen.³³ Kiteytysprosessia hyödynnetään varsinkin sellaisissa jätevedenpuhdistuslaitoksissa, joissa struviittia muodostuu luonnollisesti.

5.3.1 Ylikylläisyys

Kiteytymisen edellytys on ylikylläinen liuos.^{33, 49} Ylikylläisessä liuoksessa ainetta on liuenneena enemmän kuin kylläisessä liuoksessa, jossa liuoksen ja siihen liuenneen kiinteän aineen välillä vallitsee termodynaaminen tasapaino tietyssä lämpötilassa. Ylikylläisyys voidaan ilmaista seuraavilla tavoilla:

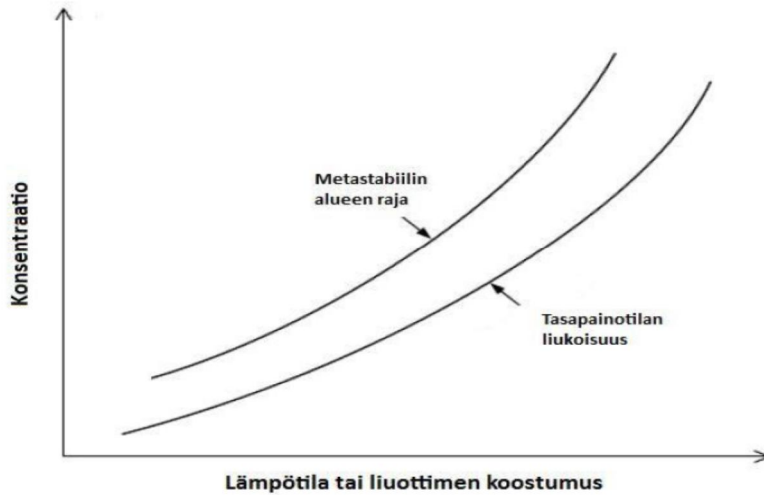
$$\Delta c = c - c^* \quad (12)$$

ja pitoisuuksien suhteena

$$S = \frac{c}{c^*} \quad (13)$$

missä Δc on ylikylläisyys, S konsentraatioiden suhde, c liuenneen aineen konsentraatio ja c^* liuenneen aineen konsentraatio kylläisessä liuoksessa. On kuitenkin muistettava, että kyseinen kaava pätee vain ideaalisessa liuoksessa, jossa aktiivisuuskertoimen oletetaan olevan 1.

Liuos voi säilyttää ylikylläisyystilan tietyssä konsentraatio-alueessa tietyn ajan verran ilman että kiinteää faasia alkaa muodostua.^{33, 50} Tätä aluetta kutsutaan metastabiiliksi alueeksi. Ylikylläisyyden saavuttaessa tietyn tason kiinteän faasin muodostuminen muuttuu spontaaniksi sitä mukaa mitä ylikylläisyyttä kehittyy. Tämä taso kuvastaa metastabiilin alueen leveyttä. Induktioperiodi τ kuvaa ylikylläisyyden muodostumisen ja ensimmäisen kiinteän partikkelin syntymiseen kulunutta aikaa. Kuvassa 7 on tyypillinen tasapainotilan liukoisuutta ja metastabiilia aluetta kuvaava diagrammi.



Kuva 7. Metastabiilin alueen leveyden riippuvuus lämpötilasta ja liuottimen konsentraatiosta sekä koostumuksesta.³²

5.3.2 Nukleaatio

Kiteytyminen tapahtuu kahdessa vaiheessa, jotka ovat nukleaatio ja kidekasvu.^{33, 51} Nukleaatioissa ylikylläisessä nesteessä olevat molekyylit alkavat kerääntyä klustereiksi. Stabiileiksi klusterit muuttuvat, kun ne saavuttavat kriittisen koon, joka on riippuvainen prosessiolosuhteista, kuten lämpötilasta.

Nukleaatio voi tapahtua joko primäärisenä tai sekundaarisena.^{33, 51, 52} Ensimmäisessä kyseessä on spontaani nukleaatio, jolloin kiteitä syntyy liuokseen ilman jo olemassa olevia kiteitä. Sekundaarisessa sen sijaan nukleaatio tapahtuu jo olemassa olevien kiteiden läsnä ollessa. Primäärinen nukleaatio voidaan vielä jakaa homogeeniseen ja heterogeeniseen nukleaatioon. Homogeenisessä nukleaatioissa kiteitä syntyy klassisen teorian mukaan bimolekulaarisen törmäyksen toisiinsa ylikylläisessä nesteessä. Keinotekoisesti pyöreään kiteeseen, jonka säde on r , syntymistä voidaan kuvata seuraavalla kaavalla:

$$\Delta G = 4\pi r^2 \gamma + (4\pi)r^3 \Delta G_v \quad (14)$$

jossa ΔG on kokonaisvapaaenergia, joka tarvitaan kiteen muodostumiseen, γ on rajapintajännitys kiteen ja ylikylläisen nesteen välillä ja ΔG_v on vapaan energian muutos faasin muuttuessa. Kaavan ensimmäinen oikeanpuoleinen termi edustaa kidepinnan vaikutusta ja on positiivinen sekä verrannollinen r^2 :seen. Toinen termi kuvaten kidepinnan vaikutusta on negatiivinen ja verrannollinen r^3 :nteen. Tästä seuraa että tiettyä kriittistä sä-

dettä r_c pienemmät kiteet ovat epävakaita ja liukenevat. Sitä suuremmat taas ovat stabiileja ja kasvavat.

Heterogeenisessä nukleaatioissa vieraiden partikkelien läsnäolo parantaa nukleaationopeutta.⁵² Varsinaista heterogeenisen nukleaation mekanismeja ei tunneta, mutta sen oletetaan alkavan kiteytyvän aineen adsorptiolla kiinteiden aineiden pintaan.

Sekundäärinen nukleaatio voi tapahtua vain jos kyseisen yhdisteen kiteitä on jo liuoksessa.^{33, 52} Teollisuudessa tehokkain mekanismi valmistaa kiteitä on ns. kontaktinukleaatio (contact secondary nucleation), jossa uudet kiteet muodostuvat törmätessään toisiin kiteisiin tai reaktorin seinämiin.

5.3.2.1 Siemenkiteiden käyttö nukleaatioissa

Kiteytyminen voidaan käynnistää kahdella tavalla.⁵¹ Nostamalla ylikylläisyysastetta, siten että spontaani kiteytyminen alkaa tai lisäämällä metastabiililla alueella liuokseen halutun kaltaisen rakenteen omaavia kiteitä.

Teollisessa mittakaavassa siemenkiteiden käytöllä on kaksi tavoitetta, sillä pyritään välttämään spontaanissa nukleaatioissa tarvittavaa korkeaa ylikylläisyysastetta ja kontrolloimaan kiteiden ominaisuuksia, kuten kidekokoja.⁵¹ Onnistumisen edellytyksenä kuitenkin on oikeanlaisen siemenkiteen valinta ja valmistus, lisäämisajankohta ja käytetyn siemenkidemäärän suhde syntyvien kiteiden määrään kiteytymisen edetessä.

Siemenkiteiden käyttö tarjoaa monia etuja spontaaniin nukleaatioon verrattuna.⁵¹ Kun siemenkiteet lisätään alhaisessa ylikylläisyysasteessa, sekundäärisen nukleaation mahdollisuus pienenee. Tämän vuoksi myöskään kontrolloimatonta primääristä nukleaatiota ei pääse tapahtumaan. Siemenkiteen käytöllä myös varmistetaan haluttu kidemuoto, sillä muiden muotojen esiintymisen todennäköisyys laskee, kun liuoksessa on jo tiettyä kidemuotoa valmiina. Samalla pystytään myös hallitsemaan kidekokoja ja – jakaumaa. Lisäksi prosessina siemenkiteen käyttö on robusti verrattuna muihin kiteytysprosesseihin ja kiteen muodostumisaika on verrattain nopeaa.

5.3.3 Kidekasvu

Kun on saavutettu vakaa kideydin, niin seuraava vaihe on kidekoon kasvu.^{49, 52} Kidekasvun nopeus ja olosuhteet vaikuttavat suuresti kiteen muotoon ja puhtauteen. Yksinkertaisimmillaan kidekasvua voidaan pitää kaksivaiheisena prosessina. Ensimmäinen vaihe on massasiirtymä, joka tapahtuu joko konvektiolla tai diffuusiolla bulkkiluoksesta kiteen pinnalle. Tämän jälkeen tapahtuu pintareaktio, jossa muodostuneet alkeiskopit integroituvat kiteen hilakoppiin. Kumpi tahansa näistä kahdesta vaiheesta voi kontrolloida kasvunopeutta, mutta massasiirtymä ei ole merkitsevää kiteille, joiden koko on alle 10 μm .

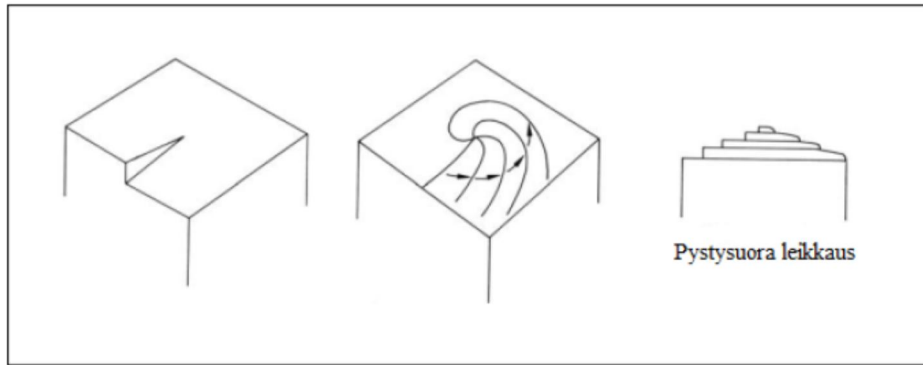
Jos diffuusio kontrolloi kidekasvua, niin teoreettinen lineaarinen kiteen kasvunopeus G ei-ionisille yhdisteille voidaan laskea kaavalla:⁵²

$$G = Dv\Delta c/L \quad (15)$$

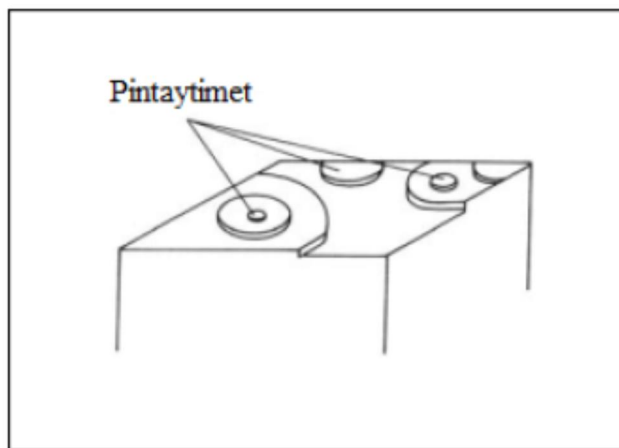
jossa D on diffuusiokerroin, v on molaarinen tilavuus, Δc ylikylläisyys ja L kiteen koko. Näin ollen diffuusio-kontrolloitu kasvunopeus on verrannollinen ylikylläisyysasteeseen.

Pintareaktioissa kaikkein yleisimpiä ovat kierteinen ja polynukleaarinen kasvu.⁵² Kierteinen kasvu saa alkunsa kun kiteen pinnalle muodostuu ruuvidislokaatio, josta uusi kide lähtee kasvamaan. Kierteinen kasvu etenee alhaisessakin ylikylläisyydessä nopeudella joka on verrannollinen ylikylläisyyden neliöön. Kuvassa 8 on esitetty kierteinen kasvu.

Polynuklearisessa kasvussa uusi kideydin kiinnittyy pintanukleaatiolla kiteen nurkkiin, reunoihin tai tasolle yhden molekyylin vahvuisena kerroksena.⁵² Nämä pintaytimet leviävät kidetasolle ja uusia pintaytimiä kehittyy niiden omille tasoille. Polynukleaarinen kasvu on riippuvainen ylikylläisyydestä eksponentiaalisesti. Kuvassa 9 on nähtävissä polynukleaarinen kasvu.



Kuva 8. Kideytimen kierteinen kasvu alkaa ruuvidislokaatiosta.³³



Kuva 9. Kideytimen tasolle kehittyy pintaytimiä polynuklearisessa kasvussa.³³

5.3.4 Fosforin talteenoton kiteytystekniikat

5.3.4.1 Kiteytys struviittina

Struviittia eli magnesiumammoniumfosfaattia ($\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) muodostuu spontaanisti jätevedenpuhdistuksessa mädätyksen ja anaerobisten prosessien aikana erityisesti biologisessa ravinteiden poistossa.^{53, 54} Sen muodostuminen on kuitenkin vaikeasti enustettavaa, eikä siitä ole olemassa tarkkoja tutkimuksia. Tiedetään kuitenkin että struviittia muodostuu kun magnesiumin, ammoniumin ja fosfaatin molaarinen suhde $\text{Mg}:\text{NH}_4:\text{PO}_4$ on suurempi kuin 1:1:1. Lisäksi myös emäksiset olosuhteet kasvattavat saostumisen mahdollisuutta.

Struviitti on kaupallisesti hyödynnettävissä, koska se kykenee maaperässä toimimaan ravinteita hitaasti luovuttavana lannoitteena.⁵³ Haasteena kuitenkin on saada struviittia muodostumaan hallituissa olosuhteissa. Tästä huolimatta on onnistuttu kehittämään teollisia prosesseja, jotka ottavat fosforin talteen struviittina ovat muun muassa Struvia — prosessi, Airprex ja Fixphos.⁵⁵

Struvia — prosessi kiteyttää struviittia lieteliuksesta natriumhydroksidin (NaOH) ja magnesiumkloridin (MgCl_2) avulla.⁵⁶ Lieteliuos johdetaan jatkuva sekoitteeseen tankki-reaktoriin, jossa kemikaalilisäyksen ja pH:n säädön jälkeen struviitti saostuu reaktorin pohjalle mistä se kerätään talteen. Menetelmän käyttö rajoittuu kuitenkin tällä hetkellä vain jätevedenpuhdistamoihin, missä on käytössä EBPR -tekniikka (enhanced biological phosphorus removal).

5.3.4.2 Muut kiteytystuotteet

Myös muitakin tuotteita kuin struviittia on mahdollista saada kiteyttämällä. P-ROC — prosessissa fosforia kiteytetään suoraan jätevedestä kalsiumfosfaattiyhdisteinä.⁵⁷ Kidesiemeninä toimivat joko kalsiumsilikaattihydraattiyhdisteet tai synteettiset tobermoriititipelletit. Menetelmää on testattu kiintopeti – tekniikalla laboratorioissa sekä pilotti-hankkeella.

Jo kaupallisesti käytössä oleva kiteytystekniikka on DHV Water BV – yhtiön patentoima DHV CrystalactorTM.⁵⁸ Sen kiteytys perustuu leijukerrostekniikkaan tuottaen puhtaita kidepellettejä. Tekniikan etu on että sillä pystytään kiteyttämään erilaisia tuotteita, kuten kalsiumfosfaattia, magnesiumfosfaattia, struviittia tai kalsiummagnesiumfosfaattia.

Kemiallisesti CrystalactorTM – prosessi poikkeaa perinteisestä saostuksesta, vain siinä kohtaa että kiteytyksen aikana syntyvien pellettien kokoa kontrolloidaan tarkasti.⁵⁸ Reaktori täytetään sopivalla siemenmateriaalilla, kuten hiekalla ja jätevesi johdatetaan reaktoria ylöspäin ja samanaikaisesti virtaukseen syötetään joko kalsium- tai magnesiumsuolaa. Oikealla reagenssiannostelulla ja pH:n säädöllä varmistetaan että syntyvät pelletit ovat puhtaita. Pellettien kasvaessa ne laskeutuvat reaktorin pohjalle, josta ne kerätään talteen. Kuivauksen jälkeen pelletit voidaan käyttää joko suoraan lannoitteena tai fosforihapon raakamateriaalina.

5.4 Biologinen fosforin poisto

Biologinen fosforin poisto tapahtuu aktiivilietekäsittelyn aikana ja se perustuu aktiivilietteen rikastamiseen fosforia akkumuloivilla organismeilla (PAOs, phosphate accumulating organisms).^{2, 59} Prosessi hyödyntää mikro-organismien kykyä kerätä fosforia ylimäärin kuin mitä metabolisiin prosesseihin tarvitaan. Prosessi koostuu pääasiassa aktiivilietteen kierrättämisestä anaerobisen ja aerobisen reaktoreiden välillä, siten että saapuvaa jätevettä lisätään anaerobiseen vaiheeseen. Liette kuljetetaan ensin anaerobisen vaiheen lävitse. Hapen ja typen puuttuessa anaerobisesta reaktorista tietyt bakteerit hyödyntävät happoja ja vapauttavat samalla fosforin liuokseen, edellyttäen että bakteerien saatavilla on helposti hajoavia hiililähteitä, kuten haihtuvia rasvahappoja (VFAs, volatile fatty acids). Lietteen siirtyessä aerobiseen reaktoriin tapahtuu niin sanottu ylimäärinotto (luxury intake), jolloin fosforia poistuu enemmän kuin mitä normaalisti biomassan kasvattamiseen kuluu. Poistomäärä kuitenkin vaihtelee olosuhteista riippuen, parhaimmillaan voidaan poistaa 80–90 % saapuvasta fosforista. Usein biologisen fosforin poiston kanssa on kuitenkin samanaikaisesti käytettävä muita fosforin poistomenetelmiä, kuten kemiallista saostamista, jotta saavutetaan riittävän alhainen fosforipitoisuus puhdistetussa jätevedessä.

Biologisen fosforin poiston tehokkuuteen vaikuttavat useat sekä jäteveden koostumukselliset tekijät, kuten COD- ja VFA – pitoisuudet, kationikonsentraatio, pH ja ruoka/mikro-organismi -suhde että operatiiviset tekijät kuten lämpötila, lietteen laatu ja sedimentoituminen, liuennon hapen konsentraatio ja fosforin vapautuminen anaerobisessa vaiheessa.⁵⁹ Jotta prosessi toimisi ongelmitta, on pH:n, ravintoaineiden ja hiililähteiden pitoisuuksien oltava lietteessä tasapainossa keskenään. Lisäksi on varmistettava että aktiivilietteen mikro-organismipopulaatio säilyy terveenä. Jos lietettä ei käsitellä oikein, niin siihen sitoutunut fosfori saattaa vapautua takaisin vesiliuokseen.

6 SAOSTUSKEMIKAALIN KIERRÄTYS JA SAOSTUMAN JATKOKÄSITTELY

6.1 Ioninvaihto

Ioninvaihdossa liuoksen kationit tai anionit vaihdetaan kiinteän aineen varaukseltaan vastaaviin ioneihin.⁶⁰ Kationinvaihdossa kationi korvautuu tyypillisesti protonilla (H^+) tai natriumionilla (Na^+). Anioninvaihdossa hydroksyyli-ryhmä korvaa anionin. Ioninvaihto on tehokasta vain jos hartsin affiniteetti absorboitavaa ionia kohtaan on suurempi kuin liikkuvaa vastaionia kohtaan. Ioninvaihtoreaktiot ovat stoikiometrisiä ja reversiibeilejä.

6.1.1 Ioninvaihtohartsit

Ioninvaihtohartsit ovat pieniä muovisia helmiä, jotka ovat huokoisia ja sisältävät kosteutta.⁶⁰ Helmet koostuvat polymeerisestä rangasta, johon on kiinnittynyt joko positiivinen tai negatiivinen ioni (ns. fixed ion). Jotta hartsin neutraalisuus säilyy, rakenteeseen kiinnitetyllä ionilla on vastaioni, joka kykenee liikkumaan helmen rakenteessa vapaasti. Esimerkkinä voidaan ottaa kationinvaihtajahartsi, jossa polymeerirakenteeseen on kiinnitetty sulfonihapporyhmä ja liikkuvana vastaionina on natriumioni.

Hartsit jaetaan kahteen luokkaan kationinvaihtohartseihin ja anioninvaihtohartseihin, jotka edelleen jakautuvat vahvasti ja heikosti happamiin kationinvaihtajiin sekä vahvasti ja heikosti emäksisiin anioninvaihtajiin.^{61 ss. 11–12} Niiden kyky vastaanottaa tiettyä ionia on riippuvainen niiden affiniteetista kyseistä ionia kohtaan. Myös vaihdettavien ionien koko ja konsentraatio vaikuttavat vaihtoprosessin laajuuteen ja nopeuteen, joten ne on huomioitava suunniteltaessa mahdollisimman nopeaa ja täydellistä prosessia.

Ioninvaihdon nopeutta voidaan kuitenkin säätää hartsien partikkelikoolle. Tämä perustuu partikkelidiffuusioon⁶² eli ioni diffusioituu hartsipartikkeliin. Partikkelikoon pienentyessä ja sen pinta-alan kasvaessa ioninvaihdon nopeus kasvaa.

6.1.1.1 Kationinvaihtajat

Vahvasti happamat ominaisuudet kationinvaihtohartsille saadaan liittämällä polymeeri-runkoon sulfonihapporyhmiä — SO_3H tai metyleenisulfonihapporyhmiä — $\text{CH}_2\text{SO}_3\text{H}$.^{61 ss. 13–15} Heikosti happamat ominaisuudet saadaan karboksyyliyhymän avulla. Sekä vahvasti että heikosti happamia hartseja käytetään yleensä kahdessa muodossa vety- ja suolamuodossa. Vety muodossa kationit absorboituvat hartsiin, josta vapautuu vastaava määrä vetyä liuokseen. Suolamuodossa vapautuu tavallisesti joko natriumia tai ammoniumia liuokseen kationien absorboituessa hartsiin.

Vahvasti happamien hartsien ioninvaihtokykyyn vaikuttavat ionin molekulaarinen koko, hapetusluku ja konsentraatio.^{61 ss. 13–14} Laimeissa liuoksissa ioninvaihtokyky kasvaa hapetusluvun kasvaessa, mutta väkevissä liuoksissa vaikutus on päinvastainen, jolloin yhden arvoiset ionit absorboituvat helpommin. Heikosti happamien hartsien ioninvaihtokyky noudattaa samaa järjestystä, mutta niillä on hyvin korkea affiniteetti vety-ioneja ja tiettyjä kaksiarvoisia kationeja kohtaan.

6.1.1.2 Anioninvaihtajat

Anioninvaihtohartsien ominaisuudet juontuvat pääasiassa aminoryhmältä tai substitioiduilta aminoryhmiltä, jotka esiintyvät hartsin rakenteessa.^{61 s.15} Hartsin emäksinen vah-

vuus riippuu osittain aktiivisen ryhmän luonteesta ja sen sijainnista. Heikosti emäksisillä hartseilla on kiinnittyneenä rakenteeseen amino (NH_2), mono- tai di-substitioituja aminoryhmiä, kun vahvasti emäksisillä hartseilla on kvaternäärisiä ammoniumryhmiä.

Samoin kuin kationivaihtajilla, myös anioninvaihtohartseilla ionin hapetusluku vaikuttaa hartsin ioninvaihtokykyyn.^{61 s.15} Lisäksi heikosti emäksisillä hartseilla on vahva affiniteetti hydroksyyli-ioneja kohtaan.

6.1.2 Ioninvaihtokalvot

Yleisesti ioninvaihtokalvot ovat tiheitä, ei huokoisia kalvoja, joita ionit, liuottimet ja kaasut eivät kykene läpäisemään normaalissa hydraulisessa paineessa.⁶³ Kalvolla voi kuitenkin olla varaus, positiivinen tai negatiivinen, ja sen rakenne voi olla huokoinen tai ei, riippuen valmistustavasta. Kalvojen toiminta perustuu niihin kiinnitettyjen ioninvaihtoryhmien laatuun ja varaukseen.

Perinteisesti ioninvaihtokalvot on jaettu kationinvaihtokalvoihin ja anioninvaihtokalvoihin.^{63, 64} Kationisissa kalvoissa kalvon runkoon on kiinnittyneenä negatiivisia ryhmiä, kuten sulfonihappo- tai karboksyylihapporyhmiä, jotka sallivat kationien kulun kalvon lävitse mutta torjuvat anionit. Anionisissa kalvoissa runkoon on kiinnittyneenä positiivisia ryhmiä, kuten kvaternäärisiä ammoniumryhmiä, jotka päästävät anionit kalvon lävitse ja torjuvat kationien pääsyn. Näiden kahden ryhmän lisäksi ioninvaihtokalvot voidaan jakaa vielä amfoteerisiin, mosaiikkisiin ja bi-polaarisiin. Amfoteeriset ioninvaihtokalvot sisältävät sekä anionisia, että kationisia ryhmiä jakautuneena satunnaisesti kalvolle. Mosaiikkiset ioninvaihtokalvot sisältävät kalvon poikkileikkauksessa sekä kationisia että anionisia ryhmiä alueittain siten että niiden välissä on eriste. Bi-polaarisissa kationivaihtokalvoissa on kaksoiskerros, joka sisältää sekä kationisen kerroksen että anionisen kerroksen ioninvaihtoryhmiä.

Ioninvaihtokalvojen luokittelua voidaan edelleen jatkaa kalvon mikrorakenteen perusteella, joka voi olla joko homogeeninen tai heterogeeninen, jolloin varattu ryhmä joko sidotaan kemiallisesti tai sekoitetaan fyysisesti kalvon matriisiin.^{63, 64} Homogeeninen rakenne voidaan vielä jakaa kahtia polymerisoituun ja kondensoituun polymeerityyppiin. Teollisuudessa homogeenisella rakenteella on enemmän käyttökohteita. Tällöin

kalvon runko koostuu tyypillisesti joko hydrokarbonisesta tai fluorikarbonisesta polymeerifilmistä.

Eniten ioninvaihtokalvoja käytetään sähkökemiallisissa prosesseissa, kuten elektrodialyysissä, elektrolyysien erottelussa ja polttokennojen kiinteinä polymeerisinä elektrolyytteinä.^{63, 65} Kalvon ominaisuudet riippuvat usein käyttötarkoituksesta, mutta muutamia yleisluonteisesti kalvolta vaadittavia ominaisuuksia ovat matala sähkövastus, korkea vastaionien siirtokyky, matala suolojen diffuusiokerroin, permiselektiivisyys spesifisiä ioneja kohtaa, joilla on sama varaus, antiorganiset ominaisuudet, korkea kemiallinen stabiilitetti, korkea mekaaninen ja kemiallinen kestävyys sekä matala hinta. Taulukossa 4 on listattuna ioninvaihtokalvojen yleisimmät käyttökohteet.

Taulukko 4. Ioninvaihtokalvojen käyttökohteita (muokattu lähteestä nro 64)

Metodi	Ioninvaihtokalvot	Tarkoitus
Elektrodialyysi	Kationiset, anioniset ja bipolaariset kalvot	Elektrolyytin konsentrointi tai suolan poisto
Elektrolyysi	Kationiset ja anioniset kalvot	Elektrolyyttien erottaminen
Diffuusion dialyysi	Anioniset kalvot	Hapon talteenotto
Donnan dialyysi	Kationiset kalvot	Ioninvaihto
Piezodialyysi	Mosaiikkiset ja amfoteeriset kalvot	Elektrolyyttien konsentrointi ja erottaminen
Käänteinen osmoosi	Anisotrooppiset kationi ja anionikalvot	Elektrolyyttien desalinointi

6.1.3 Ioninvaihtoliuokset ja -geelit

Ensimmäiset ioninvaihtogelit ilmestyivät 1940-luvun loppupuolella.⁶⁶ Geelien toiminta perustuu ionien diffuusioitumiseen niiden rakenteen lävitse ioninvaihtopaikoille. Ioninvaihtoliuosten toiminta taas perustuu siihen, että ne sisältävät ioninvaihtoryhmän ja suuren polaarittoman osan, joka tekee niistä liukenemattomia vesiliuokseen.

Geelien rakenne poikkeaa perinteisestä ioninvaihtohartsista siinä mielessä, että havaittavan huokoisuuden sijaan niiden polymeerinen ranka ns. matriisi, on heterogeenisesti linkittynyt eli polymeerit kytkeytyvät toisiinsa vaihtelevasti.⁶⁷ Tällöin rakenteessa esiin-

tyy sekä tiheästi linkittyneitä kohtia, että lähes täysin avoimia harvasti linkittyneitä kohtia.

Ioninvaihtoliuoksia valmistetaan liuottamalla ionogeenisen ryhmän omaavia yhdisteitä orgaanisiin liuottimiin, kuten keroseeniin tai kloroformiin, jotka ovat veteen liukenevattomia.⁶⁸ Tällöin ionogeenisellä yhdisteellä on hydrofobisia ryhmiä, joilla se pysyy orgaanisessa liuotimessa, jopa ollessaan kosketuksessa vesiliuoksen kanssa.

Pitkäketjuisia alifaattisia amiineja käytetään anionisten vaihtajaliuosten valmistuksessa ja rasvahappoja kationisilla vaihtajilla.⁶⁶ Nestemäisiä ioninvaihtajia käytetään vesiliukoisten elektrolyyttien ioninvaihtoon sekä elektrolyyttien neste-neste uuttoon vesiliuoksesta.

Nestemäisen ioninvaihtajan etuja ovat niiden helppo valmistus ja se että liuoksen funktionaalisten ryhmien konsentraatiot liuoksessa ovat kontrolloitavissa.⁶⁸ Haittapuolena on että ioninvaihtomateriaalia kuluu operoitaessa, varsinkin jos yhdisteet eivät ole täysin liukenevattomia veteen.

6.1.4 Ioninvaihtoprosessit

Ioninvaihtoprosessit jaetaan neljään ryhmään.⁶⁷ Ensimmäinen ryhmään kuuluvat menetelmät, joissa joko pyritään puhdistamaan yhdiste tai poistamaan ioni. Tällöin poistetaan effluentista epämieluisa ioni ja korvataan sopivammalla. Käytetään erityisesti veden- ja jätteenkäsittelyssä. Toinen ryhmä on talteenotto, jossa haluttu ioni pidättyy ioninvaihtimeen, jonka jälkeen se eluoidaan sopivalla liuoksella ulos. Tämä tekniikka on käytössä muun muassa hydrometallurgiassa. Kolmas on metateesi, jossa vaihdetaan yhden elektrolyytin yksi ioni (kationi tai anioni) toiseen ionisubstituution avulla käyttäen ioninvaihtinta sopivassa ionisessa muodossa. Viimeinen ryhmä on erottelu eli ioninvaihtokromatografia, jolloin seoksen jokainen komponentti eluoituu effluentin mukana, siten että pienimmän affiniteetin ioninvaihtomateriaaliin omaava ioni eluoituu ensin ja muut sen jälkeen kasvavassa järjestyksessä.

6.1.4.1 Pylvästekniikka

Pylvästekniikassa liuos ajetaan ioninvaihtohartsin, joka on pakattu ioninvaihtokoloniin, lävitse.⁶⁹ Pylvääseen laitettavaa liuosta kutsutaan influentiksi ja poistuvaa nimitetään effluentiksi. Ensimmäinen vaihe on adsorptio, jolloin influentin joutuessa kosketuksiin hartsin kanssa ioninvaihto tapahtuu. Koska kyseessä on tasapainoreaktio, niin ensin ylempi osa pylvästä käytetään loppuun, jonka jälkeen ioninvaihto siirtyy asteittain alaspäin pylväässä. Kun hartsin kapasiteetti vaihtaa ioneja ylittyy, saavutetaan ns. murtumispiste (break-through point), jolloin ioninvaihtoa ei enää tapahdu. Tietyistä hartseista jäljellä olevaa kapasiteettia on mahdollista seurata värillisen vyöhykkeen avulla, joka etenee sitä mukaan kun kapasiteetti vähenee, mutta jos tällaista ei ole käytössä on tarkkailtava effluenttia.

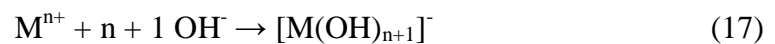
Toinen vaihe on eluutio, jossa ioninvaihtohartsi joko regeneroidaan uudelleen käytettäväksi tai muutetaan erilaiseen ioniseen muotoon toisenlaista käyttöä varten.^{61, 69} Kationinvaihdon ollessa kyseessä käytetään regeneroivana liuksena vetykloridia (HCl) ja anioninvaihdossa natriumhydroksidia (NaOH). Tällöin eluutioliuoksen H^+ tai OH^- korvaa hartsissa vaihdetun ionin. Regeneroinnin aikana on tämän seurauksena mahdollista ottaa talteen adsorptiovaiheessa hartsiin kiinnittynyt ioni.

Alumiinin tapauksessa eluointiliuksena voidaan käyttää myös laimeaa natriumhydroksidia (NaOH), sillä se eluoituu hartsista seuraavan kaavan mukaisesti:⁷⁰



jossa R= hartsin runko ja M= Al

Reaktion jälkeen tapahtuvan metallien hydrolysoitumisen seurauksena kaavan 16 tasapaino siirtyy oikealle puolelle:



Eluutio suoritetaan tyypillisesti vastakkaiseen suuntaan, kuin mihin ajoliuos on ajettu.⁶⁷ Tällöin saavutetaan parempi regeneraatiotehokkuus ja eluoidun tuotteen laatu paranee.

6.1.5 Donnan tasapaino

Donnan tasapaino kuvaa liuoksessa olevien ionien ja hartsin sisällä olevien ionien tasapainoa.^{31 s.638} Kun elektrolyyttiliuos lisätään hartsiin, elektrolyytin pitoisuus hartsin ulkopuolella on suurempi kuin hartsin sisällä.

Esimerkkinä anioninvaihtaja hartsin R^+ sen B^- -muodossa, joka upotetaan A^+B^- -liuokseen.^{31 s. 638} Olkoon hartsin sisällä olevan ionin pitoisuus $[X]_i$ ja hartsin ulkopuolella olevan ionin pitoisuus $[X]_o$. Termodynamiikan perusteella tiedetään, että ionitulo on hartsin sisällä suurin piirtein sama kuin ulkopuolella:

$$[A^+]_i[B^-]_i = [A^+]_o[B^-]_o \quad (18)$$

Varauksien perusteella tiedetään että,

$$[A^+]_o = [B^-]_o \quad (19)$$

Hartsin sisässä on kolme varattua ionia, jolloin varaustasapaino on

$$[R^+]_i + [A^+]_i = [B^-]_i \quad (20)$$

missä $[R^+]$ on hartsiin kiinnittynyt positiivinen ioni. Sijoittamalla yhtälöt 19 ja 20 yhtälöön 18, saadaan

$$[A^+]_i([A^+]_i + [R^+]_i) = [A^+]_o^2 \quad (21)$$

Yhtälöstä 21 nähdään että $[A^+]_o$ täytyy olla suurempi kuin $[A^+]_i$. Tällöin ionit, joilla on sama varaus kuin hartsilla, eivät pääse kiinnittymään hartsiin, vaan ne jäävät ulkopuolelle. Sen sijaan negatiivisesti varautuneella B^- -ionilla ei ole mitään elektrostaattista estettä kiinnittyä hartsiin. Ioni-eksklusio kromatografia perustuu Donnan tasapainolle.

6.1.6 Raudan ja alumiinin talteenotto ioninvaihdolla lietetuhkista

Metallien talteenotto ioninvaihdolla on yksi sovellus saada kierrätettyä arvokkaita raaka-aineita, kuten alumiini ja rauta, niin sanotuista ei-perinteisistä lähteistä.³⁵ Vaikka varsinaista tutkimusta ei ole tehty alumiinin tai raudan erottamisesta fosfaattisaostumista,

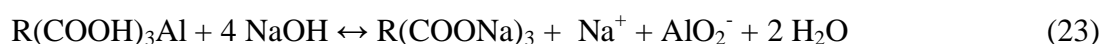
useita selvityksiä on tehty liittyen mainittujen metallien talteenottoon jätevesilietteiden tuhista ioninvaihdolla.

Yhdessä tapauksessa jäteveden lietteen tuhka (ISSA, incinerated sewage sludge ash) on ensin happohuuhdeltu (leaching) laimealla rikkihapolla, jonka jälkeen syntynyt laimea fosforihappo on puhdistettu kationinvaihdolla raskasmetalleista ja konsentroidu 80 % fosforihapoksi.⁷¹ Kyseisessä tutkimuksessa tuhka on pääasiallisesti sisältänyt kalsiumfosfaattia, jolloin fosforihappoa muodostuu kaavan 22 mukaisesti, mutta toteutus onnistuu myös rauta- tai alumiinifosfaatilla, kunhan fosfori on ortofosfaattina PO_4^{3-} .

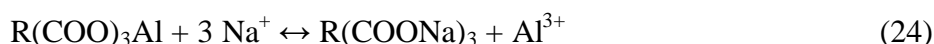


Kationinvaihdolla puhdistettu fosforihappo on arviolta 1 % (w/v), mutta puhtaan fosforihapon kiehumisaste on 158 °C, joten tuotettu fosforihappo voidaan konsentroida haihuttamalla vettä.

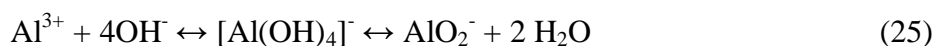
Varsinaisesta lietteestä on onnistuttu saostamaan alumiinia happohuuhdelun ja kationinvaihdon avulla.⁷² IERAL-prosessissa (ion exchange recovery of aluminum) väkevällä rikkihapolla liuotetaan alumiini lietteestä, jonka jälkeen liuos ajetaan karboksylaattihartsin lävitse. Tällöin alumiini kiinnittyy hartsiin muiden ionien kulkeutuessa pylvään lävitse. Natriumhydroksidilla saadaan alumiini eluoitua pois pylvästä seuraavien reaktioiden mukaisesti:



Reaktio 23 pitää sisällään ioninvaihtovaiheen, joka kuitenkin on termodynaamisesti epäsuotuisaa:



jota seuraa alumiinin hydrolysoituminen aluminaateiksi:



Aluminaattina (AlO_2^-) alumiini pystytään uudelleen käyttämään fosforin saostukseen.

6.1.7 Fosfaatin talteenotto anioninvaihdolla

Fosfaattia voidaan ottaa talteen sekä vahvasti että heikosti emäksisellä anioninvaihtajalla.⁷³ Heikosti emäksiset anioninvaihtajat ovat erinomaisia vaihtoehtoja poistamaan pieniä määriä ($\mu\text{g/l}$) fosfaattia.

Haasteena fosfaatin talteenotossa vahvasti emäksisellä anioninvaihtajalla on että, jäteveissä yleisesti esiintyvät anionit sulfaatti SO_4^- ja nitraatti NO_3^- omaavat korkeamman affiniteetin anioninvaihtohartseihin, kuin fosfaatit HPO_4^- ja H_2PO_4^- .⁷⁴ Ongelmaan on kuitenkin etsitty ratkaisua kehittelemällä vahvasti emäksisiä polymeerisiä anioninvaihtohartseja, joilla on rakenteensa ansiosta suurempi affiniteetti fosfaatti-iona kohtaan.

Tällaisia hartseja ovat mm. HAIX, Dow-HFO ja Dow-Cu.^{22, 74, 75} HAIX on rakenteeltaan polymeerinen anioninvaihtaja, jonka rakenteeseen on pysyvästi liitetty hydratoituja rauta(III)oksidin HFO nanopartikkeleita. Rauta(III)oksidi omaa suuremman affiniteetin fosfaattiin, kuin mahdollisiin kilpaileviin anioneihin. Kasvanut kapasiteetti johtuu Donnan yhteisen ionin eksklusio efektistä, joka aiheutuu kiinnitetystä positiivisesta varauksesta hartseissa. Dow-HFO on polymeerinen ligandinvaihtaja (PLE, polymeric ligand exchanger), johon on kiinnitetty HFO-nanopartikkeleita ja Dow-Cu on PLE, johon on kiinnitetty kupari Cu^{2+} -ioneja.

Suurin osa kaupallisista anioninvaihtohartseista on suunniteltu toimimaan neutraalissa pH:ssa, joten happamat olosuhteet heikentävät niiden toimintaa.

6.2 Peräkkäinen saostaminen

6.2.1 Alkalointi

SEPHOS-prosessi (Sequential precipitation of phosphorus) perustuu tutkimukseen erottaa fosfori jäteveden lietetuhkasta märkäkemiallisin keinoin.⁷⁶ Prosessin ensimmäinen vaihe on liuottaa rikkihapolla jäteveden lietetuhkasta fosforia, joka on lietteessä fosfaattina. Tämän jälkeen happoliuoksen pH nostetaan asteittain 3,5:een natriumhydroksidilla (NaOH), jolloin alumiinifosfaatti saostuu, mutta tuhkassa olevat epäpuhtaudet, kuten raskasmetallit, jäävät liuokseen. Saostuma suodatetaan happoliuoksesta, jolloin rikkihappo on uudelleenkäytettävissä. Alumiinifosfaatti taas saadaan liuotettua uudelleen

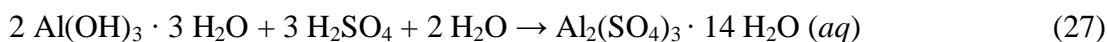
NaOH:iin, kun muutetaan pH vahvasti emäksiseksi. Tällöin fosfaatti kyetään saostamaan kalsiumhydroksidilla $\text{Ca}(\text{OH})_2$ kalsiumfosfaatiksi ja alumiini hydrolysoituu alumiinaatiksi AlO_2^- , jolloin sitä voidaan käyttää uudelleen saostuksessa.

Fosforin jälkisaostuksessa hyödynnettäisiin SEPHOS -prosessin viimeistä vaihetta, jolloin saostettu alumiinifosfaatti liuotettaisiin natriumhydroksidiin, jonka jälkeen fosfaatti voidaan saostaa reaktioyhtälön 26 mukaisesti kalsiumhydroksidilla $\text{Ca}(\text{OH})_2$ kalsiumfosfaatiksi, joka on alumiinifosfaattia niukkaliukoisempaa.⁷⁷



6.2.2 Happokäsittely

Prosessissa alumiinipitoinen liete käsitellään rikkihapolla, jonka seurauksena alumiini muodostaa liukoisen alumiinisulfaattiyhdisteen seuraavan reaktioyhtälön mukaisesti:⁷⁸



Menetelmä ei kuitenkaan ole selektiivinen, vaan happokäsittely seurauksena myös muut metallit lietteestä liukenevat. Fosforin jälkisaostuksessa tätä ongelmaa ei kuitenkaan ole. Saatu vesiliuos voidaan tämän jälkeen käyttää uudelleen koagulanttina. Tutkimusten^{78, 79} mukaan kierrätetyllä alumiinilla on suurempi kyky vähentää kemiallista hapenkulutusta (COD), sekä kokonaistypen että – fosforin määrää jätevedenkäsittelyssä, kun sitä verrattiin kahteen kaupalliseen yhdisteeseen alumiinisulfaattiin ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$) ja polyalumiinikloridiin (PACl). Liuennut fosfori saadaan saostettua kalsiumhydroksidin avulla aivan kuten alkalointikäsitelyssä ja suodatetaan erilleen.

Budenheimin karbolihappo - prosessi (Budenheim carboric acid process) hyödyntää hiilidioksidia fosforin talteenotossa.⁸⁰ Prosessissa jätevedenpuhdistuksessa muodostuneen lietteen ja veden sekoitukseen johdetaan hiilidioksidia (CO_2) korkeassa paineessa, jolloin hiilidioksidi liukenee veteen ja laskee liuoksen pH:ta. Liuoksen happamuuden kasvaessa lietteen sisältämät fosfaatit liukenevat. Vesifaasi ja liete erotetaan toisistaan suodattamalla, jonka jälkeen fosfaatit voidaan saostaa degassoimalla hiilidioksidi pois liuksesta. Kuivauksen jälkeen fosfaateista saadaan jalostettua kalsiumfosfaattia lannoitekäyttöön.

Käytetty hiilidioksidi otetaan talteen, kompressoidaan ja käytetään uudelleen fosfaattien erotuksessa.⁸⁰ Myös lietteenkäsittelyssä ollut prosessivesi kierrätetään. Tällä tavoin varmistetaan, ettei mitään haitallisia päästöjä päädy ympäristöön. Lisäksi lietteen lämpöarvo kasvaa, kun siitä on poistettu kaikki palamaton osa ennen polttamista.

Budenheimin karbolihappo -prosessi on tällä hetkellä pilotti-vaiheessa.⁸⁰ Vuonna 2014 asennettiin ensimmäinen pilotti jätevedenpuhdistamolle Saksaan. Sen uuttotilavuus on 1 m³ ja fosforin hyödyntämisaste 50 %.

6.3 Adsorptiomenetelmät

Fosfori voidaan poistaa liuoksesta selektiivisellä sorptiolla suoraan kiinteään faasiin, jolloin sitä voidaan käyttää suoraan lannoitteena tai fosfori voidaan desorptoida kiinteästä sorbentista ja saostaa korkealaatuisena lannoitteena.⁸¹

Fosforin adsorptoituminen synteettisiin ja luonnon aineisiin on ollut tutkimuksen kohteena pitkään.⁸² Monia jäteperäisiä tai teollisuuden sivutuotteina syntyviä yhdisteitä on tutkittu vaihtoehtona fosforin talteenotossa jätevedestä. Kokeiltuja vaihtoehtoja ovat muun muassa olleet alumiiniliete, lentotuhka, rautaoksidin rikastushiekka ja maasuunikuona. Poistoreaktiona toimii yleensä joko adsorptio tai saostuminen. Suurin etu käytettäessä jätettä tai sivutuotteita jätevedenpuhdistuksessa on niiden alhainen hinta.

Rautaoksidin rikastushiekkaan fosfori adsorboituu tiukasti ja kyseessä olisi hyvin edullinen adsorbentti, mutta koska sitoutuminen on hyvin voimakas fosfaatin ja rautaoksidien välillä, fosforin desorptio on vähäistä.⁸²

7 KOKEELLINEN OSA

Työn kokeellinen osuus suoritettiin MetropoliLab Oy:n tiloissa Helsingin Viikissä. Näytteiden alkuvalmisteluiden jälkeen alkuainemääritykset suoritti MetropoliLab Oy:n henkilökunta ja käytetyt analyysimenetelmät eri alkuaineille löytyvät liitteestä 1 taulukoituna. Pääasiallisena mittauslaitteistona toimi Perkin Elmer ICP-OES tai ICP-massaspektrometri – laitteisto. Taulukko kaikista tutkielmassa käytetyistä kemikaaleista, valmistajista ja puhtausasteista löytyy liitteestä 2.

Kokeellisen osan ensimmäisessä vaiheessa jälkisaostettiin fosfori jätevedestä varsinaisen puhdistusprosessinviimeisenä vaiheena. Koe suoritettiin sekä synteettisellä puhdistetulla jätevedellä että varsinaisella puhdistetulla jätevedellä. Toisessa vaiheessa tutkittiin mahdollisuutta jatkokäsittellä saostumia siten, että saostuksessa käytetty metalli ja fosfori saataisiin eri jakeeseen, jolloin metalli voitaisiin käyttää uudelleen saostuksessa ja fosfori olisi kasveille ja teollisuudelle käyttökelpoisessa muodossa. Kirjallisuustutkimuksen perusteella testattaviksi menetelmiksi valittiin ioninvaihtokäsittely ja kalsiumsaostus. Tätä varten saostumien liukoisuutta happoihin ja emäksiin testattiin ennen jatkokäsittelyä. Kolmannessa vaiheessa tutkittiin talteen otetun metallin toimivuutta uudelleen fosforin saostuksessa.

7.1 Synteettinen puhdistettu jätevesi ja puhdistettu jätevesi

Aluksi valmistettiin työliuos joka sisälsi kaliumdivetyfosfaattia KH_2PO_4 , siten että fosforin pitoisuus oli 100 mg/l. Vesijohtovedellä laimentamalla valmistettiin litran koeliuokset, jotka sisälsivät 5 mg/l fosforia. Viikinmäen jätevedenpuhdistamolta noudetusta puhdistetusta jätevedestä valmistettiin samalla tavoin 5 mg/l fosforia sisältävä koeliuokset. Liuoksista mitattiin pH ja valituista näytteistä määritettiin alkaliteetti.

7.2 Saostaminen

7.2.1 Synteettinen puhdistettu jätevesi

Saostuskemikaaleiksi valittiin alumiinisulfaatti $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$, rautasulfaatti $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ja natriumaluminaatti NaAlO_2 . Kaikista kolmesta kemikaalista valmistettiin väkevät työliuokset, joiden pitoisuus oli 10 000 mg/l.

Synteettisten puhtaiden jätevesien saostaminen suoritettiin Kemira Oy:n Flocculator 2000 – flokkauslaitteistolla. Näyteliuoksiin lisättiin taulukon 5 mukaan tunnettu määrä saostuskemikaalia liuoksena ja tarvittaessa pH:ta korjattiin vetykloridilla tai natriumhydroksidilla.

Sekoitusvaihe ohjelmoitiin siten, että nopea sekoitus oli 400 rpm kymmenen sekunnin ajan jonka jälkeen hidas sekoitus 50 rpm 4 minuutin ajan. Sekoituksen jälkeen saostuman annettiin laskeutua 30 minuuttia. Tämän jälkeen liuoksista mitattiin pH.

Kustakin saostusliuoksesta otettiin näyte suodattamalla Whatman membraanikalvosuodattimella (0,45 μm) supernatanttia 100 ml. Näytesarjasta määritettiin kokonaisfosforin ja metallin (Al/Fe) pitoisuudet.

Osa saostumasta sentrifugoitiin Hettlich RAPINA 380 – sentrifugilla ohjelmalla 3500 rpm 30 minuutin ajan. Tämän jälkeen saostuma autoklavoitiin ja määritettiin fosforin ja metallin (Al/Fe) pitoisuudet.

Taulukko 5. Saostuskemikaalien pitoisuudet ja annostelu saostussarjassa synteettisellä puhdistetulla jätevedellä

Al₂(SO₄)₃ · 14 H₂O	Me³⁺	Me³⁺	Al:P	annostelu
mg/l	mg/l	mmol	(mol:mol)	(ml)
50	4,5	0,168	1:1	5
75	6,8	0,252	1,5:1	7,5
100	9,0	0,336	2:1	10
150	13,6	0,505	3:1	15
200	18,0	0,673	4:1	20
Fe₂(SO₄)₃				
35	10	0,175	1:1	3,5
50	14	0,25	1,5:1	5
65	18,2	0,325	2:1	6,5
95	26,5	0,475	3:1	9,5
125	34,9	0,625	4:1	12,5
NaAlO₂				
15	4,9	0,182	1:1	1,5
25	8,2	0,305	2:1	2,5
35	11,5	0,427	3:1	3,5
45	14,8	0,549	3,5:1	4,5
55	18,1	0,671	4:1	5,5

7.2.2 Puhdistettu jätevesi

Saostuskemikaaleina käytettiin alumiinisulfaattia Al₂(SO₄)₃ · 14 H₂O, rautasulfaattia Fe₂(SO₄)₃ ja natriumaluminaattia NaAlO₂. Näistä kolmesta valmistettiin työliuokset, joiden pitoisuudet olivat 100 000 mg/l kyseistä kemikaalia. Tällä tavoin kyettiin pienentämään saostuksessa tarvittavaa annostelumäärää. Käytetyt annostelut kullekin saostuskemikaalipitoisuudelle löytyvät taulukosta 6.

Viikinmäen puhdistamolta noudettuun puhdistettuun jäteveteen lisättiin KH₂PO₄ – työliuosta (100 mg/l), siten että fosforin pitoisuus oli 5 mg/l. Tämän jälkeen suoritettiin taulukon 6 mukaisesti saostussarja kullakin saostuskemikaalilla, siten että saostettavan jäteveden tilavuus oli 1 litra, kuten kuvassa 10.

Sekoitusohjelma oli sama kuin syntetisoidulla jätevedellä ja saostuksen jälkeen supernatanttia suodatettiin membraanikalvosuodattimella 100 ml näytteeksi, josta määritettiin metalli- (Fe/Al) ja fosforipitoisuus. Saostumasta otettiin osa talteen ja sentrifugoitiin.

Sentrifugoitu saostuma punnittiin ja siirrettiin märkäpolttoputkeen, johon pipetoitiin 6 ml väkevää typpihappoa (HNO₃, 65 %) ja 2 ml vetyperoksidia (H₂O₂, 30 %). Tämän jäl-

keen näytteet märkäpoltettiin ja laimennettiin 50 ml tilavuuteen. Saadusta liuksesta määritettiin kokonaisfosforin ja metallin (Al/Fe) pitoisuudet.



Kuva 10. Fosforin saostus jätevedestä alumiinisulfaatilla eri alumiinipitoisuuksissa.

Taulukko 6. Saostuskemikaalien pitoisuudet ja annostelu saostussarjassa puhdistetulla jätevedellä

$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 14 \text{H}_2\text{O}$	Me^{3+}	Me^{3+}	Me:P	annostelu
mg/l	mg/l	mmol	(mol:mol)	(ml)
50	4,5	0,168	1:1	0,5
75	6,8	0,252	1,5:1	0,75
100	9,0	0,336	2:1	1
150	13,6	0,505	3:1	1,5
200	18,0	0,673	4:1	2
$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$				
35	10	0,175	1:1	0,35
50	14	0,25	1,5:1	0,5
65	18,2	0,325	2:1	0,65
95	26,5	0,475	3:1	0,95
125	34,9	0,625	4:1	1,25
NaAlO_2				
15	4,9	0,182	1:1	0,15
25	8,2	0,305	2:1	0,25
35	11,5	0,427	3:1	0,35
45	14,8	0,549	3,5:1	0,45
55	18,1	0,671	4:1	0,55

7.3 Saostuman jatkokäsittely

Saostuman jatkokäsittelyyn valittiin kaksi eri menettelytapaa. Ioninvaihdolla yritettiin saada saostuksessa käytetty metalli erilleen fosforijakeesta liuosmuodossa, jolloin sen uudelleenkäyttö olisi käytännöllisempää. Kalsiumsaostuksessa sen sijaan hyödynnetään alumiinin amfoteeristä luonnetta, jolloin se reagoi emäksen kanssa muodostaen alumiinaatti-ioneja, joita voidaan käyttää uudelleen saostuksessa, samalla kun kalsium saostaa fosforin.

7.3.1 Liuotuskokeet

Puhtaiden reagenssien (AlPO_4 ja FePO_4) ja jätevedestä prosessoitujen saostumien liukenemista väkevään vetykloridiin ja rikkihappoon sekä natriumhydroksidiin testattiin. Tutkittavaa ainetta punnittiin n. 100–250 mg, jonka jälkeen byretillä lisättiin tipoittain valittua happoa tai emästä, mitaten samalla pH:ta. Tätä jatkettiin kunnes puhtaat reagenssit olivat lienneet kokonaan liuokseen. Jäteveesisakat sisältävät luonnostaan siliikaatteja, jotka eivät liukene happoihin tai emäksiin. Tästä syystä jäteveesisakkojen kohdalla lisäystä jatkettiin, kunnes pH laski alle yhden. Näin varmistettiin että metallit liukenivat varmasti, vaikka saostuma ei ole täysin liuennut happoon.

Saatuja liuotustuloksia käytettiin kokeellisen osion jatkotutkimuksissa, kuten kalsiumsaostuksessa hyväksi.

Ioninvaihdossa (luku 8.4) havaittiin, että väkevä vetykloridi estää ioninvaihdon, joten testattiin myös reagenssien ja saostumien liukenemista 0,7 M vetykloridiin. Koe suoritettiin liuottamalla massa, joka sisälsi 45–130 mg liuotettavaa metallia 25 ml:iin 0,7 M vetykloridia tietyn ajan puitteissa.

7.3.2 Ioninvaihto

Kaikissa ioninvaihtokokeissa käytettiin Lewatit Monoplus SP 112 – kationinvaihtohartsia, jonka toimitti KL-Lämpö Oy. Kyseinen hartsi on vahvasti hapan, makrohuokoinen kationinvaihtohartsi, jossa on styreeni-divinyylibentseeni – polymeerirunko ja funktionaalisenä ryhmänä sulfonihappo.⁸³ Hartsin tekniset tiedot löytyvät liitteestä 3.

Hartsin käyttöönotto:

Otettaessa käyttöön uusi erä ioninvaihtohartsia, se huuhdeltiin ensin dekanterilasissa ionivaihdetulla vedellä, jonka jälkeen kostean hartsin tilavuus (BV= bed volume) mitattiin. Hartsi siirrettiin kromatografiseen pylvääseen veden avulla ja sen annettiin asettua muutaman minuutin ajan. Koska kyseinen hartsi oli Na⁺ -muodossa, se käsiteltiin eluointiliuoksella, jolloin vaihtuva ioni on H⁺, ennen ajon suorittamista.

Saostuman käsittely:

Tarvittava saostuma valmistettiin saostamalla 5 litraa jätevedettä, johon oli lisätty KH₂PO₄-liuosta, siten että fosforin pitoisuus jätevedessä oli 5 mg/l. Saostuma suodatettiin, punnittiin ja liuotettiin punnituksen perusteella riittävään määrään väkevää vetykloridia.

Kun huomattiin, että väkevä vetykloridi estää ioninvaihdon tapahtumisen, niin saostuma liuotettiin 0,7 molaariseen vetykloridiin, jolloin ioninvaihto onnistui.

Ioninvaihto:

Saostuksesta saatu saostuma liuotettiin liuotuskokeiden perusteella vetykloridiin ja ajettiin ioninvaihtohartsin lävitse virtausnopeudella 0,1 BV/min. Ajoliuos otettiin talteen 10 ml jakeissa, jotka laimennettiin 100 millilitran tilavuuteen ja niistä määritettiin fosforin sekä metallin (Al/Fe) pitoisuudet. Ajon jälkeen hartsia huuhdeltiin 1 BV:n verran ionivaihdetulla vedellä, jotta ajoliuos poistuisi kokonaan hartsista.

Hartsin regenerointi:

Hartsin regenerointiin tarvitaan n. 4 kertaa enemmän regenerointiliuosta kuin mitä stokiometria edellyttää.^{61 ss.19–20} Yleensä 5-10 w/v - % vahvuisia regenerointiliuoksia käytetään.

Jos valitaan regenerointiliuokseksi 10 w/v- % HCl – liuos, tarvittava liuosmäärä saadaan laskettua seuraavasta kaavasta:^{61 s.20}

$$\frac{\text{kostean hartsin tilavuus (ml)} \times \text{hartsin teoreettinen kapasiteetti} \left(\frac{\text{meq}}{\text{ml}} \right) \times 4 \times M(\text{HCl}) \times 100}{1000 \times \text{reg.liuoksen vahvuus} \left(\frac{\text{w}}{\text{v}} \% \right)} \quad (28)$$

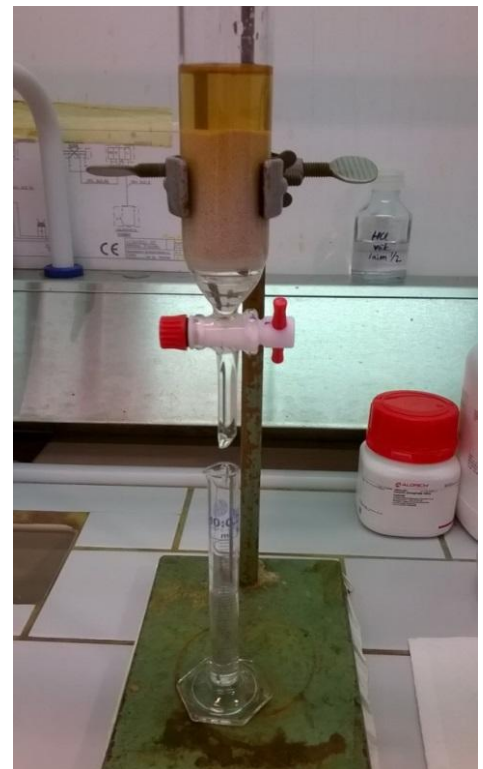
Lopuksi hartsi huuhdellaan ionivaihdetulla vedellä 10 BV:n verran virtausnopeudella 0,1 BV/min. Tämän jälkeen hartsi on valmis uudelleenkäytettäväksi.

Hartsin kapasiteetin testaus metallin vesiliuoksella:

Käytetyn hartsin teoreettinen kapasiteetti on 1,7 eq/l ionia kohden. Tämä tarkoittaa että litran verran hartsia kykenee vaihtamaan 31,6 g Fe³⁺ -ionia ja 15,3 g Al³⁺ -ionia.

Hartsin teoreettinen kapasiteetti testattiin kyseisten metallien vesiliuoksilla. BV:n ollessa 30 ml hartsin kapasiteetti raudan suhteen on 945 mg ja alumiinin suhteen 460 mg.

Raudasta valmistettiin 100 ml tilavuuteen ja alumiinista 50 ml tilavuuteen liuokset, jotka sisälsivät hartsin kapasiteetin verran tutkittavaa metallia. Ajo suoritettiin, kuten edellä on esitetty luvussa 7.3.2.3.



Kuva 11. Hartsin kapasiteetin testaus Fe³⁺-ionin suhteen

7.3.3 Kalsiumsaostus

Alumiinifosfaattia (AlPO_4) punnittiin 128 mg, jonka jälkeen se liuotettiin 15 ml:iin väkevää NaOH (50 %). Liuos sisältää tällöin 100 mg PO_4^- eli 32 mg fosforia. Saostettiin lisäämällä 162 ml Ca(OH)_2 (pitoisuus 800 mg/l) tai 25 ml $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (pitoisuus 10 000 mg/l), jolloin Ca/P moolisuhde oli 1,5/1.

Tämän lisäksi tutkittiin saostumisen onnistumista moolisuhteella 3:1 (Ca/P). Tällöin fosforin määrä pidettiin samana kuin edellisessä kokeessa, mutta kalsiumkloridiliuos valmistettiin väkevämpänä liuoksen, jolloin pitoisuus oli 100 000 mg/l. Saostus toteutettiin täten lisäämällä 4,65 ml väkevää kalsiumkloridiliuosta. Niukkaliukoisen kalsiumhydroksidin kohdalla jouduttiin käyttämään laimeaa 800 mg/l liuosta, minkä takia tilavuudet kasvoivat suuriksi eli lisättiin 292 millilitraa kalsiumhydroksidiliuosta alumiinifosfaattiliuokseen.

Saadut saostumat sentrifugoitiin samalla tavoin kuin jätevesisaostumat ja osa saostumasta otettiin näytteeksi. Näytteet käsiteltiin, kuten jätevesisaostumat märkäpolttoa varten ja liuenneista saostumista määritettiin alumiini, fosfori ja kalsium – pitoisuudet.

Saostusliuosten valmistus:

0,5 g $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ liuotettiin 50 ml:iin ionivaihdettua vettä, jolloin konsentraatio vastasi 10 000 mg/l. Tällöin 1 ml vastaa 10 mg kalsiumklorididihydraattia.

Väkevämmässä liuoksessa 2,5 g $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ liuotettiin 25 millilitraan ionivaihdettua vettä. Tällöin 1 ml vastaa 100 mg kalsiumklorididihydraattia.

Niukkaliukoista Ca(OH)_2 liukenee huoneenlämmössä n. 800 mg litraan. 200 mg kalsiumhydroksidia liuotettiin 250 ml:iin ionivaihdettua vettä, jolloin pitoisuus oli 800 mg/l.

7.4 Saostusmetallin uudelleenkäyttö

7.4.1 Ioninvaihdon eluoidut liuokset

Ioninvaihdon eluoitujen liuoksien toimivuutta jäteveden fosforin saostuksessa testattiin lisäämällä niitä yhteen litraan jätevettä, joka sisälsi 5 mg/l fosforia. Saostusta tehtäessä eluoitujen liuoksien tarkka metallipitoisuus ei ollut tiedossa, joten tarvittava lisäysmäärä arvioitiin. Raudan kohdalla saostumista testattiin rautafosfaatti – reagenssin, rautasaostuman ja rautasulfaatin eluoiduilla liuoksilla. Alumiinin toimivuutta testattiin alumiinisaostuman ja alumiinisulfaatin eluoiduilla liuoksilla. Saostus suoritettiin samalla tavoin kuin aiemmissa saostuskokeissa. Taulukossa 7 on listattu käytetyt liuokset ja niiden valmistus.

Taulukko 7. Eluoidut liuokset, joilla on testattu metallin uudelleen käytettävyyttä jäteveden saostuksessa, ja niiden valmistus

Eluoidut liuokset	Valmistus
Rautafosfaatti	Reagenssia $\text{FePO}_4 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ liuotettiin 0,7 M HCl:iin, tehtiin ioninvaihto ja eluointi.
Rautasulfaatti	Liuotettiin $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ veteen tunnettu pitoisuus, tehtiin ioninvaihto ja eluointi.
Rautasaostuma	Liuotettiin 0,7 M HCl:iin, tehtiin ioninvaihto ja eluointi.
Alumiinisulfaatti	Liuotettiin $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 14 \text{H}_2\text{O}$ veteen tunnettu pitoisuus, tehtiin ioninvaihto ja eluointi.
Alumiinisaostuma	Liuotettiin 0,7 M HCl:iin, tehtiin ioninvaihto ja eluointi.

8 TULOKSET

8.1 Lähtevän jäteveden pitoisuudet

8.1.1 Synteettinen puhdistettu jätevesi

Kokeellisen osion aikana todettiin nopeasti että vesijohtovedestä valmistettu synteettinen puhdistettu jätevesi ei vastaa riittävän hyvin todellista puhdistettua jätevettä. Kuten taulukoista 8-10 on nähtävillä, vesijohtoveden puskurikapasiteetti on heikompi kuin jätevedellä, minkä takia saostusliuoksen lisäys muuttaa pH:ta liian paljon. Lisäksi jätevedessä on mukana kiinteitä partikkeleita, jotka edesauttavat saostuman koaguloitumista ja flokkautumista.

Taulukoista 8-10 on nähtävissä vesiliuoksen pitoisuudet saostuksen jälkeen. Natrium-aluminaatista ei ole olemassa tuloksia suodatetusta supernatantista. Alumiinisulfaatin kohdalla päätettiin lisäksi käyttää saostuksen tehostamiseksi polymeerilisäystä. Polymeerinä käytettiin Kemiran anionista Superfloc A100 – polymeeriä, jota annosteltiin 1 mg/l pitoisuutena.

Taulukko 8. Synteettisen puhdistetun jäteveden pH, sekä P ja Al – pitoisuudet natrium-aluminaatti saostuksen jälkeen

NaAlO ₂	pH ennen saostusta	pH saostuksen jälkeen	Kok. fosfori supernatantti	Alumiini supernatantti
(mg/l)			(mg/l)	(mg/l)
15	7,2	8,8	4,7	4,4
25	7,2	9,0	4,7	7,5
35	7,2	9,2	4,5	9
45	7,2	9,2	4,6	13
55	7,2	9,3	3,9	14

Taulukko 9. Synteettisen puhdistetun jäteveden pH, sekä P ja Al – pitoisuudet alumiinisulfaatti saostuksen jälkeen

$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 14 \text{H}_2\text{O}$	Superfloc A100	pH ennen saostusta	pH saostuksen jälkeen	Kok. fosfori suodatettu	Alumiini suodatettu
(mg/l)	(mg/l)			(mg/l)	(mg/l)
50	1	7,3	2,6	4,9	4,9
75	1	7,3	2,5	4,6	6,7
100	1	7,3	5,1 (k)*	0,16	0,1
150	1	7,3	6,4 (k)	0,031	0,041
200	1	7,3	6,4 (k)	0,019	0,051

*) pH:ta on korjattu lisäämällä NaOH:ia

Taulukko 10. Synteettisen puhdistetun jäteveden pH, sekä P ja Fe – pitoisuudet rautasulfaatti saostuksen jälkeen

$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$	pH ennen saostusta	pH saostuksen jälkeen	Kok. fosfori suodatettu	Rauta suodatettu
(mg/l)			(mg/l)	(mg/l)
35	7,2	6,4	1,6	< 0,015
50	7,2	5,9	0,64	0,019
65	7,2	4,6	0,13	0,046
95	7,2	3,6	0,079	1,1
125	7,2	3,4	0,081	3,2

8.1.2 Puhdistettu jätevesi

Saostuksen onnistumista testattiin myös todellisella jätevedellä, kun todettiin että synteettisen puhdistetun jäteveden pH:n muutos on liian suuri. Lisäksi päätettiin saostuksessa ottaa käyttöön polymeerilisäys, jolloin tulokset vastaisivat paremmin todellista jätevedenpuhdistusprosessia. Polymeerinä käytettiin Kemiran anionista Superfloc A100 – polymeeriä ja lisäys tehtiin kuhunkin saostukseen, siten että polymeerin pitoisuus oli 1 mg/l.

Taulukoista 11–13 löytyvät vesiliuosten fosfori ja metallipitoisuudet membraanikalvosuodatuksen jälkeen. Taulukoihin on merkitty tummennettuna ne saostuskemikaalipitoisuudet, joilla päästään alle 0,5 mg/l fosforipitoisuuksiin. Kuvaaajasta 1 näkyy saostuksen tehokkuus moolisuhteina metallia per fosfori.

Taulukko 11. Puhdistetun jäteveden pH, sekä P ja Al – pitoisuudet natriumalumiinaatti saostuksen jälkeen

NaAlO₂	n(Al)	Al:P	pH saostuksen jälkeen	Kok. fosfori suodatettu	Alumiini suodatettu
(mg/l)	(mmol)	(mol:mol)		(mg/l)	(mg/l)
15	0,182	1	6,9	3,2	0,011
25	0,305	2	7,0	2,5	0,01
35	0,427	3	7,3	0,26	0,034
45	0,549	3,5	7,4	0,11	0,076
55	0,671	4	7,6	0,098	0,14

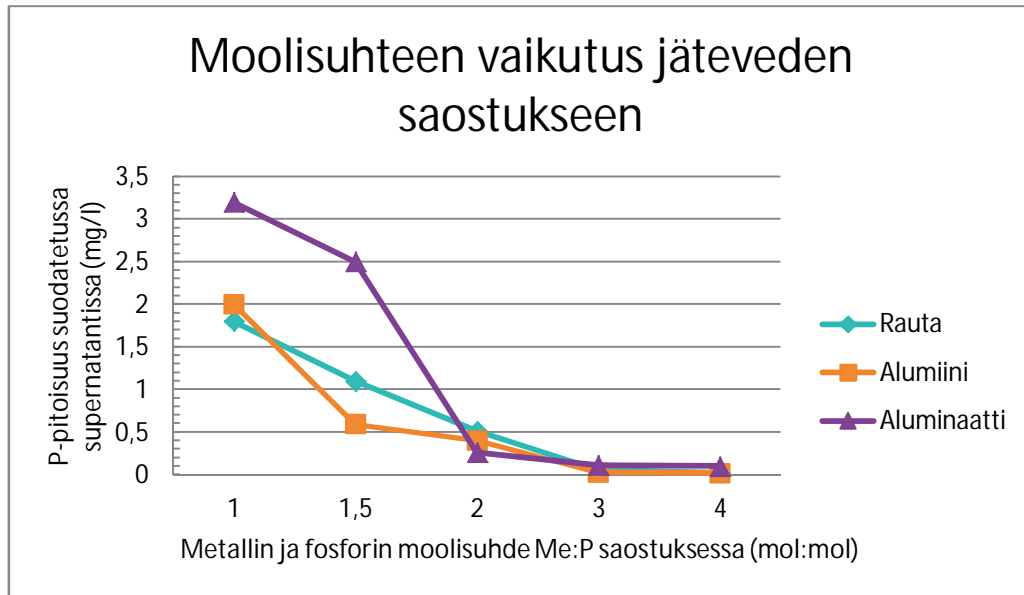
Taulukko 12. Puhdistetun jäteveden pH, sekä P ja Al – pitoisuudet alumiinisulfaatti saostuksen jälkeen

Al₂(SO₄)₃ · 14 H₂O	n(Al)	Al:P	pH saostuksen jälkeen	Kok. fosfori suodatettu	Alumiini suodatettu
(mg/l)	(mmol)	(mol:mol)		(mg/l)	(mg/l)
50	0,168	1	6,0	2	0,022
75	0,252	1,5	5,7	0,59	0,053
100	0,336	2	4,3	0,4	2,3
150	0,505	3	5,8 (k)*	0,021	0,067
200	0,673	4	6,0 (k)*	0,015	0,035

*) pH:ta on korjattu lisäämällä NaOH:ia

Taulukko 13. Puhdistetun jäteveden pH, sekä P ja Fe – pitoisuudet rautasulfaatti saostuksen jälkeen

Fe₂(SO₄)₃	n(Fe)	Fe:P	pH saostuksen jälkeen	Kok. fosfori suodatettu	Rauta suodatettu
(mg/l)	(mmol)	(mol:mol)		(mg/l)	(mg/l)
35	0,175	1	6,6	1,8	0,098
50	0,25	1,5	6,5	1,1	0,11
65	0,325	2	6,3	0,51	0,11
95	0,475	3	6,1	0,058	0,13
125	0,625	4	5,9	0,019	0,13



Kuvaaja 1. Metallin ja fosforin moolisuhteen vaikutus saostustehokkuuteen jätevedessä.

8.1.3 Saostuskemikaalien teoreettinen kulutus

Kuten kuvaajasta 1 on nähtävillä tavoiteltu alle 0,5 mg/l fosforipitoisuus saavutetaan alumiinilla moolisuhteen arvolla 2, aluminaatilla ja raudalla arvolla 3. Kunkin saostuskemikaalin kulutus per mooli ja kilo fosforia on esitelty taulukossa 14.

Taulukko 14. Metallin ja kemikaalin kulutus saostuksessa yhtä kiloa fosforia kohden

Saostuskemikaali	Al/Fe:P (mol:mol)	(Al/Fe) kg/kgP	Kemikaali kg/kgP
$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 14 \text{H}_2\text{O}$	2	1,7	20
NaAlO_2	3	2,6	8
$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$	3	3,6	13

8.2 Puhdistetun jäteveden saostumissakan pitoisuudet

Supernatantin fosforipitoisuuksien avulla valittiin saostuskemikaalipitoisuus, jolla tiedettiin varmasti pääsevän alle 0,5 mg/l fosforia suodatetussa supernatantissa. Valitulla pitoisuudella suoritettiin saostus, ja saadusta sakasta määritettiin metalli- ja fosforipitoisuus arvona mg/kg, kuten taulukosta 15 on nähtävissä.

Taulukko 15. Puhdistetun jäteveden kosteiden saostumissakkojen massapitoisuudet valitulla saostuskemikaalipitoisuudella kun fosforin pitoisuus on 5 mg/l

Saostuskemikaali	Saostuskemikaalin annostelupitoisuus	Alumiini	Fosfori	Rauta
	(mg/l)	(mg/kg)	(mg/kg)	(mg/kg)
$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 14 \text{H}_2\text{O}$	100	4400	2600	
NaAlO_2	35	5700	3200	
$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$	95		2600	8900

8.2.1 Prosessissa syntyvän kostean sakan teoreettinen massa

Jätevedestä saostettujen sakkojen massapitoisuuksien perusteella (taulukko 15) pystytään laskemaan syntyvän kostean sakan teoreettinen määrä jos saostetaan 1 kilo fosforia valituilla saostuskemikaaleilla. Sakkojen massamäärät on esitetty taulukossa 16.

Taulukko 16. Saostuksessa syntyvien sakkojen massa yhtä fosfori kiloa kohden

	Al-sakka	NaAlO_2 -sakka	Fe-sakka
Syntyvän sakan määrä	(kg)	(kg)	(kg)
1 kg P kohden	390	320	380

8.3 Liuotuskokeet

Taulukoissa 17 -21 on esitetty liuotuskokeiden tulokset väkevälle vetykloridille HCl (Sigma-Aldrich, 37 %), rikkihapolle H_2SO_4 (Sigma-Aldrich, 95 %), natriumhydroksidille NaOH (Merck, 50 %) ja 0,7 molaariselle vetykloridille. Alumiinifosfaatti osoittautui

haastavaksi liuotettavaksi happoihin, joten siitä syystä sen tuloksia ei ole ilmoitettu käytettyjen happojen kohdalla.

Taulukko 17. Reagenssien ja saostumien liukoisuus vetykloridiin (HCl, 37 %)

	Teoreettinen massamäärä		Massat taulukon 14 perusteella		Kulutus	pH	Liukenevuus		
	Fe	P	Fe/Al	P			saostuma	Fe/Al	P
	mg	mg	mg	mg	ml	lopussa	mg/ml	mg/ml	mg/ml
FePO₄ · 4 H₂O	62,3	34,6			6	< 1	40	10	6
Fe-saostuma			1,1	0,3	0,8	< 1	160	1,4	0,4
Al-saostuma			0,7	0,4	0,5	< 1	300	1,3	0,8
NaAlO₂-saostuma			1,0	0,6	0,4	< 1	450	2,5	1,4

Taulukko 18. Reagenssien ja saostumien liukoisuus rikkihappoon (H₂SO₄, 95 %)

	Saostuman massa	Kulutus	pH		Liukenevuus
			alussa	lopussa	
	(mg)	(ml)			mg/ml
FePO₄ · 4 H₂O	102	13,5	5,7	< 1	8
Fe-saostuma	95	0,5	5,7	< 1	190

Taulukko 19. Reagenssien ja saostumien liukoisuus natriumhydroksidiin (NaOH, 50%)

	Saostu- man mas- sa	Kulutus	pH	pH	Liukenevuus
	(mg)	(ml)	alussa	lopussa	mg/ml
AlPO₄	254,6	26,2	5	11,5	9,7
Al- saostuma	176,3	19,2	5,6	11,6	9,2
NaAlO₂- saostuma	133,7	11	7,4	12	12

Taulukko 20. Raudan ja fosforin liukoisuus 0,7 molaariseen vetykloridiin (HCl, 2,2 %)

	Liutettava m(Fe)	Liutettava m(P)	V(HCl)	t(liuotus)	Liennut m(Fe)	Liennut m(P)
	(mg)	(mg)	(ml)	(h)	(mg)	(mg)
FePO₄ · 4H₂O	100	56	25	3	100	48
Fe- saostuma	132	25	25	1,5	68	14

Taulukko 21. Alumiinin ja fosforin liukoisuus 0,7 molaariseen vetykloridiin (HCl, 2,2%)

	Liutettava m(Al)	Liutettava m(P)	V(HCl)	t(liuotus)	Liennut m(Al)	Liennut m(P)
	(mg)	(mg)	(ml)	(h)	(mg)	(mg)
Al- saostuma	45	25	25	1,5	30	15

8.3.1 0,7 molaarisen vetykloridin teoreettinen kulutus sakkojen liuotuksessa

Taulukoiden 20 ja 21 avulla pystytään laskemaan teoreettiset arvot saostumien liukenevuudelle 0,7 molaariseen HCl-liuokseen. Taulukossa 22 on ilmoitettu teoreettiset liukenevuudet rauta- ja alumiinisaostumille.

Taulukko 22. Raudan, alumiinin ja fosforin teoreettinen liukenevuus 0,7 molaariseen HCl-liuokseen

	Fe	P	Al	V(HCl)	t(liuotus)
	mg/ml	mg/ml	mg/ml	(ml)	(h)
Fe-saostuma	3	0,5		25	1,5
Al-saostuma		0,6	1,2	25	1,5

Tällöin yhden fosfori kilon liuottamiseen tarvitaan taulukon 23 mukaisesti n. 2000 litraa 0,7 molaarista vetykloridiliuosta, mikä vastaa noin 100 litraa väkevää vetykloridiliuosta.

Taulukko 23. Tarvittava määrä 0,7 molaarista vetykloridia liuottamaan yksi fosforikilo

	V(HCl)/kgP	n(HCl)	HCl:P
	(l)	mol	mol:mol
Fe-saostuma	1800	1290	40
Al-saostuma	1600	1150	36

8.4 Ioninvaihto

Ensin yritettiin suorittaa ioninvaihto, siten että ajoliuoksena toimi väkevä HCl-liuos, johon reagenssi tai jäteveesisakka on liuotettu. Välittömästi huomattiin, kuitenkin että kyseinen liuos on H^+ -konsentraatioltaan liian väkevä, mistä syystä ioninvaihtoa ei tapahtunut. Laimentamalla väkevää happoliuosta noin 20-kertaisesti onnistuttiin ioninvaihto toteuttamaan, mutta kyseinen menettely ei palvele sitä käyttötarkoitusta, joka tutkimuksessa pyritään saavuttamaan.

Tästä syystä tutkittiin pystyttäisiinkö reagenssi tai jäteveesisakka liuottamaan laimeampaan happoliuokseen edes osittain. Luvussa 8.3 on nähtävissä että liuotus onnistuu, joten ioninvaihto suoritettiin laimeaan (0,7M) vetykloridiin liuotetulle puhtaalle fosfaatti-reagenssille sekä Fe ja Al – saostumille.

8.4.1 Rautafosfaattitetrahydraatti

Taulukossa 24 on nähtävillä ajo- ja eluointiliuoksen pitoisuudet ennen ja jälkeen ioninvaihdon sekä raudan ja fosforin massat kyseisissä liuoksissa.

Taulukko 24. 0,7 molaariseen HCl-liuokseen liuotetun rautafosfaatin $FePO_4 \cdot 4 H_2O$ pitoisuudet ajo- ja eluointiliuoksessa, kun BV= 30 ml

	c(Fe)	c(P)	V	m(Fe)	m(P)
	(mg/l)	(mg/l)	(l)	(mg)	(mg)
Ajoliuos ennen ioninvaihtoa	3400	1600	0,25	850	400
Ajoliuos ioninvaihdon jälkeen	63	820	0,22	14	180
Eluointiliuos (10 w/v- % HCl)	6800	1400	0,075	510	105

Kuten taulukosta nähdään, osa raudasta läpäisee hartsin huolimatta siitä, että määrän pitäisi olla alle teoreettisen kapasiteetin. Suurempi ongelma kuitenkin on fosfori, josta osa tulee vasta eluointiliuoksen mukana. Tämä vaikeuttaa eluointiliuoksen jatkokäyttöä saostusliuoksena, kun lähes neljännes fosforista siirtyy raudan mukana. Näyttää myös siltä että osa raudasta ja fosforista ei ehdi kulkeutua ajon tai eluoinnin aikana pylvään lävitse vaan joko jää hartsiin tai poistuu vasta huuhteluveden mukana.

8.4.2 Rautasaostuma

Taulukossa 25 on ilmoitettu rautasaostuman ajo- ja eluointiliuoksen pitoisuudet ioninvaihdossa sekä raudan ja fosforin massat kyseisissä liuoksissa.

Taulukko 25. 0,7 molaariseen HCl-liuokseen liuotetun rautasaostuman pitoisuudet ajo- ja eluointiliuoksessa, kun BV= 10 ml

	c(Fe)	c(P)	V	m(Fe)	m(P)
	(mg/l)	(mg/l)	(l)	(mg)	(mg)
Ajoliuos ennen ioninvaihtoa	2720	544	0,025	68	14
Ajoliuos ioninvaihdon jälkeen	7	230	0,02	0,14	5
Eluointiliuos (10 w/v- % HCl)	1500	120	0,03*	45	4

*) Käytetyn eluointiliuoksen tilavuus 25 ml, mutta mukana on vettä.

Samoin kuin puhtaan rautafosfaatin tapauksessa myös osa raudasta läpäisee ioninvaihdon aikana hartsin vaikka sitä on ylimäärin. Kyseessä on kuitenkin hyvin pieni määrä, joten raudan kohdalla ioninvaihtoa voidaan tässä tapauksessa pitää onnistuneena. Ongelmana kuitenkin edelleen on fosforin kulkeutuminen eluointiliuokseen. Näyttäisi siltä, että hartsia on huuhdeltava vielä enemmän ennen eluoinnin aloittamista, jotta pystytään varmistamaan että kaikki fosfori saadaan poistettua hartsista. Tästä seuraa kuitenkin se, että fosforin pitoisuus ioninvaihdetussa ajoliuoksessa laimenee, mikä hankaloittaa fosforin jatkojalostusta. Lisäksi, kuten rautafosfaatin kohdalla, osa raudasta ja fosforista ei poistu hartsista eluoinnin aikana vaan joko jää hartsiin tai poistuu vasta huuhteluveden mukana.

8.4.3 Alumiinisaostuma

Taulukossa 26 on ilmoitettu rautasaostuman ajo- ja eluointiliuoksen pitoisuudet ioninvaihdossa sekä alumiinin ja fosforin massat kyseisissä liuoksissa.

Taulukko 26. 0,7 molaariseen HCl-liuokseen liuotetun alumiinisaostuman pitoisuudet ajo- ja eluointiliuoksessa, kun BV= 10 ml

	c(Al)	c(P)	V	m(Al)	m(P)
	(mg/l)	(mg/l)	(l)	(mg)	(mg)
Ajoliuos ennen ioninvaihtoa	1200	610	0,025	30	15
Ajoliuos ioninvaihdon jälkeen	4	390	0,03*	0,1	12
Eluointiliuos (10 w/v- % HCl)	430	5	0,03*	13	0,15†

*) Ajo- ja eluointiliuoksen tilavuus on ollut 25 ml, mutta mukaan on otettu vettä

†) Hartsit huuhdeltu ennen eluoinnin aloitusta 5 BV:llä vettä

Samoin kuin raudan kohdalla myös alumiinista osa läpäisee hartsin huolimatta sen ylimäärästä. Kyseessä on kuitenkin hyvin pieni määrä. Näyttäisi myös siltä, että suurempi huuhtelumäärä ennen eluoinnin aloittamista varmistaa sen, että fosforia ei päädy eluointiliuokseen liian paljon. Tästä kuitenkin seuraa fosforiliuoksen laimeneminen, mikä hankaloittaa jatkokäsittelyä. Samoin kuin raudan tapauksessa, ongelmana on, ettei kaikkea alumiinia saada eluoinnin aikana talteen, huolimatta noin nelinkertaisesta ylimäärästä eluointiliuosta. Joko osa alumiinista jää hartsiin tai poistuu vasta huuhteluveden mukana.

8.4.4 Hartsin kapasiteetti

Rauta:

Taulukossa 27 on ilmoitettu rautasulfaatin vesiliuoksen rautapitoisuudet ajo- ja eluointiliuoksessa sekä raudan massamäärä kyseisissä liuoksissa.

Taulukko 27. Rautasulfaatin vesiliuoksen rautapitoisuudet ajoliuoksessa ja eluentissa kun BV = 30 ml

	c(Fe)	V	m(Fe)
	(mg/l)	(l)	(mg)
Ajoliuos ennen ioninvaihtoa	9470	0,1	947
Ajoliuos ioninvaihdon jälkeen	280	0,119*	33
Eluointiliuos (10 w/v- %)	8900	0,087*	775

*) Ajoliuoksen tilavuus on ollut 100 ml ja eluentin 75 ml, mutta mukaan on otettu vettä

Hartsin todellinen kapasiteetti raudan suhteen jää hieman alle ilmoitetusta, sillä noin 4% siitä määrästä rautaa, minkä sen teoreettinen kapasiteetin mukaan tulisi kestää, läpäisee hartsin. Samoin kuin edeltävissä ioninvaihdossa myöskään tässä ei saada eluoinnin aikana kaikkea rautaa talteen vaan noin 80 %. Todennäköisesti loput raudasta poistuu vasta huuhteluvien mukana.

Alumiini:

Taulukossa 28 on ilmoitettu alumiinisulfaatin vesiliuoksen alumiinipitoisuudet ajo- ja eluointiliuoksessa sekä alumiinin massamäärä kyseisissä liuoksissa.

Arviolta 2 % hartsin teoreettisesta kapasiteetista pääsee läpi ajon aikana. Siitä määrästä, joka jää hartsiin, saadaan n. 78 % talteen eluoinnin aikana.

Taulukko 28. Alumiinisulfaatin vesiliuoksen alumiinipitoisuudet ajoliuoksessa ja eluentissa, kun $BV = 30$ ml

	c(Al)	V	m(Al)
	(mg/l)	(l)	(mg)
Ajoliuos ennen ioninvaihtoa	9200	0,05	460
Ajoliuos ioninvaihdon jälkeen	190	0,05	10
Eluointiliuos (10 w/v- %)	4300†	0,081*	350

*) Eluentin tilavuus on ollut 75 ml, mutta mukaan on otettu vettä

†) Alumiini on laimeampana pitoisuutena, koska eluentin tilavuus on suurempi kuin ajoliuoksen

8.4.5 Prosessissa tarvittavan hartsin ja eluentin teoreettinen määrä

Jos saostetaan kilo fosforia, niin siihen käytetyn metallin talteen ottoon tarvitaan ioninvaihtohartsia ja eluenttia taulukon 29 mukaiset määrät. Saadut arvot on laskettu kaavan 28 ja hartsin teoreettisen kapasiteetin perusteella.

Taulukko 29. Tarvittavat määrät ioninvaihtohartsia ja eluenttia kun saostetaan kilo fosforia eluentin ollessa 10 (w/v) - % HCl-liuos

Saostusmetalli	V(hartsi)	V(eluentti) stoikiomet- rinen määrä	V(eluentti) 4x stoi- kiometrinen määrä
	(l)	(l)	(l)
Rauta	120	75	300
Alumiini	110	70	280

8.5 Metallin uudelleenkäyttö saostuksessa

8.5.1 Rauta

Taulukossa 30 on ilmoitettu saostuksessa käytettyjen rautaliuosten pitoisuudet, annostelutilavuus jäteveeten, lisätyn metallin massamäärät ja pH:t. Taulukossa 31 on jäteveden metalli- ja fosforipitoisuudet sekä pH saostuksen jälkeen.

Taulukko 30. Rautaliuosten pitoisuudet, annostelutilavuus jäteveeten, pH, lisätyn metallin massat ja jäteveden pH ennen saostusta

	c(Fe)	c(P)	V(annostelu)	m(Fe)	m(P)	pH	pH
	mg/l	mg/l	ml	mg	mg	saostusliuos	jätevesi
Rautafosfaatti	6800	1400	7	48	10	< 1	6
Rautasulfaatti	8900	0	5	45	0	< 1	6
Rautasaostuma	1500	120	5	8	1	< 1	6

Taulukko 31. Suodatetun jäteveden metalli- ja fosforipitoisuudet ja massat sekä pH saostuksen jälkeen

	c(Fe)	c(P)	m(Fe)	m(P)	pH
	mg/l	mg/l	mg	mg	jätevesi
Rautafosfaatti	45	15	45	15	2
Rautasulfaatti	46	4,6	46	4,6	2
Rautasaostuma	3,6	4,4	3,6	4,4	2

Kuten taulukoista 30 ja 31 on nähtävissä, eluoitujen liuosten pH on liian matala, minkä seurauksena myös jäteveden pH painuu liian alas, jolloin saostumista ei tapahdu. Tämä pystytään tarvittaessa korjaamaan pH:n säädöllä. Eluoitujen liuosten sisältämä fosfori on kuitenkin haastavampi ongelma, joka on korjattava jos prosessin halutaan toimivan. Yksinkertaisin korjausliike on lisätä huuhtelua vedellä ajon ja eluoinnin välissä. Tällöin fosfori päätyy huuhteluveteen eluointiliuoksen sijaan.

8.5.2 Alumiini

Taulukossa 32 on nähtävillä käytettyjen alumiiniliuosten metalli- ja fosforipitoisuus, annostelutilavuus jäteveeseen, metallin massa ja pH. Taulukossa 33 on jäteveden metalli- ja fosforipitoisuudet sekä pH saostuksen jälkeen.

Taulukko 32. Alumiiniliuosten metalli- ja fosforipitoisuudet, annostelutilavuus jäteveeseen, pH, lisätyn metallin massat ja jäteveden pH ennen saostusta

	c(Al)	c(P)	V(annostelu)	m(Al)	m(P)	pH	pH
	mg/l	mg/l	ml	mg	mg	saostusliuos	jätevesi
Alumiinisulfaatti	4300	0	2	9	0	< 1	6
Alumiinisaostuma	430	5	6	3	3	< 1	6

Taulukko 33. Suodatetun jäteveden metalli- ja fosforipitoisuudet ja massat sekä pH saostuksen jälkeen

	c(Al)	c(P)	m(Al)	m(P)	pH
	mg/l	mg/l	mg	mg	jätevesi
Alumiinisulfaatti	9	6	9	6	3
Alumiinisaostuma	3	6	3	6	2

Kuten raudan kohdalla myös alumiinin eluoitujen liuosten pH on liian alhainen, jolloin jäteveden pH laskee eikä saostumista tapahdu. Myös eluoitujen liuosten sisältämä fosfori on edelleen haittana. Lisäksi ionivaihdettujen saostusliuosten pitoisuudet ovat arvioituja alhaisempia, minkä seurauksena metallia on lisätty liian vähän saostettavaan jäteveeseen suhteessa fosforin määrään.

8.5.3 pH:n korjaukseen tarvittava teoreettinen natriumhydroksidin määrä

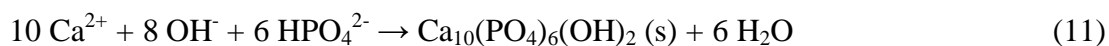
Koska kyseessä on jätevesi, jonka sisältämät ionit ja muut yhdisteet eivät ole täysin tiedossa, laskuissa on otettu huomioon vain jäteveden pH:n perusteella vapaiden protonien määrä ja oletettu näiden olevan peräisin happamasta HCl-eluointiliuoksesta. Tämän pohjalta on laskettu tarvittava teoreettinen määrä natriumhydroksidia, joka vaaditaan neutraloimaan ylimäärä vetykloridia.

Taulukko 34. Tarvittava teoreettinen määrä NaOH (50 m-%), joka vaaditaan neutraloimaan eluointiliuoksesta peräisin olevan HCl ylimäärä, kun on saostettu kilo fosforia ja eluoitu se nelinkertaisella stoikiometrisellä määrällä 10 % HCl -liuosta.

Saostusmetalli	pH	V(jätevesi)	V(NaOH)
	jätevesi	(l)	(l)
Rauta	2	200 000	110
Alumiini	2	200 000	110

8.6 Ajoliuoksen saostus kalsiumhydroksidilla

Ionivaihdetun ajoliuoksen sisältämä fosfori voidaan saostaa kalsiumhydroksidilla reaktioyhtälön 11 mukaisesti, jolloin tuotteena saadaan kalsiumhydroksyyliapatiittia.



Kaavan 11 perusteella laskettiin teoreettiset massa- ja moolimäärät kuivalle kalsiumhydroksidille ja kalsiumhydroksyyliapatiitille, kun saostetaan kilon verran fosforia. Tulokset on ilmoitettu taulukossa 35. Todellisuudessa aivan puhdasta kalsiumhydroksyyliapatiittia ei huoneenlämpötilassa saada syntymään, vaan tuotteena saadaan eri kide- ja puhtausasteisia kalsiumfosfaatteja. Kalsiumhydroksyyliapatiitti antaa kuitenkin approksimaation tuotteen määrästä.

Taulukko 35. Tarvittava teoreettinen määrä kalsiumhydroksidia ja saatava teoreettinen määrä kalsiumhydroksyyliapatiittia, kun saostetaan kilo fosforia

Tarvittava saostuskemikaali määrä		Syntyvän tuotteen määrä	
$m(\text{Ca}(\text{OH})_2)$	$n(\text{Ca}(\text{OH})_2)$	$m(\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2)$	$n(\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2)$
kg/ kg P	mol/mol P	kg/kg P	mol/mol P
4	1,7	5,4	0,17

8.7 Kalsiumsaostus

Kalsiumsaostusta testattiin kahdella eri moolisuhteella 1,5 ja 3 (Ca:P). Saostuskemikaaleina käytettiin kalsiumklorididihydraattia $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ja kalsiumhydroksidia $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Kummallakaan kemikaalilla tai moolisuhteella ei saavutettu tavoiteltua tulosta eli fosfori saostuisi kalsiumin kanssa ja alumiini jäisi supernatanttiin.

Taulukossa 36 on esitetty kalsiumin, alumiinin ja fosforin prosentuaalinen massajakauma supernatanttiin ja saostumaan moolisuhteella 3 molemmilla kemikaaleilla. Jakauma on laskettu sillä olettamuksella, että se osa kunkin alkuaineen teoreettisesta massasta, mikä ei löydy supernatantista on päätenyt saostumaan. Näin ollen supernatantin pitoisuuksien perusteella on laskettu sen sisältämä massamäärä alkuainetta ja se on vähennetty teoreettisesta määrästä, jolloin on saatu alkuaineen saostumaan päätyneen osan massa.

Taulukko 36. Ca:n, Al:n ja P:n liuoksessa olevien pitoisuuksien perusteella lasketut prosentuaaliset massajakaumat supernatanttiin ja saostumaan kalsiumsaostuksessa moolisuhteella 3

	$\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$			$\text{Ca}(\text{OH})_2$		
	Ca	Al	P	Ca	Al	P
	m- %	m- %	m- %	m- %	m- %	m- %
Supernatantti	3	46	100	22	4	2
Saostuma	97	54	0	78	96	98

Taulukossa 37 on ilmoitettu kalsiumin, alumiinin ja fosforin prosentuaalinen massajakauma supernatanttiin ja saostumaan moolisuhteella 1,5 molemmilla kemikaaleilla.

Taulukko 37. Ca:n, Al:n ja P:n liuoksessa olevien pitoisuuksien perusteella lasketut prosentuaaliset massajakaumat supernatanttiin ja sakkaan kalsiumsaostuksessa moolisuhteella 1,5

	CaCl ₂ · 2 H ₂ O			Ca(OH) ₂		
	Ca	Al	P	Ca	Al	P
	m-%	m-%	m-%	m-%	m-%	m-%
Supernatantti	1	4	9	7	21	8
Saostuma	99	96	91	93	79	92

Tulokset saostuksessa kahdella eri moolisuhteella olivat hyvin samantyyppisiä. Molemmilla kemikaaleilla alumiinia saostuu kalsiumin ja fosforin mukana sen sijaan että sitä jäisi supernatanttiin.

Kuten taulukosta 36 on nähtävissä, fosforin saostaminen kalsiumkloridin avulla moolisuhteella 3 ei ole onnistunut ollenkaan. Fosforin sijaan kalsium on saostanut alumiinin eli muodostanut kalsium-alumiini yhdisteinä. Myös pienemmällä moolisuhteella tehty kalsiumkloridisaostus on epäonnistunut. Vaikka fosfori on saostunut, samoin on tapahtunut alumiinillekin. Tästä syystä kummankaan kalsiumkloridisaostuksen supernatanttia ei kannata käyttää uudelleen fosforin saostuksessa

Kalsiumhydroksidin kohdalla ei ole onnistuttu sen paremmin. Vaikka fosfori on lähes kokonaan saostunut, niin molemmissa moolisuhteissa niin on käynyt myös alumiinille. Tästä syystä kalsiumhydroksidisaostuksenkaan supernatantit eivät ole käyttökelpoisia fosforin saostuksessa.

Tähän osasyynä on pH. Kummankin kemikaalin kohdalla pH nousi yli kolmentoista, kun ideaali pH fosforin saostukselle kalsiumilla on välillä 10–11. Levlin *et al.*³⁵ huomasivat tutkimuksissaan että korkea NaOH konsentraatio aiheuttaa kalsiumin saostumista alumiinin kanssa. Alumiinifosfaatti on liuotettu väkevään NaOH:iin, joten siitäkin syystä alumiinia saostuu.

9 TULOSTEN ARVIOINTI JA JOHTOPÄÄTÖKSET

9.1 Saostus

Kaikilla kolmella saostuskemikaalilla saavutetaan haluttu saostumisteho eli supernatanttiin jää alle 0,5 mg/l fosforia. Tästä voidaan päätellä että jälkisaostus onnistuu tarvittaessa myös muilla alumiinia tai rautaa sisältävillä saostuskemikaaleilla, kuten polyalumiinikloridilla (PACl) tai ferrosulfaatilla (FeSO_4). Vaikka natriumaluminaatillakin päästään haluttuun pitoisuuteen, sitä ei juurikaan käytetä yksinään jätevedensaostuksessa sen emäksisen luonteen tähden, jonka takia sen käyttö vaatisi pH:n säätöä. Lisäksi aluminaatti-ionissa olevaa alumiinia kuluu saostuksessa enemmän kuin mitä alumiinisulfaatin kanssa, joten taloudellisesti sen käyttö ei ole järkevää.

9.2 Kostean saostuman alkuaineiden massapitoisuudet

Jätevedestä prosessoitu saostuma on laadultaan hyvin heterogeenistä, joten saostuman alkuainepitoisuuksia ei voida pitää tarkkoina, kun on määritetty vain yksi näyte saadusta saostumasta. Useammalla rinnakkaisnäytteellä olisi saatu tarkempia tuloksia, mutta olemassa olevatkin tulokset antavat suuntaa pitoisuuksista. Tiedetään, että raudan arvo on massapitoisuuksissa liian pieni, sillä mittaustulosten perusteella saostumat sisältävät enemmän rautaa kuin massapitoisuudella lasketun arvon perusteella saostumassa tulisi olla.

9.3 Liuotuskokeet

Koska jätevesisaostumat sisältävät luonnostaan happoihin ja emäksiin liukenemattomia silikaatteja, jouduttiin hapon tai emäksen kulutus määrittämään pH:n mukaan. Tämä ei ole luotettava keino, joten liuotuskokeiden tuloksien perusteella ei voida tehdä kauaskantoisia päätelmiä sakkojen liukenevuuksista.

Laimeaan (0,7 M) vetykloridiin tehtyjen liuotuskokeiden tulokset ovat myös hyvin epävarmoja. Liukoisuus ei ole suoraviivaista, joten oletamus että kaikki metalli ja fosfori

saataisiin taulukoiden 22 ja 23 mukaisesti liukenemaan ei pidä täysin paikkaansa. Tarvi-
taan enemmän testausta ja liuotusolosuhteiden optimointia ennen kuin voidaan sanoa,
mikä on todellinen kulutus laimeaa vetykloridia, kun liuotetaan fosforia ja metallia.

9.4 Ioninvaihto

Ioninvaihto onnistuu sekä raudalla että alumiinilla, joten sen voidaan todeta olevan
käyttökelpoinen tekniikka metallin talteenotossa. Itse prosessia on kuitenkin vielä opti-
moitava ennen kuin voidaan puhua valmiista menetelmästä.

Ajon ja eluoinnin välissä on varmistettava riittävä huuhtelu, jotta fosforia ei päädy elu-
ointiliuokseen metallin mukana. On myös tutkittava olisiko mahdollista saada metalli
eluoitua pienemmällä liuosmäärällä hartsista, jolloin pH:n korjaamista ei tarvittaisi. Ai-
nakin eluoinnin virtaussuunnan muuttaminen vastakkaiseksi kuin ajon suunta, tehostaisi
eluoitua ja hartsin regeneroitumista.

Eluoidun metallin käyttöä uudelleen saostuksessa on vielä tutkittava lisää. Vaikka aikai-
sempien tutkimusten⁷⁹ mukaan käytetyn koagulantin pitäisi pH:n korjauksen jälkeen
toimia ongelmitta, on mahdollista että saostuksen aikana joudutaan lisäämään myös
tuoretta koagulanttia, jotta varmistetaan paras mahdollinen saostusteho.

9.5 Kalsiumsaostus

Tulosten perusteella pystytään sanomaan, ettei kalsiumsaostus toimi näin suoraviivai-
sesti kuin se on tässä tutkimuksessa toteutettu. Laimeammalla natriumhydroksidilla ja
pH:n säädöllä kyettäisiin parantamaan lopputulosta siten että alumiinia jäisi enemmän
supernatanttiin. Laimeamman emäksen käytöllä kuitenkin osa fosforista jäisi liukene-
matta.³⁶ Vaatii siis lisätutkimuksia kalsiumsaostuksen osalta, jotta voidaan varmuudella
sanoa onko sen käyttö mahdollista jätevesilietteen käsittelyssä, siten että molemmat
sekä alumiini ja fosfori saadaan hyötykäyttöön.

10 YHTEENVETO

Tutkimuksen tarkoituksena oli tutkia mahdollisia menetelmiä jatkokäsittelä saostumaa, jolloin saataisiin koagulanttina toimiva metalli uudelleen käyttöön saostukseen ja fosforiteollisuuden hyödynnettäväksi.

Kirjallisessa osassa perehdyttiin mahdollisiin jatkokäsittelymenetelmiin, joista ioninvaihto ja saostus kalsiumilla valikoituivat kokeellisen osion koemenetelmiksi. Näin ollen saostus- ja liuotuskokeiden jälkeen testattiin mahdollisuutta erottaa saostusmetalli ja fosfori toisistaan ioninvaihdolla tai jatkosaostuksella.

Saatujen tulosten perusteella voidaan todeta että jätevedestä saostettu fosfori ja metalli saadaan ioninvaihdon avulla erotettua toisistaan, jolloin kumpikin on hyödynnettävissä omana jakeenaan. Prosessia on kuitenkin vielä optimoitava ennen kuin pystytään varmuudella sanomaan paljonko metallia ja fosforia saadaan talteen. Saostusakan liuotustakin on vielä kehitettävä lisää, jotta mahdollisimman suuri osa fosforista ja metallista saadaan liukenemaan.

Saostus kalsiumilla sen sijaan ei onnistunut tässä tutkimuksessa käytetyllä tavalla. Mahdollinen pH:n korjaus ja laimeamman natriumhydroksidin käyttö toisivat paremman tuloksen. Tällöin tulisi kuitenkin selvittää kuinka suuri määrä fosforista saadaan laimeammalla emäksellä talteen.

Tässä tutkielmassa käytettyjen menetelmien jatkokehittelyn lisäksi jatkotutkimuksen aiheena voisi olla fosfaatin talteenotto anioninvaihtaja hartsiin. Fosfaattia on suhteessa vähemmän kuin koagulanttina käytettyä metallia, jolloin ioninvaihdon kustannukset olisivat pienempiä. Haasteena kuitenkin on että tällä hetkellä ei ole olemassa kaupallista hartsia, joka olisi spesifinen vain fosfaatille muiden anionien sijaan.

Tulevaisuudessa fosforivarantojen väheneminen ja laadun heikkeneminen ajaa yhä enemmän määrin ihmiskuntaa kierrättämään fosforia ja kehittämään menetelmiä sen ottamiseksi talteen mm. jätevedestä. Ioninvaihto tarjoaa yhden mahdollisen tavan fosforin talteenottoon, mutta jatkotutkimuksia on vielä tehtävä ennen kuin voidaan puhua valmiista prosessista.

11 KIRJALLISUUSVIITTEET

1. D. Cordell, J-O. Drangert ja S. White, The story of phosphorus: Global food security and food for thought, *Global Environ. Change*, **2009**, *19*, 292-305.
2. G. K. Morse, S. W. Brett, J. A. Guy ja J. N. Lester, Review: phosphorus removal and recovery technologies, *Sci. Total Environ.* **1998**, *212*, 69-81.
3. R. Antikainen, R. Lemola, J. I. Nousiainen, L. Sokka, M. Esala, P. Huhtanen ja S. Rekolainen, Stocks and flows of nitrogen and phosphorus in the Finnish food production and consumption system, *Agric. Ecosyst. Environ.* **2005**, *107*, 287-305.
4. L.E. de-Bashan ja Y. Bashan, Recent advances in removing phosphorus in wastewater and its future use as fertilizer (1997-2003), *Water Res.* **2004**, *38*, 4222-4246.
5. R. Korhonen, A. Kuokkanen, P. Lindell, E. Lehtinen ja A. Urho, *Jätevedenpuhdistus pääkaupunkiseudulla 2014 - Viikinmäen ja Suomenojan puhdistamot*, Helsingin seudun ympäristöpalvelut -kuntayhtymä, Helsinki, 2015.
6. Ravinteiden kierrätyksen edistämistä ja Saaristomeren tilan parantamista koskeva ohjelma, http://www.ym.fi/fi-FI/Luonto/Itameri_ja_merensuojelu/Ohjelmat_ja_strategiat/Ravinteiden_kierratyksen_edistamista_ja_Saaristomeren_tilan_parantamista_koskeva_ohjelma, Ympäristöministeriö, (29.6.2015).
7. E. Desmidt, K. Ghyselbrecht, Y. Zhang, L. Pinoy, B. Van der Bruggen, W. Verstraete, K. Rabaey ja B. Meesschaert, Global phosphorus scarcity and full-scale P-recovery techniques: a review, *Crit. Rev. Env. Sci. Technol.* **2015**, *45:4*, 336-384.
8. A. P. Draycott ja D. R. Christenson, *Nutrients for sugar beet production: Soil-plant relationships*, CABI Publishing, 2003.
9. H. Hartikainen ja T. Peltovuori, *Fosforin reaktiot ja liikkuminen maaperässä*, Helsingin yliopisto, Helsinki, 2002.
10. A. Zaidi ja M. S. Khan, *Phosphate Solubilizing Microbes for Crop Improvement*, Nova Science Publishers, New York, 2009.

11. Phosphorus in soil and plants, <http://www.smart-fertilizer.com/articles/phosphorus>, Smart! Fertilizer management, (29.4.2015).
12. S. Jasinski, *Mineral commodity summaries*, U.S. Geological survey, 2013, s.118-120
13. G. Cao ja G. E. Fryxell, *Environmental applications of nanomaterials: synthesis, sorbents and sensors*, Imperial College Press., Lontoo, UK, 2012.
14. S. V. Dorozhkin, *Biomaterials - properties, production and devices: Calcium orthophosphate-based biocomposites and hybrid biomaterials*, Nova, 2010.
15. K. Gorazda, Z. Wzorek, B. Tarko, A. K. Nowak, J. Kulczycka ja A. Henclik, Phosphorus cycle—possibilities for its rebuilding, *Acta Biochim. Pol.* **2013**, *60*, 725-730.
16. P. Lintinen, *Selvitys Suomen fosforipotentiaalista*, 2.4.2015, Geologian tutkimuskeskus, Pohjois-Suomen yksikkö, Rovaniemi, 2015, 49 s.
17. 20 critical raw materials - major challenge for EU industry, [http://europa.eu/rapid/press-release IP-14-599 en.htm](http://europa.eu/rapid/press-release_IP-14-599_en.htm), Euroopan komissio, (29.4.2015).
18. Siilinjärvi, <http://www.yara.fi/tietoa-yarasta/yara-global/production-sites/silinjarvi/>, Yara Suomi, (2.9.2015).
19. Phosphorus cycle, <http://enviroliteracy.org/article.php/480.html>, The Environmental literacy council, (5.5.2015).
20. D.A. Vaccari, Phosphorus famine: the threat to our food supply, *Sci. Am.*, **2009**, *300*(6), s. 54-59.
21. J. Laitinen, J. Nieminen, R. Saarinen ja S. Toivikko, *Paras käyttökelpoinen tekniikka (BAT)- Yhdyskuntien jätevedenpuhdistamot*, Edita Prima Oy, Helsinki, 2014.
22. S. Sengupta ja A. Pandit, Selective removal of phosphorus from wastewater combined with its recovery as a solid-phase fertilizer, *Water Res.* **2011**, *45*, 3318-3330.

23. Helsinki Commission, Baltic Sea environment proceedings No. 141, *Review of the fifth Baltic Sea pollution load compilation for the 2013 HELCOM ministerial meeting*, 2013.
24. HELCOM, *Updated fifth Baltic Sea pollution load compilation (PLC-5.5)*, Baltic Sea environment proceedings No. 145, Helsinki, 2015, s. 142.
25. E. Lehtinen ja A. Urho, *Jätevedenpuhdistus pääkaupunkiseudulla 2011 — Viikinmäen ja Suomenojan puhdistamot*, Helsingin seudun ympäristöpalvelut, Helsinki, 2012.
26. J-Q. Jiang ja N. Graham, Pre-polymerised inorganic coagulants and phosphorus removal by coagulation - A review, *Water SA*. **1998**, 24, 273-244.
27. K. Stark, Phosphorus recovery—Experience from European countries, *Proceedings of Polish-Swedish seminars*, Tukholma 6-8. kesäkuuta.
28. M. Pihjalamäki ja N. Tynkkynen, *Governing the blue-green Baltic Sea - Societal challenges of marine eutrophication prevention*, Finnish Institute of International Affairs, Helsinki, 2011.
29. P. Juuti, R. Rajala ja T. Katko, *Metropoli ja meri - 100 vuotta jätevedenpuhdistusta Helsingissä*, Helsingin seudun ympäristöpalvelut, Helsinki, 2010.
30. J. Bassett, R. C. Denney, G. H. Jeffrey ja J. Mendham, *Vogel`s textbook of quantitative inorganic analysis including elementary instrumental analysis*, 4. Painos, Longman, Lontoo, 1978.
31. D. C. Harris, *Quantitative Chemical Analysis*, 8. Painos, Freeman and Company, New York, 2010.
32. M. J. Hammer Sr ja M. J. Hammer Jr., *Water and Wastewater Technology: Pearson New International Edition*, International ed of 7th revised ed. Painos, Pearson Education, GB, 2013.
33. T. Kolehmainen, *Kemiallinen saostus metallien talteenotossa ja vedenpuhdistuksessa*, pro gradu -tutkielma, Oulun yliopisto, 2013.

34. E. Nassef, Removal of phosphates from industrial waste water by chemical precipitation, *IRACST*. **2012**, 2, 409.
35. E. Levlin, M. Löwén ja K. Stark, Phosphorus recovery from sludge incineration ash and Supercritical Water Oxidation residues with use of acids and bases, *Proceedings of a Polish-Swedish seminar*, ss. 25-28.
36. P. Balmér, Phosphorus recovery-an overview of potentials and possibilities, *Wat. Sci. Technol.* **2004**, 49(10), 185-190.
37. D. Cordell, A. Rosemarin, J. J. Schröder ja A. L. Smit, Towards global phosphorus security: A systems framework for phosphorus recovery and reuse options, *Chemosphere*. **2011**, 84, 747-758.
38. L. Barrott ja M. Ersoz, *Best Practice Guide on Metals Removal From Drinking Water by Treatment*, IWA Publishing, Lontoo, 2012, ss. 101.
39. P. K. Holt, *Electrocoagulation: Unravelling and synthesising the mechanisms behind a water treatment process*, Ph.D., Chemical Engineering, University of Sydney, 2002.
40. CEE-367: Aquatic Chemistry Lecture notes: Precipitation of Iron Hydroxides, <http://www.civil.northwestern.edu/EHE/COURSES/CE-367/Chapters/fegraph.jpg>, Northwestern University, (10.7.2015).
41. W. Stumm and J. J. Morgan, *Aquatic chemistry*, 2. Painos, John Wiley & Sons Inc, 1981.
42. T. Zhang, L. Ding, H. Ren, Zhitao Guo ja J. Tan, Thermodynamic modeling of ferric phosphate precipitation for phosphorus removal and recovery from wastewater, *J. Hazard. Mater.* **2010**, 176, 444-450.
43. P. Cornel ja C. Schaum, Phosphorus recovery from wastewater: needs, technologies and costs, *Wat. Sci. Technol.* **2009**, 59(6), 1069-1076.
44. R. H. Kennedy ja G. D. Cook, Control of lake phosphorus with aluminum sulfate: Dose determination and application techniques, *AWRA*. **1982**, 18, 108.

45. G. F. Hughes, Method for restoring and maintaining eutrophied natural bodies of waters, *US Pat.*, 4,507,206, 26.3, 1985.
46. J.B. McEwen, *Treatment process selection for particle removal*, AWWA Research Foundation, Denver, CO, 1998.
47. J. Bratby, *Coagulation and flocculation in water and wastewater treatment*, 2. Painos, IWA Publishing, Lontoo, 2006.
48. M. B. Vanotti, A. A. Szogi ja P. G. Hunt, Extraction of soluble phosphorus from swine wastewater, *ASAE annual international meeting*, Chicago, 2002.
49. A. S. Myerson, *Handbook of industrial crystallization*, 2. Painos, Butterworth-Heinemann, 2001.
50. H. -H Tung, J. A. McCauley ja M. Midler, *Crystallization of Organic Compounds : An Industrial Perspective*, John Wiley & Sons, Inc., Canada, 2009.
51. W. Beckmann, *Cryztallization: basic concepts and industrial application*, John Wiley & Son, 2013.
52. J. W. Mullin, *Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry*, Wiley online library, 2003, ss. 582-628.
53. Y. Jaffer, T. A. Clark, P. Pearce ja S. A. Parsons, Potential phosphorus recovery by struvite formation, *Water Res.* **2002**, 36, 1834-1842.
54. J. Driver, D. Lijmbach ja I. Steen, Why recover phosphorus for recycling, and how? *Environ. Technol.* **1999**, 20, 651-662.
55. Improve-P, <https://improve-p.uni-hohenheim.de/>, Universität Hohenheim, (17.7.2015).
56. Struvia - struvite crystallization in sludge liquor, http://p-rex.eu/uploads/media/PREX_Factsheet_STRUVIA.pdf,P-Rex, (12.5.2015).

57. U. Berg, G. Knoll, E. Kaschka, V. Kreutzer, D. Donnert, PG Weidler ja R. Nüesch, P-RoC -Phosphorus recovery from wastewater by crystallization of calcium phosphate compounds, *Proceedings of Conference on Management of Residues Emanating from Water and Wastewater Treatment*, ss. 9-12.
58. Phosphate recovery by the crystallization process: experience and developments, <http://www.naturalhistorymuseum.ac.uk/research-curation/research/projects/phosphate-recovery/Nordwijkerhout/Piekema.pdf>, Natural history museum, (22.5.2015).
59. D. Mulkerrins, A. D. W. Dobson ja E. Colleran, Parameters affecting biological phosphate removal from wastewaters, *Environ. Int.* **2004**, *30*, 249-259.
60. Ion exchange for dummies, <http://www.lenntech.com/Data-sheets/Ion-Exchange-for-Dummies-RH.pdf>, Rohm and Haas, (9.4.2015).
61. Anonymous, *Ion exchange resins*, 6. Painos, BDH Chemicals Ltd, England, 1981.
62. A. Gross ja C. E. Boyd, A digestion procedure for the simultaneous determination of total nitrogen and total phosphorus in pond water, *J. World Aquacult. Soc.* **1998**, *29*, 300-303.
63. T. Sata, *Ion exchange membranes. preparation, characterization, modification and application*, Royal Society of Chemistry, Cambridge, 2004.
64. T. Xu, Ion exchange membranes: State of their development and perspective, *J. Membr. Sci.* **2005**, *263*, 1-29.
65. Inamuddin ja M. Luqman, *Ion exchange technology II Applications*, Springer, 2012, ss. 438.
66. J. A. Marinsky, *Ion exchange, A Series of advances*, Marcel Dekker Inc., New York, 1966, ss. 424.
67. C. E. Harland, *RSC Paperbacks, Volume 6: Ion Exchange: Theory and Practice (2nd Edition)*, Royal Society of Chemistry, Cambridge, 1994.
68. F. G. Helfferich, *Ion exchange*, Dover Publications Inc., USA, 1995.

69. O. Samuelson, *Ion exchange separations in analytical chemistry*, John Wiley & Sons, New York, 1963.
70. D. Petruzzelli, A. Volpe, N. Limoni ja R. Passino, Coagulants removal and recovery from water clarifier sludge, *Water Res.* **2000**, *34*, 2177-2182.
71. S. Donatello, D. Tong ja C. R. Cheeseman, Production of technical grade phosphoric acid from incinerator sewage sludge ash (ISSA), *Waste Manage.* **2010**, *30*, 1634-1642.
72. D. Petruzzelli, N. Limoni, G. Tiravanti ja R. Passino, Aluminum recovery from water clarifier sludges by ion exchange: Comparison of strong and weak electrolyte cation resins performances, *React Funct Polym.* **1998**, *38*(2), 227-236.
73. M. R. Awual ja A. Jyo, Assessing of phosphorus removal by polymeric anion exchangers, *Desalination.* **2011**, *281*, 111-117.
74. L. M. Blaney, S. Cinar ja A. K. SenGupta, Hybrid anion exchanger for trace phosphate removal from water and wastewater, *Water Res.* **2007**, *41*, 1603-1613.
75. A. T. Williams ja B. Mayer, Developing an anion exchange process for concentration and recovery of phosphate, *Conf. Proc. CSWEA 2013 Conference on Environment*, Minnesota, Central States Water Environment Association, 2013 (powerpoint presentation) .
76. C. Schaum, P. Cornel ja N. Jardin, Phosphorus recovery from sewage sludge ash a wet chemical approach, *Proceeding of the IWA Conference on Biosolids, Moving Forward Wastewater Biosolids Sustainability: Technical, Managerial, and Public Synergy*, 2007, ss. 24-27.
77. O. Söhnel ja J. Garside, *Precipitation: basic principles and industrial applications*, Butterworth-Heinemann Ltd, Oxford, 1992, ss. 292-297.
78. A. M. Evuti ja M. Lawal, Recovery of coagulants from water works sludge: A review, **2011**, *2*, 410-417.

79. G. R. Xu, Z. C. Yan, Y. C. Wang ja N. Wang, Recycle of Alum recovered from water treatment sludge in chemically enhanced primary treatment, *J. Hazard. Mater.* **2009**, *161*, 663-669.
80. W. Ewert, O. Hermanussen, C. Kabbe, C. Mèlè, C. Niewersch, H. Paillard, E. Stössel ja A. Wagenbach, *Sustainable sewage sludge management fostering phosphorus recovery and energy efficiency*, P-REX, 2014.
81. L. A. Wendling, P. Blomberg, T. Sarlin, O. Priha ja M. Arnold, Phosphorus sorption and recovery using mineral-based materials: Sorption mechanisms and potential phytoavailability, *Appl. Geochem.* **2013**, *37*, 157-169.
82. L. Zeng, X. Li ja J. Liu, Adsorptive removal of phosphate from aqueous solutions using iron oxide tailings, *Water Res.* **2004**, *38*, 1318-1326.
83. Product information Lewatit Monoplus SP 112, <http://www.lenntech.com/Data-sheets/Lewatit-MonoPlus-SP-112-L.pdf>, Lenntech, (13.8.2015).

Taulukko 38. MetropoliLab Oy:n käyttämät analyysimenetelmät alkuaineiden määrityksissä

Parametri	Menetelmä
Alumiini	SFS-EN ISO 17294-2:2005 SFS-EN ISO 11885:2009
kok. Fosfori	SFS 3026 mod. DA SFS-EN ISO 11885:2009
Kalsium	SFS-EN ISO 11885:2009
Rauta	SFS-EN ISO 17294-2:2005 SFS-EN ISO 11885:2009

Taulukko 39. Kokeellisessa osassa käytetyt kemikaalit, niiden valmistaja ja puhtausasteet

Kemikaali	Kaava	Valmistaja	Puhtausaste
Alumiinifosfaatti	AlPO_4	Sigma-Aldrich	$\geq 95 \%$
Alumiinisulfaatti	$\text{Al}_2\text{SO}_4 \cdot 14 \text{H}_2\text{O}$	VWR Chemicals	GPR Rectapur
Kaliumdivetyfosfaatti	KH_2PO_4	Merck	for analysis
Kalsiumhydroksidi	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	Sigma-Aldrich	$\geq 96 \%$
Kalsiumkloridihydraatti	$\text{CaCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	Merck	ACS reagenssi
Natriumaluminaatti	NaAlO_2	VWR Chemicals	tekninen
Natriumhydroksidi	NaOH	Merck	for analysis
Rautafosfaattitetrahydraatti	$\text{FePO}_4 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$	Sigma-Aldrich	$\geq 95 \%$
Rautasulfaattihydraatti	$\text{Fe}_2\text{SO}_4 \cdot x \text{H}_2\text{O}$	Sigma-Aldrich	97 %

Taulukko 40. Lewatit Monoplus SP 112 – hartsin tekniset tiedot⁸³

	Yksikkö	
Tasaisuuskerroin		max. 1,1
Keskim. helmen kok	mm	0,65 (+/- 0,05)
Irtotiheys	g/l	740
Tiheys	approx. g/ml	1,24
Veden pidätys	wt. %	52–57
Kapasiteetti	min. eq/l	1,7
Tilavuuden muutos	Na ⁺ --> H ⁺ max.vol. %	8
Stabiili	pH-alueella	0-14
Säilyvyys	vuosi	2
Säilyvyys	lämpötila-alue °C	– 20 - 40

Taulukko 41. Lewatit Monoplus SP 112 – hartsin suositellut käyttöolosuhteet*
(muokattu lähteestä: 83)

		Yksikkö			
Operointi	lt	max. °C	120		
Operointi	pH-alue		0-14		
Petisyvyys		min. mm	800		
Spesifinen painehäviö	(15 °C)	n. kPa*h/m ²	0,8		
Painehäviö		max. kPa	300		
Lineaarinen nopeus	operaatio	max. m/h	60***		
Lineaarinen nopeus	backwash (20 °C)	n. m/h	15		
Pedin laajeneminen	(20 °C, per m/h)	n. vol. %	4,5		
Varalaita	backwash (ulko/sisä)	vol. %	60–80		
Regenerantti			HCl	H ₂ SO ₄	NaCl
Vastavirta regenerointi	taso	n. g/l	50	80	90
Vastavirta regenerointi	konsentraatio	wt. %	4-6	1,5**/4**	8-10
Lineaarinen nopeus	regenerointi	n. m/h	5	10–20	5
Lineaarinen nopeus	huuhtelu	n. m/h	5	5	5
Myötävirta regenerointi	taso	n. g/l	80–100	130–150	200
Myötävirta regenerointi	konsentraatio	wt. %	6-10	1,5**/4**	8-10
Lineaarinen nopeus	regenerointi	n. m/h	5	10–20	5
Lineaarinen nopeus	huuhtelu	n. m/h	5	5	5
Huuhtelu veden tarve	hidas/nopea	n. BV	2,5		5

*Suositellut käyttöolosuhteet viittaavat tuotteen käyttöön normaaleissa käyttöolosuhteissa. Ne perustuvat pilottilaitoksissa tehtyihin testauksiin ja teollisista sovelluksista hankittuun dataan. Tarvitaan kuitenkin lisätietoja ennen kuin ioninvaihto yksikköön tarvittavan hartsin tilavuus voidaan laskea.

** Regeneraatio progressiivinen

*** 100 m/h kiillotuksessa