



Sulfaatinpoisto jätevedestä ettringiittisaostuksella ja teollisuuden ettringiittiprosessit

Milla Huhta

Pro gradu -tutkielma

Kemian tutkinto-ohjelma

Oulun yliopisto

2021

SISÄLLYSLUETTELO

1. JOHDANTO	3
2. ETTRINGIITTISAOSTUS TEOLLISUUDEN JÄTEVESISTÄ	4
2.1 Ettringiitin muodostuminen	4
2.2 Sulfaatinpoisto ettringiittisaostuksella	5
2.3 Saostumiseen vaikuttavat tekijät	8
2.3.1 Reaktio-olosuhteet.....	9
2.3.2 Ettringiittisaostusta häiritsevät ionit.....	12
2.4 Kalsiumin ja alumiinin lähteet ettringiittisaostuksessa	13
2.4.1 Kalsiumlähteet	13
2.4.2 Alumiinilähteet	14
3. RASKASMETALLIEN POISTO ETTRINGIITTISAOSTUKSELLA	18
3.1 Raskasmetallien saostuminen	18
3.2 Ettringiitti adsorbenttina	21
4. TEOLLISUUDEN ETTRINGIITTIPROSESSIT	24
4.1 Outotec Oy ettringiittiprosessi	24
4.2 SAVMIN-prosessi	28
4.3 Cost Effective Sulfate Removal (CESR)	32
4.4 Veolian ettringiittiprosessi	36
5. YHTEENVETO	40
6. KIRJALLISUUSVIITTEET	42

1. JOHDANTO

Eri teollisuudenalat, kuten kaivos- ja terästeollisuus, tuottavat runsaasti sulfaattipitoista jätevettä ja sulfaatti on yksi yleisimmistä ja runsaimmista jäteveden anioneista. Sulfaattia ei luokitella myrkylliseksi, mutta se aiheuttaa suurina pitoisuuksina useita haittavaikutuksia ympäristössä ja vesistöissä. Sulfaatti aiheuttaa teräksen ja betonin korroosiota, kasvattaa maaperän saliniteettiä ja aiheuttaa vesistöjen kerrostumista haitaten ravinteiden ja hapen kiertoa. Sulfaattipitoinen jätevesi on käsiteltävä ennen veden laskemista vesistöihin tai jätevedenpuhdistamoon, jotta vesi saavuttaa sallitun sulfaattipäästörajan. Kemiallinen saostus on suotuisa menetelmä sulfaattipitoisten vesien käsittelyyn suuren sulfaatinpoistokapasiteetin ansiosta. Sulfaatti voidaan saostaa ettringiitinä ($\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12} \cdot 26 \text{H}_2\text{O}$), joka on kalsiumia ja alumiinia sisältävä sulfaattimineraali. Ettringiitin alhaisen liukoisuuden ansiosta veden jäännössulfaattipitoisuus voi olla jopa alle 200 mg/l. Saostukseen vaikuttavia tekijöitä ovat reaktio-olosuhteet, kuten pH, lämpötila ja reagenssien annostus sekä käsiteltävän veden sisältämät epäpuhtaudet. Ettringiittisaostuksen epäkohtia ovat korkeat käyttökustannukset johtuen arvokkaista alumiinireagensseista sekä muodostuvan lietteen suuri määrä. Kustannustehokkuutta voidaan parantaa hyödyntämällä muodostuvaa ettringiittilietettä, jolloin muodostuvan jätteen määrä pienenee. Ettringiittisaostusta on tutkittu raskasmetallien, kuten arseenin, kromin ja seleenin poistossa. Ettringiittiä voidaan hyödyntää myös adsorbenttina arseenin poistossa jätevedestä. Ettringiittisaostus on tunnettu ja käytetty menetelmä teollisuuden sulfaatti- ja raskasmetallipitoisten vesien käsittelyssä. Teollisuudessa on käytössä useita tunnettuja ja patentoituja ettringiittiprosesseja, kuten Outotec Finland Oy:n ettringiittiprosessi sekä Mintek:n SAVMIN-prosessi.

Tässä tutkielmassa esitellään ettringiittisaostusta, saostukseen ja sulfaatinpoistoon vaikuttavia tekijöitä sekä ettringiittisaostuksessa käytettäviä kalsium- ja alumiinireagensseja. Tutkielmassa perehdytään raskasmetallien poistoon ettringiittisaostuksella sekä saostetun ettringiitin hyödyntämiseen adsorbenttina. Tutkielmassa esitellään myös neljä ettringiittiprosessia, jotka toimivat teollisuuden sulfaatti- ja metallipitoisten jätevesien käsittelyssä.

2. ETTRINGIITTISAOSTUS TEOLLISUUDEN JÄTEVESISTÄ

Eri teollisuudenalat tuottavat runsaasti sulfaattipitoista jätevettä.¹ Korkean sulfaattipitoisuuden vuoksi jätevesi on käsiteltävä ennen veden laskemista viemäreihin tai vesistöihin, jotta sulfaatin päästöraja ei ylity.² Sulfaattia voidaan poistaa jätevesistä useilla eri menetelmillä, joista kemiallinen saostus on käyttökelpoisin menetelmä sen suuren sulfaatinpoistokapasiteetin vuoksi.³ Jäteveden sulfaatti voidaan saostaa ettringiittinä, joka on kalsiumia ja alumiinia sisältävä sulfaattimineraali.⁴ Ettringiittisaostus on tehokas menetelmä sulfaattipitoisen jäteveden käsittelyyn ettringiitin alhaisen liukoisuuden vuoksi.¹

2.1 Ettringiitin muodostuminen

Ettringiitti on kidevesipitoinen alumiinia ja kalsiumia sisältävä kiteinen sulfaattimineraali.^{1,4} Ettringiitti on luonnossa esiintyvä mineraali, jota voidaan valmistaa myös synteettisesti.⁵ Ettringiittiä muodostuu Portlandsementin hydrataation alkuvaiheessa ja se on tärkeä Portlandsementin komponentti.^{4,6} Ettringiittiä esiintyy luonnollisesti emäksisissä olosuhteissa, kuten emäksisessä maaperässä ja kalsiumpitoisissa magmakivissä sekundäärisenä mineraalina.⁴ Ettringiittisaostuksessa sulfaattipitoiseen veteen lisätään kalkkia ja alumiinisuolaa,⁷ jolloin muodostuu ettringiittiä reaktioyhtälön 1 mukaisesti.⁴



Kalkin lisäyksen vuoksi saostusreaktion pH nousee noin arvoon 12, joka on suotuisa pH-arvo ettringiitin saostumiselle, sillä ettringiitti on stabiili yhdiste pH-alueella 10,5–13.^{7,8} Ettringiitin saostuminen vaatii kalsium- ja alumiinireagenssien lisäksi ylimäärin vettä.⁹ Ettringiitti hajoaa lähellä neutraalia pH-arvoa välillä 6,5–7.¹⁰

2.2 Sulfaatinpoisto ettringiittisaostuksella

Sulfaatti on yksi yleisimmistä ja runsaimmista teollisuuden jätevesien sisältämistä anioneista.¹ Kaivosteollisuus on yksi merkittävimmistä sulfaatin lähteistä, sillä kaivosvedet voivat sisältää jopa 10 000 mg/l sulfaattia.¹¹ Myös hiilivoimalaitokset sekä elektroniikka-, teräs-, maatalous-, tekstiili-, sellu- ja paperiteollisuus vapauttavat merkittäviä määriä sulfaattia vesistöihin jäteveden mukana.^{1,2,12} Sulfaattia ei luokitella myrkylliseksi, mutta suuret pitoisuudet aiheuttavat betonin ja teräksen korroosiota sekä kasvattavat veden ja maaperän saliniteettiä eli suolapitoisuutta.¹³ Suuri sulfaattipitoisuus tekee vedestä raskaampaa ja voi aiheuttaa vesistöjen pysyvää kerrostumista, joka häiritsee ravinteiden ja hapen kiertoa. Vesistöjen kerrostuminen aiheuttaa pohjaan hapettomat olosuhteet ja vaikuttaa veden eliöyhteisöön.¹⁴ Veden korkea sulfaattipitoisuus voi aiheuttaa ihmisille ja eläimille terveyshaittoja, kuten ripulia ja nestehukkaa.¹¹

Sulfaattipitoisuus teollisuuden jätevesissä vaihtelee usein sadoista tuhansiin mg/l.¹³ Maailman terveysjärjestön eli WHO:n suositeltu juomaveden sulfaattipitoisuus on 250 mg/l, jolloin sulfaatin aiheuttamat veden makuhäiriöt ovat minimaaliset.¹⁵ Suomessa talousveden sulfaattipitoisuuden tulee olla alle 150 mg/l, jotta ehkäistään vesijohtomateriaalien syöpyminen.¹⁶ Sulfaattia on poistettava teollisuuden jätevesistä ennen veden laskemista vesistöihin, jotta sallitut sulfaattipäästörajat toteutuvat.² Teollisuusjätevesien sulfaattipäästörajat vaihtelevat eri maissa tavallisesti välillä 250–1000 mg/l.¹¹

Sulfaatinpoistoon on kehitetty useita eri menetelmiä. Yleisimmät menetelmät ovat kemiallinen saostus, adsorptio, ioninvaihto, elektrokoagulaatio ja biologinen käsittely.³ Sulfaatinpoisto adsorptiolla vaatii selektiivisen, edullisen, ympäristöystävällisen ja regeneroitavan adsorbentin, mutta teollisen jäteveden suuret sulfaattipitoisuudet aiheuttavat ongelmia menetelmän kustannustehokkuudessa. Ioninvaihdon selektiivisyys ja kapasiteetti rajoittavat menetelmän tehokkuutta, minkä vuoksi ioninvaihto soveltuu sulfaatinpoistoon sekundäärisenä menetelmänä esimerkiksi kemiallisen saostuksen jälkeen.¹¹ Elektrokoagulaatio kuluttaa runsaasti energiaa ja vaatii lisäksi esikäsittelyn runsaasti sulfaattia sisältävien jätevesien puhdistukseen.¹³ Biologinen käsittely eli sulfaattia pelkistävien bakteerien käyttö soveltuu alhaisten sulfaattipitoisuuksien

poistoon, mutta sen käyttöä estävät usein orgaanisen aineksen puute, myrkyllisen rikkivedyn muodostuminen sekä jäteveden metalli-ionien ja korkean suolapitoisuuden ehkäisy. Kemiallinen saostus on tehokas ja nopea sekä hyvin tunnettu menetelmä runsaasti eri yhdisteitä sisältävien teollisten jätevesien käsittelyssä.^{17,18} Menetelmistä ainoastaan kemiallinen saostus soveltuu suurilla sulfaattipitoisuuksia sisältävien jätevesien käsittelyyn.³

Kemiallisella saostuksella sulfaattia voidaan poistaa jätevedestä saostamalla eri yhdisteinä, joista yleisimmät ovat kipsi ($\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$), ettringiitti ($\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12} \cdot 26 \text{H}_2\text{O}$), jarsiitti ($\text{XFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$, missä X on metallikationi, usein K^+ tai Na^+) ja bariitti (BaSO_4).¹¹ Kipsisaostus on käytetyin menetelmä sulfaatinpoistoon, sillä saostuskemikaalina käytettävä sammutettu kalkki eli kalsiumhydroksidi on edullinen ja muodostaa tehokkaasti kipsiä sulfaatin läsnä ollessa. Kipsin suuren liukoisuuden ($\text{pK}_{\text{sp}} = 3,70$) vuoksi jäteveden sulfaattipitoisuus saadaan laskettua kipsisaostuksella vain pitoisuuteen 1500–2000 mg/l. Kipsisaostus ainoana menetelmänä ei riitä saavuttamaan asetettuja sulfaattipäästörajoja.^{1,11,13} Kipsisaostuksessa käytettävä kalkki tuottaa käsiteltävään jäteveeseen runsaasti kalsiumioneja, sillä suuri osa syötetyn kalkin kalsiumioneista jää reagoimatta kipsin suuren liukoisuuden vuoksi. Kalsiumionit muodostavat kalkkisaostumia putkien seinämiin, jolloin kalkkisaostumien poisto kasvattaa kipsisaostuksen käyttö- ja ylläpitokustannuksia.¹ Suuren liukoisuuden lisäksi kipsisaostuksen ongelmia ovat muodostuvan lietteen suuri määrä ja korkea vesipitoisuus sekä rajalliset käyttökohteet. Sulfaatinpoisto jarsiittina ei ole reaktioolosuhteiden kannalta suotuisaa, sillä jarsiittisaostus vaatii alhaisen pH:n (0–4) sekä korkean paineen ja lämpötilan.¹¹ Bariittisaostuksen sulfaatinpoistotehokkuus on hyvä, mutta bariumin myrkyllisyyden vuoksi menetelmää ei juuri käytetä.³ Bariittisaostuksessa muodostuva myrkyllinen bariumjäte on hävitettävä tai sille on kehitettävä uusi käyttökohde.¹¹ Kalliiden ja myrkyllisten bariumsuolojen vuoksi menetelmä ei ole ympäristöystävällinen.¹³

Ettringiittisaostuksella voidaan laskea jäteveden sulfaattipitoisuutta jopa arvoon 200 mg/l. Ettringiittisaostuksella on mahdollista saavuttaa reilusti alhaisempi sulfaattipitoisuus kuin perinteisellä kipsisaostuksella.¹¹ Alhainen sulfaattipitoisuus on mahdollista saavuttaa ettringiitin erittäin alhaisen liukoisuuden ($\text{pK}_{\text{sp}} = 111,6$) ansiosta. Alhaisen liukoisuuden ja suuren sulfaatinpoistotehokkuuden ansiosta

ettringiittisaostus on toimiva menetelmä teollisuuden sulfaattipitoisten jätevesien käsittelyyn.¹ Ettringiitin saostumiseen ei vaadita myrkyllisiä alkuaineita, toisin kuin bariittisaostuksessa.¹⁸ Ettringiittisaostuksen epäkohtia ovat alumiinireagensseista aiheutuvat suuret kustannukset,² jäännösluoksen korkea pH¹³ ja muodostuvan saostuman suuri määrä.¹⁹ Emäksiset olosuhteet ja liuoksen alhainen sulfaattipitoisuus (< 0,1 M) ovat suotuisat olosuhteet ettringiittisaostukselle.⁴ Kun käsiteltävän jäteveden sulfaattipitoisuus on suuri (yli 3000 mg/l), esikäsittelyä on kannattavaa suorittaa kipsisaostus ennen ettringiittisaostusta. Kipsisaostus suoritetaan pH:ssa 9, jolloin suuri osa liuoksen sulfaatti-ioneista saostuu kipsinä. Myös osa liuoksen sisältämistä metalli-ioneista saostuu metallihydroksideina. Esikäsittelyä suoritettu kipsisaostus vähentää arvokkaan alumiinireagenssin kulutusta ettringiittisaostuksessa ja alentaa sulfaatinpoiston käyttökustannuksia.⁷ Alumiinireagenssista aiheutuvia kustannuksia voidaan pienentää myös hyödyntämällä teollisuuden alumiinipitoisia sivuvirtoja²⁰ sekä alumiinireagenssin talteenotolla ja uudelleenkäytöllä.²¹ Korkean pH:n vuoksi puhdistettu jätevesi tai jäännösluos täytyy neutraloida ettringiittisaostuksen jälkeen ennen veden laskemista viemäriin tai vesistöihin.¹² Puhdistettu jätevesi voidaan käsitellä hiilidioksidilla, jolloin kalsiitin eli kalsiumkarbonaatin muodostuessa veden pH laskee.⁷

Ettringiittisaostuksessa muodostuu runsaasti matalatiheyksistä lietettä.¹⁹ Liette sisältää paljon vettä ja sen vuoksi laskeutuu huonosti. Lietteen ominaisuuksien parantamiseksi ettringiittisaostuksessa liete voidaan kierrättää käyttäen tiheän lietteen prosessia (High Density Sludge, HDS).²² Lietteeseen sekoitetaan kalkkia, jolloin seos toimii neutralointiaineena. Kalkkia sisältävä liete sekoitetaan käsiteltävän jäteveden kanssa, jolloin saostuminen tapahtuu kierrätetyn lietteen sisältämien partikkeleiden pinnalle. Lietteeseen voidaan lisätä flokkulanttia, joka tehostaa partikkelien agglomeroitumista. Partikkelien koko ja tiheys kasvavat, jolloin partikkelien laskeutuminen selkeyttimessä nopeutuu.¹⁹ Tiivistyksen jälkeen lietteen kiintoainepitoisuus on noin 15–35 %. Tiivistyksen avulla lietteen vesipitoisuus pienenee, laskeutuminen nopeutuu ja suodatus helpottuu. Lietteen kierrätys parantaa saostuskinetiikkaa, alentaa liuoksen jäännössulfaattipitoisuutta ja laskee saostuksen kustannuksia.²² Myös polymeerien, kuten polyamiinien ja polyakryyliamidien avulla voidaan parantaa saostuman laatua ja laskeutumista.⁷

Runsas lietteen muodostuminen ja alumiinireagenssien korkeat hinnat ovat ettringiittisaostuksen epäkohdat, mutta kustannuksia voidaan pienentää lietteen uudelleenkäytöllä ja alumiinireagenssien talteenotolla. Saostettu ettringiitti voidaan kierrättää betonin tuotannon raaka-aineeksi.¹ Ettringiittiä voidaan hyödyntää myös adsorbenttina muun muassa arseenin adsorptiossa.⁷ Alumiinin talteenotto ettringiitistä vähentää alumiinireagenssin kulutusta ja muodostuvan lietteen määrää sekä laskee prosessin kustannuksia.^{21,23} Alumiinin talteenotto prosessissa ettringiittilietteeseen lisätään rikkihappoa, jolloin pH laskee reilusti. Ettringiitin stabiilisuus laskee ja ettringiitti hajoaa lähellä neutraalia pH-arvoa (noin 6,5). Hajoamisreaktio on päinvastainen kuin muodostumisreaktio. Ettringiitin hajotessa vapautuu hydroksidi-ioneja, jolloin veden pH nousee. Ettringiitin hajotessa muodostuu myös kiinteää alumiinihydroksidia eli gipsiittiä $\text{Al}(\text{OH})_3$.²³ Reaktoriin lisätään kalkkia, jolloin lienneet kalsium- ja sulfaatti-ionit saostuvat kipsinä ylikylläisestä liuoksesta.^{21,23} Kalsium- ja sulfaatti-ionien saostuminen kipsinä tehostaa ettringiitin liukenemista.²¹ Talteen otettava alumiini on sekoittunut gipsiittinä kipsilietteeseen. Gipsiitti voidaan erottaa kipsilietteestä hydrosyklonilla. Erotettu alumiinipitoinen liete voidaan uudelleenkäyttää sulfaattipitoisen veden ettringiittisaostuksessa.²³ Alumiinin talteenotto pienentää ettringiittisaostuksen käyttökustannuksia jopa 35 % ja vähentää muodostuvan lietteen määrää. Ettringiitin muuntaminen kipsiksi helpottaa myös lietteen kuivatusta.²¹ Alumiinin kierrätys vaatii kuitenkin rikkihappoa ettringiitin liuotukseen, mikä lisää hävitettävän jätteen määrää.²³ Talteenotto prosessissa haasteita tuottaa myös gipsiitin erottaminen kipsistä.²¹

2.3 Saostumiseen vaikuttavat tekijät

Ettringiitin muodostumiseen vaikuttavat merkittävästi reaktio-olosuhteet, kuten pH, lämpötila ja reagenssien annostus.^{3,24} Kalsium- ja alumiinireagenssien lisääminen ylimäärin voi johtaa sivutuotteiden muodostumiseen. Ettringiittisaostusta häiritsevät myös muut liuoksessa olevat ionit, joista merkittävimpiä häiriöitä aiheuttavat magnesiumionit. Sulfaatinpoistoa heikentävät kilpailevat reaktiot sekä sivutuotteiden muodostuminen.³ Käsiteltävän jäteveden lämpötilan ja veden ionipitoisuuksien kontrollointi on haastavaa teollisuuden mittakaavassa.¹

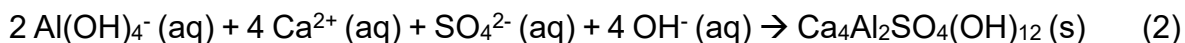
2.3.1 Reaktio-olosuhteet

Ettringiitin muodostuminen on pH-riippuvainen reaktio. Ettringiittisaostus vaatii emäksiset olosuhteet yhdisteen stabiilisuuden lisäksi myös alumiinireagenssin reaktiivisuuden vuoksi.²³ Ettringiittisaostus on mahdollista vain hyvin emäksisissä olosuhteissa ja saostus suoritetaan tavallisesti pH-välillä 11–12,5, sillä ettringiitti on stabiili yhdiste, kun pH on yli 10,5.^{3,8} Alumiinin tulee olla amfoteerisena yhdisteenä $\text{Al}(\text{OH})_4^-$, jotta ettringiitin muodostuminen on mahdollista. Emäksisissä olosuhteissa alumiini on ettringiittisaostukselle suotuisana amfoteerisena aluminaattianionina $\text{Al}(\text{OH})_4^-$. Korkea pH kasvattaa ettringiitin stabiilisuutta ja mahdollistaa alumiinireagenssin reaktiivisuuden.^{10,23} Saostuneen ettringiitin stabiilisuus kasvaa, jos saostuma sisältää ettringiitin lisäksi pieniä määriä hapon neutralointikyvyn omaavia emäksisiä yhdisteitä. Tällainen yhdiste on esimerkiksi portlandiitti eli kalsiumhydroksidimineraali. Ettringiitti hajoaa lähellä neutraalia pH-arvoa välillä 6,5–7.¹⁰

Liian korkea pH-arvo voi häiritä ettringiitin muodostumista. Liuksen pH:n kasvaessa kalsiumhydroksidin liukoisuus laskee, jolloin liuos sisältää vähemmän kalsiumioneja ja ettringiitin muodostuminen heikkenee. Ilmasta liukseen absorboituvan hiilidioksidin määrä kasvaa liuksen pH:n kasvaessa. Absorboitunut hiilidioksidi tuottaa liukseen karbonaatti-ioneja CO_3^{2-} , jotka voivat reagoida ettringiitin kanssa muodostaen karbonoitua kalsiumaluminaattihydraattia $\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{CO}_9 \cdot 11 \text{H}_2\text{O}$. Yhdisteen muodostuminen heikentää sulfaatinpoistoa, sillä se kuluttaa ettringiittisaostukseen vaadittavia kalsium- ja alumiinireagensseja.³ Absorboitunut hiilidioksidi voi myös reagoida kalsiumionien kanssa muodostaen kalsiumkarbonaattia eli kalsiittia.²⁵ Sivutuotteiden muodostuminen heikentää ettringiittisaostuman puhtautta. Käsiteltävän veden pH-arvoa täytyy säädellä, jotta liuos ei ole tarpeettoman emäksinen.³

Lämpötilan nousu heikentää ettringiitin muodostumista, sillä ettringiitin liukoisuus kasvaa lämpötilan kasvaessa. Lämpötilan kasvattaminen siis laskee ettringiitin stabiilisuutta.^{3,24} Ettringiitti hajoaa lämpötilassa 110–114 °C kalsiumsulfaatin hemihydraatiksi $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$.⁶ Korkeassa lämpötilassa monosulfaatti ($\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{SO}_4(\text{OH})_{12}$) on stabiilimpi yhdiste kuin ettringiitti, joten korkeissa

lämpötiloissa ettringiitin sijaan voi muodostua monosulfaattia.¹⁰ Monosulfaattia muodostuu reaktioyhtälön (2) mukaisesti.²⁴



Lämpötilan kasvaessa kalsiumhydroksidin liukoisuus laskee, jolloin kalsiumin määrä liuoksessa vähenee. Kalsiumpitoisuuden lasku häiritsee ettringiitin muodostumista, sillä kalsiumioneja ei ole riittävästi saostamaan liuoksen sulfaatti-ionit ettringiittinä.²⁴ Korkeassa lämpötilassa ettringiitin saostuminen heikentyy ja sulfaatinpoistotehokkuus laskee.³ Saostuksen lämpötilan tulee olla alle 50 °C, jotta sulfaatinpoisto ettringiittisaostuksella on tehokasta.²⁴

Käsiteltävän veden sulfaattipitoisuus vaikuttaa ettringiittisaostukseen ja sen kannattavuuteen. Kun veden sulfaattipitoisuus on hyvin suuri, yli 3000 mg/l, ettringiittisaostus ei ole taloudellisesti kannattavaa kalliiden alumiinireagenssien suuren kulutuksen vuoksi. Ettringiittisaostuksen esikäsitteilyä veden sulfaattipitoisuutta voidaan pienentää kipsisaostuksella. Kipsisaostuksessa veden pH on noin 9. Kipsisaostuksella veden sulfaattipitoisuus saadaan laskemaan pitoisuuteen 1500–2000 mg/l johtuen kipsin korkeasta liukoisuudesta. Kipsisaostuksen jälkeen voidaan suorittaa ettringiittisaostus, jolloin alumiinireagenssin kulutus laskee huomattavasti veden pienentyneen sulfaattipitoisuuden vuoksi.⁷

Kalsium- ja alumiinireagenssien annostuksella on suuri vaikutus ettringiittisaostukseen ja sulfaatinpoistoon.³ Liuoksen tulee sisältää riittävästi kalsiumioneja, jotta ettringiittiä voi muodostua. Alhaisilla kalkkipitoisuuksilla ettringiitti on epästabiili yhdiste ja hajoaa kipsiksi, kun pH laskee alle 11,5–12.⁶ Riittävällä kalkin lisäyksellä varmistetaan ettringiitin stabiilisuuden lisäksi myös saostuksen emäksiset olosuhteet.²³ Jos kalsiumin lähteenä käytettävää sammutettua kalkkia eli kalsiumhydroksidia lisätään ylimäärin, liuoksen pH nousee hydroksidi-ionien pitoisuuden kasvun seurauksena. Hydroksidi-ionien korkea pitoisuus liuoksessa ei edistä ettringiitin muodostumista, mutta voi edistää monosulfaatin muodostumista. Monosulfaatin rakenteessa on vähemmän sulfaatti-ioneja kuin ettringiitissä. Kun monosulfaattia muodostuu ettringiitin sijaan, sulfaatinpoistotehokkuus laskee. Kalsiumhydroksidin lisääminen ylimäärin häiritsee

ettringiitin muodostumista, heikentää sulfaatinpoistoa ja kasvattaa reagenssien kulutusta nostaen myös saostuksen kustannuksia.^{3,24}

Kun alumiinia lisätään ylimäärin ettringiitin stoikiometriin kertoimiin verrattuna, sulfaatti-ionit saostuvat liuksesta pääosin monosulfaattina. Monosulfaatissa alumiinin ja sulfaatin sekä kalsiumin ja sulfaatin moolisuhteet ovat suuremmat kuin ettringiitissä. Monosulfaatin muodostuminen kuluttaa enemmän kalsium- ja alumiini-ioneja, mutta sulfaattia poistuu liuksesta vähemmän kuin ettringiittisaostuksessa.^{3,24} Ettringiittisaostuksen kannalta alumiinin lisääminen reaktioseokseen ylimäärin ei ole kannattavaa, sillä se heikentää sulfaatinpoistotehokkuutta ja kasvattaa käyttökustannuksia alumiinireagenssin lisääntyneen kulutuksen vuoksi.^{2,3} Jos alumiinia lisätään ylimäärin, jäännösluoksen alumiinipitoisuutta täytyy kontrolloida ettringiittisaostuksen jälkeen. Jäännösluosta täytyy mahdollisesti käsitellä korkean alumiinipitoisuuden vuoksi ettringiittisaostuksen jälkeen ennen jäteveden laskemista viemäriin tai vesistöihin.¹²

Reaktioaika vaikuttaa hyvin vähän ettringiittisaostuksen tehokkuuteen, sillä ettringiitin muodostuminen emäksisissä olosuhteissa on hyvin nopea reaktio. Kalsium-, alumiini- ja sulfaatti-ionit reagoivat ettringiitiksi lähes 30 minuutissa. Puolen tunnin reaktioajan jälkeen sulfaattipitoisuus laskee hyvin vähän. Ettringiitin hyvin nopean muodostumisreaktion vuoksi reaktioajan kasvattaminen ei merkittävästi tehosta sulfaatinpoistoa.^{3,24} Pitkä reaktioaika lisää ilmasta liukseen absorboituvan hiilidioksidin määrää, jolloin sivutuotteena muodostuu kalsiittia. Kalsiitin muodostuessa liuksen pH laskee. Jos pH laskee liian alhaiseksi, ettringiitin stabiilisuus laskee ja saostunut ettringiitti voi takaisinliueta. Tarpeettoman pitkä reaktioaika heikentää ettringiitin stabiilisuutta ja laskee ettringiittisaostuman puhtautta.²⁵

Sekoitus on tärkeä osa kemiallista saostusta. Riittävä sekoitusnopeus edistää reagenssien liukenemista ja kasvattaa ionien törmäysten todennäköisyyttä. Sekoitusnopeus ei kuitenkaan vaikuta ettringiitin saostumiseen merkittävästi, sillä ettringiitin muodostumisreaktio on hyvin nopea myös alhaisella sekoitusnopeudella. Ettringiittisaostuksessa voidaan siis käyttää myös alhaista sekoitusnopeutta. Liian suuri sekoitusnopeus voi hajottaa muodostuvaa saostumaa ja aiheuttaa saostuman

partikkelikoon pienenemistä. Suuri sekoitusnopeus myös kasvattaa energiankulutusta, joten tarpeettoman suurta sekoitusnopeutta tulee välttää.³

2.3.2 Ettringiittisaostusta häiritsevät ionit

Sulfaattipitoiset jätevedet sisältävät usein myös magnesiumioneja. Teollisuudessa magnesiumipitoista jätevettä muodostuu esimerkiksi kaivosteollisuudessa ja savukaasujen rikinpoistoprosessissa. Magnesiumionit voivat häiritä ettringiittisaostusta.¹⁷ Kun sulfaattipitoinen vesi sisältää myös magnesiumioneja, magnesium voi muodostaa sulfaatin kanssa veteen liukenevaa magnesiumsulfaattia. Magnesiumsulfaatin liukoisuus on suuri, jolloin magnesium estää sulfaatin saostumisen.²⁶ Magnesiumin häiritsevä vaikutus johtuu mahdollisesti myös magnesium- ja kalsiumionien kilpailusta sulfaattipitoisessa liuoksessa. Magnesiumipitoisessa liuoksessa voi muodostua hydrotalsiitin kaltaista yhdistettä ($Mg_6Al_2SO_4(OH)_{16} \cdot n H_2O$) ettringiitin sijaan. Magnesiumioneja sisältävä sulfaattiyhdiste sitoo itseensä vähemmän sulfaattia kuin ettringiitti, joten sulfaatinpoistotehokkuus laskee magnesiumionien läsnä ollessa. Magnesiumipitoinen yhdiste kuluttaa hydroksidi-ioneja suhteessa sulfaatti-ioneihin neljä kertaa enemmän kuin ettringiitti. Jos käsiteltävän veden magnesiumipitoisuus on hyvin suuri, hydroksidi-ionit rajoittavat sulfaatinpoistoa. Hydroksidi-ionien runsas kulutus laskee liuoksen pH:ta, mikä häiritsee ettringiitin muodostumista, sillä ettringiitin muodostumiseksi liuoksen pH-arvon tulee olla yli 10,5.¹⁷ Magnesium saostuu emäksisissä olosuhteissa magnesiumhydroksidina. Magnesiumhydroksidin saostuminen on merkittävää, kun pH on yli 10,5. Kun magnesium saostuu hydroksidina, sulfaatti ei ole enää liukoisena magnesiumsulfaattina ja voi saostua ettringiittinä. Saostuva magnesiumhydroksidi voi toimia myös siemenkiteinä ettringiitille.²⁶ Jos käsiteltävä vesi sisältää runsaasti magnesiumioneja, tulee magnesiumionit poistaa ennen ettringiittisaostusta, jotta sulfaatinpoistotehokkuus kasvaa ja tuotteena saadaan puhdasta ettringiittiä. Kaksivaiheisella prosessilla voidaan tehostaa sulfaatinpoistoa ettringiittisaostuksella sekä vähentää veden kovuutta poistamalla vedestä magnesiumioneja.¹⁷

Korkeassa pH:ssa (12,5–13,0) kloridi-ionit voivat reagoida kalsium- ja alumiini-ionien kanssa muodostaen kalsiumkloorialuminaattia ($\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{Cl}_2(\text{OH})_{12}$).¹ Kloridi-ionit kilpailevat sulfaatti-ionien kanssa kalsium- ja alumiini-ioneista. Kilpailevat reaktiot ja sivutuotteiden muodostuminen vähentävät liuoksen kalsium- ja alumiinipitoisuutta ja heikentävät sulfaatinpoistoa.^{1,3} Ettringiittisaostuksen olosuhteissa ettringiitin muodostuminen on kuitenkin suotuisampaa kuin kloridi-ionien saostuminen, joten kloridi-ionien häiritsevä vaikutus on minimaalinen.³

2.4 Kalsiumin ja alumiinin lähteet ettringiittisaostuksessa

Ettringiittisaostuksessa voidaan käyttää useita reagensseja kalsium- ja alumiini-ionien lähteenä. Käytetyillä alumiinireagenssilla on vaikutusta sulfaatinpoistotehokkuuteen sekä muodostuvan lietteen ominaisuuksiin, kuten lietteen tiheyteen ja laskeutumisnopeuteen.²² Alumiinireagenssien korkea hinta aiheuttaa ettringiittisaostuksen suuret kustannukset.²¹ Ettringiittisaostuksessa voidaan hyödyntää myös teollisuuden kalsium- ja alumiinipitoisia sivutuotteita ja jättemateriaaleja.^{4,27} Jättemateriaalien hyödyntäminen vähentää kustannuksia ja parantaa menetelmän taloudellisuutta.²

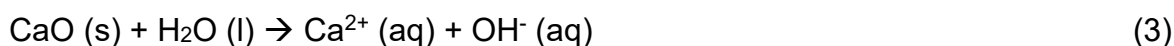
2.4.1 Kalsiumlähteet

Teollisuuden sulfaattipitoiset jätevedet sisältävät usein jo itsessään kalsiumia, mikä vähentää lisättävän kalsiumreagenssin määrää ja edesauttaa ettringiitin saostumista.¹⁷ Ettringiittisaostuksessa kalsiumlähteenä voidaan käyttää kaupallista kalsiumhydroksidia eli sammutettua kalkkia. Sammutettu kalkki on edullinen, tehokas ja paljon käytetty reagenssi teollisuuden sulfaattipitoisten jätevesien käsittelyssä.¹³ Lisätty kalkki nostaa veden pH:n riittävän korkeaksi ettringiittisaostusta varten.⁷

Ettringiittisaostuksessa voidaan hyödyntää kalsiumlähteenä teollisuuden sivutuotteita, kuten teräksen valmistuksessa muodostuvaa konvertterilietettä. Konvertteriliete sisältää pääosin kalkkia (CaO), piidioksidia (SiO_2), rauta(II,III)oksidia (Fe_3O_4) ja magnesiumoksidia (MgO). Konvertteriliete soveltuu

ettringiittisaostuksen raaka-aineeksi sen kalkkipitoisuuden vuoksi. Konvertterilietteestä synteettisesti valmistettua ettringiittiä voidaan hyödyntää adsorbenttina muun muassa fosfaatinpoistossa.²⁷

Lentotuhkaa muodostuu kivihiilen poltossa sivutuotteena. Hävittämisen sijaan lentotuhkaa voidaan käyttää muun muassa sulfaattipitoisten kaivosvesien käsittelyssä. Kaivosvedet sisältävät sulfaatin lisäksi usein myös raskasmetalleja. Lentotuhkan hyödyntäminen ettringiittisaostuksen kalsiumlähteenä on mahdollista, koska emäksinen lentotuhka sisältää kalkkia,²⁸ jonka liuetessa liuoksen pH nousee reaktioyhtälön (3) mukaisesti.²⁹



Lentotuhka sisältää myös liukenevaa sulfaattia, joka nostaa käsiteltävän veden sulfaattipitoisuutta.²⁹ Lentotuhkan suotovesi sisältää myös myrkyllisiä alkuaineita, kuten booria, kromia, molybdeenia ja seleeniä, joiden pitoisuutta jätevedessä voidaan pienentää ettringiittisaostuksen avulla.³⁰ Lentotuhkaa on saatavilla runsaasti etenkin hiilikaivosten lähistöllä, mikä tekee lentotuhkan hyödyntämisestä potentiaalisen vaihtoehdon kaivosvesien sulfaatinpoistoon. Kivihiilen polton sivutuotteena muodostuvan lentotuhkan hyödyntäminen on kannattavaa myös taloudellisesta näkökulmasta.²⁸ Ongelmana on lentotuhkan suuri kulutus saostuksessa. Jotta pH on riittävän emäksinen ettringiitin muodostumista varten, lentotuhkaa tarvitaan runsaasti. Haasteita tuottaa myös lentotuhkan säilöminen, sillä varastointiin vaaditaan suuret siilot vedenkäsittelylaitoksen läheisyydessä.²⁹

2.4.2 Alumiinilähteet

Ettringiittisaostuksessa alumiinireagenssina käytetään usein kaupallisia alumiinisuoloja, kuten natriumaluminaattia ja alumiinihydroksidia.⁷ Menetelmän suurimmat kustannukset aiheutuvat alumiinireagenssien käytöstä ja käytettävä alumiinilähde vaikuttaa kustannusten suuruuteen. Menetelmän taloudellisuutta voidaan parantaa alumiinin talteenotolla²¹ ja alumiinipitoisen jättemateriaalin hyödyntämisellä.²

Sapsford ja Tufvesson (2017) ovat tutkineet eri alumiinireagenssien käyttöä ja niiden eroavaisuuksia ettringiittisaostuksessa. Käytetyt reagenssit olivat

natriumaluminaatti (NaAlO_2), alumiinikloridi ($\text{AlCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$), polyalumiinikloridi (PAC), alumiininitraatti nonahydraatti ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$) ja alumiinihydroksidi ($\text{Al}(\text{OH})_3$). Tutkimuksessa selvitettiin ettringiittisaostuksen jäännössulfaattipitoisuuden lisäksi muun muassa muodostuvan lietteen ominaisuuksia, kuten lietteen määrä, laskeutumisnopeus ja kemiallinen koostumus. Liete kierrätettiin käyttäen tiheän lietteen prosessia ja tutkittiin lietteen kierrätyksen vaikutusta lietteen ominaisuuksiin. Liuoksen sulfaattipitoisuus laski merkittävästi, kun alumiinireagenssina käytettiin natriumaluminaattia, alumiinikloridia, polyalumiinikloridia tai alumiininitraattia. Tutkimuksen mukaan alumiinihydroksidi ei poistanut liuksesta sulfaattia eikä saostuksessa muodostunut ettringiittiä.²² Alumiinin täytyy olla liuoksessa amfoteerisena tetrahydroksoaluminaatti-ionina $\text{Al}(\text{OH})_4^-$, jotta ettringiitin muodostuminen on mahdollista.²³ Sapsford ja Tufvesson (2017) raportoivat, että käytettäessä alumiinin lähteenä alumiinikloridia, alumiininitraattia tai polyalumiinikloridia jäännösliuoksen sulfaattipitoisuus oli alle 300 mg/l. Liette kierrätys laski jäännösliuoksen sulfaattipitoisuuden alle 250 mg/l. Natriumaluminaattia käytettäessä jäännösliuoksen sulfaattipitoisuus oli 525 mg/l. Alumiinireagenssin käyttö vaikutti myös lietteen määrään ja laskeutumisnopeuteen. Alumiinikloridi muodosti vähiten ja natriumaluminaatti eniten lietettä. Liette laskeutumisnopeuden havaittiin olevan yhteydessä muodostuneen lietteen määrään siten, että suuri määrä lietettä laskeutui hitaammin. Tutkimuksen perusteella alumiinikloridi on lupaavin reagenssi, sillä sulfaatinpoisto ettringiittinä oli tehokasta tuottaen niukasti tiheää ja nopeasti laskeutuvaa lietettä. Heikoin sulfaatinpoistokyky oli natriumaluminaatilla, joka muodosti runsaasti hitaasti laskeutuvaa lietettä. Tutkimuksen mukaan lietteen kierrätys parantaa saostuskinetiikkaa ja tehostaa liuoksen sulfaatinpoistoa.²²

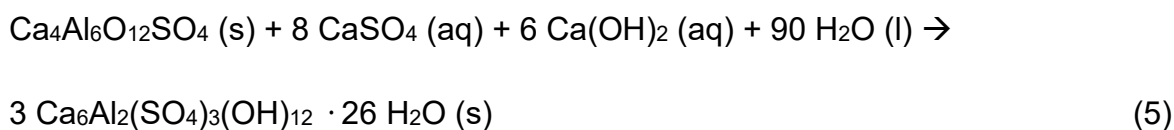
Ettringiittisaostuksen alumiinilähteenä voidaan käyttää elektrokoagulaatiolla tuotettua alumiinihydroksidia. Elektrokoagulaatiossa alumiinianodi tuottaa sähkövirran avulla veteen alumiini-ioneja, jotka reagoivat sulfaatti- ja kalsiumionien kanssa muodostaen ettringiittiä. Outotec Oy on patentoinut menetelmän sulfaattipitoisen veden käsittelyyn elektrokoagulaatiolla tuotetulla alumiinihydroksidilla. Elektrokoagulaation avulla kalliit alumiinireagenssit voidaan korvata edullisemmilla alumiinianodeilla, jolloin ettringiittisaostuksen kustannustehokkuus kasvaa. Alumiinianodit voidaan valmistaa joko puhtaasta tai

kierrätetystä alumiinista. Elektrokoagulaatiolla tuotettu alumiinihydroksidi ei tuota käsiteltävään veteen epäpuhtauksia, kuten natrium- tai kloridi-ioneja. Ettringiittisaostuksessa tavallisesti käytetyt kaupalliset alumiinireagenssit, kuten natriumaluminaatti tai alumiinikloridi tuottavat veteen liukoisia ioneja, jotka eivät saostu ettringiittisaostuksessa. Kun ettringiittisaostuksessa käytetään elektrokoagulaatiolla tuotettua alumiinihydroksidia, käsiteltävän veden kokonaisonipitoisuus laskee merkittävästi.³¹

Ettringiittiä voidaan muodostaa synteettisesti valmistetusta ye'elimiitistä ($\text{Ca}_4\text{Al}_6\text{O}_{12}\text{SO}_4$), joka on kalsiumsulfoaluminaattisementin päämineraali. Hydrataatiossa ye'elimiitti reagoi veden kanssa, jolloin muodostuu monosulfaattia ja alumiinihydroksidia reaktioyhtälön (4) mukaisesti.³²



Ye'elimiitti muodostaa vesiliuoksessa kalsium-, sulfaatti- ja hydroksidi-ionien läsnä ollessa ettringiittiä reaktioyhtälön (5) mukaisesti.⁶



Alumiinin lähteenä voidaan hyödyntää myös teollisuuden alumiinipitoisia sivuvirtoja. Alumiinin anodisointiprosessissa alumiinikappaleen pinnalle muodostuu suojaava oksidikerros, joka parantaa tuotteen korroosionkestävyyttä ja tekee pinnasta kovemman. Anodisointiprosessi tuottaa runsaasti sekä hapanta että emäksistä jätevedettä, jotka ovat peräisin anodisoinnin jälkeen suoritettavista huuhtelu- ja puhdistusvaiheista. Jätevedet sisältävät pääasiassa alumiinia sekä rikkihappoa tai natriumhydroksidia. Jätevedet neutraloidaan sekoittamalla hapanta ja emäksinen jätevirta, jonka jälkeen vesi johdetaan jätevedenpuhdistamolle. Kiintoainetta eli alumiinipitoinen liete toimitetaan jätteenkäsittelylaitokselle. Alumiinipitoista kiintoainetta voidaan hyödyntää myös vaihtoehtoisena raaka-aineena synteettisten materiaalien sijaan.²⁰ Ettringiittisaostuksessa voidaan käyttää alumiinin lähteenä anodisointiprosessin alumiinipitoista lietettä.⁴ Lietteen sisältämä alumiini on pääasiassa alumiinihydroksidina $\text{Al}(\text{OH})_3$. Emäksisissä olosuhteissa se toimii Lewis-happona ja muodostaa sidoksen neljännen hydroksidi-ionin kanssa. Emäksisissä olosuhteissa alumiinipitoinen liete on hyvin reaktiivinen kalsium- ja

sulfaatti-ionien läsnä ollessa. Ettringiittisaostuksen emäksisten olosuhteiden vuoksi lietteen hyödyntäminen alumiinin lähteenä on mahdollista.³³ Lietteestä sisältämästä alumiinista noin 90 % voidaan ottaa talteen ja hyödyntää raaka-aineena ettringiittisaostuksessa. Kiintoaineen hyödyntäminen vähentää ympäristön kuormitusta ja mahdollistaa jättemateriaalin sisältämän alumiinin talteenoton ja uudelleenkäytön.⁴ Myös terästeollisuudessa sivutuotteena muodostuvaa alumiinipitoista senkkakuonaa voidaan hyödyntää alumiinin lähteenä ettringiittipitoisen materiaalin valmistuksessa. Tuhat kiloa valmistettua raakaterästä tuottaa sivutuotteena 12–15 kg kierrättämätöntä senkkakuonaa. Senkkakuona hävitetään pääosin jätteenä kaatopaikalle. Senkkakuonan käyttö ettringiitin valmistuksessa vähentää huomattavasti teollisuudessa muodostuvan jätteen määrää ja mahdollistaa jättemateriaalin kierrättämisen.³⁴

Alumiinipitoisen jättemateriaalin hyödyntämisen lisäksi ettringiittisaostuksen kustannuksia voidaan pienentää alumiinin talteenotolla ettringiittisaostumasta. Ettringiitti liuotetaan rikkihapolla, liuennut sulfaatti saostetaan kalsiumreagenssin avulla kipsinä ja alumiini saadaan otettua talteen gibsiittinä. Rikkihapon ja kalsiumreagenssin kulutuksesta huolimatta alumiinin talteenotto prosessilla voidaan vähentää ettringiittisaostuksen kustannuksia jopa 35 %.²¹

3. RASKASMETALLIEN POISTO ETTRINGIITTISAOSTUKSELLA

Palamisjätteet, kuten kivihiilivoimalaitoksen lentotuhka ja yhdyskuntajätteen polttotuhka sekä niiden suotovedet sisältävät myrkyllisiä alkuaineita, kuten arseenia, booria, kadmiumia, kromia, lyijyä, molybdeeniä ja seleeniä. Myös useat teollisuuden ja maatalouden emäksiset jätevedet sisältävät myrkyllisiä alkuaineita.³⁵ Raskasmetallien siirtyminen ympäristöön hallitsemattoman jätteenkäsittelyn vuoksi on yksi teollisuusalueiden suurimmista ympäristöongelmista.³⁶ Ettringiitin avulla voidaan ottaa talteen jätevesien sisältämiä anioneja keraosaostuksella tai adsorptiolla. Keraosaostuksessa ettringiittirakenteen sulfaatti-ionit korvautuvat eli substituutuvat talteen otettavilla anioneilla ja adsorptiossa anionit reagoivat pinnan adsorptiopaikkojen kanssa ligandinvaihdolla.³⁷ Ettringiitti on tehokas ioninvaihtaja, jonka ansiosta ettringiitillä on kyky immobilisoida ioneja.³⁸

3.1 Raskasmetallien saostuminen

Ettringiittisaostuksen korkean pH-arvon vuoksi useat käsiteltävän jäteveden sisältämät metallit, kuten lyijy, voivat saostua metallihydroksideina ettringiittisaostuksen sivutuotteena.^{35,36} Kiderakenteensa ansiosta ettringiitti kykenee myös sitomaan metalleja rakenteeseensa. Ettringiitin kiderakenteessa on kahta erillistä rakennekomponenttia, positiivisesti varautuneita pylväitä $\{Ca_6[Al(OH)_6]_2 \cdot 24 H_2O\}^{6+}$ ja pylväiden välissä sijaitsevia kanavia $\{(SO_4)_3 \cdot 2 H_2O\}^{6-}$. Pylväät sitoutuvat kanaviin vetysidoksilla.⁵ Ettringiittisaostuksen avulla voidaan poistaa käsiteltävästä jätevedestä metalleja, sillä ettringiitti voi sitoa rakenteeseensa kationeja ja anioneja substituutiolla.³⁰ Substituution mahdollistavat ionit ettringiittirakenteessa ovat Ca^{2+} , Al^{3+} , SO_4^{2-} ja OH^- .³⁹

Arseeni, boori, kromi, molybdeeni ja seleeni esiintyvät emäksisissä olosuhteissa tavallisesti oksoanioneina AsO_4^{3-} , $B(OH)_4^-$, CrO_4^{2-} , MoO_4^{2-} ja SeO_4^{2-} .^{30,37} Käsiteltävän liuoksen korkea pH ja alkuaineiden alhaiset pitoisuudet suosivat oksoanionien muodostumista. Suuren liukoisuuden ja liikkuvuuden vuoksi oksoanionien poistaminen jätevedestä on ympäristön kannalta tärkeää. Ettringiittisaostuksella voidaan käsitellä jätevettä, sillä ettringiitti voi sitoa rakenteeseensa oksoanioneja. Ettringiittisaostuksen korkea pH suosii oksoanionien

talteenottoa, sillä oksoanionit ovat liukoisia emäksisissä olosuhteissa.^{30,35} Oksoanionien sitoutuminen ettringiittisaostuksessa voi tapahtua kahdella mekanismilla, adsorptiolla ja substituutiolla. Adsorptiossa anioni sitoutuu ettringiitin pinnalle ja substituutiolla ettringiittirakenteen sulfaatti-ionit korvautuvat oksoanioneilla. Ettringiitin rakenteessa on positiivisesti varautuneita pylväitä, jotka vetävät puoleensa negatiivisesti varautuneita anioneja tasapainottamaan varauksen. Ettringiittipartikkelin pinta on negatiivisesti varautunut, joten pinnan tulisi hylkiä negatiivisesti varautuneita oksoanioneja ja heikentää oksoanionien adsorptiomahdollisuutta pinnalle. Ettringiitin rakenteen ja pintavarauksen perusteella anionien substituutio on suotuisampi sitoutumistapa kuin adsorptio.³⁰

Ettringiitin korkean stabiilisuuden ja sorptiokapasiteetin vuoksi ettringiittisaostusta voidaan hyödyntää arseenipitoisten jätevirtojen käsittelyssä. Arseni esiintyy emäksisissä jätevirroissa tavallisesti viidenarvoisena arsenaatti-ionina (AsO_4^{3-}). Arsenaatin talteenotto ettringiittisaostuksen avulla voi tapahtua adsorptiona ettringiitin pinnalle sekä sulfaatti-ionien substituutiolla.³⁷ Arsenaatti-ionit voivat myös saostua kalsiumarsenaattina ($\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2$) johtuen ettringiittisaostuksen korkeasta kalkkipitoisuudesta ja sen aiheuttamasta korkeasta pH-arvosta.³⁵ Arsenaatti voi sitoutua eri mekanismeilla samanaikaisesti. Myneni et al. (1997) tutkivat arsenaatin talteenottoa ettringiitin avulla adsorptiolla ja kersaostuksella. Kun pH oli yli 11,0, pH-arvon kasvattamisella ei tutkimuksen mukaan ollut vaikutusta arsenaatin tasapainokonsentraatioon tai ettringiittisaostuman kiderakenteeseen. Tutkimuksen mukaan arsenaatin talteenotto kersaostuksella oli tehokkaampaa kuin adsorptiolla johtuen ettringiittirakenteesta, jossa positiivisesti varautuneet pylväät suosivat substituutioreaktiota. Koska ettringiittipartikkelin pinnan nettovaraus on negatiivinen, negatiivisesti varautuneiden arsenaatti-ionien adsorptio pinnalle on epäsuotuisampi mekanismi kuin substituutio.³⁷

Seleeni on ihmisille ja eläimille tärkeä hivenaine, mutta suuret pitoisuudet ovat myrkyllisiä elimistölle. Seleeni esiintyy vesistöissä ja maaperässä usein hapettuneessa muodossa myrkyllisinä selenaatina SeO_4^{2-} ja seleniittinä SeO_3^{2-} . Guo et al. (2017) tutkivat selenaatii- ja seleniitti-ionien talteenottoa ettringiitin kersaostuksella sekä ionien sitoutumista ettringiittirakenteeseen. Tutkimuksessa havaittiin, että selenaatii- ja seleniitti-ionien sitoutuminen ettringiittirakenteeseen

tapahuu eri tavalla. Selenaatii SeO_4^{2-} sitoutuu substituutiolla ettringiittirakenteen ulkokehülle korvaten sulfaatti-ionin, mikä tukee aiempien tutkimusten tuloksia oksoanionien sitoutumisesta substituutiolla. Seleniitti SeO_3^{2-} muodostaa ettringiittirakenteen sisäkehällä komplekseja kalsiumionien ja vesimolekyylien kanssa. Tutkimustulosten mukaan ettringiittirakenteen ulkokehülle sitoutuneet selenaatii-ionit ovat alttiimpia rakenteen muutoksille kuin sisäkehülle sitoutuneet stabiilimmat seleniitti-ionit. SeO_4^{2-} -ionit voivat diffusoitua ettringiittirakenteesta, jos ympäristössä on sulfaatti-ionien substituutiosta kilpailevia oksoanioneja.⁴⁰

Kromaattit ovat myrkyllisiä ja aiheuttavat ongelmia vedenpuhdistuksessa, sillä kromaattit ovat liukoisia myös emäksisissä olosuhteissa. Hashem ja Amin (2014) tutkivat kromaatti-ionien talteenottoa ettringiittisaostuksen avulla eri lämpötiloissa. Tutkimuksessa selvitettiin kromaatti-ionien pitoisuuden ja reaktiolämpötilan vaikutusta substituoidun ettringiitin muodostumisnopeuteen ja kidekokoön. Ettringiittisaostus kromaatti-ionien läsnä ollessa suoritettiin lämpötiloissa 25, 35 ja 45 °C. Kromaatti-ionien talteenotossa ettringiittirakenteen sulfaatti-ionit substituoiuvat kromaatti-ioneilla. Liuoksen kromaatti-ionien pitoisuuden kasvaessa substituoidun ettringiitin muodostumisnopeus hidastui. Sulfaatti- ja kromaatti-ionien kokoeron vuoksi sulfaatti-ionien korvautuminen kromaatti-ioneilla aiheutti myös vääristymiä ettringiitin kiderakenteeseen. Kiderakenteen vääristyminen voi hidastaa muodostuvan kiteen kasvua ja aiheuttaa kidekokoön pientymistä. Kromaatin talteenoton termodynaaminen tarkastelu osoitti, että sulfaatti-ionien substituutio kromaatti-ioneilla on spontaani endoterminen prosessi. Reaktion endoterminen luonteen vuoksi Cr-substituoidun ettringiitin muodostumisnopeus kasvoi lämpötilan kasvaessa. Korkea lämpötila kasvatti myös substituoidun ettringiitin kidekokoä. Korkea lämpötila suosii kromaatti-ionien talteenottoa ettringiittisaostuksella.³⁶

Zhang ja Reardon (2003)³⁰ sekä Saikia et al. (2006)³⁵ tutkivat ettringiitin keraaostusta boorin, kromin, molybdeenin ja seleenin läsnä ollessa. Zhang ja Reardon (2003) raportoivat, että oksoanionit suosivat sulfaatti-ionien substituutiota järjestyksessä $\text{B}(\text{OH})_4^- > \text{SeO}_4^{2-} > \text{CrO}_4^{2-} > \text{MoO}_4^{2-}$. Tutkimukset osoittivat, että oksoanionien substituutioon vaikuttavat anionien koordinaatio, koko ja elektronegatiivisuus. Sulfaatti-ionin ja substituoiivan ionin kokoero on tärkeä tekijä substituutioreaktiossa. Substituutio on tehokkainta, kun substituutioon osallistuvien ionien kokoero on pieni. Tetrahydroksiboraatin substituutio oli tehokkainta johtuen

todennäköisesti samankaltaisesta koosta sulfaatti-ionin kanssa. Selenaatti- ja kromaatti-ionin kokoero on niin pieni, ettei sen avulla voi selittää eroa substituutiosta. Kokoeron lisäksi myös atomien elektronegatiivisuus voi vaikuttaa substituution tehokkuuteen. Seleenin elektronegatiivisuus (2,4) on hyvin lähellä rikin elektronegatiivisuusarvoa (2,5) ja kromi on vähemmän elektronegatiivinen (1,6). Samankaltainen elektronegatiivisuus voi edistää sulfaatin substituutiota, jonka vuoksi sulfaatti-ionit korvautuvat todennäköisemmin selenaatti-ioneilla kuin kromaatti-ioneilla. Molybdaatti-ionin substituutio oli heikointa, koska molybdaatti-ionin ja sulfaatti-ionin kokoero on suurin.³⁰ Saikia et al. (2006) raportoimat tulokset myötäilevät edellä mainittuja tuloksia. Kalkkikäsittely ei pienentänyt oksoanionien $B(OH)_4^-$, SeO_4^{2-} ja CrO_4^{2-} konsentraatiota käsiteltävässä liuoksessa. Oksoanionien pitoisuudet laskivat ettringiittisaostuksen aikana, joten oksoanionien sitoutuminen ettringiittirakenteeseen substituutiolla on merkittävin talteenottomekanismi. MoO_4^{2-} -ionien substituutio oli hyvin heikkoa ionin monimutkaisen luonteen vuoksi.³⁵

Ettringiitin kapasiteetti oksoanionien sitomiseen on suuri, joten oksoanioneja voidaan poistaa tehokkaasti jätevesistä ettringiittisaostuksen avulla. Käsiteltävä jätevesi voi sisältää myös substituutiosta kilpailevia anioneja, kuten karbonaatti-ioneja, mikä häiritsee haluttujen oksoanionien sitoutumista ja heikentää metallien poistoa.³⁰ Kun liuoksessa on useita anioneja, hallitsevin anioni substituutuu ettringiittirakenteeseen todennäköisimmin.⁴¹ Kilpailevat anionit voivat aiheuttaa myös substituoituneiden oksoanionien diffuusiota takaisin käsiteltävään liuokseen.³⁰

3.2 Ettringiitti adsorbenttina

Ettringiitti voi stabiloida anioneja substituutioreaktion lisäksi myös adsorptiolla, jossa anionit vuorovaikuttavat ligandinvaihdolla pinnan funktionaalisten ryhmien kanssa.³⁷ Saostettua ettringiittiä voidaan hyödyntää adsorbenttina arsenaatin talteenotossa.⁷ Ettringiitti soveltuu adsorbentiksi metallienpoistoon, sillä ettringiitillä on suuri kiinteä-neste-erotuskyky, alhainen liukoisuus ja kyky poistaa anioneja tehokkaasti ioninvaihdolla.⁴²

Ettringiitin pinta koostuu funktionaalista ryhmistä $-CaOH_2$, $-Ca_2OH$ ja $-AlOH$, joista $-CaOH_2$ -ryhmät ovat vallitsevia.³⁷ Tolonen et al. (2016)⁷ sekä Myneni et al. (1997)³⁷ ovat tutkineet ettringiitin käyttöä arsenaatin adsorptiossa. Arseenin adsorptiossa viidenarvoinen arseeni As(V) voi vuorovaikuttaa pinnan jokaisen funktionaalisen ryhmän kanssa muodostaen komplekseja $-CaOAsO_3$, $-Ca_2OAsO_3$ ja $-AlOAsO_3$. Arsenaatin adsorptio johtaa aina pinnan funktionaalisen ryhmän sisältämän hydroksyyliyhdyntymisen korvautumiseen, sillä protonoidun AsOH-ryhmän happiatomi on jo tyydyttynyt. Ettringiitin reaktiivisten pintapaikkojen tiheyden arvion perusteella synteettisen ettringiitin adsorptiokapasiteetti on 0,11 mol/kg. Kun kriittinen arvo ylittyy, arseenin talteenotto tapahtuu pinnan adsorption sijaan ettringiittirakenteen kanavien substituutioreaktiolla tai arsenaatin saostumisella. Kun kiinteän faasin arseenikonsentraatio lähestyy kriittistä arvoa 0,11 mol/kg, arseenin talteenotto keraosaostuksella on kannattavampaa kuin adsorptiolla.³⁷

Arsenaatin adsorptioon vaikuttavat arsenaatin konsentraatio ja liuoksen pH-arvo.^{7,37} Liuoksen arsenaattikonsentraation kasvaessa adsorptiotehokkuus laskee, sillä ettringiittisaostuman pinnan adsorptiopaikat tyydyttyvät. Kun adsorptiopaikat täyttyvät, adsorptio pinnalle ei ole mahdollista. Suuri arsenaattikonsentraatio kuitenkin kasvattaa sorptiokapasiteettiä johtuen konsentraatiogradientin aiheuttamasta massansiirron lisääntymisestä.⁷ Kun liuoksen pH-arvo on yli 10,5, pH:n kasvattaminen ei vaikuta arsenaatin adsorptioon. Arsenaatin adsorptio heikkenee, kun liuoksen pH laskee alle 10,5 johtuen todennäköisesti siitä, että ettringiitin stabiilisuus heikkenee merkittävästi pH-arvon laskiessa alle 10,7. Ettringiitin stabiilisuuden laskiessa ettringiitti liukenee ja arsenaatin adsorptio on heikkoa.³⁷

Ettringiitin ominaisuuksia adsorbenttina voidaan parantaa lämpökäsittelyllä. Lämpökäsittely muuttaa ettringiitin kiteisen rakenteen amorfiseksi metaettringiitiksi dehydraatiolla, jossa ettringiittirakenteesta poistuu vesimolekyylejä. Muutos ettringiittirakenteessa tehostaa ionien talteenottoa nopeuttamalla ioninvaihtoa. Lämpökäsittelyn avulla ionien adsorptio ettringiittiin kasvaa ja vedenpuhdistus tehostuu.⁴³ Adsorbentin regenerointi lämmön avulla parantaa vedenkäsittelyn kustannustehokkuutta.⁴²

Betoniliete on rakennusteollisuuden emäksistä jätettä, jota muodostuu betonivalmistuksessa, kun rakennuskäyttöön valmistettu ylijäämäbetoni hävitetään betonilietteenä. Betoniliete sisältää hydratoitua sementtiä, vettä ja kiviainesta. Tavallisesti betonilietettä on käytetty maantäyttöaineena kiinteä-nestefaasin erotuksen ja neutralisoinnin jälkeen.⁴⁴ Maantäytön sijaan betonilietteen kierrätys ja uudelleenkäyttö tehokkaasti ja edullisesti on jätteenkäsittelyn ja taloudellisuuden kannalta parempi vaihtoehto.⁴⁵ Betonilietettä voidaan hyödyntää ettringiitin valmistuksessa, jossa betonilietteeeseen lisätään alumiinisulfaattia ettringiitin muodostumiseksi. Betonilietteestä valmistettua ettringiittiä voidaan hyödyntää adsorbenttina anionien poistamiseen vedestä.⁴⁴ Tsunashima et al. (2012) tutkivat betonilietteestä valmistetun ettringiittisorbentin käyttöä boorin ja fluorin talteenotossa jätevedestä. Ettringiittisorbentin avulla boorin ja fluorin jäännöspitoisuudet jätevedessä saavuttivat sallitut päästörajat Japanissa.⁴⁴ Betonilietettä voidaan käyttää myös arseenin adsorptiossa jätevedestä.⁴³ Ettringiittiä sisältävän betonilietteen käyttö adsorbenttina yhdistää jättemateriaalin uudelleenkäytön ja jätevedenpuhdistuksen.⁴⁵ Ettringiittiä sisältävä betoniliete on edullinen adsorbenttimateriaali ja betonilietettä on helposti saatavilla hyödynnettäväksi adsorbenttien valmistukseen.⁴²

Saostettua ettringiittiä voidaan hyödyntää adsorbenttina arsenaatin poistossa teollisuuden jätevesien puhdistuksessa. Ettringiittisaostuman käyttö adsorbenttina vähentää ettringiittisaostuksen käyttökustannuksia ja mahdollistaa saostuman hyödyntämisen jätteenkäsittelyssä. Ettringiitin käyttö adsorbenttina vaatii kuitenkin lisää tutkimusta, jotta menetelmää voidaan kehittää hyödynnettäväksi teollisuuden mittakaavassa. Myös saostetun ettringiitin stabiilisuutta on tutkittava lisää, jotta ettringiitin käyttöä adsorbenttina voidaan kehittää hyödynnettäväksi emäksisten olosuhteiden lisäksi myös happamissa ja neutraaleissa olosuhteissa.⁷

4. TEOLLISUUDEN ETTRINGIITTIPROSESSIT

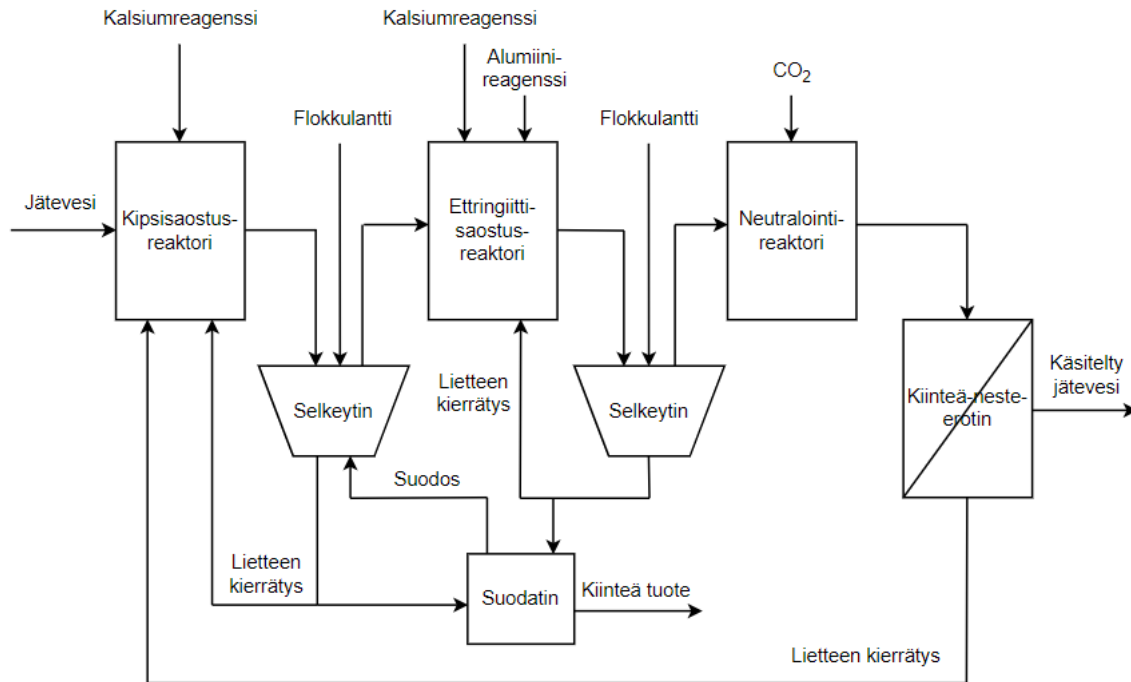
Ettringiittisaostus on teollisuuden jätevesien tärkeä puhdistusmenetelmä, jossa veden sulfaattipitoisuus saadaan laskettua riittävän alhaiseksi, jotta vesi voidaan laskea vesistöihin tai jätevedenpuhdistamoon. Ettringiittisaostuksen jälkeen veden sulfaattipitoisuus voi täyttää jopa juomaveden laatuvaatimukset.⁴⁶ Useat teollisuudenalat, kuten kaivos- ja terästeollisuus, tuottavat runsaasti sulfaattipitoista jätevettä.² Teollisuuden jätevesien käsittelyyn on kehitetty useita menetelmiä, joista ettringiittisaostusprosessit ovat tehokkaita sulfaattipitoisten vesien käsittelyyn.¹ Osa teollisuuden ettringiittisaostusprosesseista on patentoituja, kuten Outotec Finland Oy:n ettringiittiprosessi,⁴⁷ SAVMIN⁴⁸ sekä Veolian ettringiittiprosessi.⁴⁹ Patentoitujen prosessien lisäksi on kehitetty tunnettuja ettringiittisaostusprosesseja, kuten Cost Effective Sulfate Removal (CESR), jotka ovat käytössä useissa maissa eri teollisuusalojen jätevedenkäsittelyssä.⁵⁰

4.1 Outotec Oy ettringiittiprosessi

Outotec Finland Oy on patentoinut menetelmän sulfaatin, kalsiumin ja liukoisten metallien poistamiseksi jätevedestä. Patentoidun prosessin tuotteena saadaan puhdasta jätevettä, josta on poistettu sulfaatti, kalsium ja liukoisia metalleja. Menetelmän tuotteena saadaan myös kipsiä ja ettringiittiä sisältävää kiintoainesta, joka on hyvin stabiili materiaali. Stabiiliuden ansiosta kiintoainesta voidaan sijoittaa kaatopaikalle, sillä saostuman liukenemisen riski on hyvin pieni. Tuotteena saatavaa ettringiittisaostumaa voidaan maantäyttöaineen lisäksi hyödyntää adsorbenttina esimerkiksi arseenin ja seleenin poistamisessa jätevedestä.⁴⁷

Menetelmä sisältää kipsisaostusvaiheen, ettringiittisaostusvaiheen, kiinteä-neste-erotusvaiheita sekä neutralointivaiheen. Kipsisaostuksessa käsiteltävään jätevetteen syötetään kalsiumreagenssia, jolloin osa veden sulfaatista saostuu kipsinä. Kipsilietteeseen sekoitetaan kalsium- ja alumiini-reagenssit, jolloin muodostuu kipsiä ja ettringiittiä sisältävää lietettä. Ettringiittisaostuksen reaktioaika on tavallisesti 10–60 minuuttia. Jos käsiteltävän jäteveden sulfaattipitoisuus on suuri, kipsisaostuksen jälkeen liuksesta voidaan erottaa saostunut kipsi ennen ettringiittisaostusta. Ettringiittisaostuksen jälkeen kiintoainesta erotetaan nesteestä ja

liuos neutraloidaan. Neutralointivaihe kestää tyypillisesti 5–15 minuuttia. Neutraloinnin jälkeen suoritetaan kiinteä-neste-erotus, jolloin erottimesta saatava käsitelty jätevesi sisältää vähemmän sulfaattia, kalsiumia ja muita liukoisia metalleja. Prosessin lohkokaavio on esitetty kuvassa 1.⁴⁷



Kuva 1. Outotec Oy ettringiittiprosessin lohkokaavio (mukaihen Nevatalo et al., 2014).⁴⁷

Kipsisaostusreaktorissa saostunut kipsi erotetaan liuksesta selkeyttimessä, johon syötetään flokkulanttia tehostamaan erotusta. Liuksesta erotettu kipsiliete johdetaan selkeyttimestä suodattimeen, jossa kiinteä kipsisaostuma suodatetaan. Kipsisaostuma voidaan kierrättää takaisin kipsisaostusreaktoriin joko suoraan selkeyttimestä tai suodatuksen jälkeen. Kierrätetty kipsisaostuma toimii siemenkiteinä kipsisaostusreaktorissa. Lietteen kierrätyksen avulla saostuman partikkelikoko kasvaa ja laskeutuminen tehostuu, jolloin kiintoaines erottuu liuksesta helpommin. Selkeyttimestä ylivirtaava vesi, josta saostunut kipsi on erotettu, syötetään ettringiittisaostusreaktoriin. Ettringiittisaostusreaktorissa muodostuva liete johdetaan selkeyttimeen, jossa kiintoaines erotetaan lietteestä flokkulantin avulla. Selkeyttimessä erotettu kiintoaines suodatetaan ja/tai kierrätetään ettringiittisaostusreaktoriin, jossa kiintoaines toimii siemenkiteinä. Suodattimessa erotettu kiintoaines on prosessin kiinteää tuotetta eli saostettua

ettringiittiä, joka sisältää myös kipsiä ja metallihydroksideja. Suodos johdetaan takaisin ensimmäiseen selkeyttimeen. Ettringiittisaostuksen jälkeen selkeyttimestä ylivirtaava vesi syötetään neutralointireaktoriin, jossa liuos neutraloidaan hiilidioksidilla ja liuoksen sisältämä kalsium saostuu kalsiumkarbonaattina. Neutralointireaktorista vesi syötetään kiinteä-neste-erottimeen, jossa kalsiumkarbonaatti erotetaan vedestä ja tuotteena saadaan puhdistettua vettä. Kalsiumkarbonaattia sisältävä erotettu kiintoaines kierrätetään kipsisaostusreaktoriin, jossa kiintoaines toimii siemenkiteinä.⁴⁷

Kipsin erottaminen liuksesta ennen ettringiittisaostusta suoritetaan tavallisesti silloin, kun käsiteltävän jäteveden sulfaattipitoisuus on suuri. Jos muodostuneen kipsisaostuman osuus stoikiometrian avulla arvioidusta ettringiittisaostuman määrästä on yli 10 massa-%, kipsin erotus vedestä on kannattavaa. Kipsisaostuksen jälkeen erotettu kiintoaines sisältää kipsiä ja mahdollisesti saostuneita metallihydroksideja, kuten kuparihydroksidia. Erotettu kiintoaines voidaan sijoittaa maantäyttöaineena kaatopaikalle. Kun saostettu kipsi erotetaan liuksesta, ettringiittisaostusvaiheeseen syötettävä liuos sisältää tavallisesti alle 100 mg/l kipsiä.⁴⁷

Jos kipsiä ei eroteta liuksesta ennen ettringiittisaostusta, kipsi voi osittain liueta takaisin ettringiittisaostuksen aikana. Kipsin takaisinliukeneminen nostaa liuoksen sulfaattipitoisuutta ja kasvattaa ettringiittisaostuksen alumiinireagenssin kulutusta. Kun käsiteltävän jäteveden sulfaattipitoisuus ei ole kovin korkea, kipsiä ei tavallisesti eroteta liuksesta, sillä kipsi voi toimia siemenkiteinä ja parantaa ettringiittisaostuman laatua. Siemenkiteiden ansiosta ettringiittisaostuman partikkelikoko kasvaa, jolloin kiintoaineen erotus nesteestä tehostuu. Lietteen kipsipitoisuus voi stabiloida lietettä estämällä ettringiitin liukenemisen lietteen loppusijoituksessa. Kipsi myös laskee lietteen vesipitoisuutta, jolloin kiinteä-neste-erotukseen vaadittavan laitteiston koko pienenee.⁴⁷

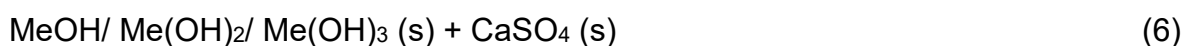
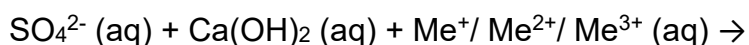
Jäteveden natrium- ja kaliumpitoisuudet vaikuttavat sulfaatin saostumiseen, sillä natriumsulfaatti ja kaliumsulfaatti ovat hyvin liukoisia myös korkeassa pH-arvossa. Veden korkea natrium- ja kaliumpitoisuus heikentää sulfaatin saostumista kipsinä. Ettringiittisaostusprosessi laskee myös jäteveden kationiepäpuhtauksien määrää, sillä ettringiittisaostusvaiheessa sulfaatti voi saostua ettringiitin lisäksi myös

natrium- ja kaliumsulfaattina. Ettringiittisaostuksen alhaisin saavutettava sulfaattipitoisuus on noin 10 mg/l.⁴⁷

Käsiteltävä jätevesi voi olla mitä tahansa sulfaattipitoista vettä, josta halutaan poistaa sulfaatti-, kalsium- tai metalli-ionit. Tyypillisesti käsiteltävä jätevesi on prosessivettä, jonka sulfaattipitoisuus on suuri, esimerkiksi kaivosvettä tai väkevöinnin jätevettä. Väkevöinnin jätevesi voi sisältää myös rikkiyhdisteitä, kuten tiosulfaattia. Tiosulfaattia sisältävä jätevesi voidaan hapettaa biologisella hapetuksella tai kemiallisella hapetuksella katalyytin avulla ennen kipsisaostusvaihetta. Ettringiittiprosessi soveltuu myös kylmän veden käsittelyyn.⁴⁷

Patentti käsittää menetelmän lisäksi myös prosessin laitteiston eli kipsisaostusyksikön, ettringiittisaostusyksikön, erotusyksiköt ja neutralointiyksikön. Saostusreaktiot suoritetaan sekoitusreaktoreissa. Prosessin hallinta ja valvonta käsittää jätevesivirran sekä alumiini- ja kalsiumreagenssien syötön reaktoreihin ja liuoksen pH-arvon mittauksen prosessin aikana. Prosessin pH-arvoa säädetään kalsiumreagenssin annostelulla.⁴⁷

Kipsisaostus- ja ettringiittisaostusvaiheissa kalsiumreagenssina käytetään tavallisesti kalsiumhydroksidia, kalsiumoksidia, kalsiumkarbonaattia tai niiden seosta. Yleisin kalsiumreagenssi kipsi- ja ettringiittisaostusvaiheissa on kalsiumhydroksidi, jonka lisäyksen seurauksena saostuksen pH nousee riittävän korkeaksi liukoisten sulfaattiyhdisteiden saostumiseksi. Kalsiumreagenssin syöttö on tärkeä osa ettringiittiprosessia, sillä sulfaatin saostuminen kipsinä ja ettringiittinä vaatii riittävästi kalsiumioneja. Tyypillisesti jäteveden sisältämät metalliepäpuhtaudet ovat kahden- tai kolmenarvoisia metalleja. Metallisulfaatit saostuvat kipsisaostuksen aikana pH-arvossa 10–12. Kipsisaostuksessa liuoksen sulfaatti ja metalliepäpuhtaudet saostuvat reaktioyhtälön (6) mukaisesti.⁴⁷



Ettringiittisaostuksen alumiinireagenssina käytetään tavallisesti natriumaluminaattia, kalsiumaluminaattia, alumiinikloridia, aktivoitua alumiinipitoista mineraalia kuten kaoliinia ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$) tai niiden seosta. Alumiinipitoinen mineraali aktivoidaan mekaanisesti jauhamalla hienojakoiseksi, lämpökäsittelyllä tai

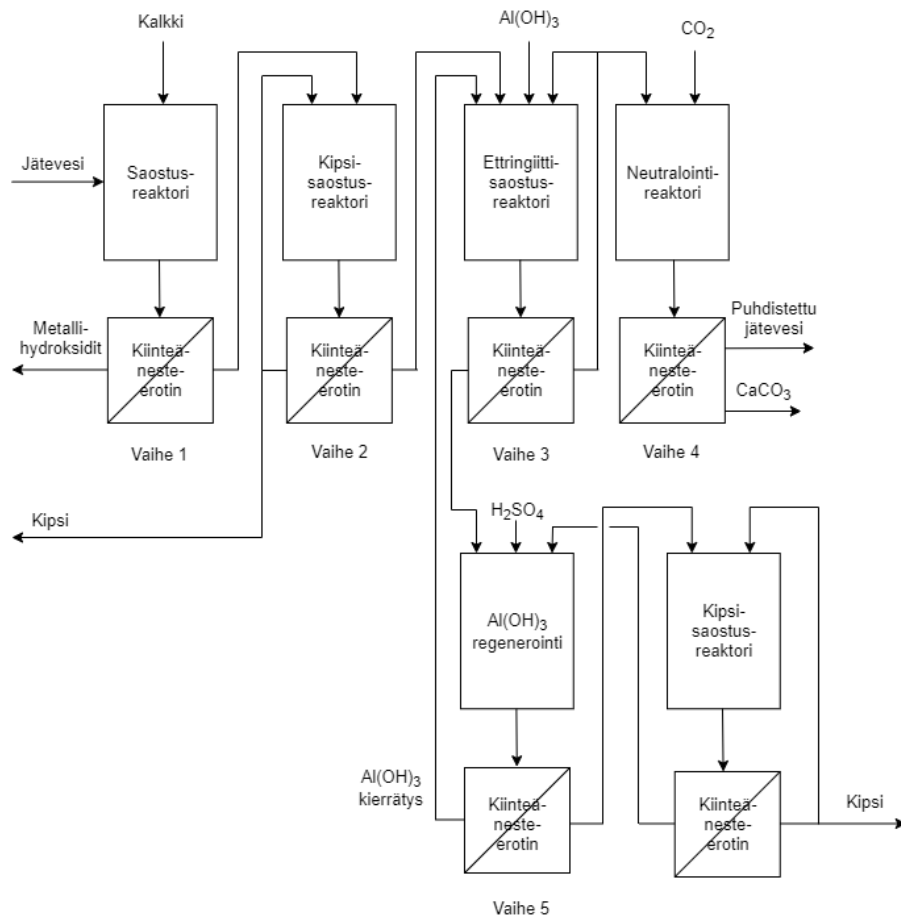
kemiallisella aktivoinnilla esimerkiksi happojen tai emästen avulla. Yleisin alumiinireagenssi menetelmän ettringiittisaostusvaiheessa on natriumaluminaatti.⁴⁷

Outotec Oy ettringiittiprosessilla voidaan käsitellä hyvin laajasti erilaisia sulfaattipitoisia jätevesiä. Muodostuva liete kierrätetään prosessissa siemenkiteiksi, mikä tehostaa kipsi- ja ettringiittisaostusta. Neutralointivaihe laskee veden kovuutta, sillä veden sisältämä kalsium saostuu kalsiumkarbonaattina. Menetelmän etuna on hyvin stabiili kipsiä ja ettringiittiä sisältävä liete, jota voidaan hyödyntää vedenpuhdistuksessa adsorbenttina. Lietteen stabiiliuden ansiosta myös kiintoaineen sijoitus kaatopaikalle on mahdollista.⁴⁷

4.2 SAVMIN-prosessi

Mintek, Savannah Mining ja The Wren Group ovat kehittäneet yhteistyössä SAVMIN-prosessin, jota käytetään sulfaattipitoisen kaivosveden puhdistuksessa. SAVMIN-prosessi on patentoitu menetelmä, jossa sulfaattia ja raskasmetalleja sisältävä vesi käsitellään saostusreaktioiden avulla. Tuotteena saadaan kipsiä, metallihydroksideja, kalsiittia ja ettringiittiä. Puhdistettu jätevesi voidaan laskea vesistöihin tai hyödyntää muun muassa teollisuuden ja maatalouden käyttövetenä. Menetelmän etuna on ettringiittisaostuksen alumiinireagenssina käytettävän alumiinihydroksidin regenerointi ja uudelleenkäyttö, joka laskee prosessin käyttökustannuksia.^{46,48}

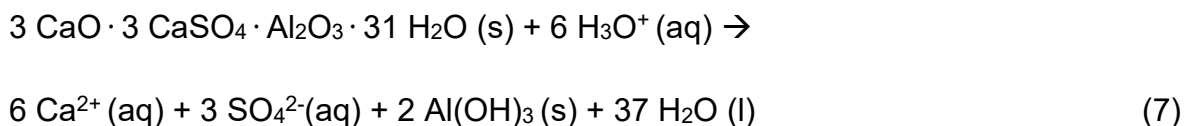
SAVMIN-prosessi koostuu viidestä vaiheesta, jotka ovat raskasmetallien ja magnesiumin saostuminen (vaihe 1), kipsisaostus (vaihe 2), ettringiittisaostus (vaihe 3), puhdistetun veden neutralointi hiilidioksidilla (vaihe 4) ja alumiinihydroksidin talteenotto (vaihe 5). SAVMIN-prosessin lohkokaavio on esitetty kuvassa 2.⁴⁸



Kuva 2. SAVMIN-prosessin lohkokaavio (mukailen Ramsay, 1998 ja Smit, 1999).^{46,48}

Kuvan 2 SAVMIN-prosessin lohkokaaviossa vaiheessa 1 jäteveden sisältämät raskasmetallit ja magnesium saostetaan hydroksideina kalkin avulla. Kalkin lisäyksen avulla veden pH nousee välille 11,0–12,6, jolloin metallit saostuvat hydroksideina. Saostuneet metallihydroksidit erotetaan vedestä kiinteä-neste-erotuksella. Kiintoaineesta erotettu neste johdetaan vaiheen 2 kipsisaostusreaktoriin, jossa siemenkiteet katalysoivat kipsin saostumista. Saostunut kipsi sakeutetaan ja erotetaan nesteestä suodattamalla. Osa kipsistä johdetaan takaisin kipsisaostusreaktoriin siemenkiteiksi. Kipsisaostuksen suodos johdetaan ettringiittisaostusreaktoriin, jossa liuokseen lisätään amorfista alumiinihydroksidia, jolloin liuoksen kalsium- ja sulfaatti-ionit saostuvat ettringiittinä. Muodostunut ettringiitti laskeutuu nopeasti ja ettringiitti voidaan erottaa liuoksesta suodattamalla. Vaiheessa 4 suodos neutraloidaan hiilidioksidilla, jolloin liuoksen pH-arvo laskee välille 7–10. Veden jäännöskalsium reagoi hiilidioksidin kanssa muodostaen liukenematonta kalsiumkarbonaattia. Saostunut kalsiumkarbonaatti

erotetaan puhdistetusta vedestä suodattamalla. Saostettu ettringiitti hajotetaan vaiheessa 5 lisäämällä ettringiittilietteeseen rikkihappoa, jolloin pH laskee alle ettringiitin stabiilisuusalueen välille 4–8,5.⁴⁸ Ettringiitti hajoaa reaktioyhtälön (7) mukaisesti.⁴⁶



Ettringiitin hajoamisvaiheen pH-arvon tulee olla välillä 4–10, jotta muodostuva kiinteä alumiinihydroksidi ei liukene veteen. Ettringiitin hajoamisen seurauksena liuos on ylikylläinen kalsiumsulfaatin suhteen. Muodostuva amorfinen alumiinihydroksidi erotetaan liuoksesta suodattimella tai sakeuttimella ja johdetaan ettringiittisaostusvaiheeseen (vaihe 3). Vaiheessa 5 erotettu liuos on ylikylläinen kalsiumsulfaatin suhteen ja liuokseen johdetaan siemenkiteinä kipsiä, jolloin liukoinen kalsiumsulfaatti saostuu kipsinä kuten vaiheessa 2. Saostunut kipsi erotetaan liuoksesta ja suodos johdetaan takaisin ettringiitin hajotusvaiheeseen 5.⁴⁸

Vaiheessa 1 käsiteltävä liuos sisältää sulfaattia ja metalleja. Kalkin lisäyksen jälkeen sulfaatti voi olla veteen liuenneena kalsiumsulfaattina, jos vesi ei sisällä siemenkiteitä, joiden pinnalle kipsin saostuminen voi tapahtua. Tällöin kalsiumsulfaatti on metastabiilissa tilassa liuenneena yhdisteenä, vaikka kalsiumsulfaatin pitoisuus vedessä ylittää liukoisuustasapainon. Siemenkiteiden ansiosta kipsi saostuu vaiheessa 2. Saostunut kipsi hävitetään jätteenä tai hyödynnetään sivutuotteena teollisuuden prosesseissa. Kipsisaostuksen jälkeen veden sulfaattipitoisuus on yhä suuri, noin 2000 mg/l johtuen kipsin korkeasta liukoisuudesta. Ettringiittisaostuksen jälkeen veden sulfaattipitoisuus on alle 200 mg/l.⁴⁶ Neutralointivaiheessa 4 reaktion pH-arvoa on mahdollista säätää syötettävän hiilidioksidin avulla siten, että kalsiumkarbonaatin sijaan muodostuu veteen liukenevaa kalsiumbikarbonaattia. Liukoisen kalsiumbikarbonaatin muodostuminen kasvattaa veden alkalisuutta, jolloin käsitelty jätevesi on stabiilimpaa ja vähemmän korrosoivaa.⁴⁸

Patentin alumiinilähteenä käytettävä amorfinen alumiinihydroksidi ei tuota käsiteltävään veteen epäpuhtautena ioneja, joita ei voida puhdistaa SAVMIN-prosessin avulla. Geelimäistä amorfista alumiinihydroksidia valmistetaan tavallisesti

natriumaluminaattiliuoksesta hiilidioksidikuplituksella. Muita valmistusmenetelmiä ovat natriumaluminaattiliuoksen neutralointi hapolla sekä alumiinihydroksidin saostaminen happamasta alumiinisulfaattista, kuten alumiinikloridista, -nitraatista tai -sulfaattista. Alumiinihydroksidin talteenotto ja kierrätys on tärkeä osa SAVMIN-prosessia. Jopa yli 95 % ettringiitin hajoamisessa muodostuvasta alumiinihydroksidista on mahdollista kierrättää prosessissa. Alumiinihydroksidin talteenoton ja kierrätyksen ansiosta prosessi on erittäin kustannustehokas.⁴⁸

Saostusreaktiot suoritetaan prosessia ympäröivässä lämpötilassa ja paineessa sekoitusreaktorissa, jonka pH-arvoa seurataan jatkuvasti valvontajärjestelmän avulla. Kalkin ja rikkihapon syöttö tapahtuu pumpuilla ja reagenssien lisäystä kontrolloidaan pH-mittareilla. Reagenssien annostus säädetään pH-arvon avulla. Kiinteä-neste-erotus voidaan suorittaa eri menetelmillä, joista selkeytys on prosessin kannalta suotuisin vaihtoehto, sillä se on edullinen ja tehokas. Sakeutin kasvattaa saostuman partikkelikokoa ja laskeutumisenopeutta, mutta sen käyttö kasvattaa myös prosessin kustannuksia.⁴⁶

Raskasmetallit saostuvat tehokkaasti hydroksideina vaiheessa 1. Puhdistettu jätevesi voi saavuttaa jopa juomavedelle asetetut sulfaatti- ja raskasmetallipitoisuudet. Prosessin sivutuotteina muodostuvat kipsi ja kalsiitti ovat riittävän puhtaita hyödynnettäväksi teollisuuden eri prosesseissa tarpeen mukaan. Muodostuva ettringiitti hajotetaan rikkihapolla, joka laskee prosessin kustannuksia. Rikkihapon lisäksi ettringiitin hajotuksessa reagenssina voidaan käyttää hiilidioksidia, jolloin puolet ettringiitin hajoamisesta muodostuvasta kalsiumista reagoi hiilidioksidin kanssa muodostaen kiinteää kalsiumkarbonaattia. Regeneroitava alumiinihydroksidi on erotettava kalsiitista, jotta alumiinihydroksidi voidaan kierrättää vaiheen 3 ettringiittisaostukseen. Ettringiitti voidaan hajottaa myös typpihapolla tai suolahapolla, mutta reagenssit tuottavat veteen epäpuhtautena ioneja, joita ei voida poistaa SAVMIN-prosessin avulla.⁴⁶

SAVMIN-prosessin käyttökustannuksiin vaikuttavat käsiteltävän veden sulfaattipitoisuus sekä yhdenarvoisten kationien, kuten K^+ , Na^+ ja NH_3^+ konsentraatio. Yhdenarvoisten kationien suuri pitoisuus vedessä heikentää prosessin sulfaatinpoistoa, sillä kationien vaikutuksesta sulfaatti on veteen liuenneina yhdisteinä. Veden korkea sulfaatti- ja kationipitoisuus kasvattaa

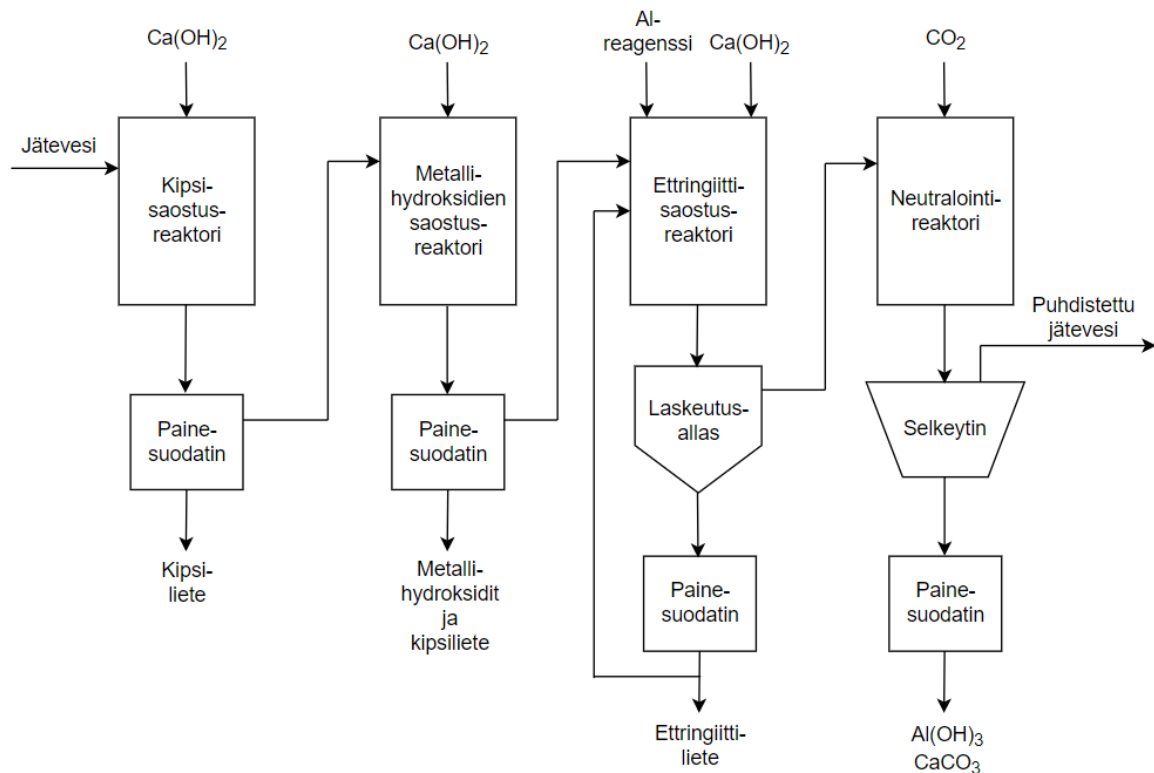
reagenssien eli kalkin, hiilidioksidin ja rikkihapon kulutusta. Ensisijaisesti kaivosveden käsittelyyn kehitetyssä SAVMIN-prosessissa veden kationipitoisuus ei kuitenkaan ole suuri ongelma. Alumiinireagenssin kulutus prosessissa on pieni ettringiitin hajotuksen sekä alumiinihydroksidin regeneroinnin ja uudelleenkäytön ansiosta.⁴⁶

SAVMIN-prosessi tuottaa puhdistettua jätevettä, jonka sulfaatti- ja raskasmetallipitoisuudet saavuttavat jopa juomavedelle asetetut pitoisuusrajat. Alumiinihydroksidin talteenotto ja kierrätys vähentää prosessin reagenssikulutusta ja laskee kustannuksia. Prosessi tuottaa runsaasti lietettä, joka osittain kierrätetään siemenkiteiksi saostusreaktoreihin. Sivutuotteina muodostuvat kipsi ja kalsiitti hävitetään jätteenä, jos tuotteille ei ole käyttökohdetta. Sivutuotteiden hyödyntäminen teollisuuden eri prosesseissa parantaa SAVMIN-prosessin kustannustehokkuutta ja vähentää reagenssikulutusta. SAVMIN-prosessin avulla kaivosveden raskasmetallit ja sulfaatti saostuvat tehokkaasti ja puhdistettu vesi on korkealaatuista.⁴⁶

4.3 Cost Effective Sulfate Removal (CESR)

Cost Effective Sulfate Removal (CESR)-prosessi on kehitetty sulfaattipitoisten vesien käsittelyyn kipsi- ja ettringiittisaostuksen avulla. CESR-prosessin avulla voidaan poistaa myös veden sisältämiä raskasmetalleja ja muita epäpuhtauksia. Prosessi ei tuota lainkaan nestemäistä jätettä ja puhdistetun veden sulfaatti- ja raskasmetallipitoisuudet saavuttavat sallitut jäteveden päästörajat. CESR-prosessi laskee myös veteen liuenneiden kiintoaineiden kokonaismäärää (total dissolved solids, TDS) ja soveltuu erityisesti kaivosvesien käsittelyyn.⁵⁰

CESR-prosessi koostuu neljästä vaiheesta, jotka ovat kipsisaostus, metallihydroksidien saostaminen, ettringiittisaostus sekä puhdistetun veden neutralointi. CESR-prosessin lohkokaavio on esitetty kuvassa 3.⁵⁰



Kuva 3. CESR-prosessin lohkokaavio (mukaillen Reinsel, 1999).⁵⁰

Kipsisaostus suoritetaan, jos käsiteltävän veden sulfaattipitoisuus on yli 8000 mg/l. Kuvan 3 kipsisaostusvaiheessa osa sulfaatista saostetaan kalsiumhydroksidilla kipsinä. Ennen kipsisaostusta on selvítettävä jäteveden matriisi, sillä kipsisaostus suoritetaan niin alhaisessa pH-arvossa, että veden sisältämät metallit eivät saostu hydroksideina. Riittävän alhaisen pH-arvon ansiosta vaarallisen jätteen määrä pienenee, kun ensimmäisen vaiheen saostuma on puhdasta kipsiä, joka ei sisällä metalleja. Metallihydroksidien saostusvaiheessa veden pH nostetaan kalsiumhydroksidilla arvoon 10,5, jolloin metallit saostuvat hydroksideina ja sulfaatti saostuu edelleen kipsinä. Vaiheen 2 emäksinen pH tehostaa kipsin saostumista. Prosessin kolmannessa vaiheessa veden sulfaattipitoisuus lasketaan halutulle tasolle ettringiittisaostuksella. Veden pH nostetaan kalsiumhydroksidilla arvoon 11,5 ja lisätään alumiinireagenssia, jolloin liukoinen sulfaatti saostuu ettringiittinä. Puhdas ettringiittisaostuma suodatetaan ja osa ettringiittilietteestä voidaan kierrättää ettringiittisaostusreaktoriin siemenkiteiksi. Ennen veden laskemista jätevedenpuhdistamoon tai vesistöihin vesi neutraloidaan hiilidioksidilla. Neutraloinnin seurauksena veden kalsium saostuu kalsiittina ja alumiini alumiinihydroksidina, jotka erotetaan puhdistetusta vedestä.⁵⁰

Prosessin ensimmäinen vaihe eli kipsisaostusvaihe on valinnainen, mutta kipsisaostus suoritetaan yleensä vesille, joiden sulfaattipitoisuus on hyvin suuri eli yli 8000 mg/l. Ennen kipsisaostusta on selvitettävä käsiteltävän veden matriisi eli veden sisältämät liukoiset metallit sekä pH-arvo, jossa metallit saostuvat. Jotta prosessin ensimmäisessä vaiheessa tuotteena saadaan puhdasta kipsiä, kipsisaostus suoritetaan niin alhaisessa pH-arvossa, että metallit eivät saostu hydroksideina. Kipsisaostusvaiheen pH-arvo voi olla myös hapan. Jos käsiteltävä vesi sisältää esimerkiksi Fe^{3+} -ioneja, kipsisaostuksen pH-arvon tulee olla alle 2,5, jotta vältetään ferrihydroksidin $\text{Fe}(\text{OH})_3$ saostuminen. Kipsisaostusvaiheen reaktioaika on noin 40–60 minuuttia. Suuri osa jäteveden sulfaatista saostuu kipsinä ja sulfaattipitoisuus kipsisaostuksen jälkeen on noin 4000–5000 mg/l. Saostunut kipsi erotetaan jätevedestä painesuodattimella. Tuotteena saadaan puhdasta kipsiä, joka voidaan sijoittaa kaatopaikalle tai hyödyntää teollisuuden prosesseissa, joissa käytetään raaka-aineena kipsiä.⁵⁰

Metallihydroksidien saostusvaiheessa veden pH nostetaan arvoon 10,5 kalsiumhydroksidilla, jolloin metallit saostuvat hydroksideina ja sulfaatti saostuu edelleen kipsinä. Ennen saostusvaihetta vedestä otetaan liuosnäytteitä ja määritetään veden sisältämät metallipitoisuudet saostusreaktion pH-arvon säätöä varten. Metallihydroksidien saostusvaiheen optimaalisen pH-arvon määrittäminen on tärkeää, sillä osa metalleista voi takaisinliueta, jos veden pH on yli 10,5. CESR-prosessissa muodostuvan vaarallisen jätteen määrä minimoidaan saostamalla ensin puhdasta kipsiä ja sen jälkeen metallihydroksidien ja kipsin seos. Metallihydroksidien saostusvaiheen reaktioaika on noin 40–60 minuuttia ja veden jäännössulfaattipitoisuus saostusvaiheen jälkeen on noin 2000 mg/l. Saostuma suodatetaan erillisellä painesuodattimella, jotta estetään puhtaan kipsin ja ettringiitin kontaminaatio. Lietteen hävityksessä on huomioitava saostuman metallipitoisuudet.⁵⁰

Ettringiittisaostuksessa sulfaatti saostuu ettringiittinä ja veden sulfaattipitoisuus laskee. Jos käsiteltävä vesi sisältää epäpuhtauksia, kuten booria, fluoria, klooria, nitraattia tai saostumattomia metalleja, epäpuhtaudet voivat häiritä ettringiittisaostusta. Veden kontaminantit voivat sitoutua ettringiittirakenteeseen substituutiolla, jolloin prosessin sulfaatinpoistotehokkuus laskee. Jos prosessin vaiheissa 1 ja 2 muodostunutta kipsiä ei suodateta vedestä, saostunut kipsi häiritsee

ettringiitin muodostumista. Alumiinireagenssi voi reagoida liuenneen sulfaatin lisäksi myös saostuneen kipsin kanssa, mikä kasvattaa prosessin reagenssien kulutusta. Saostusreaktion pH-arvoa valvotaan jatkuvasti, jotta pH on välillä 11,0–11,8. Ettringiittisaostuksen jälkeen veden sulfaattipitoisuus voi olla jopa alle 100 mg/l. Ettringiittisaostuksen reaktioaika on 30–300 minuuttia riippuen toivotusta jäännössulfaattipitoisuudesta, reagenssien annostuksesta sekä veden sisältämistä epäpuhtauksista. Ettringiittiliete suodattuu helposti ja osa ettringiittisaostumasta voidaan kierrättää saostusreaktoriin siemenkiteiksi, jolloin lietteen laskeutumista tehostavan koagulantin annostusta voidaan laskea.⁵⁰

Neutralointivaiheessa puhdistettu vesi neutraloidaan hiilidioksidikaasulla, jotta jätevedenpuhdistamoon johdettavan veden pH-arvon päästöraja saavutetaan. Veden neutraali pH ehkäisee myös kalkkisaostuman muodostumisen putkistoihin ja suodattimiin. 3700 litraa emäksistä jätevettä vaatii noin 900 g hiilidioksidia, jotta veden pH laskee arvoon 8,5. Neutraloinnissa muodostuu tällöin noin 1,8 kg kalsiumkarbonaattia ja alumiinihydroksidia sisältävää lietettä.⁵⁰

CESR-prosessi voidaan suorittaa erillisenä jäteveden puhdistusprosessina tai liittää osaksi jo olemassa olevaa jätevedenkäsittelylaitosta. CESR-prosessi voidaan suorittaa täysin automatisoituna jatkuvatoimisena prosessina tai manuaalisena panostoimisena prosessina riippuen veden virtausnopeudesta. Hidas virtausnopeus suosii panostoimista prosessia, jolloin on helppo kontrolloida prosessin toimintaa ja kontaminaatiota. Panostoimisen prosessin kustannukset ovat myös alhaisemmat kuin jatkuvatoimisen prosessin. Kun virtausnopeus on yli 2,8 l/s, jatkuvatoiminen prosessi on suotuisampi vaihtoehto, sillä panosreaktorin käyttö on haasteellista pitkän täyttöajan vuoksi.⁵⁰

Saostusreaktiot suoritetaan sekoitusreaktoreissa, jossa pH-arvoa valvotaan jatkuvasti. Ennen suodatusta saostuma voidaan erottaa nesteestä selkeyttimessä. Saostuma voidaan suodattaa nauha- tai painesuodattimella. CESR-prosessin vaiheiden 1 ja 2 eli kipsisaostuksen ja metallihydroksidien saostusvaiheen tarpeellisuutta arvioidaan mittaamalla veden sulfaatti- ja metallipitoisuudet. Analysointi voidaan suorittaa on-line laitteistolla tai säännöllisellä näytteenotolla. Jos käsiteltävä jätevesi on tasalaatuista, säännöllinen näytteenotto on riittävä. Jos

veden sulfaattipitoisuus vaihtelee runsaasti, on-line laitteiston käyttö on perusteltua, jotta vältetään reagenssien syöttö ylimäärin.⁵⁰

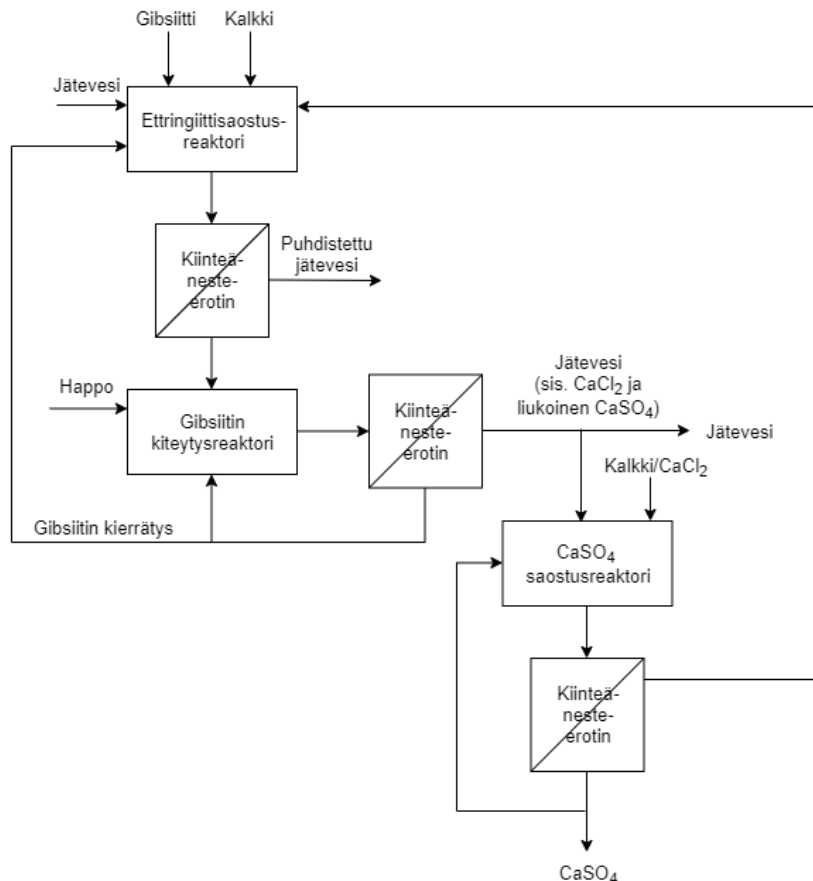
Prosessin käyttökustannuksiin vaikuttavat käsiteltävän veden sulfaattipitoisuus ja haluttu jäännössulfaattipitoisuus, virtausnopeus sekä veden matriisi eli epäpuhtaudet. Prosessin suurimmat käyttökustannukset aiheutuvat reagenssien kulutuksesta. Kilpaileviin menetelmiin, kuten ioninvaihtoon ja käänteisosmoosiin verrattuna CESR-prosessin kustannukset ovat alhaisemmat johtuen pääosin siitä, että prosessi ei tuota lainkaan nestemäistä jätettä. CESR-prosessi on kustannustehokas etenkin alhaisilla virtausnopeuksilla. CESR-prosessi on käytössä useissa eri Euroopan, Yhdysvaltain, Kanadan ja Etelä-Amerikan teollisuusalueilla.⁵⁰

CESR-prosessi laskee tehokkaasti jäteveden sulfaatti- ja metallipitoisuutta. Myös veteen liuenneiden kiintoaineiden (TDS) määrä laskee useiden saostusreaktioiden ansiosta. Prosessi on hyvin yksinkertainen ja tehokkaampi kuin perinteinen kalkkisaostus. Prosessi tuottaa puhdasta kipsiä ja ettringiittiä, joita voidaan käyttää raaka-aineena teollisuuden prosesseissa. Jos käytettävä alumiinireagenssi ei sisällä natriumia, kaikki lisätyt kemikaalit saostuvat prosessin aikana. Useat eri prosessit käyttävät alumiinireagenssina natriumaluminaattia, joka tuottaa veteen natriumioneja. CESR-prosessi ei tuota lainkaan nestemäistä jätettä. Etenkin kaivosvesien käsittelyyn soveltuva CESR-prosessi on tehokas ja edullinen menetelmä sulfaatti- ja metallipitoisten jätevesien käsittelyyn.⁵⁰

4.4 Veolian ettringiittiprosessi

Veolia Water Solutions and Technologies on patentoinut menetelmän, jossa jäteveden sulfaatti saostetaan ettringiittinä alumiinihydroksidin eli gipsiitin ja kalkin avulla. SAVMIN-prosessin lisäksi myös Veolian ettringiittiprosessissa gipsiitti otetaan talteen ettringiittisaostumasta ja kierrätetään uudelleenkäytettäväksi ettringiittisaostusreaktoriin. Tärkeä osa Veolian prosessia on gipsiitin kiteytysvaihe, jossa kasvatetaan talteenotetun gipsiitin partikkelikokoja. Alumiinireagenssin partikkelikoon kasvaminen tehostaa ettringiitin saostumista.⁴⁹

Aiemmin esitetyistä teollisuuden ettringiittiprosesseista poiketen Veolian prosessi ei sisällä kipsisaostusvaihetta. Prosessi sisältää ettringiittisaostusvaiheen, gipsiitin regeneroinnin, kiteytyksen ja kierrätyksen sekä regeneroinnissa muodostuvan liuoksen kalkkikäsittelyn. Veolian ettringiittiprosessin lohkokkaavio on esitetty kuvassa 4.⁴⁹



Kuva 4. Veolian ettringiittiprosessin lohkokkaavio (mukailien Banerjee et al., 2014).⁴⁹

Kuvan 4 kaaviossa jätevesi syötetään ettringiittisaostusreaktoriin, johon lisätään kalkkia ja gipsiittiä, jolloin jäteveden sulfaatti saostuu ettringiittinä. Ettringiittisaostusreaktori voi olla jatkuvatoiminen sekoitusreaktori tai Veolia Water:n kehittämä TurboMix-reaktori, joka on pystysuuntainen putkireaktori, jossa on sekoitin. Saostuma erotetaan nesteestä kiinteä-neste-erotuksella, joka voidaan suorittaa esimerkiksi membraanierotuksella tai selkeyttimellä. Erotettu neste on puhdistettua jätevettä, jonka sulfaattipitoisuus on laskenut merkittävästi. Ettringiittiliete syötetään gipsiitin kiteytysreaktoriin, jossa ettringiitti hajotetaan pH-arvossa 6,5 lisäämällä reaktoriin happoa, tavallisesti rikkihappoa tai suolahappoa.

Ettringiitin hajotessa muodostuu kiinteää alumiinihydroksidia. Gibsiitti erotetaan nesteestä kiinteä-neste-erotuksella ja kierrätetään takaisin kiteytysreaktoriin. Gibsiitti kierrätetään useita kertoja kiteytysreaktorin ja kiinteä-neste-erottimen välillä, jolloin gibsiitin partikkelikoko kasvaa. Gibsiitti syötetään alumiiniireagenssina ettringiittisaostusreaktoriin, kun partikkelikoko on yli 25 µm. Gibsiitin partikkelikoon kasvattaminen tehostaa ettringiitin saostumista. Gibsiitistä erotettu liuos voi sisältää kalsiumkloridia ja liuennutta kalsiumsulfaattia ja liuos voidaan hävittää jätteenä. Liuos voidaan käsitellä myös kalkkisaostuksella, jolloin veden kalsiumpitoisuus laskee ja tuotteena saadaan kiinteää kalsiumsulfaattia. Osa saostumasta voidaan kierrättää takaisin saostusreaktoriin siemenkiteiksi. Saostumasta erotettu liuos kierrätetään takaisin ettringiittisaostusreaktoriin.⁴⁹

SAVMIN-prosessiin verrattuna Veolian ettringiittiprosessi sisältää myös gibsiittipartikkelien kasvattamisen kiteyttämällä. Ennen kiteytystä gibsiitin partikkelikoko on alle 10 µm ja kiteytyksen jälkeen gibsiittipartikkelin halkaisija on jopa yli 35 µm. Prosessin sulfaatinpoistotehokkuus kasvaa, kun gibsiittipartikkelien koko ettringiittisaostuksessa kasvaa. Ettringiittisaostuksessa ja gibsiitin kiteytysvaiheessa voidaan käyttää koagulantteja tai flokkulantteja, jolloin kiinteä-neste-erotus helpottuu. Noin 90–99,5 % gibsiitistä saadaan kierrätettyä kiteytysprosessin avulla uudelleenkäytettäväksi ettringiittisaostuksessa. Lähes kaikki ettringiittisaostusreaktoriin syötettävä gibsiitti on kierrätettyä ja kiteytettyä alumiinihydroksidia, mikä vähentää prosessin kustannuksia.⁴⁹

Kemikaalikulutuksen vähentämiseksi ettringiittisaostuksen jälkeen ettringiittiliete voidaan käsitellä ennen gibsiitin talteenottoa. Ettringiittilietteestä voidaan poistaa emäksistä liuosta kiinteä-neste-erotuksella. Lietteeseen lisätään prosessivettä ennen gibsiitin talteenottoa, jolloin ettringiittilietteen pH laskee. Käsitelyn tarkoituksena on poistaa ettringiittilietteestä hyvin emäksistä vettä ja lisätä lietteeseen prosessivettä, jonka pH on lähellä neutraalia. Neutraalin prosessiveden lisäys vähentää ettringiitin hajoamiseen vaadittavan hapon määrää gibsiitin talteenottovaiheessa.⁴⁹

Veden sulfaattipitoisuus Veolian ettringiittiprosessin jälkeen voi olla jopa 30 mg/l. Patentin merkittävin osuus on gibsiitin talteenotto saostetusta ettringiitistä ja gibsiitin partikkelikoon kasvattaminen kiteyttämällä. Prosessi ei sisällä kipsisaostusvaihetta,

joten runsaasti sulfaattia sisältävän jäteveden esikäsittely kipsisaostuksella ennen ettringiittiprosessia on kannattavaa. Alumiinihydroksidin kierrätys kasvattaa prosessin kustannustehokkuutta ja vähentää reagenssien kulutusta.⁴⁹

5. YHTEENVETO

Ettringiitin alhaisen liukoisuuden ansiosta ettringiittisaostus soveltuu sulfaattipitoisten vesien käsittelyyn ja ettringiittisaostuksella voidaan saavuttaa jopa juomavedelle asetetut sulfaattipitoisuusrajat. Ettringiittisaostuksen epäkohtia ovat muodostuvan lietteen suuri määrä, jäännösluoksen korkea pH-arvo sekä suuret käyttökustannukset johtuen alumiinireagenssin kulutuksesta. Esikäsittelynä jätevedelle voidaan suorittaa kipsisaostus, joka laskee sulfaattipitoisuutta merkittävästi ja vähentää siten alumiinireagenssin kulutusta. Teollisuuden kalsium- ja alumiinipitoisten sivuvirtojen, kuten lentotuhkan ja alumiinin anodisointiprosessissa muodostuvan lietteen hyödyntäminen vähentää reagenssien kustannuksia ja teollisuuden jättemateriaalin määrää. Ettringiittisaostuksen kustannuksia voidaan laskea myös alumiinireagenssin talteenotolla ja uudelleenkäytöllä. Muodostuvaa ettringiittilietettä voidaan hyödyntää adsorbenttina arseeninpoistossa. Raskasmetalleja sisältävän veden ettringiittisaostuksessa oksoanionit voivat substituotua ettringiittirakenteeseen, joten ettringiittisaostus laskee myös jäteveden raskasmetallipitoisuutta. Metallit voivat myös saostua hydroksideina ettringiittisaostuksen korkean pH:n vaikutuksesta. Saostettua ettringiittiä voidaan käyttää adsorbenttina vedenpuhdistuksessa arseenin adsorptiossa, sillä ettringiitin pinnan funktionaaliset ryhmät vuorovaikuttavat arseenin kanssa muodostaen komplekseja. Saostetun ettringiitin hyödyntäminen adsorbenttina pienentää ettringiittisaostuksen kustannuksia sekä vähentää muodostuvan jätteen määrää. Ettringiittisaostus on tunnettu menetelmä sulfaattipitoisten jätevesien käsittelyyn ja teollisuudessa on käytössä useita ettringiittiprosesseja. Outotec Finland Oy:n ettringiittiprosessi sekä SAVMIN- ja CESR-prosessit sisältävät esikäsittelynä kipsisaostusvaiheen ennen ettringiittisaostusta. Veolian patentoima ettringiittiprosessi sekä SAVMIN-prosessi sisältävät alumiinihydroksidin talteenoton ja kierrätyksen. Prosessit soveltuvat myös metalleja sisältävän jäteveden käsittelyyn, sillä metallit saostuvat metallihydroksideina. Ettringiittisaostusprosessi voidaan sijoittaa osaksi teollisuuden jätevedenpuhdistusta.

Ettringiittisaostuksen käyttökustannusten pienentäminen kasvattaa menetelmän kannattavuutta. Teollisuuden kalsium- ja alumiinipitoisten sivuvirtojen

hyödyntäminen ettringiittisaostuksessa vaatii lisää tutkimuksia, jotta reagenssien kustannukset sekä teollisuudessa syntyvän jätemateriaalin määrä vähenee. Ettringiitin käyttö adsorbenttina vaatii lisää tutkimuksia menetelmän hyödyntämisestä teollisuuden mittakaavassa. Adsorbentin stabiilisuutta etenkin happamissa ja neutraaleissa olosuhteissa on tutkittava lisää. Teollisuudessa käytettävän ettringiittiprosessin tulee olla taloudellisesti kannattava ja poistaa sulfaattia uudelleenkäytettävässä muodossa. Teollisuuden ettringiittiprosesseissa muodostuvien kipsi- ja ettringiittilietteiden hyödyntämistä on kehitettävä. Tuotteiden jälleenkäyttö vähentää käsiteltävän jätteen määrää ja kasvattaa ettringiittiprosessin kustannustehokkuutta.

6. KIRJALLISUUSVIITTEET

1. Jin, Y., Lee, J., Gwak, G., Chung, C. M., Choi, J. W., Cho, K. & Hong, S. W. Sequential combination of nanofiltration and ettringite precipitation for managing sulfate-rich brines. *Environ. Res.* **2020**, *187*, 1–8.
2. Kinnunen, P., Kyllönen, H., Kaartinen, T., Mäkinen, J., Heikkinen, J. & Miettinen, V. Sulphate removal from mine water with chemical, biological and membrane technologies. *Water Sci. Technol.* **2018**, *2017*, 194–205.
3. Fang, P., Tang, Z.-J., Chen, X.-B., Huang, J.-H., Tang, Z.-X. & Cen, C.-P. Removal of High-Concentration Sulfate Ions from the Sodium Alkali FGD Wastewater Using Ettringite Precipitation Method: Factor Assessment, Feasibility, and Prospect. *J. Chem.* **2018**, *2018*, 1–8.
4. Álvarez-Ayuso, E. & Nugteren, H. W. Synthesis of ettringite: a way to deal with the acid wastewaters of aluminium anodising industry. *Water Res.* **2005**, *39*, 65–72.
5. Taylor, H.F.W. Crystal structures of some double hydroxide minerals. *Mineral. Mag.* **1973**, *39*, 377–389.
6. Fridrichová, M., Dvořák, K., Gazdič, D., Mokrá, J. & Kulfsek, K. Thermodynamic Stability of Ettringite Formed by Hydration of Ye'elimite Clinker. *Adv. Mater. Sci. Eng.* **2016**, *2016*, 1–7.
7. Tolonen, E.-T., Hu, T., Rämö, J. & Lassi, U. The removal of sulphate from mine water by precipitation as ettringite and the utilisation of the precipitate as a sorbent for arsenate removal. *J. Environ. Manage.* **2016**, *181*, 856–862.
8. Barbosa Segundo, I.D., Silva, T. F. C. V., Moreira, F.C., Silva, G.V., Boaventura, R.A.R. & Vilar, V.J.P. Sulphur compounds removal from an industrial landfill leachate by catalytic oxidation and chemical precipitation: From a hazardous effluent to a value-added product. *Sci. Total Environ.* **2019**, *655*, 1249–1260.
9. Izquierdo, M. & Querol, X. Leaching behaviour of elements from coal combustion fly ash: An overview. *Int. J. Coal Geol.* **2012**, *94*, 54–66.
10. Damons, R.E. & Petersen, F.W. An Aspen Model for the Treatment of Acid Mine Water. *Eur. J. Miner. Process. Environ. Prot.* **2002**, *2*, 69–81.
11. Runtti, H., Tolonen, E.-T., Tuomikoski, S., Luukkonen, T. & Lassi, U. How to tackle the stringent sulfate removal requirements in mine water treatment—A review of potential methods. *Environ. Res.* **2018**, *167*, 207–222.
12. Kabdaşlı, I., Bilgin, A. & Tünay, O. Sulphate control by ettringite precipitation in textile industry wastewaters. *Environ. Technol.* **2016**, *37*, 446–451.

13. Nariyan, E., Wolkersdorfer, C. & Sillanpää, M. Sulfate removal from acid mine water from the deepest active European mine by precipitation and various electrocoagulation configurations. *J. Environ. Manage.* **2018**, *227*, 162–171.
14. Bohrer, B. & Schultze, M. Stratification of lakes. *Rev. Geophys.* **2008**, *46*, 1–27.
15. Maailman terveysjärjestö WHO. *Guidelines for drinking-water quality*, 4. painos, **2017**, (Saatavilla: <https://www.who.int/water_sanitation_health/publications/drinking-water-quality-guidelines-4-including-1st-addendum/en/>, Haettu 5.10.2020).
16. Sosiaali- ja terveysministeriö. *Sosiaali- ja terveysministeriön asetus talousveden laatuvaatimuksista ja valvontatutkimuksista annetun sosiaali- ja terveysministeriön asetuksen muuttamisesta*. **2017**, asetus 683/2017, (Saatavilla: <<https://www.finlex.fi/fi/laki/alkup/2017/20170683>>, Haettu 6.10.2020).
17. Dou, W., Zhou, Z., Jiang, L.-M., Jiang, A., Huang, R., Tian, X., Zhang, W. & Chen, D. Sulfate removal from wastewater using ettringite precipitation: Magnesium ion inhibition and process optimization. *J. Environ. Manage.* **2017**, *196*, 518–526.
18. Silva, A.M., Lima, R.M.F. & Leão, V.A. Mine water treatment with limestone for sulfate removal. *J. Hazard. Mater.* **2012**, *221–222*, 45–55.
19. Aubé, B. & Lee, D. The High Density Sludge (HDS) Process and Sulphate Control. *Proceedings - IMWA*, **2015**, 1–10.
20. Souza, M.T., Simão, L., Montedo, O.R.K., Raupp Pereira, F. & de Oliveira, A. P. N. Aluminum anodizing waste and its uses: An overview of potential applications and market opportunities. *Waste Manage.* **2019**, *84*, 286–301.
21. Tian, X., Zhou, Z., Xin, Y., Jiang, L.-M., Zhao, X. & An, Y. A novel sulfate removal process by ettringite precipitation with aluminum recovery: Kinetics and a pilot-scale study. *J. Hazard. Mater.* **2019**, *365*, 572–580.
22. Sapsford, D.J. & Tufvesson, S. Properties of recycled sludge formed from different aluminiferous reagents during the ettringite process. *J. Water Process. Eng.* **2017**, *19*, 305–311.
23. Germishuizen, C., Franzsen, S., Grobler, H., Simate, G.S. & Sheridan, C.M. Case study modelling for an ettringite treatment process. *Water SA*. **2018**, *44*, 86–92.
24. Hamdy El Awady, M., Ahmed, M.A. & Dahaba, A. Sulfate reduction and heavy metals removal from industrial wastewater via advanced calcium-aluminum precipitation method. *Egypt. J. Chem.* **2020**, *63*, 1697–1712.

25. Guerrero-Flores, A.D., Uribe-Salas, A., Dávila-Pulido, G.I. & Flores-Álvarez, J.M. Simultaneous removal of calcium and sulfate ions from flotation water of complex sulfides. *Miner. Eng.* **2018**, *123*, 28–34.
26. Tolonen, E.-T., Rämö, J. & Lassi, U. The effect of magnesium on partial sulphate removal from mine water as gypsum. *J. Environ. Manage.* **2015**, *159*, 143–146.
27. Wu, R.-J. & Liu, J.-C. Removal of Phosphate Using Ettringite Synthesized from Industrial By-products. *Water Air Soil Pollut.* **2018**, *229*, 1–14.
28. Madzivire, G., Petrik, L.F., Gitari, W.M., Ojumu, T.V. & Balfour, G. Application of coal fly ash to circumneutral mine waters for the removal of sulphates as gypsum and ettringite. *Miner. Eng.* **2010**, *23*, 252–257.
29. Madzivire, G., Gitari, W.M., Vadapalli, V.R.K. & Petrik, L.F. Jet loop reactor application for mine water treatment using fly ash, lime and aluminium hydroxide. *Int. J. Environ. Sci. Technol.* **2015**, *12*, 173–182.
30. Zhang, M. & Reardon, E.J. Removal of B, Cr, Mo, and Se from wastewater by incorporation into hydrocalumite and ettringite. *Environ. Sci. Technol.* **2003**, *37*, 2947–2952.
31. Van der Meer, T., Nevatalo, L. & Tanninen, J. Method of treating industrial water. Patentti, **2014**, WO2014/096549.
32. Hargis, C.W., Telesca, A. & Monteiro, P.J.M. Calcium sulfoaluminate (Ye'elimitite) hydration in the presence of gypsum, calcite, and vaterite. *Cem. Concr. Res.* **2014**, *65*, 15–20.
33. Souza, M.T., Onghero, L., Repette, W.L., Raupp Pereira, F. & de Oliveira, A.P.N. Sustainable cement with Al-anodizing waste: Evaluating reactivity and feasibility as a shrinkage-compensating admixture. *J. Build. Eng.* **2020**, *30*, 1–10.
34. Nguyen, H., Adesanya, E., Ohenoja, K., Kriskova, L., Pontikes, Y., Kinnunen, P. & Illikainen, M. Byproduct-based ettringite binder – A synergy between ladle slag and gypsum. *Constr. Build. Mater.* **2019**, *197*, 143–151.
35. Saikia, N., Kato, S. & Kojima, T. Behavior of B, Cr, Se, As, Pb, Cd, and Mo present in waste leachates generated from combustion residues during the formation of ettringite. *Environ. Toxicol. Chem.* **2006**, *25*, 1710–1719.
36. Hashem, F.S. & Amin, M.S. Kinetic and thermal studies of removal of CrO_4^{2-} ions by ettringite. *J. Therm. Anal. Calor.* **2014**, *116*, 835–844.
37. Myneni, S.C.B., Traina, S.J., Logan, T.J. & Waychunas, G.A. Oxyanion behavior in alkaline environments: Sorption and desorption of arsenate in ettringite. *Environ. Sci. Technol.* **1997**, *31*, 1761–1768.

38. Piekkari, K., Ohenoja, K., Isteri, V., Tanskanen, P. & Illikainen, M. Immobilization of heavy metals, selenate, and sulfate from a hazardous industrial side stream by using calcium sulfoaluminate-belite cement. *J. Clean. Prod.* **2020**, *258*, 1–8.
39. Gougar, M.L.D., Scheetz, B.E. & Roy, D.M. Ettringite and C-S-H portland cement phases for waste ion immobilization: A review. *Waste Manage.* **1996**, *16*, 295–303.
40. Guo, B., Sasaki, K. & Hirajima, T. Selenite and selenate uptaken in ettringite: Immobilization mechanisms, coordination chemistry, and insights from structure. *Cem. Concr. Res.* **2017**, *100*, 166–175.
41. Kiventerä, J., Sreenivasan, H., Cheeseman, C., Kinnunen, P. & Illikainen, M. Immobilization of sulfates and heavy metals in gold mine tailings by sodium silicate and hydrated lime. *J. Environ. Chem. Eng.* **2018**, *6*, 6530–6536.
42. Fuchida, S., Hobo, S., Tsuchiya, K., Tanaka, Y., Nakamura, T. & Tokoro, C. Experimental Investigation of Boron Removal Mechanism from Wastewater by Calcined Ettringite. *Water Air Soil Pollut.* **2020**, *231*, 1–9.
43. Sasaki, T., Iizuka, A., Watanabe, M., Hongo, T. & Yamasaki, A. Preparation and performance of arsenate (V) adsorbents derived from concrete wastes. *Waste Manage.* **2014**, *34*, 1829–1835.
44. Tsunashima, Y., Iizuka, A., Akimoto, J., Hongo, T. & Yamasaki, A. Preparation of sorbents containing ettringite phase from concrete sludge and their performance in removing borate and fluoride ions from waste water. *Chem. Eng. J.* **2012**, *200–202*, 338–343.
45. Sasaki, T., Sakai, Y., Hongo, T., Iizuka, A. & Yamasaki, A. Preparation of a solid adsorbent derived from concrete sludge and its boron removal performance. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2012**, *51*, 5813–5817.
46. Smit, J. P. The treatment of polluted mine water. *Proceedings - IMWA*, **1999**, 467–471.
47. Nevatalo, L., Van der Meer, T. & Kerstiens, B. Method for removing sulphate, calcium, and/or other soluble metals from waste water. Patentti, **2014**, WO2014/033361.
48. Ramsay, J.I. A process for the treatment of effluent streams. Patentti, **1998**, WO98/55405.
49. Banerjee, K., Blumenschein, C. D., Schrader, J. C. & Cook, R. G. Process for Reducing the Sulfate Concentration in a Wastewater Stream by Employing Regenerated Gibbsite. Patentti, **2014**, WO2014/085337.
50. Reinsel, M. A. A new process for sulfate removal from industrial waters. *Proceedings - ASMR*, **1999**, 546–550.