



TEKNILLINEN TIEDEKUNTA

# **RIKKIVEDYN BIOLOGINEN HAPETUS**

Janne Järvelä

PROSESSITEKNIikka

Kandidaatintyö

Marraskuu 2023

# TIIVISTELMÄ

Rikkivedyn biologinen hapetus

Janne Järvelä

Oulun yliopisto, Prosessitekniikka

Kandidaatintyö 2023, 22 s.

Työn ohjaaja yliopistolla: TkT Hanna Virpiranta

Suurin osa rikistä esiintyy maapallolla sedimenteissä ja kallioissa sulfaattimineraalien ja sulfidimineraalien muodossa. Niinpä rikkiä päätyy kaivostoiminnan vaikutuksesta herkästi myös kaivosvesiin. Valtameret muodostavat merkittävät sulfaattivarannot. Fossiilisten polttoaineiden polttamisen kautta erityisesti rikkidioksidia liittyy luonnon rikkikiertoon. Työn tavoitteena on selvittää, miten esimerkiksi kaivosvesien biologisessa sulfaatinpoistossa muodostuvaa rikkivetyä voidaan hyödyntää. Rikkivedyn käsittely on kannattavaa, sillä se on monin tavoin haitallista. Rikkivedyn hyödyntämiskohteita ovat metallien saostaminen ja biokonversio alkuainerikiksi tai rikkihapoksi. Happamissa kaivosvesissä voi olla eri metalleja vaihtelevina pitoisuuksina. Näitä metalleja voidaan saostaa sulfaatinpelkistyksen tuloksena syntyvän vapaan rikkivedyn avulla. Silloin syntyy liukenemattomia metallikomplekseja. Ylimääräistä rikkivetyä voidaan hyödyntää myös hapettamalla. Rikkivedyn konversioon käytetään yleensä fysikaalis-kemiallisia menetelmiä. Kuitenkin mikrobien toimintaa rikkivedyn poistoon käyttävät biologiset menetelmät ovat kasvattaneet suosiotaan, sillä ne ovat tehokkaampia ja taloudellisempia mikäli toimintaolosuhteet ovat kunnossa. Työssä keskitytään biologiseen hapettamiseen mikrobien avulla. Biokonversio rikkihapoksi onnistuu keinotekoisesti esimerkiksi biofilterissä. Biologista hapettumista tapahtuu myös luonnollisesti esimerkiksi jätevesiputkissa. Rikkivetyä voidaan myös hapettaa katalyyttisesti alkuainerikiksi ja rikkihapoksi. Rikkivedyn biologiseen hapettamiseen alkuainerikiksi voidaan käyttää esimerkiksi air-lift bioreaktoria. Kaupallisessa käytössä on esimerkiksi SULFATEQ™-prosessi, joka hyödyntää rikkivedyn biokonversiota alkuainerikiksi.

*Asiasanat: metallisulfidi, rikki, rikkihapo, rikkivety, sulfaatti*

# ABSTRACT

Biological oxidation of hydrogen sulfide

Janne Järvelä

University of Oulu, Degree Programme of Process Engineering

Bachelor's thesis 2023, 22 pp.

Supervisor at the university: D.Sc. (Tech.) Hanna Virpiranta

Most of the sulfur on Earth is in sediments and rocks in the form of sulfate minerals and sulfide minerals. Therefore, sulfur easily also ends up in mine waters through mining activities. The oceans form significant sulfate reserves. Through the burning of fossil fuels especially sulfur dioxide is joined to sulfur cycle of nature. The aim of the thesis is to find out how the hydrogen sulfide formed in the biological sulfate removal of mine waters can be utilized. The treatment of hydrogen sulfide is profitable, because it is harmful in many ways. Uses of hydrogen sulfide include precipitation of metals and bioconversion into elemental sulfur and sulfuric acid. Acid mine waters can contain different metals in varying concentrations. These metals can be precipitated with the help of free hydrogen sulfide produced as a result of sulfate reduction. Then insoluble metal complexes are formed. Excess hydrogen sulfide can also be utilized by oxidation. Physical-chemical methods are usually used for the conversion of hydrogen sulfide. However, biological methods that use microbes to remove hydrogen sulfide have grown in popularity, as they are more efficient and economical if the operating conditions are in order. The thesis focuses on biological oxidation with the help of microbes. Bioconversion to sulfuric acid can be achieved artificially in, for example, a biofilter. Biological oxidation also occurs naturally in, for example, waste water pipes. Hydrogen sulfide can also be catalytically oxidized into elemental sulfur and sulfuric acid. An air-lift bioreactor can be used for biological oxidation of hydrogen sulfide into elemental sulfur. For example, the SULFATEQ™ process, which uses the bioconversion of hydrogen sulfide into elemental sulfur, is in commercial use.

*Keywords: hydrogen sulfide, metal sulfide, sulfate, sulfur, sulfuric acid*

# SISÄLLYSLUETTELO

TIIVISTELMÄ

ABSTRACT

SISÄLLYSLUETTELO

|   |    |
|---|----|
| 1 JOHDANTO .....                                | 4  |
| 2 RIKKIKIERTO .....                             | 5  |
| 2.1 Sulfidin hapettuminen rikkikierrossa .....  | 6  |
| 2.2 Sulfaatin pelkistyminen rikkikierrossa..... | 7  |
| 3 SULFAATINPELKISTYS VEDENPUHDISTUKSESSA .....  | 9  |
| 4 RIKKIVEDYN HYÖDYNTÄMINEN.....                 | 12 |
| 4.1 Metallien saostaminen.....                  | 12 |
| 4.2 Biokonversio rikkihapoksi .....             | 13 |
| 4.3 Biokonversio alkuainerikiksi .....          | 15 |
| 4.4 Teolliset sovellukset.....                  | 16 |
| 5 YHTEENVETO .....                              | 19 |
| LÄHDELUETTELO .....                             | 20 |

# 1 JOHDANTO

Tämän kandidaatintyön aiheena on rikkivedyn biologinen hapetus. Työ koostuu pääosin teoriaosuudesta ja kirjallisuustutkimuksesta.

Teoriaosuudessa käydään läpi rikkikiertoa luonnossa kuvien ja reaktioiden kautta. Reaktiot tapahtuvat erilaisissa ympäristöissä ja niihin osallistuvat erilaiset mikrobit. Mukana on myös yleistä tietoa rikistä. Sulfaatinpelkistys vedenpuhdistuksessa on toinen teoriaosuuden teema. Mikrobit pelkistävät sulfaattia, milloin puhutaan anaerobisesta aineenvaihdunnasta. Kaivosvedet saastuvat happaman kaivosvaluman vuoksi. Happamissa kaivosvesissä voi olla myös eri metalleja vaihtelevina pitoisuuksina. Sulfaatinpelkistystä voidaan käyttää sulfaatti- ja metallipitoisten kaivosvesien käsittelyssä. Samalla muodostuu kuitenkin rikkivetyä, jolla on erilaisia haittoja.

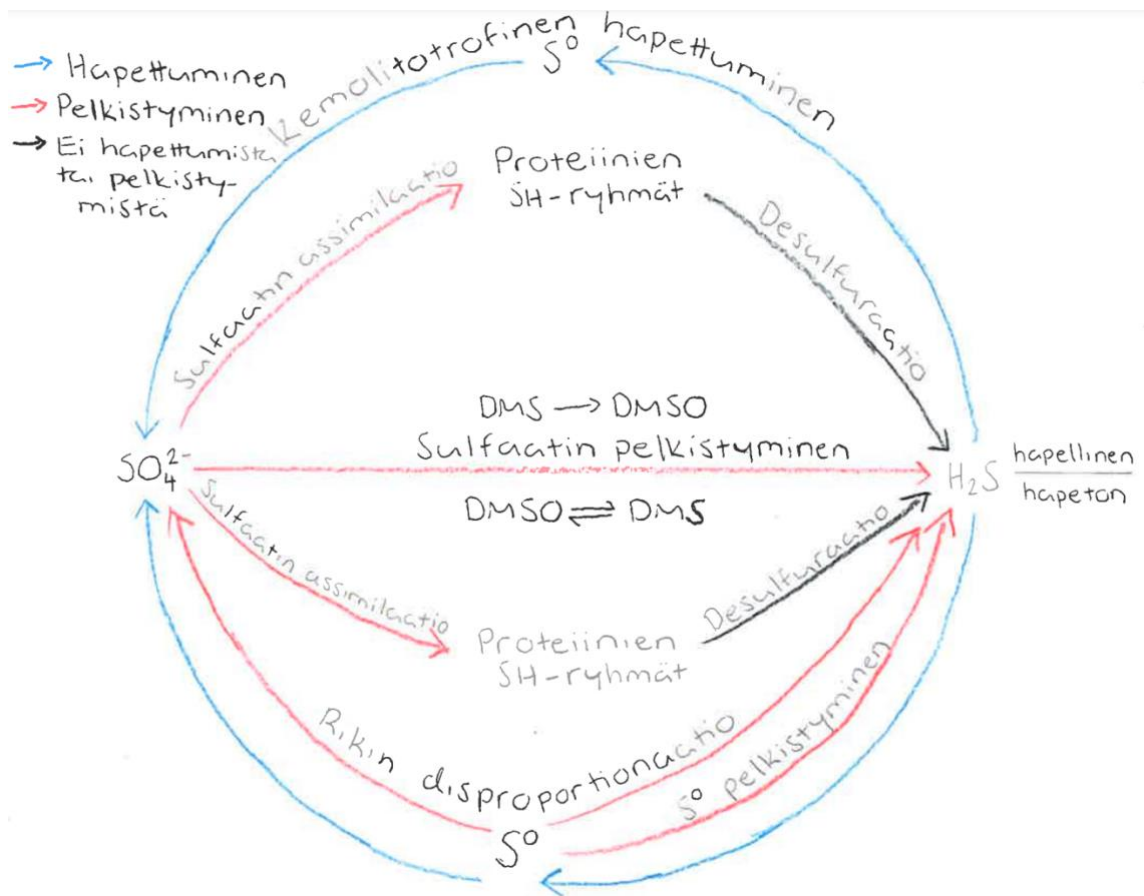
Kirjallisuustutkimuksessa käydään läpi rikkivedyn hyödyntämismahdollisuuksia. Niitä ovat muun muassa metallien saostaminen ja biokonversio alkuainerikiksi tai rikkihapoksi. Tiettyjä metalleja on mahdollista saostaa, mutta se ei ole aina kannattavaa ja mahdollista. Biokonversio tapahtuu mikrobien vaikutuksesta. Käytännössä niitä toteutetaan eri skaaloilla laboratoriokokeista kaupalliseen käyttöön. Rikkihapolla ja alkuainerikillä on myös erilaisia käyttökohteita.

## 2 RIKKIKIERTO

Puhdas rikki on hajutonta, mautonta ja haurasta kiinteää ainetta, väriltään vaaleankeltaista. Se johtaa huonosti sähköä, eikä liukene veteen. Rikki on yksi reaktiivisimmista alkuaineista: se reagoi melkein kaikkien metallien kanssa muodostaen sulfideja. Se muodostaa yhdisteitä myös usean epämetallin kanssa. Rikki on luokiteltu maankuoren vähäiseksi ainesosaksi. Kallioissa ja mineraaleissa sitä esiintyy yhdistymättömänä ja yhdessä muiden alkuaineiden kanssa. Merivesi sisältää 0,09 % rikkiä sulfaatin muodossa. Rikillä on kolme hapetustilaa (-2, +4, +6). [1]

Suurin osa tuotetusta rikistä muutetaan rikkihapoksi, jota käytetään laajalti teollisuudessa. Suurin rikkihapon käyttökohde on lannoitteiden valmistus. Muita tärkeitä rikkihapon käyttökohteita ovat pigmenttien, pesuaineiden, kuitujen, öljytuotteiden, pellin, räjähteiden ja akkujen valmistus. Alkuainerikkiä käytetään muun muassa paperin valmistuksessa, hyönteis- ja sienimyrkyissä, sekä väriaineissa. [1]

Rikkikierron pääreaktiot ovat sulfidin ( $S^{2-}$ ,  $HS^-$  tai  $H_2S$ ) hapetus ja sulfaatin ( $SO_4^{2-}$ ) pelkistys (Kuva 1). Koska rikillä on paljon hapetustiloja ja useat rikin transformaatiot tapahtuvat abioottisesti, ovat rikin mikrobiset transformaatiot esimerkiksi tyyppiä monimutkaisempia. Luonnossa rikillä on kolme merkittävää hapetustilaa: -2 (sulfhydryyli,  $R-SH$  ja sulfidi,  $HS^-$ ), 0 (alkuainerikki,  $S^0$ ) ja +6 (sulfaatti,  $SO_4^{2-}$ ). Suurin osa rikistä maapallolla on sedimenteissä ja kallioissa sulfaattimineraalien (pääosin kipsin,  $CaSO_4$ ) ja sulfidimineraalien (esimerkiksi pyriitti,  $FeS_2$ ) muodossa. Valtameret muodostavat biosfäärin merkittävimmät sulfaattivarannot. Myös ihmisen toiminnan seurauksena, pääosin fossiilisten polttoaineiden polttamisen kautta, merkittävä osa rikkiä (erityisesti rikkidioksidia) liittyy rikkikiertoon. [2]



Kuva 1. Rikkikierto (mukaillen Madigan, et al. [2]).

## 2.1 Sulfidin hapettuminen rikkikierrossa

Rikkikierrossa (Kuva 1) sulfidin/rikin hapettumista ( $\text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{S}^0 \rightarrow \text{SO}_4^{2-}$ ) on sekä aerobista, että anaerobista. Aerobisessa tapauksessa organismina voi olla esimerkiksi rikkiä hapettavat kemolitotrofit (*Thiobacillus*, *Beggiatoa*). Anaerobisessa hapettumisessa organismeina on esimerkiksi purppurabakteereja (eng. *purple sulfur bacteria*), kuten *Halothiobacillus*, ja fototrofisia *Chlorobiota*-fyylan bakteereja (eng. *green sulfur bacteria*), kuten *Chlorobium*, sekä joitain kemolitotrofeja. [2]

Pelkistettyjen rikkidyhdisteiden hapettuminen on tärkeä prosessi geomikrobiologiassa. Sulfidin tai rikin hapettuminen, yleensä hapen pelkistymiseen yhdistettynä, on prosessi, joka tapahtuu missä tahansa pelkistetty rikki kohtaa happikylläisiä ympäristöjä. Tällaisia ympäristöjä voi satunnaisesti esiintyä hapettomissa tai vähähappisissa merenkerrostumissa ja kuumissa lähteissä. Sulfidin hapettamiseen kykenevät bakteerit ovat monesti autotrofeja. Myös jotkut fototrofiset bakteerit ovat kykeneviä sulfidin

hapettamiseen. Ne käyttävät rikkivetyä tai alkuainerikkiä elektroninluovuttajana hiilidioksidin pelkistämiseen. [3]

Monet aerobiset bakteerit, jotka hapettavat sulfideja ovat obligatorisia tai fakultatiivisia kemosynteettisiä autotrofeja (kemolitoautotrofit). Autotrofisessa tilassa kasvaessaan, ne käyttävät sulfidia energianlähteenä hiilidioksidin assimilointiin, eli ne ottavat tarvitsemansa hiilen hiilidioksidista. Suurin osa niistä hapettaa sulfidin sulfaatiksi riippumatta hapen osapaineen tasosta (esimerkiksi *Acidithiobacillus thiooxidans*). [3]

Useimmat sulfideja anaerobisesti hapettavista bakteereista ovat fotosynteettisiä autotrofeja, mutta muutama, kuten fakultatiiviset anaerobit *Thiobacillus denitrificans* ja *Thermothrix thiopara*, ovat kemosynteettisiä autotrofeja (kemolitoautotrofeja). Kun sulfidin konsentraatiot eivät rajoita, suurin osa fotosynteettisistä autotrofeista hapettaa sulfidin alkuainerikiksi käyttäen tämän reaktion pelkistävää voimaa hiilidioksidin assimilaatiossa. Kuitenkin joitain poikkeuksellisia organismeja esiintyy, jotka eivät koskaan muodosta alkuainerikkiä. Kun alkuainerikki on muodostunut, se muodostuu purppurabakteerien aineenvaihdunnassa solujen sisälle, ja vihreät rikkibakteerit ja syanobakteerit erittävät sen ulos soluistaan. [3]

## 2.2 Sulfaatin pelkistyminen rikkikierrossa

Epäorgaanista rikkiä saadaan biosynteesiä varten levien, kasvien ja useimpien mikro-organismien sulfaatin pelkistyksellä ja adsorptiolla. Yksi mahdollinen assimilatioreitti eli anabolisen aineenvaihdunnan reitti bakteereissa on sulfaatin pelkistäminen sulfidiksi ja sen myöhempi reaktio seriinin kanssa muodostaakseen kysteiniä, kuten *Salmonella typhimuriumin* tapauksessa. [3]

Sulfaatin pelkistyminen ( $\text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{H}_2\text{S}$ ) (Kuva 1) tapahtuu anaerobisesti. Organismeina voi olla esimerkiksi *Desulfuvibrio*, *Desulfobakteeri* tai *Archaeoglobus (Arkeoni)*. Myös rikin pelkistyminen ( $\text{S}^0 \rightarrow \text{H}_2\text{S}$ ) (Kuva 1) tapahtuu hapettomissa olosuhteissa. *Desulfuromonas* on sille yleinen mikrobi, samoin monet hypertermofiiliset arkeonit. [2]

Mikrobiologisen sulfaatinpelkistykseen (MSR eli *microbial sulfate reduction*) dissimiloiva eli katabolinen energia-aineenvaihdunta on tärkeä osa globaaleja biogeokemiallisia kiertoja. Sitä katalysoi monimuotoinen joukko arkkeja ja bakteereja.

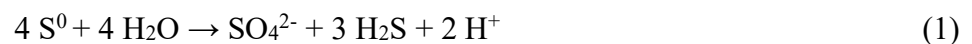


Prosessilla on tärkeä merkitys valtamerissä. MSR:llä on suuri rooli hiili- ja rikkikiertoissa. [3]

Sulfaatinpelkistykseen lisäksi monet mikrobit pystyvät muidenkin rikkilajien, kuten sulfiitin, tiosulfaatin, alkuainerikin tai polysulfidin, pelkistykseen. Suurin osa, ellei kaikki, sulfaatteja pelkistävästä bakteereista, kuten *Desulfovibrio*, pystyvät pelkistämään sulfiitteja ja tiosulfaatteja. Alkuainerikkiä voidaan käyttää anaerobisesti terminaalisen elektronin vastaanottajana soluhengityksessä tai elektroninluna ylimääräisen pelkistystehon hävittämiseksi. Kummassakin tapauksessa  $S^0$ :n pelkistytyn tuote on sulfidi. Polysulfidi voi olla välituote hengityksessä. [3]

*Desulfovibrio*-mikrobi pystyy aineenvaihdunnassaan toteuttamaan rikin disproportionaation ( $S_2O_3^{2-} \rightarrow H_2S + SO_4^{2-}$ ) (Kuva 1). Monet eri organismit pystyvät hapettamaan ja pelkistämään orgaanisia rikkijyhdisteitä ( $CH_3SH \rightarrow CO_2 + H_2S$ ) (DMSO eli dimetyylisulfidi  $\rightarrow$  DMS eli dimetyylisulfoksidi). Samoin on myös desulfuraation (orgaaninen S  $\rightarrow$   $H_2S$ ) tapauksessa (Kuva 1). [2]

Disproportionaatioreaktio (Kuva 1) on hapetus-pelkistysreaktio, jossa tietyn yhdisteen aine hapettuu ja pelkistyy samanaikaisesti. Alkuainerikin disproportionaatiota voidaan kuvata esimerkiksi yhtälöllä (1). [3]



Thamdrup et al., (1993) tutkimuksessa meren rikastusviljelmien, jotka sisälsivät enimmäkseen hieman kaarevia sauvabakteereja todettiin sisältävän kemolitotrofisia bakteereja, jotka pystyivät kasvamaan rikillä disproportionaatioimalla sen rikkivedyksi ja sulfaatiksi, mutta vain sulfidinhävittäjien (kuten  $FeOOH$ ,  $FeCO_3$  tai  $MnO_2$ ) läsnäollessa. [4]

Alkuainerikki voidaan entsyymaattisesti hapettaa rikkihapoksi tiettyjen bakteerien ja arkkien avulla. Reaktio (2) voidaan kirjoittaa seuraavasti:



Hapettuminen tapahtuu siis tässä aerobisesti. [3]

### 3 SULFAATINPELKISTYS VEDENPUHDISTUKSESSA

Sulfaattia pelkistävät bakteerit ovat suuri ja monipuolinen ryhmä, joka on luonnossa laajalle levinnyt. Kuitenkin hapettomassa elinympäristössä, kuten makean veden sedimenteissä ja monissa maaperissä, sulfaatinpelkistystä rajoittaa sulfaatin saatavuus. Lisäksi, koska orgaanisia elektronin luovuttajia tarvitaan tukemaan sulfaatinpelkistystä, sitä tapahtuu vain siellä missä on merkittäviä määriä orgaanista materiaalia. [2]

Rikkivety ( $\text{H}_2\text{S}$ ) on tärkein haihtuva rikkiyhdiste. Sitä tuotetaan bakteerisella sulfaatinpelkistyksellä ( $\text{SO}_4^{2-} + 4 \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{S} + 2 \text{H}_2\text{O} + 2 \text{OH}^-$ ) tai sitä vapautuu sulfidilähteistä ja tulivuorista. Vaikka rikkivety on haihtuvaa, erilaisia muotoja esiintyy pH:sta riippuen:  $\text{H}_2\text{S}$  on hallitsevana alle pH 7:ssä ja haihtumattomat  $\text{HS}^-$  ja  $\text{S}^{2-}$  hallitsevat, kun pH on yli 7. Näihin kaikkiin viitataan sulfideina. [2]

Meren sedimenteissä sulfaatinpelkistyksen nopeus on tyypillisesti rajoittunut hiileen. Sen nopeus voi kasvaa suuresti eloperäisen aineen vaikutuksesta. Tämä on tärkeä huomata, sillä jäteveden ja jätteiden hävitys valtamerissä ja rannikkoalueilla voi saada aikaan sulfaatinpelkistystä. Rikkivety on myrkyllistä monille kasveille ja eläimille, ja siksi sen muodostuminen on mahdollisesti haitallista; sulfidi on myrkyllistä, koska se yhdistyy sytokromien raudan kanssa ja estää hengityksen. Luonnossa sulfidi tehdään yleensä myrkyttömäksi raudan kanssa yhdistettynä, jolloin muodostuu liukenemattomia mineraaleja pyrritiittiä ( $\text{FeS}$ ) ja pyriittiä ( $\text{FeS}_2$ ). Sulfidisten sedimenttien ja rautaa sisältävien sulfaatinpelkistäjäbakteeriviljelmien musta väri johtuu näistä metallisulfidimineraaleista. [2]

Mikro-organismit voivat hengittää rikkiyhdisteiden sisältämää happea, mikä lopulta johtaa rikkivedyn tuotantoon. Biogeokemiallista rikkikiertoa ohjaavat mikrobiset prosessit, joista merkittävin on meren mikro-organismien aiheuttama dissimiloiva sulfaatinpelkistys. Tällä hengitysmikrobiprosessilla, joka on vain sulfaattia pelkistävien bakteerien ja arkkien suorittama, on samankaltaisuutta monien prokaryoottisten ja eukaryoottisten organismien suorittamaan assimiloivaan sulfaatinpelkistykseen. Molemmissa sulfaatinpelkistyksen poluissa (bi)sulfiitin ( $\text{HSO}_3^-/\text{SO}_3^{2-}$ ) pelkistys on kriittinen vaihe. Sitä suorittavat sirohemisulfaattireduktaasit. Dissimilatorisia sulfiittireduktaaseja, joista yleisin on DsrAB, löytyy prokaryooteista, joilla on rikkipohjainen energia-aineenvaihdunta. [6]

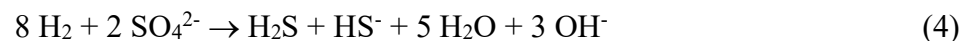
Dissimiloiva sulfaatinpelkistys pitää sisällään neljä vaihetta: 1. sulfaattiadenylyyli aktivoi transferaasin adensiini-5'-fosfosulfaatiksi (APS), 2. APS:n pelkistyminen sulfiitiksi APS-reduktaasin vaikutuksesta, 3. sulfiitin pelkistyminen DsrC trisulfidiksi DsrAB:n/DsrC:n vaikutuksesta, 4. trisulfidin pelkistyminen sulfidiksi ja pelkistetty DsrC<sub>r</sub>-DsrMKJOP-kompleksin vaikutuksesta. [6]

Biologinen sulfaatinpelkistys on kasvavassa määrin korvaamassa kemialliset yksikköprosessit kaivosbioteknologiassa. Sulfaatinpelkistäjäbakteereja voidaan käyttää happamasta kaivosvalumasta saastuneiden pohja- ja pintavesien käsittelyyn tai metallien talteenottoon jätevedestä ja prosessivirroista. Biologisesti tuotettu rikkivety saostaa metallit metallisulfideina, kun taas biogeenisen bikarbonaatin emäksisyys neutralisoi happamia vesiä. [5]

Happamuuden, metallien ja sulfaatin yhdistetyn poiston vuoksi sulfaatinpelkistys näyttää olevan lupaavin bioprosessi happaman kaivosvaluman käsittelyyn ja metallien talteenottoon. Viime aikoina kiinnostus sulfaatinpelkistykseen soveltamiseen jäteveden käsittelyn hallitsevana toimenpiteenä on kasvanut. Prosessi perustuu biologisen rikkivedyn ja emäksisyyden tuottamiseen sulfaatinpelkistäjäbakteereilla:



, jossa CH<sub>2</sub>O tarkoittaa elektronin luovuttajaa. Kun vetyä käytetään elektronin luovuttajana sulfaatinpelkistyksessä reaktio (4) tuottaa hydroksidi-ioneita:



Biogeeninen rikkivety saostaa liuenneet metallit matalaliukoisina sulfideina:



, missä M<sup>2+</sup> tarkoittaa metalleja, kuten Zn<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Fe<sup>2+</sup>, Hg<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup> tai Ag<sup>+</sup> (5). Metallien saostumisreaktio vapauttaa protoneita, täten lisäten veden happamuutta. Siksi ylimääräinen sulfaatti täytyy pelkistää happamuutta kompensoimaan. Elektronin luovuttajien sulfidogeenisessä hapettumisessa (reaktiot 3 ja 4) tuotetut bikarbonaatti alkaliteetti tai hydroksidi-ionit neutralisoivat veden happamuutta: [5]



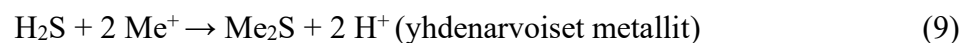
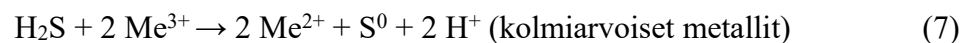
Mikrobisen sulfaatinpelkistyksen potentiaalisesta hyödystä kaivossovelluksissa ehdotettiin jo 1960-luvun lopulla. Siitä lähtien sulfaatinpelkistäjäbakteereihin pohjautuvia passiivisia käsittelyjärjestelmiä ja aktiivisia bioreaktoreita on kehitetty happaman kaivosvaluman käsittelyyn. Viime aikoina biogeenisen rikkivedyn käyttö on ulotettu selektiiviseen metallien talteenottoon monista biohydrometallurgisista prosessivirroista. [5]

## 4 RIKKIVEDYN HYÖDYNTÄMINEN

### 4.1 Metallien saostaminen

Happamissa kaivosvesissä voi olla eri metalleja vaihtelevina pitoisuuksina. Se riippuu sivukivien, rikastushiekan ja muun kaivosalueen ominaisuuksista. Tällöin voidaan puhua veden mineraalihappamuudesta. Se on saanut alkunsa pyriitin ja muiden metallisulfidien hapettumisreaktioista ja happamien olosuhteiden aiheuttaman metallioksidien ja -karbonaattien liukoisuuden kasvusta. Kaivosvesissä esiintyvistä metalleista yleisimpiä ovat rauta, alumiini, arseeni, barium, kadmium, kupari, mangaani, molybdeeni, nikkeli, lyijy, seleeni ja sinkki. [7]

Sulfaatinpelkistysreaktioiden tuloksena syntyy suuria määriä vapaata rikkivetyä. Vapaa rikkivety sitoutuu useimpien liuenneiden raskasmetalli-ionien ja erityisesti raudan kanssa. Silloin muodostuu liukenemattomia metallikomplekseja seuraavien reaktioiden mukaisesti: [7]



Reaktioiden (8) ja (9) mukaisesti reagoivat esimerkiksi rauta, sinkki, kupari ja nikkeli. Rauta reagoi myös reaktion (7) mukaan. Reaktioissa muodostuu metallikomplekseja, joiden saostuminen riippuu liuoksen pH:sta, metallisulfidien liukoisuudesta ja reaktioihin osallistuvien reagenssien pitoisuuksista. Veden laatua voidaan parantaa pienentämällä mineraalihappamuutta biogeenista sulfidia hyödyntävällä metallien saostuksella. [7]

Metallisulfidien ja metallihydroksidien liukoisuus on riippuvainen pH:sta. pH:n noustessa kupari on ensimmäinen, joka saostuu. Sen jälkeen saostuvat kadmium, lyijy, sinkki ja nikkeli. Rauta ja mangaani saostuvat myöhemmässä vaiheessa, kun muut metallit ovat jo melkein kokonaan saostuneet. Metallisulfidit saostuvat alhaisemmilla pH-alueilla metallihydroksideihin verrattuna. [7]

Kaivosveden kululla erittäin hapettuneiden tai pelkistyneiden ympäristöjen läpi ei ole vaikutusta alumiinin konsentraation, ellei myös pH muutu. Tapauksissa, joissa

kaivosveden pH laskee (raudan hapettumisen ja hydrolyysin vuoksi), alumiinin konsentraatiot voivat nousta, happaman veden aiheuttaman alumiinisilikaattisaven liukenemisen vuoksi. Kun hapan kaivosvesi menee anaerobisten ympäristöjen läpi, kohonnut pH, joka voi johtua karbonaatin liukenemisestä tai mikrobien toiminnasta, aiheuttaa alumiinihydroksidin saostumisen. [8]

Vaikka hydroksidisaostumista käytetään laajasti teollisuudessa metallien poistoon, myös sulfidisaostuksella on joitain etuja. Niitä ovat esimerkiksi metallisulfidisaostumien huonompi liukoisuus, mahdollisuus valikoivaan metallinpoistoon, nopeat reaktionopeudet, paremmat laskeutumisominaisuudet ja sulfidisaostumien uudelleenkäyttömahdollisuus sulattamalla. Kuitenkaan sulfidisaostamista ei käytetä niin laajasti kuin olisi mahdollista, koska sulfidin annostusta on vaikea hallita (johtuen metallisulfidien erittäin alhaisesta liukoisuudesta ja siten prosessin annostelun herkkyydestä) ja ylimääräinen sulfidi on myrkyllistä ja syövyttävää. Sulfidisaostus voidaan suorittaa käyttämällä sulfidilähteenä esimerkiksi kaasumaista rikkivetyä. [9]

## 4.2 Biokonversio rikkihapoksi

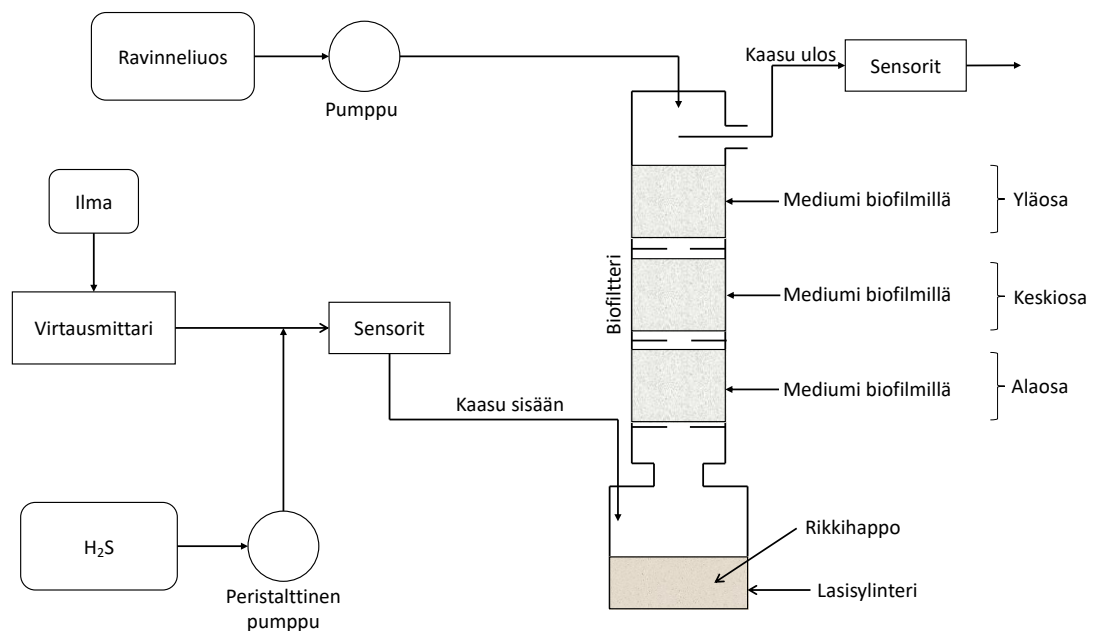
Ylimääräistä rikkivetyä voidaan hyödyntää myös hapettamalla. Hapettaminen voi tapahtua fysikaalis-kemiallisin menetelmin, katalyyttien avulla, sekä myös biologisin menetelmin mikrobeja hyödyntämällä.

Kun rikkivetykaasu diffundoituu jäteveden yläpuolella olevaan tilaan, rikkiä hapettavat bakteerit, ensisijaisesti *Thiobacillus*-suvun aerobiset bakteerit, jotka kolonisoituvat vesirajan yläpuolella oleville pinnoille jätevesiputkissa ja -rakenteissa, metaboloivat rikkivetykaasua ja hapettavat sen rikkihapoksi. Tämä hapetusprosessi voi tapahtua siellä, missä rikkivetykaasua on riittävästi (>2 ppm), korkea suhteellinen kosteus ja korkea ilmankäynnin happipitoisuus. Näiden olosuhteiden uskotaan vallitsevan suurimmassa osassa jätevesijärjestelmiä ainakin osan vuodesta. [16]

Viemäriputkien betonipinnoilla olevien mikrobien aiheuttama rikkivedyn hapettuminen on keskeinen prosessi viemärikorroosiossa. Jensen, et al. tutkimuksessa havaittiin alkuainerikin olevan rikkivedyn hapettumisen välitön tuote. Kun eksponentiaalinen kasvu oli saavutettu, rikkivedyn lisäys lopetettiin, mikä johti alkuainerikin hapettumiseen.

Kulutetun rikin ja kulutetun hapen suhde viittasi siihen, että rikkihappo oli lopullinen hapettumistuote. [17]

Biofilttereitä voidaan käyttää rikkivedyn konversioon sulfaatiksi jätevedenpuhdistamoilla. Rabbani, et al. tutkimus esittelee biofiltterin (Kuva 2), jonka rikkivedyn maksimi konversiokapasiteetiksi saatiin  $16.3 \text{ m}^3\text{h}^{-1}$  ja poistotehokkuudeksi suurempi kuin 95 %. Tämä biofiltteri tuottaa pieniä määriä rikkihappoa, jonka konsentraatio on suurempi kuin 5.5 M 150 päivän jatkuvatoimisen operoinnin jälkeen. Väkevöityä rikkihappoa tuotettiin tiputtamalla ajoittain pieni määrä ravinneliuosta alas ylösvirtausbiofiltterissä, mikä loi kosteutta ja pH-gradientin biosuodattimeen. Se sai aikaan yläosassa ympäristön rikkivedyn bakteerikonversiolle, kun taas rikkihappoa kertyi pohjalle. Biofiltterin eri osista otettujen näytteen geneettisen monimuotoisuuden profilointi vahvistaa, että biofiltterin yläosissa oli paras ympäristö bakteereille muuttaa rikkivetyä sulfaatiksi. Väkevän rikkivetyä muodostuminen tarjoaa mahdollisuuden ottaa rikki talteen jätevirrasta käyttökelpoisena tuotteena. [20]



**Kuva 2. Biofiltteri (Mukaien Rabbani, et al. [20])**

Rikkivetyä voidaan myös konversoida rikkihapoksi ja alkuainerikiksi katalyyttisesti hapettamalla. Esimerkiksi Xiao, et al. tutkimuksessa matala pitoisuuksisen rikkivedyn hapettamisen katalyyttinä käytettiin aktiivihiiltä ja natriumkarbonaatilla kyllästettyä aktiivihiiltä ympäristön lämpötilassa. Tulokset osoittivat, että kyllästäminen  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ :lla tärkeimpänä vaikuttavana aineena tekee aktiivihiilestä tehokkaan rikkivedyn hapettamisen katalyytin, ja että vedellä on erittäin suotuista vaikutus prosessiin.

Alkuainerikki on hapettumisen hallitseva tuote ja myös pieni määrä rikkihappoa muodostuu sekä aktiivihiilellä, että kyllästetyllä aktiivihiilellä. [19]

Rikkihapon suurin käyttökohde on fosfaattilannoitteiden valmistus. Muita käyttökohteita ovat esimerkiksi kemikaalit, muut lannoitteet ja maatalouskemikaalit, malmin liuotus, öljynjalostus, kumi, muovi, pigmentit, sellu ja paperi. [18]

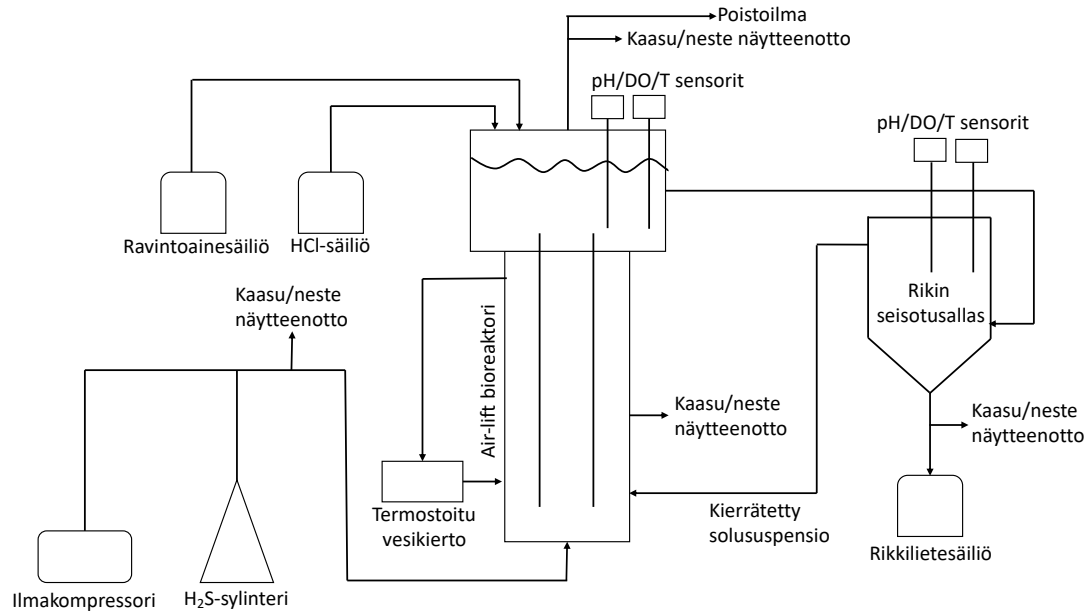
### 4.3 Biokonversio alkuainerikiksi

Biologinen rikkivedyn käyttö energianlähteenä litoautotrofisille organismeille on tunnettu prosessi, jota voidaan kuvailla seuraavilla kokonaisreaktioilla. Huomattavaa on, että hapettuminen alkuainerikiksi voi tapahtua vain happirajoitetuissa olosuhteissa, ja että sulfaatin muodostumiseen tarvitaan ylimääräistä happea. [15]



Useita bioreaktorisysteemeitä käytetään rikkivedyn biologiseen käsittelyyn. Niiden joukossa, air-lift bioreaktorit ovat lupaavia rikkivedyn biokonversiossa alkuainerikiksi. Mohamed Abdel-Monaem Zytoon, et al. tutkimuksen tavoitteena oli tutkia air-lift bioreaktorin (Kuva 3) suorituskykyä, kun syötteenä oli korkeita pitoisuuksia rikkivetyä. Erityinen painotus oli pH:n vaikutuksella yhdessä muiden tekijöiden, kuten rikkivedyn syöttönopeuden, hapen saatavuuden ja sulfidin kerääntymisen kanssa. Rikkivedyn sisääntulopitoisuuksina käytettiin väliä 1,008 ppm - 31,215 ppm. Biokonversion kapasiteetiksi saavutettiin  $113 \text{ g H}_2\text{S m}^{-3}\text{h}^{-1}$  air-lift bioreaktorissa pH:n ollessa alueella 6.5 - 8.5. Happamat olosuhteet vähensivät biokonversion kapasiteettia. Alkuainerikin talteenotoksi saavutettiin jopa 95 % happirajoitetuissa olosuhteissa ( $\text{DO} < 0.2 \text{ mg/L}$ ) ja korkeammilla pH-arvoilla. Bioreaktorissa rikkiä hapettavat bakteerit sietivät liuenneen sulfidin pitoisuuksia ( $> 500 \text{ mg/L}$ ) pH-alueella 8.0 - 8.5, jolloin saavutettiin lähes 100 % konversio. Kaiken kaikkiaan tutkitussa air-lift bioreaktorissa elävät mikro-organismit suosivat emäksisiä olosuhteita. Bioreaktorin suorituskyky eliminointikapasiteetin ja rikin talteenoton suhteen oli parempi pH-alueella 8 - 8.5. [13]





**Kuva 3. Air-lift bioreaktori (Mukailen Abdel-Monaem Zytoon, et al. [13]).**

Rikkivedyn konversioon käytetään yleensä fysikaalis-kemiallisia menetelmiä. Kuitenkin mikrobien toimintaa rikkivedyn poistoon käyttävät biologiset menetelmät ovat kiinnittäneet huomiota, sillä ne ovat tehokkaampia ja taloudellisempia kuin fysikaalis-kemialliset menetelmät mikäli kunnollisia toimintaolosuhteita ylläpidetään. Rikkivedyn konversioon on ehdotettu useita mikrobiprosesseja, jotka perustuvat rikkivedyn hapettumiseen *Thiobacillus*-bakteerin ja muiden rikkimikro-organismien aineenvaihdunnassa. *Thiobacillus*-suvun bakteereja on käytetty hapettamaan rikkivetyä sulfaatiksi liuoskasvatuksissa, sekä packed-bed-reaktoreissa, esimerkiksi biofilttereissä. Bakteerien sekaviljelmiä *Beggiatoa* ja *Thiothrix* -suvuista ja fotosynteettistä *Chlorobium thiosulfatophilum* -bakteeria on ehdotettu käytettäväksi rikkivedyn hapettamiseen alkuainerikiksi kaasuvirrasta. Suurin osa niistä on autotrofisia bakteereja, mutta näitä bakteereja on usein vaikeaa käsitellä, lähinnä siksi koska niiden kasvunopeudet ovat merkittävästi alhaisempia kuin heterotrofisilla bakteereilla. [14]

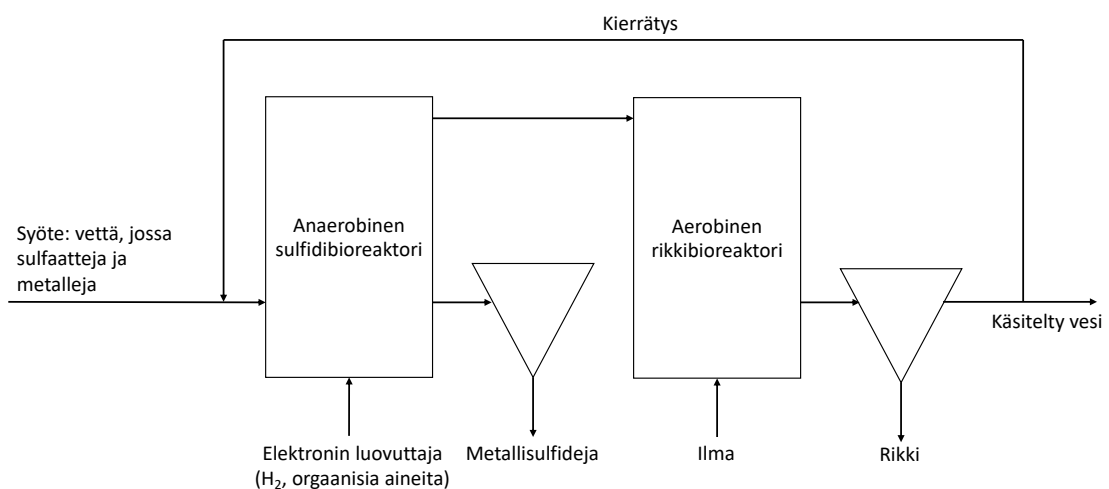
#### 4.4 Teolliset sovellukset

Yksi rikkivedyn biokonversiota hyödyntävistä teollisista prosesseista on SULFATEQ™ (Kuva 4). SULFATEQ™ poistaa sulfaattia alle 300 mg/l:aan ja muuttaa sen hydrofiiliseksi (tukkeutumattomaksi) alkuainerikiksi. Lisäksi se ottaa talteen arvokkaita metalleja, kuten kuparia, nikkeliä ja sinkkiä, myyntikelpoisina metallisulfideina. Tyypillinen skaala SULFATEQ™-sovelluksen sisään virtaavalle sulfaattipitoisuuksille on 1,000 - 25,000 mg/l ja pH-tasolle 2-8. Sitä käytetään itsenäisenä laitoksena tai

kalkkikipsilaitoksen loppukäsittelyä. SULFATEQ™-prosessi yhdistää sulfaatinpoiston ja samanaikaisen metallintalteenoton. [10]

SULFATEQ™-prosessin käyttökohteita ovat esimerkiksi happaman kaivosvaluman käsittely yhdistettynä metallien talteenottoon, jätevesien käsittely metalliteollisuudessa tai pesutornin happokäsittely. Sen etuja perinteisiin ja vaihtoehtoisin sulfaatinpoistomenetelmiin verrattuna ovat esimerkiksi välituotteen (sulfidi ja emäksisyys) käyttö metallien talteenotossa ja alkuainerikin tuottamisessa, turvallinen prosessi ympäristöolosuhteissa ja parempi metallien selektiivisyys, sekä tuotteen laatu. Se on kaksivaiheinen prosessi. Ensimmäinen vaihe vähentää sulfaattia muuttamalla sen liuenneeksi sulfidiksi korkeanopeuksisissa bioreaktoreissa. Tämä bioprosessi hyödyntää energialähteenään esimerkiksi alkoholia tai vetykaasua. Toinen vaihe hapettaa sulfidin alkuainerikiksi puhtaalla ilmalla ja erottaa sen nesteestä. Ylimääräinen vaihe voidaan lisätä arvokkaiden metallien talteen ottamiseksi. [10] Muodostunutta alkuainerikkiä voidaan hyödyntää kasa- tai säiliöliuotuksessa in-situ hapotusaineena. [11]

SULFATEQ™ on kaupallisen mittakaavan prosessi, joka perustuu mikrobivälitteiseen sulfaatinpelkistykseen bioreaktorisysteemejä käyttämällä. Sen keskeisenä prosessina on neutrofiilisillä sulfaatinpelkistäjäbakteereilla sulfidin tuottaminen, päätavoitteena alentaa myrkyllisten metallien tasot ympäristön kannalta hyväksyttäviin pitoisuuksiin. Lisäksi se tarjoaa mahdollisuuden alentaa sulfaattipitoisuuksia, saostaa metalleja selektiivisesti ja minimoida/poistaa jätelietteen muodostuminen. [12]



**Kuva 4. SULFATEQ™-prosessi (Mukaiillen Paques [11]).**

SULFATEQ™-prosessi hyödyntää kahta eri biologista prosessia, joista ensimmäisessä sulfidia tuotetaan sulfaatinpelkistysbioreaktorissa, samalla nettoemäksisyyttä tuottaen ja edistäen kalkofiilisten metallien saostumista jätevedessä. Muodostunut rikkivety ohjataan kontaktoriin, jossa sinkki saostuu sulfidina, joka kerätään ja käytetään uudestaan sulatossa. Tätä teknologiaa käyttämällä, 95 % syntyvästä kuivasta lietteestä on sinkkisulfidia. Toinen biologinen prosessi pitää sisällään ylimääräisen rikkivedyn (esiintyy vetysulfidina) hapettamisen nolvalenttirikiksi alkuainerikkiä tuottavassa bioreaktorissa. Tämä tapahtuu happikontroloiduissa olosuhteissa sulfideja hapettavien bakteerien vaikutuksesta. Siten valmistuu kaksi hyödyllistä tuotetta: metallisulfideja, joita voidaan käsitellä tiettyjen metallien talteenottamiseksi ja hydrofiilistä rikkiä, jota voidaan käyttää rikkihapon tuottamiseen tai maatalouskemikaali sivutuotteena. Tätä teknologiaa on havainnollistettu useissa pilottitason operaatioissa ja vuodesta 1992 lähtien ensimmäinen täysimittainen tehdas on ollut toiminnassa happaman metalli- ja sulfaattirikkaan pohjaveden korjaamiseksi Nyrstarin sinkkijalostamolla Budel-Dorpleinissa Alankomaissa. [12]

## 5 YHTEENVETO

Työn aiheena oli rikkivedyn biologinen hapetus. Rikkiä esiintyy luonnossa sekä alkuaineena, että erityisesti yhdisteiden muodossa. Rikkikierto muodostuu toisiinsa kytkeytyneistä reaktioista, joista tärkeimpiä ovat sulfidin hapetus ja sulfaatin pelkistys. Yksi rikin esiintymismuoto on rikkivety, joka on monin tavoin haitallista ympäristölle. Sen hyödyntäminen ja käsittely on siis kannattavaa. Kaivosten haasteena on usein happaman kaivosvaluman vuoksi saastuneet kaivosvedet. Ratkaisuna siihen voidaan käyttää biologista sulfaatinpelkistystä kemiallisten yksikköprosessien sijaan. Sulfaatinpelkistäjäbakteereja voidaan käyttää saastuneiden kaivosvesien käsittelyyn ja metallien talteenottoon. Se on lupaavin bioprosessi happaman kaivosvaluman käsittelyyn ja metallien talteenottoon, koska se yhdistää happamuuden, metallien ja sulfaatin poiston. Haasteeksi muodostuu kuitenkin prosessissa muodostuva rikkivety. Sitä voidaan tehokkaasti hyödyntää metallien saostamisessa, sekä rikkivedyn biokonversiossa alkuainerikiksi ja rikkihapoksi. Alkuainerikkiä ja rikkihappoa voidaan jatkossa hyödyntää monissa teollisissa prosesseissa. Biokonversiota voi tapahtua luonnollisesti, mutta keinotekoisesti sitä voidaan hyödyntää erilaisissa bioreaktoreissa, kuten air-lift reaktorissa ja biofilterissä. Mikrobin toimintaan perustuvat biologiset menetelmät voivat korvata fysikaalis-kemialliset menetelmät, koska ne ovat tehokkaampia ja taloudellisempia jos toimintaolosuhteet ovat kunnossa. Onkin tärkeää optimoida prosessin olosuhteet ja löytää oikeanlaiset mikrobit kyseiseen tilanteeseen. Näin biokonversio alkuainerikiksi ja rikkihapoksi tehostuu ja talteenotto kasvaa. Rikkivetyä voidaan hyödyntää erillisissä laitoksissa, mutta niiden synkronointi kaivosten yhteyteen olisi hyödyllistä.

## LÄHDELUETTELO

- [1] Brasted, R. C. (2023, October 17). sulfur. Encyclopedia Britannica. <https://www.britannica.com/science/sulfur>
- [2] Madigan, M. T., Martinko, J. M., & Brock, T. D. (2009). Brock biology of microorganisms (12th ed.). Pearson Prentice Hall.
- [3] D. A. Fike, A. S. Bradley, and W. D. Leavitt. (2016) Chapter Twenty. Geomicrobiology of Sulfur. [https://biogeochem.wustl.edu/wp-content/uploads/2016/08/Fike\\_Bradley\\_Leavitt\\_Ehrlich\\_S\\_Chapter\\_2015.pdf](https://biogeochem.wustl.edu/wp-content/uploads/2016/08/Fike_Bradley_Leavitt_Ehrlich_S_Chapter_2015.pdf)
- [4] Thamdrup B., Finster K., Hansen J.W., Bak F. (1993). Bacterial disproportionation of elemental sulfur coupled to chemical reduction of iron and manganese. Applied and Environmental Microbiology, 59:101–108
- [5] Kaksonen, A.H. and 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: 541-564. <https://doi.org/10.1002/elsc.200720216>
- [6] A. A. Santos et al. (2015). A protein trisulfide couples dissimilatory sulfate reduction to energy conservation. Science 350,1541-1545(2015). <https://doi.org/10.1126/science.aad3558>
- [7] Mroueh, U-M, Vestola E. (2008). Sulfaatinpelkistyksen hyödyntäminen happamien kaivosvesien käsittelyssä. Opas louhoskäsittelyn hallintaan. Espoo 2008. VTT Tiedotteita 2422. <https://publications.vtt.fi/pdf/tiedotteet/2008/T2422.pdf>
- [8] R. S. Hedin, R. W. Narin, R. L.P. Kleinmann. (1994). Passive Treatment of Coal Mine Drainage. Bureau of Mines Information Circular/1994. United States Department of The Interior. <https://www.hedinenv.com/pdf/ptcmd.pdf>
- [9] Lewis, A. (2010). Review of Metal Sulfide Precipitation. Hydrometallurgy. 104. 222-234. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2010.06.010>.
- [10] Paques. SULFATEQ™. <https://en.paques.nl/products/other/sulfateq>

- [11] Paques. Sulphate removal/recovery. <https://en.paques.nl/applications/other/sulphate-removalrecovery>
- [12] D. B. Johnson, A. L. Santos, 2020. "Biological removal of sulfurous compounds and metals from inorganic wastewaters", *Environmental Technologies to Treat Sulfur Pollution: Principles and Engineering*, Piet N. L. Lens
- [13] M. A-M Zytoon, A. A. AlZahrani, M. H. Noweir, F. A. El-Marakby, (2014). "Bioconversion of High Concentrations of Hydrogen Sulfide to Elemental Sulfur in Airlift Bioreactor", *The Scientific World Journal*, 2014, 675673. <https://doi.org/10.1155/2014/675673>
- [14] K. S. Cho, M. Hirai, M. Shoda. 1992. Degradation of hydrogen sulfide by *Xanthomonas* sp. strain DY44 isolated from peat. *Applied and Environmental Microbiology*. 58 (4).
- [15] M. Fortuny, J. A. Baeza, X. Gamisans, C. Casas, J. Lafuente, M. A. Deshusses, D. Gabriel. (2008). Biological sweetening of energy gases mimics in biotrickling filters. *Chemosphere*, 71 (1) 10-17. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2007.10.072>.
- [16] V. O'Dea. (2007). Understanding Biogenic Sulfide Corrosion. *Coatings and Linings. Materials Performance*. [https://macoatings.com/site/wp-content/uploads/2011/06/MP\\_11-07\\_Understanding\\_Biogenic\\_Sulfide\\_Corrosion.pdf](https://macoatings.com/site/wp-content/uploads/2011/06/MP_11-07_Understanding_Biogenic_Sulfide_Corrosion.pdf)
- [17] H. S. Jensen, P. N.L. Lens, J. L. Nielsen, K. Bester, A. H. Nielsen, T. Hvitved-Jacobsen, J. Vollertsen, (2011). Growth kinetics of hydrogen sulfide oxidizing bacteria in corroded concrete from sewers, *Journal of Hazardous Materials*, 189 (3), 685-691. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.03.005>.
- [18] M. King, M. M. (2013). *Sulfuric Acid Manufacture - Analysis, Control, and Optimization* (2nd Edition).
- [19] Y. Xiao, S. Wang, D. Wu, Q. Yuan, (2008). Catalytic oxidation of hydrogen sulfide over unmodified and impregnated activated carbon, *Separation and Purification Technology*, 59 (3), 326-332. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2007.07.042>.

[20] Rabbani, K.A., Charles, W., Kayaalp, A. et al. (2016). Biofilter for generation of concentrated sulphuric acid from H<sub>2</sub>S. *Environmental Science and Pollution Research* **23**, 16781–16789. <https://doi.org/10.1007/s11356-016-6858-z>