



TEKNILLINEN TIEDEKUNTA

# **Biologiset sulfaatinpelkistysmenetelmät happamille kaivosvesille**

Ville Heikkinen

Prosessitekniikka

Kandidaatintyö

Syyskuu 2021

# TIIVISTELMÄ

Biologiset sulfaatinpelkistysmenetelmät happamille kaivosvesille

Ville Heikkinen

Oulun yliopisto, Prosessitekniikan tutkinto-ohjelma

Kandidaatintyö, 2021, 34 s.

Työn ohjaaja(t) yliopistolla: Hanna Virpiranta, Tiina Leiviskä

Tässä kandintyössä tarkastellaan kaivosten happamien ja metallipitoisten jätevesien muodostumista ja niiden käsittelymenetelmiä. Työ tehdään mahdollisessa diplomityössä kehitettävän uuden menetelmän käyttökohteiden tunnistamiseksi. Tarkastelu toteutetaan kirjallisuuskatsauksena, jossa perehdytään menetelmien toimintaan, etuihin ja heikkouksiin. Erityisenä tarkastelun kohteena ovat biologiset sulfaatinpelkistysmenetelmät ja niissä hyödynnettävät sulfaatinpelkistäjäbakteerit, joihin uusi menetelmä perustuu.

Kaivostoiminnan aikana ja jälkeen muodostuu luonnollisten prosessien seurauksena jätevesiä, jotka ovat erittäin happamia ja sisältävät runsaasti sulfaattia sekä liukoisessa muodossa olevia metalleja. Nämä jätevedet ovat erittäin myrkyllisiä ja siksi ne olisi käsiteltävä ennen päätymistään lähivesistöihin. Lisäksi näiden jätevesien käsittelyyn sisältyy taloudellista potentiaalia niiden sisältämien metallien talteenotossa.

Yleisesti jätevesiä käsitellään aineilla, jotka poistavat sulfaatin ja metallit kiinteässä muodossa. Kemiallisessa saostuksessa nämä aineet joko neutraloivat jäteveden happamuutta, vähentäen useiden metallien liukoisuutta, tai saostavat niitä suoraan. Kemikaalikulujen ja käsittelyn valvonnan tarpeen vähentämiseksi on pyritty kehittämään sulfaatinpelkistäjäbakteereita hyödyntäviä menetelmiä, joissa metallit saadaan saostumaan bakteerien sulfaatinpelkistyksessä muodostuvien aineiden avulla. Tarvittaessa jätevesiä voidaan vielä jälkikäsitellä menetelmillä, joilla voidaan saavuttaa metallien ja sulfaatin riittävän alhainen pitoisuus.

Tarkasteluissa todettiin kemiallisen saostuksen olevan tällä hetkellä ainoa ratkaisu käsittelemään suurempia metallipitoisuuksia jätevesistä. Nykyään hyödynnetyt

sulfaatinpelkistäjämenetelmät ovat erikoiskohteiden ratkaisuja. Sulfaatinpelkistäjien tarvitsema ravinto estää kehityksen alla olevien menetelmien yleistymisen, koska bioreaktortyyppisissä ratkaisuissa käytetty ravinto on liian kallista ja biokompostityyppisissä ratkaisuissa hyödyntäminen tekee jäteveden käsittelystä liian epävarmaa. Lisäksi sulfaatinpelkistäjäbakteerien metalliensietorajat asettavat rajan sille, miten metallipitoisia jätevesiä näillä menetelmillä kyetään käsittelemään. Jos nämä ongelmat saataisiin ratkaistua uudessa menetelmässä, tulisi siitä varteenotettava vaihtoehto kemialliselle saostukselle. Tämä puolestaan johtaisi kaivosten jätevesien taloudellisempaan ja ympäristöystävällisempään käsittelyyn sekä mahdollistaisi hyödyllisten metallien talteenoton. Muista menetelmistä adsorptio on edullisten materiaaliensa ansiosta sopiva kohtalaisesti metalleja sisältävien jätevesien käsittelyyn, kunhan tarvittavan biomassan määrä on järkevissä rajoissa. Jos biokompostityyppisten menetelmien ongelma saataisiin ratkaistua, ne voisivat korvata adsorption käytön, sillä ne soveltuvat samanlaisten jätevesien käsittelyyn ja hyödyntävät samanlaisia biomassoja. Ioninvaihto ja kalvosuodatus ovat sopivia menetelmiä puhdistamaan pieniä metallipitoisuuksia tai tuottamaan erittäin puhdasta vettä sitä vaativiin käyttökohteisiin.

*Asiasanat: Kaivoksen jätevesi, Sulfaatinpelkistäjä, Sulfaatti, Metallisulfidi*

# ABSTRACT

Biological sulfate reduction methods for acid mine drainage treatment

Ville Heikkinen

University of Oulu, Degree Programme of Process Engineering

Bachelor's thesis 2021, 34 pp.

Supervisor(s) at the university: Hanna Virpiranta, Tiina Leiviskä

This bachelor's thesis discusses how acid mine drainages (AMDs) are formed and how to treat them. The thesis is written to recognize possible uses for a new method that will possibly be developed in the following master's thesis. This bachelor's thesis is a literature review which gathers information about function, as well as pros and cons of the treatment methods for AMD. Special attention is given to biological sulfate reduction methods and the sulfate-reducing bacteria because the new method is based on them.

Acid mine drainages, that are formed in natural processes during and after the mining activity, are very acidic and contain high levels of sulfate and metals in soluble form. These wastewaters are toxic and should be treated before they end up in local water systems. There also exists economical potential in these wastewaters as the valuable metals can be recovered.

Generally, these wastewaters are treated by adding chemicals that precipitate the sulfate and metals to solid form. In chemical precipitation, these substances either raise the pH so that most metal ions are less soluble, or they precipitate metals directly. To reduce costs and need for control of wastewater treatment, new methods that use sulfate-reducing bacteria are being developed, in which metals are precipitated using substances that are formed when these bacteria reduce sulfate. If needed, wastewaters can be treated with downstream processes to reach sufficient concentration for sulfate and metals.

The results part concludes that, at the moment, chemical precipitation is the only method capable of treating high metal concentrations from wastewaters. Currently used sulfate-reducing methods are mainly applications for special cases. The substrate of sulfate-reducing bacteria prevents the developing sulfate-reducing methods from becoming more

commonly utilized, because substrate used in bioreactors is too expensive and the more affordable substrate used in biocompost reactors makes water treatment unreliable. Also, the metal resistance limits for sulfate-reducing bacteria set a limit on metal content that can be treated. If these problems could be solved in the new method, it would become a serious competitor for chemical precipitation. This would lead to a more economical and environmentally friendly treatment of wastewaters and even for metal recovery from the said waters. Among the other methods, adsorption can be used for treatment of moderately high metal content wastewaters due to cheap materials used, when the needed material quantity is within reasonable limits. If the unreliability problem of the biocompost methods were solved, they could replace adsorption, because they both use similar materials and are meant for similar situations. Ion exchange and membrane filtration methods are for treating low metal content wastewaters or for producing clean water for other applications.

*Keywords: Mine wastewater, Sulfate-reducing bacterium, Sulfate, Metal sulfide*

# SISÄLLYSLUETTELO

TIIVISTELMÄ

ABSTRACT

SISÄLLYSLUETTELO

1 Johdanto .....	6
2 Kaivosten jätevesien muodostuminen ja puhdistus.....	7
3 Sulfaatinpelkistäjäbakteerit .....	8
3.1 Sulfaatinpelkistykseen kemiaa.....	8
3.2 Sulfaatinpelkistäjien ravinto.....	8
3.3 Sulfaatinpelkistäjien sietokyky .....	9
3.4 Esimerkkejä sulfaatinpelkistäjälajeista .....	11
4 Biologiset puhdistusmenetelmät .....	13
4.1 Sulfaatinpelkistysmenetelmistä.....	13
4.2 Bioreaktorimenetelmät .....	13
4.3 Biokompostimenetelmät .....	16
4.4 Louhoskäsittely .....	18
4.5 Kosteikkomenetelmä.....	19
5 Muut puhdistusmenetelmät .....	20
5.1 Kemiallinen saostaminen .....	20
5.2 Ioninvaihto .....	21
5.3 Adsorptio.....	22
5.4 Kalvosuodatusmenetelmät .....	23
6 Johtopäätökset.....	25
7 Yhteenveto .....	30
LÄHDELUETTELO.....	31

# 1 JOHDANTO

Tämä kandidaatintyö käsittelee metalleja sisältävien happamien kaivosten jätevesien (eng. acid mine drainage, AMD) käsittelyyn kehitettyjä puhdistusmenetelmiä. Tarkastelun kohteena ovat eri menetelmien toiminta sekä niiden edut ja puutteet. Selvityksen tarkoituksena on kerätä tietoa eri menetelmistä, jotta niiden käyttökohteet ja heikkoudet voidaan tunnistaa. Näitä tietoja on tarkoitus käyttää diplomityössä kehitettävän uuden menetelmän vertailuun. Tällä uudella menetelmällä tavoitellaan kustannussäästöjä sulfaatinpelkistäjien ravinnosta, parantunutta jäteveden puhdistustehoa ja hyvää toimintavarmuutta.

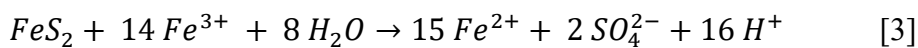
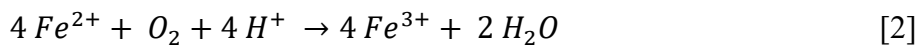
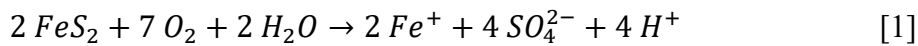
Erityisenä tarkastelun kohteena ovat biologiset menetelmät, jotka voidaan toiminnaltaan jakaa neljään tyyppiin. Jätevesien kulkureitille voidaan rakentaa kosteikko, vedet voidaan johtaa biomassakerroksen läpi tai biomassaa voidaan annostella veteen tai bioreaktoriin. (Kaksonen & Puhakka 2007)

Työssä tutustutaan myös sulfaatinpelkistäjäbakteereihin, koska ne ovat oleellinen osa biologisissa menetelmissä. Sulfaatinpelkistäjien käyttämällä ravinnolla on merkitystä jätevedenpuhdistuksen taloudellisuuteen ja toimintavarmuuteen (Kaksonen & Puhakka 2007; Neculita *et al.* 2007; Doshi 2006). Jäteveden sekä ympäristön kemialliset ja fysikaaliset tekijät vaikuttavat bakteerin kykyyn puhdistaa jätevettä (Kaksonen & Puhakka 2007; Doshi 2006; Vestola & Mroueh 2008).

Käsittelymenetelmät voidaan yleisesti jakaa kahteen tyyppiin. Aktiivisiksi luokiteltujen menetelmien asennus tulee passiivisia halvemmassi, mutta jatkuva kemikaalien lisäys ja energiantarve tekevät niiden käytöstä kallista (Johnson & Hallberg 2005). Passiivisilla menetelmillä yleisesti tarkoitetaan, että ne toimivat melko itsenäisesti eikä niitä tarvitse huoltaa tai valvoa kovin usein ja jopa raaka-aineet riittävät pitkäksi aikaa (Johnson & Hallberg 2005). Tyypillisesti passiiviset menetelmät ovat halpoja käyttää, mutta kalliita asentaa (Johnson & Hallberg 2005).

## 2 KAIVOSTEN JÄTEVESIEN MUODOSTUMINEN JA PUHDISTUS

Jätevesiä alkaa muodostua, kun kaivostoiminnan seurauksena metallisulfideja sisältävät kivilajit päätyvät kosketuksiin kosteuden ja hapen kanssa. Vesi liuottaa kiviaineksesta happamia metallisuoloja ja veteen liukeneva happi käynnistää biologiset reaktiot. Rikkibakteeri *Acidithiobacillus ferrooxidans*in kaltaiset mikrobit hyödyntävät sulfidien kemiallista energiaa hapettamalla niitä ravinnokseen alla olevien reaktioiden [1-3] tavoin. (Johnson & Hallberg 2005; Natarajan 2008)



Kosteuden ja hapen lisäksi happamuus (pH välillä 1,5–2,5) ja lämpötila vaikuttavat jäteveden metalli-ionien ja sulfaatin muodostumiseen. Tutkimuksissa on todettu, että lämpötilan laskiessa alle 10 °C, liukoisen hapen määrä kaivosvesissä lisääntyy. Kaasujen liukoisuus veteen paranee lämpötilan laskiessa, mutta rikkibakteerien toiminta voi estyä, kun lämpötila laskee tuolle tasolle. Toisaalta kaasujen liukoisuus veteen heikkenee lämpötilan kasvaessa samaan aikaan, kun rikkibakteerit aktivoituvat. Tämän seurauksena jätevesiä voi muodostua lauhkealla vyöhykkeellä eniten loppukeväästä ja alkukesästä, kun lämpötilan nousu mahdollistaa rikkibakteerin toiminnan ja talven aikana liuennutta happea on vielä saatavilla. (Walters 2013)

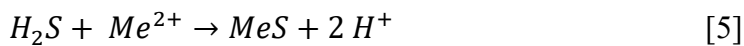
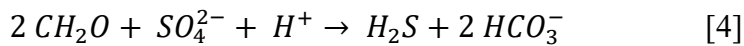
Tämän reaktiosarjan vastareaktiot, sulfaatin pelkistyminen sulfidiksi ja sulfidilla tapahtuva metallien saostuminen, ovat hyödyllinen keino puhdistaa jätevettä. Metallisulfidit eivät liukene helposti veteen ja ovat rikkibakteereista huolimatta melko stabiileja yhdisteitä. (Neculita *et al.* 2007)



## 3 SULFAATINPELKISTÄJÄBAKTEERIT

### 3.1 Sulfaatinpelkistyksen kemialla

Sulfaatinpelkistäjät ovat anaerobisia organismeja, jotka ”hengittävät” sulfaattia käyttäen sen sisältämää happea energia-aineenvaihdunnassaan reaktion [4] tavoin. Tästä muodostuva rikkivety, tai oikeastaan sen liukenemisessa veteen muodostuva sulfidi-ioni, muodostaa reaktion [5] mukaisesti useimpien metallien kanssa veteen huonosti liukenevia metallisulfideja. (Doshi 2006) Saostumisensa jälkeen metallisulfidit alkavat vajota pohjalle muodostamaan sakkaa.



Se miten pitkälle sulfaatinpelkistäjä voi hapettaa ravintonsa on lajikohtaista. Jotkin lajit voivat hyödyntää orgaanisen hiilen sisältämää kemiallista energiaa hapettamalla sen hiilidioksidiksi asti, mutta monet lajit hapettavat ravintonsa asetaatiksi (Kaksonen & Puhakka 2007). Koska jäteveden sisältämällä yhdisteillä on sulfaattia korkeampi kemiallinen potentiaali, sulfaatinpelkistys voi tapahtua vain hapettomissa oloissa (Doshi 2006; Vestola & Mroueh 2008).

### 3.2 Sulfaatinpelkistäjien ravinto

Sulfaatinpelkistäjiä hyödyntävissä menetelmissä käsiteltävään veteen joudutaan lisäämään orgaanista hiiltä, koska sitä ei tavallisesti esiinny riittävästi kaivoksista virtaavissa jätevesissä (Kaksonen & Puhakka 2007). Sulfaatinpelkistäjäbakteerit hyödyntävät mieluiten yksinkertaisia hiilivety-yhdisteitä, kuten metanolia, etanolia sekä laktaattia. Ne ovat kuitenkin siinä määrin kalliita, että sulfaatinpelkistäjiä hyödyntävien menetelmien käyttö ei ole vielä yleistynyt. Etenkin kun monet sulfaatinpelkistäjät voivat hapettaa nämä yhdisteet vain osittain, jättäen niiden sisältämää kemiallista energiaa käyttämättä. (Neculita *et al.* 2007)

Biokompostimenetelmissä tarkoituksena on minimoida orgaanisen hiilen kustannukset hyödyntämällä biojätettä mm. maa- ja metsätalouden tai elintarviketeollisuuden sivuvirroista (Neculita *et al.* 2007). Näiden jätteiden mätänemisen tuotteena syntyy erilaisia yksinkertaisia yhdisteitä, jotka ovat sulfaatinpelkistäjien hyödynnettävissä (Doshi 2006; Kaksonen & Puhakka 2007). Selluloosapitoiset jätteet ovat kaikkein hankalimpia hyödyntää etenkin niiden biologiseen hajottamiseen tarvittavan neutraalin pH-tason (vähintään pH 6) takia (Doshi 2006). Lannan ja muun bakteereille helpommin hyödynnettävän maatalous-/elintarvikejätteen lisääminen parantaa selluloosan hyödynnettävyyttä (Neculita *et al.* 2007). Lisäksi sulfaatinpelkistäjät kilpailevat muiden mikrobien (esim. metanogeenit) kanssa muodostuvista yksinkertaisista hiilivedyistä (Kaksonen & Puhakka 2007). Tämä hankaloittaa sulfaatinpelkistäjien toimintaa, koska metaanintuottajat tulevat niitä tehokkaammin toimeen jäteveden kaltaisessa happamassa ympäristössä (Vestola & Mroueh 2008).

### 3.3 Sulfaatinpelkistäjien sietokyky

Jotta sulfaatinpelkistäjäbakteerit voisivat pelkistää sulfaattia tehokkaasti, ne tarvitsevat ravinnon lisäksi otolliset olosuhteet. Pelkistystä haittaavia tekijöitä ovat mm. liian korkea metallien tai sulfaatin pitoisuus, alhainen pH, happi, matala lämpötila ja liian suuri pelkistystuotteiden (sulfidi-ioni, rikkivetykaasu) määrä (Doshi 2006; Vestola & Mroueh 2008).

Etenkin jäteveden pH yleensä haittaa sulfaatinpelkistäjiä, sillä ne toimivat tehokkaimmin neutraalissa tai lievästi emäksisessä ympäristössä (pH 7,0–7,8) (Doshi 2006; Kaksonen & Puhakka 2007). Eräissä laboratoriokokeissa todettiin sulfaatinpelkistysnopeuden puolittuvan tasolta 1050 mmol/vrk\*m<sup>3</sup> tasolle 550 mmol/vrk\*m<sup>3</sup>, kun pH:ta laskettiin 6.0:sta 4.0:ään. Kun pH:ta laskettiin edelleen tasolle 3,5, sulfaatinpelkistysnopeus romahti tasolle 3 mmol/vrk\*m<sup>3</sup> (Doshi 2006). Jotkut sulfaatinpelkistäjäjaljit eivät siedä edes pH-tasoa 5,5 (Kaksonen & Puhakka 2007).

Happamuutta paremmin sietävät lajit esiintyvät kaivosalueilla, joista niitä voidaan eristää (Vestola & Mroueh 2008). Äärimmäistä happamuutta sietävien lajien heikkoutena ovat kuitenkin orgaaniset hapot, jotka ovat niille myrkyllisiä. Orgaaniset hapot esiintyvät happamassa ympäristössä muodossa, jossa ne kykenevät siirtymään solukalvon läpi ja

dissosioitumaan neutraalissa solulimassa nostaa solun sisäistä pH:ta. Orgaanisten happojen jo yli 1 mmol/l pitoisuudet ovat näille lajeille myrkyllisiä. (Kaksonen & Puhakka 2007)

Joillakin sulfaatinpelkistäjälajeilla on kyky erittää ympärilleen polymeereistä koostuva biofilmi, joka suojaa niitä liian korkealta metallipitoisuudelta tai myrkyllisiltä raskasmetalleilta. Suuri tuotteiden määrä hidastaa yleensäkin kemiallisia reaktioita, mutta sulfaatinpelkistyksessä syntyvät sulfidi-ionit ja etenkin siitä muodostuva rikkivety on myrkyllistä kaikille eliöille. Rikkivety vaikuttaa pääasiassa tuhoamalla solun proteiineja. (Kaksonen & Puhakka 2007)

Sulfaatinpelkistys ei ole mahdollista hapen läsnä ollessa. Jotkin sulfaatinpelkistäjälajit sietävät happea, mutta eivät silti voi toimia kuin anaerobisissa oloissa. Useimmat sulfaatinpelkistäjät ovat sopeutuneet toimimaan optimaalisesti noin 30 °C tienoilla. Lauhkeassa ilmastossa tähän on vaikea päästä syrjäseuduilla, kun tavoitteena on mahdollisimman vähäinen energiankulutus ja seurannan tarve. Kuitenkin alle 15 °C lämpötilassakin reaktiot tapahtuvat ilman merkittävää hidastumista. (Vestola & Mroueh 2008) Vasta lämpötilan lasku alle 6 °C alkaa hidastamaan pelkistysreaktioita huomattavasti, eivätkä edes kylmään sopeutuneet lajit toimi 4 °C kylmemmässä (Doshi 2006).

Taulukossa 1 on lueteltu sulfaatinpelkistäjien tyypillisiä sietorajoja eräille metalleille, joita tyypillisesti esiintyy kaivosten happamissa jätevesissä tai jotka ovat erityisen myrkyllisiä ympäristölle. Mukana on myös sietorajat sulfidi-ioneille ja rikkivedylle, joita bakteerit itse tuottavat. (Vestola & Mroueh 2008) Ilman jalostusta bakteerien sietoraja kuparin, nikkelin ja sinkin kohdalla on 20 mg/l luokkaa, jota voidaan pitää rajana biologiseen sulfaatinpelkistykseen perustuvien menetelmien käytölle. Näiden metallien ylittäessä tämän rajan, on jätevesi käsiteltävä osittain tai kokonaan muilla menetelmillä.

Taulukko 1. Esimerkkejä sulfaatinpelkistäjien metallien ja rikkikomponenttien sietorajoista (mukaillen Vestola & Mroueh (2008)).

Metalli/Rikki	Pitoisuus [mg/l]	Lähteet
Cu	20*-1000**	Groudev ~ <i>et al.</i> (1999) Hao <i>et al.</i> (1994)
Ni	20*-211**	McIntire <i>et al.</i> (1990) Hao <i>et al.</i> (1994)
Pb	5*-75**	McIntire <i>et al.</i> (1990) Hao <i>et al.</i> (1994)
Zn	25*-1000**	Groudev ~ <i>et al.</i> (1999) Hao <i>et al.</i> (1994)
Cr <sup>III</sup>	60	Hao <i>et al.</i> (1994)
S <sup>-</sup>	500	McIntire <i>et al.</i> (1990)
H <sub>2</sub> S	230-550	Visser <i>et al.</i> (1996) van Houten <i>et al.</i> (1994)

\* Luontainen sietoraja.

\*\* Jalostamalla saavutettu sietoraja.

### 3.4 Esimerkkejä sulfaatinpelkistäjälajeista

Taulukossa 2 on lueteltu muutamia sulfaatinpelkistäjiä, joiden käyttämä ravinto, aineenvaihdunnan lopputuote tai kasvilämpötila edustavat tiettyjen bakteeri- ja arkkisukujen erityispiirteitä. Sulfaatinpelkistäjät voivat käyttää yhden (esim. *Desulfovibrio*) tai useamman tyyppistä orgaanista hiiltä ravintonaan ja hyödyntää ne asetaatiksi tai hiilidioksidiksi asti (esim. *Desulfococcus*). Vety ja glukoosi ovat mahdollisia uusiutuvia raaka-aineita, joita eräät lajit voivat myös käyttää ravintonaan (esim. *Archaeoglobus*-arkkisuvun lajit). *Archaeoglobus* on myös esimerkki korkeaan lämpötilaan sopeutuneesta arkista, josta voi olla hyötyä tulevaisuudessa erikoistarkoituksissa.

Taulukko 2. Esimerkkejä sulfaatinpelkistäjälajeista, niiden ravinnosta ja aineenvaihdunnan lopputuotteista sekä optimikasvulämpötiloista (mukaiillen Vestola & Mroueh (2008)).

Mikrobisuku	Ravinto	Lopputuote	Kasvulämpötila [°C]	Lähteet
<i>Desulfovibrio</i>	Laktaatti	Asetaatti	25–40	Barnes <i>et al.</i> (1991) Castro <i>et al.</i> (2000)
<i>Desulfobulbus</i>	Laktaatti, propionaatti, etanoli	Asetaatti	25–40	Barnes <i>et al.</i> (1991) Castro <i>et al.</i> (2000)
<i>Desulfococcus</i>	Laktaatti, propionaatti, etanoli, metanoli	Hiilidioksidi	28–35	Barnes <i>et al.</i> (1991) Castro <i>et al.</i> (2000)
<i>Archaeoglobus</i>	Vety, formiaatti, glukoosi, laktaatti, pyruvaatti	Asetaatti	64–92	Madigan <i>et al.</i> (2000) Castro <i>et al.</i> (2000)

## 4 BIOLOGISET PUHDISTUSMENETELMÄT

### 4.1 Sulfaatinpelkistysmenetelmistä

Sulfaatinpelkistysmenetelmillä kyetään käsittelemään hyvin happamia ja erilaisia metalleja sisältäviä jätevesiä (Gusek 2019). Niiden avulla voidaan saavuttaa hyvin korkea metallien erotuksen aste, pienillä kustannuksilla ja vähäisellä energian tarpeella (Neculita *et al.* 2007). Järjestelmillä on myös pitkä tekninen käyttöikä. Niiden odotetaan pysyvän toimintakuntoisina vuosikymmeniä ja jotkut kohteet ovat olleet käytössä jo yli sata vuotta (Neculita *et al.* 2007; Gusek 2019).

### 4.2 Bioreaktorimenetelmät

Tässä yhteydessä bioreaktorijärjestelmillä tarkoitetaan sitä, että orgaaninen hiili annostellaan erillisestä säiliöstä bakteereille jäteveden sulfaatin pelkistämiseen. Reaktori itsessään voi olla kehittyneimmillään maan alle kaivettu terässäiliö tai yksinkertaisimmillaan maalla peitetty ja kivillä täytetty salaoja. Oleellista on jäteveden virtaaminen tämän bioreaktorin läpi, reaktorissa vallitsevat anaerobiset olosuhteet ja orgaanisen hiilen annostelu reaktoriin sen ulkopuolelta. (Doshi 2006)

Järjestelmän yhteyteen voidaan myös asentaa muiden kemikaalien annostelua. Esimerkiksi jäteveden pH:ta voidaan nostaa ennen bioreaktoria bakteereille otollisemmalle tasolle ja kokonaan neutraloida reaktorin jälkeisessä laskeutusaltaassa metallien erottamisen tehostamiseksi (Doshi 2006).

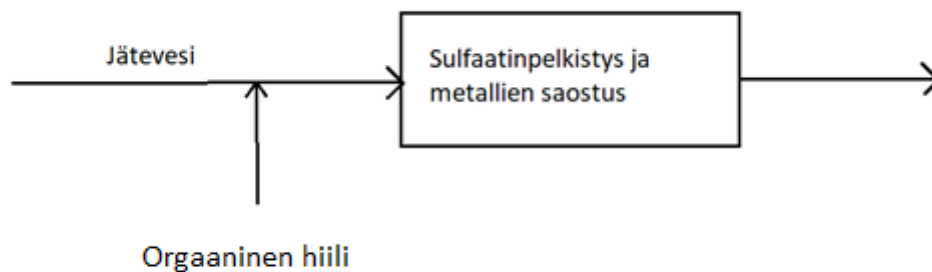
Tyypillisen sulfaatinpelkistysreaktorin mitoitus (Gusek 2019):

- Maksimimitoitus virtaamalle n. 16 300 m<sup>3</sup>/vrk.
- Pelkistää jätevedestä sulfaattia n. 0,3 mol/m<sup>3</sup>/vrk.
- Koko järjestelmän tilantarve 52 600 m<sup>2</sup>.
- Jäteveden pH 5,5.
- Yleisimmän metallin (raudan) pitoisuus jätevedessä n. 150 mg/l.
- Suunnittelu ja rakennuskustannukset 1,36 milj. \$.

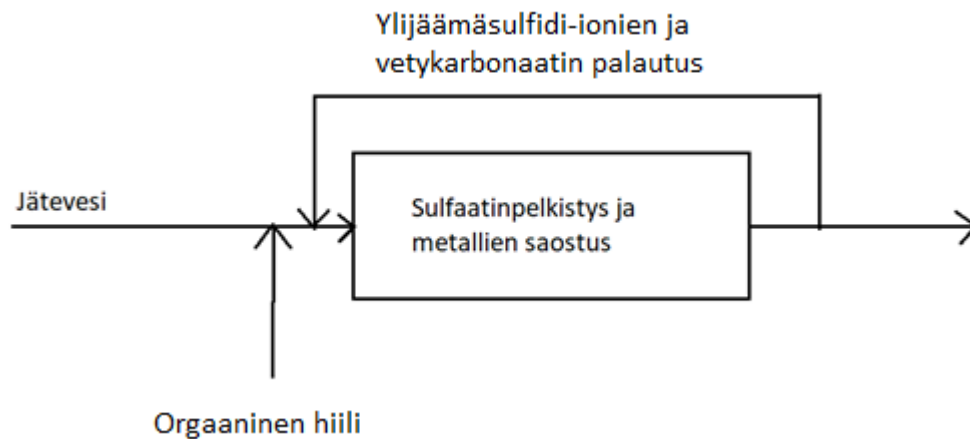
- Orgaanisen hiilen (tässä tapauksessa etanoli) kustannukset 674 000 \$ vuodessa.

Koska sulfaatinpelkistysreaktori yleensä sijaitsee maan alla, se on turvassa lämpötilan vaihteluilta. Tämä mahdollistaa toiminnan kylmillä seuduilla myös talvikuukausina. (Doshi 2006) Reaktoreilla on yleensä pieni energiankulutus (Neculita *et al.* 2007).

Saostunut metallisulfidisakka on hyvin pysyvää, jolloin se voidaan ottaa talteen ja hyödyntää. Bioreaktorimenetelmistä on kehitteillä prosessijärjestelmiä, joilla pyritään metallien talteenottoon ja tehostamaan sulfaatinpelkistäjien toimintaa. Yksinkertaisimmillaan jätevesi ja bakteerien ravinto tuodaan bioreaktoriin, jossa sekä sulfaatinpelkistys että metallien saostus tapahtuvat kuvan 1 mukaisesti. Hieman kehittyneemmässä järjestelmässä ylijäämäsulfidi-ionit ja mahdollisesti bakteerien tuottamat vetykarbonaatit voidaan ottaa talteen ja palauttaa reaktoriin (Kuva 2). Sulfidien talteenotolla vähennetään orgaanisen hiilen tarvetta käsittelyssä ja pienennetään bakteereihin kohdistuvaa metallipitoisuutta. Vetykarbonaatit puolestaan nostavat jäteveden pH:ta ja täten tehostavat bakteerien toimintaa. (Kaksonen & Puhakka 2007)



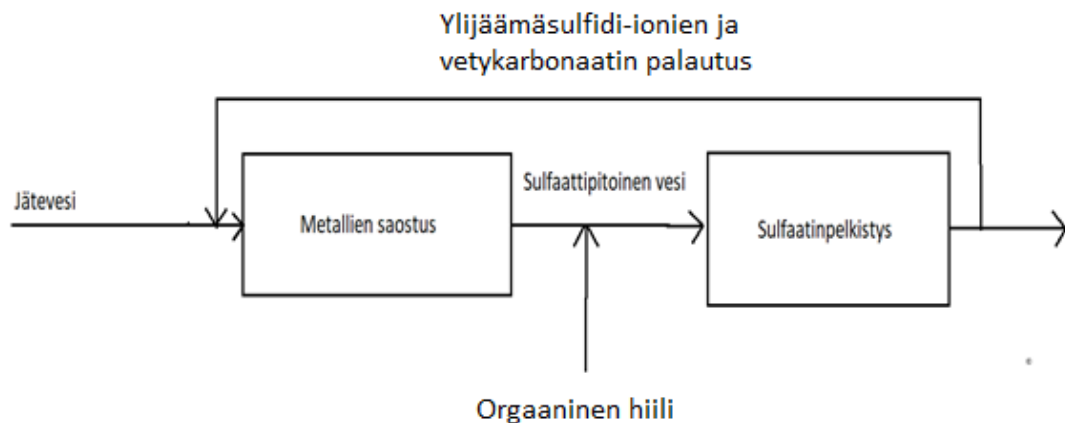
Kuva 1. Yksinkertainen sulfaatinpelkistyssysteemi (mukaiillen Kaksonen & Puhakka (2007)).



Kuva 2. Sulfaatinpelkistyssysteemi sulfidi-ionien ja vetykarbonaatin palautuksella (mukaiillen Kaksonen & Puhakka (2007)).

Vieläkin kehittyneemmissä järjestelmissä sulfidi-ionien ja vetykarbonaattien kierrätyksellä voidaan metallien saostus ja sulfaatinpelkistys tehdä omissa vaiheissaan (Kuva 3). Tällöin vetykarbonaatin aikaansaamalla pH:n nostolla helpotetaan metallien saostusta ja vähennetään kalkin tarvetta. Metallien saostuksella omassa vaiheessaan poistetaan niiden myrkyllinen vaikutus sulfaatinpelkistäjiin, jolloin bakteerien toiminta tehostuu. Lisäksi metallien saostamisella omassa vaiheessaan poistetaan niiden aiheuttama tukkeutumisriski. Metallit voidaan myös helpommin ottaa talteen ja erotella toisistaan, kun ne saostetaan eri vaiheissa sopivalla sulfidin annostelulla. Myös metallien saostuksessa ylijäänyttä rikkivetyä voidaan käyttää muissa prosesseissa. Näillä menetelmillä on jopa kyetty tekemään voittoa, kun normaalisti jäteveden puhdistus on pelkkä kuluerä. (Kaksonen & Puhakka 2007)





Kuva 3. Sulfaatinpelkistys systeemi, jossa metallien saostus ja sulfaatinpelkistys eri vaiheissa (mukaihen Kaksonen & Puhakka (2007)).

Sulfaatinpelkistysreaktoreilla on myös paljon heikkouksia. Suljettu järjestelmä voi tukkeutua, kun saostuvat metallit kerääntyvät reaktoriin. Ongelma voidaan poistaa huuhtelulla, joka on kuitenkin hankala toteuttaa syrjäisissä kohteissa. Menetelmää voidaankin pitää vain osittain passiivisena, koska sen kuntoa tulee seurata, tarvittaessa huoltaa ja kemikaalivarastot täydentää määrääjoin. (Doshi 2006)

### 4.3 Biokompostimenetelmät

Tässä yhteydessä biokompostilla tarkoitetaan menetelmää, joissa jätevesi virtaa biomassasta koostuvan väliaineen läpi (eng. Solid Matrix Bioreactors ja Permeable Reactive Barriers) (Kaksonen & Puhakka 2007; Doshi 2006). Yksinkertaisimmillaan kyse on maalla peitetystä biojätteestä, eli käytännössä anaerobisesta kompostista (Kuva 4). Kehitteillä on myös koottavia säiliöjärjestelmiä, jotka voidaan rakentaa muualla kohteen tarpeisiin (Doshi 2006).



Kuva 4. Biokompostityyppisen sulfaatinpelkistystyksen periaatekuva (mukaihen Kaksonen & Puhakka (2007)).

Kompostissa käytettävät jätteet voidaan jakaa biologisesti helposti ja vaikeasti hyödynnettäviin. Helposti hyödynnettävät jätteet ovat mm. lantaa ja teurasjätettä. Vaikeasti hyödynnettävät puolestaan koostuvat hyvin selluloosapitoisesta massasta kuten pähkinänkuorista, heinäkasveista, hakkeesta, sahanpurusta jne. (Doshi 2006)

Biomassan määrä pyritään mitoittamaan vuosikymmenien tarpeeseen ja siitä aiheutuukin noin kolmasosa kaikista menetelmän kuluista (Johnson & Hallberg 2005; Gusek 2019). Biokompostimenetelmän kustannukset ovat tyypillisesti kertaluokkaa pienemmät kuin bioreaktorimenetelmissä (Gusek 2019).

Tyypillisen biokompostijärjestelmän mitoitus (Johnson & Hallberg 2005; Gusek 2019):

- Maksimimitoitus virtaamalle n. 360 m<sup>3</sup>/vrk.
- Pelkistää jätevedestä sulfaattia n. 0,3 mol/m<sup>3</sup>/vrk.
- Järjestelmän tilantarve n. 8 100 m<sup>2</sup>.
- Jäteveden pH 2,5.
- Yleisimmän metallin (rauta) pitoisuus jätevedessä n. 150 mg/l.
- Suunnittelu ja rakennuskustannukset 315 000 \$.
- Noin 1/3 kustannuksista eli ~ 100 000 \$ kuluu biomassaan 20–30 vuoden käyttöajalle.

Biokompostit tarvitsevat vähemmän huoltoa ja seurantaakin kuin bioreaktorimenetelmät, mutta kompostin toimintaan liittyvän epävarmuuden takia niitäkään ei voi jättää ilman valvontaa (Doshi 2006). Merkittävimpiä biokompostimenetelmien heikkouksia ovat tukkeutuminen ja biomassaan liittyvät ongelmat. Tukkeutuminen voi johtua rikkivetykaasun muodostumisesta, mikrobimassan kasvusta ja saostuneiden metallien kerääntymisestä (Doshi 2006). Sulfaatinpelkistäjät pyrkivät käyttämään ensimmäisenä biologisesti helpoimmin hyödynnettävän biomassan ja tämän jälkeen niiden olisi tarkoitus käyttää selluloosapitoisesta jätteestä muiden mikrobien mädättämällä tuottamia yhdisteitä (Doshi 2006). Nämä mädätysprosessit muodostuvat jäteveden puhdistusta rajoittavaksi tekijäksi ja sulfaatinpelkistysnopeudet voivat pudota jopa puoleen alkutilanteesta (Neculita *et al.* 2007; Doshi 2006). Jäteveden virtaus voi kohdistua yksipuolisesti joihinkin kompostin kanaviin. Tämän seurauksena puhdistusteho voi heiketä huomattavasti, kun pelkistäjät kuluttavat saatavilla olevan ravinnon loppuun

virtauksen ympäriltä. 2000-luvun alkupuolella tehdyn selvityksen mukaan yksikään käyttöön otettu biokompostijärjestelmä ei säilynyt toimintakuntoisena muutamaa vuotta kauempaa. (Neculita *et al.* 2007)

#### **4.4 Louhoskäsittely**

Louhoskäsittelyllä tarkoitetaan esim. kaivoskuiluun tai avolouhokseen kerääntyneiden jätevesien käsittelyä. Kyse on orgaanisen massan ja pH:ta nostavien kemikaalien lisäämisestä jätevesialtaaseen. Sulfaatinpelkistäjäbakteerit hyödyntävät nämä hiilenlähteet pohjan sedimenttien hapettomissa oloissa. (Doshi 2006)

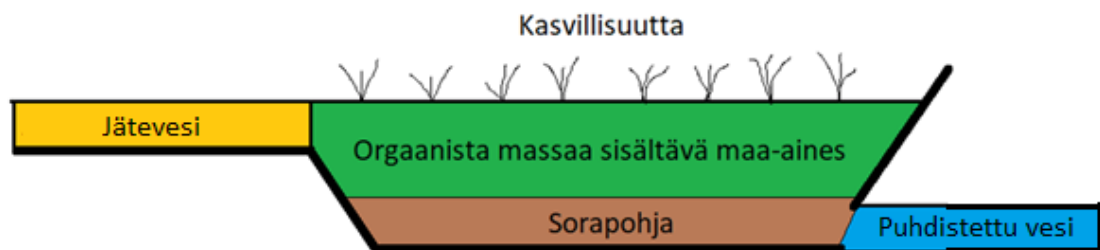
Eräeseen 273 000 m<sup>3</sup> jätevettä sisältäneeseen järveen lisättiin kahden vuoden aikana 265 t kalkkia, 87 t natriumhydroksidia, 240 t melasseja ja 77 t metanolia. Sen seurauksena pH nousi arvosta 3,3 neutraalille tasolle 7,08. Metallien pitoisuudet putosivat käsittelyä edeltävästä n. 300 mg/l kokonaispitoisuudesta niin paljon että jokaisen metallin pitoisuudet olivat alle analyysien mittatarkkuuden. Noin kaksi vuotta käsittelyn aloittamisen jälkeen järvi oli täysin puhdistunut (Taulukko 3). Louhoskäsittelyssä biomassan lisäyksessä on oltava huolellinen. Jos sulfaattia pelkistyy enemmän kuin jätevedessä on metalleja, voi ylijäämästä muodostuva rikkivetykaasu aiheuttaa ongelmia ympäristölle. (Doshi 2006)

Taulukko 3. Louhoskäsittelykokeilun seurantadata (mukaiillen Doshi (2006)).

	Tilanne ennen käsittelyä [mg/l]	Tilanne neutraloinnin jälkeen [mg/l]	2 vuotta käsittelyn jälkeen [mg/l]
pH	3,3	5,07	7,08
Al	223,5	44,2	-
As	0,073	0,0016	alle määriteltävän arvon
Cd	0,576	0,28	0,0028
Cu	43,3	13,2	0,0218
Fe	15,7	0,127	-
Se	0,026	0,0203	alle määriteltävän arvon
Zn	14,1	6,55	0,103

#### 4.5 Kosteikkomenetelmä

Nimensä mukaisesti kosteikkomenetelmässä jätevedet ohjataan kulkemaan niitä varten tehtyyn kosteikkoon, jossa hidas virtaus ja kasvillisuus sitovat saasteet (Kuva 5). Menetelmän etuna ovat pienet kustannukset ja pitkä käyttöhistoria. Tällä menetelmällä on kuitenkin paljon heikkouksia. Kosteikolla on suuri tilantarve, jäteveden puhdistuksen tehokkuus vaihtelee paljon, veden saasteet kerääntyvät kasvillisuuteen, kerääntyvät metallit voivat padota virtauksen ja kuivuus tai veden metallipitoisuuden äkillinen kasvu voi tuhota kosteikon. (Doshi 2006; Kaksonen & Puhakka 2007)



Kuva 5. Jäteveden anaerobinen käsittely kosteikolla (mukaiillen Kaksonen & Puhakka (2007)).

## 5 MUUT PUHDISTUSMENETELMÄT

### 5.1 Kemiallinen saostaminen

Kemiallinen saostaminen on käytetyin metallipitoisten jätevesien käsittelymenetelmä sen yksinkertaisuuden ja pienten investointikustannusten takia. Kyseisessä menetelmässä jäteveeteen lisätään kemikaaleja, jotka muodostavat jäteveden metallien kanssa niukkaliukoisia suoloja tai nostavat veden pH:ta tasolle, jossa metallien liukoisuus laskee. Muodostunut sakka voidaan poistaa antamalla sen vajota altaan pohjalle tai nopeammin suodattamalla. Kalkin ja muiden kemikaalien lisäyksen jälkeen monien metallien liukoisuus on edelleen liian korkea ja siksi kemiallista saostusta käytetään yleisesti ennen muita menetelmiä suurten metallipitoisuuksien poistoon. Tämän menetelmän huonoja puolia on suuri sakan määrä, jonka käsittely on hankalaa ja aiheuttaa lisäkustannuksia. (Fu & Wang 2011)

Hydroksidisaostuksessa metallit poistetaan hydroksideina nostamalla jäteveden pH hyvin emäksiselle tasolle (8–11) lisäämällä esimerkiksi kalkkia. Lentotuhkan lisäyksellä voidaan helpottaa raskasmetallien poistoa ja tehostaa sakan vajoamista, koska tällöin muodostuu suurempia partikkeleita. Metallihydroksidisaostuksessa sakka ei ole yhtä pysyvää kuin biologisessa sulfaatinpelkistyksessä muodostuvat metallisulfidit, jolloin metallit voivat uudelleen liueta ionimuotoon jäteveden olosuhteiden muuttuessa. (Fu & Wang 2011)

Taulukko 4 sisältää eri metalleille tehtyjä saostuskokeiden tuloksia (mukaiillen Fu & Wang (2011)).

	Alkupitoisuus [mg/l]	Saostava kemikaali	Käsittelyn jälkeinen pH	Erotuksen tehokkuus [%]	Lähteet
Zn <sup>2+</sup>	32	CaO	9–10	99–99,3	Ghosh <i>et al.</i> (2011)
Cu <sup>2+</sup> , Zn <sup>2+</sup> , Cr <sup>3+</sup> , Pb <sup>2+</sup>	100	CaO	7–11	99,37–99,6	Chen <i>et al.</i> (2009)
Cr <sup>3+</sup>	5363	CaO ja MgO	8	>99	Guo <i>et al.</i> (2006)
Cu <sup>2+</sup>	1,1	H <sub>2</sub> S	3	100	Alvarez <i>et al.</i> (2007)
Zn <sup>2+</sup>	87,6	H <sub>2</sub> S	3	>94	Alvarez <i>et al.</i> (2007)
Pb <sup>2+</sup>	476,6	H <sub>2</sub> S	3	>92	Alvarez <i>et al.</i> (2007)

## 5.2 Ioninvaihto

Ioninvaihdossa käytettävä hartsi sisältää kemiallisia ryhmiä, jotka toimivat ioninvaihtopaikkoina. Kyseisten ionien osuuden ollessa huomattavasti suurempi kuin mitä jätevedessä on, ne vaihtavat paikkaa saman varauksen omaavien jäteveden ionien kanssa. Kyseisellä menetelmällä voidaan poistaa haitallisia metalleja nopeasti ja korkealla erotusasteella. Hartsien toiminnan palauttaminen sopivalla regenerointikäsitteilyllä on kallista, eikä menetelmä ole kannattava suurten virtaamien ja pienten pitoisuuksien käsitteilyyn. (Fu & Wang 2011)

Taulukko 5 sisältää sellaisten metallien käsitteilykokeita, jotka joko esiintyvät hyvin suurina pitoisuuksina kaivosten jätevesissä (alumiini ja rauta) tai joiden korkeat pitoisuudet haittaavat biologisen menetelmän käyttöä. Kokeiden tuloksista nähdään, että vaikka jotkut metallit voidaan poistaa kokonaan hyvinkin suurista pitoisuuksista (sinkki ja kupari), useimpien metallien kohdalla tarvitaan esikäsitteilyä.

Taulukko 5. Ioninvaihtokokeiden tuloksia (mukaiillen Fu &amp; Wang (2011)).

Metalli	Alkupitoisuus [mg/l]	Erotuksen tehokkuus [%]	Lähteet
Cu <sup>2+</sup>	40 000	100	Zhang <i>et al.</i> (2016)
Fe <sup>3+</sup>	36 000	90	Zhang <i>et al.</i> (2016)
Al <sup>3+</sup>	300	75	Li <i>et al.</i> (2020)
Pb <sup>2+</sup>	1036	55	Inglezakis <i>et al.</i> (2007)
Ni <sup>2+</sup>	25	93,6	Argun (2008)
Zn <sup>2+</sup>	65,4–654	100	Athanasiadis & Helmreich (2005)

### 5.3 Adsorptio

Adsorptiossa materiaali ”imee” itseensä jätevedestä poistettavat ionit. Tähän voidaan käyttää maa- ja metsätalousjätteen, turpeen, aktiivihiilen ja hiilinanoputkien kaltaisia materiaaleja. Aktiivihiili ja hiilinanoputket ovat kalliita keinotekoisia materiaaleja, mutta niitä voidaan käyttää uudelleen toimintakyvyn palauttavilla käsittelyillä. Adsorptio soveltuu paremmin pienten metallipitoisuuksien käsittelyyn. (Fu & Wang 2011) Taulukko 6 sisältää sellaisten metallien käsittelykokeita, jotka joko esiintyvät hyvin suurina pitoisuuksina kaivosten jätevesissä (alumiini ja rauta) tai joiden korkeat pitoisuudet haittaavat biologisen menetelmän käyttöä.

Taulukko 6. Adsorptiokokeiden tuloksia (mukaien Fu &amp; Wang (2011)).

	Adsorbentti	Alkupitoisuus [mg/l]	Adsorptio kapasiteetti [mg/g]	Lähteet
Fe <sup>3+</sup>	Maatalousjäte	100	73	Neamhom (2019)
Al <sup>3+</sup>	Merilevä	0,29	22,5	Lodeiro <i>et al.</i> (2010)
Pb <sup>2+</sup>	Hiilinanoputki	40	102,04	Kabbashi <i>et al.</i> (2009)
Ni <sup>2+</sup>	Hiilinanoputki	200	49,26	Kandah & Meunier (2007)
Cd <sup>2+</sup>	Hiilinanoputki	Ei ilmoitettu	25,7	Vuković <i>et al.</i> (2010)
Cr <sup>6+</sup>	Hiilinanoputki	1 000	4,262	Hu <i>et al.</i> (2009)
Cu <sup>2+</sup>	Hiilinanoputki-kalsiumalginaattikomposiitti	Ei ilmoitettu	67,9	Li <i>et al.</i> (2010)

## 5.4 Kalvosuodatusmenetelmät

Kalvosuodatusmenetelmät voidaan jakaa useaan ryhmään, joista tässä tarkastellaan käänteisosmoosia ja nanosuodatusta. Käänteisosmoosissa jätevesi puristetaan paineella puoliläpäisevän kalvon läpi, jolloin metalli-ionit jäävät toiselle puolelle. Sen käyttö useita metalleja sisältävien jätevesien käsittelyssä ei ole vielä yleistynyt ja sen käyttökustannukset ovat suuret tarvittavan paineen tuottamiseksi ja puoliläpäisevän kalvon toiminnan palauttamiseksi. Nanosuodatuksessa käytettävän kalvon reikien koko on suurempi kuin käänteisosmoosissa eikä siinä hyödynnetä yhtä korkeaa painetta. Siitä huolimatta metallien erottaminen nanosuodatuksella on käänteisosmoosia tehokkaampaa, pienemmällä energiantarpeella ja ilman merkittäviä huonoja puolia. Kalvosuodatusmenetelmät soveltuvat parhaiten pienten vesimäärien äärimmäisen tehokkaaseen puhdistukseen. (Fu & Wang 2011)

Taulukossa 7 vertaillaan käänteisosmoosia ja nanosuodatusta keskenään. Käänteisosmoosikokeissa käytettiin pienempiä pitoisuuksia ja myös saavutettiin korkeampi metallien erotusaste, kuin nanosuodatuksella. Nanosuodatukselta



läpipäässeiden metallien pitoisuudet olivat satojen milligrammojen luokkaa litralta. Nanosuodatusta voidaan siis käyttää esikäsittelynä käänteisosmoosille.

Taulukko 7. Kalvosuodatuskokeiden tuloksia (mukaiillen Fu & Wang (2011)).

Menetelmä	Metalli	Alkupitoisuus [mg/l]	Erotuksen tehokkuus [%]	Lähteet
Käänteisosmoosi	Ni <sup>2+</sup> , Cu <sup>2+</sup>	500	99,5	Mohsen-Nia <i>et al.</i> (2007)
Käänteisosmoosi	Cu <sup>2+</sup>	20–100	70–95	Zhang <i>et al.</i> (2009)
Käänteisosmoosi	Ni <sup>2+</sup> , Zn <sup>2+</sup>	44–169 ja 64–170	99,3 ja 98,9	Ipek (2005)
Nanosuodatus	Cu <sup>2+</sup>	365,5	47–66	Chaabane <i>et al.</i> (2006)
Nanosuodatus	Cr <sup>6+</sup>	Ei ilmoitettu	99,5	Muthukrishnan & Guha (2008)
Nanosuodatus	Cu <sup>2+</sup>	17 178,5	96–98	Tanninen <i>et al.</i> (2006)

## 6 JOHTOPÄÄTÖKSET

Kemiallisen saostuksen voidaan ajatella olevan keskeinen menetelmä, jota käytetään, ellei joku muu osoittaudu kustannustehokkaammaksi tai muuten paremmaksi vaihtoehdoksi tarkasteltavaan kohteeseen. Tämä periaate perustuu siihen, että jätevesi voidaan käsitellä lähelle vaadittua tasoa lisäämällä vain tarpeeksi pH:ta nostavia ja/tai niukkaliukoisia suoloja muodostavia kemikaaleja. Eli tällä menetelmällä kyse ei ole siitä voidaanko jätevesi puhdistaa, vaan paljonko se tulisi maksamaan ja tarvitaanko käsittelyn jälkeen vielä lisäpuhdistusta. Tämän menetelmän investointikustannukset ovat suhteellisen pienet, jolloin muiden menetelmien kannattavuutta verrataan tarvittavien saostuskemikaalien kustannuksiin. Taulukon 4 lähes kaikissa kokeissa metallien pitoisuus ylittää taulukossa 1 ilmenneen 20 mg/l rajan kuparin, nikkelin ja sinkin käsittelyyn biologisella menetelmällä. Taulukon 4 eri metallien 100 mg/l alkupitoisuutta voidaankin pitää tyypillisenä tilanteena kemiallisen saostuksen käytölle biologisen menetelmän sijasta. Toinen huomioitava asia on metallien korkea jäännöspitoisuus, kun saostaminen tehdään rikkivedyllä ilman pH:n nostoa esim. kalkkia lisäämällä. Taulukon 4 esimerkkien jäännöspitoisuudet olivat 5 mg/l Zn ja ~ 40 mg/l Pb. Kemialliset saostusmenetelmät soveltuvatkin erityisen hyvin metallipitoisten jätevesien käsittelyyn, jotka ovat sulfaatinpelkistäjille liian myrkyllisiä ja muille menetelmille liian hankalia käsitellä. Lisäksi kemiallinen saostus on biologiseen sulfaatinpelkistykseen perustuvia menetelmiä nopeampi, joten sen tilantarve on pienempi ja siksi se soveltuu paremmin tiheämpään asutuille alueille. Toisaalta sakan laskeutuminen on hidasta ja nopeampi erottaminen edellyttää lisää tilaa vievää suodatusprosessia, joten menetelmä ei ole tilankäytöltään kaikkein tehokkain.

Sulfaatinpelkistäjiä käyttävät bioreaktorimenetelmät muistuttavat osittain kemiallisia saostusmenetelmiä. Riittävällä määrällä sulfaatinpelkistäjien tuottamaa rikkivetyä/sulfidi-ioneja voidaan jätevedestä saostaa lähes kaikki metallit, kun vedet on ensin neutraloitu pH-tasolle 7 (Vestola & Mroueh 2008). Bioreaktorijärjestelmät ovat kalliita miljoonaluokan investointeja, joiden vuosittaiset raaka-ainekulutkin lähentelevät alkuinvestoinnin mittasuhteita. Sulfaatinpelkistäjien tarvitseman orgaanisen hiilen kustannukset ovatkin suurin este tämän menetelmän yleistymiselle ja sen mahdollisuuksille korvata kemiallista saostusta. Ilman tätä ongelmaa

bioreaktorimenetelmät voisivat tulla yleiseen käyttöön kohteissa, joissa jätevesien metallipitoisuudet eivät ole sulfaatinpelkistäjille myrkyllisissä rajoissa (ks. taulukossa 1 esitetyt sietorajat). Lisäksi menetelmää voitaisiin käyttää kemiallisella saostuksella tehtävän esikäsittelyn jälkeen, jonka tarve vähenisi sitä mukaa, kun suuremmille metallipitoisuuksille kestävämpiä kantoja saataisiin jalostettua. Bioreaktorimenetelmät soveltuvat parhaiten kohteisiin, joissa syntyy suuria määriä melko metallipitoisia jätevesiä ja joiden sisältämien metallien talteenotossa voi piillä taloudellista potentiaalia. Suuren tilantarpeen takia menetelmä sopii paremmin syrjäisemmille seuduille ja etäämmälle asutuksesta, jossa maan arvo ei ole niin korkea. Kylmänkestävyyden ansiosta menetelmää voi käyttää lauhkeilla ja kylmillä seuduilla.

Taulukon 5 tietojen perusteella ioninvaihtoa voidaan käyttää, jos poistettavat metallit tai niiden pitoisuudet ovat menetelmälle soveliaita. Kupari ja sinkki voitiin poistaa kokonaan, mutta rautaa ja alumiinia jäi jäljelle merkittäviä määriä (Fe 3,6 g/l, Al 75 mg/l). Ne eivät ole sulfaatinpelkistäjille erityisen myrkyllisiä metalleja ja niiden pitoisuudet kaivosten jätevesissä ovat yleensä suuret (esim. raudan pitoisuus oli 150 mg/l bioreaktori- ja biokompostiesimerkeissä). Lisäksi nikkelin suhteellisen alhaisesta alkupitoisuudesta huolimatta, sitä jäi jäljelle noin 2 mg/l. Menetelmän käyttäminen vaikuttaakin erityisen hankalalta kaivosten jätevesien käsittelyyn, jotka tyypillisesti sisältävät rautaa ja/tai alumiinia yli 100 mg/l. Menetelmällä ei ole kannattavaa käsitellä pieniä pitoisuuksia suurista vesimääristä (Fu & Wang 2011), ehkä suuriksi kasvavien laitteiston mitoituskulujen takia. Tämä vähentää ioninvaihdon käytettävyyttä jälkikäsittelymenetelmänä esim., jos rautaa ja alumiinia vähennettäisiin ensin jätevettä neutraloimalla. Ioninvaihto vaikuttaakin käytännölliseltä silloin, kun halutaan poistaa juuri tälle menetelmälle helppoja metalleja suuriakin pitoisuuksia tai tuottaa pieniä määriä äärimmäisen puhdasta vettä tiettyyn tarkoitukseen.

Adsorption käytännöllisyyttä voidaan arvioida käyttämällä taulukon 6 kokeiden tuloksia taulukossa 3 kuvailun louhoskäsittelymenetelmällä hoidetun tapauksen käsittelyyn. Jos kyseisen kohteen 273 000 m<sup>3</sup> jätevettä ensin neutraloitaisiin kalkin ja natriumhydroksidin lisäyksellä, raudan, alumiinin ja kuparin poistamiseen tarvittaisiin n. 590 t taulukossa 6 mainittuja adsorbentteja. Vastaavasti biologiseen käsittelyyn kyseisessä kohteessa tarvittiin eri muodoissa n. 320 t orgaanista hiiltä. Toinen huomioitava asia on, että kuparin poistamiseen adsorptiolla tarvittaisiin n. 53 t hiilinanoputkimateriaalia, joka on hyvin

suuri määrä näin arvokasta erikoismateriaalia. Taulukossa 6 raudan, lyijyn ja nikkelin käsittelykokeiden alkupitoisuudet olivat kuitenkin suhteellisen suuret. Tästä kaikesta voisi päätellä, että adsorptio soveltuu paremmin pienille pitoisuuksille tai pienille virtaamille, jolloin materiaalmäärät pysyvät kohtuullisissa rajoissa. Pienten virtaamien tapauksessa voitaisiin käyttää hiilinanoputkien kaltaisia materiaaleja, jolloin niitä tarvittaisiin vähemmän ja niiden regeneroiminen olisi helpompaa. Adsorption käyttö soveltuu paremmin etäämmälle asutuksesta, jossa edullista kasviperäistä jätebiomassaa on helpommin saatavilla. Vastaavasti hiilinanoputkia ja aktiivihiiltä käytettäessä menetelmä on käytännöllisempi lähellä asutuskeskuksia, joissa kyseistä materiaalia on taloudellista tuottaa ja regeneroida.

Biokompostimenetelmien pienempi tilantarve ja edullisemmat kustannukset tekisivät niistä paremman vaihtoehdon pienemmille virtaamille ja puhtaammille jätevesille kuin bioreaktorijärjestelmät. Biokompostimenetelmät voisivat korvata kokonaan adsorptioon perustuvat menetelmät, koska ne soveltuvat samanlaisiin kohteisiin sekä käyttötarkoituksiin ja niissä hyödynnetään tehokkaammin samaa jätebiomassaa. Toisin sanoen sulfaatinpelkistäjän ravinnoksi muutetulla jätebiomassalla voidaan poistaa enemmän metalleja saostamalla kuin adsorboimalla niitä samaan massaan. Kompostin epävarmuus sulfaatinpelkistäjien ravinnon tuottamisessa on ollut este menetelmän yleistymiselle samalla tavalla kuin orgaanisen hiilen kustannukset bioreaktoreilla. Kylmän kestävyuden ansiosta menetelmää voisi käyttää lauhkeilla ja kylmillä seuduilla.

Louhoskäsittely on kaivoskuilujen ja avolouhosten kaltaisten erityiskohteiden puhdistamiseen sopiva menetelmä. Tämä menetelmä vaatii suuren alkuinvestoinnin raaka-aineisiin ja tarkan annostelun suunnittelun. Lyhyen käsittelyjakson jälkeen kohde ei edellytä seurantaa tai jatkuvaa toimintaa. (Doshi 2006)

Kosteikkomenetelmien toimintaan liittyvien epävarmuustekijöiden ja vaihtelevan puhdistustehon takia kosteikkoa ei kannata käyttää voimakkaasi saastuneiden vesien puhdistukseen. Toisaalta kosteikko tarjoaa sulfaatinpelkistäjille ilmaisen ja uusiutuvan orgaanisen hiilenlähteen, joka voi kestää vuosikymmeniä. Koska kosteikossa jätevesi virtaa avoimessa ympäristössä, se ei sovellu kuumille ja kuiville seuduille. Suuren tilantarpeen takia, kosteikot ovat kannattavampia syrjäseuduille.

Kalvosuodatusmenetelmissä vesien käsittelyyn tarvittavan korkean paineen tuottamisen kustannukset ovat erittäin suuret (Agboola *et al.* 2017). Tämän takia nämä menetelmät soveltuvat paremmin pienten vesimäärien käsittelyyn. Lisäksi suuret metallipitoisuudet heikentävät nopeasti kalvon läpäisevyyttä, jonka takia on tehtävä kustannuksia lisääviä mekaanisia tai kemiallisia huoltotoimenpiteitä (Agboola *et al.* 2017). Tämän takia kalvomenetelmät ovat jälkikäsitelymenetelmiä, kun tarkoituksena on tuottaa pieniä määriä äärimmäisen puhdasta vettä.

Taulukko 8 on suuntaa antava kooste eri jätevesien käsittelymenetelmien käyttökohteista. Käyttökohteet on jaettu käsiteltävän vesimäärän ja sen sisältämän metallipitoisuuden mukaan 9 osioon tässä kandidaatintyössä kerättyjen tietojen perusteella. Bioreaktori- ja louhoskäsittelyesimerkkien kohteet vastaavat tässä taulukossa suurta virtaamaa ja biokompostiesimerkki keskisuurta virtaamaa. Taulukon keskimääräistä metallipitoisuutta vastaavat raudan ja alumiinin pitoisuudet 100–200 mg/l sekä Taulukon 1 mukaiset sulfaatinpelkistäjien metallien sietorajat. Korkeaa metallipitoisuutta puolestaan vastaavat selvästi Taulukon 1 arvojen ylittävät pitoisuudet.

Taulukko 8. Kaivosvesien käsittelymenetelmät käyttökohteittain. Punainen ja oranssi väri kuvaavat käsittelemättömien jätevesien suurempaa metallikuormitusta lähivesistöihin verrattuna keltaiseen, siniseen ja valkoiseen.

	Korkea metallipitoisuus	Keskimääräinen metallipitoisuus	Alhainen metallipitoisuus
Suuri virtaama	Kemiallinen saostus	Louhoskäsittely Kemiallinen saostus Bioreaktori	Bioreaktori
Keskisuuri virtaama	Kemiallinen saostus	Kosteikko Kemiallinen saostus Bioreaktori Biokomposti	Kosteikko Adsorptio Biokomposti
Pieni virtaama	Kemiallinen saostus Ioninvaihto	Kosteikko Adsorptio Bioreaktori Biokomposti Ioninvaihto	Kosteikko Adsorptio Biokomposti Ioninvaihto Kalvosuodatus

Tällä hetkellä happamien kaivosvesien puhdistukseen käytetään kemiallista saostusta kaikissa muissa tilanteissa paitsi adsorptiolle soveltuvissa kohteissa ja pienillä vesimäärillä, joilla on alhainen metallipitoisuus. Tällöin puhdistukseen käytetään adsorption lisäksi ioninvaihtoa ja kalvosuodatusta. Mikäli bioreaktorimenetelmälle löydettäisiin edullinen orgaanisen hiilenlähde ja biokompostimenetelmä saataisiin toimintavarmaksi, ne voisivat tulla käyttöön esitetyissä tilanteissa. Tällöin kemiallisesta saostuksesta tulisi esikäsittelymenetelmä neutraloimaan jäteveden pH ja laskemaan metallipitoisuus biologisen sulfaatinpelkistyksen menetelmille soveltuvalla tasolle. Tämän seurauksena jätevesien käsittelyn kustannukset laskisivat, käsitellyistä vesistä tulisi ympäristölle vähemmän haitallisia ja arvometalleja voitaisiin ottaa tehokkaammin talteen.

## 7 YHTEENVETO

Tässä kandintyössä tarkasteltiin happamien kaivosten jätevesien käsittelymenetelmiä. Työn tarkoituksena oli havainnoida eri menetelmien vahvuuksia ja puutteita mahdollisen uuden menetelmän käyttökohteiden tunnistamiseksi. Tähän liittyen perehdyttiin myös jätevesien muodostumismekanismiin sekä biologiseen sulfaatinpelkistykseen perustuvissa menetelmissä käytettyihin sulfaatinpelkistäjäbakteereihin. Näistä bakteereista käytiin läpi niiden tapa poistaa jäteveden metalleja, niiden käyttämiä ravinnonlähteitä ja aineenvaihduntaa sekä miten jätevedet vaikuttavat niiden toimintaan.

Jätevesien käsittelymenetelmistä ensimmäisenä perehdyttiin sulfaatinpelkistäjiä hyödyntäviin menetelmiin. Bioreaktorimenetelmät ovat kalliita käyttää, mutta niillä voitaisiin käsitellä suuria määriä melko metallipitoisia jätevesiä sekä ottaa metalleja talteen taloudellisesti hyödynnettävässä muodossa. Biokompostien toiminta on epävarmaa mutta niillä voitaisiin käsitellä edullisesti kohtalaisen suuria määriä ja kohtalaisen metallipitoisia jätevesiä. Louhoskäsittely- ja kosteikkotyypiset ratkaisut ovat tarkoitukseensa nähden edullisia menetelmiä, joiden käyttäminen on tilannekohtaista.

Lopuksi tarkasteltiin muita menetelmiä, jotka jo ovat yleisessä käytössä. Kemiallinen saostaminen on yleisimmin käytetty menetelmä, joka on toimiva, kun jäteveteen lisätään riittävästi kemikaaleja. Adsorptiolla voidaan käsitellä edullisesti vähemmän metallipitoisia jätevesiä, jos tarvittavan materiaalin määrä ei ole kohtuuttoman suuri. Ioninvaihto ja kalvosuodatusmenetelmät ovat enemmänkin erikoistarkoituksiin tarvittavan puhtaan veden tuotantomenetelmiä kuin jätevedenpuhdistusmenetelmiä.

Johtopäätöksissä todettiin, että suurempien metallipitoisuuksien poistaminen on tällä hetkellä taloudellista vain kemiallisella saostuksella. Bioreaktori- ja biokompostityyppisten sulfaatinpelkistysmenetelmien kustannus- ja käyttövarmuusongelmien ratkaiseminen mahdollistaisi niiden laajemman käytön. Niiden hyödyntäminen puolestaan johtaisi kaivosten jätevesien taloudellisempaan ja ympäristöystävällisempään käsittelyyn sekä mahdollistaisi hyödyllisten metallien talteenoton.

## LÄHDELUETTELO

- Agboola O., Mokrani T., Sadiku E.R., Kolesnikov A., Olukunle O.I. & Maree J.P. (2017) Characterization of Two Nanofiltration Membranes for the Separation of Ions from Acid Mine Water. *Mine Water Environment* 36(3): 401-408.
- Alvarez M.T., Crespo C. & Mattiasson B. (2007) Precipitation of Zn(II), Cu(II) and Pb(II) at bench-scale using biogenic hydrogen sulfide from the utilization of volatile fatty acids. *Chemosphere* 66(9): 1677-1683.
- Argun M.E. (2008) Use of clinoptilolite for the removal of nickel ions from water: Kinetics and thermodynamics. *Journal of Hazardous Materials* 150(3): 587-595.
- Athanasiadis K. & Helmreich B. (2005) Influence of chemical conditioning on the ion exchange capacity and on kinetic of zinc uptake by clinoptilolite. *Water Research* 39(8): 1527-1532.
- Barnes L.J., Sherren J., Janssen F.J., Scheeren P.J.H., Versteegh J.H. & Koch R.O. (1991) Simultaneous microbial removal of sulphate and heavy metals from waste water. Teoksessa: Vereecken J. (toim.) *Non-Ferrous Metallurgy—Present and Future*. Dordrecht: Springer Science & Business Media, 516 s. ISBN 978-940-11-3684-6
- Castro H.F., Williams N.H. & Ogram A. (2000) Phylogeny of sulfate-reducing bacteria. *FEMS Microbiology Ecology* 31(1): 1-9.
- Chaabane T., Taha S., Taleb Ahmed M., Maachi R. & Dorange G. (2006) Removal of copper from industrial effluent using a spiral wound module - film theory and hydrodynamic approach. *Desalination* 200(1-3): 403-405.
- Chen Q., Luo Z., Hills C., Xue G. & Tyrer M. (2009) Precipitation of heavy metals from wastewater using simulated flue gas: Sequent additions of fly ash, lime and carbon dioxide. *Water Research* 43(10): 2605-2614.
- Doshi S. M. (2006) *Bioremediation of Acid Mine Drainage Using Sulfate-Reducing Bacteria*. U.S. Washington, D.C.: Environmental Protection Agency, 65 s.
- Fu F. & Wang Q. (2011) Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review. *Journal of Environmental Management* 92(3): 407-418.
- Ghosh P., Samanta A.N. & Ray S. (2011) Reduction of COD and removal of Zn<sup>2+</sup> from rayon industry wastewater by combined electro-Fenton treatment and chemical precipitation. *Desalination* 266(1-3): 213-217.
- Groudev S.N., Bratcova S.G. & Komnitsas K. (1999) TREATMENT OF WATERS POLLUTED WITH RADIOACTIVE ELEMENTS AND HEAVY METALS BY MEANS OF A LABORATORY PASSIVE SYSTEM. *Minerals Engineering* 12(3): 261-270.



- Gusek J. J. (2002) SULFATE-REDUCING BIOREACTOR DESIGN AND OPERATING ISSUES: IS THIS THE PASSIVE TREATMENT TECHNOLOGY FOR YOUR MINE DRAINAGE? *Applied Microbiological Biotechnology* 103(18): 7783-7793.
- Hao O.J., Huang L. & Chen J.M. (1994) Effects Of Metal Additions On Sulfate Reduction Activity In Wastewaters. *Toxicological Environmental Chemistry* 46(4): 197-212.
- Hu J., Chen C., Zhu X. & Wang X. (2009) Removal of chromium from aqueous solution by using oxidized multiwalled carbon nanotubes. *Journal of Hazardous Materials* 162(2-3): 1542-1550.
- Inglezakis V.J., Stylianou M.A., Gkantzou D. & Loizidou M.D. (2007) Removal of Pb(II) from aqueous solutions by using clinoptilolite and bentonite as adsorbents. *Desalination* 210(1-3): 248-256.
- Ipek U. (2005) Removal of Ni(II) and Zn(II) from an aqueous solution by reverse osmosis. *Desalination* 174(2): 161-169.
- Johnson D.B. & Hallberg K.B. (2005) Acid mine drainage remediation options: a review. *Science of the Total Environment* 338(1): 3-14.
- Kabbashi N.A., Atieh M.A., Al-Mamun A., Mirghami M.E., Alam M.D.Z. & Yahya N. (2009) Kinetic adsorption of application of carbon nanotubes for Pb(II) removal from aqueous solution. *Journal of Environmental Sciences* 21(4): 539-544.
- Kaksonen A.H. & Puhakka J.A. (2007) Sulfate Reduction Based Bioprocesses for the Treatment of Acid Mine Drainage and the Recovery of Metals. *Engineering in Life Sciences* 7(6): 541-564.
- Kandah M.I. & Meunier J.-L. (2007) Removal of nickel ions from water by multi-walled carbon nanotubes. *Journal of Hazardous Materials* 146(1-2): 283-288.
- Li J., Gao Y., Gao Y., Chen Z., Wang R. & Xu Z. (2020) Study on aluminum removal through 5-sulfosalicylic acid targeting complexing and D290 resin adsorption. *Minerals Engineering* 147: 106175.
- Li Y., Liu F., Xia B., Du Q., Zhang P., Wang D., Wang Z. & Xia Y. (2010) Removal of copper from aqueous solution by carbon nanotube/calcium alginate composites. *Journal of Hazardous Materials* 177(1-3): 876-880.
- Lodeiro P., Gudiña Á., Herrero L., Herrero R. & Sastre de Vicente M.E. (2010) Aluminium removal from wastewater by refused beach cast seaweed. Equilibrium and dynamic studies. *Journal of hazardous materials* 178(1): 861-866.
- Madigan M.T., Martinko J.M. & Parker J. (2000) *Brock Biology of Microorganisms*. 9. painos. New Jersey, USA: Prentice Hall, Inc., 991 s. ISBN 978-0-13-081922-0

- McIntire P.E., Edenborn H.M. & Hammack R.W. (1990) Incorporation of bacterial sulfate reduction into constructed wetlands for the treatment of acid and metal mine drainage. The 1990 National Symposium on Mining.
- Mohsen-Nia M., Montazeri P. & Modarress H. (2007) Removal of Cu<sup>2+</sup> and Ni<sup>2+</sup> from wastewater with a chelating agent and reverse osmosis processes. *Desalination* 217(1-3): 276-281.
- Muthukrishnan M. & Guha B.K. (2008) Effect of pH on rejection of hexavalent chromium by nanofiltration. *Desalination* 219(1-3): 171-178.
- Natarajan K.A. (2008) Microbial aspects of acid mine drainage and its bioremediation. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China* 18(6): 1352-1360.
- Neamhom T. (2019) Use of Agricultural Residues to Remove Iron from Groundwater in Modified Airlift Aerator. *Environment and Natural Resources Journal* 17(3): 58-67.
- Neculita C., Zagury G.J. & Bussiere B. (2007) Passive Treatment of Acid Mine Drainage in Bioreactors using Sulfate-Reducing Bacteria: Critical Review and Research Needs. *Journal of Environmental Quality* 36(1): 1-16.
- Tanninen J., Mänttari M. & Nyström M. (2006) Nanofiltration of concentrated acidic copper sulphate solutions. *Desalination* 189(1-3): 92-96.
- van Houten R.T., Pol L.W.H. & Lettinga G. (1994) Biological sulphate reduction using gas-lift reactors fed with hydrogen and carbon dioxide as energy and carbon source. *Biotechnology and Bioengineering* 44(5): 586-594.
- Vestola E. & Mroueh U.-M. (2008) Sulfaatinpelkistyksen hyödyntäminen happamien kaivosvesien käsittelyssä. *Opas louhoskäsittelyn hallintaan*. Helsinki: Valtion Teknillinen Tutkimuskeskus, 58 s. ISBN 978-951-38-6984-7
- Visser A., Hulshoff Pol L.W. & Lettinga G. (1996) Competition of methanogenic and sulfidogenic bacteria. *Water Science and Technology* 33(3): 99-110.
- Vuković G.D., Marinković A.D., Čolić M., Ristić M.D., Aleksić R., Perić-Grujić A.A. & Uskoković P.S. (2010) Removal of cadmium from aqueous solutions by oxidized and ethylenediamine-functionalized multi-walled carbon nanotubes. *Chemical Engineering Journal* 157(1): 238-248.
- Walters E.R. (2013) Sulfate Reducing Bioreactor Dependence on Organic Substrates for Long-Term Remediation of Acid Mine Drainage: Field Experiments. *Carbondale: Southern Illinois University Carbondale*, 149 s.
- Zhang G. M., Zhang X. H., Guo Z. R., Fang J. D. & Dou X. D. (2006) Enhanced chromium recovery from tanning wastewater. *Proceeding of the 2003 Energy and Environment* 14(1): 645-650.

Zhang L., Wu Y., Qu X., Li Z. & Ni J. (2009) Mechanism of combination membrane and electro-winning process on treatment and remediation of Cu<sup>2+</sup> polluted water body. *Journal of Environmental Sciences* 21(6): 764-769.

Zhang Y., Liu Q. & Li L. (2016) Removal of iron from sythetic copper leach solution using a hydroxy-oxime chelating resin. *Hydrometallurgy* 164: 154-158.