



SAVONIA

OPINNÄYTETYÖ - AMMATTIKORKEAKOULUTUTKINTO
TEKNIKAN JA LIIKENTEEN ALA

MAGNESIUMIN POISTOMAHDOLLISUUDET SAOSTAMALLA PROSESSIJÄTEVEDESTÄ

TEKIJÄ: Jari Sonninen

Koulutusala Luonnonvara- ja ympäristöala			
Koulutusohjelma/Tutkinto-ohjelma Ympäristötekniikan tutkinto-ohjelma			
Työn tekijä Jari Sonninen			
Työn nimi Magnesiumin poistomahdollisuudet saostamalla prosessijätevedestä			
Päiväys	14.6.2018	Sivumäärä/Liitteet	28
Ohjaajat tuntiopettaja Juha-Matti Aalto ja yliopettaja Pasi Pajula			
Toimeksiantaja/Yhteistyökumppani(t) Savonia-ammattikorkeakoulu Oy			
Tiivistelmä Tämä opinnäytetyö tehtiin Savonia ammattikorkeakoulun Ympäristötekniikan TKI-yksikölle. Opinnäytetyön tarkoituksena oli tutkia magnesiumin poistomahdollisuuksia teollisuuden prosessien ja vesikiertojen jätevesistä. Tutkimuksessa keskityttiin magnesiumin poistoon ja talteenottoon erilaisia saostusmenetelmiä käyttäen. Työn teoriaosuudessa perehdyttiin magnesiumin ominaisuuksiin ja magnesiumin vaikutuksiin prosessivesissä. Toinen keskeinen sisältö olivat magnesiumin poistomenetelmät teollisuuden prosessivesistä. Magnesiumin talteenottaminen struviittisaostusta hyödyntäen oli osa kirjallisuuskatsausta. Opinnäytetyön kokeellinen osuus toteutettiin Savonia amk:n ympäristötekniikan laboratoriossa Kuopion kampuksella. Kokeellisessa osuudessa tutkittiin magnesiumin poistamista teollisuuden jätevesistä laboratoriomittakaavan saostuskokeiden avulla. Kokeissa testattiin soveltuuko struviittisaostus magnesiumin poistoon teollisuuden jätevedestä. Lisäksi tehtiin koesarja magnesiumin poistamiseksi prosessijätevedestä magnesiumhydroksidina, magnesiumfosfaattina tai magnesiumkarbonaattina. Työn tulosten perusteella voidaan todeta, että magnesiumin talteenotto prosessijätevesistä struviittisaotuksella on mahdollista, mutta haastavaa. Tehtyjen kokeiden perusteella magnesiumia voidaan poistaa prosessivesistä myös yksinkertaisemmilla saostusmenetelmillä. Menetelmästä riippumatta magnesiumin saostumiseen tarvitaan korkea pH, joka suurilla teollisuuden jätevesimääriä käsiteltäessä vaatii vesien koostumuksesta riippuen myös suuria kemikaalimääriä. Tämän työn tuloksia voidaan hyödyntää laboratoriotesteissä arvioitaessa magnesiumin poistomahdollisuuksia erilaisista prosessijätevesistä sekä kentällä suoritettavia pilotointeja suunniteltaessa.			
Avainsanat magnesium, struviitti, teollisuuden jätevesi, prosessijätevesi			

Field of Study Technology, Communication and Transport			
Degree Programme Degree Programme in Environmental Technology			
Author Jari Sonninen			
Title of Thesis Possible Removal Methods of Magnesium Using Precipitation			
Date	14 June 2018	Pages/Appendices	28
Supervisors Mr. Juha-Matti Aalto, Lecturer and Mr. Pasi Pajula, Principal Lecturer			
Client Organisation /Partners Savonia University of Applied Sciences			
<p>Abstract</p> <p>This thesis was made to the RDI unit of Savonia University of Applied Sciences. The purpose of the thesis was to study depreciation methods of magnesium from the industrial process wastewater and industrial water circulation. The study focused on the removal and recovery of magnesium using precipitation methods.</p> <p>The theoretical part of the thesis focused on the properties of magnesium and the effect of magnesium on the industrial process water. The other important content was the removal methods of magnesium from the industrial process water. The recovery of magnesium using the struvite precipitation was part of the literature review.</p> <p>The experimental part of the thesis was carried out at Savonia ´s environmental technology laboratory in the Kuopio campus area. In the experimental part magnesium was recovered from the industrial wastewater with laboratory scale precipitation tests. In the tests the purpose was to find out whether struvite precipitation is suitable for removing magnesium from the industrial waste water. In addition, it was tested is it possible to remove magnesium from the process water by converting it to magnesium hydroxide, magnesium phosphate or magnesium carbonate.</p> <p>Based on the results the recovery of magnesium from the process waste water with the precipitation is possible but challenging. Magnesium can be removed from the process water also with simpler precipitation methods. Regardless of the method, the high pH is necessary for magnesium precipitation. When processing great amount of waste water it is necessary to use big amounts of chemicals. The results of the study can be utilized in laboratory tests while evaluating the possibilities to remove magnesium from different kind of the process waste water and in planning pilot tests.</p>			
<p>Keywords magnesium, struvite, industrial wastewater, process the waste water</p>			

ESIPUHE

Tämä opinnäytetyö tehtiin Savonia ammattikorkeakoulun Ympäristötekniikan TKI-yksikölle ja aihe liittyy Savonian vesiturvallisuus -painoalaan. Haluan kiittää Ympäristötekniikan tutkimus- ja kehityspäällikkö Eero Antikaista kiinnostavan aiheen tarjoamisesta sekä kaikesta avusta ja ohjaamisesta, jota olen työni aikana saanut. Haluan kiittää myös Savonia-ammattikorkeakoulun ympäristötekniikan laboratorion henkilökuntaa opinnäytetyöhön liittyvien kokeiden mahdollistamisesta sekä Geologian tutkimuskeskuksella työskentelevää Janne Kankkusta arvokkaista neuvoista opinnäytetyön tekemiseen.

Tahdon erityisesti kiittää opinnäytetyön ohjaamisesta Juha-Matti Aaltoa sekä Pasi Pajulaa, joiden vahvaan ammatilliseen osaamiseen ja kokemukseen perustuvat ohjeet ja neuvot mahdollistivat opinnäytetyön valmistumisen.

Lisäksi haluan kiittää perhettäni kaikesta tuesta opinnäytetyön ja koko opiskelun aikana.

Kuopiossa 14.6.2018

Jari Sonninen

SISÄLTÖ

1	JOHDANTO	6
1.1	Lyhenteet ja määritelmät.....	6
2	MAGNESIUM	7
2.1	Magnesiumin esiintyminen.....	7
2.2	Magnesiumpäästöihin liittyvät lait ja säädökset	8
2.3	Magnesiumin kertyminen prosessivesiin.....	8
2.3.1	Magnesiumin vaikutus sulfaatin poistoon	9
2.3.2	Magnesiumin vaikutus litiumin talteenottoon.....	10
3	MAGNESIUMIN POISTO VESILIUOKSISTA.....	11
3.1	Struviittisaostus	11
3.2	Kalsiumhydroksidisaostus	13
3.3	Fosfaattisaostus.....	14
3.4	Karbonaattisaostus.....	15
3.5	Hiilidioksidin syötön vaikutus saostamiseen.....	15
4	MAGNESIUMIN POISTOKOKEET PROSESSIJÄTEVEDESTÄ	17
4.1	Struviittisaostuskokeet	17
4.1.1	Käytetyt materiaalit.....	17
4.1.2	Käytetyt laitteet	17
4.1.3	Käytetyt analyysimenetelmät	17
4.1.4	Struviittikokeiden suoritus.....	17
4.2	Magnesiumin poisto prosessivedestä hydroksidi-, fosfaatti- tai karbonaattisuolana	19
4.2.1	Käytetyt materiaalit.....	19
4.2.2	Käytetyt laitteet	19
4.2.3	Käytetyt analyysimenetelmät	20
4.2.4	Kokeiden suoritus.....	20
5	TULOKSET	22
5.1	Struviittisaostus kokeet	22
5.2	Magnesiumin poisto prosessivedestä hydroksidi-, fosfaatti- tai karbonaattisuolana.....	23
6	JOHTOPÄÄTÖKSET	25
	LÄHTEET JA TUOTETUT AINEISTOT	27

1 JOHDANTO

Tämän opinnäytetyön toimeksiantajana toimii Savonia ammattikorkeakoulun Ympäristötekniikan TKI-yksikkö. Magnesiumin poistaminen ja talteenotto teollisuusprosessien kierto- ja jätevesistä liittyy Savonian Ympäristötekniikan vesiturvallisuus -painoalaan. Ympäristötekniikan TKI-yksikkö on mukana useassa teollisuuden vesienkäsittelyyn liittyvässä koetoiminnassa ja toteuttaa käytännössä kentällä tehtäviä pilot-mittakaavan kokeita. Erilaisissa teollisuuden prosesseissa magnesiumin on havaittu häiritsevän kemiallisia reaktioita.

Olen työskennellyt kesästä 2017 alkaen projektityöntekijänä Savonian Ympäristötekniikan laboratoriossa. Työtehtäviini ovat kuuluneet muun muassa jätevesien magnesiuminpoistoon liittyvät laboratoriomittakaavan saostuskokeet yhteistyössä Savonian testausinsinöörien kanssa.

Magnesium on ihmisille ja eliöille välttämätön alkuaine. Magnesiumia esiintyy maaperän lisäksi merivedessä. Sen suurimmat haitat lämminvesikiertojen kannalta ovat veden kovuuden lisääminen ja karbonaattisaostumat. Teollisuuden prosessivesienkäsittelyssä korkeat magnesiumpitoisuudet häiritsevät muun muassa muiden metallien saostamista ja erottamista. Tässä opinnäytetyössä käsitellään mahdollisia magnesiumin poistomenetelmiä ja testataan magnesiumin saostamista jätevedestä laboratorioskokeilla. Ympäristölle magnesiumista ei ole varsinaista haittaa, eikä sille ole Suomessa asetettu päästörajoja. Teollisuuden vedenkäsittelyssä olisi hyödyksi poistaa magnesium häiritsemästä saostamisprosesseja ja saada se talteen arvokkaana metallina sekä ravinteena.

Aihe on yhteiskunnalliselta kannalta tärkeä, koska teollisuuden jätevesien sisältämän magnesiumin on havaittu vaikeuttavan muun muassa sulfaatin saostumista. Sulfaatti on yleinen epäpuhtaus teollisuuden prosessien jätevesissä ja sulfaattipäästöjen pienentäminen on ollut ajankohtaista useilla eri teollisuuden aloilla. Magnesiumin poistolla ja talteenotolla prosessien jätevesistä olisi positiivisia vaikutuksia sulfaatin saostamiseen. Magnesiumin poistamisen tärkein syy on sen häiritsevä vaikutus muiden metallien saostamisessa. Magnesium on yksi esimerkki arvokkaasta aineesta, jota teollisuuden jätevedet voivat sisältää ja jota voidaan hyödyntää muualla.

1.1 Lyhenteet ja määritelmät

AAS	Atomiabsorptiospektrofotometri
EDXRF	Energiadisersiivinen röntgenfluoresenssianalysointilaitteisto
MAP	Magnesiumammoniumfosfaatti
Struviitti	Magnesiumammoniumfosfaatin lyhenne

2 MAGNESIUM

Magnesium on jaksollisen järjestelmän toiseen ryhmään eli maa-alkalimetalleihin kuuluva pehmeä ja kevyt, hopeanvalkoinen metalli. Se on maankuoren kahdeksanneksi yleisin alkuaine ja se on kalsiumin jälkeen eräs runsaimmista maan vaihtuvista kationeista. Magnesiumvarannot ovat käytännössä lähes rajattomat, koska sen pitoisuus maankuoresta on noin 2 %. (Morgo Magnesium LTD) Koska metallinen magnesium on hyvin reaktiivista (mm. palaa ilmassa itsestään), magnesium esiintyy maa- ja kallioperässä sekä merivedessä yhdisteinä kaikkialla maailmassa. Yleisimmät yhdisteet luonnossa ovat dolomiitti ($\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$) ja magnesiitti (MgCO_3). Näissä yhdisteissä magnesiumipitoisuudet ovat noin 30 % ja merivedessä magnesiumionien pitoisuus on tyypillisesti 1,3 mg/l (Höök, 2014). Pohjavesissä magnesiumipitoisuudet ovat Suomessa yleensä muutamia milligrammoja litrassa. Veden magnesiumipitoisuus ilmaisee ihmistoiminnan vaikutusta ja kallioperän koostumusta (Johansson;ym., 2005). Puhdasta magnesiumia ei esiinny luonnossa (Höök, 2014).

Magnesiumia sisältäviä metalliseoksia käytetään lukuisiin sitkeyttä ja keveyttä vaativiin sovelluksiin muun muassa auto-, ilmailu- ja elektroniikkateollisuudessa. Metalliteollisuudessa magnesiumia käytetään hyödyksi alumiinin, titaanin ja teräksen valmistuksessa. Alumiiniseokseen lisätyllä magnesiumilla parannetaan metalliseoksen sitkeyttä sekä suolaveden korroosion kestävyttä. Metallina ei puhdasta magnesiumia teollisuudessa käytetä. (Metalpedia, 2018)

Magnesium on myös lannoiteteollisuuden tärkeä raaka-aine. Se on yksi lehtivihreän ainesosa ja edellytyksenä kasvien yhteyttämiselle. Suomen maaperässä magnesiumin puutosta on pääasiassa kivennäismailla. (Yara, 2018)

Lisäksi nykyisin kiinnitetään erityistä huomiota magnesiumin lääketieteellisiin sovellutuksiin ja niiden vaikutuksiin ihmisten terveydessä. (Metalpedia, 2018)

2.1 Magnesiumin esiintyminen

Merivesi on ollut suurin magnesiumin lähde vuosituhannen vaihteeseen asti. Sen jälkeen Kiina on kasvattanut tuotantoaan ja tämän myötä nykyisin suurin osa magnesiumista on peräisin mineraalivarannoista. Suurin magnesiumin tuottaja on Kiina, jonka tuottama magnesium täyttää 88,5 % maailman magnesium tarpeesta. Tärkein magnesiumin lähde Kiinassa on dolomiitti $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ ja sen lisäksi magnesiumia saadaan vesipitoisesta magnesiumsuolakarnallitista ($\text{KMgCl}_3 \cdot 6(\text{H}_2\text{O})$). Dolomiittia tuotetaan Kiinan lisäksi Kanadassa, Brasiliassa ja Serbiassa. Muita magnesiumin tuottajia ovat Venäjä, Israel, Kazakstan ja Brasilia. Tiedossa olevat magnesiumvarat riittävät nykyisiin ja tuleviin tarpeisiin. Suolajärvien vedestä lähtöisin oleva magnesium voidaan osittain laskea uusiutuviksi varannoiksi. (Geologian tutkimuskeskus, 2013)

Suomessa magnesiumia tuotetaan useista erityyppisistä mineraaliesiintymistä (dolomiitti $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$, oliviini $(\text{Mg}, \text{Fe})_2\text{SiO}_4$, magnesiitti MgCO_3 , periklaasi MgO ja brusiitti $\text{Mg}(\text{OH})_2$). Tällä

hetkellä Suomessa on kymmenen käytössä olevaa dolomiittilouhosta tai kaivosta, joista suurimmat esiintymät ovat Kalkkimaa, Punola, Rantamaa ja Ryytimaa. (Geologian tutkimuskeskus, 2013)

2.2 Magnesiumpäästöihin liittyvät lait ja säädökset

Magnesium on kalsiumin ja kaliumin ohella eliöille tärkeä kivennäisaine, eikä magnesiumia normaalisti lueta vesistöille tai terveydelle erityisen haitalliseksi aineeksi. Näin ollen magnesiumille ei ole asetettu ympäristölaatonormeja tai raja-arvoja talousvedessä. Useat magnesiumin suolat ovat hyvin vesiliukoisia, joten ne lisäävät veden ionipitoisuutta eli sähkönjohtavuutta. Sähkönjohtavuus ilmaisee veteen liuenneiden suolojen määrää. (Ympäristö.fi, 2018)

Teollisuudesta ympäristöön aiheutuvien vesistö päästöjen vaikutukset ja seuraukset ovat moninaisia ja vaihtelevia. Vaikka jäteveden korkealla magnesiumipitoisuudella ei ole katsottu olevan suoranaisesti haittaa ympäristölle, korkea magnesiumipitoisuus teollisuuden sisäisessä vedenkierrossa voi haitata prosesseja ja sitä kautta lisätä riskiä vesistö päästöihin sekä aiheuttaa haittaa tuotannossa. (Kankkunen, 2018). Teollisuuden aiheuttamia päästöjä ohjataan muun muassa ympäristönsuojelulain, kaivoslain, maankäyttö- ja rakennuslain kautta. Ympäristölupa vaaditaan ympäristön pilaantumisen vaaraa aiheuttavalta toiminnalta. Toimintojen luvanvaraisuus perustuu ympäristönsuojelulakiin (YSL 527/2014) ja sen nojalla annettuun ympäristönsuojeluasetukseen (YSA 713/2014). Lakien ja säädösten kautta ympäristölupapäätöksessä teollisuuslaitokselle annetaan tiettyjä ohje- ja raja-arvoja, joita esimerkiksi vesienkäsittelyissä tulee noudattaa. (Ympäristö.fi, 2018)

Ruosissa jäteveden korkean magnesiumipitoisuuden on katsottu voivan aiheuttaa korroosiota. Kun Svenskt Vattenin teollisuusjätevesiohjeistuksen mukaan jäteveden magnesiumipitoisuus on yli 300 mg / l, magnesiumionit voivat aiheuttaa korroosiota jätevesijärjestelmän osille. Magnesiumionit ovat erityisen haitallisia betonille esiintyessään yhdessä sulfaatti-ionien kanssa. Ruotsissa teollisuuden viemäriverkostoon laskettavan jäteveden magnesiumipitoisuuden raja-arvoksi on asetettu 300 mg/l. Raja-arvoa ei saa hetkellisestikään ylittää. (Svenskt Vatten, 2012)

2.3 Magnesiumin kertyminen prosessivesiin

Useat magnesiumyhdisteet ovat helposti veteen liukenevia. Kun magnesium on liennut veteen, sen takaisin saostaminen on haastavaa johtuen sen hyvästä liukoisuudesta. Taulukossa 1 on esitetty yleisimpien magnesiumsuolojen liukoisuudet. Nykyisin teollisuuden prosesseissa vedet pyritään kierrättämään ja käyttämään mahdollisimman tarkasti ympäristön kuormittamisen vähentämiseksi. Joissakin teollisuuden vesikiirroissa veden kierrätyksen seurauksena magnesiumia voi kertyä vesikiertoihin jopa useita grammoja litraan. Tästä johtuen magnesium on verrattavissa natriumiin, jota voi myös kertyä vesikiertoihin. Natrium tulee usein prosesseihin ulkopuolelta esimerkiksi pH:n nostamisen yhteydessä. Teollisuuden sisäisessä vesikierrossa liian korkea magnesiumipitoisuus alentaa ekotehokkuutta ja aiheuttaa hävikkiä tuotannossa. (Kankkunen, 2018)

Taulukko 1, Yleisimpien magnesiumsuolojen liukoisuudet. (Lide, 2003-2004)

Yhdisteen nimi	Kemiallinen kaava	Liukoisuus veteen (g / l)
Magnesiumkarbonaatti	MgCO ₃	1,82
Magnesiumsulfaatti	MgSO ₄	357,25
Magnesiumhydroksidi	Mg(OH) ₂	0,00692
Magnesiumdivetyfosfaatti	Mg(H ₂ PO ₄) ₂ ·2H ₂ O	Liukenee veteen
Magnesiumvetyfosfaatti	MgHPO ₄ ·3H ₂ O	Heikosti veteen liukeneva
Magnesiumfosfaatti	Mg ₃ (PO ₄) ₂ ·5H ₂ O	0,00092
Magnesiumammoniumfosfaatti	MgNH ₄ PO ₄ ·6H ₂ O	Veteen liukenematon

2.3.1 Magnesiumin vaikutus sulfaatin poistoon

Nykyisin teollisuuden jätevesien ympäristökuormituksen osalta yhtenä suurimpana ongelmana ovat typpi- ja sulfaattipitoiset jätevedet. Sulfaatti on yleinen epäpuhtaus puunjalostus-, lannoite-, kemian- ja kaivosteollisuuden prosessien jätevesissä. Jätevesi voi sisältää sulfaattia jopa useita tuhansia milligrammoja litrassa. Sulfaatin joutuminen ympäristöön on aiheuttanut esimerkiksi kerrostuneisuutta vesistöihin ja sitä on havaittu kertyneen myös vesistöjen pohjasedimenttiin. (Luukkonen, 2017). Jätevesissä ja teollisuuden vesissä, jotka sisältävät sulfaattia useita grammoja litrassa, käytetään yleisesti sulfaatin poistamiseen kipsisaostusta. Siinä sulfaatti saostetaan yhtälön 1 mukaisesti kalsiumhydroksidin avulla kipsisakaksi. (Niskanen, 2014)



Saostumisen jälkeen kipsisakka erotetaan vedestä laskeuttamalla tai suodattamalla. Mikäli käsiteltävä vesi sisältää sulfaatin lisäksi korkeita magnesiumpitoisuuksia, estää magnesium sulfaatin saostumista kipsinä. Vedessä oleva magnesium kykenee pitämään sulfaatin liukoisessa muodossa ennen kuin magnesium saostuu hydroksidina pH:n noustessa yli 10,5:een. Käyttämällä kipsisaostusta sulfaatin poistossa päästään tyypillisesti sulfaattipitoisuuteen 1500-2 000 mg/l. Menetelmässä muodostuva kipsisakka on vesiliukoista mistä johtuen sillä ei päästä kovin alhaisiin sulfaattipitoisuuksiin. Kipsisakkasaostuksen haittapuolia on myös siinä syntyvä runsas sakkamäärä, mutta prosessina se on yleisesti käytetty ja kohtuullisen edullinen. (Niskanen, 2014) (Kankkunen, 2018)

Emma-Tuulia Tolosen, Jaakko Rämön ja Ulla Lassin tutkimuksessa (The effect of magnesium on partial sulphate removal from mine water as gypsum) tutkittiin magnesiumin vaikutusta sulfaatin poistamiseen kipsisakkasaostuksessa. Tutkimuksessa havaittiin, että magnesiumilla voi olla sulfaatin poistamisessa myös hyödyllisiä puolia. Magnesium alkaa saostumaan hydroksidina pH:n ollessa noin 9,5 ja saostuminen muuttuu merkittävästi pH arvossa 10,5. pH:ssa 12,5 brusiitin (magnesiumhydroksidi) kylläisyysindeksi on maksimiarvossa ja se ei enää pysty pitämään sulfaattia liukoisessa muodossa. Magnesiumin saostumisella bruttiitiksi (kalsiumfosfaattidihydraatti) pH:n arvossa 12,5 on positiivinen vaikutus kipsin saostukseen. (Tolonen;ym., 2015)

Kipsisakkasaostuksen lisäksi on sulfaatin poistamiseksi vesistä olemassa myös muita saostumenetelmiä, kuten bariumhydroksidisaostus, jarosiittisaostus, ettringiittisaostus ja siitä kehitetyt SAVMIN- ja CERS-saostus. Myös näissä saostusmenetelmissä magnesium joudutaan saostamaan korkean pH:n avulla ennen sulfaatinpoistoprosessia. (Niskanen, 2014)

2.3.2 Magnesiumin vaikutus litiumin talteenottoon

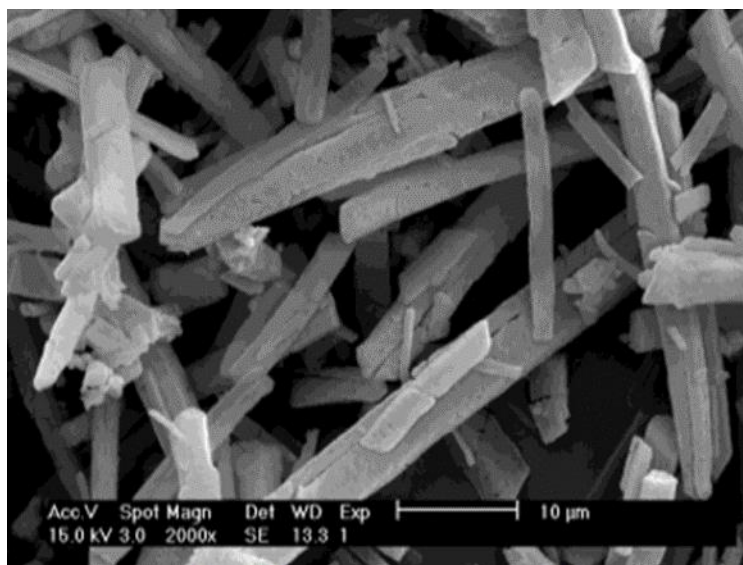
Akkukäyttöisten elektronisten laitteiden ja sähköautojen määrän kasvun myötä litiumin käyttö on jatkuvassa kasvussa. Yksi litiumin tuotantomenetelmä on erottaa sitä haihduttamalla ja saostamalla suolaisesta merivedestä ja suolajärvistä. Vesistöissä, joihin litiumia sisältäviä suoloja kerääntyy, on yleensä suotuisat olosuhteet kerääntyä myös muitakin mineraalisuoloja. Näitä ovat muun muassa natrium, kalium ja magnesium. Litiumin ja magnesiumin kemialliset ominaisuudet ovat hyvin samankaltaisia, jonka vuoksi ne ovat erittäin vaikeita erottaa toisistaan. Suolaisen vesistön magnesiumin ja litiumin määrien suhde on perinteisesti yksi tärkeimmistä tekijöistä, kun arvioidaan litiumteollisuuden hankkeiden kannattavuutta. (Partanen, 2016)

Mikäli litiumin talteenottoon onnistuttaisiin pienentämään suolaisten vesistöjen korkeita magnesiumpitoisuuksia ennen litiumin saostamista, se avaisi suuren määrän globaaleja litiumlähteitä. (Bogner, 2017)

3 MAGNESIUMIN POISTO VESILIUOKSISTA

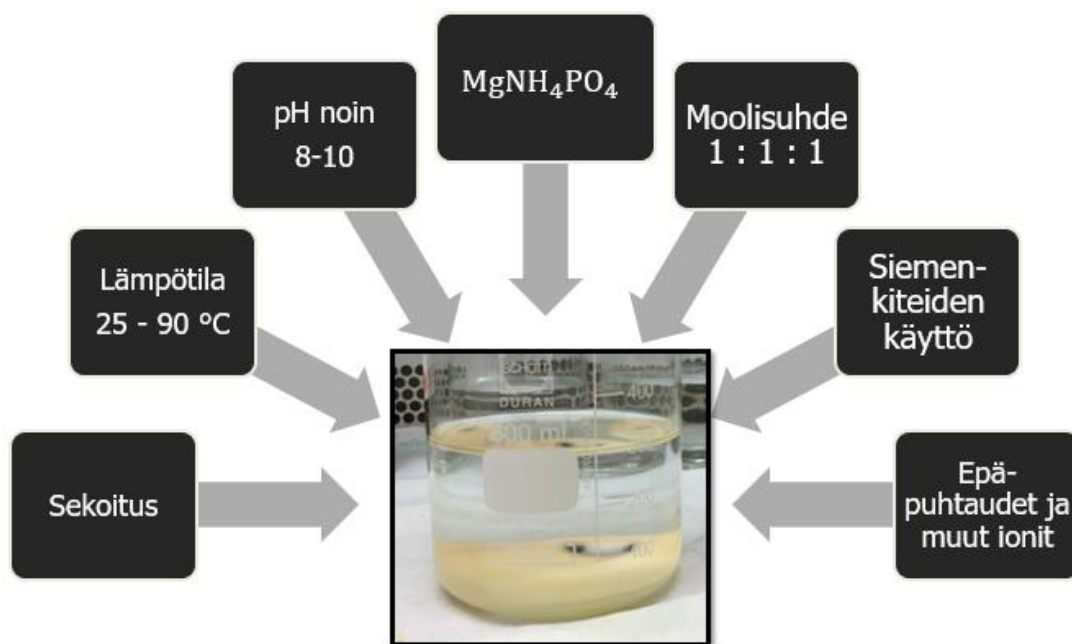
3.1 Struviittisaostus

Yksi mahdollinen menetelmä magnesiumin poistoon ja talteenottamiseen vesiliuoksista on struviittisaostuksen hyödyntäminen. Struviitti tunnetaan yleisesti myös lyhenteellä MAP (magnesium ammonium phosphate) eli magnesiumammoniumfosfaatti. Sen kemiallinen kaava on $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Struviitti on erittäin niukkaliukoista veteen (liukoisuus veteen 0,18 g/l) ja se on värittään valkeaa ja esiintyy kovina kiteinä. Struviitin kiderakenne näkyy kuvassa 1.



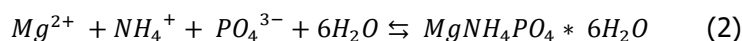
Kuva 1. Pyyhkäisyelektronimikroskoopin kuva talteenotetusta struviitista. (Le Corre1;ym., 2009, s 433-477)

Kuvassa 2 on kuvattu struviitin muodostumiseen vaikuttavia tekijöitä. Struviitin muodostumiseen tarvitaan vähintään magnesiumin, ammoniumtypen ja fosforin ioneista kylläinen liuos, joka on emäksinen pH:n ollessa alueella 8-10. Lisäksi korkea lämpötila (25 – 90 °C) edistää struviitin muodostumista. Struviitin saostumisen kannalta optimitilanne muodostuu, kun magnesiumin, ammoniumin ja fosforin moolisuhde on n. 1: 1: 1 ja muut tekijät, kuten liuoksen lämpötila, saostuksen viipymä ja sekoitus ovat sopivat (Liu;ym., 2011). Lisäksi struviittikiteiden muodostumista voidaan tehostaa käyttämällä saostusprosessissa siemenkiteitä. Käsiteltävän veden epäpuhtaudet ja muut ionit kuten natrium voivat heikentää struviitin saostumista.



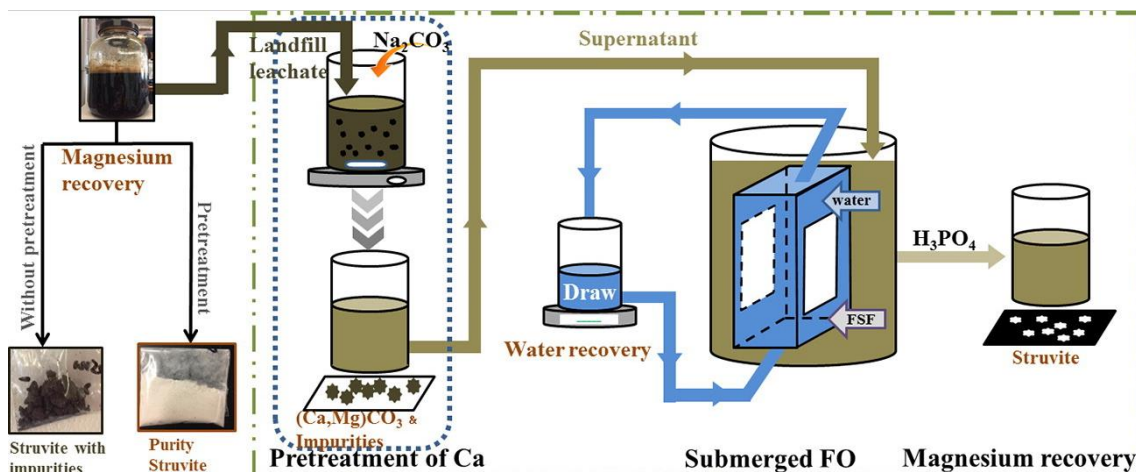
Kuva 2. Struviitin muodostumiseen vaikuttavat tekijät. (Sonninen, 2018)

Struviitin muodostumista voidaan kuvata seuraavalla reaktioyhtälöllä. (Metcalf & Eddy, 2014)



Struviitin on todettu olevan tehokas, hitaasti vapautuva lannoite, joka toimii magnesiumin, typen ja fosforin lähteenä kasveille. Struviitilla on alhainen vesiliukoisuus (0,018 g / 100 ml 25 °C: ssa) mikä tekee ravintoaineista vähemmän liikkuvia verrattuna erittäin liukosiin lannoitteisiin. Hitaasta vapautumisesta aiheutuvia hyötyjä on se, että kasvit pystyvät käyttämään enemmän lannoitteen ravintoaineita, lannoitusväli voi olla harvempi ja pohjaveteen tai pintavaluntaan tapahtuvaa huuhtoutumista ja samalla ravinteiden menetystä on vähemmän. Jätevedenpuhdistamosta talteenotetussa struviitissa ei esiinny raskasmetalleja tai raskasmetallipitoisuudet ovat alhaiset. (Liu;ym., 2011 ss. 1699 - 1705) (Urdalen, 2013)

Wu, Zou, Liang, Qian ja He käsittelivät tutkimuksessaan magnesiumin talteenottoa struviittisaostusmenetelmällä kaatopaikan suotovesistä. Kaatopaikan suotovedet sisälsivät paljon eri epäpuhtauksia sekä yhdisteitä. Suotovedessä ammonium- ja magnesiumpitoisuudet olivat paljon korkeammat kuin fosfaattipitoisuus. Struviitin muodostumiseen tarvittavan oikean moolisuhteen saavuttamiseksi suotovedessä käytettiin lisäfosfaatin lähteenä fosforihappoa (H_3PO_4). He käyttivät kuvan 3 mukaisessa talteenottomenetelmässään struviittisaostuksen esikäsittelyssä kalsiumsaostuksen lisäksi osmoosisuodatusta. (Wu;ym., 2018 ss. 137 - 146)



Kuva 3. Kaaviokuva magnesiumin talteenottomenetelmästä struviittisaostuksella kaatopaikan suotovedestä (Wu;ym., 2018 ss. 137 - 146).

Kaatopaikan suotoveden struviittisaostuksessa haasteita aiheuttavia tekijöitä olivat muun muassa suotoveden sisältämät raskasmetallit ja sadeveden aiheuttamat muutokset veden laadussa (Wu;ym., 2018 ss. 137 - 146).

Struviittisaostamista käytetään jätevedenpuhdistamoilla fosforin talteenottoon lietteen nestefaasista. Jätevedet sisältävät fosforia ja typpeä, joten struviitin muodostumiseen tarvittavien ammoniumin ja fosfaatin lisäksi on lisättävä magnesium. Magnesiumin lähteenä käytetään magnesiumhydroksidia, -kloridia tai -oksidia. Tähän on kehitetty useita erilaisia, teollisen mittakaavan prosesseja. Jätevedenpuhdistamon nestefaaseja ja lietettä hyödyntävä kiteytysprosessi on struviitin valmistuksen suhteen menestyneimpiä fosforin talteenottomenetelmiä teollisessa mittakaavassa tällä hetkellä. Tunnetuimpia kaupallisia prosesseja ovat saksalainen AirPrex, hollantilainen Crystalactor, Pearl®, PHOSPAQ™ ja japanilainen Phosnix. (Sääluoto, 2014)

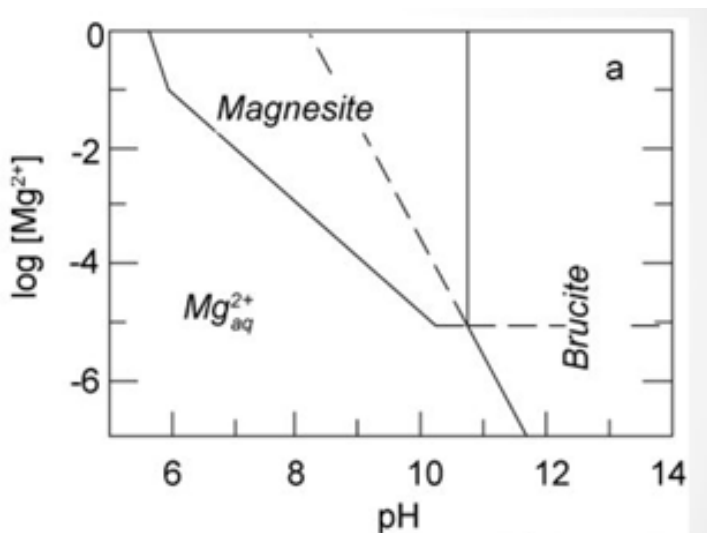
Fosforin talteenotossa kiteytysprosessin viipymääjat ovat kohtuullisen pitkiä. AirPrex:n 500 m³ reaktorin viipymäaikana käytetään kahdeksaa tuntia. Phosnix-prosessissa hyödynnetään siemenkidemateriaalina takaisin kierrätettyä hienojakoiseksi jäänyttä struviittia ja kymmenen päivän viipymäaikana struviittikiteistä muodostuu halkaisijaltaan 0,5 – 1,0 mm:n kokoisia. (Sääluoto, 2014)

Teollisuudessa ja jätevesien käsittelyssä struviitti voi olla joissain tapauksissa myös ongelma, sillä sitä voi saostua tahattomasti esimerkiksi jätevesijärjestelmien osiin. Tietyissä olosuhteissa struviittikiteistä voi muodostua tukoksia muun muassa putkistoihin. Riskialtista saostuminen on etenkin alueille mihin kohdistuu kasvavaa pyörteisyyttä esimerkiksi pumpuissa ja putkien mutkissa yms. (Metcalf & Eddy, 2014)

3.2 Kalsiumhydroksidisaostus

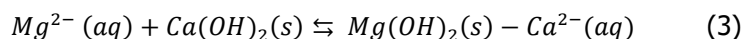
Kalsiumhydroksidi (Ca(OH)₂) eli sammutettu kalkki on yleisesti käytetty kemikaali erilaisten vesien käsittelyssä. Sammutettua kalkkia käytetään muun muassa vesilaitoksilla juoma- ja jäteveden pH:n nostamiseen ja alkaliteetin säätämiseen. Teollisuudessa kalkkia käytetään runsaasti kaivosvesien

käsittelyssä ja teollisuuden jätevesien neutralointiin. Lisäksi kalkkia käytetään fosforin ja metallien saostamiseen sekä lietteiden stabiloimiseen. Kalkkia vesienkäsittelyssä käytettäessä on yleinen menetelytapa sekoittaa kalkki veteen ennen kalkin tuomista prosessiin. Kalkkivettä käytettäessä reaktio varsinaisessa prosessissa on nopeampi ja tasaisempi, sillä liukenemisprosessi on tapahtunut jo kalkkiveden valmistuksessa. (Nordkalk.fi, 2018)



Kuva 4. pH:n vaikutus magnesiumin saostumiseen. (Stumm;ym., 1995)

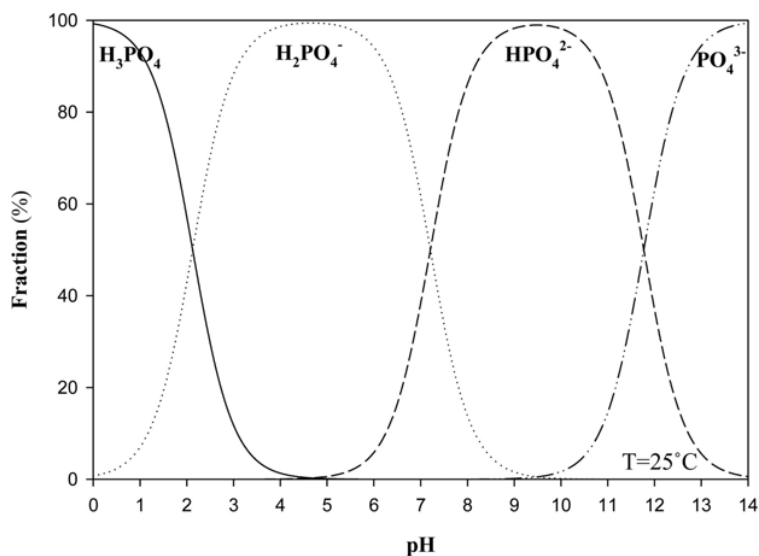
Kun kalsiumhydroksidi lisätään magnesiumipitoiseen prosessiveteen, vedessä liukoisena oleva magnesium saostuu niukkaliukoisena magnesiumhydroksidina (brusiitti) ja kalsium jää liukoisena veteen alla olevan reaktion mukaisesti.



Magnesiumin saostuminen riippuu pH:sta. Kuvasta 4 nähdään että, magnesiumin saostuminen hydroksidina on voimakkainta pH alueella 10 – 12. Liuoksen pH pidetään saostuksen aikana halutulla alueella lisäämällä kalsiumhydroksidia. Saostunut magnesiumhydroksidi voidaan erottaa liuksesta suodattamalla tai selkeyttämällä.

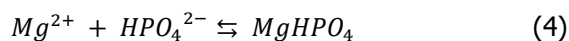
3.3 Fosfaattisaostus

Tehokas saostaminen riippuu syntyvien yhdisteiden liukoisuudesta. pH:n muutoksilla saadaan yhdiste saostumaan mahdollisimman niukkaliukoisena. Fosfaattiyhdisteiden liukenevuus vähenee pH:n kasvaessa, joten pH:ta säätelemällä voidaan vaikuttaa millä hapetusluvulla (0-3) fosfaatti liukenee ja saostuu (Reuna, 2015)



Kuva 5. pH:n vaikutus fosfaatti-ionien jakautumiseen vesiliuoksessa. (Luong;ym., 2017)

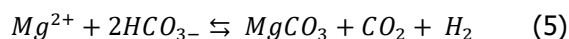
Lisättäessä vetyfosfaattia magnesiumipitoiseen prosessiveteen saostuu vedessä liukoisena oleva magnesium veteen heikosti liukenevana magnesiumvetyfosfaattina alla olevan reaktion mukaisesti.



Saostunut magnesiumvetyfosfaattii voidaan erottaa liuoksesta suodattamalla tai selkeyttämällä. Eri- laisten magnesiumfosfaattien liukoisuus vaihtelee yhdisteen mukaan. Magnesiumvetyfosfaatti on heikosti veteen liukeneva ja magnesiumfosfaatti on niukkaliukoinen, kun taas magnesiumvetyfosfaatti on veteen liukeneva. Kuvassa 5 nähdään, että erilaisten magnesiumfosfaattien liukeneminen ja saostuminen ovat käänteisiä reaktioita. (Reuna, 2015) Mikäli pH ei suosi sakan pysyvyyttä niin fosfaatti liukenee hiljalleen takaisin käsiteltävään veteen.

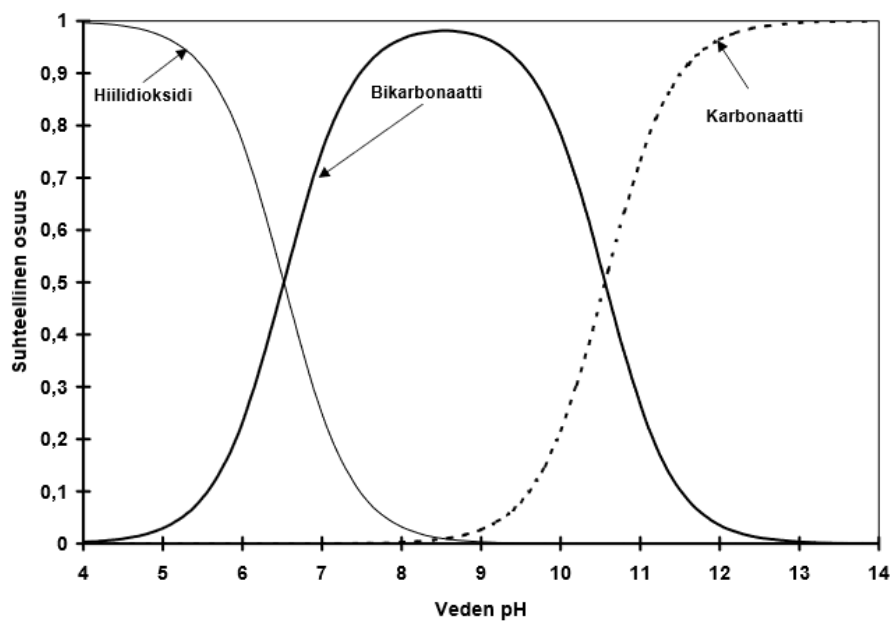
3.4 Karbonaattisaostus

Lisättäessä karbonaattia magnesiumipitoiseen prosessiveteen yhtälön 5 mukaisesti, vedessä oleva magnesium saostuu liukoisena magnesiumkarbonaattina ja lisäksi reaktiossa muodostuu hiilidioksidiä ja vetykaasua.



3.5 Hiilidioksidin syötön vaikutus saostamiseen

Hiilidioksidi liukenee helposti ja runsaasti veteen. Veteen liunnut hiilidioksidi nostaa alkaliteettia eli veden puskurointikykyä pH:n muutoksia vastaan. Kuvassa 6 nähdään hiilidioksidin, bikarbonaatin ja karbonaatin osuuksien riippuvuus veden pH:sta. (Vesi- ja viemärlaitosyhdistys, 2002). Magnesiumin saostamiseen prosessivedestä tarvitaan yli 9 pH, jolloin veteen syötetystä hiilidioksidista muodostuu karbonaattiyhdisteitä.



Kuva 6. Veden pH:n vaikutus hiilidioksidin eri muotoihin. (Vesi- ja viemärlaitosyhdistys, 2002)

4 MAGNESIUMIN POISTOKOKEET PROSESSIJÄTEVEDESTÄ

4.1 Struviittisaostuskokeet

Struviittisaostuksen avulla suoritettavat magnesiumin poistokokeet toteutettiin Savonian Ympäristötekniikan laboratoriossa syksyn 2017 aikana. Struviitin muodostumiseen tarvitaan magnesium, fosfaatti ja ammoniumionit moolisuhteessa 1 : 1 : 1. Koska testattavan veden magnesiumpitoisuudet olivat korkeat, fosfaattia sekä ammoniumtyyppiä oikeassa moolisuhteessa lisäämällä saostuksen lopputuotteena pitäisi syntyä struviittia. Kokeita tehtiin kaksi kuuden astian sarjaa.

4.1.1 Käytetyt materiaalit

Struviittisaostuksen avulla tehtävissä magnesiumin poistokokeissa vetenä käytettiin teollisuuslaitoksen esikäsiteltyä prosessivettä. Testattavaa vettä oli kolmea jaetta, jotka erosivat toisistaan pH:n osalta. Vedet olivat alun perin happamampia ja niiden pH:t oli esikäsitteilykokeissa nostettu tasoille 6, 7 ja 8 joko ammoniakilla tai natriumhydroksidilla. Esikäsitteilyn jälkeen vedet analysoitiin UEF:n laboratoriossa ja vesien pääkomponentit olivat magnesium 488 - 563 mg/l, kalsium 35 - 43 mg/l, mangaani 44 - 276 mg/l, sulfaatti 4950 – 5130 mg/l ja rauta 0 - 709 mg/l. Testeissä käytettyjen vesien lähtöpitoisuuksissa oli pH:sta johtuvia eroja ja tarkat astiakohtaiset pitoisuudet ovat näkyvillä tulokset osan taulukossa 2.

4.1.2 Käytetyt laitteet

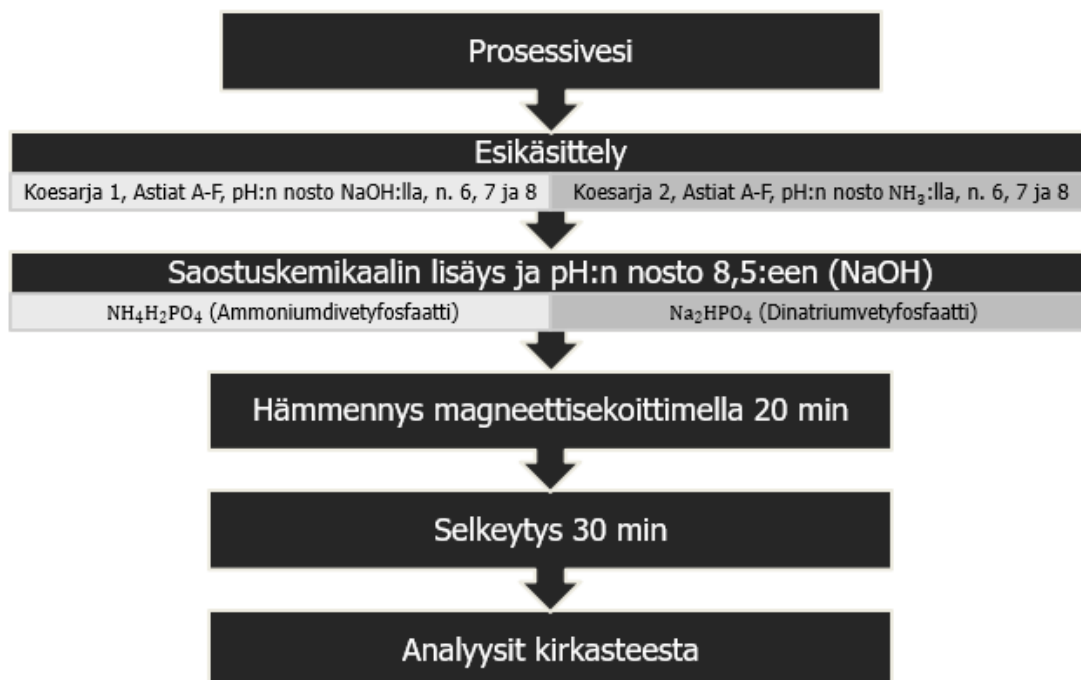
Struviittikokeiden saostuksen aikaiseen sekoitukseen ja hämmennykseen käytettiin magneettisekoitinta. Kokeiden aikana pH ja lämpötila mitattiin WTW pH 3210 -monitoimimittarilla.

4.1.3 Käytetyt analyysimenetelmät

AAS-analyysit magnesiumin ja natriumin määrittämistä ja EDXRF-analyysit raudan, mangaanin ja kalsiumin määrittämistä varten tehtiin Itä-Suomen yliopiston laboratoriossa.

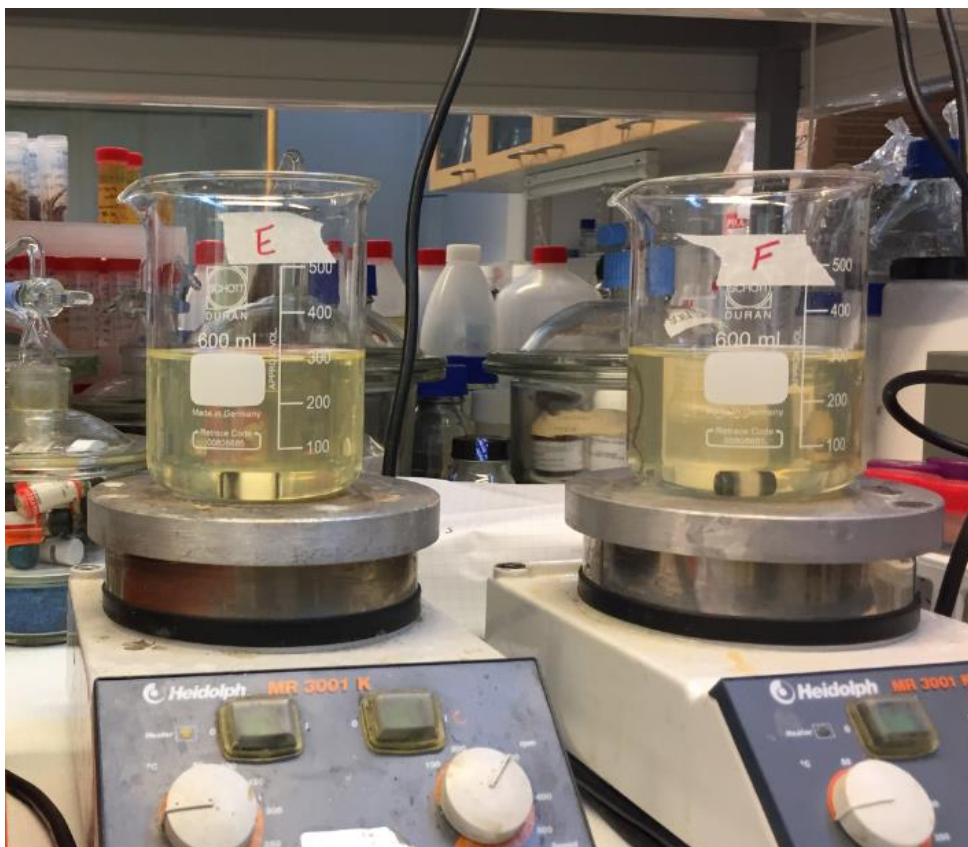
4.1.4 Struviittikokeiden suoritus

Struviittisaostuksessa saostuskemikaalina käytettiin ensimmäisessä koesarjassa ammoniumdivetyfosfaattia ja toisessa koesarjassa dinatriumvetyfosfaattia kuvan 7 kaavion mukaan. Jälkimmäisessä koesarjassa käytettävän veden pH oli säädetty ammoniakilla (NH₃), josta saatiin struviitin muodostumiseen tarvittava ammonium.



Kuva 7. Struviittisaostuskokeiden toteutuskaavio.(Sonninen, 2018)

Saostus tehtiin dekantterilasissa, joka asetettiin magneettisekoittimen päälle. Testattavaa vettä laitettiin 300 ml dekantterilasiin. Saostuksessa käytettävän fosfaattiyhdisteen lisättävä määrä laskettiin vedestä esikäsittelyn jälkeen mitattujen magnesiumpitoisuuksien perusteella ja yhdiste lisättiin astioihin suolana. Näytettä sekoitettiin magneettisekoittimella kemikaalin lisäyksen ja pH:n noston ajan. Kuvassa 8 on käynnissä fosfaattiyhdisteen sekoitus esikäsiteltyyn prosessiveteen. Saostusentavoite pH oli 8,5 ja pH:n nostamiseen käytettiin natriumhydroksidia (NaOH 50 %). Sekoitusta jatkettiin pH:n noston jälkeen 20 minuuttia, jonka jälkeen näytteen annettiin selkeytyä 30 minuuttia. Selkeytyksen jälkeen kirkasteesta otettiin näyte magnesiumin poiston analysointia varten. Nesteiden lämpötilat olivat saostuksen aikana 25 - 27 °C.



Kuva 8. Fosfaattiyhdisteen sekoitus veteen struviittikokeissa tehtiin magneettisekoittimella. (Sonni-
nen, 2017)

4.2 Magnesiumin poisto prosessivedestä hydroksidi-, fosfaatti- tai karbonaattisuolana

Magnesiumin poistoa prosessivedestä niukkaliukoisina magnesiumsuoloina testattiin yksinkertaisilla saostuskokeilla, jotta struviittisaostukselle saatiin vertailukokeita. Kokeet toteutettiin Savonian Ympäristötekniikan laboratoriossa maaliskuun 2018 aikana.

4.2.1 Käytetyt materiaalit

Saostamalla tehtävissä magnesiumin poistokokeissa vetenä käytettiin myös teollisuuslaitoksen prosessivettä. Vesi erosi struviittikokeissa käytetystä vedestä ja se oli lähtöisin eri paikasta. Veden pH oli 8,2 ja pääkomponentit olivat magnesium 6110 mg/l, kalsium 493 mg/l, natrium 2270 mg/l, sulfaatti 29760 mg/l sekä rauta 5,2 mg/l. Kalsiumhydroksidina käytettiin Nordkalk:n SL 90 sammutettua kalkkia, kaliumfosfaatti oli JT Bakerilta (analyysilaatu). Natriumkarbonaatti oli Riedel-de Haen Sodium carbonate (analyysilaatu) ja kaliumkarbonaatti Riedel-de Haen Potassium carbonate R. G. 31245 (analyysilaatu). Käytettävä hiilidioksidi (CO₂) oli Woikosken teknisen laadun hiilidioksidi.

4.2.2 Käytetyt laitteet

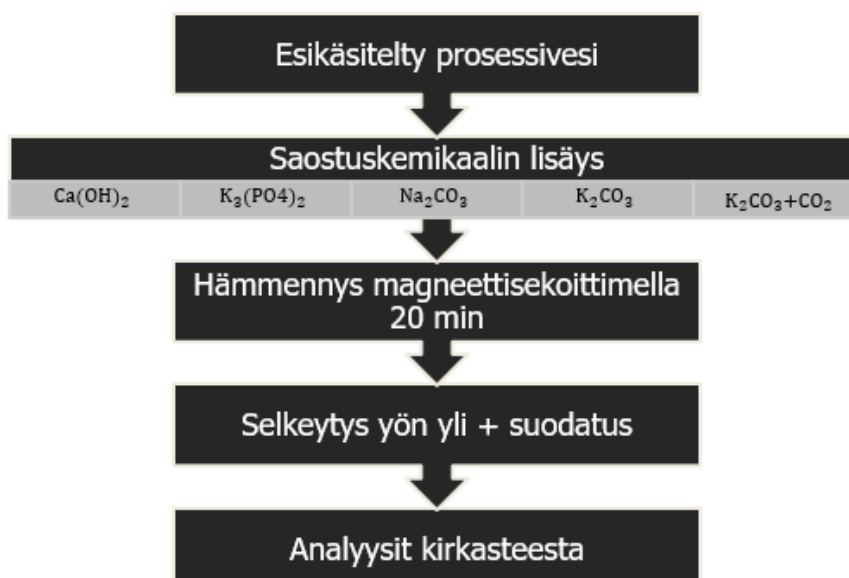
Kokeiden saostuksen aikaiseen sekoitukseen ja hämmennykseen käytettiin magneettisekoitinta. Kokeiden aikana pH:ta ja lämpötilaa mitattiin jatkuvasti sekoituksen ja kemikaalien lisäyksen ajan HACH HQ40d – monitoimimittarilla. Näin pystyttiin seuraamaan lisättävän kemikaalin vaikutusta pH:n muutoksiin.

4.2.3 Käytetyt analyysimenetelmät

Testeistä otetut näytteet toimitettiin Labtium Oy:lle, jossa vesistä analysoitiin liukoiset metallit ICP-OES-laitteistolla 095P-menetelmällä. Saostuskokeiden näytteitä analysoidessa Labtium Oy:ssa havaittiin, että näytteisiin oli muodostunut sakkaa varastoinnin aikana. Saostuskokeiden tekemisen ja näytteiden analysoinnin välissä aikaa kului noin viikko. Ennen analysointia näytteisiin lisättiin 2 ml väkevää typpihappoa, joka liuotti putkista näkyvän sakan. Vesinäytteet suositellaan kestäväitäväksi, mikäli niitä ei voida heti toimittaa analysoitavaksi (Kankkunen, 2018).

4.2.4 Kokeiden suoritus

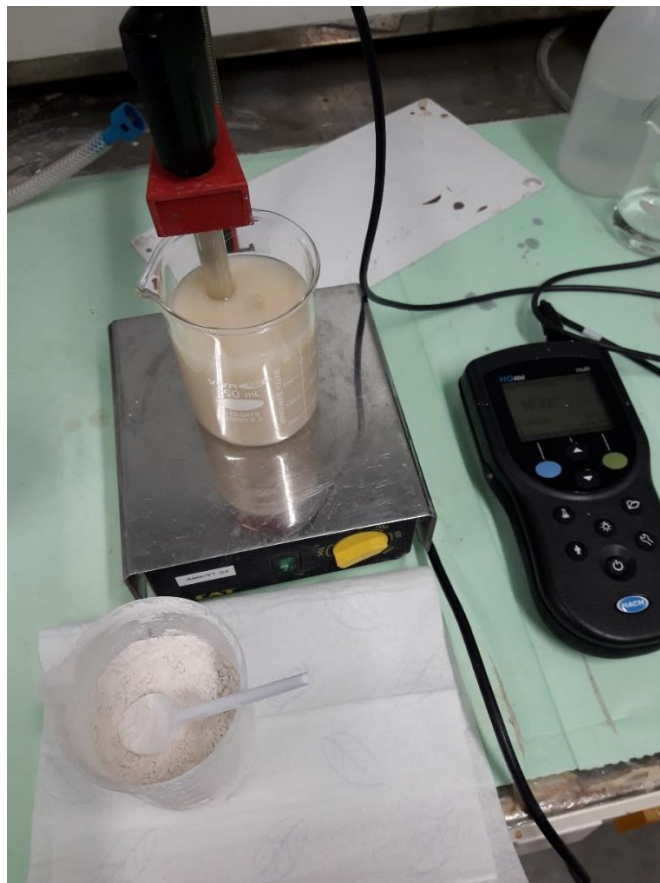
Kolmannessa koesarjassa testattiin kuvassa 9 olevan kaavion mukaisesti magnesiumin saostumista neljää eri kemikaalia käyttäen ja lisäksi viidennessä kokeessa testattiin kaliumkarbonaatin sekä hiilidioksidin yhteisvaikutusta. Testattavaa vettä laitettiin 200 ml dekantterilasiin ja sekoitukseen käytettiin magneettisekoitinta. Kokeissa käytettävät kemikaalit lisättiin kiinteänä ja kemikaalia lisättiin vähän kerrassaan, niin että saostumisen havaittiin tapahtuvan. Kemikaalien lisäyksen aikana magneettisekoittimen kierrosnopeus pidettiin sekoitusnopeudella ja saostumisen jälkeen nopeus laskettiin hämmennysnopeudelle 20 minuutin ajaksi, jonka jälkeen näytteen annettiin selkeytyä yön yli. Seuraavana aamuna kirkasteesta otettiin näyte magnesiumin poiston analysointia varten. Testien näytteet suodatettiin 0,45 µm ruiskusuodatinta käyttäen. Nesteiden lämpötilat olivat saostuksen aikana 25 - 27 °C.



Kuva 9. Saostuskokeiden toteutuskaavio.(Sonninen, 2018)

Kokeessa, jossa saostukseen käytettiin kaliumfosfaattia havaittiin, ettei kemikaalin lisääminen nostanut pH:ta, joten pH:ta nostettiin lisäämällä kaliumfosfaatin yhteydessä kaliumhydroksidia.

Viidennessä kokeessa saostaminen toteutettiin samalla tavalla kuin aikaisemmissa saostuskokeissa, mutta ennen kemikaalin lisäystä veteen laskettiin hiilidioksidia (CO₂) hyvin pienellä paineella, ilmastuskiven kautta. Hiilidioksidikaasun lisäykselle pH laski tasolle noin 7. Tässä vaiheessa veteen alettiin lisäämään hiilidioksidin lisäksi vähän kerrassaan kaliumkarbonaattia. Saostuminen tapahtui pH:n noustessa tasolle noin 10.



Kuva 10. Koeasetelma kalsiumhydroksidisaostuksessa. (Sonninen, 2018)

5 TULOKSET

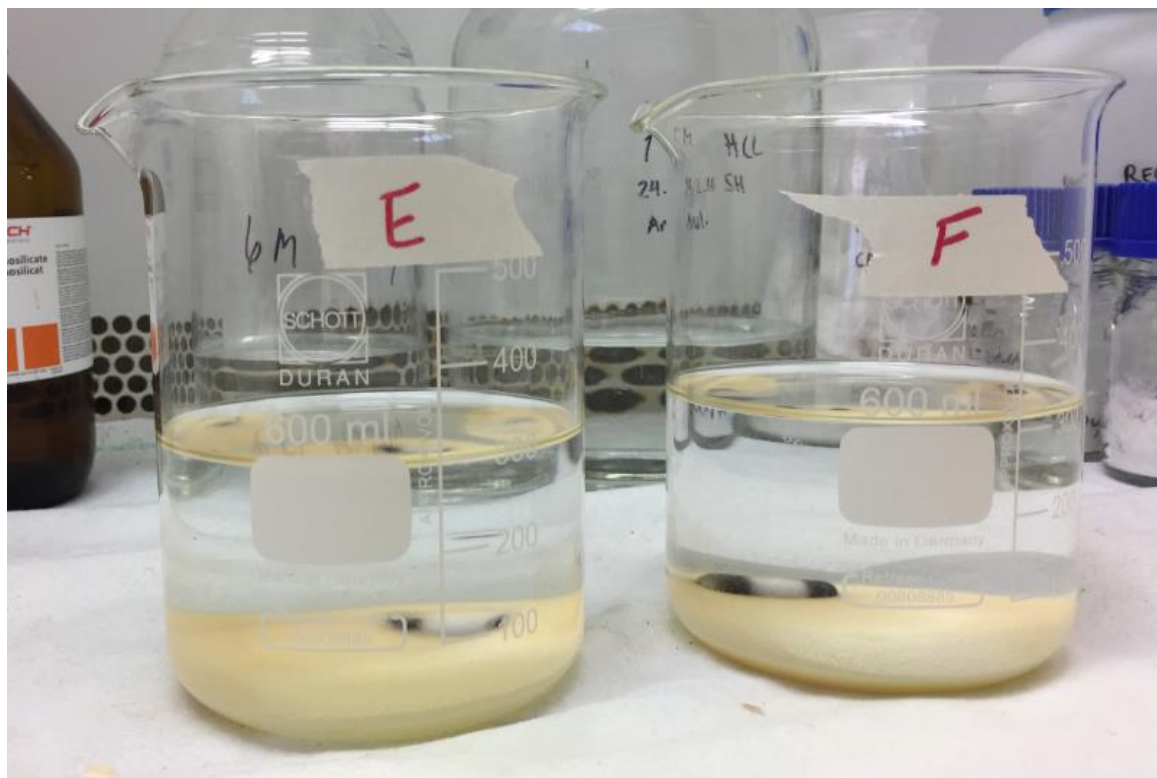
5.1 Struviittisaostus kokeet

Taulukosta 2 nähdään, että ensimmäisessä koesarjassa ammoniumdivetyfosfaatilla saostettaessa saatiin struviittisaostus-koesarjojen parhaat magnesiumin reduktiot. Magnesiumin poistoreduktio oli parhaimmillaan F-astian näytteessä 99,6 %. mutta magnesiumin poistoreduktio 95,8 %. Astioiden E ja F pH:t olivat jo lähtökohtaisesti koesarjan korkeimmat, noin 8 ja toisessa vaiheessa pH nostettiin tasolle noin 9. Näissä astioissa magnesiumin hyviä reduktiotuloksia saattoi myös auttaa se, että magnesiumia oli noin 10 % vähemmän kuin astioissa A – D. Tämä voi johtua siitä, että magnesiumia on voinut saostua esikäsitteilykokeissa.

Taulukko 2. Struviittisaostuskokeiden tulokset

Näyte	pH esikäsitteilyn jälkeen	pH saostuksessa	Mg pitoisuus ennen (mg/l)	Mg pitoisuus jälkeen (mg/l)	Mg poisto reduktio %	
Koesarja 1, $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ pH nostettu NaOH:lla	Astia A	6,1	8,6	554,4	200,0	63,9
	Astia B	6,0	10,3	553,7	82,0	85,2
	Astia C	7,0	8,8	555,8	112,0	79,8
	Astia D	6,9	8,9	539,5	141,0	73,9
	Astia E	8,1	9,3	502,6	21,0	95,8
	Astia F	8,1	9,3	488,4	2,0	99,6
Koesarja 2, Na_2HPO_4 ph nostettu NH_4OH :lla	Astia A	6,0	8,6	563,4	238,0	57,8
	Astia B	6,0	8,8	560,4	235,0	58,1
	Astia C	6,9	8,7	558,2	147,0	73,7
	Astia D	6,9	8,7	562,6	153,0	72,8
	Astia E	8,0	9,0	547,8	24,0	95,6
	Astia F	8,1	8,7	552,6	16,0	97,1

Toisessa koesarjassa dinatriumvetyfosfaatilla saostettaessa magnesiumin reduktiot olivat parhaimmillaan 97 % ja rinnakkaisastiassa 95,6 %. Struviittisaostuskokeissa pH:n nostamisessa käytettiin natriumhydroksidia (NaOH 50 %). Veden korkea natriumpitoisuus voi olla heikentävä tekijä struviitin saostusprosessissa. Kuvasta 11 on nähtävissä saostettaessa syntyneen sakan määrä.



Kuva 11. Dinatriumvetyfosfaatilla saostetuissa struviittikokeissa muodostui vaaleaa sakkaa. (Sonni-
nen, 2017)

5.2 Magnesiumin poisto prosessivedestä hydroksidi-, fosfaatti- tai karbonattisuolana

Näiden kokeiden alkuaineiden määrittäminen tehtiin Labtium Oy:n laboratoriossa ICP-OES-tekniikalla ja analyysien Labtium koodi oli 095P (liukoiset metallit). Kolmannessa koesarjassa parhaiten magnesiumia saostui magnesiumhydroksidina, jossa poistoreduktio oli 99,9 %. Magnesiumin poistaminen fosfaatti ja karbonattisuolana antoi poistoreduktioiksi 70 - 80 % (taulukko 3).

Taulukko 3. Saostuskokeiden tulokset.

Näyte		pH esikäsitteilyn jälkeen	pH saostuksessa	Mg pitoisuus ennen (mg/l)	Mg pitoisuus jälkeen (mg/l)	Mg poisto reduktio %
Koesarja 3	Ca(OH) ₂	8,0	10,2	6110,0	7,6	99,9
	K ₃ (PO ₄) ₂	8,5	10,3	6110,0	1740,0	71,5
	Na ₂ CO ₃	8,5	10,4	6110,0	1230,0	79,9
	K ₂ CO ₃	8,2	10,0	6110,0	1390,0	77,3
	K ₂ CO ₃ + CO ₂	8,1	10,3	6110,0	1340,0	78,1

Koesarja 3:n viidennessä astiakokeessa testattiin hiilidioksidin vaikutusta saostustehokkuuteen. Kokeessa käytettiin saostuskemikaalina kaliumkarbonaattia samalla tavalla kuin koesarja 3:n neljännes-

sä astiassa. Neljännen ja viidennen astian magnesiumin poistotuloksessa ei juurikaan ollut eroa. Viidennen astiakokeen aikana saostustapahtuma oli huomattavasti pidempi hiilidioksidin vaikutuksen takia.

6 JOHTOPÄÄTÖKSET

Magnesiumin poistaminen ja talteenottaminen saostamalla metallipitoisista prosessivesistä on haastellinen tehtävä. Ongelmia aiheuttaa muun muassa magnesiumin saostamisessa tarvittava korkea pH, 9-12. Monet teollisuuden prosessivedet ovat happamia, pH:n ollessa jopa 2-3. Happamista prosessivesistä tarvitaan suuri määrä kemikaalia pH:n nostoon, esimerkiksi NaOH:a tai kalsiumhydroksidia ennen varsinaista magnesiumin saostamista. Rungas kalkin lisääminen aiheuttaa suuria sakkamääriä ja useasti käsiteltävät vesimäärät ovat suuria minkä takia pH:n säätäminen kalkilla on usein hankalaa tai kallista. Suurien sakkamäärien käsittely on käytännössä haasteellista.

Rungas pH:n nostaminen natriumhydroksilla lisää suolan määrää entisestään jätevesissä, mikä tekee magnesiumin poistosta usein hyödytöntä. Teollisuuslaitoksen ympäristöluvassa on määritetty jätevesille maksimipitoisuuksien lisäksi happamuuden rajat, yleensä se on määritelty välille 6 - 10. Tästä seuraa, että magnesiumin poiston takia nostettu pH joudutaan neutraloimaan jätevesissä päästörajien alueelle esimerkiksi hiilidioksidin avulla. Tämä aiheuttaa prosessiin lisää vaihteita ja nostaa kustannuksia.

Struviittisaostus koesarjoissa 1 ja 2 parhaat magnesiumin poistoreduktiot saatiin ammoniumdivetyfosfaatilla saostettaessa. Poistoreduktio oli parhaimmillaan 99,6 % ja rinnakkaisastiassa reduktio oli 95,8 %.

Dinatriumvetyfosfaatin saostuksessa magnesiumin poistoreduktiot olivat parhaimmillaan 97 % ja rinnakkaisastiassa 95,6 %. Verrattaessa struviittisaostuksen magnesiumin poistotuloksia havaitaan, että näillä ei käytännössä tehollisesti ole suurta eroa. Kolmannessa koesarjassa parhaiten magnesiumia saostui magnesiumhydroksidina, jossa poistoreduktio oli 99,9 %. Magnesiumin poistaminen fosfaatti ja karbonaattisuolana antoi kohtuullisia tuloksia poistoreduktion ollessa 70 - 80 %:n välillä.

Tässä opinnäytetyössä paneuduttiin magnesiumin poistoon ja talteenottamiseen teollisuuden prosessivedestä laboratorio mittakaavan saostuskokeiden avulla. Struviittisaostuskokeissa joissa veden pH nostettiin korkeaksi, magnesium saatiin saostumaan prosessivedestä lähes kokonaan. Kokeissa syntyneet sakkamäärät olivat kohtuullisen suuria, ottaen huomioon käsiteltävän veden magnesiumipitoisuuden. Silmämääräisesti sakkaa tutkittaessa ei ollut havaittavissa muodostuneita struviittikiteitä. Puhtaan struviitin varmistamiseksi, sakka olisi hyödyllistä analysoida. Tässä työssä sakan analysointiin ei ollut mahdollisuutta.

Saostuskokeet osoittavat että teollisuuden prosessivesistä voi muodostua struviittisaostuksen olosuhteissa muitakin yhdisteitä, esimerkiksi

- magnesiumfosfaattia
- magnesiumvetyfosfaattia
- magnesiumdivetyfosfaattia
- kalsiumfosfaattia

Puhtaalla struviitilla on kaupallista arvoa ja mikäli yhdisteen kiteiden laatu on hyvä, sitä on mahdollista käyttää lannoitteena ilman jatko-prosessointia. Vaikka struviittikokeissa muodostunut sakka ei olisi struviittia, se sisältää samoja ravinteita ja ominaisuuksien puolesta sitä mahdollisesti voisi käyttää lannoitteiden raaka-aineena. Struviittikokeiden sakat ovat niukkaliukoisia, mikä olisi lannoitekäytössä eduksi. Käytännössä ravinteiden hidasliukoisuus vähentää niiden huuhtoutumista ja antaa kasveille pitkäkestoisen lannoitevaikutuksen. Sakan käyttäminen lannoitekäytössä edellyttää, että käsiteltävä prosessivesi ei saa sisältää raskasmetalleja. Struviittisaostuskokeissa viipymäaikana käytettiin 50 minuuttia, kun vastaavasti fosforin talteenotossa struviittikiteytyksellä käytetään kaupallisissa prosesseissa jopa yli viikon pituisia viipymäaikoja. Pidemmän viipymäajan käyttäminen struviittikokeissa antaisi todennäköisesti paremmat mahdollisuudet struviitin kiteytymiselle. Käytännön prosesseissa missä käsiteltävien vesien virtaamat ovat suuria aiheuttaa esimerkiksi useamman vuorokauden pituisen viipymän käyttäminen haasteita.

Mikäli struviittisaostuksella halutaan poistaa prosessivedestä magnesiumia, olisi edullisempaa ja ekotehokkaampaa soveltaa sitä vesissä, mitkä sisältävät magnesiumin lisäksi joko tyyppiä tai fosforia. Tällöin riittäisi struviitin muodostumiseen tarvittavan yhden kemikaalin lisääminen ja moolisuhteiden optimointi.

Kun haetaan hyvää lopputulosta saostuksessa, kannattaa alusta pitäen hyödyntää erilaisia mallinnusohjelmia esimerkiksi Outotecin kemiallinen reaktio- ja tasapaino-ohjelmisto HSC Chemistry. HSC on suunniteltu erilaisiin kemiallisiin reaktioihin ja tasapainolaskelmiin sekä prosessisimulaatioon. Muiden valmistajien vastaavia tuotteita ovat esimerkiksi MINEQL ja TOXCHEM-mallinnusohjelmat. Teollisuudessa uusien käsittelymenetelmien käyttöönottamisessa menetelmän toimivuuden lisäksi menetelmän taloudellinen arviointi on keskeinen tekijä.

LÄHTEET JA TUOTETUT AINEISTOT

- Bogner, Stephan. 2017.** Magnesium Revolution in the Lithium Industry. [Online] 16. Lokakuu 2017. [Viitattu: 30. Huhtikuu 2018.]
<http://www.stockhouse.com/news/newswire/2017/10/16/magnesium-revolution-lithium-industry>.
- Geologian tutkimuskeskus. 2013.** Kriittiset metallit ja mineraalit sekä niiden alueellinen jakautuminen ja esiintymispotentiaali Suomen ja Fennoskandian alueilla. [Online] 2013. [Viitattu: 27. Maaliskuu 2018.] http://tupa.gtk.fi/raportti/arkisto/102_2013.pdf.
- Höök, Tuula. 2014.** ValuAtlas Valimotekniikan perusteet. [Online] Tampereen teknillinen yliopisto, 2014. [Viitattu: 2. Huhtikuu 2018.]
http://www.valuatlas.fi/tietomat/docs/metals_magnesium_FI.pdf.
- Johansson, Peter ja Kujansuu, Raimo. 2005.** *Pohjois-Suomen maaperä*. Vammala : Vammalan Kirjapaino Oy, 2005.
- Kankkunen, Janne. 2018.** [Haastattelu] *Magnesium kaivosteollisuudessa*. Kuopio, Huhtikuu 2018.
- Le Corre1, K.S;ym. 2009, s 433-477.** *Phosphorus recovery from wastewater by struvite crystallisation : a review*. s.l. : Critical Reviews in Environmental Science and Technology, Volume 39, Issue 6, 2009, s 433-477.
- Lide, David R. 2003-2004.** *CRC Handbook of Chemistry and Physics: A Ready-reference Book of Chemical and physical data*. s.l. : CRC Press, 2003-2004.
- Liu, Y;ym. 2011.** *Eco-friendly production of maize using struvite recovered from swine wastewater as a sustainable fertilizer source*. s.l. : Asian-Aust J Anim Sci, 24,, 2011. ss. 1699-1705.
- Luong, H. V;Thanh, J.C ja Liu. 2017.** Flotation separation of strontium via phosphate precipitation. [Online] 2017. [Viitattu: 10. Huhtikuu 2018.]
<http://iwaponline.com/content/75/11/2520.full>.
- Luukkonen, Tero. 2017.** Kirjallisuuskatsaus. *Kaivosvesien muuttamien vesistöjen kunnostaminen - uudet kokeelliset menetelmät*. Kajaani : s.n., 2017.
- Metalpedia. 2018.** magnesium application. [Online] 2018. [Viitattu: 28. Huhtikuu 2018.]
<http://metalpedia.asianmetal.com/metal/magnesium/application.shtml>.
- Metcalfe & Eddy, s 492-498. 2014.** *Wastewater Engineering : Treatment and resource recovery*. Singapore : Mc Graw Hill Education, 2014. ss. 492-498.
- Morgo Magnesium LTD.** Magnesiumsquare. [Online] [Viitattu: 16. Toukokuu 2018.]
<https://www.magnesiumsquare.com/>.
- Niskanen, Mikko Antero. 2014.** Hybridimenetelmän käyttö kaivosvesien sulfaatin poistossa. [Online] 2014. [Viitattu: 28. Maaliskuu 2018.] <http://jultika.oulu.fi/files/nbnfioulu-201411041958.pdf>.
- Nordkalk.fi. 2018.** Käyttökohteet. [Online] Nordkalk, 2018. [Viitattu: 21. Huhtikuu 2018.]
<http://www.nordkalk.fi/kayttokohteet/ymparisto/>.
- Partanen, Pekka. 2016.** Litiumin erotus luonnon suola-altaista ionisilla nesteillä. Kandidaatintyö, Lappeenrannan teknillinen yliopisto. . [Online] 2016. [Viitattu: 12. Huhtikuu 2018.]
<http://www.doria.fi/handle/10024/123734>.

- Reuna, Sini. 2015.** Pro gradu - tutkielma. Fosforin jälkisaostus ja saostuskemikaalin kierrätys. [Online] 2015. [Viitattu: 4. Toukokuu 2018.]
<https://jyx.jyu.fi/bitstream/handle/123456789/56721/URN:NBN:fi:jyu-201801151190.pdf?sequence=1>.
- Sonninen, Jari.** 2018-03-23. [Digitaaliset kuvat]. Sijainti: Kuopio.
- Stumm, W ja Morgan, J. 1995.** *Aquatic Chemistry: Chemical Equilibria and Rates in Natural Waters, 3rd Edition.* 1995.
- Svenskt Vatten. 2012.** Råd vid mottagande av avloppsvatten från industri och annan verksamhet. [Online] Marraskuu 2012. [Viitattu: 7. Huhtikuu 2018.]
<http://www.svenskvatten.se/globalassets/avlopp-och-miljo/uppstomsarbete-och-kretslopp/p95-rad-vid-mottagande-av-avloppsvatten.pdf>.
- Sääluoto, Kimmo. 2014.** Struviitin valmistus, Projektityö. [Online] Hämeen ammattikorkeakoulu, 2014. [Viitattu: 28. Huhtikuu 2018.]
<http://www.hamk.fi/tyoelamalle/hankkeet/bioliike/PublishingImages/Sivut/opinnayte-ja-projektityot/Struviitin%20valmistus.pdf>.
- Tolonen, Emma-Tuulia; Rämö, Jaakko ja Lassi, Ulla. 2015.** *The effect of magnesium on partial sulphate removal from mine water as gypsum.* Oulu : s.n., 2015.
- Urdalen, Ivar. 2013.** Phosphorus recovery from municipal wastewater. [Online] 2013. [Viitattu: 20. Huhtikuu 2018.]
https://www.researchgate.net/publication/260247863_Phosphorus_recovery_from_municipal_waste_water_-_Literature_Review.
- Vesi- ja viemäriulaitosyhdistys. 2002.** *Kalkkikivialkalointi - opas veden syövyttävyyden vähentämiseksi.* Helsinki : s.n., 2002.
- Wu, Simiao; ym. 2018.** Enhancing recovery of magnesium as struvite from landfill leachate by pretreatment of calcium with simultaneous reduction of liquid volume via forward osmosis. [Online] 2018. [Viitattu: 19. Huhtikuu 2018.]
<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0048969717320363?via%3Dihub#!>.
- Yara, 2018.** Lannoitus. [Online] [Viitattu: 2. Huhtikuu 2018.]
<http://www.yara.fi/lannoitus/kasvit/metsa/avainasiat/magnesium/>.
- Ympäristö.fi. 2018.** Ympäristölupa, lupapäätös. [Online] 2018. [Viitattu: 27. Maaliskuu 2018.]
http://www.ymparisto.fi/fi-FI/Asiointi_luvat_ja_ymparistovaikutusten_arviointi/Luvat_ilmoitukset_ja_rekisterointi/Ymparistolupa/Lupapaatos.