

Samuli Korhonen

FOSFORIN POISTAMINEN VEDESTÄ

Kemiantekniikan koulutusohjelma

2015



FOSFORIN POISTAMINEN VEDESTÄ

Korhonen Samuli
Satakunnan ammattikorkeakoulu
Kemiantekniikan koulutusohjelma
Toukokuu 2015
Ohjaaja: Hannelius Timo, lehtori, SAMK
Sivumäärä: 18
Liitteitä: 3

Asiasanat: fosfori, kalkki, saostus

TIIVISTELMÄ

Opinäytetyön tavoitteena oli tutkia kalkin (CaO) soveltuvuutta fosforin (P) kemialliseen saostamiseen vesinäytteistä. Kokeita varten tuli valita helppo ja luotettava menetelmä fosforipitoisuuden määrittämiseksi. Menetelmäksi valittiin SFS 3025 Veden fosfaatin määrittäminen. SFS-standardin luotettavuutta testattiin tekemällä liuoksia, joiden fosforipitoisuus oli tiedossa ja määrittämällä standardin mukaan niiden pitoisuus. Mitattiin ja laskettiin pitoisuudet ja todettiin tulosten olevan luotettavia. Testattiin myös oliko analysointiviiveellä huoneenlämmössä tai jäädytyksessä (5°C) merkitystä tuloksiin.

Tulosten perusteella analysointi tuli suorittaa ohjeiden mukaisen reagointiajan jälkeen. Saostus kokeessa lisättiin fosforiliuokseen kalkkia tarvittava määrä ja annettiin liuoksen reagoinnin jälkeen sedimentoitua yön yli. Reagoinnin ja sedimentoinnin jälkeen saatiin valkoinen sakka liuoksen pohjalle ja tuloksista voitiin todeta, että kalkki saosti vesiliuoksen fosfaatista jopa 88 prosenttia, kun käytettiin 15 minuutin viiveaikaa. Todettiin, että saostusreaktiolle on varattava riittävästi aikaa.

REMOVING PHOSPHORUS FROM WATER

Korhonen Samuli

Satakunta University of Applied Sciences

Degree Programme in Chemical Engineering

May 2015

Supervisor: Hannelius Timo, senior lecturer, SAMK

Number of pages: 18

Appendices: 3

Keywords: phosphorus, lime, precipitation

ABSTRACT

The purpose of this thesis was to study suitability of lime (CaO) as a chemical precipitator for phosphorus (P) in water. Determination method of phosphorus concentration in water sample has to be reliable and easy to do. Selected method was SFS 3025 Determination of phosphate in water. Reliability of SFS-standard was studied by preparing different phosphorus solutions and analyzing the solutions with this method. Concentration was measured and calculated and the results were found reliable. Also analysis lag time was checked at room temperature and at lowered temperature (5°C).

It was noticed that the samples should be analyzed within the time determined in analysis instructions. Precipitation of phosphate with burnt lime (CaO) as insoluble calcium phosphate was studied. Results indicated that sufficient reaction and sedimentation time for deposit is about 1 day. White solid phase is clearly separated on the bottom leaving visually clear water layer above it. Lime lowered phosphorus concentration in water even by 88 percent.

SISÄLLYS

1	JOHDANTO.....	5
2	FOSFORIN ESIINTYMINEN	6
2.1	Fosforin esiintyminen yleisesti	6
2.2	Fosforin merkitys vesistöissä.....	6
2.3	Fosforin poistaminen	7
3	FOSFORIN MÄÄRITYSMENETELMÄ.....	8
3.1	Käytetty menetelmä	8
3.2	Menetelmän testaukset.....	8
3.2.1	Fosforipitoisuuden testaaminen.....	9
3.2.2	Analysointiviiveen testaaminen.....	11
3.2.3	Analysointiviiveen testaaminen jäädytyksellä	12
4	FOSFORIN POISTAMINEN SAOSTAMALLA.....	14
4.1	Saostaminen ja saostamiseen käytetty kemikaali	14
4.2	Saostamiskokeet.....	14
4.3	Kalkki saostajana sovellettuna haja-asutusalueelle	16
5	YHTEENVETO JA VIRHEARVIOINTI.....	17
	LÄHTEET.....	18
	LIITTEET	
	LIITE 1A ja 1B FOSFORIN MÄÄRITYKSEN VERTAILUKÄYRIÄ	
	LIITE 2A ja 2B FOSFORIN MÄÄRITYKSEN VERTAILUKÄYRIÄ	
	LIITE 3A ja 3B FOSFORIN MÄÄRITYKSEN VERTAILUKÄYRIÄ	

1 JOHDANTO

Fosforin poistaminen vedestä on tärkeää, koska jos fosforia tai muita ravinteita (kuten typpeä) joutuu vesistöihin liikaa, aiheuttaa se rehevöitymistä. Haja-asutuksen jätevesiä tulee puhdistaa huolellisesti rehevöinnin estämiseksi. Fosforia voidaan poistaa jätevedestä erimerkiksi kemiallisella saostamisella ja tämä valittiin opinnäytetyön aiheeksi. Saostuskemikaaliksi valittiin kalkki, sillä se on edullista ja se myös mahdollisen saostamisen lisäksi neutraloisi jätevettä samalla.

Fosforin määrittäminen tuli valita luotettava menetelmä, joka olisi helppo toteuttaa. Yleisesti ollaan käytetty menetelmiä, joissa molybdaattireagenssi saa fosforiliuoksen sinertämään sitä enemmän mitä enemmän fosforia liuoksessa on. Sinertyneestä näytteestä mitataan absorbanssi, joka korreloi fosfaattipitoisuuden kanssa. Näitä menetelmiä on monia, kuten SFS3025 Veden fosfaatin määrittäminen tai SFS3026 Kokonaisfosforin määrittäminen. Näillä kahdella menetelmällä ei ole kovin suuria eroavaisuuksia. Kokonaisfosforin määrittämisessä näytteet asetetaan autoklaaviin, mutta veden fosfaatin määrittämisessä tätä ei tarvitse tehdä. Päätettiin valita fosforin määrittäminen SFS3025 Veden fosfaatin määrittäminen, sillä fosfori yleensä esiintyy liuoksissa fosfaattina. Valitun menetelmän luotettavuutta tuli testata ennen kuin siirryttiin itse kalkkisaostuskokeisiin.

2 FOSFORIN ESIINTYMINEN

2.1 Fosforin esiintyminen yleisesti

Fosforia tarvitsevat niin kasvit kuin ihmisetkin ja maanviljelyksessä ei tunneta ainetta, joka pystyisi korvaamaan sen. Näin ollen fosforin saanti ja olemassa olo on tärkeää kaikelle elolliselle. Fosforin käyttö maataloudessa on hyvin tärkeää, sillä se edistää kasvien kasvua ja lisää siten ruoantuotantoa. Fosforin käyttö maanviljelyssä on oltava oikeassa mittakaavassa, sillä liian pieni käyttö jättää sadon liian pieneksi ja liian suuri käyttö aiheuttaa päästöjä vesistöihin ja lisää rehevöitymistä.

Fosforia esiintyy luonnossa paljon, mutta se ei yleensä esiinny sellaisessa muodossa että sitä voitaisiin käyttää suoraan. Kallioperästä valmistettu fosfori on ollut fosforin päälähteenä jo 1950-luvusta lähtien. Ennen sitä käytettiin fosforin raaka-aineena luujauhoa ja ulosteita. Noin 35 maata valmistaa kallioperästä fosforia, suurin tuottaja on Marokko. Yleisin luonnossa esiintyvä fosforimineraali on apatiitti ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH},\text{F},\text{Cl})_2$). Apatiittia louhitaan Suomessa Siilinjärvellä ja Yara Suomi Oy:llä on siellä fosforihappotehdas. /1/

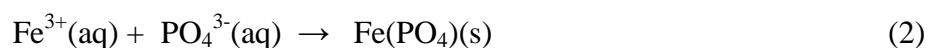
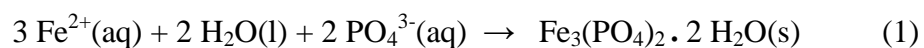
2.2 Fosforin merkitys vesistöissä

Jos valuma-alueelta tulee liikaa fosforia verrattuna järvien normaaliin fosforimäärään, aiheuttaa se järvissä rehevöitymistä. Fosfori on usein järvissä minimiravinteena ja sen lisääntyessä levien ja kasvien kasvu nopeutuu ja lisääntyy. Rehevöityvässä järvestä kasvien tarvittavien ravinteiden määrä kasvaa, jolloin ranta- ja vesikasvillisuus sekä kasviplankton runsastuvat. Bakteerit kuluttavat enemmän happea runsaamman ravinnon takia ja tämä voi johtaa talvella happikatoon järvestä. /2/ Fosfori on siis merkittävä kasviravinne. Jos tätä ei olisi, kiertäisi fosfori ekosysteemissä tuottajista kuluttajiin ja lopulta fosfori sedimentoituu vesistöjen pohjalle. Jos fosfori pysyy hapellisissa oloissa, on se sitoutuneena pohjasedimenttiin. Rehevässä järvestä levämassat vajoavat järven pohjaan kuluttaen hajotessaan happea pohjan läheisyydestä.

Kun happipitoisuus pienenee pohjassa, alkaa fosforia vapautua sedimentistä veteen ja näin ollen järvi kuormittaa itseään. Kaivostoiminta, maanviljely ja jätevedet haja-asutusalueilla lisäävät fosforin määrää vesistöissä. /3/

2.3 Fosforin poistaminen

Fosforia voidaan poistaa vedestä saostamalla se niukkaliukoisena suolana. Esimerkiksi ferro (Fe^{2+})-, ferri (Fe^{3+}) ja kalsium (Ca^{2+}) reagoivat fosfaatin (PO_4^{3-}) kanssa muodostaen hyvin niukkaliukoista rauta- ja kalsiumfosfaattia reaktioyhtälöiden (1), (2) ja (3) mukaisesti.



Kidevedellinen ferrofosfaatti on käytännöllisesti katsoen liukenematon. Ferrisulfaattia on menestyksellisesti kokeiltu esim. ojavesien liukoisen fosforin poistossa, /4/, jossa raportoitiin jopa 91 %:n reduktioista. Kalsiumfosfaatin vesiliukoisuus on vain n. 0.02 g/L, /5/.

3 FOSFORIN MÄÄRITYSMENETELMÄ

3.1 Käytetty menetelmä

Fosforipitoisuuden määrittämiseen käytettiin laboratoriossa SFS-standardia 3025 Veden fosfaatin määrittäminen. Standardi on tarkoitettu veden fosfaattipitoisuuden määrittämiseen. Sitä voidaan käyttää lähes kaikenlaisille vesille, muttei kuitenkaan teollisuuden jätevesille, joissa on paljon orgaanista ainetta. Menetelmä perustuu siihen, että liuoksessa, joka sisältää rikkihappoa noin 0,2mol/l, muodostaa ortofosfaatti molybdaatin (Mo) ja kolmiarvoisen antimonin kanssa antimoni-12-fosforimolybdeenihappoa. Askorbiinihappo ($C_6H_8O_6$) pelkistää sen siniseksi kolloidiseksi kompleksiyhdisteeksi. Ortofosfaattipitoisuus on verrannollinen kompleksiyhdisteen absorbanssiin, joka mitataan aallonpituudella 880nm. Määrittystä varten tehdään fosfaatin työliuoksella pitoisuuksilla 10, 20, 50, 100, 250, 500 ja 750 μ g P/l vertailukäyrä, jonka suoran yhtälöstä voidaan laskea näytteen absorbanssin perusteella näytteen fosforipitoisuus. Lisäksi tehdään kestäväimättömässä tapauksessa ionivaihdetusta vedestä nollanäyte, jonka absorbanssi vähennetään kaikista muista mitatuista absorbansseista. /6/

Yleensä menetelmää käytetään kestävyidylle näytteille, mutta laboratoriossa tutkittiin kokeellisia fosforiliuoksia, joten näytteitä ei tarvinnut kestävyitä. Menetelmän mukaan mitataan absorbanssi reagenssi lisäysten jälkeen aikaisintaan 10 minuutin ja viimeistään 30 minuutin kuluttua. Silloin sinisen värin muodostuminen ja absorbanssiarvot ovat luotettavia.

3.2 Menetelmän testaukset

Ennen fosforin poistamiskokeita tutkittiin fosforipitoisuuden määrittämenetelmän luotettavuutta. Ensin tehtiin vertailukäyrä ohjeiden mukaan ja sitten tehtiin liuos, jonka fosforipitoisuus tiedettiin ja mitattiin absorbanssi. Laskettiin suoran yhtälöstä absorbanssin mukainen fosforipitoisuus ja verrattiin sitä teoreettiseen pitoisuuteen. Lisäksi tutkittiin onko absorbanssimittauksen ajankohdalla merkitystä mittaamalla absorbanssit kalibroitiliuoksista heti, 15 minuutin, 30 minuutin ja tunnin päästä ja

vertailtiin vertailukäyriä keskenään. Lisäksi testattiin, onko liuosten jäädyttämällä noin 5-asteiseksi vaikutusta sinisen värin muodostumiseen ja vertailukäyrän pysymiseen samanlaisena kuin standardin mukaisilla analysointiviiveillä.

3.2.1 Fosforipitoisuuden testaaminen

Menetelmän luotettavuutta näytteen fosforipitoisuuden määrittämisessä testattiin liuksella, joka tehtiin $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \times 2 \text{H}_2\text{O}$ -yhdistettä käyttäen. Fosforin määrä prosentteina yhdisteessä saatiin moolimassoista laskemalla:

$$M(\text{P})/M(\text{Na}_2\text{HPO}_4 \times 2 \text{H}_2\text{O}) = 30,97\text{g/mol} / 177,99\text{g/mol} = 0,174 \quad (4)$$

Näin ollen, haluttaessa liuos jonka fosforipitoisuus on 10mg/l, tuli $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \times 2 \text{H}_2\text{O}$ -yhdistettä liuottaa litraan:

$$X * 0,174 = 10\text{mg}$$

$$X = 57,47\text{mg} = 0,575\text{g}$$

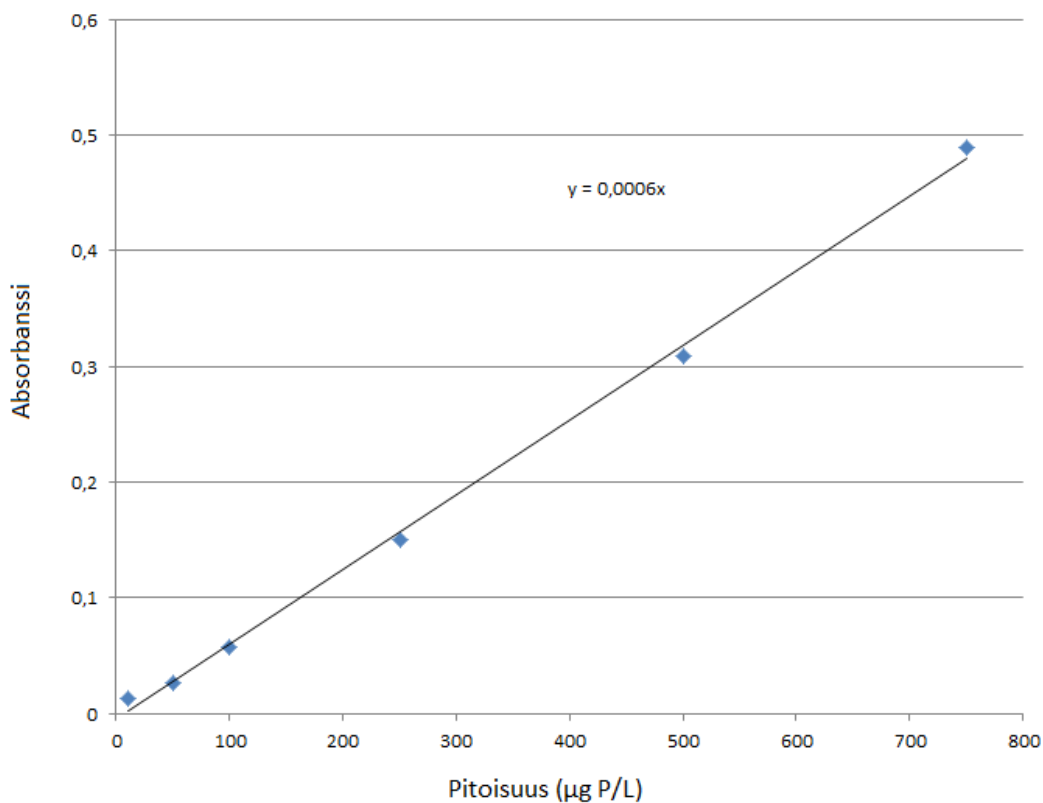
Koska 10mg/l fosforia menee yli vertailukäyrän suurimman hyväksytyyn arvon, tehtiin liuksesta vielä kaksi laimennosta, joiden pitoisuuksiksi asetettiin 0,38mg/l (S1) ja 0,63mg/l (S2). Vertailukäyrä tehtiin työliuoksen laimennoksilla ja saatiin seuraavanlaisia arvoja 15min päästä reagenssien lisäyksestä:

Taulukko 1. Mittaustulokset fosforipitoisuuden testaamiseksi. 10.3.2015

Pitoisuus µg P/L	Absorbanssi
0-näyte	0
10	0,012
20	0,01
50	0,026
100	0,057
250	0,15
500	0,309
750	0,489
S1	0,262
S2	0,426

Työliuoksen absorbanssien perusteella tehtiin vertailukäyrä:

Vertailukäyrä (15min odotus)



Kuva 1. Vertailukäyrä 15 min reagenssien lisäyksen jälkeen. 10.3.2015

Työliuoksen 20µg/L absorbanssi jätettiin käyrästä pois epäluotettavana. Suoran yhtälöstä saadaan laskettua näytteiden (S1 ja S2) absorbanssien mukainen fosforipitoisuusarvo. Pitoisuuksiksi saatiin:

$$0,262 = 0,0006 * S1 \rightarrow S1 = 0,262 / 0,0006 = 437 \mu\text{g/L} \text{ (vertaa } 380 \mu\text{g/L)}$$

$$0,426 = 0,0006 * S2 \rightarrow S2 = 0,426 / 0,0006 = 710 \mu\text{g/L} \text{ (vertaa } 630 \mu\text{g/L)}$$

Pitoisuudet ovat hieman korkeammat kuin teoreettisesti, mutta ero ei kuitenkaan ole niin suuri, etteikö tuloksia voisi pitää luotettavina.

Samoja näytteitä (S1 ja S2) käytettiin myös tutkittaessa analysointiviiveen vaikutusta mittausten tarkkuuteen. Näytteiden pitoisuudet ovat laskettu seuraavassa osiossa taulukoihin valmiiksi.

3.2.2 Analysointiviiveen testaaminen

Tehtiin vertailukäyrää varten fosforin työliuoksesta laimennokset ja lisättiin reagenssit sekä niihin että näytteisiin S1 ja S2. Absorbanssit mitattiin heti, 15min, 30min ja 1h kuluttua ja arvot olivat seuraavanlaisia.

Taulukko 2. Vertailukäyrän absorbanssit eri analysointiviiveillä. 10.3.2015

Pitoisuus µg P/L	Absorbanssi <5min kuluttua	Absorbanssi 15min kuluttua	Absorbanssi 30min kuluttua	Absorbanssi 1h kuluttua
0-näyte	0	0	0	0
10	0,027	0,012	0,021	0,02
20	0,041	0,01	0,017	0,016
50	0,058	0,026	0,034	0,032
100	0,09	0,057	0,065	0,075
250	0,181	0,15	0,16	0,166
500	0,327	0,309	0,32	0,349
750	0,464	0,489	0,479	0,697
S1 (pitoisuus µg/L)	0,2 (285)	0,262 (445)	0,276 (451)	0,436 (507)
S2 (pitoisuus µg/L)	0,407 (630)	0,426 (718)	0,428 (704)	0,527 (609)

Arvoista tehdyt vertailukäyrät löytyvät liitteestä 1. Käyristä nähdään heti, että heti mitatuissa, 15 minuutin kuluttua mitatuissa ja 30 minuutin kuluttua mitatuissa on suoran yhtälö suurin piirtein sama, kun taas 1 tunnin kuluttua mitatuissa suoran yhtälö on täysin eri ja mitatut arvot eivät sijoitu lähellekään saatua suoraa. Käyrien suoran yhtälöön on jätetty $y = ax + b$ arvo b , jotta nähdään paremmin eroavatko käyrät toisistaan. Tuntemattomien näytteiden arvoja mitatessa käyrät on pakotettava menemään origon kautta, jolloin yhtälö olisi kaikissa $y = 0,0006x$ paitsi 1 tunnin kuluttua mitatussa $y = 0,0009x$. Kuitenkin alle 5 minuutin kuluttua mitatussa käyrässä ovat näytteiden S1 ja S2 täysin erilaiset kuin 15 minuutin kuluttua mitatussa ja 30 minuutin kuluttua mitatussa. Pienillä fosforipitoisuuksilla alle 5 minuutin kuluttua mitatut absorbanssit olivat selvästi myöhemmin mitattuja suurempia, reagenssit eivät olleet välttämättä reagoineet tarpeeksi.

Liitteestä 2 löytyy sama testi uudelleen tehtynä, analysointiviiveinä 30 minuuttia, 1 tunti ja 2 tuntia. Arvot olivat seuraavanlaisia (jos nollanäytteen arvo ei ollut 0, on mitatuista arvoista on vähennetty valmiiksi nollanäytteen arvo).

Taulukko 3. Vertailukäyrän absorbanssit eri analysointiviiveillä. 16.3.2015

Pitoisuus µg P/L	Absorbanssi 30min kuluttua	Absorbanssi 1h kuluttua	Absorbanssi 2h kuluttua
0-näyte	0	0,001	0,002
10	0,015	0,015	0,016
20	0,014	0,017	0,017
50	0,03	0,038	0,035
100	0,064	0,074	0,07
250	0,16	0,169	0,163
500	0,324	0,333	0,327
750	0,479	0,489	0,477
S1 (pitoisuus µg/L)	0,275 (456)	0,283 (458)	0,274 (448)
S2 (pitoisuus µg/L)	0,426 (708)	0,433 (708)	0,427 (700)

Liitteen 2 vertailukäyristä nähdään, että tällä kertaa suorien yhtälöt ovat lähempänä toisiaan, vaikka reagenssien annettiin reagoida jopa kaksikin tuntia. Näytteiden S1 ja S2 arvot ovat kaikista käyrien yhtälöistä laskettuna lähes samat. Kuitenkin huomataan $y = ax + b$ arvosta b , että 30 minuutin kohdalla mitattu käyrä kulkee kaikkein lähimpää origoa ja on näin ollen luotettavin näistä kolmesta käyrästä.

3.2.3 Analysointiviiveen testaaminen jäähtytyksellä

Jäähtytystä testattiin absorbanssien mittauksessa eri analysointiviiveillä siten, että työliuoksesta tehdyt liuokset ja näytteet laitettiin korkillisiin lasipulloihin reagenssi lisäysten jälkeen ja lasipurkit upotettiin sangossa olevaan 5°C-asteiseen veteen. Absorbanssit mitattiin 30 minuutin, tunnin ja 2 tunnin kuluttua. Liitteessä 3 on saadut

vertailukäyrät. Saatiin seuraavanlaisia arvoja (nollanäytteen arvo on vähennetty muista arvoista).

Taulukko 4. Vertailukäyrän absorbanssit eri analysointiviiveillä liuosten ollessa jäähdytyksessä. 16.3.2015

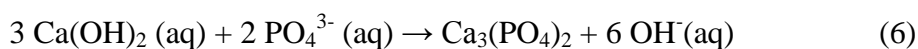
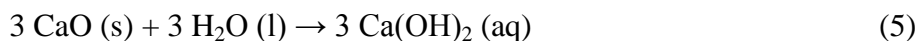
Pitoisuus/Näyte	Absorbanssi 30min kuluttua	Absorbanssi 1h kuluttua	Absorbanssi 2h kuluttua
0-näyte	0	0,008	0,009
10	0,012	0,01	0,012
20	0,016	0,013	0,018
50	0,035	0,033	0,037
100	0,068	0,065	0,068
250	0,167	0,168	0,165
500	0,341	0,339	0,334
750	0,501	0,502	0,491
S1 (pitoisuus µg/L)	0,271 (383)	0,274 (391)	0,269 (378)
S2 (pitoisuus µg/L)	0,432 (631)	0,428 (611)	0,42 (594)

Vertailukäyrien suorien yhtälöt liitteessä 3 ovat hyvin lähellä toisiaan. Yhden tunnin kuluttua reagenssien lisäyksestä mitattu vertailukäyrä menee kuitenkin lähimpää origoa. Mutta kun verrataan näytteitä S1 ja S2, niin 30 minuutin kuluttua mitatun vertailukäyrän suoran yhtälön perusteella lasketut arvot ovat lähimpänä teoreettisia arvoja. Kaksi tuntia reagenssien lisäyksen jälkeen mitatut arvot ovat kaikki pienempiä kuin muiden ajankohtien arvot. Jäähdytys ei näyttäisi juurikaan vaikuttavan reaktionopeuteen. Kuitenkin jäähdytyksellä saadut suoran yhtälöt ovat $y = 0,0007x$ eivätkä $y = 0,0006x$ kuten ilman jäähdytystä. Päädyttiin siihen lopputulokseen, että fosforia poistattaessa käytetään suoran yhtälöä $y = 0,0006x$, kun lasketaan absorbanssista fosforimääriä. Uusia vertailukäyriä ei tarvinnut tehdä, sillä kaikki käyrät olivat lähes samanlaisia.

4 FOSFORIN POISTAMINEN SAOSTAMALLA

4.1 Saostaminen ja saostamiseen käytetty kemikaali

Yleensä fosforin saostamiseen käytetään alumiini- tai rautasuoloja, kuten alumiinikloridia, alumiinisulfaattia, ferrikloridisulfaattia tai ferrisulfaattia. /7/ Näiden pitäisi kemiallisen saostuksen tapahtuessa saada fosfori sedimentoitumaan nestefaasin pohjalle. Vaikka nuo kemikaalit ovatkin yleisempiä, tutkittiin laboratoriossa kalkin toimimista saostajana. Kalkki sitoo fosforin kalsiumfosfaatiksi:



Yhtälössä on otettu huomioon se osa reaktiosta, kun fosfaatti on jostakin yhdisteestä irronnut ioniksi liuokseen ja se reagoi sitten kalsiumhydroksidin kanssa. Testeissä käytettiin fosfaattiyhdisteenä $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \times 2 \text{H}_2\text{O}$ -yhdistettä. Näin ollen reaktioyhtälöistä katsottuna kalkkia tulee $3/2 * \text{Na}_2\text{HPO}_4 \times 2 \text{H}_2\text{O}$ -yhdisteen moolimäärä. Jos $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \times 2 \text{H}_2\text{O}$ -yhdistettä on 1g, on se mooleina:

$$n(\text{Na}_2\text{HPO}_4 \times 2 \text{H}_2\text{O}) = m/M = 1\text{g} / 178\text{g/mol} = 0,00562\text{mol}$$

Silloin kalkkia tarvitaan:

$$n(\text{CaO}) = 3/2 * n(\text{Na}_2\text{HPO}_4 \times 2 \text{H}_2\text{O}) = 0,00843\text{mol}$$

$$m(\text{CaO}) = n * M = 0,00843\text{mol} * 56,1\text{g/mol} = 0,473\text{g}$$

Kalkin ja $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \times 2 \text{H}_2\text{O}$ -yhdisteen suhde on siis: 1g $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \times 2 \text{H}_2\text{O}$:a sitoo 0,473g kalkkia.

4.2 Saostamiskokeet

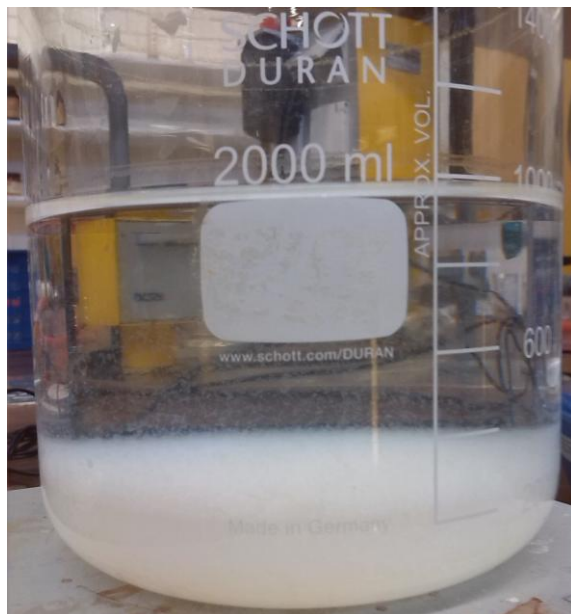
Kalkin toimimista fosforin saostamiseen tutkittiin siten, että otettiin 2000ml dekanteriin 1000ml vettä ja käynnistettiin magneettisekoitus. Lisättiin $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \times 2 \text{H}_2\text{O}$ -yhdistettä 0,5g (fosforipitoisuus 0,087g P/L) ja annettiin sen liueta kunnolla (30 minuuttia). Tämän jälkeen otettiin liuoksesta näyte (näyte 1) ja sitten lisättiin kalkkia ylimäärin: kalkkia tarvittiin 0,237g, joten sitä laitettiin hieman ylimäärin eli 0,3g (eli noin 1,3-kertainen määrä).

Annettiin kalkin reagoida kunnolla (30 minuuttia) ja sitten sammutettiin sekoitus. Sedimentoitumista annettiin tapahtua noin 30 minuuttia, jonka jälkeen otettiin näyte (näyte 2) pinnasta. Näytteet laimennettiin 1:500. Näytteitä otettiin 25ml lasipurkkeihin, lisättiin reagenssit ja otettiin absorbanssit 15 minuutin kuluttua. Saaduista arvoista pääteltiin, että sedimentoitumista ei ollut tapahtunut tarpeeksi, joten annettiin saostumisen jatkua seuraavaan päivään ja sitten otettiin uusi näyte (näyte 3). Näytteeseen 3 tehtiin tarvittavat reagenssi lisäykset ja absorbanssi mitattiin 15 minuutin kuluttua.

Taulukko 5. Kalkkisaostuskokeen absorbanssit. 5.5.2015

Pitoisuus/Näyte	Absorbanssi 15min kuluttua (suluissa arvo, kun 0-näyte on vähennetty)	Pitoisuus mg P/L (Laskettu käyrällä $y=0,0006x$)
0-näyte	1,263	-
Näyte 1	1,397 (0,134)	112 (vrt. 87)
Näyte 2	1,386 (0,123)	103
0-näyte 2	1,444	-
Näyte 3	1,459 (0,015)	13

Arvoista nähdään hyvinkin selvästi että fosforin määrä on laskenut noin 12 prosenttiin alkuperäisestä pitoisuudesta. Kuvasta nähdään että sedimentoitumista on todella tapahtunut.



Kuva 2. Fosforin sedimentoituminen kalkkilisäyksen jälkeen. Pohjalle on erottunut valkoinen kalkki-kalsiumfosfaattisakka. 4.5.2015

4.3 Kalkki saostajana sovellettuna haja-asutusalueelle

Fosfori saatiin saostettua liuoksen pohjalle lisäämällä kalkkia fosforiliuokseen. Fosforia tuottaa yksi henkilö noin 2,2g päivässä. /8/ Vettä ihminen käyttää noin 180l päivässä. /9/ Tällöin olisi nelihenkisen perheen fosfori määrä 8,8g/720l (=12,2mg/l). Litraa kohden kalkkia menisi 33,2mg ja 720 litraan 23,95g. Jos haja-asutus alueella asuu noin 200 ihmistä (eli keskimäärin 50 nelihenkistä perhettä), tulee fosforia silloin 440g/56000l ja kalkkia tarvitaan silloin 1,2kg. Puutarhakalkinkin hinta on vain 8,5€/25kg, joten kalkkikustannukset eivät olisi kovinkaan suuria. /10/

5 YHTEENVETO JA VIRHEARVIOINTI

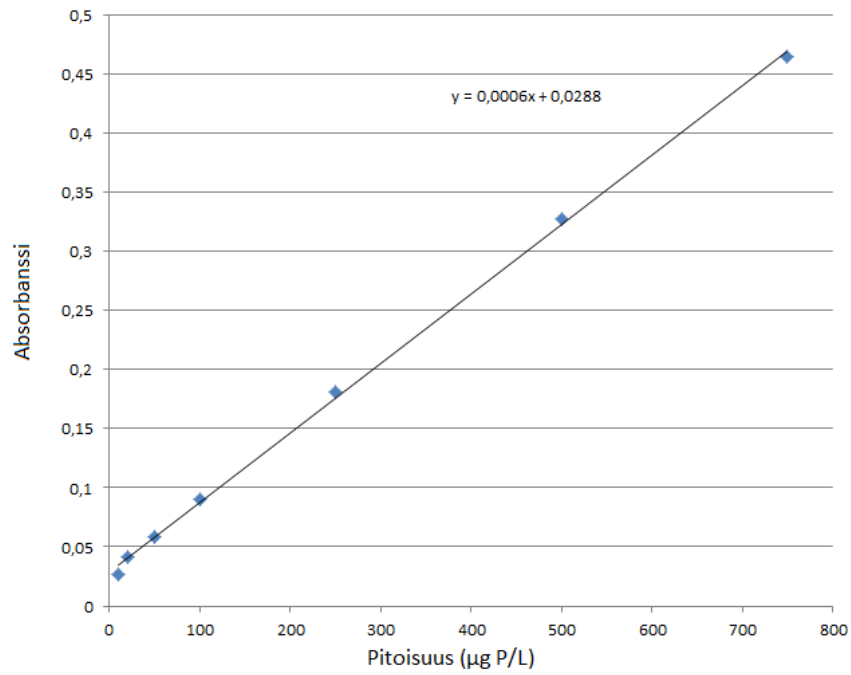
Tulokset näyttivät varsin selvästi että kalkki sitoo fosforia vesiliuoksesta ja pienentää liuoksen fosforipitoisuutta huomattavasti. Fosforin määrittäminen standardilla SFS3025 onnistuu, kun analysointiviive pidetään sellaisena kuin standardi sen määrittää. Viimeisissä mittauksissa absorbanssiarvot nousivat jopa nollanäytteessäkin hyvin suuriksi, yli 1,0abs. Aluksi ei saatu hyväksyttäviä tuloksia. Reagenssit uusittiin ja ionivaihdetun veden pH ja sähkönjohtokyky tarkistettiin. Sähkönjohtokyky oli luokkaa 15 μ S/cm mikä on korkeahko ionivaihdetulle vedelle. Veden pH oli hyväksyttävissä rajoissa. Reaktioastiat pestiin huolellisesti 4-M suolahapolla ja 2-M NaOH-liuoksella. Mikään näistä toimenpiteistä ei pienentänyt nollanäytteen ja näytteiden sinistä väriä. Kuitenkin pian tästä saatiin tuloksia, joihin voitiin luottaa ja päätettiin jatkaa määrittämiä. Suuri absorbanssi tuo toki virhettä mittauksiin, mutta mittauksista nähdään kuitenkin oikea suunta ja arvot ovat suurinpiirtein niinkuin pitääkin.

LÄHTEET

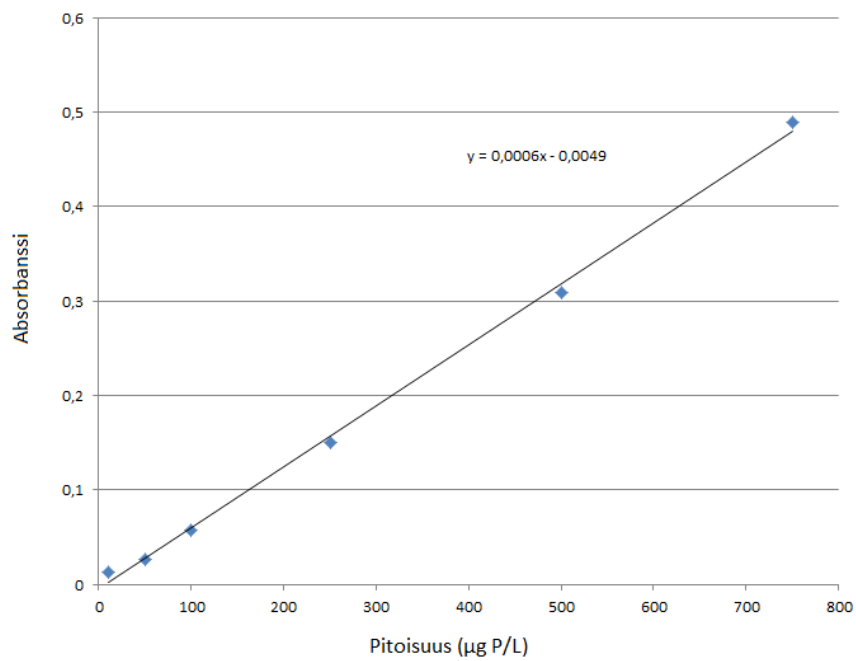
1. Elonkehä ry, Fosforia on käytettävä järkevästi (2011), Viitattu 7.5.2015, <http://www.elonkeha.fi/jutut/fosforia-kaytettava-jarkevasti>
2. Biologian ja maantieteen opettajien liitto, Rehevöityminen, Viitattu 13.5.2015, https://peda.net/yhdistykset/bmol-ry/koulutus/eyy/yhteinen_ymparisto/rehev%C3%B6ityminen
3. Länsi-Uudenmaan vesi ja ympäristö ry, Fosforin kiertokulku (2013), Viitattu 7.5.2015, http://www.pelastajarvi.fi/fosforin_kierto
4. Närvänen, A ja Jansson, Håkan., Ferrisulfaatti saostaa ojavesistä liuenneet fosforit, Maaseudun tiede , 64. vuosikerta, N:o 2, s. 13 (2007)
5. Fabricius-Liukkonen ja Sundholm, G., Fysikaalisen kemian taulukoita, Otatieto, N:o 548 (1994)
6. Suomen standardoimisliitto, SFS3025 Veden fosfaatin määrittäminen, SFS-Käsikirja 147-3 Vedenlaatu osa 3 (2011)
7. Kemira Oyj, Järvien puhdistus, Viitattu 10.5.2015, <http://www.kemira.com/fi/toimialat-sovellukset/sivut/jarven-sisainen-kasittely.aspx>
8. Pekka Lahtinen, Haja-asutus alueiden jäteveden käsittely, opinnäytetyö, Tampereen ammattikorkeakoulu (2010), Viitattu 10.5.2015, https://www.theseus.fi/bitstream/handle/10024/13171/Lahtinen_Pekka.pdf?sequence=1
9. Motiva Oy, Vedenkulutus (2015), Viitattu 11.5.2015. http://www.motiva.fi/koti_ja_asuminen/mihin_energiaa_kuluu/vedenkulutus
10. Hankkija Oy, Kekkila Puutarhakalkki 25kg, Viitattu 11.5.2015. https://www.agrimarket.fi/Piha_ja_Puutarha/pihan-tarvikkeet/lannoitteet/kekkila-puutarhakalkki-25-kg/

FOSFORIN MÄÄRITYKSEN VERTAILUKÄYRIÄ

Vertailukäyrä(<5min odotus), 10.3.15

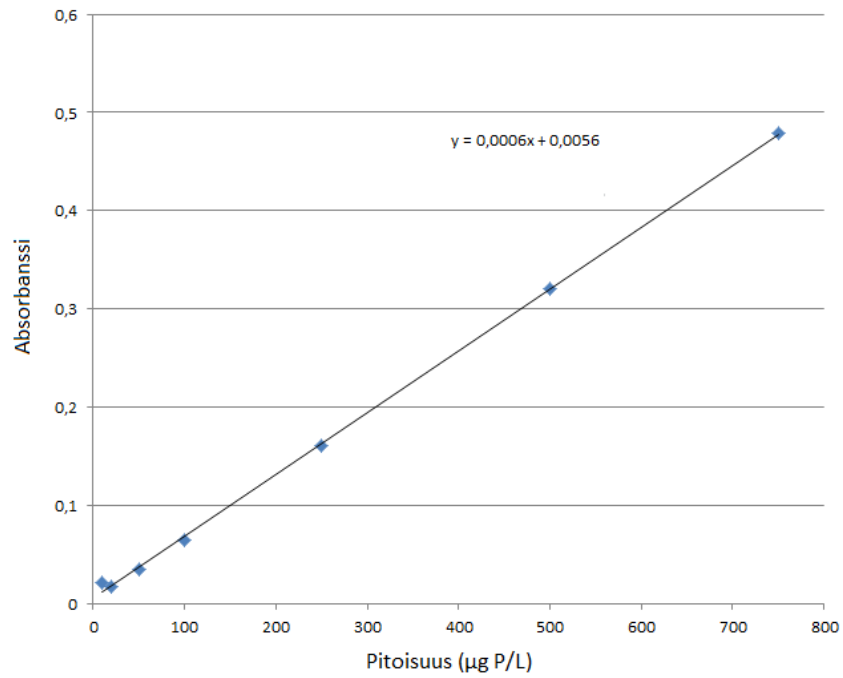


Vertailukäyrä(15min odotus), 10.3.15

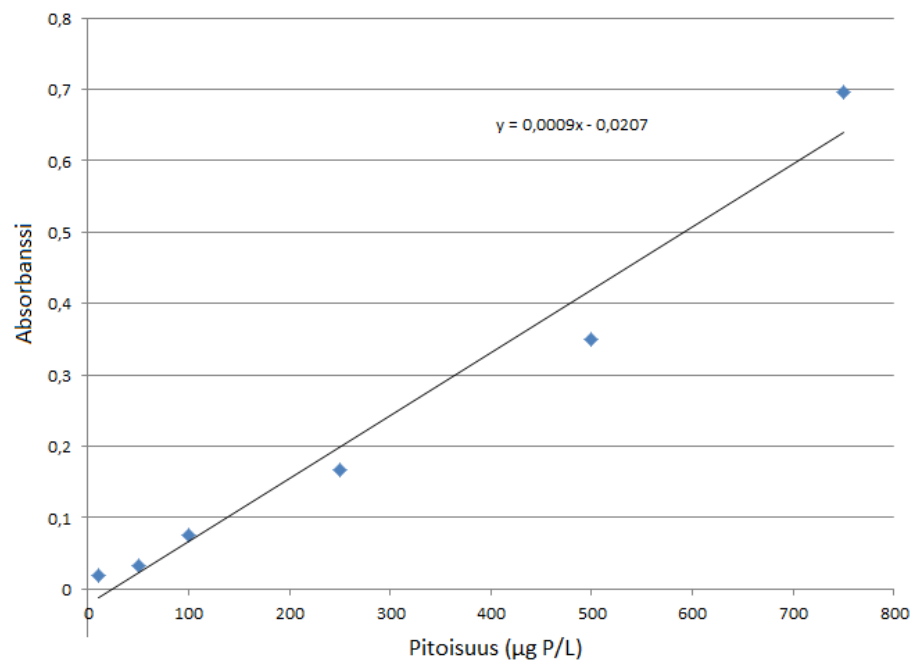


FOSFORIN MÄÄRITYKSEN VERTAILUKÄYRIÄ

Vertailukäyrä(30min odotus), 10.3.15

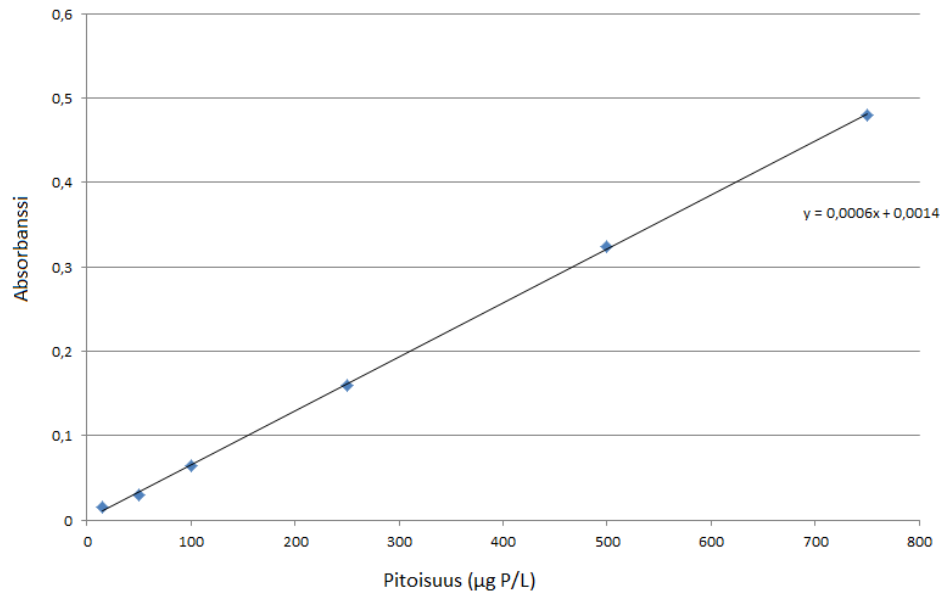


Vertailukäyrä(1h odotus), 10.3.15

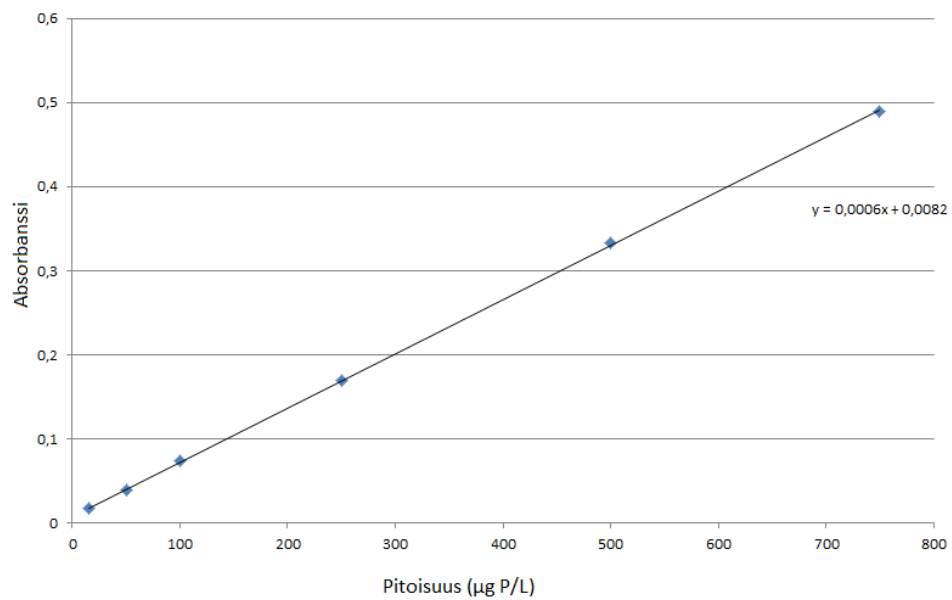


FOSFORIN MÄÄRITYKSEN VERTAILUKÄYRIÄ

Vertailukäyrä (30 min odotus), 16.3.15

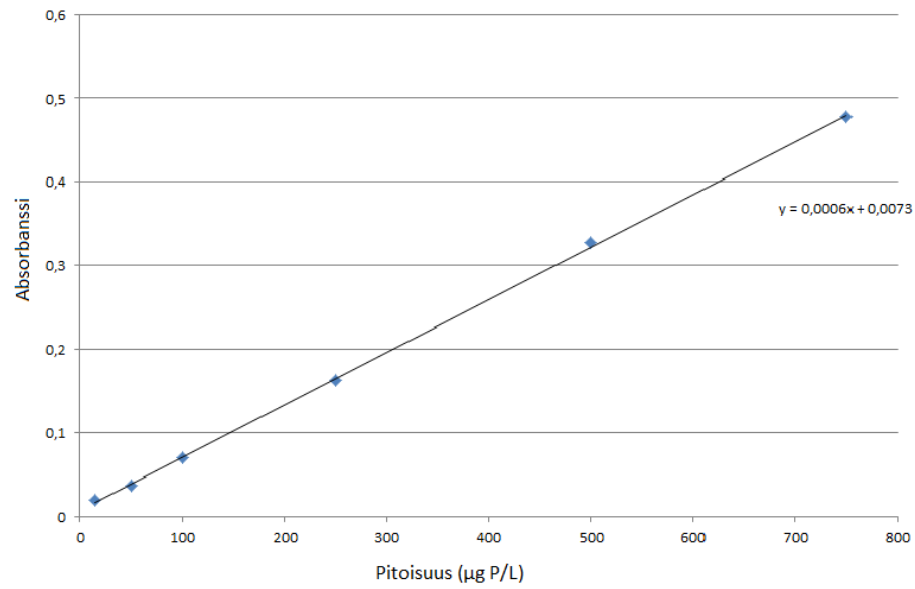


Vertailukäyrä (1h odotus) , 16.3.15



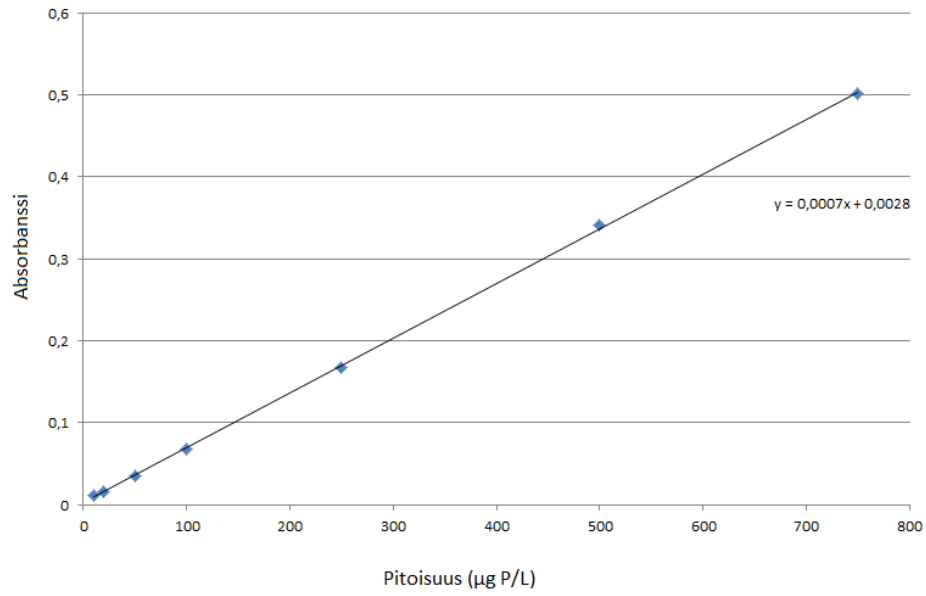
FOSFORIN MÄÄRITYKSEN VERTAILUKÄYRIÄ

Vertailukäyrä(2h odotus), 16.3.15

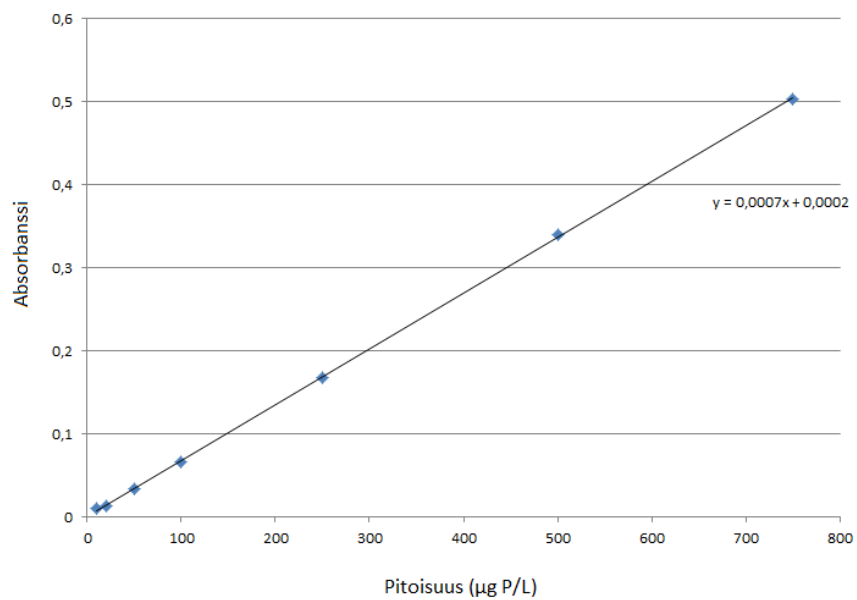


FOSFORIN MÄÄRITYKSEN VERTAILUKÄYRIÄ

Vertailukäyrä (30 min odotus, jäähdytys), 13.3.15



Vertailukäyrä (1 h odotus, jäähdytys), 13.3.15



FOSFORIN MÄÄRITYKSEN VERTAILUKÄYRIÄ

Vertailukäyrä (2 h odotus, jäähdytys), 13.3.15

