

Raudan talteenotto FePO₄-jätevesilietteestä neste-nesteuutolla

Pro gradu -tutkielma

Jyväskylän yliopisto

Kemian laitos

Uusiutuvien luonnonvarojen ja elinympäristön kemian osasto

27.6.2021

Sylva Larsson

TIIVISTELMÄ

Kirjallisessa osiossa perehdyttiin fosforin erottamiseen jätevesilietteestä sekä raudan talteenottoon neste-nesteuutolla. Kokeellisessa osiossa tutkittiin valitun uuttosysteemin toimivuutta Fe(III):lle ja optimoitiin uuttoparametreja. Uuttosysteemissä käytettiin bis-(2-etyyliheksyyli)-fosfaattia (DEHPA) uuttoaineena, Tributyylifosfaattia (TBP) faasimodifikaattorina, kerosiinia liuottimena sekä lähtöfaasina toimi fosforihappo. Strippausliuoksena toimi laimennettu vetykloridihappo (HCl).

Optimaalisimmat uuttoparametrit tutkitulle systeemille olivat S/L-suhde 90, lähtöfaasina 1,5 M fosforihappo, DEHPAn määrä uuttofaasin kokonaistilavuudesta 40 % ja AO-suhde 1:3. Strippaukselle optimaalisimmat takaisinuuottoparametrit olivat 3 M vetykloridihappo AO-suhteessa 5:1.

ESIPUHE

Tämä Pro gradu –tutkielma suoritettiin osana Sini Reunan väitöskirjatutkimusta osana RAVITA-prosessin tutkimusta. Kokeellinen osuus suoritettiin Jyväskylän yliopiston kemian laitoksella. Tutkimus aloitettiin syksyllä 2019 ja päätettiin keväällä 2020 koronapandemian myötä. Työn ohjaajana toimi tohtorikoulutettava Sini Reuna. Työn tarkastajana toimi Sini Reuna ja tutkijatohtori Siiri Perämäki.

Aihe on rajattu fosforin erotukseen erityisesti raudan suoloilla jätevedestä ja talteenottoon neste-nesteuutolla käyttäen bis-(2-etyyliheksyyli)-fosfaattia eli DEHPAa uuttoaaineena. Työhön liittyvä kirjallisuus on etsitty lähinnä internetistä (Elsevier, Google Scholar, Web of Science). Löydettyäessä aiheeseen liittyviä kirjoja, on ne joko lainattu paikallisista kirjastoista tai ostettu omaan käyttöön.

Suuri kiitos ohjaajalleni Sini Reunalle erinomaisesta ohjauksesta ja kannustuksesta. Kiitos myös Siiri Perämälle tarkastajaksi lähtemiseen nopealla aikataululla. Kiitos perheelleni ja ystävilleni tsempeistä.

SISÄLLYSLUETTELO

TIIVISTELMÄ	i
ESIPUHE	ii
SISÄLLYSLUETTELO	iii
KÄYTETYT LYHENTEET	vii

KIRJALLINEN OSA

1 JOHDANTO	1
2 FOSFORIN EROTUS JÄTEVEDESTÄ.....	3
2.1 Fosforin esiintyminen vesistöissä ja jätevedessä.....	3
2.2 Fosforin erotus jätevedestä jätevedenpuhdistamoilla	4
2.3 Yleiset fosforin erotusmenetelmät jätevedestä.....	6
2.3.1 Biologinen käsittely	6
2.3.2 Fosforin kemiallinen saostus	6
2.3.2.1 Fosforin kemiallinen saostus rautayhdisteillä.....	7
2.4 Jäteveden puhdistus Viikinmäen jätevedenpuhdistamolla.....	11
2.4.1 RAVITA-prosessi	12
3 FOSFORIN TALTEENOTTO.....	13
3.1 Fosforin talteenottopisteet jätevedenpuhdistamoilta	13
3.2 Fosforin talteenottomatriisit	15
3.2.1 Fosforin talteenotto jätevesilietteestä.....	15
3.2.2. Fosforin talteenotto jätevesilietteen tuhkasta.....	16
3.2.3 Fosforin talteenotto jätevesifaasista	17
3.3 Yleisimmät fosforin talteenottomenetelmät	17
3.3.1 Termokemiallinen käsittely	18

3.3.2 Märkäkemiallinen käsittely	19
3.3.2.1 Rautafosfaattiyhdisteiden märkäkemiallinen liuotus jälkisaostetusta jätevesilietteestä	21
3.3.3 Kiteytys	23
4 METALLIEN NESTE-NESTEUUTTO.....	25
4.1 Nesteiden liukoisuus	26
4.2 Uuttofaasi	28
4.2.1 Uuttoaines	28
4.2.2 Liuotin	29
4.2.3 Faasimodifikaattori, kolmas faasi ja synergiaetu.....	30
4.3 Analyytin siirtyminen uuttofaasiin	30
4.3.1 Diffuusiofilmi	31
4.3.2 Metallien uuttomekanismit	32
4.3.2.1 Metallikationeiden (M^{n+}) uuttomekanismi	32
4.3.2.2 Metallaattien (MX_m^{n-}) uuttomekanismi.....	34
4.3.2.3 Metallisuolojen (MX_m) uuttomekanismi	37
4.3.2.4 Muut uuttoon vaikuttavat reaktiot.....	38
4.4 Neste-nesteuton tehokkuus ja selektiivisyys	39
4.4.1 Uuton tehokkuus	40
4.4.2 Uuton selektiivisyys.....	42
4.5 McCabe-Thiele -kuvaaja.....	43
4.6 Ladatun orgaanisen aineksen pesu.....	44
4.7 Takaisinuuhto eli strippaus	45
4.8 Laboratoriomittakaavan neste-nesteuton optimointi	45
5 Fe(III):n NESTE-NESTEUUTTO DEHPALLA FOSFORI-HAPPOMEDIASTA JA TAKAISINUUTTO VETYKLORIDIHAPOLLA.....	47
5.1 DEHPA	47
5.1.1 pH:n vaikutus DEHPAn uuttotehokkuuteen.....	47

5.1.2 MEHPA	48
5.1.3 Kerosiini ja DEHPA.....	48
5.2 Tributyylifosfaatti eli TBP	48
5.3 DEHPA-TBP -seos kerosiinissa	49
5.4 Fosforihapon vaikutus lähtöfaasina	49
5.5 Fe(III):n neste-nesteuutto DEHPA- TBP -seoksella.....	50
5.6 Raudan (Fe(III)) takaisinuuhto DEHPA-TBP -seoksesta	52

KOKEELLINEN OSA

6 TUTKIMUKSEN TAUSTA JA TAVOITTEET	54
7 KÄYTETYT REAGENSIT	55
8 MITTAUSLAITTEISTO JA MITTAUSPARAMETRIT	55
9 LUOTETTAVUUS	57
10 MÄRKÄKEMIALLISEN LIUOTUKSEN, NESTE-NESTEUUTON JA STRIPPAUKSEN SUORITUS	58
10.1 Märkäkemiallinen liuotusvaihe	58
10.1.1 Jätevesilietteen kuiva-ainemääritys.....	58
10.2 FePO ₄ -jätevesilietteen neste-nesteuutto	59
10.3 Takaisinuuhto eli strippaus.....	61
11 OPTIMOINTIKOKEET NESTE-NESTEUUTOLLE	62
11.1 S/L-suhde.....	62
11.1.1 Alustavat kokeet.....	62
11.1.2 S/L-suhteiden optimointikokeet.....	62
11.2 pH-optimointi	67
11.3 DEHPAn määrän optimointi	67
11.4 AO-suhteiden optimointi.....	69
12 OPTIMOINTIKOKEET STRIPPAUKSELLE.....	72

12.1 Strippausliuoksen HCl-pitoisuuden optimointi	72
12.2 Strippausliuoksen AO-suhteiden optimointi	73
13 UUTTOSYSTEEMIN TILAVUUDEN KASVATUS	77
14 MCCABE-THIELE -KUVAAJAT	79
15 TULOSTEN TARKASTELU	80
16 YHTEENVETO	82
17 KIRJALLISUUSVIITTEET	83
LIITTEET	

KÄYTETYT LYHENTEET

A analyytti

AO-suhde lähtöfaasin suhde uuttofaasiin

CaP kalsiumfosfaattiyhdiste

COD kemiallinen hapentarve

DEHPA bis-(2-etyyliheksyyli)-fosfaatti

DNA deoksiribonukleiinihappo

F syöttöliuos, lähtöfaasi

Fe⁺² Ferrorauta

Fe⁺³ Ferrirauta

FeP-yhdisteet rautafosfaattiyhdisteet

HSY Helsingin seudun ympäristöpalvelut -kuntayhtymä

ICP-OES induktiivisesti kytketty plasma –optinen emissiospektrometri

MEHPA fosforihapon (mono-(2-etyyliheksyyli) esterin)

NH₄MgPO₄ · 6H₂O struviitti

OA-suhde uuttafaasin suhde lähtöfaasiin

POP-yhdiste pysyviä orgaanisia ympäristömyrkkyyä

R raffinaatti

RNA ribonukleiinihappo

S/L-suhde kiinteän aineen suhde liuokseen

TBP tributylfosfaatti

QC kontrolliliuos

1 JOHDANTO

Fosfori (P) on epämetalli, joka kuuluu jaksollisessa järjestelmässä typpiryhmään. Fosforilla on useita allotrooppeja, joista yleisimmät ovat valkoinen fosfori (P₄) ja punainen fosfori (P_n).¹ Biokemiallisesti fosfori on elämälle välttämätön alkuaine,²⁻⁶ sillä esimerkiksi kasvit hyödyntävät sitä muun muassa DNA:n ja RNA:n rakenteisiin sekä ATP-molekyyleihin.^{1,4,5} ATP-molekyylit taas ovat elämälle välttämättömiä, sillä ne ovat solujen pääenergianlähde.^{1,4,5}

Fosfori ei esiinny luonnossa vapaana alkuaineena, johtuen sen korkeasta reaktiivisuudesta.^{1,6} Yleensä se esiintyy luonnossa fosfaatteina tai mineraaleina, kuten apatiittina. Apatiitit ovat mineraaliryhmä, jonka peruskaava on Ca₁₀(PO₄)₆X₂, jossa X kuvaa joko fluoria (F), klooria (Cl), bromia (Br) tai hydroksidi-onia (OH⁻ -ryhmää).^{1,6} Apatiitit sisältävät noin 30-40 % fosfaattia ja sitä louhitaan teollisuuskäyttöön miljoonia tonneja vuodessa.¹

Fosfori on ehtyvä uusiutumaton luonnonvara.^{1-3,7} Luonnossa ja ympäristössä esiintyvää fosfaattia ilmaistaan perinteisesti muodossa P₂O₅. Louhitusta fosfaatista noin 95 % käytetään lannoiteteollisuudessa. Kasvit hyödyntävät vain osan lannoitteiden ravinteista, jolloin ylimääräravinteet huuhtoutuvat vesistöihin.¹ Vesistöissä ylimääräfosfori aiheuttaa muutoksia vesiekosysteemeissä aiheuttaen esimerkiksi rehevöitymistä.^{1-4,7-9} Rehevöityminen taas johtaa vesistöjen biodiversiteetin laskuun ja juomakelpoisen veden määrän laskuun.¹ Merissä rehevöityminen vaikuttaa osin myös hapettomien eli niin kutsuttujen ”kuolleiden” alueiden syntymiseen.^{1,3,6}

Päätyessään meriin, fosfori painuu aikojen saatossa merten pohjaan ja muuttuu sedimentiksi. Eliöt eivät pysty hyödyntämään sedimentoitunutta fosforia.⁶ Myöskään ihmiskunta ei ole keksinyt tehokasta ja taloudellista teknologiaa louhia fosforia merenpohjista.¹ Täten merten pohjiin päätyneet fosfori nähdään ”menetettyinä fosforina”.⁴ Sedimentoitunut fosfori palaa aikojen saatossa takaisin maan pinnalle tektonisen prosessin avulla.⁴⁻⁶ Tektonisella prosessilla tarkoitetaan litosfäärilaattojen keskinäistä liikettä ja siihen vaikuttavia tekijöitä.

Ihmiskokoonkasvaessa myös fosforin kysynnän arvioidaan kasvavan lannoitetarpeen kasvaessa. On arvioitu, että lannoitetta tarvitaan tulevaisuudessa enemmän kasvattamaan muun muassa ravintokasveja, rehua eläimille sekä mahdollisesti myös kasveja biopolttoaineiden raaka-aineiksi.^{1,5} Fosforin kysynnän kasvaessa, ja fosforin ollessa uusiutuman luonnonvara, oletetaan nykyisten fosforivarantojen ehtyvän viimeistään lähivuosisatoina.^{1-4,9} Johtuen nykyisten fosforivarantojen ehtymisestä, louhitun fosforin laadun heikkenemisestä ja fosforin negatiivisista vaikutuksista vesistöissä, tutkitaan fosforin talteenottomenetelmiä esimerkiksi

jätevesistä yhä enemmän. Tällä hetkellä fosforin talteenotto jätevesistä on kuitenkin taloudellisesti kannattamattomampaa kuin fosforin louhiminen.³

Tämä Pro gradu –tutkielma tehtiin osana RAVITA-hankkeen tutkimusta, osana Sini Reunan väitöskirjatutkimusta. Tässä Pro gradu –tutkielmassa optimoitiin rautafosfaattia sisältävän jätevesilietteen märkäkemiallisen liuotuksen parametreja sekä tutkittiin ja optimoitiin raudan ja fosforin separointia ja talteenottoa neste-nesteuutolla. Jätevesiliete toimitettiin Helsingin seudun ympäristöpalvelut -kuntayhtymän (HSY) Viikinmäen jätevedenpuhdistamolta.

Tämän Pro gradu -tutkielman kokeellinen osuus suoritettiin välillä 8.10.2019 – 28.2.2020, Jyväskylän yliopiston kemian laitoksella. Tutkielman ohjaajana toimi tohtoriopiskelija Sini Reuna.

2 FOSFORIN EROTUS JÄTEVEDESTÄ

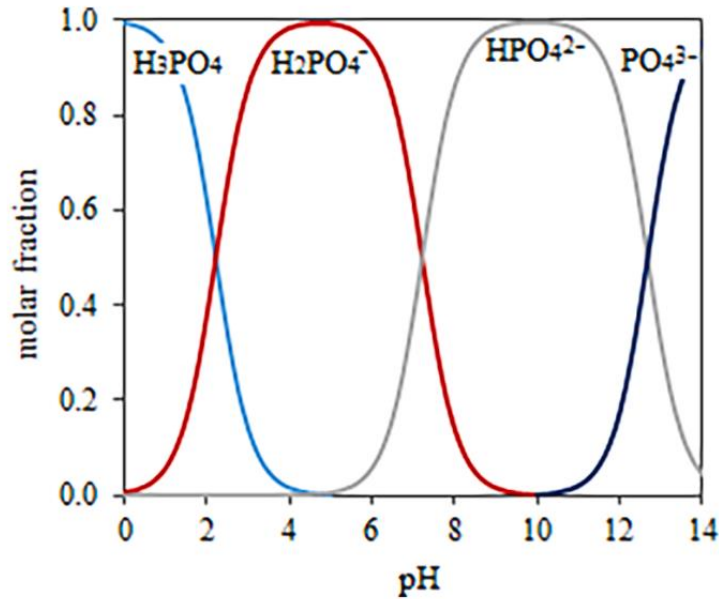
Fosforin erotus jätevedestä suoritetaan jätevedenpuhdistamoilla. Jätevedenpuhdistamoille tulevan jäteveden arvioidaan sisältävän noin 10 mg/l fosforia tai vähemmän.⁷ Puhdistamoilta lähtevä vesi ohjataan yleensä takaisin vesistöihin.⁴ Fosfori halutaan poistaa jätevedestä mahdollisimman tehokkaasti, jotta puhdistettu lähtevä jätevesi, joka lasketaan takaisin vesistöihin, sisältäisi mahdollisimman vähän ympäristöä kuormittavaa fosforia.¹⁰

Varsinkin Euroopassa lähtevän jäteveden fosforipitoisuutta säädelään tarkasti, jotta vesiekosysteemit eivät kuormittuisi liiallisista fosforipitoisuuksista.^{1,2,7,10} Suomessa Valtioneuvoston asetus yhdyskuntajätevesistä (888/2006) määrittelee lähtevän jäteveden fosforipitoisuuden vähimmäisvaatimukseksi 1 mg/l fosforia, kun jätevedenpuhdistamon katealue ylittää 100 000 asukasvastinelukua. Asukasvastineluku on ympäristömitta, ja se kuvaa yhden ihmisen vuorokaudessa tuottamaa kuormitusta. Itämeren merellisen ympäristön suojelukomissio eli HELCOM taas suosittelee suosituksessaan 28E/5 yli 10 000 asukasvastineluvun kattavaa jätevedenpuhdistuslaitoksen fosforipäästöjen olevan alle 0,5 mg/l, kun lähtevä jätevesi laskee Itämeren valuma-alueelle.¹⁰

2.1 Fosforin esiintyminen vesistöissä ja jätevedessä

Vesistöissä biologiset prosessit muuntavat fosforin pääasiallisesti ortofosfaateiksi. Ortofosfaatit ovat fosforihapon suoloja. Luonnonvesissä ortofosfaatteja on yleensä hyvin vähän, sillä kasvit pystyvät hyödyntämään ortofosfaatteja sellaisenaan suoraan ravinnetaloudessaan, aiheuttaen esimerkiksi rehevöitymistä.³ Fosfori voi esiintyä vesistöissä ja jätevedessä myös kondensoituneena,³ orgaanisesti sidottuna^{3,11} sekä polyfosfaatteina¹¹.

Ortofosfaatin muoto vedessä on pH-riippuvaista ja sidonnaista ortofosfaattimuodon dissosiaatiopakioon (kuva 1).³ Luonnonvesien pH on yleensä lähellä neutraalia, jonka takia vallitsevat ortofosfaatin muodot vesistöissä ovat divetyfosfaatti (H_2PO_4^-) ja monovetyfosfaatti (HPO_4^{2-}).¹¹



Kuva 1. Ortofosfaattihapon pH-riippuvuus lämpötilassa 25 °C.³ Kuvassa *molar fraction* tarkoittaa mooliosuutta.

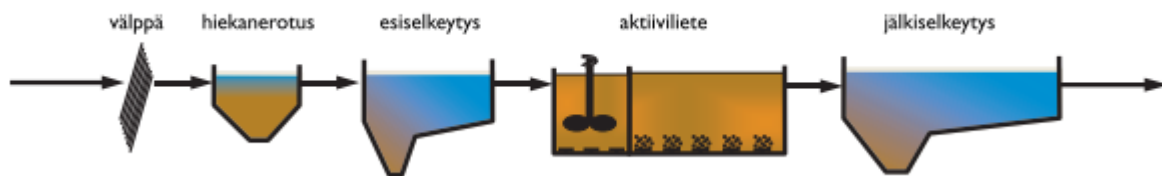
Luonnonvesien fosfori on lähtöisin esimerkiksi maatalouden aiheuttamista fosforivalumista tai luonnollisesta eroosioprosessista.¹² Jäteveden fosfori on taas lähtöisin monista eri sivuvirroista. Jätevedenpuhdistamolle saapuvan jäteveden suurimmat fosforivirrat tulevat kuitenkin teollisuusjätevesistä ja yhdyskuntajätevesistä, kuten esimerkiksi kotitalouksien jätevesien virtsasta.^{1,3,10} Muita fosforivirtoja jätevedenpuhdistamoille tulevaan jäteveeseen ovat muun muassa hule- ja vuotovedet.¹⁰

2.2 Fosforin erotus jätevedestä jätevedenpuhdistamoilla

Suomessa jäteveden puhdistus suoritetaan mekaanisen, biologisen ja kemiallisen käsittelyn avulla. Jokainen näistä käsittelyistä sisältää erilaisia prosesseja. Mekaanisessa käsittelyssä suuret partikkelit kuten hiekka, ruuantähteet ja muovi erotetaan tulevasta jätevedestä siivilöimällä ja laskeuttamalla. Mekaaninen käsittely on usein myös jäteveden esikäsittelyprosessi. Kemiallisessa käsittelyssä taas jäteveeseen lisätään saostuskemikaalia, joka sitoo esimerkiksi fosforia niukkaliukoiseen muotoon. Kemiallisessa käsittelyssä säädetään

usein myös jäteveden pH:ta. Biologisessa käsittelyssä vähennetään taas jäteveden orgaanisen aineksen ja ravinteiden, kuten typen määrää, mikrobeilla.¹⁰

Aktiivilieteprosessi (kuva 2) on Suomessa yleisin biologiskemiallinen käsittely. Aktiivilieteprosessin yksikköprosessit ovat ilmastus, jälkiselkeytys ja fosforin kemiallinen saostus. Ilmastus on biologinen ravinteidenpoistomenetelmä, kun taas fosforin kemiallinen saostus on kemiallinen fosforin poistomenetelmä.¹⁰



Kuva 2. Suomalaisen jätevedenpuhdistamon aktiivilieteprosessin pelkistetty prosessikaavio.¹⁰

Ilmastus ja kemiallinen saostus tuottavat niin kutsuttua jätevesilietettä, johon on yleensä sitoutunut suurin osa tulevan jäteveden fosforista.¹⁰ Esimerkiksi aktiivilieteprosessissa lietettä syntyy eri kohdissa jätevedenpuhdistusta. Ilmastuksessa ja jälkiselkeytyksessä syntyy ylijäämaliettä, joka erotetaan jätevedestä laskeuttamalla. Esikäsitellyssä syntynyttä lietettä kutsutaan taas raakalietteeksi. Raakalietteen ja ylijäämalietteen sekoitusta kutsutaan sekalietteeksi.¹⁰ Jätevedenpuhdistamon tuottaman kokonaislietteen fosforipitoisuus riippuu jätevedenpuhdistamon käsittelyistä ja yksikköprosesseista.⁹

Erotettu fosfori on yleensä sidoksissa jätevesilietteeseen sekä biologisesti että kemiallisesti.^{1,7,9} Jätevedenpuhdistamoiden jätevesilietteet sisältävät yhdessä yleensä ≥ 90 % saapuvan jäteveden fosforista.^{2,4,7-9} Täten yksinkertaisin tapa erottaa fosfori jätevedestä on erottaa muodostunut jätevesiliete jätevedestä.^{3,9}

2.3 Yleiset fosforin erotusmenetelmät jätevedestä

Maailmanlaajuisesti on keksitty useita menetelmiä fosforin erottamiseen ja mahdolliseen talteenottoon jätevedestä. Fosforin erotus on suhteessa enemmän tutkittu ja teollisesti käytössä verrattuna fosforin talteenottoon. Fosforin talteenottoa hyödynnetään teollisesti vähän.¹

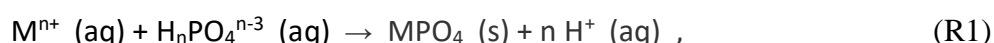
Suosituin menetelmä fosforinpoistoon jätevedestä on ilmastus yhdistettynä kemialliseen saostukseen.^{1,7,9,13} Muita mahdollisia fosforinerotusmenetelmiä jätevedestä ovat muun muassa koagulaatiolla ja flokkautumisella,³ kalvo- eli membraaniprosessilla,³ kiteyttämällä fosfori,^{1,3} ioninvaihto ja adsorptio.^{2,3,9,13,14} On myös mahdollista käyttää useampaa fosforinpoistomenetelmää samanaikaisesti tehostamaan fosforin erotusta.

2.3.1 Biologinen käsittely

Biologinen käsittely tapahtuu mikrobitoiminnan avulla, jossa mikrobit kuluttavat jäteveden ravinteita, kuten erityisesti typpiä, ja orgaanista ainesta.¹⁰ Biologisen ravinteidenpoiston tehokkuuteen vaikuttavat jäteveden koostumus sekä operatiiviset tekijät, kuten esimerkiksi pH-olosuhteet, lämpötila, kemiallinen hapentarve (COD) sekä kationipitoisuus.¹⁵ Biologinen käsittely vaatii yleensä Euroopassa rinnalleen kemiallisen saostuksen, jotta päästään lakisääteisiin lähtevän jäteveden ravinnepitoisuuksiin.^{9,10}

2.3.2 Fosforin kemiallinen saostus

Kemiallisessa saostuksessa jäteveeseen lisätään toisen tai kolmannen hapetusasteen metallisuoloja, jolloin ne muodostavat fosforin kanssa niukkaliukoisen yhdisteen.¹³ Niukkaliukoisen yhdisteen muodostuminen on vahvasti pH-riippuvaista, ja syntynyt yhdiste poistetaan yleensä jätevesilietteen mukana. Havainnollistava esimerkki fosforin saostamisesta metallisuolalla (alumiini Al^{+3} tai rauta Fe^{+3}) pH:ssä 4-6^{16,17} on esitetty reaktioyhtälössä R1.



jossa M kuvaa saostavaa metallia ja n kuvaa hapetusastetta.

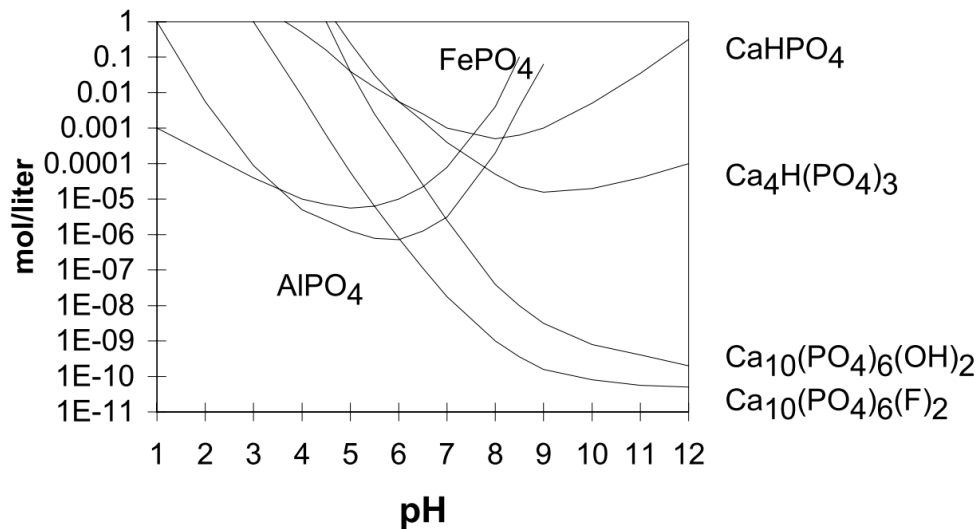
Fosforin kanssa niukkaliukoisia yhdisteitä muodostavat metallit pystyvät poistamaan tehokkaasti pieniäkin määriä fosforia jätevedestä. Toisaalta niitä joudutaan käyttämään suuria määriä, jotta fosforin erotus jätevedestä on tarpeeksi tehokasta.¹ Stoikiometrisesti metallisuolaa on lisättävä enemmän kuin reaktion mooliosuus vaatisi kilpailevien ligandien vuoksi.¹⁷ Tämä lisää kemikaalikuormitusta.

Fosforin saostavaa metallisuolaa kutsutaan jätevedenpuhdistuksen yhteydessä saostuskemikaaliksi. Fosfori saostetaan kemiallisesti jätevedenpuhdistamoilla syöttämällä saostuskemikaalia joko esikäsittelyvaiheessa tai sekä esikäsittelyvaiheessa että loppuvaiheessa ennen jälkiselkeytystä.¹⁰ On myös mahdollista käyttää ainoastaan jälkisaostusta, jossa fosfori saostetaan biologisen käsittelyn jälkeen.¹⁴

Useimmiten käytettyjä saostuskemikaaleja ovat raudan tai alumiinin suolat.^{1,9,13,18–20} Muita käytettyjä suoloja ovat kalsiumin suolat, mutta niiden käyttö on vähentynyt, koska kalsiumin suolat muodostavat enemmän jätevesilietettä, jonka käsittely on suhteessa muihin saostuskemikaaleihin hankalampaa.¹⁷ Raudan suolat ovat yleisin käytetty saostuskemikaali, koska ne ovat edullisempia kuin alumiinin suolat.¹⁸ Rauta lisätään usein hapetusasteina Fe^{2+} tai Fe^{3+} joko kloridi- tai sulfaattisuoloina.²⁰

2.3.2.1 Fosforin kemiallinen saostus rautayhdisteillä

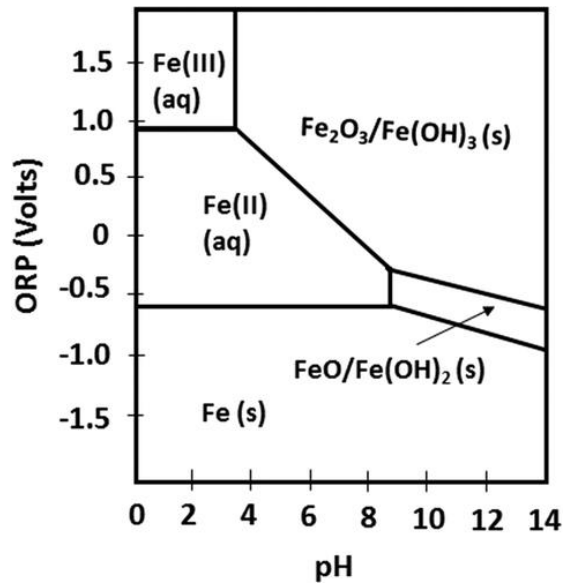
Fosforin kemiallisen saostuksen tehokkuus, ja siten samalla myös fosforin erotus, riippuu vahvasti syntyneestä tuotteesta ja sen liukoisuudesta.¹⁸ Käytettäessä rautaa fosforin kemiallisessa saostuksessa tuotteena voidaan saada esimerkiksi rautafosfaattia (FePO_4),^{16,17,20,21} jonka liukoisuus on esitetty kuvassa 3.



Kuva 3. Rautafosfaatin liukoisuus on pH:n funktiona.²²

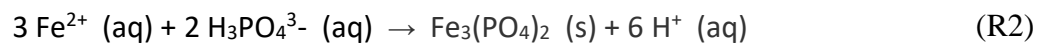
Saostumisen tehokkuuteen vaikuttavia tekijöitä ovat muun muassa pH-olosuhteet, fosforin ja saostuskemikaalin pitoisuus, niiden molaarinen suhde, niiden vallitsevat muodot, mahdolliset sivureaktiot sekä orgaanisen aineksen määrä.^{18,22,23} pH on yksi pääparametreista kemiallisessa saostuksessa.²³ Esimerkiksi fosforin (kuva 1) ja raudan (kuva 4) vallitsevat muodot ovat vahvasti pH-riippuvaisia. Tällöin myös muodostunut tuote on vahvasti sidonnainen pH-olosuhteisiin. Lisättäessä rautayhdisteitä jätevedeen laskee tämä myös jäteveden pH:ta.²⁴

Fosforin ja saostuskemikaalin molaarinen suhde takaa halutun tuotteen muodostumisen. Suhteellisen mooliosuuden ollessa liian pieni, ei fosforia saostu tarpeeksi. pH-olosuhteet sekä liian pieni saostuskemikaalipitoisuus voi aiheuttaa myös sivureaktioita. Esimerkiksi fosfori voi saostua jäteveden sisältämien muiden komponenttien kanssa ja siten tuotteita voi olla useita. Orgaaninen aines taas sisältää usein monia funktionaalisia ryhmiä, jotka sisältävät happea,¹⁸ jotka voivat vuorostaan vaikuttaa fosforin ja raudan välisiin reaktioihin ja siten muodostuneisiin tuotteisiin.

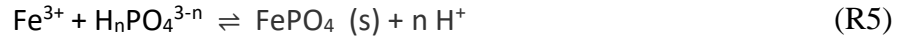


Kuva 4. Yksinkertaistettu Pourbaix-diagrammi raudan stabiileista muodoista vedessä eri pH-olosuhteissa.¹⁸

Lisättäessä rautaa jäteveteen puhutaan joko ferrosuoloista (Fe^{2+}) tai ferrisuoloista (Fe^{3+}). Lisättäessä ferrosuoloja voivat ne joko reagoida suoraan fosforin kanssa (R2),²⁴ hapettua (R3-R4)²⁴ tai esimerkiksi alkalisissa olosuhteissa muodostaa hydroksideja sisältäviä sivutuotteita, kuten $\text{Fe}_x(\text{OH})_y(\text{PO}_4)_3$, $\text{Fe}(\text{OH})_2$ ja $\text{Fe}(\text{OH})_3$.²⁰

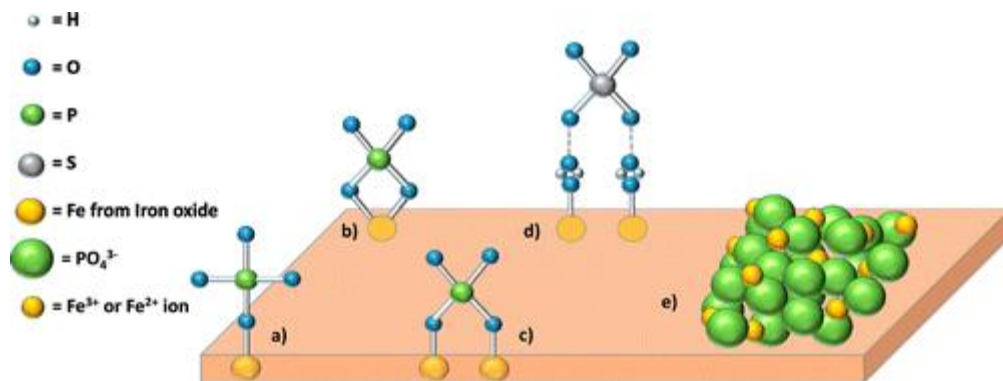


Lisättäessä taas ferrisuoloja, voivat ne reagoida suoraan fosforin kanssa (R5)^{16,17,20,21}. Liuenneet ferri-ionit voivat myös saostua erilaisina ferrihydroksina ($\text{Fe}(\text{OH})_3$) (R6).^{18,20,23,24} Ferri-ionit ja niihin sitoutuneet hydroksidiryhmät (Fe^{3+} , $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$, $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$, $\text{Fe}_2(\text{OH})_2^{4+}$) voivat myös sitoa itseensä jäteveden negatiivisesti varautuneita kolloidipartikkeleita, jolloin myös jätevedestä poistuu myös lika-aineita.²⁴



Näiden esimerkkien lisäksi tuotteina voi syntyä paljon erilaisia amorfisia saostuneita kompleksiyhdisteitä sisältäen rautaa, hydroksideja, fosfaattia ja/tai muita jäteveden komponentteja. Yleensä tällaiset amorfiset saostumat vaihtelevat pH-olosuhteiden ja jäteveden komponenttien mooliosuuksien mukaan. Tämän lisäksi fosfori voi olla sitoutunut syntyneeseen jäteliitteeseen myös eri biologisilla tavoilla¹⁸

Fosfori voi sitoutua myös adsorption kautta erilaisiin saostuneisiin rautahydroksidiyhdisteisiin korkeassa hapetus-pelkistyspotentiaalissa ja/tai alkalisissa olosuhteissa. Tällöin rauta toimii Lewis-happona ja korvaa pintakerroksien hydroksyyliiryhmiä kilpailevilla anionisilla komponenteilla, kuten fosfaateilla. Syntyneitä tuotteita voi olla useita (kuva 5).¹⁸



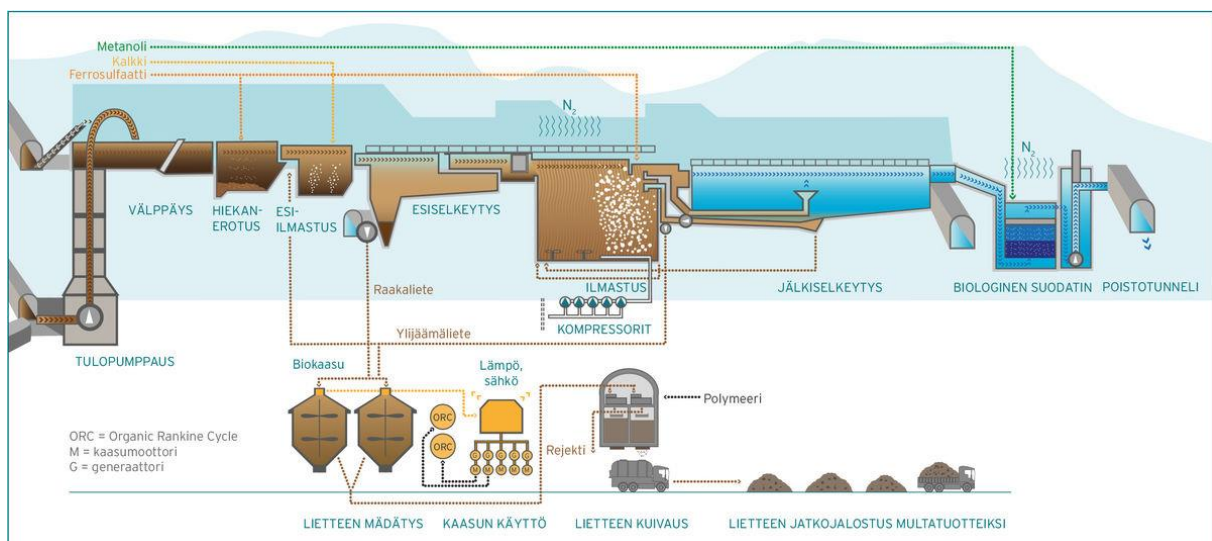
Kuva 5. Rautahydroksidiyhdisteillä on eri tapoja sitoa adsorptiolla fosforia.¹⁸

Tiivistettynä fosforin kemiallista saostusta on tutkittu paljon ja sen käytännön toteutus on yksinkertaista.²³ Muodostuneet kemialliset reaktiot ovat kuitenkin monimutkaisia,²³ ja vaihtelevat parametreittain. Muodostuneet saostustuotteet ovat vahvasti olosuhteista riippuvaisia. Parametreja säätämällä päätuotteena saadaan niukkaliukoista rautafosfaattia, mutta usein tämän lisäksi saadaan pieniä määriä lukuisia eri sivutuotteita. Kemiallinen saostus, esimerkiksi rautayhdisteillä, on kuitenkin tehokas ja paljon käytetty fosforin erotustekniikka jätevedenpuhdistuksessa, joka takaa pienet fosforipäästöt puhdistetussa lähtevässä jätevedessä.

2.4 Jäteveden puhdistus Viikinmäen jätevedenpuhdistamolla

Suomen suurin jätevedenpuhdistamo sijaitsee Helsingin Viikinmäellä.²⁵ Viikinmäen jätevedenpuhdistamo käsittelee noin 800 000 asukkaan sekä alueen teollisuuden jätevedet. Tulevan jäteveden vuorokausivirtaama on noin 270 000 kuutiometriä vuorokaudessa,²⁶ ja sen fosforikuormitus oli vuonna 2019 noin 1 742 kg päivässä.²⁵

Viikinmäen jätevedenpuhdistamo on aktiivilietelaitos, joka sisältää mekaanisen, biologisen ja kemiallisen käsittelyn. Kemiallinen käsittely suoritetaan rinnakkaissaostuksena ja saostuskemikaalina käytetään ferrosulfaattia (FeSO_4). Ferrosulfaatti lisätään esikäsittelyvaiheessa hiekanerotusaltaaseen ja loppuvaiheessa kaasunpoistoaltaaseen juuri ennen jälkiselkeytystä (kuva 6).²⁵



Kuva 6. Viikinmäen jätevedenpuhdistusprosessi sekä syntyneen jätevesilietteen käsittely kaaviona.²⁵

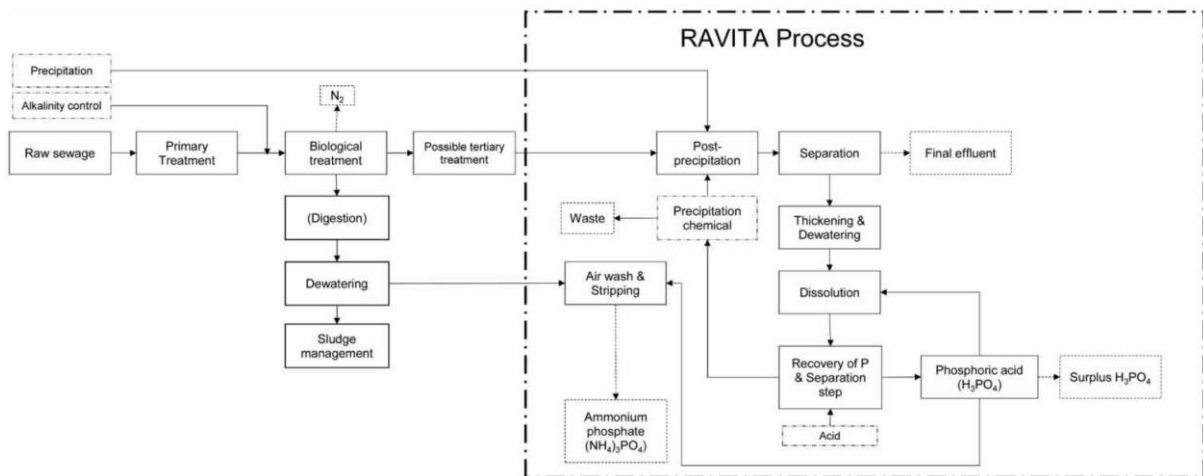
Vuonna 2019 ferrosulfaattia käytettiin 9 193 tonnia vuodessa. Yhteensä kuivattua jätevesilietettä syntyi 64 802 tonnia. Fosforin poistotehokkuus oli yli 95 % ja lähtevän jäteveden fosforipitoisuus oli vuoden 2019 aikana keskimäärin 0,19 mg/l. Lähtevä jätevesi

johdetaan Viikinmäeltä Itämereen.²⁵ Puhdistamoliete taas käsitellään Suomessa etenkin pääkaupunkiseudulla multatuotteiksi.

Viikinmäellä on myös toiminnassa RAVITA-pilottihanke, joka on HSY:n tutkimushanke. RAVITA-hankkeen tarkoituksena on kehittää fosforintalteenotto-prosessi jätevedestä, jossa lopputuotteena saadaan fosforihappoa.²⁵

2.4.1 RAVITA-prosessi

RAVITA-prosessi on HSY:n pilottihanke, jonka tarkoituksena on kehittää fosforin erotus- ja talteenotto-prosessi jätevedestä.²⁷ RAVITA-prosessin (kuva 7) tarkoituksena on jälkisaostaa fosfori alumiini- tai rautafosfaattina. Jälkisaostettu fosforin sisältävä jätevesiliete käsitellään tämän jälkeen märkäkemiallisesti liuottamalla se muun muassa fosforihappoon. Kun fosfori ja metalli ovat liuenneet fosforihappoon, voidaan ne erottaa toisistaan esimerkiksi neste-nesteuutolla. Tuotteena RAVITA-prosessista saadaan fosforihappoa. Fosforihappo voidaan käyttää teollisesti tai hyödyntää prosessin märkäkemiallisessa liuotusvaiheessa. Fosforihappo voidaan myös jatkokäsitellä ammoniumfosfaatiksi, jota voidaan hyödyntää muun muassa lannoiteteollisuudessa.¹⁴



Kuva 7. RAVITA-prosessi osana jätevedenpuhdistusta.¹⁴

3 FOSFORIN TALTEENOTTO

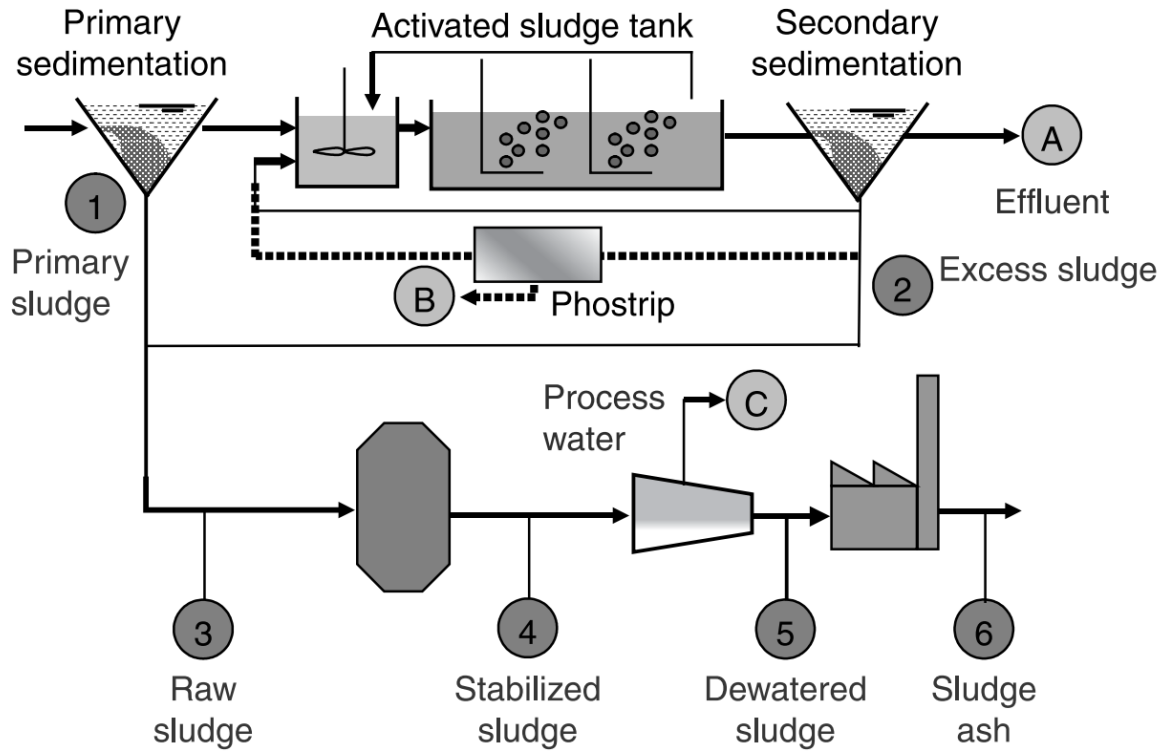
Jätevedestä erotettu fosfori nähdään usein ”menetettynä fosforina”. Tämä johtuu esimerkiksi siitä, että fosforin talteenotto on haastavaa, taloudellisesti usein kannattamatonta sekä lainsäädännöllisesti vaikeaa, joten talteenottoa ei usein tehdä.¹ Usein jätevedestä erotettu fosfori päätyy esimerkiksi jätevesilietteen mukana kaatopaikoille.²⁸ Maailmanlaajuisesti fosforia arvellaan erotettavan jätevedestä noin 1,3 megatonnia vuodessa.¹⁸

Fosforin ollessa ehtymätön ja uusiutumaton luonnonvara on jäteveden fosforin talteenotto kasvattanut kiinnostusta. Talteenottoa varten on tutkittu ja kehitetty useita eri menetelmiä.^{2,9,29} Osa talteenottomenetelmistä on jo teollisesti käytössä, mutta suurin osa tutkituista menetelmistä on vielä joko laboratoriotutkimus- tai pilottivaiheessa.^{2,9}

Vaikka fosforin talteenottoa on tutkittu laajasti, koetaan fosforin talteenotto jätevedestä haastavaksi. Tämä johtuu esimerkiksi jäteveden vaihtelevasta ja monimutkaisesta matriisista sekä pienestä fosforipitoisuudesta suhteessa jäteveden virtaamaan.²⁹ Maailmanlaajuisesti on myös hankala soveltaa vain yhtä menetelmää fosforin talteenottoon jätevedestä. Tämä johtuu esimerkiksi vaihtelevista jätevedenpuhdistamon ko’oista, paikallisista olosuhteista, tulevan jäteveden määrästä ja koostumuksesta sekä käytössä olevista jätevedenpuhdistusmenetelmistä.⁹

3.1 Fosforin talteenottopisteet jätevedenpuhdistamoilta

Fosforin erotus jätevedestä on vahvasti sidonnainen fosforin talteenottoon.^{1,2,4} Talteenotossa valitaan matriisi, josta fosfori otetaan talteen,^{1,2,4} ja yleensä vaatimuksena tälle on tarpeeksi suuri fosforipitoisuus, jotta talteenotto olisi kannattavaa¹. Fosforin talteenottopisteet vaihtelevat usein myös riippuen käytetystä talteenottomenetelmästä ja halutusta lopputuotteesta.¹ Yleisimmät tutkitut talteenottopisteet ovat jätevesifaasi (A-C), jätevesiliete (1-5) sekä jätevesilietteen tuhka (6) (kuva 8, taulukko 1).^{4,9}



Kuva 8. Yleisimmät talteenottopisteet jätevedestä.⁴

Taulukko 1. Kuvan 8 talteenottopisteet selitettynä auki

Talteenotto- pisteet	Matriisi
A	Lähtevä jätevesi
B	Anaerobisesti hajotetun lietteen rejektivesi
C	Jätevesilietteen tiivistyksen yhteydessä syntynyt vesifaasi eli supernatantti
1	Raakaliete
2	Ylijäämäliete
3	Raaka sekaliete
4	Stabilisoitu liete
5	Tiivistetty liete
6	Tuhkattu jätevesiliete

Yleisimmät tutkitut matriisit fosforin talteenotolle ovat jätevesiliete, jätevesilietteen supernatantti eli tiivistyksen yhteydessä syntynyt vesifaasi sekä jätevesilietteen tuhka. Harva menetelmä keskittyy täysin erotukseen ja talteenottoon suoraan jätevedestä^{9,14} tai tertiäarisestä kemiallisesta jätevesilietteestä.¹⁹ Tertiäarisessä saostuksessa eli jälkisaostuksessa jätevesi saostetaan kemiallisesti ennen jälkiselkeytystä, jolloin muodostunut jätevesiliete eli tertiäärinen jätevesiliete sisältää suhteessa ylijäämä- ja raakalietteeeseen nähden enemmän saostuskemikaalia verrattuna orgaaniseen ainekseen.¹³ Syntynyttä lietettä nimitetään kemialliseksi jätevesilietteeneksi tai jälkisaostetuksi jätevesivesilietteeneksi.

3.2 Fosforin talteenottomatriisit

3.2.1 Fosforin talteenotto jätevesilietteestä

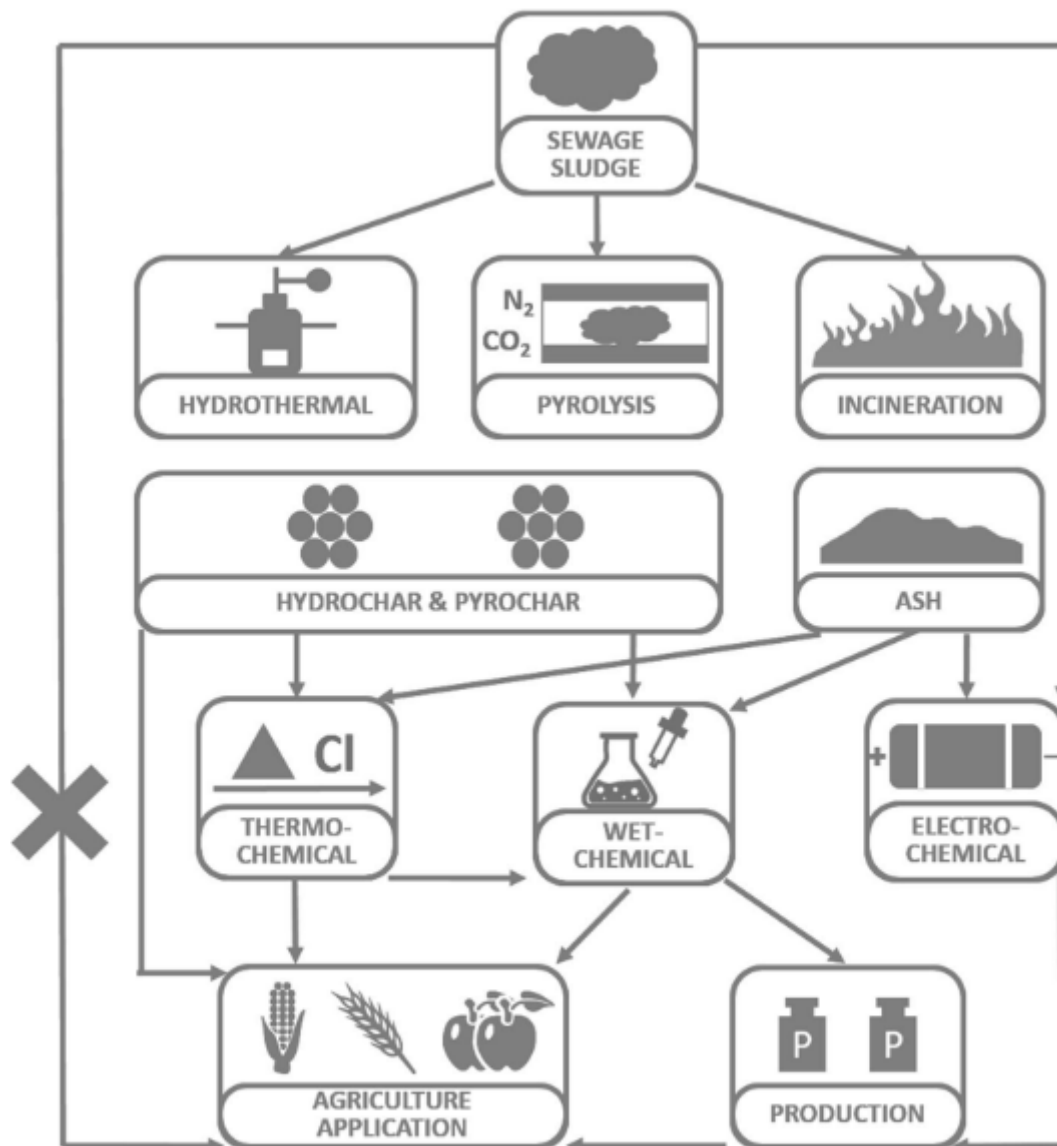
Jätevesiliete on jätevedenpuhdistuksen yhteydessä muodostunutta lietettä, joka on heterogeenistä, puolikiinteää sekä se sisältää usein muun muassa raskasmetalleja^{3,7,8}, taudinaiheuttajia^{3,7,8} ja pysyviä orgaanisia ympäristömyrkyjä eli POP-yhdisteitä^{3,7,8,9}. Jätevesiliete sisältää yleensä suurimman osan jäteveden fosforista.^{2,4,7-9} Fosforin määrä jätevesilietteessä on riippuvainen jätevedenpuhdistamon prosesseista, mutta esimerkiksi joissakin aktiivilietelaitoksilla muodostunut jätevesiliete saattaa sisältää jopa 90-95 % jäteveden fosforista.⁴ Fosforin määrä jätevesilietteessä on riippuvainen myös esimerkiksi pH-olosuhteista, lämpötilasta, hapetusluvusta sekä jätevesilietteen iästä.⁸ Itse talteenotto suoraan jätevesilietteestä koetaan haastavaksi, sillä jätevesiliete on matriisina haastava,^{2,29} sillä sitä on määrällisesti paljon ja sen laatu vaihtelee.

Jätevesiliete voidaan hyödyntää suoraan lannoitteena. Euroopassa lainsäädäntö säätelee kuitenkin tarkasti jätevesilietteen käyttöä lannoituksessa, johtuen jätevesilietteen sisältämistä haitallisista aineista.^{2,4,7-9} Jätevesilietettä voidaan myös käyttää maisemoinnissa, maantäytteenä tai esimerkiksi rakennusteollisuuden raaka-aineena, kuten sementissä.²⁹

Usein jätevesiliete vaatii jonkinlaista esikäsitelyä, kuten esimerkiksi hygienisointia, kompostointia tai pH-olosuhteiden muutosta, jotta jätevesilietettä voidaan jatkohyödyntää lannoiteteollisuudessa.²⁹ Fosforin talteenottoa varten jätevesiliete tai sen tuhka jatkokäsitellään yleensä joko märkäkemiallisella prosessilla tai termokemiallisella prosessilla.^{1,2,4,9}

3.2.2. Fosforin talteenotto jätevesilietteen tuhkasta

Tuhkistuksessa jätevesiliete lämpökäsitellään, jolloin jätevesilietteen orgaaninen aines hajoaa ja lopputuotteena saadaan jätevesilietteen tuhkaa.^{4,9} Jätevesilietteen lämpökäsittely kattaa yleensä joko pyrolyysin, hydrotermisen käsittelyn tai tuhkauksen (*engl. incineration*) (kuva 9). Tuotteina lämpökäsittelyistä syntyy esimerkiksi hydrohiiltä (*engl. hydrochar*), biohiiltä (*engl. biochar* tai *pyrochar*) ja tuhkaa, joka sisältää jätevesilietteen palamattoman aineksen.²⁸



Kuva 9. Kaaviokuva jätevesilietteen lämpökäsittelystä ja mahdollisista jatkokäsittelymenetelmistä fosforin talteenottoa varten.²⁸

Yleisin lämpökäsittely on jätevesilietteen tuhkaus.^{29,30} Tuhkauksessa jätevesiliete poltetaan korkeissa lämpötiloissa, yleensä noin 850 °C-asteessa.²⁸ Tällöin jätevesilietteen orgaaninen aines palaa, ja jäännöstuhka sisältää vain epäorgaanisen aineksen, kuten kemiallisesti sitoutuneen fosforin.⁹

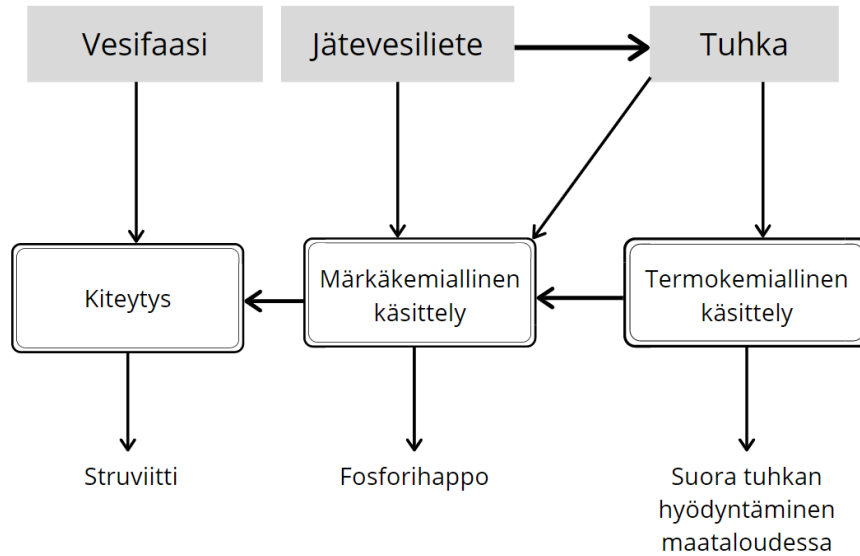
Jätevesilietteen tuhkausta käytetään maailmanlaajuisesti jo sadoissa eri paikoissa.³¹ Esimerkiksi Euroopan maissa vuonna 2016 35 % syntyneestä jätevesilietteestä tuhkattiin.³⁰ Tuhkauksen eduksi nähdään jätevesilietteen pienentynyt määrä,^{9,31} orgaanisen kontaminaatiolähteiden puuttuminen,⁹ ja tuhkauksen myötä konsentroituneempi fosforin määrä⁹. Haittapuolina taas nähdään tuhkauksen vaatima suuri lämpöenergiämäärä⁹ ja fosforin ohella myös konsentroituneet raskasmetallit^{9,30,31}. Jätevesilietteen tuhkassa ja hiilessä fosfori ei ole kasveille biosaatavassa muodossa,³¹ jonka takia tuhkaa joudutaan usein jatkokäsittelyyn esimerkiksi märkäkemiallisella – tai termokemiallisella käsittelyllä^{1,2,4,9}.

3.2.3 Fosforin talteenotto jätevesifaasista

Tällä hetkellä käytetyin menetelmä fosforin talteenottoon suoraan jätevedestä on fosforin kiteyttäminen struviittina ($\text{NH}_4\text{MgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) tai kalsiumortofosfaattiyhdisteinä. Nämä teknologiat ovat jo käytössä joissakin jätevedenpuhdistamoilla.^{1-3,9} Yleensä talteenotto jätevesifaasista keskittyy supernatanttiin tai rejektivesiin, jossa fosforin pitoisuus on suurempi kuin tulevassa jätevedessä.^{1,7} Vain muutama menetelmä, kuten ioninvaihto ja adsorptio, kattaa fosforin talteenoton lähtevästä jätevedestä.^{9,14}

3.3 Yleisimmät fosforin talteenottomenetelmät

Yleisimmät tutkitut menetelmät fosforin talteenotolle kiinteistä matriiseista ovat märkäkemiallinen ja termokemiallinen käsittely.^{1,2,4,9} Vesifaaseille yleisin fosforin talteenottomenetelmä on fosforin kiteytys.^{1,2,32} Usein tuotteena saadaan kuitenkin joko fosforihappoa,^{1,33} struviittia tai kalsiumfosfaatteja^{1,2,32} tai muita lannoitekemikaaleja. Kuvassa 10 esitetään kaavio yleisimmille tutkituille fosforin talteenottomenetelmille ja menetelmille on esitetty esimerkkituotteita.



Kuva 10. Tiivistys eri talteenottomenetelmistä eri faaseista sekä esimerkituotteita eri menetelmille.

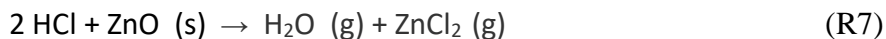
Kiteytyksen, märkäkemiallisen käsittelyn ja termokemiallisen käsittelyn lisäksi muita käytettyjä tai tutkittuja menetelmiä fosforin talteenottoon ovat esimerkiksi sähkökemiallinen käsittely,²⁸ erilaiset biologiset menetelmät,^{7,34} adsorptio,^{2,3,9,14,34} ioninvaihto,^{9,14,34} magneettinen erotus³ ja erilaiset suodatusmenetelmät³⁴ kuten kalvosuodatus (*engl. membrane filtration*), nanosuodatus (*engl. nanofiltration*).

3.3.1 Termokemiallinen käsittely

Termokemiallisessa käsittelyssä jätevesiliete tuhkataan korkeissa lämpötiloissa (≥ 850 °C). Tällöin fosfori kaasuuntuu ja muuttuu biosaatavampaan muotoon. Korkeissa lämpötiloissa orgaaninen aines palaa, jolloin syntyneitä tuhkassa on vähemmän komponentteja sekä fosfori ei ole enää orgaanisesti sitoutunut jätevesilietteeseen.²⁸

Tuhkausta on myös tutkittu esimerkiksi erilaisilla lämpötilavariaatioilla ja additiivin lisäyksillä.²⁸ Esimerkiksi klooriyhdisteet (NaCl, KCl, MgCl₂ ja CaCl₂)² ovat yleisimmin käytetty additiivi fosforin talteenotossa. Additiivin tarkoituksena on korvata fosfori metallifosfaattiyhdisteistä, jolloin esimerkiksi raskasmetallit sitoutuvat klooriin. Korkeissa lämpötiloissa muodostuneet metallikloridiyhdisteet kaasuuntuvat ja ne voidaan erottaa.^{2,4,8,28} Kloori-additiivit vähentävät tehokkaasti lyijy-, kadmium- ja kuparipitoisuuksia jätevesilietteen

tuhkasta, mutta esimerkiksi arseenin, nikkelin ja kromin⁸ poisto termokemiallisesti on koettu haastavaksi.² Esimerkiksi sinkkioksidi (ZnO) jätevesilietetuhkassa voidaan poistaa käyttämällä kalsiumkloridia (CaCl₂) additiivina.² Reaktio² voidaan esittää esimerkiksi reaktioyhtälöiden R7 tai R8 mukaisesti:

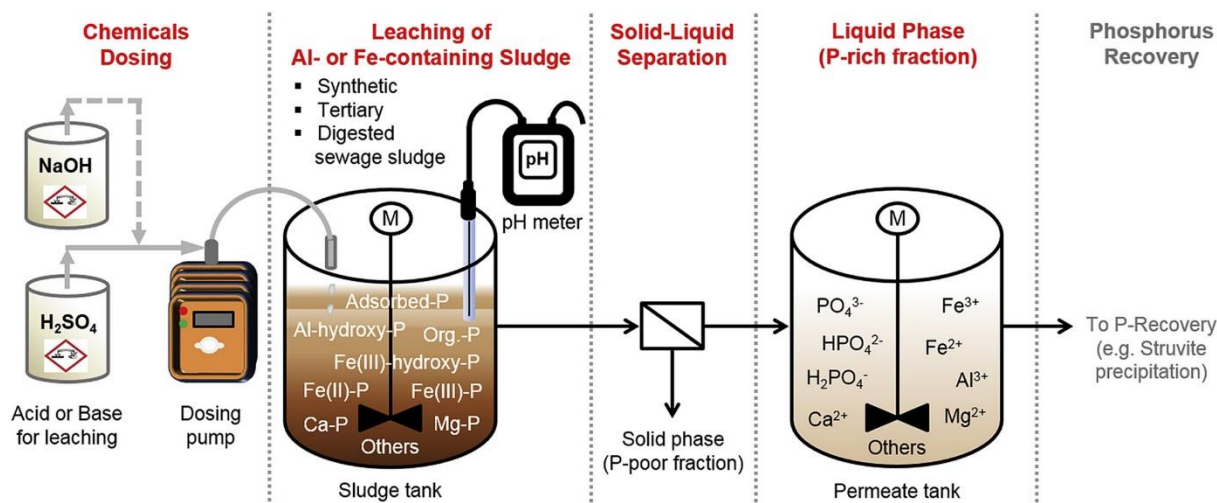


Termokemiallisella prosessilla on etunsa ja haasteensa. Etuina prosessille nähdään fosforin biosaatavampi muoto muodostuneessa tuhkassa, orgaanisten ympäristömyrkköjen palaminen termokemiallisessa käsittelyssä sekä kemiallisen reaktion suhteellisen yksinkertainen mekanismi. Haasteina termokemialliselle prosessille nähdään korkea energiankulutus, laitteiston nopea hajoaminen korroosion takia, korkeat investointikulut sekä syntynyt tuhka jäännös on tuotteena monimutkainen matriisi fosforin talteenottoon.²⁸ Jätevesilietteen tuhka vaatii usein myös jatkokäsittelyä fosforin talteenottoa varten. Jatkokäsittelynä voidaan käyttää esimerkiksi märkäkemiallista prosessia.⁸

Käytännön menetelmiä fosforin talteenotosta käyttäen termokemiallista prosessia on esimerkiksi Saksan Owschlag-kaupungin pilottijätevedenpuhdistamolla toimiva Seaborne® -prosessi. Lopputuotteena Seaborne® -prosessista saadaan struviittia.²

3.3.2 Märkäkemiallinen käsittely

Käsiteltäessä jätevesilietettä märkäkemiallisella käsittelyllä (*engl. wet chemical process*) jätevesiliete tai sen tuhka liuotetaan happoon tai emäkseen (kuva 11).^{4,9,29} Tällöin matriisin fosfori liukenee myös käytettyyn happoon tai emäkseen. Tämän jälkeen liukenematon jätevesiliete sekä fosforirikas nestefaasi erotetaan toisistaan. Fosforirikas nestefaasi vaatii jatkokäsittelyä, jotta fosfori saadaan hyödynnettävään muotoon.^{4,9} Käytettyjä jatkokäsittelytapoja ovat muun muassa neste-nesteutto, kiteyttäminen, ioninvaihto ja nanosuodatus.^{4,28} Tässä Pro gradu -tutkielmassa käytettiin jälkisaostetulle jätevesilietteelle märkäkemiallista käsittelyä ja sen jatkokäsittelynä käytettiin neste-nesteuttoja.



Kuva 11. Jätevesilietteen märkäkemiallinen liuotus happoon tai emäkseen.¹⁹

Märkäkemiallisessa käsittelyssä käytetään yleensä happona vetykloridihappoa (HCl) tai rikkihappoa (H₂SO₄), niiden ollessa suhteellisen edullisia ja helposti saatavilla. Muita käytettyjä happoja ovat esimerkiksi typpihappo (HNO₃) ja fosforihappo (H₃PO₄).^{8,28} Fosforihappo nähdään tosin kalleimpana happona kyseiseen käsittelyyn.⁸ Emäksinä käytetään taas esimerkiksi natriumhydroksidia (NaOH)^{2,9} tai kalsiumoksidia (CaO)²⁸. On myös mahdollista käyttää orgaanisia happoja, kuten esimerkiksi sitruunahappoa (C₆H₈O₇) tai oksaalihappoa (C₂H₂O₄). Orgaanisten happojen on todettu liuottavan enemmän hivenaineita verrattuna muihin yllä mainittuihin liuottimiin, erityisesti esimerkiksi kuparia (Cu), sinkkiä (Zn), lyijyä (Pb) ja arseenia (As). Epäorgaanisten happojen on taas huomattu liuottavan eniten fosforia.²⁸

Fosforin märkäkemiallisessa talteenotossa sekä happo- että emäsluottimet tuovat oma etunsa. Esimerkiksi happoliuotus on yleensä tehokkaampaa, ja tuotteena saadaan usein arvokasta fosforihappoa (H₃PO₄), mutta liuottaessa jätevesilietettä tai sen tuhkaa happoon, liukenee mukana myös paljon raskasmetalleja.^{28,33} Emäsluotus on taas verrattuna tehottomampaa fosforin liuottamiseen, mutta raskasmetallit eivät liukene yleensä emäksisiin liuottimiin.² Tuotteena fosforin märkäkemiallisesta talteenotosta voidaan saada esimerkiksi fosforihappoa tai nestefaasia voidaan jatkokäsitellä ja esimerkiksi kiteyttää siitä lannoiteteollisuudessa käytettävää struviittia (NH₄MgPO₄ · 6H₂O).^{28,33}

Yleisesti märkäkemiallisen käsittelyn etuina nähdään fosforin korkea talteenotto prosentti, laajat hyödyntämismahdollisuudet eri menetelmiin, orgaanisten ympäristömyrkyjen vähyys

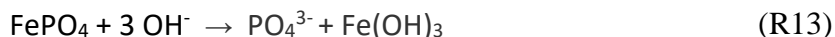
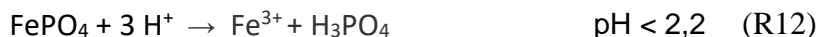
nestefaasissa sekä pienet hajuhaitat.²⁸ Haasteina märkäkemialliselle käsittelylle nähdään olevan runsas reagenssitarve,^{2,7,9} liuenneet raskasmetallit,^{7,9} spesifinen välineistö² sekä liukenemattoman jäännöksen turvallinen käsittely ja hävitys^{7,9}.

Esimerkkinä märkäkemiallisesta käsittelystä teollisuudessa on esimerkiksi Helsingin Viikinmäen jätevedenpuhdistamolla toimiva pilottihanke; RAVITA-prosessi. Menetelmä on tällä hetkellä tuotekehitysvaiheessa.²⁷ RAVITA-prosessissa matriisina käytetään jälkisaostettua tertiääristä jätevesilietettä, joka liuotetaan märkäkemiallisella käsittelyllä happoon. Tämän jälkeen haposta erotetaan jatkokäsittelyillä fosfori muista komponenteista. Tuotteena RAVITA-prosessista voidaan saada esimerkiksi fosforihappoa.¹⁴

3.3.2.1 Rautafosfaattiyhdisteiden märkäkemiallinen liuotus jälkisaostetusta jätevesilietteestä

Rautafosfaattiyhdisteet (FeP-yhdisteet) liuotetaan usein epäorgaanisiin happoihin.¹⁸ Käytetyimmät epäorgaaniset hapot FeP-yhdisteille ovat rikkihappo (H_2SO_4) ja vetykloridihappo (HCl). Myös orgaanisia happoja ja emäksiä käytetään, mutta FeP-yhdisteiden liukoisuus niihin on vähäisempää.³³ Semerci *et al.*³³ vertasivat tutkimuksessaan happo- ja emäsluotusta kuivattuun jätevesilietteeseen ja sen tuhkaan. Happona käytettiin vetykloridia ja emäksenä natriumhydroksidia. Käytettäessä happoa liuottimena, saatiin erotettua liuotusmatriisista suurempi määrä fosforia (kuivattu liete 91,1 %, tuhka 94,6 %) verrattuna emäkseen (kuivattu liete 70,3 %, tuhka 60,3 %). Tuotteena happokäsittelylle saatiin fosforihappoa (H_3PO_4), kun taas emäskäsittelyssä saatiin struviittia ($\text{NH}_4\text{MgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$).

FeP-yhdisteiden liukeneminen on pH-sidonnaista, ja rauta ja fosfori liukenevat samanaikaisesti (R9 — R13).^{21,28} Optimaalisin liuotus FeP-yhdisteille on yleensä happamissa olosuhteissa (pH < 2,2),²¹ jolloin tuotteena muodostuu esimerkiksi fosforihappoa (R10, R12). Liukoisuustehokkuus happoon tai emäkseen riippunee siitä, millaisia FeP-yhdisteitä jätevesilietteessä on. Raudan hapetusluku FeP-yhdisteessä vaikuttaa myös liukenemistehokkuuteen.¹⁸ Esimerkiksi ferfosfaattiyhdisteet vaativat stoikiometrisesti enemmän protoneita liuetakseen (R9 — R10).²¹ Täten myös käytetyn hapon tai emäksen pitoisuus vaikuttaa liuotustehokkuuteen.²⁸



FeP-yhdisteiden märkäkemialliseen liuotukseen vaikuttaa myös S/L-suhde, eli kiinteän aineen suhde nesteeseen (*engl. solid to liquid ratio*). S/L-suhde vaikuttaa liuotustehokkuuteen merkittävästi, sillä jos liuotettavan aineksen kiinteät partikkelit eivät saa tarpeeksi kontaktia liuottimen kanssa, liuotustehokkuus jää heikoksi.^{28,33,35,36} Myös talteenottomatriisi ja kontaktiaika vaikuttavat liuotustehokkuuteen, sillä eri talteenottomatriisit ovat koostumukseltaan ja FeP-pitoisuuksiltaan erilaisia.^{19,28,36}

Monea *et al.*¹⁹ tutkivat jälkisaostetun jätevesilietteen ja anaerobisesti hajotetun jätevesilietteen liuotustehokkuuksien eroja rikkihapolla ja natriumhydroksidilla, kun saostuskemikaalina oli käytetty muun muassa raudan suolaa. Tuloksia verrattiin synteettisesti valmistettuihin lietteisiin, jotka sisälsivät muun muassa rautakloridia (FeCl_3) tai rautasulfaattia (FeSO_4). Liuotuksen kontaktiaika oli 30 minuuttia. Tuloksista todettiin jätevesilietteiden vapauttavan fosforia ja rautaa liuottimeen eniten matalissa pH-olosuhteissa. Anaerobisesti hajotettu jätevesiliete, jonka saostuskemikaalina oli käytetty ferrosuolaa (Fe^{2+}), liuotti fosforia ja rautaa jo $\text{pH} \leq 5$. Jälkisaostetun jätevesilietteen, jonka saostuskemikaalina oli käytetty ferrisuolaa (Fe^{3+}), optimaalisin liuotustehokkuus todettiin olevan pH:ssa 1,5, jossa jopa ≥ 80 % jätevesilietteen kokonaisfosforista ja -raudasta saatiin liuotettua nestefaasiin. Liuottaessa jälkisaostettua jätevesilietettä millään käytetyistä liuottimista ei saavutettu merkittävää liukoisuutta FeP-yhdisteille korkeammassa pH-olosuhteissa kuin pH 2. Monea *et al.*¹⁹ toteavat, että jätevesilietteen tyypillä, käytetyllä saostuskemikaalilla sekä pH-olosuhteilla on tärkeä vaikutus optimaaliseen fosforin talteenottoon.

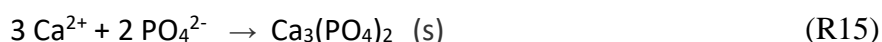
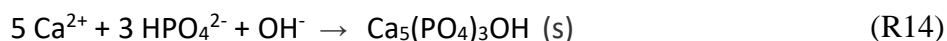
Tiivistettynä rautafosfaattiyhdisteiden (FeP) märkäkemiallinen liuotus riippuu useista tekijöistä. pH on yksi tärkeimmistä tekijöistä, mutta myös S/L-suhde vaikuttaa merkittävästi

liuotuksen tehokkuuteen. Tämän lisäksi myös käytetty liuotin, liuottimen pitoisuus, kontaktiaika, raudan hapetusluku sekä käytetty talteenottomatriisi vaikuttavat olennaisesti fosforin liukenemistehokkuuteen hapossa tai emäksessä. Useimmat parametrit optimoidaan yleensä kokeellisesti, sillä teoreettisesti on vaikea arvioida optimaalisia liuotusparametreja haastaville matriisille.

3.3.3 Kiteytys

Kiteytys tapahtuu ylikylläisessä liuoksessa nukleaation ja kidekasvun avulla. Nukleaatiossa ylikylläiset molekyylit klusteroituvat, kunnes saavutetaan stabiili ydin kiteelle. Nukleaatio riippuu vahvasti ylikylläisyysasteesta, lämpötilasta ja liuoksessa olevista muista partikkeleista. Nukleaatio voidaan saavuttaa joko spontaanisti tai siemenkiteiden avulla. Kidekasvu on nimensä mukaisesti stabiilin kideytymen ympärille kasvava kide. Kiteytyminen riippuu siis ylikylläisyydestä ja nukleaation alkamisesta, mutta tämän lisäksi kiteytysprosessiin vaikuttavat esimerkiksi pH-olosuhteet, mooliosuudet ja liuoksen sekoitusnopeus.³²

Kiteytymistä on tutkittu ja käytetty laajasti fosforin talteenotossa muuntaessa fosforia nestemäisestä faasista kiinteään teollisuudessa käytettävään muotoon.²⁸ Esimerkiksi fosforia on kiteytetty jäteveden fosforin talteenotossa kalsiumin kanssa kalsiumfosfaatiksi (CaP), kuten esimerkiksi hydroksiapatiitiksi ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$), ja magnesiumin kanssa struviitiksi, jota käytetään laajasti lannoitteena.³² Esimerkkireaktio joidenkin CaP-kiteiden muodostumiseen voidaan esittää reaktioyhtälöiden R14-R16 mukaisesti ja struviitin muodostumiselle reaktioyhtälön R17 mukaisesti:³²



jossa n kuvaa hapetusastetta, joka on riippuvainen kiteiden muodostumisolosuhteen pH-arvosta.³² Struviitti vaatii kiteytyäkseen emäksiset olosuhteet.¹

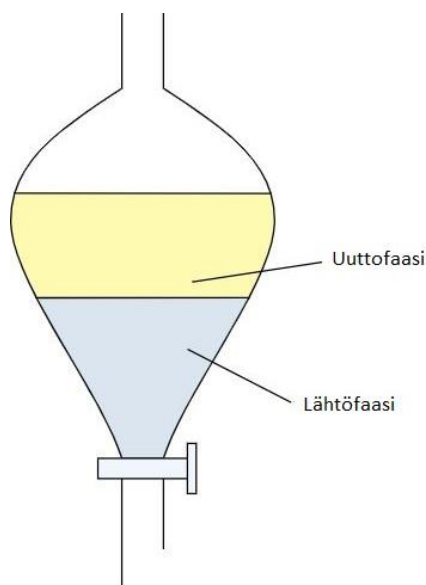
Kiteyttämisen etuina fosforin talteenotossa koetaan mekanismin laaja tutkimus ja ymmärrys sekä mahdolliset jatkoohyödyntämismahdollisuudet suoraan lannoiteteollisuudessa.³² Suurimpana haasteena fosforin kiteyttämiseksi jätevedestä koetaan sen hinta, sillä fosforin kiteytys jätevedestä on tällä hetkellä suhteellisen kallista verrattuna perinteisesti valmistettuihin fosforilannoitteisiin.³² Muita haasteita on esimerkiksi kiteytymisen hallinnan hankaluus³² ja mahdottomuus kiteyttää fosforia kiinteästä faasista¹³.

Esimerkkinä fosforin kiteytyksestä ovat esimerkiksi Alankomaissa olevat PHOSPAQ™- ja ANPHOS-prosessit, joissa molemmissa tuotetaan jätevedestä struviittia kaupalliseen käyttöön. Muita teollisesti käytössä olevia talteenottomenetelmiä ovat Belgiassa oleva NuReSys-prosessi, Japanissa toimiva Phosnix-prosessi ja Alankomaissa toimiva Crystalactor-prosessi, joissa kaikissa paitsi Crystalactor-prosessissa tuotetaan struviittia. Crystalactor-prosessissa tuotetaan fosfaattipellettejä.¹

4 METALLIEN NESTE-NESTEUUTTO

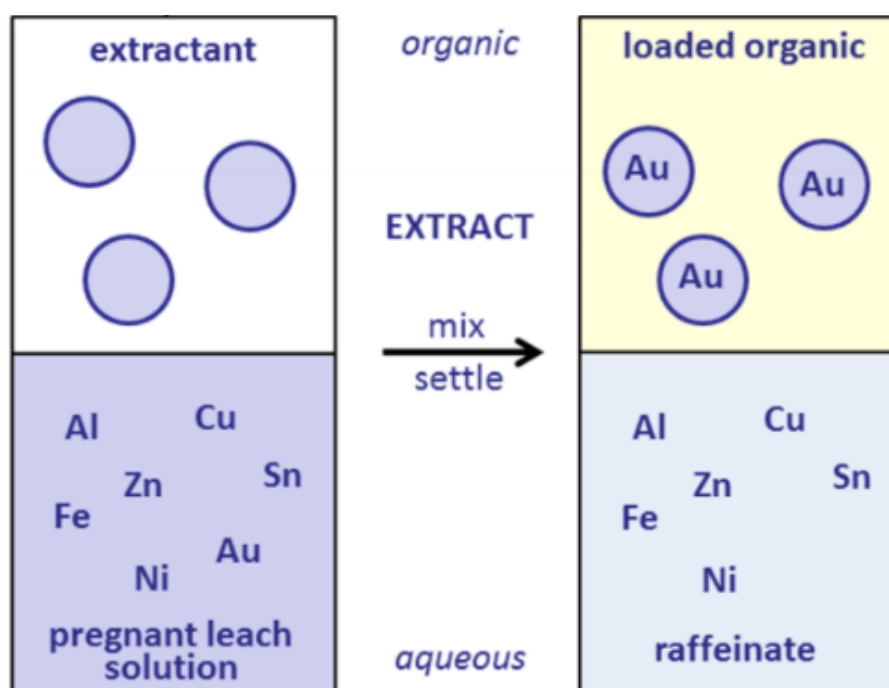
Metallien neste-nesteuutto on tutkimuksissa ja teollisuudessa paljon käytetty metallien erotus- ja puhdistusmenetelmä. Se on suhteellisen yksinkertainen menetelmä, sekä sillä on paljon erilaisia hyödyntämismahdollisuuksia.^{37a} Neste-nesteuuton laaja teollinen hyödyntäminen alkoi 1940-luvulla uraanin puhdistuksessa ydinvoimaloita varten, ja 1950-luvulla menetelmää alettiin laajemmin käyttämään kaivosteollisuudessa esimerkiksi kuparin erotukseen ja talteenottoon.^{38a} Nykyään neste-nesteuutolla on laajat sovellutukset metallien talteenotossa.^{37a}

Neste-nesteuutossa kaksi toisiinsa liukenematonta nestettä asetetaan kontaktiin keskenään. Tutkittavaa ainetta eli analyyttiä sisältävää faasia kutsutaan lähtöfaasiksi ja uuttavaa faasia, johon analyytti siirtyy, kutsutaan uuttofaasiksi. Neste-nesteuutossa analyytti jakaantuu kahden faasin välille. Usein teollisissa metallien neste-nesteuutoissa lähtöfaasina toimii vesifaasi ja uuttavana faasina toimii orgaaninen faasi. Erottaessa orgaanisia yhdisteitä voivat faasit olla myös kaksi toisiinsa liukenematonta orgaanista faasia. Vesifaasia, josta analyytti on erotettu uuttamalla, kutsutaan raffinaatiksi ja uuttofaasia, joka sisältää analyytin kutsutaan ladatuksi uuttofaasiksi. Yksinkertaisimmillaan neste-nesteuutto voidaan suorittaa erotussuppilossa sekoittaen nestefaaseja keskenään (Kuva 12).^{38a}



Kuva 12. Neste-nesteuutto erotussuppilossa.

Neste-nesteuutossa kontaktiin asetettuja nestefaaseja sekoitetaan tehostamaan uuttoreaktion ja siten jakaantumisen nopeutta. Uuton tarkoituksena on saada analyytti jakaantumaan spesifisesti vain uuttofaasiin, jolloin se saadaan selektiivisesti erotettua esimerkiksi lähtöfaasin epäpuhtauksista (kuva 13). Analyytin siirtyminen faasista toiseen perustuu uuttofaasin ja analyytin muodostaman uuttoyhdisteen suhteelliseen liukoisuuteen. Uuttoyhdisteen suhteellinen liukoisuus tulisi siirtymän kannalta olla suurempi uuttofaasiin kuin vesifaasiin. Muita analyytin jakaantumiseen vaikuttavia tekijöitä ovat muun muassa lähtöfaasin komponentit, nestefaasin liukoisuus, analyytin kemiallinen koostumus, pH-olosuhde sekä uuttofaasin muut komponentit.^{38a}



Kuva 13. Analyytin jakaantuminen neste-nesteuutossa.³⁹

4.1 Nesteiden liukoisuus

Neste-nesteuutto perustuu erityisesti nesteiden liukoisuuteen, sillä esimerkiksi kahden nestefaasin tulee olla liukenemattomia toisiinsa. Samoin nesteiden ominaisuudet vaikuttavat myös analyytin liukoisuuteen uuttofaasiin ja täten uuton tehokkuuteen. Näitä ominaisuuksia ovat nesteiden viskositeetti, pintajännitys, höyrönpaine, tiheys, polaarisuus ja polarisoitumiskyky.^{37a}

Itse liukoisuus perustuu nesteen kemialliseen koostumukseen. Nesteen muodostavat partikkelit määräävät nesteiden ominaisuuksia. Esimerkiksi nesteiden liukoisuus perustuu erityisesti polaarisuuteen, ja siten elektronegatiivisuuseroihin, symmetriaan ja yhdisteiden tai molekyylien kokoon. Jos molekyylin tai yhdisteen elektronegatiivisuus on noin alle 1,7 sanotaan yhdistettä tai molekyyliä poolittomaksi. Tosin rakenteellisesti suuri koko tai symmetria voivat vaikuttaa elektronegatiivisuuteen vähentäen sitä. Poolittomien molekyylien tai yhdisteiden välillä vallitsevat dispersiosidokset. Poolisten yhdisteiden välillä vallitsevat taas dipoli-dipolisidokset, joista vahvimpiin lukeutuu vetysidos. Yleensä orgaaniset yhdisteet ovat pitkien hiilivetyketjujensa takia poolittomia, kun taas vesiliuokset ovat vahvasti poolisia. Poolisuuksiltaan samankaltaiset nesteet liukenevat toisiinsa. Tämä selittää esimerkiksi sitä, etteivät pooliton orgaaninen faasi ja poolinen vesifaasi liukene toisiinsa vaan muodostavat nesteessä kaksi toisiinsa liukenematonta kerrosta.^{37a}

Koheesio pitää nesteet koossa, ja koheesion voimakkuus vaikuttaa myös nesteiden pintajännitykseen. Koheesion voimakkuus on verrannollinen nesteiden liukoisuuteen. Nesteiden liukoisuus voidaan laskea liukoisuusparametrilla δ , jonka neliö on koheesioenergiatiheys δ^2 (yhtälö 1).^{37a}

$$\delta^2 = \frac{\Delta H^V - RT}{V}, \quad (1)$$

jossa ΔH^V on höyrynpaine, R on kaasuvakio, T on lämpötila ja V on tilavuus.

Täten voidaan todeta, että nesteiden liukoisuuteen vaikuttaa merkittävästi nesteiden kemiallinen koostumus ja nesteiden ominaisuudet, jotka vastaavasti vaikuttavat neste-nesteuuttoihin.

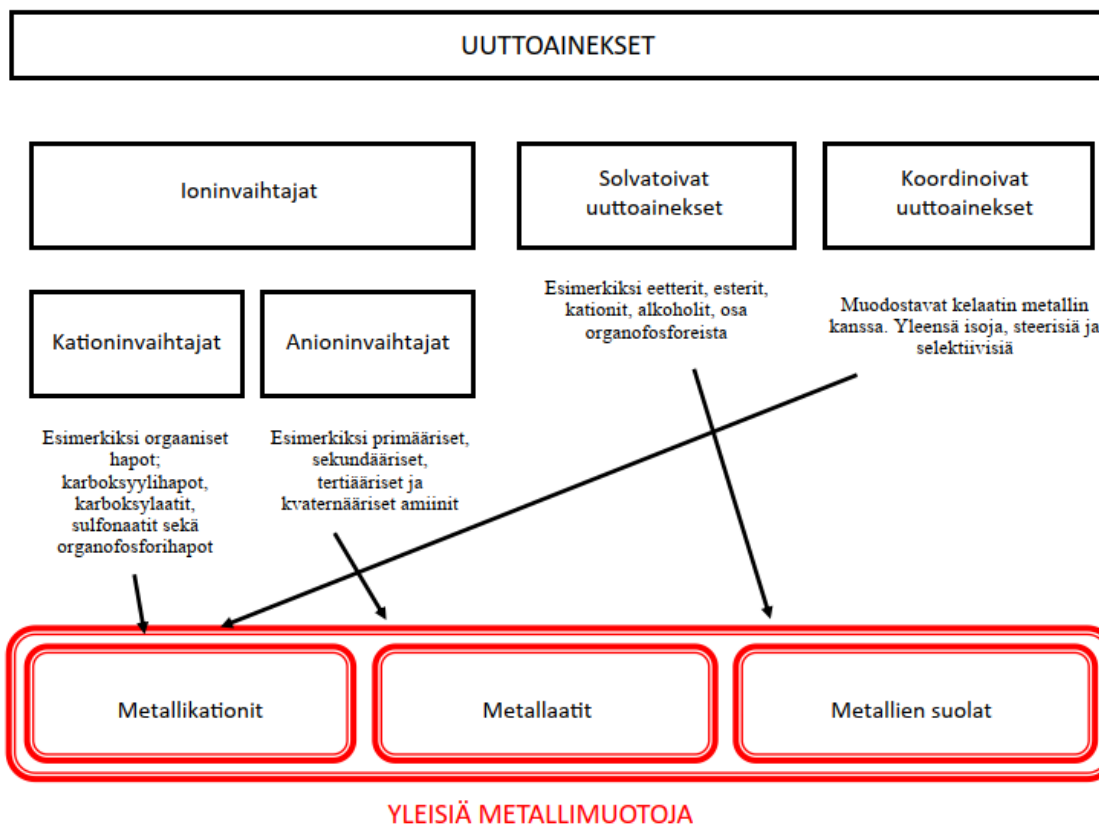
4.2 Uuttofaasi

Uuttofaasi koostuu usein uuttoaineesta ja liuottimesta. Uuttofaasiin voidaan myös lisätä faasimodifikaattori. Uuttoaineuksen tehtävä on ensin dehydratoida uutettava ioni tai yhdiste, jonka jälkeen analyytin varaus neutraloidaan. Nämä ovat uuton reaktion päävaiheita, jotka mahdollistavat analyytin liukoisuuden uuttofaasiin.⁴⁰

4.2.1 Uuttoaines

Uuttoaineuksen tärkeimmät tehtävät ovat selektiivisesti erottaa haluttua analyytti tehokkaasti ja nopeasti ilman monimutkaisia sivureaktioita. Valitun uuttoaineuksen tulisi olla myös termisesti stabiili ja sen liukoisuuden tulisi olla pieni vesifaasiin. Muita vaatimuksia uuttoaineeksille on esimerkiksi, että uuttoaineuksen tulisi olla uudestaan käytettävä, mahdollisimman vähän myrkyllinen biologisille systeemeille ja teollisissa prosesseissa mahdollisimman edullinen ja helposti saatavilla. Myös takaisinuuton eli strippauksen (osio 5.7) tulisi olla nopea, tehokas ja palauttaa uuttoaines mahdollisimman hyvin takaisin alkuperäiseen tilaansa.^{37b}

Uuttoaineukset voidaan jakaa kolmeen pääryhmään, jotka ovat ioninvaihtajat, solvatoivat uuttoaineukset sekä koordinoituvat uuttoaineukset (kuva 14). Ioninvaihtajat voidaan jakaa kahteen alaryhmään, jotka ovat kationinvaihtajat ja anioninvaihtajat. Jokainen uuttoaines toimii erilaisella uuttomekanismilla.⁴⁰ Kuvassa 14 on havainnollistettu eri uuttoainesten pääryhmät ja niihin yleensä liittyvät uuttomekanismit. Uuttomekanismeja käsitellään enemmän osiossa 5.2.2.1–5.2.2.3. Uuttoaineuksia voi olla myös useampia samassa uuttosysteemissä, tällöin puhutaan uuttoaineseoksista.



Kuva 14. Tiivistys yleisten uuttoaaineiden jaottelusta ja esimerkkejä metallianalyyteistä, joita ne voivat uuttaa.

4.2.2 Liuotin

Liuottimen tehtävä on nimensä mukaisesti liuottaa uuttoaainesta. Uuttoainekset ovat usein viskositeetiltään ja/tai tiheyksiltään suuria. Tällöin esimerkiksi sekoituksen jälkeen faasien erottuminen vie kauan aikaa. Liuotin pienentää uuttoaainefaasin viskositeettia ja tiheyttä, jolloin faasien erottuminen on nopeampaa. Liuotin liuottaa tämän lisäksi myös itse uuttoyhdistettä tai uuttokompleksia, jolloin sen jakaantuminen ja liukoisuus uuttoaainefaasiin on suurempi.^{40,41} Tämän lisäksi liuotin ehkäisee emulsion muodostumista.⁴²

Liuotin nopeuttaa myös itse analyytin jakaantumista ja mahdollista kemiallista reaktiota, sillä liuotin edesauttaa uuttoaainefaasin pisaroitumista, jolloin uuttoaainefaasi tapahtuu tehokkaammin, sillä uuttoaainefaasin pisaroituminen kasvattaa kahden nestefaasin välistä reaktiopinta-alaa. Yleensä liuottimet ovat aromaattisia tai alifaattisia pitkäketjuisia hiilivetyjä. Niillä on usein matala viskositeetti ja pieni tiheys.⁴⁰

Valittaessa liuotinta, yleisvaatimuksina ovat esimerkiksi, että liuotin liuottaa uuttoaainesta sekä muodostunutta uuttokompleksia. Liuotin ei myöskään saisi aiheuttaa kolmannen faasin muodostumista (osio 5.2.3). Liuottimen tulisi olla liukenematon vesifaasiin, se ei saisi haihtua uutossa ja sen ei tulisi merkittävästi vaikuttaa uuttoprosessiin tai -mekanismiin. Teollisessa käytössä liuottimen tulisi olla myös kemiallisesti stabiili, omata korkeamman leimahduspisteen kuin käytetty uuttolämpötila sekä olla edullisesti ja helposti saatavilla.^{37b}

4.2.3 Faasimodifikaattori, kolmas faasi ja synergiaetu

Jos neste-nesteuutossa muodostunut uuttokompleksi sisältää esimerkiksi runsaasti metallien hydroksideja, vesimolekyylejä tai muita poolisia komponentteja, kasvaa uuttoaineen poolisuus. Tällöin voi muodostua kolmas faasi, joka sisältää uuttokomplekseja, jotka eivät ole tarpeeksi liukoisia kumpaankaan alkuperäiseen faasiin.^{37b} Kolmas faasi voidaan ehkäistä esimerkiksi lisäämällä uuttoaasiin faasimodifikaattori, jonka tehtävänä on kasvattaa uuttoyhdisteen eli uuttokompleksin liukoisuutta, joka tällöin vähentää kolmannen faasin syntymisen riskiä. Faasimodifikaattori edesauttaa myös faasien erottumista toisistaan ja tuo mahdollisesti synergiaetua uuttoon.^{37a,41} Synergiaedulla tarkoitetaan etua, joka syntyy, kun uuttoaines ja faasimodifikaattori yhdessä tehostavat uuttoa.^{41,42}

Faasimodifikaattori on yleensä vahva Lewis-emäs. Usein faasimodifikaattorit ovat esimerkiksi alkoholeja, ketoneita tai estereitä. Solvatoivia, neutraaleja uuttoaaineita käytetään myös faasimodifikaattoreina. Esimerkiksi TBP:tä eli tributyylifosfaattia ja n-oktanolia käytetään solvatoivista uuttoaaineista faasimodifikaattoreina.^{38b}

Kolmas faasi koetaan neste-nesteuuton yhteydessä ongelmaksi, sillä kolmatta faasia on vaikea käsitellä. Tällöin uuttoaainesta ja analyyttiä menetetään prosessissa ja kolmannen faasin hävitys on ongelmallista. Kolmas faasi muodostaa reagenssi- ja analyyttihävikkiä sekä kasvattaa uuttoa operationaalista hintaa.⁴³

4.3 Analyytin siirtyminen uuttoaasiin

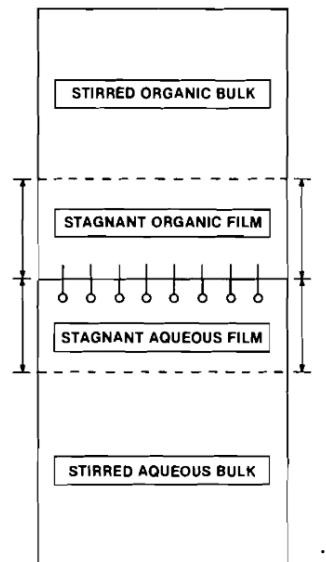
Analyytti siirtyy lähtöfaasista uuttoaasiin diffuusiolla ja kemiallisella reaktiolla. Uutto voi tapahtua myös pelkästään diffuusiolla ilman kemiallista reaktiota. Neste-nesteuutossa diffuusiota ajaa kemiallinen potentiaali ja/tai konsentraatiogradientti. Diffuusio vaikuttaa myös

neste-nesteuton kinetiikkaan, sillä kahden nesteen välille syntyvä diffuusiofilmi vaikuttaa merkittävästi analyytin jakaantumisen nopeuteen kahden faasin välillä.^{37a}

4.3.1 Diffuusiofilmi

Neste-nesteutoissa tapahtuu aina diffuusio, jossa muodostuneet komponentit siirtyvät massasiirtymällä faasista toiseen. Tämä tapahtuu diffuusiolla diffuusiofilmin läpi. Diffuusion nopeus määrittyy yleensä diffuusiofilmin resistanssin mukaan. Täten itse diffuusio ajaa tasapainon kinetiikkaa. Tällöin reaktioaika voi olla pidempi kuin tilanteessa, jossa reaktio tapahtuu vain yhdessä faasissa.^{37a,44}

Diffuusiofilmi syntyy, kun kaksi toisiinsa liukenematonta nestettä ovat kosketuksissa, johtuen nesteiden polarisaatioeroista ja pintajännityksestä. Diffuusiofilmi voidaan hajottaa rakenteeltaan kahteen osaan, joiden välissä on faasien varsinainen rajapinta (kuva 15). Diffuusiofilmin yhteenlaskettu koko kuvataan molempien faasien filmien korkeutena ja se on yleensä noin 50–500 mikrometrin luokkaa.^{37a,44}



Kuva 15. Diffuusiofilmin rakenne.⁴⁴

Diffuusiota nopeutetaan yleensä sekoittamalla neste-nesteuuttosysteemiä. Tällöin esimerkiksi vesifaasin päätyessä pisaroina orgaaniseen faasiin, muodostuu pisaroiden ympärille omat diffuusiofilmit, jotka lisäävät diffuusiofilmin kokonaispinta-alaa. Diffuusiopinta-alan kasvu kasvattaa täten myös analyytin siirtymäpinta-alaa. Sekoittamalla nopeutetaan neste-nesteuuttoa kasvattamalla diffuusionopeutta.^{37a,44}

4.2.2 Metallien uuttomekanismit

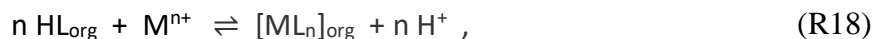
Metallien neste-nesteuutto tapahtuu yleensä sekä diffuusiolla että kemiallisella reaktiolla. Uuttomekanismiin vaikuttaa esimerkiksi analyytti, lähtöfaasi sekä uuttoaines. Jotta kemiallinen tasapaino suosisi syntyneen tuotteen jakaantumista uuttofaasiin, tulisi tuotteen olla termodynaamisesti stabiilimpi orgaanisessa faasissa verrattuna vesifaasiin. Tuotteen tulee myös olla neutraali ja liukoinen orgaaniseen faasiin.³⁹

Metallien neste-nesteuutossa syntyvä tuote on yleensä metallikompleksi, jossa uuttoaines on sitoutunut ligandina metallin primääriseen tai sekundääriseen ligandikenttään.^{39,45} Metallin voi olla myös sitoutuneena uuttoainekseen supramolekulaarisesti.³⁹ Parhaiten ymmärretyissä uuttomekanismeissa uuttoaines on sitoutunut suoraan analyyttimetalliin.⁴⁰ Muodostuneet metallikompleksit tai metalliyhdisteet noudattavat usein konventionaalista koordinaatiokemiaa ja ligandikenttäteoriaa.³⁹ Myös supramolekulaariset vuorovaikutukset vaikuttavat muodostuneeseen tuotteeseen ja sen stabiilisuuteen uuttofaasissa.^{39,40}

Metallien neste-nesteuuttomekanismit voidaan jaotella eri tavoilla. Tässä tutkielmassa jaottelu on tehty uuttoaineen kanssa reagoivan metallimuodon mukaan. Reagoivat metallimuodot ovat muun muassa metallikationit (M^{n+}), metallaatit (MX_m^{n-}) sekä metallisuolat (MX_m).

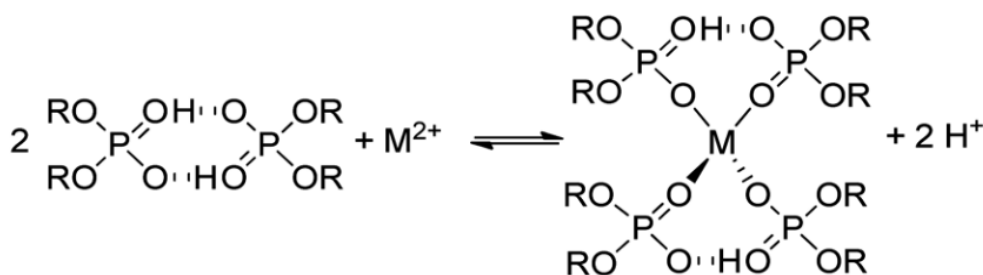
4.2.2.1 Metallikationeiden (M^{n+}) uuttomekanismi

Metallikationeiden uuttomekanismi on yleisin ja parhaiten ymmärretty uuttomekanismi. Metallikationeiden uuttomekanismeissa yleensä lievästi hapan uuttoaines kompleksoituu metallin primääriseen ligandikenttään.³⁹ Metallikationeiden uuttomekanismeissa uuttoaines luovuttaa protonin, muuttuen anioniksi, joka taas sitoutuu metallikationiin (R18).^{39,40,45,46}



jossa L kuvaa uuttoaainesta, M kuvaa metallia ja n kuvaa metallin varausta. Vastaisuudessa myös muissa esimerkkiuuttoreaktioissa käytetään näitä termejä.

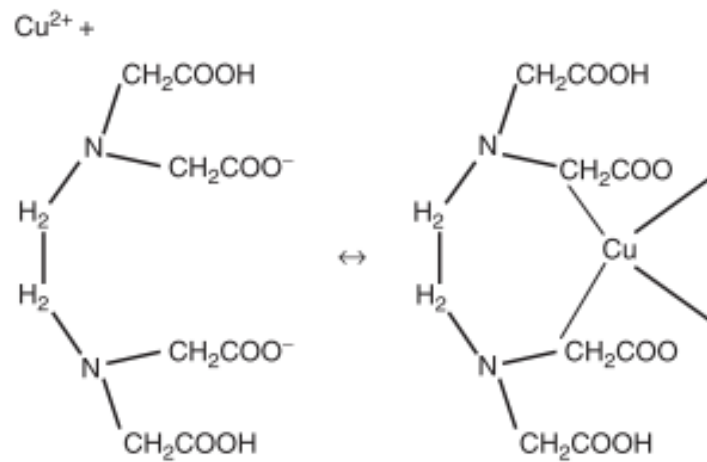
Uuttoaineet ovat usein metallikationeiden uuttomekanismissa orgaanisia happoja, kelatoituvia Lewis-emäksiä tai molempia. Uuttoaineiksina käytetään esimerkiksi koordinoituvia uuttoaineksia tai kationinvaihtajia. Kationinvaihtajat ovat usein organofosforeita, karboksylaatteja tai sulfonaatteja.⁴⁰ Esimerkiksi DEHPAa eli bis-(2-etyyliheksyyli)-fosfaattia käytetään kationinvaihtajana metallien neste-nesteuutossa (kuva 16).³⁹



Kuva 16. D2EHPAn ja divalenttisen metallikationin uuttomekanismi havainnollistettuna.⁴⁶

Reaktioyhtälöstä R18 ja kuvasta 16 nähdään uuttoaineksen luovuttavan protoneita, jotka jakaantuvat liukoisuutensa perusteella valtaosin vesifaasiin.⁴⁷ Tällöin vesifaasi happamoituu uuton edetessä. Uuttoainesmolekyylit voivat sitoutua myös eri metalleihin, mutta tietyissä pH-olosuhteissa ligandi sitoutuu jokseenkin selektiivisesti tiettyihin metalleihin. Täten muokkaamalla pH-olosuhteita, voidaan selektiivisesti erottaa haluttua metallia,^{38a,47} ja siten metallikationeiden uutto on pH-riippuvaista.

Metallikationeiden uutto voi tapahtua myös kelaatiolla. Tällöin uuttoaainesta kutsutaan koordinoivaksi uuttoainekseksi. Uuttoaines sisältää tällöin usein hiilivetyketjun päissä typpi- tai happiryhmän. Tällöin koordinoitua uuttoaines sitoo metallikationin ja muodostaa heterosyklisen kelaatin ionin dissosiaation ja assosiaation kautta (kuva 17). Koordinoivat uuttoainekset ovat usein hyvin selektiivisiä, sillä niiden steerisyys rajaa sitoutuvia analyyttejä.⁴⁰

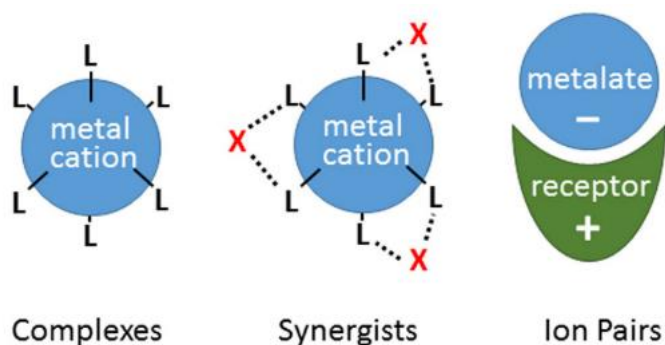


Kuva 17. Kuparin kelaatio etyleenidiamiinitetraetikkahapolla (EDTA).⁴⁰

4.2.2.2 Metallaattien (MX_m^{n-}) uuttomekanismi

Metallaattien uutoissa käytetyin uuttoaines on anioninvaihtajat.^{37b} Metallaatit ovat metalleja, joihin on sitoutunut lähtöfaasista negatiivisesti varautuneita komponentteja, kuten esimerkiksi hydroksidiryhmiä tai klorideja, jolloin muodostuneen metallaatin kokonaisvaraus on negatiivinen.^{45,46} Esimerkiksi nikkelin ja koboltin erotuksessa neste-nesteuutolla lähtöfaasi on vetykloridihappomedia. Tällöin kloridi-ionit voivat sitoutua erotettavaan metalliin, muodostaen metallaatin.^{38e,45,46}

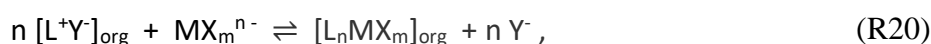
Metallaattien neste-nesteuutossa uuttoaines ei pysty korvaamaan vahvasti sitoutuneita negatiivisia ioneja tai yhdisteitä, jolloin uuttoaines sitoutuu elektrostaattisesti metallaattiin.⁴⁶ Tällöin sidokset metallaatin ja uuttoaineuksen välillä ovat supramolekulaarisia, kuten esimerkiksi vetysidoksia ja π -sidoksia. Tämä sitoutumistapa poikkeaa esimerkiksi metallikationeiden uuttomekanismista kationinvaihtajilla, (kuva 18) jossa muodostuu pääsääntöisesti kompleksiyhdisteitä metallin ja uuttoaineuksen välillä.^{39,45,46}



Kuva 18. Mahdollisia metallin ja uuttoaineksen muodostamia yhdisteitä. ”Complexes” (vas.) kuvaa kationinvaihtomekanismia, ”Synergists” (kesk.) kuvaa synergiaetua ja ”Ion pairs” (oik.) kuvaa metallaatin ja uuttoaineksen elektrostaattista ja supramolekulaarista sitoutumista. Kuvassa ”Metal cation” kuvaa uutettavaa metallianalyyttia ja L kuvaa siihen sitoutunutta neutraalia tai anionista ligandia.³⁹

Metallaattien uutto koetaan muihin uuttomekanismeihin haastavana, koska uuttoaaine sitoutuu metallaattiin supramolekulaarisesti, jolloin syntyneen yhdisteen rakenne voi vaihdella.^{39,45,46} Metallaattien uuttoreaktion selektiivisyys riippuu esimerkiksi metallin varauksesta, ionikoosta ja muodostuneiden sidosten vahvuuksista.³⁹ Muodostuneen metallaatin stabiilisuus vaikuttaa uuton tehokkuuteen.⁴⁵

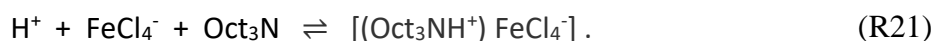
Metallaattien uuttoaineina käytetään usein neutraalia, helposti protonoituvaa uuttoaainesta (R19) tai pysyvästi positiivisesti varautunutta uuttoaainesta (R20). Usein käytettyjä anioninvaihtajia ovat esimerkiksi amiinit. Amiinien uuttokyky kasvaa niiden streerisyyden kasvaessa; tertiäärinen amiini > sekundäärinen amiini > primäärinen amiini. Yleensä metallaattien uuttoreaktiot vaativat jonkinlaisen faasimodifikaattorin estämään kolmannen faasin muodostumista.⁴⁵ Usein teollisuudessa käytettyjä helposti protonoituvia anioninvaihtajia ovat esimerkiksi trialkyyliamiinit sekä trialkyylifosfiinin oksidit.⁴⁶



jossa Y^- kuvaa mahdollisesti uuttoainekseen konjugoitunutta negatiivisesti varautunutta ionia tai yhdistettä.

Neutraalit, helposti protonoituvat uuttofaasit vaativat yleensä happaman lähtöfaasin. Tällöin neutraali uuttoaines protonoituu ($(LH)_n^+$), ja siitä muodostuu orgaaninen happo. Reaktioyhtälön 19 mukaisesti protonoitunut uuttoaines ja metallaatti muodostavat neutraalin yhdisteen.^{39,45,46}

Esimerkkinä Cherkasov *et al.*⁴⁸ mukaan kolmivalenttisen raudan reaktioyhtälö (R21) voidaan esittää seuraavasti, kun uuttoaineena toimii trioktyyliamiini (Oct_3N) ja lähtöfaasi on vetykloridihappo. Reaktioyhtälössä 21 voidaan nähdä myös tertiäärisen amiinin protonoituminen.



Nikkelin ja koboltin erottamiseen on myös käytetty metallaattien uuttomekanismia. (R22) Tällöin anioninvaihtajana toimii tertiäärinen amiini ja lähtöfaasina toimii vetykloridihappo. Esimerkissä koboltti sitoutuu anioninvaihtajaan ja muodostunut neutraali uuttokompleksi siirtyy orgaaniseen faasiin.^{38e} Tällöin nikkeli voidaan selektiivisesti erottaa koboltista, sillä kloridi-ionit suosivat metallaatin muodostamista koboltin kanssa suhteessa nikkeliin⁴⁶.



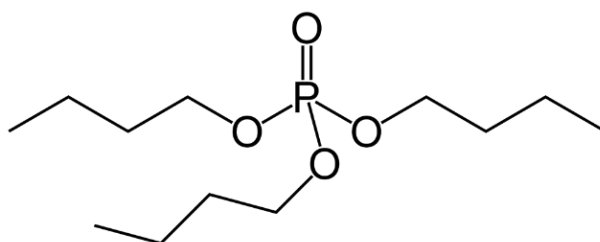
Kyseistä esimerkkiprosessia koboltin ja nikkelin erottamiseen käytetään teollisesti esimerkiksi Norjassa sekä Japanissa.^{38e}

Metallaattien uutossa metallien hydraatioaste vaikuttaa myös vahvasti uuton tehokkuuteen.^{45,49} Hofmeisterin taipumuksen (*engl. Hofmeister bias*) mukaan suuren hydraatioasteeseen taipuvaiset metallit eivät siirry helposti orgaaniseen faasiin verrattuna matalan hydraatioasteeseen taipuvaisiin metalleihin.⁴⁹ Siten myös metallin hydratoitumistaipumus vaikuttaa vahvasti Hofmeisterin taipumuksen mukaan neste-nesteuton tehokkuuteen.

4.2.2.3 Metallisuolojen (MX_m) uuttomekanismi

Metallisuolojen uutto tapahtuu solvaatiolla. Vesifaasissa olevat metallikationit sitovat itselleen anionisia yhdisteitä, muodostaen metallisuolan. Metallisuolan hydraatioaste riippuu metalliin sitoutuneesta ionista tai yhdisteestä.^{37b,45,46} Esimerkiksi sulfaatti on heikko primäärisen kentän ligandi, jolla on vahva hydraatioaste.⁴⁶

Metallisuolojen neste-nesteuutossa uuttoaineksena käytetään yleensä solvatoivaa, neutraalia uuttoaainesta, joka sisältävää vahvasti poolisia happoaatomeja, joilla on suuri elektronitiheys, kuten esimerkiksi eetterit, esterit ja ketonit. Teollisesti paljon käytettyjä neutraaleja uuttoaaineita metallisuolojen uuttoon on esimerkiksi TBP (kuva 19) ja metyyliisobutyryliketoni eli MIBK.^{40,45}



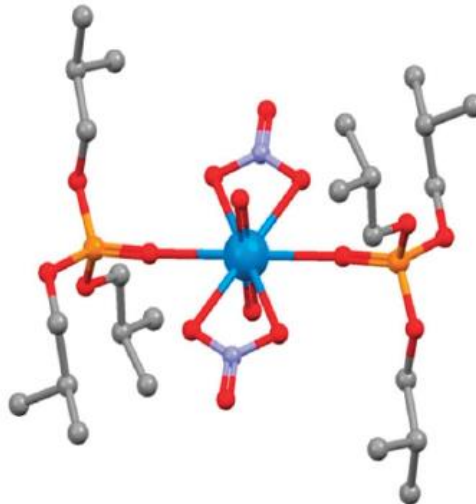
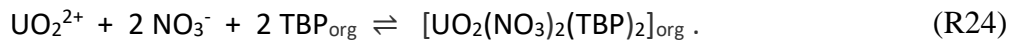
Kuva 19. Tributyylifosfaatin eli TBP:n rakenne.³⁹

Uutossa neutraali uuttoaines poistaa ja korvaa metallisuolan hydraatiokentän. Tällöin metallisuolaa ympäröivät vesimolekyylit ja uuttoaines kilpailevat metallisuolasta.^{37b} Tarkasteltaessa uuttoa ligandikenttäteorian näkökulmasta, uuttoaines voi kilpailla myös primäärisen ligandikentän anioneiden kanssa. Täten uuttoaines voi sitoutua joko metallin primääriseen tai sekundääriseen ligandikenttään. Sitoutuminen metallisuolaan voi tosin tapahtua myös supramolekulaarisesti.⁴⁵

Metallisuolojen uuttoa selektiivisyyteen sekä tehokkuuteen vaikuttavat muun muassa muodostunut uuttoyhdiste, lähtöfaasin pH, hydraatioaste sekä eri sidosten sidosvahvuus.^{37b} Metallisuolojen solvaatio koetaan yleensä hankalaksi yleistää vaihtelevasta mekanismista johtuen. Yksinkertaistettu reaktioyhtälö havainnollistamaan yhtä metallisuolojen neste-nesteuuttomekanismia on esitetty reaktioyhtälössä R23;^{39,45,46}



Esimerkiksi PUREX-prosessi (R24) käyttää solvaatiota muun muassa uraanin talteenotossa. Mekanismi on myös R23 mukainen. Uuttoaineena käytetään TBP:tä ja lähtöfaasin mediana toimii typpihappo. Tällöin TBP poistaa lähtöfaasissa muodostuneen uraaniyhdisteen hydraatiokentän ja koordinoituu metallisuolaan.⁴⁵ Kuvassa 20 on havainnollistettu PUREX-prosessista muodostuneen tuotteen rakenne.

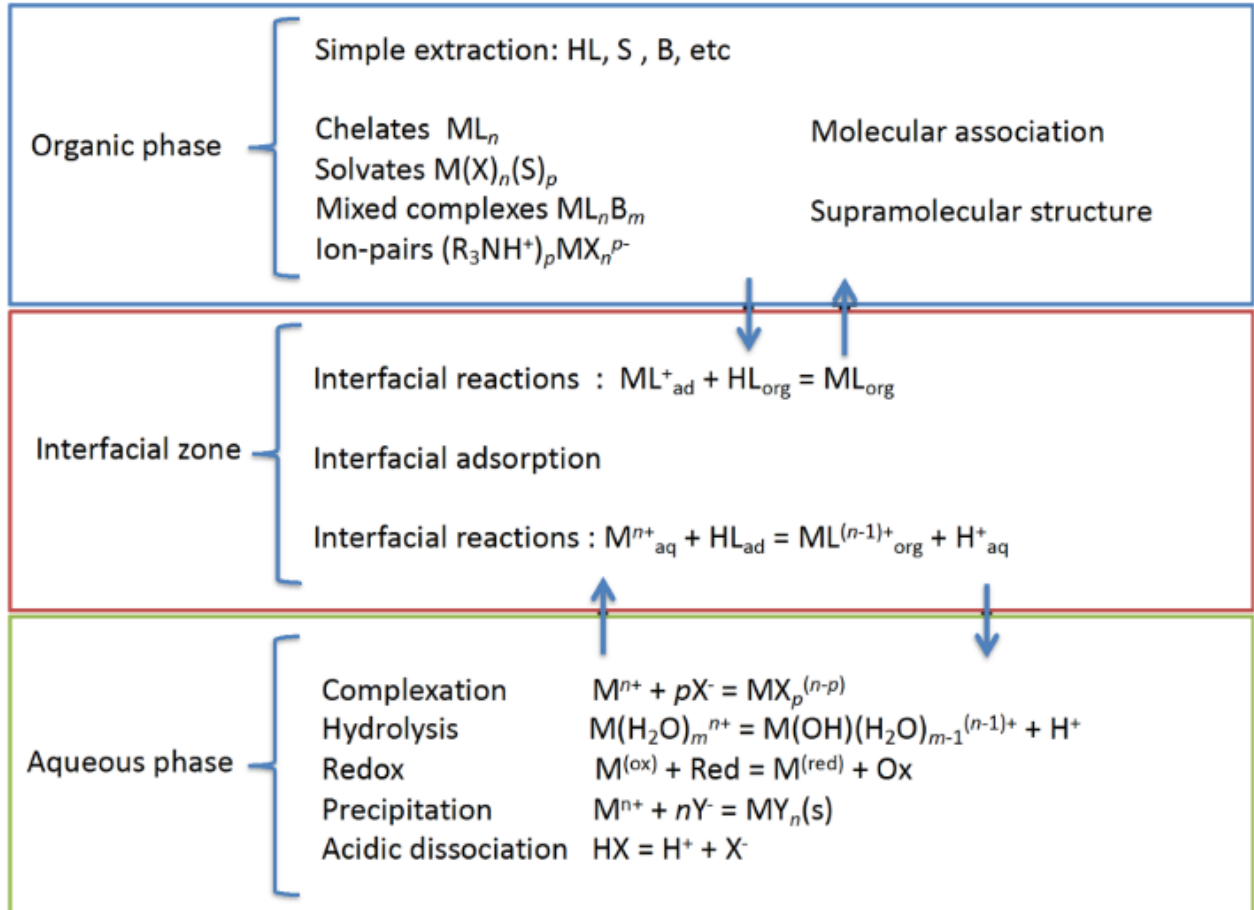


Kuva 20. PUREX-prosessista muodostunut uuttokompleksi $[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2(\text{TBP})_2]_{\text{org}}$.⁴⁵

4.2.2.4 Muut uuttoon vaikuttavat reaktiot

Metallien neste-nesteuutoissa tapahtuu myös lukuisia muita reaktioita itse uuttoreaktion lisäksi (kuva 21). Näitä ovat vesifaasissa esimerkiksi hydrolyysi, hapetus-pelkistys -reaktiot, saostumisreaktiot, happojen liukeneminen, hydratoituminen sekä analyytin reaktiot vesifaasin muiden partikkelien kanssa. Jotta tasapaino asettuisi uuttoreaktion tuotteen pysymiseen orgaanisessa faasissa, muodostuu orgaanisen aineksen eri komponenttien välille molekulaarisia ja/tai supramolekulaarisia vuorovaikutuksia. Tällöin syntyneitä tuotteita voi olla lukuisia

päätuotteen lisäksi. Mahdolliset tuotteet ovat esimerkiksi kelaatteja, kompleksiyhdisteitä, ionipareja tai supramolekulaarisia yhdisteitä.³⁹



Kuva 21. Metallien neste-nesteuuttojen pääreaktiot.³⁹

4.4 Neste-nesteuuton tehokkuus ja selektiivisyys

Neste-nesteuuton selektiivisyys on yksi teollisuudessa tärkein metallien neste-nesteuuton parametreja.^{37a} Yleensä lähtöfaasi sisältää epäpuhtauksia, joista analyytti halutaan selektiivisesti erottaa. Tämän lisäksi halutaan uuton eli jakaantumissuhteen uuttofaasiin olevan mahdollisimman tehokas.

4.4.1 Uuton tehokkuus

Uuton tehokkuutta, eli analyytin jakaantumista uuttofaasien välille, voidaan tutkia matemaattisella tarkastelulla. Uuton tehokkuutta halutaan optimoida mahdollisimman suureksi uuttofaasiin, jotta analyytti saadaan erotettua ja talteenotettua mahdollisimman tehokkaasti. Siirtymävakiolla K_d (engl. *distribution constant tai partition coefficient*) voidaan selvittää yksittäisten komponenttien jakaantumista lähtöfaasista uuttofaasiin. Siirtymävakio voidaan selvittää Nerstin yksinkertaistetulla relaatiolla, joka on esitetty yhtälössä 2 reaktioyhtälölle R25.^{37a}



$$K_d = \frac{[A]_{\text{org}}}{[A]_{\text{aq}}} \quad (2)$$

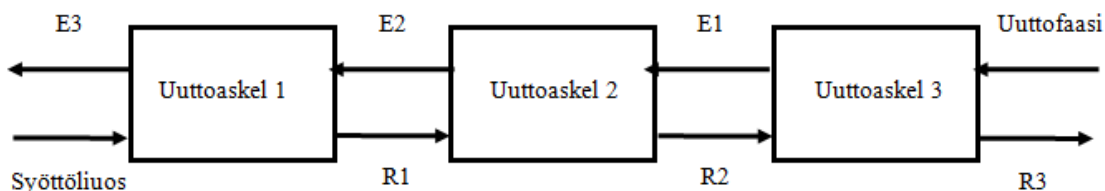
jossa K_d on siirtymävakio ja A kuvaa analyytin yhtä komponenttia.

Vaihtoehtoisesti siirtymävakiolle käytetään usein jakaantumissuhdetta (engl. *distribution ratio*). Jakaantumissuhteessa huomioidaan kaikki analyytin komponentit, kuten esimerkiksi kaikki raudan eri hapetusasteet liuoksessa, ja se on yksi useammin käytetyistä ilmaisutavoista uuton tehokkuudelle. Jakaantumissuhteessa analyytin kokonaisreaktio ja stoikiometria tulee tuntea. Jakaantumissuhdetta voidaan selvittää soveltamalla Nerstin relaatiota useampaan komponenttiin. Jakaantumissuhde D on esitetty yhtälössä 3.^{37a}

$$D = \frac{[A]_{\text{kok., org}}}{[A]_{\text{kok., aq}}} \quad (3)$$

Jakaantumissuhdeyhtälössä A kuvaa kaikkia analyytin muotoja, hapetusasteita tai muotoa merkityssä faasissa. Jakaantumissuhteella lasketaankin analyytin pitoisuuden jakaantumista faasien välillä, riippumatta sen muodosta.^{37a} Jos uuttofaasi ja lähtöfaasi ovat tilavuussuhteiltaan/virtaamiltaan erilaiset, voidaan suhteutus laskea jakaantumissuhteeseen massataseen yhtälöstä (yhtälö 4), jossa on huomioitu faasien virtaamien suhde. Yhtälö 4 on

tehty vastavirtautolle (kuva 22). Massataseen yhtälöä voi myös hyödyntää strippauksen laskuihin.^{38d}



Kuva 22. Vastavirtautto. R kuvaa raffinaattia ja E kuvaa uuttoja.

$$[A]_{\text{org}(n)} V_{\text{org}} + [A]_{\text{aq}(1)} V_{\text{aq}} = [A]_{\text{org}(0)} V_{\text{org}} + [A]_{\text{aq}(n+1)} V_{\text{aq}} \quad (4)$$

A kuvaa analyyttiä, V virtaamaa ja n kuvaa uuttoaskelten määrää.

Jakaantumissuhde avataan yleensä kirjallisuudessa yleensä vielä prosentimuotoon, jota kutsutaan uuttoprosentiksi tai uuttotehokkuudeksi $E\%$ (*engl. extraction percentage*) (yhtälö 5).^{37a}

$$E\% = \frac{100D}{\left(D + \frac{V_{\text{aq}}}{V_{\text{org}}}\right)}, \quad (5)$$

jossa D on tietyn analyytin jakaantumissuhde ja $V_{\text{aq}}/V_{\text{org}}$ analyytin neste-nesteuuton nestefaasien tilavuuksien suhde. Analyytin prosentuaalinen siirtyminen havainnollistaa uuttoprosessin tehokkuutta, jonka takia uuttoprosentti on usein kirjallisuudessa ja käytännössä usein esitetty merkintä.^{37a}

Synergiaetu R , eli uuttofaasissa kahden komponentin seoksen (esim. uuttofaasi ja faasimodifikaattori) tuoman edun, voi taas laskea tietylle analyytille käyttämällä seoksen jakaantumissuhdetta sekä yksittäisten komponenttien jakaantumissuhdetta.⁵⁰ Esimerkiksi DEHPAn ja TBP:n seoksen synergiaetu R voitaisiin laskea yhtälön 6 mukaisesti;

$$R = \frac{D_{seos}}{D_{TBP} + D_{DEHPA}}, \quad (6)$$

jossa D viittaa tietyn analyytin jakaantumissuhdetta mainituilla uuttoaineilla.

4.4.2 Uuton selektiivisyys

Metallien neste-nesteuutoissa pyritään yleensä mahdollisimman suureen selektiivisyyteen. Tämä tarkoittaa, että tutkittava analyytti halutaan erottaa mahdollisimman selektiivisesti lähtöfaasista, jolloin esimerkiksi muita lähtöfaasin komponentteja uuttuisi mahdollisimman vähän analyytin mukana. Täten neste-nesteuutolla voidaan esimerkiksi erottaa ja talteenottaa selektiivisesti haluttuja metalleja.^{37a}

Joskus lähtöfaasi voi sisältää useita eri metalleja. Selektiivisyyttä kahden metallin välillä voidaan matemaattisesti tutkia erotustekijällä β (yhtälö 7)

$$\beta = \frac{D_A}{D_B}, \quad (7)$$

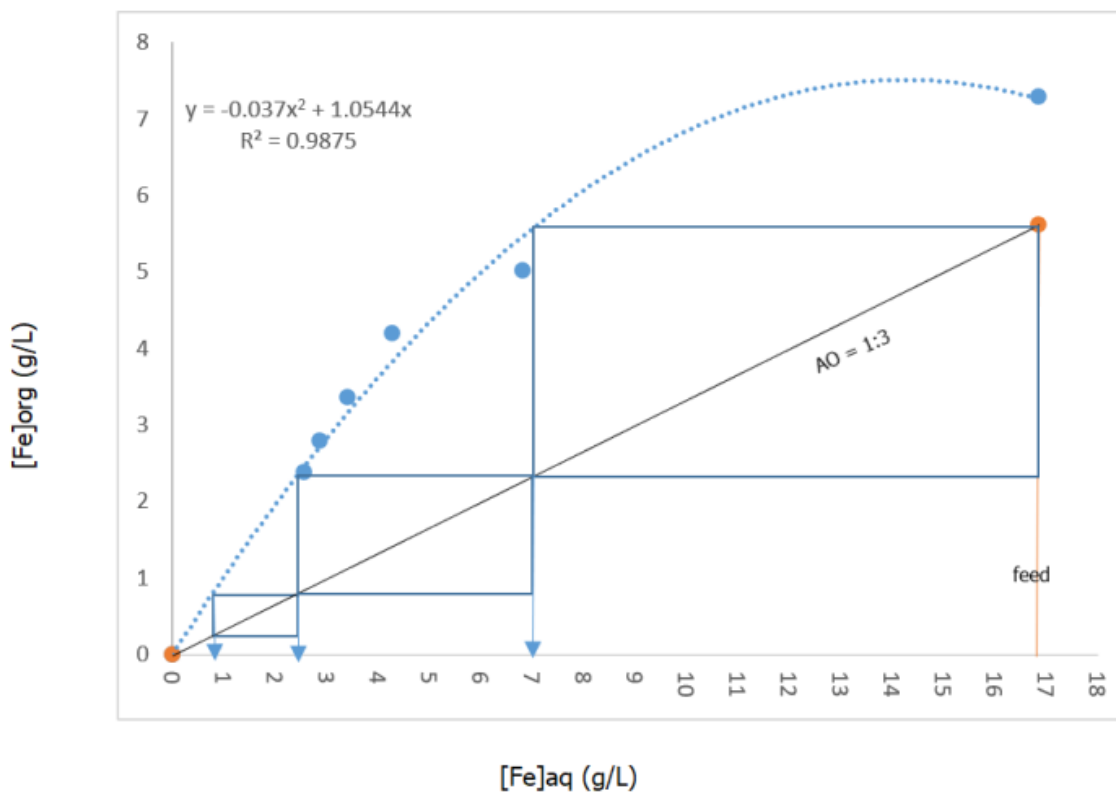
jossa D_A kuvaa metallin A jakaantumissuhdetta, kun taas D_B kuvaa metallin B jakaantumissuhdetta.

Selektiivisyyttä voidaan optimoida säätämällä eri uuton parametreja.^{37a} Myös metallianalyytin muoto, varaus ja stabiilisuus lähtöfaasissa vaikuttavat uuton selektiivisyyteen.^{37b} Uuttoparametrien optimointi joudutaan usein tutkimaan empiirisesti laboratoriomittakaavalla.^{37a}

4.5 McCabe-Thiele -kuvaaja

Suuren mittakaavan neste-nesteuutot, joissa analyytin pitoisuus on suuri, suoritetaan yleensä useamman kerran. Tällöin samaa lähtöfaasia uutetaan useamman kerran, jotta uuton tehokkuus saataisiin mahdollisimman tehokkaaksi. Uuttoaskeleita voidaan mallintaa matemaattisesti tai esimerkiksi muodostamalla McCabe-Thiele -kuvaaja. Uuttoaskel tarkoittaa uutokertojen määrää, jossa lähtöfaasi asetetaan kontaktiin uuttofaasin kanssa, jotta uuton tehokkuus olisi mahdollisimman lähellä 100 %. Matemaattinen mallinnus on tarkempi, mutta vaatii asiantuntevuutta, osaamista ja aiheeseen perehtymistä. McCabe-Thiele -kuvaaja on suhteessa yksinkertaisempi ja havainnollistavampi tapa laskea uuttoaskelia, mutta epätarkempi.^{38d}

MCCabe-Thiele -kuvaajaan (kuva 23) akseleina toimivat analyytin jakaantuminen lähtöfaasiin (x-akseli) ja uuttofaasiin (y-akseli). AO-suhteen (lähtöfaasin suhde uuttofaasiin) panoskokeista asetetaan jakaantumisisotermi kuvaajaan, jolloin kuvaajaan saadaan suoran sovitus. Kyseinen suoran sovitus kuvaa termodynaamisen tasapainotilan rajaa. Tämän jälkeen McCabe-Thiele -kuvaajaan asetetaan niin sanottu operointilinja. Operointilinja perustuu panoskokeista optimaalisimpaan AO-suhteeseen, ja kuvaa vesifaasin suhdetta orgaanisen faasin virtaamaan. Operointilinjaa varten asetetaan tietyssä AO-suhteessa oleva suhde kuvaajaan, josta piirretään kuvaajan origoon suora. Uuttoaskeleet piirretään operaatiolinjasta vertikaalinen suora termodynaamiseen rajaan. Tämän jälkeen piirretään horisontaalinen suora termodynaamisesta rajasta operointilinjaan. Tätä jatketaan, kunnes saavutetaan operaatiolinjan ja termodynaamisen rajan kohtaama. Piirrettyjen askeleiden määrästä nähdään, montako uuttoaskelta vaaditaan saavuttamaan mahdollisimman tehokas aineensiirto.^{38d}



Kuva 23. Esimerkki McCabe-Thiele -kuvaajasta.

McCabe-Thiele -kuvaajaa voidaan myös muodostaa takaisinuurossa eli strippauksessa (osio 4.7). Tällöin akselit vaihdetaan, ja kuvaaja piirretään yllä kuvatuksi, jolloin saadaan takaisinuuhtoaskelten määrä.⁴⁰

4.6 Ladatun orgaanisen aineksen pesu

Teollisessa mittakaavassa ladattua orgaanista ainesta, eli analyytin sisältävää uuttoaasi, pestään. Pesun tarkoituksena on poistaa ylimääräiset epäpuhtaudet sekä mahdolliset mukana uutuneet metallit. Pesussa ladattu uuttoaaine asetetaan kontaktiin pesulioksen kanssa. Pesuliuos voi olla esimerkiksi vettä, laimeaa happoa tai laimeaa emästä. Paras pesuliuos tutkitaan yleensä empiirisesti. Optimoidessa pesuliuosta, tutkitaan yleensä ensin, siirtyykö pesuliukseen analyyttiä. Pesu voidaan optimoida tutkimalla pesulioksen pH-olosuhteita, pitoisuutta, AO-suhdetta, kontaktiaikaa sekä lämpötilaa. Pesuliuosta voidaan myös mahdollisesti jatkohyödyntää, mikäli ladatusta uuttoaasista saadaan pestyä arvokkaita metalleja.^{38c} Pesuliuos voidaan myös siirtää takaisin osaksi lähtöfaasia.

4.7 Takaisinuutto eli strippaus

Takaisinuutossa eli strippauksessa neste-nesteuutosta erotettu ladattu orgaaninen faasi asetetaan kontaktiin strippausliuoksen kanssa. Kontaktissa strippausliuoksen komponentit korvaavat uuttoaineksessa analyytin, jolloin analyytti jakaantuu strippausliukseen. Täten analyytti voidaan selektiivisesti saada erotettua ladatusta uuttoaasista ja jatkokäsittelmällä strippausliuosta voidaan analyytti ottaa talteen. Esimerkiksi metallien takaisinuutossa strippausliuksena toimii yleensä happo, joka luovuttaa protoneita esimerkiksi kationinvaihtajauuttoainekselle, joka tällöin vapauttaa analyyttimetallin strippausliukseen. Täten metallien strippaus on käytettäessä kationinvaihtajia pH-sidonnaista.⁴⁰

Anioninvaihtajauuttoaainesten takaisinuutto on yleensä hyvin samanlainen kuin kationinvaihtajien takaisinuutto. Erona on usein vain strippausliuoksen ja uuttoaineksen välillä vaihdetut ionit. Anioninvaihdossa uuttoaines voi esimerkiksi vaihtaa metallin, kuten kullan, strippausliuoksen halidiin tai hydroksidi-ioniin.⁴⁰

Yleensä strippauksen tehokkuuteen vaikuttaa moni tekijä. Esimerkiksi uuttoaines ja analyytti vaikuttavat vahvasti siihen, millainen strippausliuos takaisinuuttoon valitaan. Yleensä metallien neste-nesteuutossa käytetään kationinvaihtajia uuttoaineina, jolloin strippausliuksena toimii uuttoaineelle sekä analyyttille sopiva happo. Optimaalisin hapon pitoisuus ja AO-suhde tutkitaan usein empiirisesti.⁴⁰

4.8 Laboratoriomittakaavan neste-nesteuuton optimointi

Neste-nesteuuttosysteemiä kehitettäessä aloitetaan tutkimus yleensä laboratoriomittakaavan kokeista. Ensin tehdään usein kirjallisuuskatsaus, jonka perusteella valitaan tutkittavalle analyyttille sopivat uuttoaines ja mahdollinen faasimodifikaattori. Uuttoaines tai uuttoainekset, jos kyseessä on seos, voidaan tarvittaessa muokata ennen käyttöä. Yleensä uuttoaineksen muokkaus tai käsittely koostuu tosin uuttoaineksen muokkauksesta lisätyllä faasimodifikaattorilla ja/tai liuottimilla. Myös analyyttiä voidaan muokata esimerkiksi redox-reaktiolla sopivampaan hapetusasteeseen⁴¹. Edellisessä osioissa 4.2.1–4.2.2 käsiteltiin uuttoaineksen sekä liuottimen valintakriteerejä.

Lähtöfaasin median valinta voi myös olla yksi valintakriteeri. Esimerkiksi analyytti voi olla valmiiksi esimerkiksi tietyssä happomediassa tai happomedia (käytetty happo ja pitoisuus) voidaan myös optimoida. Esimerkiksi käytettäessä kationinvaihtajia pH-olosuhteet vaikuttavat

vahvasti uuton tehokkuuteen, joten käytetyn hapon pitoisuus vaikuttaa suoraan uuton tehokkuuteen. Uuttoaines kompleksoituu usein myös analyytin kanssa ja käytetty happomedia voi esimerkiksi vaikuttaa uuttokompleksiin tai uuttua mukana. Myös tämä on huomioitavat suunniteltaessa uutta uuttosysteemiä.

Kun tutkittavalle analyytille on valittu uuttoaines, mahdollinen faasimodifikaattori, liuotin ja mahdollisesti myös lähtömedia, voidaan uuttoparametreja optimoida. Uuttoparametreja, eli vaikuttavia tekijöitä analyytin jakaantumiseen uuttofaasiin, ovat esimerkiksi AO-suhde eli lähtöfaasin suhde uuttofaasiin, faasien kontaktiaika, lähtöfaasin pH, lämpötila, uuttoaineuksen pitoisuus sekä mahdollisen faasimodifikaattorin pitoisuus. Takaisinuuuton parametreja ovat esimerkiksi käytetty strippausliuos ja sen pitoisuus, lämpötila, AO-suhde sekä kontaktiaika. Uuton optimointi viittaa taas uuton tehokkuuden kannalta parhaimman jakaantumissuhteen antavien parametrien tutkimiseen. Uuton parametrien optimointi tehdään empiirisesti.^{37a}

Yleensä uuton optimoinnin jälkeen kuvataan uutto yleensä McCabe-Thiele -kuvaajalla (osio 4.5) tai matemaattisella mallinnuksella. McCabe-Thiele on näistä yksinkertaisempi, jonka vuoksi sitä käytetään esimerkiksi kirjallisuudessa enemmän. McCabe-Thiele -kuvaaja piirretään yleensä sekä neste-nesteuutolle sekä strippaukselle. Saatu kuvaaja kertoo, montako kertaa uutto tulee toistaa, jotta analyytti siirtyisi lähes täydellisesti uuttofaasiin.

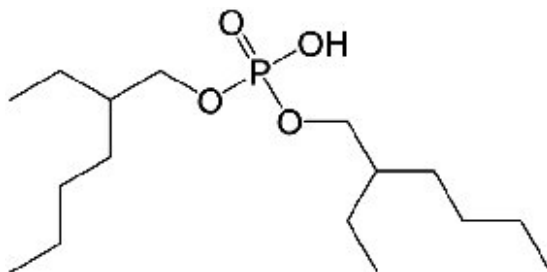
Laboratoriomittakaavan jälkeen prosessinkehityksessä siirrytään usein pöytämittakaavan kokeisiin (*engl. bench-scale*) Pöytämittakaavan kokeet ovat jatkuvatoimista testausta ja ovat tilavuudeltaan ja määriltään suurempia kuin laboratoriomittakaavan kokeet. Pöytämittakaavan kokeissa testataan siis suuremmalla mittakaavalla laboratoriomittakaavan optimoiduilla parametreilla. Pöytämittakaavan jatkuvatoiminen testaus kertoo vasta uuttoprosessin toimivuudesta valituilla parametreilla.

5 Fe(III):n NESTE-NESTEUUTTO DEHPALLA FOSFORI-HAPPOMEDIASTA JA TAKAISINUUTTO VETYKLORIDIHAPOLLA

5.1 DEHPA

Bis-(2-etyyliheksyyli) -fosfaatti eli DEHPA (kuva 24) on neste-nesteuutoissa yksi eniten käytetyimmistä uuttoaaineista metalleille. Steerisyydensä takia sen on todettu kykenevän sitomaan selektiivisesti ja tehokkaasti varsinkin metallikationeita. FE(III):n neste-nesteuutoissa DEHPA on eniten käytetty uuttoaines.⁵⁰⁻⁵²

DEHPA on organofosfori ja kuuluu uuttoaaineissa kationinvaihtajiin. DEHPAlla on yksi hydroksidiryhmä, josta se pystyy luovuttamaan protonin, jolloin se pystyy sitomaan itseensä metallikationin. Riippuen metallikationin varauksesta, voi metallin sitoutuminen DEHPAan vaatia useamman DEHPA-molekyylin suhteessa metallikationiin. Täten esimerkiksi divalenttisten metallien neste-nesteuutoissa DEHPAa vaaditaan yleensä molaarisesti enemmän kuin metallianalyyttia.



Kuva 24. DEHPAn rakenne.⁵³

5.1.1 pH:n vaikutus DEHPAn uuttotehokkuuteen

Kationinvaihtajat ovat vahvasti pH-riippuvaisia. Täten lähtöaineen koostumus ja pH vaikuttaa merkittävästi esimerkiksi DEHPAn uuttotehokkuuteen ja analyytin jakaantumiseen. DEHPA luovuttaa metallien neste-nesteuutossa protoneita lähtöfaasiin sitoessaan metallikationin, jolloin lähtöfaasin pH laskee. Lähtöfaasin pH:n ollessa emäksinen esimerkiksi Lee *et al.*⁵⁴ osoittivat DEHPAn liukenevat lähtöfaasiin merkittävästi. Emäksinen pH inhiboi myös metallikationeiden neste-nesteuuttoa, sillä tällöin metallit ovat sitoutuneena lähtöfaasin

negatiivisesti varautuneisiin anioneihin. Tällöin DEHPAn luovuttavat protonit eivät aiheuta metallien kompleksoitumista DEHPAn kanssa.

DEHPAn on todettu toimivan parhaiten metallikationeille matalissa pH-olosuhteissa. Varsinkin Fe(III):lle yleinen konsensus on, että uuttoreaktio tarvitsee matalat pH-olosuhteet ollakseen tehokas.⁵¹ Toisaalta liian matalan pH:n on myös havaittu tietyissä uuttosysteemeissä vaikuttavan negatiivisesti uutun tehokkuuteen.⁵⁵ Yleensä optimaalinen pH tutkitaan jokaiselle uuttosysteemille empiirisillä kokeilla.

5.1.2 MEHPA

Kaupallisessa DEHPAssa voi esiintyä myös epäpuhtauksia,^{38c} kuten esimerkiksi MEHPAa eli fosforihapon (mono-(2-etyyliheksyyli) esterä). MEHPA voi syntyä jo DEHPAn valmistusprosessissa tai DEHPA voi esimerkiksi hajota vähitellen monien uuttojen aikana MEHPAksi. Haghshenas Fatmehsari *et al.*⁵⁶ sekä Acharya ja Nayak⁵⁷ huomasivat MEHPAn laskevan DEHPAn uutun tehokkuutta.

5.1.3 Kerosiini ja DEHPA

Kerosiini on yksi yleisimmin käytetyistä liuottimista neste-nesteuutoista. Kerosiini on helposti saatavilla, edullista ja sillä on suhteellisen pieni ympäristökuormitus.⁵¹

Azizitorghabeh *et al.*⁵² totesivat FTIR-teknologialla (Fourier-muunnosinfrapunaspektroskopia) DEHPAn ja kerosiinin seoksessa dimeerisesti puhtaana esiintyvä DEHPA muuttuu monomeerikseksi DEHPAksi. Monomeerisen DEHPAn uuttotehokkuus on suurempi kuin dimeerisen DEHPAn. He totesivat myös, etteivät DEHPA ja kerosiini sitoudu keskenään.

5.2 Tributyylifosfaatti eli TBP

TBP eli tributyylifosfaatti (kuva 19) on toinen paljon tutkittu uuttoaaine Fe(III):n neste-nesteuutoissa.^{51,56} TBP on neutraali yhdiste ja kuuluu solvatoiviin uuttoaaineksiin. TBP:tä käytetään myös faasimodifikaattorina, sillä TBP omaa vapaan elektroniparin ja pystyy muodostamaan uuttofaasissa kompleksin happamien uuttoaainesten kanssa, kuten esimerkiksi DEHPAn.⁵¹ TBP:tä on tutkittu erityisesti DEHPAn faasimodifikaattorina, sillä niiden seoksen

on yhdessä havaittu tuovan jossakin uuttosysteemeissä erityisesti Fe(III):n neste-nesteuutossa synergiaetua.^{42,58}

5.3 DEHPA-TBP -seos kerosiinissa

Kuten aiemmin todettiin, DEHPAn on todettu uuttavan tehokkaasti varsinkin Fe(III):a ja TBP:n on taas todettu olevan tehokas faasimodifikaattori.⁵⁶ Seoksessa DEHPA ja TBP sitoutuvat uuttofaasissa vetysidoksin keskenään.^{51,52}

DEHPAn ja TBP:n välisen sitoutumisen on todettu vähentävän siten DEHPAn efektiivistä pitoisuutta. Tämän on huomattu vähentävän myös uuttotehokkuutta.^{51,55} Verrattaessa DEHPAa ja TBP:tä keskenään, on todettu DEHPAn olevan tehokkaampi ja halvempi uuttoaine Fe(III):lle.⁵⁰ Yleinen konsensus on kuitenkin, että DEHPA ja Fe(III):n takaisinuuhto on hyvin haastavaa johtuen niiden vahvasta sitoutumisesta keskenään. Koska TBP heikentää DEHPAn suhteellista määrää, on sidos metallin ja uuttoaineen välillä myös heikompi.^{59,60} Täten TBP:n lisäys faasimodifikaattorina DEHPAn lisäksi uuttofaasiin tehostaa takaisinuuhtoa, vaikka uuttotehokkuus kärsinee. Esimerkiksi Hirato *et al.*⁵⁸ huomasivat käytettäessä pelkästään TBP:tä Fe(III):n neste-nesteuutossa, muodostui kolmas faasi.

Etuna DEHPA-TBP -seokselle on huomattu myös faasien nopeampi erottuminen.^{42,56} Tämän lisäksi seoksen on todettu lisäävän tietyissä uuttosysteemeissä synergiaetua. Synergiaetu, eli DEHPA-TBP -seoksen uuttotehokkuuden kasvu, on huomattu varsinkin, kun lähtöfaasissa on kloridi-ioneja. Monet tutkimukset^{42,50,51,56} toteavat myös että DEHPA-TBP -seoksen uuton termodynamiikkaa ei ymmärretä kovin hyvin, joten eri uuttosysteemeissä lienee termodynamiikan kannalta uuton tehokkuuteen vaikuttavia eroja.

5.4 Fosforihapon vaikutus lähtöfaasina

Kirjallisuudessa Fe(III):n neste-nesteuuttojen lähtöfaaseina toimii useimmiten esimerkiksi vetykloridihappo, rikkihappo tai typpihappo. Fosforihappoa lähtöfaasina on tutkittu hyvin vähän.⁵⁵

Singh *et al.*⁵⁵ tutkivat lähtöfaasina fosforihapon vaikutusta muun muassa DEHPA-TBP -uuttoseokseen, kun analyytinä toimi Fe(III). Tutkimuksissa käytettiin 1–6 M fosforihappoa, uuttoaineena toimi DEHPA sekä faasimodifikaattorina tutkittiin muun muassa TBP:tä. Liuottimena käytettiin parafiinia. Käytettäessä vain DEHPAa sekä käytettäessä DEHPA-TBP -seosta, todettiin parhaan uuttotehokkuuden olevan hyvin matalissa pH-olosuhteissa. Uuttotehokkuuden huomattiin myös heikkenevän, mitä korkeampi pH lähtöfaasilla on. He totesivat myös, että kasvattaessa fosforihappopitoisuutta lähtöfaasissa, uuttotehokkuus laskee. Meleš ja Proštenik⁶¹ tutkimuksessaan huomasivat saman ilmiön fosforihappomediassa. Jin *et al.*⁶² huomasivat myös fosforihappopitoisuuden vaikuttavan uuttotehokkuuteen käytettäessä pelkkää DEHPAa.

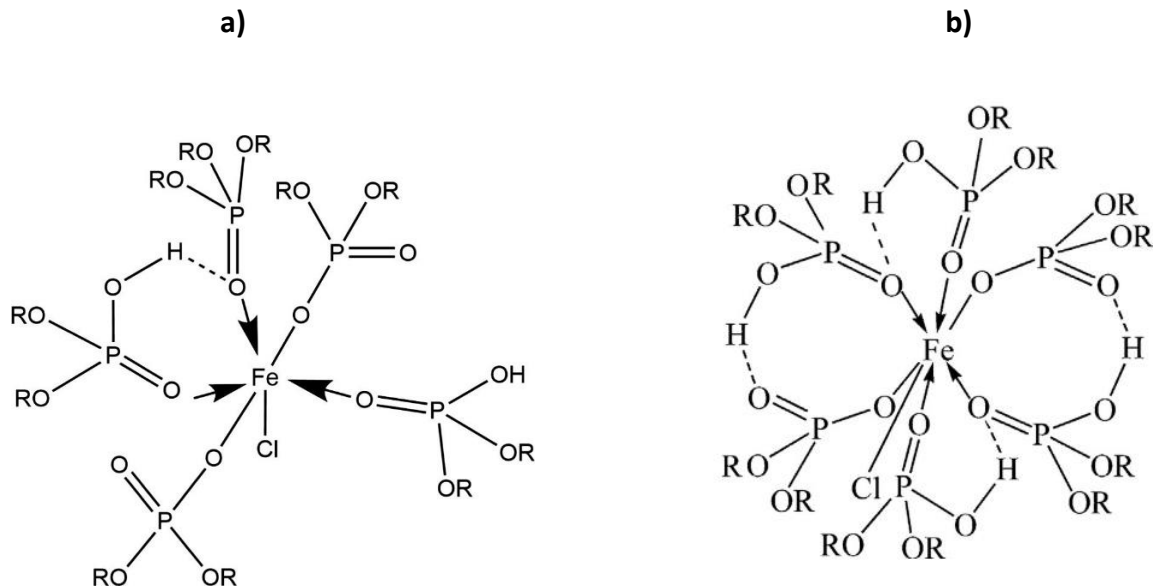
5.5 Fe(III):n neste-nesteuutto DEHPA- TBP -seoksella

Neste-nesteuuttoon vaikuttaa merkittävästi, missä muodossa rauta esiintyy lähtöfaasissa ja miten se vuorovaikuttaa esimerkiksi lähtöfaasin kanssa. Esimerkiksi Jin *et al.*⁶² esittävät seuraavia muotoja Fe(III):lle vetykloridihappomediassa, (R26-R30) jossa esiintyy myös fosforihappoa. Raudan muoto on pH-sidonnaista ja se voi esiintyä myös esimerkiksi vapaana ionina tai olla sidottuna muihin lähtöfaasin partikkeleihin.



Fe(III):n uuttomekanismia DEHPA-TBP -seoksella ei tunneta kovin hyvin ja mekanismi monimutkaisesta lähtöfaasista voi olla haastava määrittää Azizitorghabeh *et al.*⁵² esittävät mahdolliseksi DEHPA-TBP -seoksen ja Fe(III):n uuttokompleksiksi kuvan 25a mukaisen kompleksiyhdisteen, kun lähtöfaasi sisältää kloridi-ioneja. Jin *et al.*⁶² taas esittävät

samankaltaisen kompleksin muodostumista DEHPAn ja Fe(III):n välillä (kuva 25b). Erona nähdään muun muassa Azizitorghabeh *et al.*⁵² esittämässä uuttokompleksissa esiintyvä TBP. Muina eroina nähdään se, että esimerkiksi Jin *et al.*⁶² esittävät, että DEHPA olisi sidottuna dimeerisesti myös uuttokompleksissa, kun taas Azizitorghabeh *et al.*⁵² esittävät DEHPAn monomeeristä sitoutumista uuttokompleksissa.



Kuva 25. a) Azizitorghabeh *et al.*⁵² esittämä uuttokompleksi b) Jin *et al.*⁶² esittämä uuttokompleksi.

DEHPA-TBP -seoksen ja Fe(III):n uuttomekanismiin on koettu vaikuttavan myös lähtöfaasin kloridipitoisuus.^{50,52} Käytettäessä pelkkää DEHPAa, vähentää se uuttotehokkuutta, mutta seoksessa TBP:n kanssa kloridi-ionit kasvattavat uuttotehokkuutta suhteessa DEHPA-TBP -seokseen tehokkuuteen, kun lähtöfaasissa ei ole kloridi-ioneita.^{58,60} Myös Fe(III)-pitoisuuden lähtöfaasissa on todettu vaikuttavan merkittävästi optimaaliseen AO-suhteeseen sekä uuttoainepitoisuuteen. Tämän lisäksi analyytin ja protonien pitoisuuksien kasvaessa, tarve suuremmalle pitoisuudelle uuttoainesta ja uuttofaasia kasvaa.^{42,51}

Fe(III):n neste-nesteuton mekanismin tarkastelun haastavuutta DEHPA-TBP -seoksella lisää kirjallisuudessa käytetyt erilaiset uuttoparametrit. Myöskään suurta lähtöfaasin rautapitoisuutta DEHPA-TBP -seolle ei ole tutkittu laajasti. Eri tutkimuksissa käytetään esimerkiksi eri AO-suhteita, eri analyytin pitoisuuksia, eri pH-olosuhteita, erilaisia uuttofaaseja, uuttofaasin

pitoisuuksia sekä lähtöfaasi on erilainen. Myös tutkimuksissa on todettu toisissa uuttosysteemeissä synergiaetua, kun taas toisissa systeemeissä synergiaetua ei ole havaittu. Tämän lisäksi kontaktiaikaa ja lämmitysolosuhteita vaihdellaan. Tästä johtuen on haastavaa yleistää mekanismia Fe(III):n neste-nesteuutolle DEHPA-TBP -uuttosysteemissä.

5.6 Raudan (Fe(III)) takaisinuuhto DEHPA-TBP -seoksesta

Hyödynnettäessä kationinvaihtoa, tutkimuksissa yksi käytetyimmistä takaisinuuhtoaineista eli strippausliuoksista on vetykloridihappo. Vetykloridihapon takaisinuuhtossa kolmivalenttinen rauta jakaantuu strippausliukseen ja kompleksoituu klorokomplekseiksi (FeCl_3). Tällöin uuttoaaine protonoituu ja regeneroituu samanaikaisesti.

Kuten aiemmin todettiin, kolmivalenttisen raudan takaisinuuhto käyttäen pelkkää DEHPAa uuttoaaineena on koettu haastavaksi ja strippausliuoksessa joudutaan käyttämään suuria happopitoisuuksia takaamaan tehokas takaisinuuhto. Käytettäessä taas DEHPA-TBP -seosta uuttoaasissa takaisinuuhton on havaittu toimivan pienillä happopitoisuuksilla tehokkaasti.^{42,51,60} Esimerkiksi Hirato *et al.*⁵⁸ huomasivat mitä enemmän uuttosysteemissä oli DEHPAn lisäksi TBP:tä, sitä enemmän neste-nesteuuton tehokkuus laski. Kun taas tarkasteltiin takaisinuuhtoa, mitä enemmän taas TBP:tä oli uuttoaasissa, sen tehokkaampi takaisinuuhto suoritettiin.

Singh *et al.*⁵⁵ demonstroivat tutkimuksessaan Fe(III):n takaisinuuhto pelkällä DEHPAlla sekä DEHPA-TBP -seoksella ovat molemmat lämpötilariippuvaisia. He toteavat myös strippausreaktion tehokkuuden kasvavan kasvattaessa lämpötilaa. Tämän lisäksi he huomasivat takaisinuuhtossa kyseiselle systeemille parhaimpien strippausliuosten kulkevan järjestyksessä oksaalihappo > fosforihappo > vetykloridihappo > rikkihappo > rikkihapon ja vetykloridihapon seos > askorbiinihappo > sitruunahappo. Kyseisessä systeemissä TBP:n määrä oli suurempi kuin DEHPAn ja liuottimena ei käytetty kerosiinia. Hu *et al.*⁶⁰ huomasivat myös oksaalihapon olevan tehokkaampi strippausliuos verrattuna vetykloridihappoon. Kahden askeleen uutossa esimerkiksi oksaalihapon (11 wt. %) uuttotehokkuus oli 99 % kun taas 6 M vetykloridihapon uuttotehokkuus samoissa parametreissa oli vain 81 %.

KOKEELLINEN OSUUS

6 TUTKIMUKSEN TAUSTA JA TAVOITTEET

Tämä tutkielma toimii täydentävänä osana tohtorikoulutettava Sini Reunan väitöskirjatutkimuksista, jonka tarkoitus oli selvittää fosforin talteenottoa jätevesilietteestä neste-nesteuutolla, jonka tuotteena saataisiin fosforihappoa. Tämä tutkielma sekä Reunan väitöskirjatutkimus toimivat osana HSY:n RAVITA-prosessin tutkimusta. RAVITA-prosessia käsiteltiin kirjallisen osuuden osiossa 2.4.1 ja prosessikaavio esitettiin kuvassa 7.

Tämän Pro gradu -tutkielman tavoitteena oli tutkia laboratoriomittakaavan kokeilla neste-nesteuuton toimivuutta jälkisaostetulle jätevesilietteelle, joka sisälsi rautafosfaattia (FePO_4). Jätevesiliete toimitettiin Viikinmäen jätevedenpuhdistamolta. Neste-nesteuuton lähtöfaasina toimi fosforihappomedia, uuttoaaineena käytettiin DEHPAa, faasimodifikaattorina TBP:tä, liuottimena kerosiinia sekä takaisinuuottoaineena käytettiin vetykloridihappoa. Lähtöfaasina käytettiin fosforihappoa, jotta tuotteena myös saatava fosforihappo olisi mahdollisimman puhdasta. Jätevesilietteen liuotusvaihe oli tutkittu valmiiksi Reunan⁶³ puolesta. Täten tutkielman kokeellisessa osassa märkäkemiallisesta liuotusvaiheesta optimointiin vain fosforihapon pitoisuus lähtöfaasissa ja S/L-suhde. Tässä tutkimuksessa optimoitiin myös neste-nesteuuton uuttoparametreja. Neste-nesteuuton optimoinnin parametreinä käytettiin pH:ta, DEHPAn tilavuussuhdetta uuttofaasin kokonaistilavuudesta sekä AO-suhdetta. Strippauksen optimoinnin parametreinä käytettiin vetykloridihapon pitoisuutta sekä AO-suhdetta. Tulokset eli raudan ja fosforin pitoisuudet analysoitiin ICP-OES -laitteistolla (induktiivisesti kytketty plasma -optinen emissiospektrometri).

7 KÄYTETYT REAGENSIT

Kaikki käytetyt reagenssit olivat analyysipuhtaita. Fosforihappo (85 wt. %), ammoniakki (NH₃) (40 wt. %) hankittiin VWR Internationalilta. Typpihappo (65–68 wt. %), vetykloridihappo (37–39 wt. %), TBP (≥ 99 %) hankittiin Sigma-Aldrichilta. Kerosiini hankittiin Honeywell, Riedel-de Haëniltä. Standardiliuokset (1000 mg/l) ICP-OES-mittauksiin hankittiin PerkinElmeriltä. Tutkimuksissa käytettiin ultrapuhdasta vettä, joka puhdistettiin Elga-valmistajan (Buckinghamshire, U.K.) Purelab Ultra vedenpuhdistussysteemillä.

DEHPA (97 %) hankittiin kolmesta eri paikasta tutkimuksen aikana, johtuen aikataulu- ja saatavuusongelmista; VWR International, Sigma-Aldrich ja TCI Europe.

8 MITTAUSLAITTEISTO JA MITTAUSPARAMETRIT

Raudan ja fosforin analysointi suoritettiin ICP-OES-laitteistolla. Laitteistona käytettiin ensin PerkinElmer Optima 8300 ICP-OES-laitteistoa ja laitteistoa vaihdettiin aikataulullisista syistä PerkinElmer Avio 500 ICP-OES -laitteistoon. Laitteiston mittausparametrit oli valmiiksi optimoitu metodille. Kyseiset mittausparametrit on esitetty taulukossa 2.

Taulukko 2. ICP-OES -laitteiston mittausparametrit taulukoituna

Parametri	Arvo	Yksikkö
Näytteensyöttönopeus	1,5	ml/min
Sumutinkaasun virtausnopeus	0,6	l/min
RF-teho	1500	W
Plasmakaasun (Argon) virtausnopeus	8	l/min
Apukaasun virtausnopeus	0,2	l/min

Standardien ja kontrolliliuoksen (QC-liuoksen) sisältämät raudan ja fosforin pitoisuudet ovat esitetty taulukossa 3. Mittausaallonpituuksiksi valittiin raudalle 238,204 λ ja fosforille 213,617 λ. Rauta mitattiin radiaalisesti ja fosfori aksiaalisesti

Taulukko 3. Standardien, nollaliuoksen sekä QC:n raudan- ja fosforin pitoisuudet.

	Rauta- pitoisuus (mg/l)	Fosfori- pitoisuus (mg/l)
nollaliuos	0	0
Standardi 1	10	10
Standardi 2	20	30
Standardi 3	35	60
Standardi 4	50	100
QC	30	20

Korrelaatiokertoimet (R^2) ja toteamisraja eli LOD-arvo (*engl. limit of detection*) ja määrittäysraja eli LOQ-arvo (*engl. limit of quantification*) ovat laskettu yhtälöiden 8 ja 9 avulla MS Excelin regressio-työkalulla, 95 % luotettavuusrajalla, ja tulokset ovat esitetty liitteessä 1.

$$LOD = \frac{3,3 \cdot s}{\text{kulmakerroin}} \quad (8)$$

$$LOQ = \frac{10 \cdot s}{\text{kulmakerroin}} \quad (9)$$

jossa s viittaa standardivirheeseen. Standardivirhe on esitetty seuraavalla sivulla.

9 LUOTETTAVUUS

Kaikki kokeet suoritettiin kolmena rinnakkaisnäytteenä, ellei toisin mainita. Tulokset ovat esitetty näiden tulosten keskiarvona \bar{x} (yhtälö 10) \pm standardivirhe s (yhtälö 11).

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i \quad (10)$$

$$s = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2} \quad (11)$$

ICP-OES-laitteistoa varten kaikki mitattavat näytteet kestävästiin kuningasvedellä (HNO_3 : HCl , mooliosuuksina 1:3) , siten että lopullisesta laimennostilavuudesta 10 % oli kuningasvettä. Standardiliuokset sekä nollaliuos kestävästiin samoin. ICP-OES-mittauksissa käytettiin myös QC-liuosta tarkkailemaan mittaustulosten luotettavuutta. Tuloksia, joiden pitoisuus jäi LOD- ja LOQ-arvojen alle hylättiin.

Kaikkia tuloksia ei ole esitetty 15-yksikön säännön mukaisesti, koska osa tuloksista ovat samankaltaisia ja pyörityisivät siten, etteivät tulokset havainnollistaisi optimaalisinta tulosta. 15-yksikön sääntöä on pyritty käyttämään aina, kun sääntö ei häiritse tulosten selkeää ilmoitusta.

10 MÄRKÄKEMIALLISEN LIUOTUKSEN, NESTE-NESTEUUTON JA STRIPPAUKSEN SUORITUS

Tässä osiossa (osio 10) käsitellään yleisesti tässä Pro gradu -tutkielmassa suoritettu märkäkemiallinen liuotusvaihe, neste-nesteuutto sekä strippaus. Kaikki märkäkemialliset liuotukset, neste-nesteuutot sekä strippaukset suoritetaan tässä osiossa mainituin tavoin, ellei toisin mainita.

10.1 Märkäkemiallinen liuotusvaihe

Märkäkemiallisessa liuotuksessa optimoitiin vain S/L-suhde ja fosforihapon pitoisuus, sillä yllä mainitusti liuotusvaihe oli tutkittu Reunan puolesta. Itse märkäkemiallinen liuotus suoritettiin lisäämällä jätevesilietettä eri S/L-suhteissa eri fosforihappopitoisuuksiin. Seosta sekoitettiin 60 minuuttia. Liuotuksen jälkeen liukenematon jätevesiliete sekä liuennut jätevesiliete erotettiin sentrifugilla (Thermo Scientific Heraeus Labofuge 400; 35000 rcf, 10min) 50 ml:n sentrifugiputkissa. Tämän jälkeen liuennut liete suodatettiin suodatinpaperin läpi (Whatman 41) varmistamaan kiinteiden partikkeleiden erottumisen. Liuenneesta nestefaasista mitattiin tämän jälkeen pH. pH-mittausten jälkeen suoritettiin neste-nesteuutto. Koska liuoksien pH oli aina alle 2,2 oletetaan liuotusreaktion olevan reaktioyhtälö R12 mukainen, joka on toistettu havainnollisista syistä alla.



Reaktioyhtälöstä R12 nähdään fosforin ja raudan liukenevan samanaikaisesti.

10.1.1 Jätevesilietteen kuiva-ainemääritys

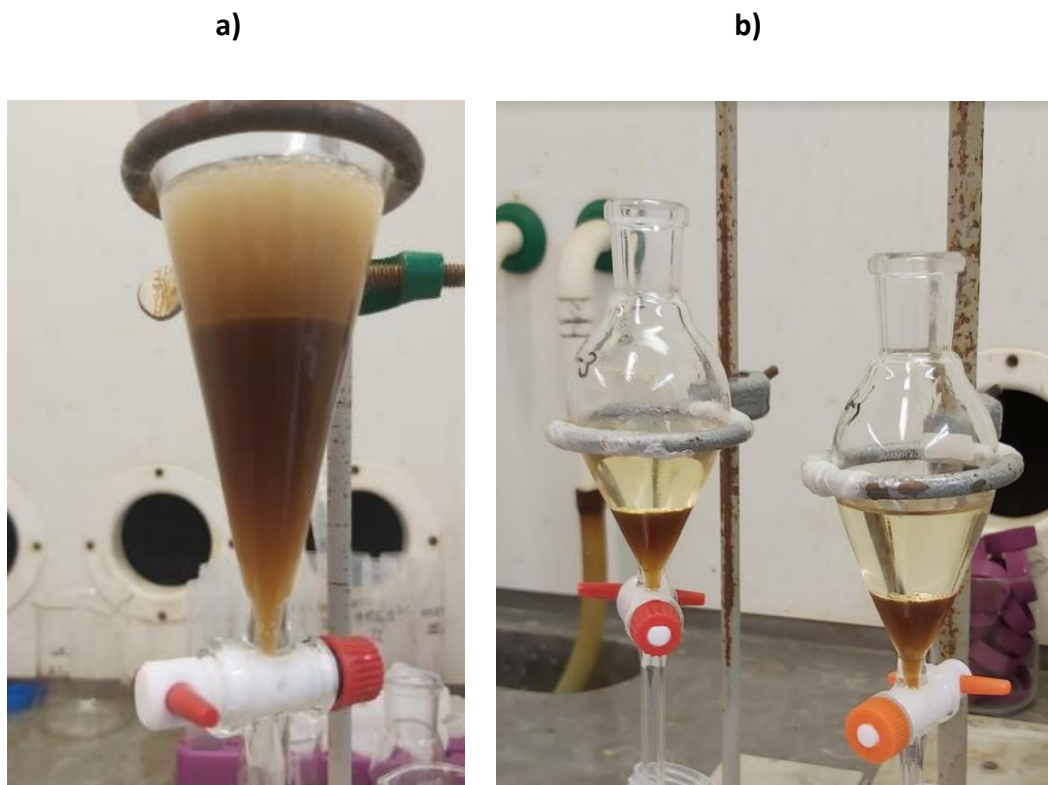
S/L-laskuja varten jätevesilietepurkeille tehtiin kuiva-ainepitoisuuden määrittäminen. Eri jätevesilietepurkkeja käsitellään jatkossa myös termillä liete-erä. Kuiva-ainemääritys suoritettiin Suomen standardoimisliitto SFS 3008⁶⁴ mukaisesti. Määrittäessä tulokset laskettiin vähintään viidestä eri rinnakkaisnäytteestä, joiden keskiarvoa käytettiin S/L-suhde -laskuihin.

Ensimmäisestä jätevesilietepurkista ei tehty kuiva-ainepitoisuuden määrittystä, sillä työn ohjaaja Reuna oli määrittänyt erän kuiva-ainepitoisuuden valmiiksi, joka oli 11,5 %. Toisen avatun jätevesilietepurkin (liete-erä 2) kuiva-aineen massaprosentiksi saatiin 13,23 % ja kolmannen (liete-erä 3) 12,28 %. Liete-erien 2 ja 3 kuiva-ainepitoisuuksien määritysten tulokset ovat esitetty liitteessä 2.

10.2 FePO₄-jätevesilietteen neste-nesteuutto

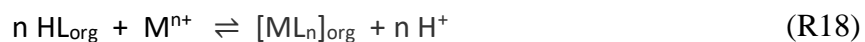
Neste-nesteuuton uuttoaaineena käytettiin DEHPAa ja liuottimena kerosiinia. Neste-nesteuutot suoritettiin 50 ml:n erotussuppoloissa, joissa kokonaisuuttotilavuutena toimi 30 ml. Uuton kontaktaikana toimi 15 minuuttia ja uuttoaaseja sekoitettiin (Stuart Scientific Flask Shaker SF 1). Kontaktaajan päätyttyä, ladattu uuttoaase sekä raffinaatti erotettiin toisistaan. Neste-nesteuutot suoritettiin normaalissa ilmanpaineessa sekä huoneenlämpötilassa ($T = 21 \pm 3 \text{ }^\circ\text{C}$). Sekä liuotetusta jätevesilietteestä heti liuotuksen jälkeen että raffinaateista otettiin näytteet, jotka mitattiin ICP-OES -laitteistolla.

Faasimodifikaattorina käytettiin TBP:tä, sillä alustavissa kokeissa huomattiin faasien erottumisen olevan hidasta, ja huomattiin kolmannen faasin muodostuminen. Kuvissa 26a ja 26b on havainnollistettu neste-nesteuuttojen suoritus. Kuvassa 26a nähdään kolmannen faasin muodostuminen ilman TBP:tä faasimodifikaattorina ja kuvassa 26b taas nähdään hyvä erottuminen TBP-lisäyksillä. AO-optimointikokeissa sekä sen jälkeisissä uutoissa TBP:tä lisättiin 10 % uuttoaasin kokonaistilavuudesta. TBP:n lisätty määrä, perustuu DEHPAn ja TBP:n mooliosuuteen. Ennen AO-optimointikokeita uuttoaase koostui pelkästään DEHPAsta ja kerosiinista. Käytettäessä TBP:tä faasimodifikaattorina 50 ml:n erotussuppiloissa 30 ml:n yhteistilavuudessa ei muodostunut kolmatta faasia.



Kuva 26. Neste-nesteuutto a) ilman TBP:tä faasimodifikaattorina b) 10 % TBP:tä faasimodifikaattorina.

Lähtöfaasista ja raffinaateista mitattiin pH. Koska DEHPA on kationinvaihtaja, oletetaan Fe(III):n pääuuttoreaktion olevan kationinvaihto (R18, joka on toistettu alla).



Reaktioyhtälöstä R18 nähdään uuttoreaktion edetessä, lähtöfaasin pH madaltuu siihen siirryessä protoneita DEHPAsta. Oletetusti myös raffinaatin pH oli matalampi tässä Pro gradu - tutkielmassa tehdyissä kokeissa verrattuna lähtöfaasiin. Lähtöfaasin pH-optimointi käsitellään osiossa 11.2.

10.3 Takaisinuuhto eli strippaus

Takaisinuuhto suoritettiin käyttämällä vetykloridihappoa. Vetykloridihappo valittiin strippausliuokseksi, sillä se on suhteellisen edullista, helposti saatavilla sekä Fe(III):n ja kloridin muodostama yhdiste voidaan kierrättää RAVITA-prosessissa takaisin jäteveden fosforin saostuskemikaaliksi. Tällöin myös jätesivuvirtojen määrä vähenee.

Strippaus suoritettiin käyttämällä vetykloridihappoa asettamalla faasien kontaktiajaksi 30 min ja sekoitusnopeudeksi 4 Mot. Strippaus suoritettiin lämmityksessä (45 ± 3 °C) ja normaalissa ilmanpaineessa. Yhteistilavuudeksi orgaaniselle ja vesifaasille asetettiin 20 millilitraa. Strippaukset suoritettiin 25 ml tai 50 ml:n erlenmeyerpulloissa käyttäen sekoittamiseen kolmionmallisia sekoitusmagneetteja. Kolmion muotoisia sekoitusmagneetteja käytettiin, sillä orgaanisen faasin viskositeetti oli suuri, ja tavallisten soikeiden sekoitusmagneettien koettiin olevan riittämättömiä sekoittamaan systeemiä tehokkaasti. Strippausastiat peitettiin myös kellolaseilla ehkäisemään haihtumista. Strippauksen jälkeen orgaaninen faasi ja strippausliuos erotettiin erotussupiloilla, jonka jälkeen strippausliuoksista otettiin näytteet, jotka mitattiin ICP-OES -laitteistolla.

11 OPTIMOINTIKOKEET NESTE-NESTEUUTOLLE

11.1 S/L-suhde

S/L-suhteita varten tehtiin alustavia tutkimuksia eri S/L-suhteilla, joista valittiin osa varsinaisiin optimointikokeisiin. S/L-suhdetta varten liuotettiin eri määriä jätevesilietettä eri määriin fosforihappoa, eri fosforihappopitoisuuksissa. Liuotus tehtiin osion 10.1 mukaisesti.

11.1.1 Alustavat kokeet

Alustavien tulosten perusteella valittiin tarkemmin tutkittaviksi parametreiksi S/L-suhteet 80–100 ja fosforihappopitoisuuksien tutkimiseen valittiin 1,1–1,5 M fosforihappo. S/L-suhdeväli 80–100 valittiin, koska prosessia halutaan hyödyntää mahdollisesti teollisella mittakaavalla. Tämän vuoksi etsittiin S/L-suhdetta, jossa liukenisi suhteellisen paljon jätevesilietettä ja siten myös rautaa, mutta vaatisi mahdollisimman vähän fosforihappoa resurssien säästämiseksi. 80–100 S/L-suhdealue valittiin myös siksi, että neste-nesteuuton kannattavuutta haluttiin tutkia suurille raudan makropitoisuuksille, jolloin prosessista voitaisiin kehittää resurssitehokas tapa talteenottaa fosforia.

S/L-suhteiden optimoinnissa oli tarkoituksena määrittää myös S/L-suhde ja fosforihappopitoisuus, jossa näytteen kestävyys olisi suhteellisen hyvä. Tässä kestävyydellä tarkoitetaan, ettei rautafosfaatti saostuisi liuotuksen jälkeen takaisin kiinteään muotoonsa, vaan pysyisi mahdollisimman kauan liuenneena ionisiin muotoihinsa. Tämän lisäksi kestävyydellä haluttiin tarkkailla näytteen pilaantumisenopeutta. Jätevesiliete homehtui nopeasti huoneenlämmössä ja haluttiin tarkkailla, vaikuttaisiko eri S/L-pitoisuudet ja/tai fosforihapon pitoisuus näytteen kestävyteen. Alustavissa tutkimuksissa huomattiin käytettäessä alle 1 M fosforihappoa näytteen kestävyys laski merkittävästi. Täten vain yli 1 M fosforihappopitoisuudet valikoituivat jatkotesteihin.

11.1.2 S/L-suhteiden optimointikokeet

Yllä mainitusti S/L-suhdekokeisiin valikoitui 1,1–1,5 M fosforihappo ja S/L-suhdealueeksi valittiin R80-R100 -suhteet. Etuliite R kuvaa sanaa suhde (*engl. ratio*). S/L-suhteita kuvataan vastedes etuliitteellä R, esimerkiksi R90, jossa S/L-suhde on 90. S/L-pitoisuus voidaan laskea yhtälön 12 avulla. Yhtälön 12 avulla voidaan esimerkiksi määrittää, paljonko punnittuun

jätevesilietteeseen tulee lisätä fosforihappoa, jotta saadaan haluttu S/L-suhde. Tällöin myös kuiva-ainepitoisuus tulisi tuntea.

$$\text{S/L-suhde} = \frac{S \cdot \text{kuiva-ainepitoisuus}}{L}, \quad (12)$$

jossa S (*solid*) kuvaa tässä punnittua jätevesilietteen massaa grammoissa ja L (*liquid*) kuvaa tässä mitattua fosforihapon määrää litroissa.

Alla on laskettu esimerkki S/L-suhteelle 90 hyödyntäen yhtälöä 12. Esimerkkilaskussa S/L-suhteessa punnittiin 11,27 g:n jätevesilietettä, jonka kuiva-ainepitoisuus oli 11,15 % lisättiin 14,4 ml fosforihappoa, jolloin saatiin S/L-suhteeksi 90.

$$\text{S/L-suhde} = \frac{11,27 \text{ g} \cdot 0,115}{0,0144 \text{ L}} = 90$$

Jokaisesta S/L-suhteesta tehtiin yksi näyte. Liuenneesta FePO₄-jätevesilietteestä otettiin näytteet ICP-OES -laitteistolle, joista määritettiin raudan ja fosforin pitoisuus. ICP-OES -laitteistona käytettiin tässä PerkinElmer Optima 8300 -laitteistoa.

R80-R100 -suhteista tutkittiin sekä liuotus että neste-nesteuuton tehokkuus. Neste-nesteuuton tehokkuutta tutkittiin laskemalla jakaantumissuhdetta D (yhtälö 3) ja uuttoprosenttia (yhtälö 5) E%. Alla on esitetty esimerkkilaskut jakaantumissuhteelle ja uuttoprosentille R90 1,5M fosforihapossa. DEHPAa käytettiin 10 % uuttofaasin kokonaistilavuudesta ja AO-suhteena (yhtälö 13) käytettiin 1:1;

$$\text{AO-suhde} = \frac{V_{aq}}{V_{org}}, \quad (13)$$

jossa V kuvaa tilavuutta tai virtaamaa. AO-suhde voidaan esittää myös suhdelukuna tilavuuksien/virtaamien sijaan. Orgaanisen faasiin siirtynyt pitoisuus saadaan yhtälöstä 14 soveltaen massataseen yhtälöä 4;

$$[A]_{org} = ([A]_F - [A]_R) \cdot AO - suhde , \quad (14)$$

jossa F viittaa lähtöfaasiin tai syöttöliuokseen ja R viittaa raffinaattiin. Liittämällä yhtälö 14 yhtälöön 3 saadaan yhtälö 15;

$$D_{Fe} = \frac{[A]_F - [A]_R}{[A]_{kok., aq}} , \quad (15)$$

jolla voidaan laskea esimerkiksi raudan jakaantumissuhde. Esimerkkilasku on laskettu alle, kun lähtöfaasin raudan pitoisuus määritettiin ICP-OES Optima 8300 -laitteistolla olevan 12 153 mg/l ja raffinaatissa 8 542 mg/l.

$$D_{Fe} = \frac{12\,153 \text{ mg/l} - 8\,542 \text{ mg/l}}{8\,542 \text{ mg/l}} = 0,4227$$

$$D_{Fe} \approx 0,5$$

Tällöin uuttoprosentti voidaan laskea, kun tiedetään jakaantumissuhde analyytille sekä AO-suhde

$$E\% = \frac{100 \cdot 0,4227..}{(0,4227... + \frac{1}{1})} = 29,712$$

$$E\% \approx 30$$

Täten R90 1,5M fosforihapossa raudan jakaantumissuhteeksi saatiin 0,5 ja uutto prosentiksi 30. Tulokset on pyöristetty 15-yksikön säännön mukaisesti toisin kuin alla esitetyissä tuloksissa.

Taulukossa 4. on esitetty tutkittujen S/L-suhteiden liuotusolosuhteet ja pH-olosuhteet. Taulukossa 5 on esitetty yllä esitettyjen yhtälöiden avulla laskettujen tutkittujen S/L-suhteiden raudan jakaantumissuhteet ja uutto prosentit. Taulukossa 6 on esitetty vastaavat tulokset fosforille. Kuvassa 27 on taas havainnollistettu taulukkojen 5 ja 6 tulokset.

Taulukko 4. S/L-suhteiden liuotusolosuhteet

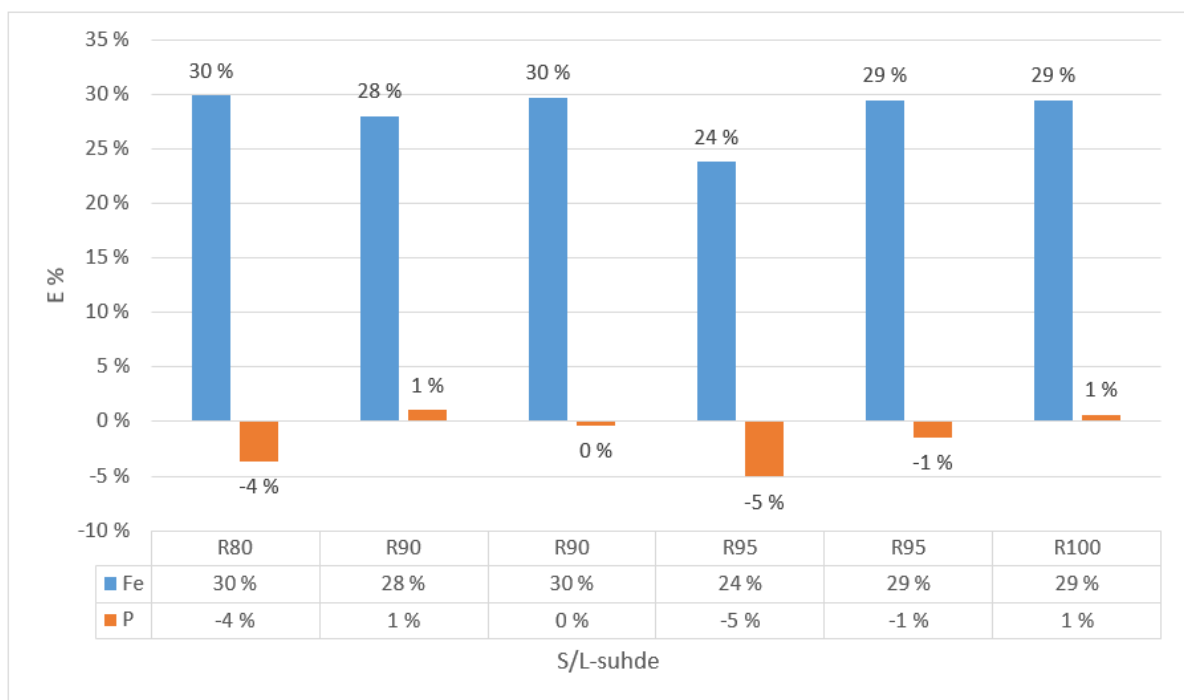
S/L-suhde	Pitoisuus H ₃ PO ₄	Punnittu jätevesiliete	Tilavuus H ₃ PO ₄	pH (liuotus)	pH (raffinaatti)
	M	g	ml		
R80	1,5	20,6	29,6	1,62	1,63
R90	1,5	24,1	30,7	1,43	1,48
R90	1,1	15,8	20,1	2,15	1,90
R95	1,2	16,3	19,7	2,11	1,75
R95	1,3	16,4	19,8	1,98	1,70
R100	1,4	17,7	20,3	1,96	1,74

Taulukko 5. Eri S/L-suhteiden ja H₃PO₄-pitoisuuksien raudan jakaantumissuhde D ja uutto prosentti E%

S/L-suhde	Pitoisuus H ₃ PO ₄	Fe lähtöfaasi	Fe raffinaatti	Fe uuttofaasi	D	E %
	M	mg/l	mg/l	mg/l		
R80	1,5	13500	9500	4000	0,43	30 %
R90	1,1	9200	6600	2600	0,39	28 %
R90	1,5	12200	8500	3600	0,42	30 %
R95	1,2	9700	7400	2300	0,31	24 %
R95	1,3	11400	8100	3400	0,42	29 %
R100	1,4	12200	8600	3600	0,42	29 %

Taulukko 6. Eri S/L-suhteiden ja H₃PO₄-pitoisuuksien fosforin jakaantumissuhde D ja uuttoprosentti E%

S/L-suhde	Pitoisuus H ₃ PO ₄	Fosfori lähtöfaasi	Fosfori raffinaatti	Fosfori uuttoaasi	D	E %
0	M	mg/l	mg/l	mg/l		
R80	1,5	26000	26900	-900	-0,03	-4 %
R90	1,1	16100	15900	200	0,01	1 %
R90	1,5	24000	24000	-100	0,00	0 %
R95	1,2	16600	17400	-800	-0,05	-5 %
R95	1,3	19800	20100	-300	-0,01	-1 %
R100	1,4	22400	22200	100	0,01	1 %



Kuva 27. Taulukkojen 5 ja 6 tulokset visuaalisesti havainnollistettuna.

Tuloksista huomattiin raudan jakaantumisen olevan suhteellisen samankaltaista kaikilla S/L-suhteilla. Fosforin siirtymää ei juurikaan tapahtunut, ja negatiivinen tulos taas viittanee uuttoaineksen hajoamiseen, muodostuneen uuttokompleksin jakaantumiseen myös vesifaasiin tai mittausvirheeseen. Nämä huomioon ottaen, parhaaksi S/L-suhteeksi valittiin R90, jonka liuottimena toimi 1,5 M fosforihappo.

Parasta kestävyyttä ei pystytty määrittämään, sillä kaikkien liuosten kestävyys oli suhteellisen huonoa. Verrattaessa 1,3M R95 ja 1,5M R90, joilla uuttoprosentti oli tehokkain, huomattiin suuremman happopitoisuuden ja pienemmän lietemäärän kasvattavan kestävyyttä, jonka takia jatkotutkimuksiin valittiin näistä 1,5M R90.

11.2 pH-optimointi

pH-optimoinnilla tarkoitetaan liuotetun FePO_4 -jätevesiliete pH-olosuhteiden muuttamista haluttuun pH-lukemaan ennen neste-nesteuuttoa. pH-olosuhteiden muutos esimerkiksi tiettyyn pH:seen takaisi luotettavimmat neste-nesteuutot tulevaisuudessa, jos kaikkien FePO_4 -jätevesilieteliuosten happamuus olisi lähtötilanteessa sama. Korkeampi pH olisi mahdollisesti uuttoprojektin kannalta myös edullinen, sillä uuttoprojektio vapauttaa vesifaasiin protoneita, jolloin valmiiksi hapan liuos happamoituu edelleen.

pH-optimointi suoritettiin liuotuksen jälkeen lisäämällä liuotettuun FePO_4 -liuokseen joko 3 M tai 5 M ammoniakkia (NH_3). pH-optimointi ei ollut mahdollista, sillä rautafosfaatti saostui heti lisättäessä emäksistä ammoniakkia.

Täten pH-optimointikokeista pääteltiin raudan saostuvan liuotetusta jätevesilieteliuoksesta lisättäessä siihen hiemankin emästä, joten pH-optimointikokeita ei jatkettu, sillä kaiken Fe(III) :n haluttiin olevan liukoisessa muodossa. Neste-nesteuutot suoritettiin tämän jälkeen niissä pH-olosuhteissa, mikä lietteen liuotuksessa syntyi. Keskimäärin 1,5M R90 liuoksen pH oli ennen uuttoa $1,72 \pm 0,15$.

11.3 DEHPAn määrän optimointi

DEHPAn määrää optimoitiin tutkimalla Fe(III) :n uuttoprojektia DEHPAn määrän lisääntyessä. DEHPAa tutkittiin uuttoprojektin kokonaistilavuudesta välillä 10–40 % (tilavuuksina 10%, 15 %, 20 %, 30 % ja 40 %). DEHPAn pitoisuuden kasvattamista yli 40 % uuttoprojektin kokonaistilavuudesta ei tehty, sillä tällöin uuttoprojektin viskositeetti kasvaisi liian suureksi heikentäen siten neste-nesteuuton tehokkuutta. Liuotettu jätevesiliete sekä raffinaatti mitattiin PerkinElmer Avio 500 ICP-OES -laitteistolla. PerkinElmer Avio 500 -laitteistoa käytettiin myös vastaisuudessa eikä PerkinElmer Optima 8300 -laitteistoa enää käytetty.

Liutusvaiheessa tehtiin suurempi liutus jätevesilietettä S/L-suhteessa R90 ja fosforihappopitoisuutena toimi valittu 1,5 M. Tällöin jätevesilietettä punnittiin 194,610 g ja fosforihappoa mitattiin 248,67 ml. AO-suhteena käytettiin 1:1.

Taulukossa 7 on esitetty raudan jakaantumissuhde ja uuttoprosentti eri DEHPAn tilavuuksina uuttofaasin kokonaistilavuudesta. Taulukossa 8 on esitetty taas fosforin vastaavat tulokset. Kuvassa 28 uuttoprosentti on visualisoitu.

Taulukko 7. Raudan jakaantumissuhde ja uuttoprosentti eri DEHPAn tilavuuksina uuttofaasissa

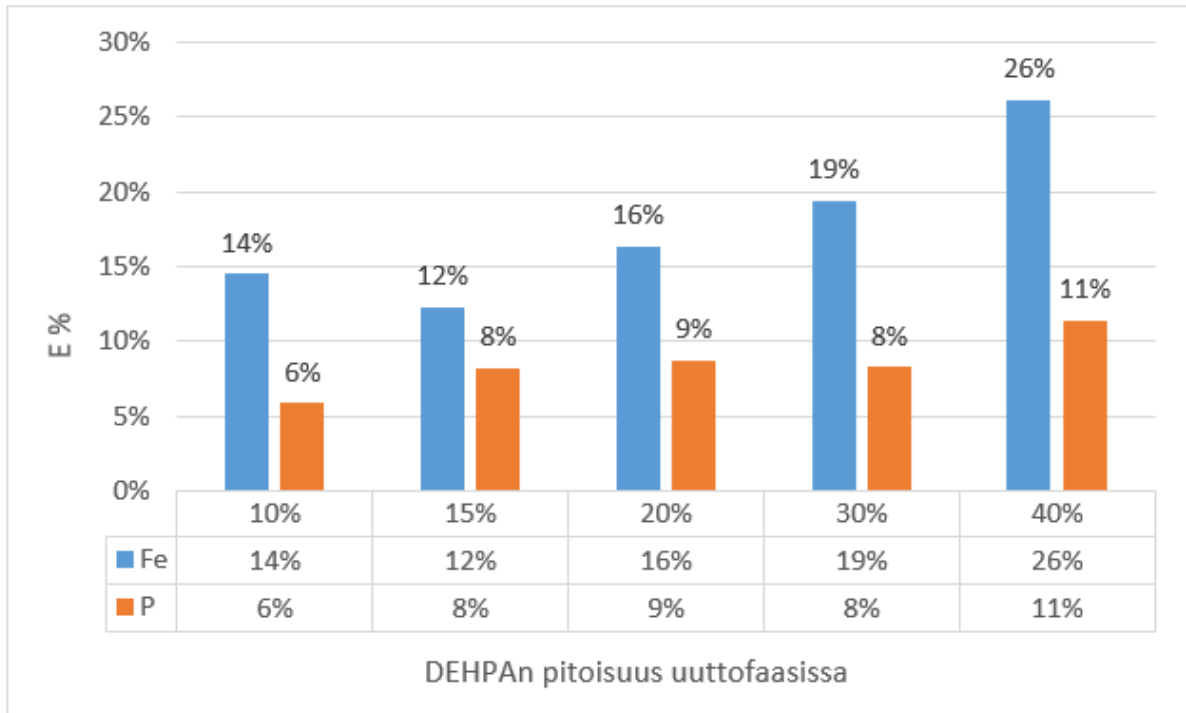
Fe lähtöfaasi *	DEHPAn osuus	Fe raffinaatti	Raffinaatin pH	Fe uuttofaasi	D	E %
mg/l		mg/l		mg/l		
16500 ± 900	10 %	14100 ± 500	1,60	2400	0,17	14 %
	15 %	14400 ± 600	1,57	2000	0,14	12 %
	20 %	13770 ± 70	1,53	2700	0,20	16 %
	30 %	13300 ± 500	1,45	3200	0,24	19 %
	40 %	12200 ± 300	1,39	4300	0,35	26 %

* Lähtöfaasin pH 1,76

Taulukko 8. Fosforin jakaantumissuhde ja uuttoprosentti eri DEHPAn tilavuuksina uuttofaasissa

P lähtöfaasi	DEHPAn osuus	P raffinaatti	Raffinaatin pH	P uuttofaasi	D	E %
mg/l		mg/l		mg/l		
32300 ± 1700	10 %	30420 ± 1530	1,60	30400	0,06	6 %
	15 %	29700 ± 600	1,57	29700	0,09	8 %
	20 %	29500 ± 400	1,53	29500	0,09	9 %
	30 %	29600 ± 500	1,45	29600	0,09	8 %
	40 %	28600 ± 400	1,39	28600	0,13	11 %

* Lähtöfaasin pH 1,76



Kuva 28. E% fosforille ja raudalle eri DEHPAn pitoisuuksina uuttoaasissa.

Tuloksista nähtiin uuttotehokkuuden nousevan DEHPAn pitoisuuden kasvaessa uuttoaasissa. Tuloksista nähtiin myös trendi fosforin siirtymälle uuttoaasiin. Parhaan rautasiirtymän vuoksi optimaalisimmaksi DEHPAn määräksi uuttoaasin tilavuudesta valittiin 40 %. Fosforin siirtymä ei eroa suhteessa merkittävästi, joten vain raudan siirtymä otettiin huomioon valintaa tehdessä. Tämän perusteella jatkettiin uuttoparametrien optimointia, käyttäen jatkossa DEHPAn osuutena 40 % uuttoaasin kokonaistilavuudesta.

11.4 AO-suhteiden optimointi

DEHPAn osuuden uuttoaasin kokonaistilavuudesta ollessa 40 %, optimoitiin tämän jälkeen lähtöfaasin suhde uuttoaasiin eli AO-suhde. Optimoinnissa tutkitut suhteet olivat 1:1–1:6. Vesifaasin suhteen kasvatusta ei tutkittu, sillä se luultavasti aiheuttaisi kolmannen faasin muodostumisen. Vesifaasissa on suuri makropitoisuus rautaa, ja on luultavaa, että kasvattaessa vesifaasin suhdetta suhteessa orgaaniseen faasiin, muodostuisi kolmas faasi raudan pitoisuuden kasvaessa. AO-suhteita varten avattiin uusi lietepurkki aiemman loppuessa (liete-erä 2), jonka kuiva-ainepitoisuus oli 13,23 m-%.

Ennen AO-suhteiden optimointia, uuttofaasiin päätettiin lisätä TBP:tä faasimodifikaattoriksi, sillä DEHPAn osuuden optimoinnissa huomattiin kolmannen faasin muodostuminen sekä faasien erottuminen oli hidasta. TBP:n lisäyksen on todettu vähentävän DEHPAn uuttotehokkuutta, joten sitä lisättiin vain 1:4 (TBP : DEHPA), eli 10% uuttofaasin tilavuudesta.

Uuttofaasi valmistettiin lisäämällä DEHPAa 160 ml, TBP:tä 40 ml ja kerosiinia 200 ml 500 millilitran mittapulloon, jota sekoitettiin ennen käyttöä. 200,258 g jätevesilietettä liuotettiin 294,4 ml 1,5 M fosforihappoon.

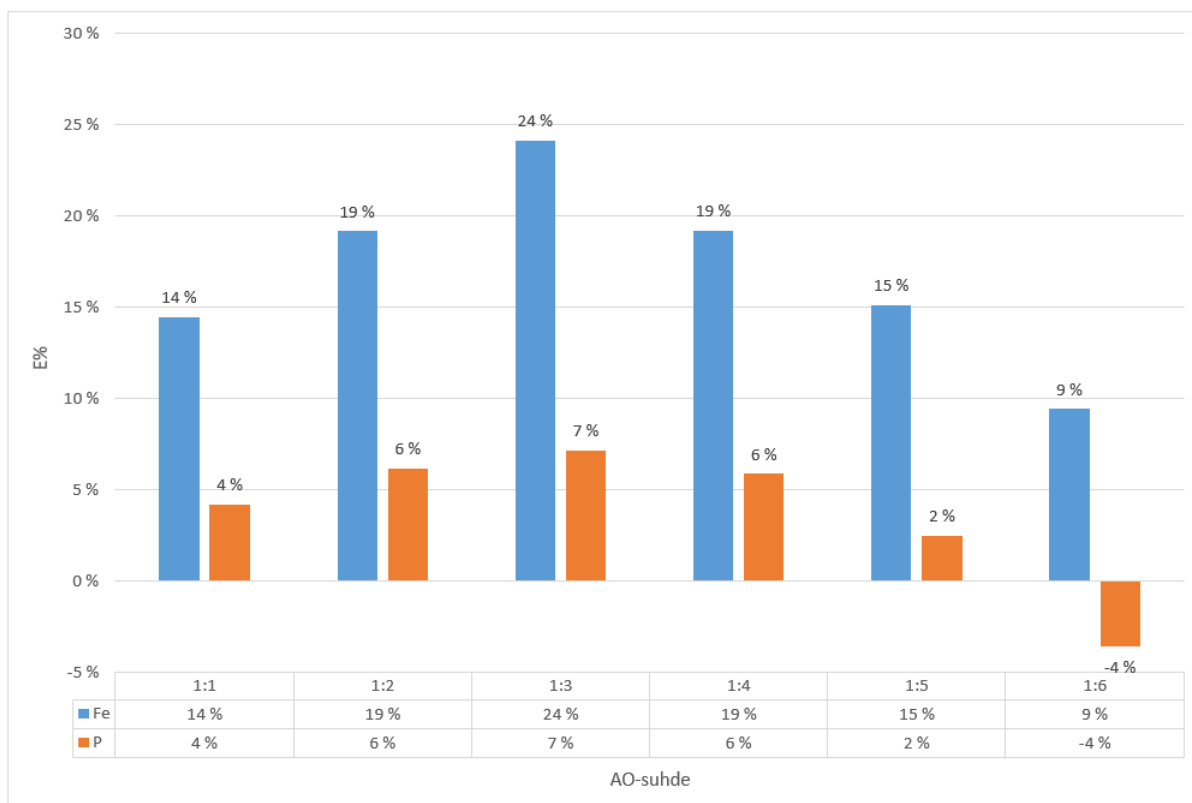
Raudan ja fosforin pitoisuus orgaanisessa faasissa on laskettu yhtälöllä 14 samoin kuin aiemmat tulokset, mutta AO-suhteeseen on asetettu taulukon 9 mukaiset tilavuussuhteet (AO-suhteet laskettuna auki), jolloin orgaanisen faasin pitoisuudet ovat suhteutettuna lähtöfaasiin. Taulukossa 9 on esitetty myös tuloksina saadut raudan jakaantumissuhde ja uuttoprosentti eri AO-suhteissa. Taulukossa 10 on esitetty taas fosforin vastaavat tulokset. Kuvassa 29 uuttoprosentti on visualisoitu.

Taulukko 9. Raudan jakaantumissuhde ja uuttoprosentti eri AO-suhteissa

Fe lähtöfaasi	AO-suhde	AO Tilavuussuhde	Fe raffinaatti	Fe uuttofaasi	D	E % Rauta
mg/l			mg/l	mg/l		
16800 ± 700	1:1	1,00	14400 ± 500	2400	0,17	14 %
	1:2	0,50	13600 ± 1000	1600	0,12	19 %
	1:3	0,33	12790 ± 1510	1400	0,11	24 %
	1:4	0,25	13600 ± 1800	800	0,06	19 %
	1:5	0,20	14300 ± 200	500	0,04	15 %
	1:6	0,17	15300 ± 1100	300	0,02	9 %

Taulukko 10. Fosforin jakaantumissuhde ja uuttoprosentti eri AO-suhteissa

P lähtöfaasi	AO-suhde	AO Tilavuussuhde	P raffinaatti	P uuttofaasi	D	E % Fosfori
mg/l			mg/l	mg/l		
31300 ± 700	1:1	1,00	1100 ± 1100	1307	0,04	4 %
	1:2	0,50	900 ± 900	967	0,03	6 %
	1:3	0,33	1100 ± 1200	747	0,03	7 %
	1:4	0,25	1600 ± 1700	460	0,02	6 %
	1:5	0,20	400 ± 400	156	0,01	2 %
	1:6	0,17	1200 ± 1200	-188	-0,01	-4 %



Kuva 29. Raudan ja fosforin siirtymä eri AO-suhteissa.

Tuloksista huomattiin AO-suhteen 1:3 olevan tehokkain raudalle ($E\% = 24\%$). Suhteissa 1:4–1:6 huomattiin viskositeetin kasvavan, jolloin faasien sekoittuminen ei ollut täydellistä, jolloin oletettaneen uuttotehokkuuden laskeneen. AO-suhteessa 1:6 sekoittuminen oli erityisen huonoa, joka näkyy myös tuloksissa. Optimointikokeista AO-suhte 1:3 valittiin optimaalisimmaksi, sillä sen uuttoprosentti oli suurin.

12 OPTIMOINTIKOKEET STRIPPAUKSELLE

Ennen optimointikokeita tehtiin alustavia kokeita systeemille. Huomattiin osion 5.6 todetun mukaisesti, reaktion suosivan lämmitystä verrattaessa tuloksia huoneenlämpötilaan. Täten optimointikokeet suoritettiin lämmityksessä, ja lämpötilaksi valittiin 45 °C, joka on hieman alle 12,39 M HCl-liuoksen kiehumispisteen⁶⁵. Strippaus suoritettiin osion 10.3 mukaisesti. Strippauksen optimointikokeissa käytettiin parametreina vetykloridihapon pitoisuutta sekä AO-suhdetta. Kokeet suoritettiin käyttämällä liete-erää 3, jonka kuiva-ainepitoisuus oli 12,28 m-%.

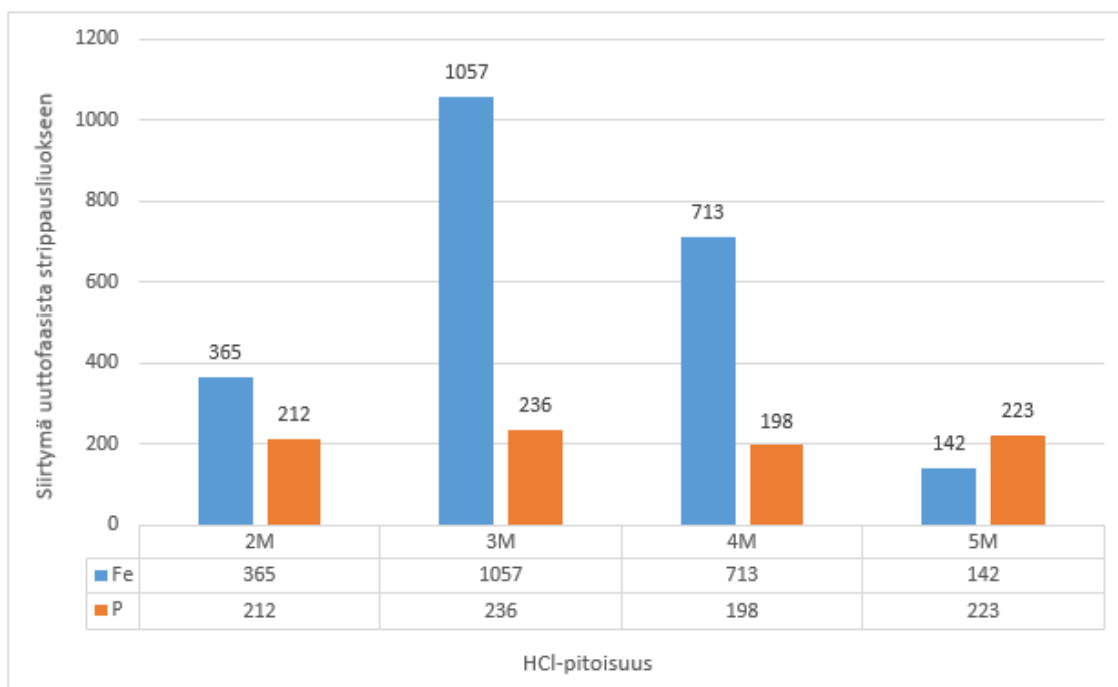
12.1 Strippausliuoksen HCl-pitoisuuden optimointi

Vetykloridihapon pitoisuutta tutkittiin AO-suhteella 1:1 HCl pitoisuuksissa 0,5 M -5 M (0,5 M, 1 M, 1,5 M, 2 M, 3M, 4 M, 5 M). Strippauksia varten käytettiin alustavista kokeista ylijäänyttä ladattua orgaanista faasia, jonka raudan tai fosforin pitoisuuksia orgaanisessa faasissa ei tunnettu. Tämän vuoksi tulokset ovat esitetty vain siirtyneen raudan pitoisuutena strippausliuoksessa, joka riittänee optimoimaan tässä strippausliuoksen pitoisuuden. Tämän lisäksi 0,5M ja 1M vetykloridihapon strippaustulokset eivät ylittäneet havainnointirajaa tai olivat vain hieman havainnointirajan yläpuolella, jonka vuoksi näitä tuloksia ei ole esitetty, sillä suuremmat HCl-pitoisuudet tuottivat merkittävästi paremmat tulokset. Taulukossa 11 on esitetty raudan ja fosforin mitattu pitoisuus strippausliuoksesta HCl-pitoisuusvälillä 2–5 M ja kuvassa 30 taulukon 11 tulokset ovat havainnollistettu visuaalisesti.

Taulukko 11. Raudan ja fosforin mitattu pitoisuus strippausliuoksesta

HCl - pitoisuus	Fe siirtymä *	P siirtymä *
	mg/l	mg/l
2M	365 ± 30	212 ± 3
3M	1060 ± 40	240 ± 20
4M	713 ± 4	198 ± 6
5M	142 ± 4	220 ± 20

* uuttofaasista strippausliuokseen



Kuva 30. Raudan ja fosforin mitattu pitoisuus strippausliuoksesta.

Kuvasta 30 ja taulukosta 11 nähdään, selkeästi tehokkain HCl-pitoisuus oli 3 M HCl. Fosforihapon siirtymä oli kaikissa HCl-pitoisuuksissa suhteessa samankaltaista. Täten 3 M HCl-pitoisuudella suoritettiin seuraavat optimointikokeet.

12.2 Strippausliuoksen AO-suhteiden optimointi

Optimaalisinta AO-suhdetta tutkittaessa käytettiin aiemmin optimoituja parametreja. AO-suhteita varten suoritettiin 16 neste-nesteuttoa osion 10 mukaisesti. Liuotusvaiheessa jätevesilietettä punnittiin 90,3979 g ja 1,5M fosforihappoa lisättiin 122,8 ml. Neste-nesteuuton jälkeen ladattu orgaaninen faasi yhdistettiin ja sitä sekoitettiin. Sama toimenpide suoritettiin raffinaateille. Yhdistetystä raffinaatista otettiin ICP-OES -näytteet.

Samoin kuin neste-nesteuuton AO-optimointikokeissa suhteutettiin uuttoa faasin ja strippausliuoksen jakaantumissuhde ja uuttoprosentti. Tuloksia varten AO-suhde kuvataan OA-suhteena (yhtälö 16), sillä uuttoa tapahtuu orgaanisesta faasista vesifaasiin.

$$\text{OA-suhde} = \frac{V_{org}}{V_{aq}}, \quad (16)$$

Orgaanisen faasiin siirtynyt analyytin pitoisuus saadaan strippauksessa yhtälöstä 17 soveltamalla massataseen yhtälöä 4 strippausliuokseen;

$$[A]_{kok., org} = [A]_{org} - \frac{[A]_{strip}}{OA-suhde}, \quad (17)$$

jossa $[A]_{strip}$ on strippausliuoksen analyytin pitoisuus ja $[A]_{org}$ on uuttofaasin analyytin pitoisuus ja saadaan yhtälöstä 18;

$$[A]_{org} = [A]_F - [A]_R. \quad (18)$$

Liittämällä yhtälö 17 yhtälöön 3 saadaan jakaantumissuhde strippaukselle (yhtälö 19);

$$D_{strip} = \frac{[A]_{org} - \frac{[A]_{strip}}{OA-suhde}}{[A]_{strip}}. \quad (19)$$

Tällöin, kun tiedetään jakaantumissuhde, voidaan laskea uuttoprosentti (yhtälö 20). Uuttoprosentti strippaukselle lasketaan samoin kuin neste-nesteuutolle, mutta AO-suhteen sijaan käytetään OA-suhdetta, uuton tapahtuessa orgaanisesta faasista vesifaasiin.

$$E\% = \frac{100 D}{(D + \frac{O}{A})} \quad (20)$$

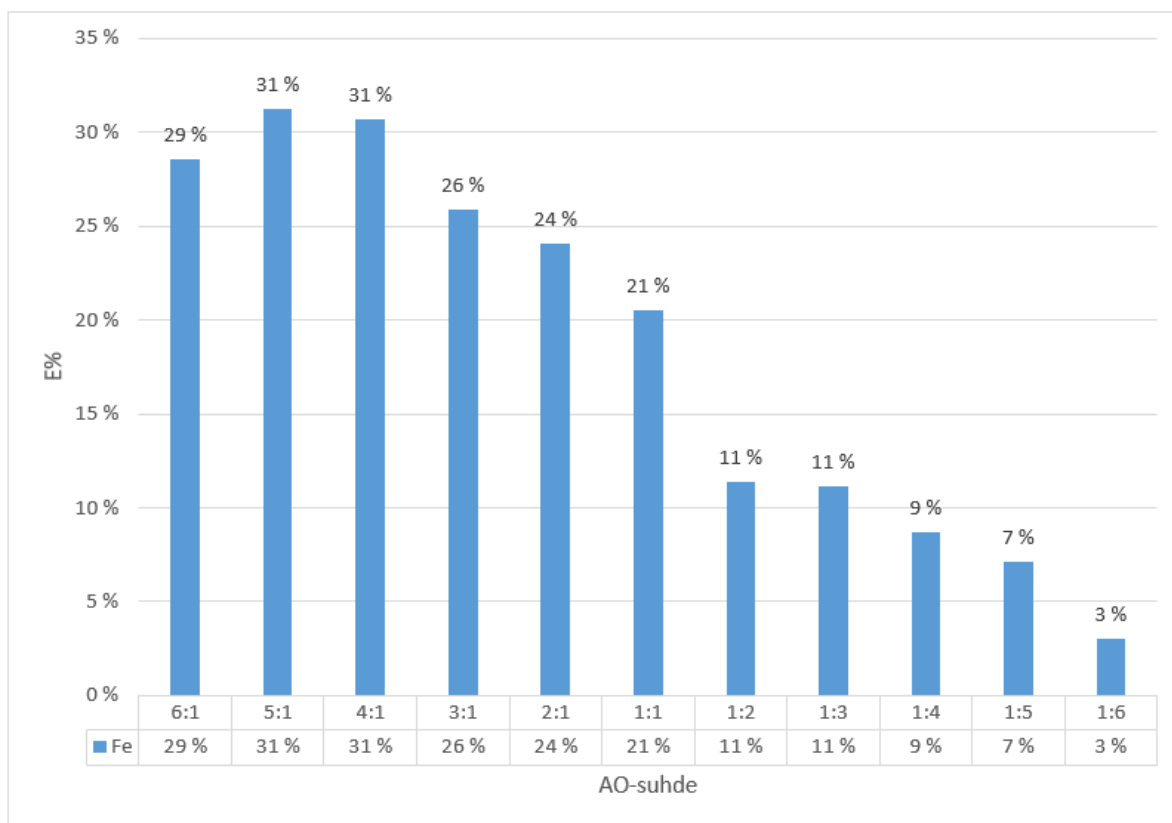
Taulukossa 12 on esitetty raudan jakaantumissuhde ja uutto prosentti strippausliuokseen. Taulukossa 13 on esitetty fosforin vastaavat tulokset. Kuvassa 31 on havainnollistettu raudan uutto prosentti. Fosforin tulokset olivat negatiivisia, joten selkeyden vuoksi, tulokset jätettiin pois kuvasta.

Taulukko 12. Raudan jakaantumissuhde ja uutto prosentti strippausliuokseen

Fe lähtöfaasi	Fe raffinaatti	Strippauksen AO-suhde	OA- tilavuussuhde	Fe strippausliuos	Fe uuttofaasi	D	E%
mg/l	mg/l			mg/l	mg/l		
18700 ± 100	12610 ± 140	6:1	0,17	292 ± 9	4400	0,07	29 %
		5:1	0,20	383 ± 8	4200	0,09	31 %
		4:1	0,25	470 ± 9	4200	0,11	31 %
		3:1	0,33	528 ± 12	4500	0,12	26 %
		2:1	0,50	738 ± 13	4700	0,16	24 %
		1:1	1,00	1257 ± 9	4900	0,26	21 %
		1:2	2,00	1400 ± 300	5400	0,26	11 %
		1:3	3,00	2000 ± 100	5400	0,38	11 %
		1:4	4,00	2100 ± 100	5600	0,38	9 %
		1:5	5,00	2190 ± 60	5700	0,38	7 %
		1:6	6,00	1100 ± 60	5900	0,19	3 %

Taulukko 13. Fosforin jakaantumissuhde ja uutto prosentti strippausliuokseen

P lähtöfaasi	P raffinaatti	Strippauksen AO-suhde	OA- tilavuussuhde	P strippausliuos	P uuttofaasi	D	E%
mg/l	mg/l			mg/l	mg/l		
27000 ± 200	27690 ± 410	6:1	0,17	42 ± 4	-1000	-0,04	-34 %
		5:1	0,20	45 ± 3	-1000	-0,05	-30 %
		4:1	0,25	52 ± 2	-900	-0,06	-28 %
		3:1	0,33	90 ± 40	-1000	-0,09	-39 %
		2:1	0,50	92 ± 5	-900	-0,10	-25 %
		1:1	1,00	214 ± 5	-900	-0,23	-29 %
		1:2	2,00	300 ± 60	-900	-0,34	-20 %
		1:3	3,00	800 ± 300	-1000	-0,81	-37 %
		1:4	4,00	700 ± 400	-900	-0,77	-24 %
		1:5	5,00	1100 ± 50	-900	-1,13	-29 %
		1:6	6,00	1160 ± 120	-900	-1,25	-26 %



Kuva 31. Raudan uuttoprosentti strippausliukseen.

Kuvasta 31 nähdään optimaalisimpien AO-suhteiden strippaukseen olevan välillä 6:1–4:1. Fosforin jakaantuminen uuttofaasista raffinaattiin (negatiivinen tulos) viittanee joko uuttokompleksin jakaantumiseen myös vesifaasiin, orgaanisesta jäännöksessä mittausliuksesta tai mittausvirheestä. Täten myös lasketut tulokset fosforin jakaantumiseen strippausliukseen ovat negatiivisia. Itse mittauksista nähtiin trendi fosforin siirtymään strippausliukseen. On luultavaa, että osa nähdystä fosforin siirtymästä strippausliukseen on orgaanista jäännöstä, sillä tutkitut tilavuudet vesifaasille olivat pieniä (17,14–2,86 ml) ja analysoitu näytemäärä näistä tilavuuksista oli 1 ml. Orgaaninen faasi on tiheydeltään pienempää kuin vesifaasi ja erottuu kevyempänä vesifaasin pinnalle. Vaikka näytteitä sekoitettiin ennen näytteenottoa ICP-OES -laitteistolle, on luultavaa, että mukana näytteessä on jäämiä orgaanisesta faasista. Ottaen huomioon nämä faktat, todetaan optimaalisimman AO-suhteen strippaukselle olevan 5:1.

13 UUTTOSYSTEEMIN TILAVUUDEN KASVATUS

Neste-nesteuuttoa systeemille haluttiin tutkia myös siten, että 30 millilitran yhteistilavuus nestefaaseja 50 millilitran erotussuppiloilla korvattiin suuremmalla tilavuudella. Kokeen päätarkoitus oli tutkia, muodostuuko kolmatta faasia suuremmilla tilavuuksilla. Neste-nesteuuttoa varten liuotettiin 280,868 g jätevesilietettä 412,9 millilitraan 1,5M fosforihappoon.

Uuttosysteemin tilavuuden kasvatus tehtiin käyttämällä 1 litran erotussuppiloa ja nestefaaseja oli yhteensä 600 ml. Systeemin kasvatus oli siis 20ertainen verrattuna optimointikokeissa suoritettuihin uuttoihiin. 600 millilitrasta siten AO-suhteessa 1:3 uuttoa faasin kokonaistilavuus oli 450 ml ja lähtöfaasin 150 ml. Uuttoa faasi tehtiin lisäämällä TBP:tä 10 % eli 45 ml, DEHPAa 40 % eli 180 ml ja kerosiinia lisättiin loput 50 % eli 225 ml. Nämä asetettiin 1 litran mittapulloon ja orgaanista faasia sekoitettiin ennen käyttöä. Tämän jälkeen sekoitettuun uuttoa faasiin lisättiin liuotettu jätevesiliete. Neste-nesteuutto suoritettiin sekoittamalla erotussuppiloa käsin 15 minuuttia. Neste-nesteuuton jälkeen todettiin erotussuppiloon muodostuneen noin 2 cm korkuinen kolmas faasi, joka on esitetty kuvassa 32.



Kuva 32. Muodostunut kolmas faasi.

Luotettavia tuloksia ei pystytty määrittämään suuren hajonnan takia, joten jakaantumista ei esitetä. Ladattu orgaaninen faasi otettiin kuitenkin talteen ja sitä käytettiin osion 12.1 strippauksen optimointikokeissa, joissa orgaanisen faasin pitoisuuksien tuntemisella ei niinkään ollut merkitystä. Kolmas faasi erotettiin ja hävitettiin ennen ladatun orgaanisen faasin käyttöä strippauksessa.

Kuitenkin tämän kokeen perusteella voidaan todeta, että neste-nesteuutot ovat toimivampia pienemmissä tilavuuksissa, sillä kasvatettaessa tilavuutta muodostuu kolmas faasi ja erottuminen on hidasta. Tulosten heittelystä voidaan myös olettaa jakaantumisen olevan hidasta, sillä fosforin pitoisuus vaihtelee hyvinkin merkittävästi, joka johtunee mittausliuokseen päätyneestä orgaanisesta faasista tai vesifaasiin jakaantuneista uuttokomplekseista. Täten olisi kannattavampaa tehdä pienissä tilavuuksissa useampi neste-nesteuuton toisto raffinaattiliuokselle.

14 MCCABE-THIELE -KUVAAJAT

McCabe-Thiele -kuvaajat pyrittiin tekemään neste-nesteuuton ja strippauksen AO-suhdekokeista. Kun McCabe-Thiele -kuvaajat muodostettiin, nähtiin monen tuloksen jäävän operointilinjan alle ja tuloksista ei luotettavasti voitu tehdä McCabe-Thiele -kuvaajaa. On luultavaa, että uuttofaasin viskositeetti oli niin suuri, ettei sekoittuminen ollut täydellistä. Tämä on johtanut mahdollisesti siihen, ettei uuttoreaktio ole saavuttanut tasapainoa suoritetuilla parametreilla. Täten McCabe-Thiele -kuvaajia ei tehty, sillä kuvaajat eivät olisi luotettavia.

15 TULOSTEN TARKASTELU

Neste-nesteuton tulokset (S/L R90, 1,5 M fosforihappo, 40 % DEHPA, AO-suhde 1:3) viittaavan suuren rautapitoisuuden lähtöfaasissa vaativan suuremman pitoisuuden uuttoainesta, jotta uutto olisi tehokas. AO-suhteiden tuloksista huomattiin myös laskeva trendi kasvattaessa AO-suhteista yli 1:3, joka johtunee huonosta sekoituksesta tai riittämättömästä kontaktiajasta. Kuten osiossa 14 todettiin, tuloksista ei pystytty muodostamaan McCabe-Thiele -kuvaajaa, koska on mahdollista, ettei uuttoreaktio saavuttanut kaikissa AO-suhteissa tasapainoa suoritetuilla parametreilla.

Työn suoritus oli myös jaksottaista, johtuen esimerkiksi DEHPAn saatavuusongelmista tai ICP-OES -laitteiston varauskalenterista. Täten neste-nesteuutot suoritettiin pidemmän aikavälin aikana, jonka takia esimerkiksi LOD- ja LOQ-arvot vaihtelevat mittauksittain. Huomattiin myös aiempien mittaajien kemikaalijäämien vaikuttavan esimerkiksi mitatun nollanäytteen intensiteettiin

Strippauksen AO-suhteista ei myöskään pystytty määrittämään McCabe-Thiele -kuvaajaa, koska myös osa tuloksista jäi operatiolinjan alle. Kasvattaessa AO-suhdetta huomattiin esimerkiksi Fe(III):n siirtymän laskevan. AO-suhteen kasvaessa sekoitus oli haastavaa, joka on mahdollisesti johtanut riittämättömään kontaktiaikaan. Fosforille nähdään myös siirtymätrendi strippausliuokseen. Kuten yllä mainittiin, on mahdollista että ICP-OES -laitteistolla analysoitu näyte (1 ml) sisälsi AO-suhteen kasvaessa enemmän orgaanista faasia, joka on vaikuttanut tuloksiin. Kokeita ei pystytty toistamaan, sillä yliopisto suljettiin mittausten jälkeisenä viikolla koronapandemian takia.

Yllä mainitusti huomattiin, etteivät kaikki neste-nesteuuttosysteemit ja takaisinuuttosysteemit saavuttaneet tasapainoa. Esimerkiksi uutun kontaktiaikaa voisi kasvattaa ja/tai sekoitusta tehostaa. TBP:n pitoisuutta uuttofaasissa voisi myös jatkotutkia. Todettakoon, että uuttosysteemi tarvitsee lisätutkimusta.

DEHPAa hankittiin eri tahoilta, johtuen saatavuusongelmista. Varsinkin strippauskokeissa käytetty DEHPA (hankittu TCI Europe) demonstroi heikompa uuttotehokkuutta verrattuna aiemmin käytettyihin uuttoaineisiin (VWR International, Sigma-Aldrich). Syytä tälle ei pystytty määrittämään, mutta mahdollisesti DEHPA saattoi sisältää esimerkiksi MEHPAa.

Synergiaetua ei tutkittu aikataulu- ja resurssisyistä; esimerkiksi TBP:tä ei ollut tarpeeksi määrittämään synergiaetua. Uuttofaasia ei myöskään pesty ennen strippausta. Osa

tutkimuksista jäi tekemättä koronapandemian myötä, jonka takia tutkimus jouduttiin lopettamaan kesken. Esimerkiksi saantoprosentti (raudan määrä liuotetussa jätevesilietteessä verrattuna jälkisaostetun jätevesilietteen raudan määrään), lisäyskokeet sekä monen muun alkuaineen määrittäminen jäi tutkimatta luotettavasti, johtuen koronapandemiasta ja aikatauluongelmista. Näillä puitteilla, saadut tulokset ovat kuitenkin analysoitu käytettävissä puitteissa mahdollisimman luotettavasti.

16 YHTEENVETO

Tässä tutkimuksessa käytetty uuttosysteemi takaisi toimiessaan tavan talteenottaa fosforia jälkisaostetusta jätevesilietteestä, saaden tuotteena muun muassa fosforihappoa. Fe(III):n neste-nesteuutto, käyttäen fosforihappoa lähtöfaasina, liuottimena kerosiinia, uuttoaineena DEHPAa ja faasimodifikaattorina TBP:tä, on vähän tutkittu uuttosysteemi. Systemin komponentteja muuttamalla ja muuttamalla uuttoparametreja saadaan täten erilainen uuttosysteemi, jonka uuttotehokkuus ja synergiaetu voidaan saada selville vain empiirisillä kokeilla.

Tuloksina todetaan, optimaalisimmat uuttoparametrit tutkitulle systeemille olivat S/L-suhde 90, lähtöfaasina 1,5 M fosforihappo, DEHPAn määrä uuttofaasin kokonaistilavuudesta 40 %, TBP:n määrä uuttofaasin kokonaistilavuudesta 10 % ja AO-suhde 1:3. Strippaukselle optimaalisimmat takaisinuuttoparametrit olivat 3 M vetykloridihappo AO-suhteessa 5:1. Huomattiin, etteivät kaikki neste-nesteuuttosysteemit tai takaisinuuttosysteemit saavuttaneet tasapainoa ja kyseinen Fe(III):n neste-nesteuutto ja takaisinuutto tarvitsee lisätutkimusta.

17 KIRJALLISUUSVIITTEET

1. Desmidt, E.; Ghyselbrecht, K.; Zhang, Y.; Pinoy, L.; Van Der Bruggen, B.; Verstraete, W.; Rabaey, K. ja Meesschaert, B., Global phosphorus scarcity and full-scale P-recovery techniques: A review, *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.*, **2015**, *45*, 336–384.
2. Ye, Y.; Ngo, H. H.; Guo, W.; Liu, Y.; Li, J.; Liu, Y.; Zhang, X. ja Jia, H., Insight into chemical phosphate recovery from municipal wastewater, *Sci. Total Environ.*, **2017**, *576*, 159–171.
3. Bacelo, H.; Pintor, A. M. A.; Santos, S. C. R.; Boaventura, R. A. R. ja Botelho, C. M. S., Performance and prospects of different adsorbents for phosphorus uptake and recovery from water, *Chem. Eng. J.*, **2020**, *381*, 122566.
4. Cornel, P. ja Schaum, C., Phosphorus recovery from wastewater: Needs, technologies and costs, *Water Sci. Technol.*, **2009**, *59*, 1069–1076.
5. Filippelli, G. M., Importance of Phosphorus—Why Past, Present, and Future, *Elements*, **2008**, *4*, 89–95.
6. Ashley, K.; Cordell, D. ja Mavinic, D., A brief history of phosphorus: From the philosopher’s stone to nutrient recovery and reuse, *Chemosphere*, **2011**, *84*, 737–746.
7. Tarayre, C.; De Clercq, L.; Charlier, R.; Michels, E.; Meers, E.; Camargo-Valero, M. ja Delvigne, F., New perspectives for the design of sustainable bioprocesses for phosphorus recovery from waste, *Bioresour. Technol.*, **2016**.
8. Cieřlik, B. ja Konieczka, P., A review of phosphorus recovery methods at various steps of wastewater treatment and sewage sludge management. The concept of “no solid waste generation” and analytical methods, *J. Clean. Prod.*, **2017**, *142*, 1728–1740.
9. Egle, L.; Rechberger, H. ja Zessner, M., Overview and description of technologies for recovering phosphorus from municipal wastewater, *Resour. Conserv. Recycl.*, **2015**, *105*, 325–346.
10. Laitinen, Jyrki; Nieminen, Jenni; Saarinen, Risto; Toivikko, S., Paras käyttökelpoinen tekniikka (BAT) Yhdyskuntien jätevedenpuhdistamot, Ympäristöministeriö, Helsinki, 2014.

11. Spivakov, B. Y. A.; Maryutina, T. A. ja Muntau, H., Phosphorus speciation in water and sediments, *Pure Appl. Chem.*, **1999**, *71*, 2161–2176.
12. Rittmann, B. E.; Mayer, B.; Westerhoff, P. ja Edwards, M., Capturing the lost phosphorus, *Chemosphere*, **2011**, *84*, 846–853.
13. Morse, G. K.; Brett, S. W.; Guy, J. A. ja Lester, J. N., Review: Phosphorus removal and recovery technologies, *Sci. Total Environ.*, **1998**, *212*, 69–81.
14. Rossi, L.; Reuna, S.; Fred, T. ja Heinonen, M., RAVITA Technology – new innovation for combined phosphorus and nitrogen recovery, *Water Sci. Technol.*, **2018**, *78*, 2511–2517.
15. Mulkerrins, D.; Dobson, A. D. W. ja Colleran, E., Parameters affecting biological phosphate removal from wastewaters, *Environ. Int.*, **2004**, *30*, 249–259.
16. Suschka, J.; Machnicka, A. ja Poplawski, S., Phosphates recovery from iron phosphates sludge, *Environ. Technol. (United Kingdom)*, **2001**, *22*, 1295–1301.
17. Nassef, E., Removal of Phosphates from Industrial Waste Water by Chemical Precipitation ., *Eng. Sci. Technol. an Int. J.*, **2012**, *2*, 409–413.
18. Wilfert, P.; Kumar, P. S.; Korving, L.; Witkamp, G. J. ja Van Loosdrecht, M. C. M., The Relevance of Phosphorus and Iron Chemistry to the Recovery of Phosphorus from Wastewater: A Review, *Environ. Sci. Technol.*, **2015**, *49*, 9400–9414.
19. Monea, M. C.; Löhr, D. K.; Meyer, C.; Preyl, V.; Xiao, J.; Steinmetz, H.; Schönberger, H. ja Drenkova-Tuhtan, A., Comparing the leaching behavior of phosphorus, aluminum and iron from post-precipitated tertiary sludge and anaerobically digested sewage sludge aiming at phosphorus recovery, *J. Clean. Prod.*, **2020**, *247*.
20. Droste, R. ja Gehr, R., *Theory and practice of water and wastewater treatment*, 2. painos, John Wiley & Sons, Inc., New Jersey, Yhdysvallat, 2019, ss. 451.
21. Levlin, E. ja Hultman, B., Phosphorus recovery from sewage sludge – ideas for further studies to improve leaching, *Proceedings a Polish-Swedish Semin.*, 2007, ss. 61–70.
22. Levlin, E.; Löwén, M. ja Stark, K., Phosphorus Recovery From Sludge Incineration Ash and Supercritical Water Oxidation Residues With Use of Acid and Base ., *Water Resour.*,

- 2007, 19–28.
23. Fytianos, K.; Voudrias, E. ja Raikos, N., Modelling of phosphorus removal from aqueous and wastewater samples using ferric iron, *Environ. Pollut.*, **1998**, *101*, 123–130.
 24. Viikinmäen jätevedenpuhdistamo Vanhankaupungin vedenpuhdistuslaitos, JÄTEVEDEN PUHDISTUS, <http://www.saunalahti.fi/~ehakola/vesi/helsinki/3j.htm> (26.11.2020).
 25. Helsinki Region Environmental Services Authority, *Jätevedenpuhdistus pääkaupunkiseudulla 2018 Viikinmäen ja Suomenojan jätevedenpuhdistamot*, 2018, 23.
 26. Viikinmäen jätevedenpuhdistamo, <https://vanha.hsy.fi/fi/asiantuntijalle/vesihuolto/jatevedenpuhdistus/Viikinmaki/Sivut/default.aspx> (18.11.2020).
 27. RAVITA-hanke, <https://www.hsy.fi/ravita/> (11.11.2020).
 28. Meng, X.; Huang, Q.; Xu, J.; Gao, H. ja Yan, J., A review of phosphorus recovery from different thermal treatment products of sewage sludge, *Waste Dispos. Sustain. Energy*, **2019**, *1*, 99–115.
 29. Ciešlik, B. M.; Namieśnik, J. ja Konieczka, P., Review of sewage sludge management: Standards, regulations and analytical methods, *J. Clean. Prod.*, **2015**, *90*, 1–15.
 30. Reuna, S. ja Väisänen, A., To incinerate or not? – Effects of incineration on the concentrations of heavy metals and leaching efficiency of post-precipitated sewage sludge (RAVITATM), *Waste Manag.*, **2020**, *118*, 241–246.
 31. Ottosen, L. M.; Kirkelund, G. M. ja Jensen, P. E., Extracting phosphorous from incinerated sewage sludge ash rich in iron or aluminum, *Chemosphere*, **2013**, *91*, 963–969.
 32. Peng, L.; Dai, H.; Wu, Y.; Peng, Y. ja Lu, X., A comprehensive review of phosphorus recovery from wastewater by crystallization processes, *Chemosphere*, **2018**, *197*, 768–781.
 33. Semerci, N.; Ahadi, S. ja Coşgun, S., Comparison of dried sludge and sludge ash for phosphorus recovery with acidic and alkaline leaching, *Water Environ. J.*, **2020**, 1–12.

34. Crini, G. ja Lichtfouse, E., Advantages and disadvantages of techniques used for wastewater treatment, *Environ. Chem. Lett.*, **2019**, *17*, 145–155.
35. Donatello, S.; Tong, D. ja Cheeseman, C. R., Production of technical grade phosphoric acid from incinerator sewage sludge ash (ISSA), *Waste Manag.*, **2010**, *30*, 1634–1642.
36. Monea, M. C.; Meyer, C.; Steinmetz, H.; Schönberger, H. ja Drenkova-Tuhtan, A., Phosphorus recovery from sewage sludge - Phosphorus leaching behavior from aluminum-containing tertiary and anaerobically digested sludge, *Water Sci. Technol.*, **2020**, *82*, 1509–1522.
37. Kislik, V. S., *Solvent Extraction: Classical and Novel Approaches*, 1. painos, Elsevier B.V, Oxford, Iso-Britannia, 2012. ss. a) iv-36 b) 116-197.
38. Rydberg, J.; Cox, M.; Musikas, C. ja Choppin, G. R., *Solvent extraction: Principles and practice*, 2. painos, Marcel Dekker, Inc. New York, USA, 2004. ss. a)1-89 b)109-197 c) 277-338 d) 339-366 e) 455-502.
39. Moyer, B. A., *Ion Exchange and Solvent Extraction vol 23: Changing the Landscape in Solvent Extractions*, CRC Press Taylor & Francis Group, Florida, USA, 2020, ss. 2-39.
40. Free, M., *Hydrometallurgy, Fundamentals and Applications*, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, USA, 2013, ss. 184-197.
41. Nishihama, S.; Hirai, T. ja Komasaawa, I., Review of advanced liquid-liquid extraction systems for the separation of metal ions by a combination of conversion of the metal species with chemical reaction, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2001**, *40*, 3085–3091.
42. Sahu, K. K. ja Das, R. P., Synergistic extraction of iron(III) at higher concentrations in D2EHPA-TBP mixed solvent systems, *Metall. Mater. Trans. B Process Metall. Mater. Process. Sci.*, **1997**, *28*, 181–189.
43. Ritcey, G. M., Crud in solvent extraction processing - a review of causes and treatment, *Hydrometallurgy*, **1980**, *5*, 97–107.
44. Danesi, P. R., The relative importance of diffusion and chemical reactions in liquid-liquid extraction kinetics, *Solvent Extr. Ion Exch.*, **1984**, *2*, 29–44.
45. Wilson, A. M.; Bailey, P. J.; Tasker, P. A.; Turkington, J. R.; Grant, R. A. ja Love, J. B.,

- Solvent extraction: The coordination chemistry behind extractive metallurgy, *Chem. Soc. Rev.*, **2014**, *43*, 123–134.
46. Turkington, J. R.; Bailey, P. J.; Love, J. B.; Wilson, A. M. ja Tasker, P. A., Exploiting outer-sphere interactions to enhance metal recovery by solvent extraction, *Chem. Commun.*, **2013**, *49*, 1891–1899.
47. Harris, D. C., *Quantitative chemical analysis*, 8., W. H. Freeman and Company, New York, Yhdysvallat, 2010, ss. 538-541.
48. Cherkasov, R. A.; Garifzyanov, A. R.; Bazanova, O. B. ja Leont'eva, S. V., Solvent extraction of some trace metals and iron with N-octyl-N,N-bis(dihexylphosphinylmethyl)amine, *Russ. J. Gen. Chem.*, **2011**, *81*, 2080–2087.
49. Sun, P.; Huang, K. ja Liu, H., The nature of salt effect in enhancing the extraction of rare earths by non-functional ionic liquids: Synergism of salt anion complexation and Hofmeister bias, *J. Colloid Interface Sci.*, **2019**, *539*, 214–222.
50. Azizitorghabeh, A.; Rashchi, F.; Babakhani, A. ja Noori, M., Synergistic extraction and separation of Fe(III) and Zn(II) using TBP and D2EHPA, *Sep. Sci. Technol.*, **2017**, *52*, 476–486.
51. Ma, H. R.; Li, H.; Wu, W. ja Qiao, X. R., Separation of Fe(III) and Cr(III) from tannery sludge bioleachate using organophosphorus acid extractants, *Res. Chem. Intermed.*, **2017**, *43*, 2333–2350.
52. Azizitorghabeh, A.; Rashchi, F. ja Babakhani, A., Stoichiometry and structural studies of Fe(III) and Zn(II) solvent extraction using D2EHPA/TBP, *Sep. Purif. Technol.*, **2016**, *171*, 197–205.
53. National Center of Biotechnology Information, DEHPA, <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Dehpa>.
54. Lee, P. C.; Li, C. W.; Chen, J. Y.; Li, Y. S. ja Chen, S. S., Dissolution of D2EHPA in liquid-liquid extraction process: Implication on metal removal and organic content of the treated water, *Water Res.*, **2011**, *45*, 5953–5958.
55. Singh, D. K.; Yadav, K. K. ja Singh, H., Extraction and Stripping Behavior of Iron (III)

- from Phosphoric Acid Medium by D2EHPA Alone and Its Mixtures with TBP/TOPO, *Sep. Sci. Technol.*, **2013**, *48*, 1556–1564.
56. Haghshenas Fatmehsari, D.; Darvishi, D.; Etemadi, S.; Eivazi Hollagh, A. R.; Keshavarz Alamdari, E. ja Salardini, A. A., Interaction between TBP and D2EHPA during Zn, Cd, Mn, Cu, Co and Ni solvent extraction: A thermodynamic and empirical approach, *Hydrometallurgy*, **2009**, *98*, 143–147.
57. Acharya, A. ja Nayak, S., Separation of D2EHPA and M2EHPA, *Hydrometallurgy*, **1988**, *19*, 309–320.
58. Hirato, T.; Wu, Z. C.; Yamada, Y. ja Majima, H., Improvement of the stripping characteristics of Fe(III) utilizing a mixture of di (2-ethylhexyl) phosphoric acid and tri-n-butyl phosphate, *Hydrometallurgy*, **1992**, *28*, 81–93.
59. Sahu, K. K. ja Das, R. P., Synergistic extraction of iron(III) at higher concentrations in D2EHPA-TBP mixed solvent systems, *Metall. Mater. Trans. B Process Metall. Mater. Process. Sci.*, **1997**, *28*, 181–189.
60. Hu, G.; Wu, Y.; Chen, D.; Wang, Y.; Qi, T. ja Wang, L., Selective removal of iron(III) from highly salted chloride acidic solutions by solvent extraction using di(2-ethylhexyl) phosphate, *Front. Chem. Sci. Eng.*, **2020**.
61. Meleš, S. ja Proštenik, M., SOLVENT EXTRACTION OF Fe(III) BY DI-(2-ETHYLHEXYL)PHOSPHORIC ACID FROM PHOSPHORIC ACID SOLUTIONS, *Polyhedron*, **1984**, *3*, 615–617.
62. Jin, Y.; Ma, Y.; Weng, Y.; Jia, X. ja Li, J., Solvent extraction of Fe³⁺ from the hydrochloric acid route phosphoric acid by D2EHPA in kerosene, *J. Ind. Eng. Chem.*, **2014**, *20*, 3446–3452.
63. Reuna, S. ja Väisänen, A., Optimizing the H₃PO₄ leaching conditions of post-precipitated sewage sludge using response surface methodology, *J. Environ. Manage.*, **2018**, *226*, 70–75.
64. SFS 3008 Veden, lietteen ja sedimentin kuiva-aineen ja hehkutusjäännöksen määrittäminen, *2. painos*, Suomen Standardoimisliitto, Helsinki, 3.12.1990.

65. New world encyclopedia, Hydrochloric acid,
https://www.newworldencyclopedia.org/entry/Hydrochloric_acid (1.6.2021)

Taulukko 14. ICP-OES -mittausten LOD-, LOQ- ja R²-arvot

Fe						
Mittauspvm	Laitteisto	Mitä mitattiin	LOD	LOQ	R ²	Huomioita
4.11.2019	Optima 8300	S/L-suhteet	1,59	4,82	0,99918	Uudet standardiliuokset, nollan intensiteetti suuri
12.11.2019	Optima 8300	S/L-suhteet	0,91	2,77	0,99973	Uudet standardiliuokset
12.12.2019	Avio 500	Dehpa %	0,59	1,78	0,99989	Taustan korjaus uusittu, tulosten reprocessointi
18.12.2020	Avio 500	AO-suhde	0,72	2,17	0,99983	Uusi nolla
19.2.2020	Avio 500	HCl-pitoisuus	0,49	1,50	0,99992	Uudet standardiliuokset
28.2.2020	Avio 500	Strippauksen AO-suhde	0,34	1,03	0,99996	
P						
Mittauspvm	Laitteisto	Mitä mitattiin	LOD	LOQ	R ²	Huomioita
4.11.2019	Optima 8300	S/L-suhteet	1,73	5,25	0,99972	Uudet standardiliuokset, nollan intensiteetti suuri
12.11.2019	Optima 8300	S/L-suhteet	1,86	5,64	0,99967	Uudet standardiliuokset
12.12.2019	Avio 500	Dehpa %	1,69	5,14	0,99973	Taustan korjaus uusittu, tulosten reprocessointi
18.12.2020	Avio 500	AO-suhde	2,18	6,60	0,99955	Uusi nolla
19.2.2020	Avio 500	HCl-pitoisuus	1,22	3,71	0,99986	Uudet standardiliuokset
28.2.2020	Avio 500	Strippauksen AO-suhde	1,51	4,57	0,99979	

Taulukko 15. Liete-erien 2 ja 3 kuiva-ainepitoisuudet

Liete-erä 2							kuiva- ainepitoisuus (keskiarvo)
Rinnakkainen	Upokas	Jätevesiliete	Kuivattu upokas + jätevesiliete	Kuiva jätevesiliete	Kuiva- ainepitoisuus	Kuiva- ainepitoisuus	
	g	g	g	g	mg/g	m-%	m-%
1	12,103	0,479	12,166	0,063	131	13 %	13 ± 1 %
2	11,012	0,406	11,062	0,050	124	12 %	
3	11,882	0,566	11,963	0,080	142	14 %	
4	11,359	0,727	11,463	0,103	142	14 %	
5	11,288	0,492	11,349	0,061	123	12 %	
Liete-erä 3							kuiva- ainepitoisuus (keskiarvo)
Rinnakkainen	Upokas	Jätevesiliete	Kuivattu upokas + jätevesiliete	Kuiva jätevesiliete	Kuiva- ainepitoisuus	Kuiva- ainepitoisuus	
	g	g	g	g	mg/g	m-%	m-%
1	11,881	4,287	12,483	0,602	140	14 %	12,3 ± 1,5 %
2	11,358	4,396	11,901	0,542	123	12 %	
3	12,102	4,024	12,643	0,541	135	13 %	
4	11,287	4,959	11,828	0,541	109	11 %	
5	11,837	4,792	12,345	0,508	106	11 %	