



**SAVONIA**

OPINNÄYTETYÖ - AMMATTIKORKEAKOULUTUTKINTO  
TEKNIIKAN JA LIIKENTEEN ALA

# KAIVOSTEN VESIEN AMMONIUMPÄÄSTÖJEN VÄHENTÄMINEN VERMIKULIITIN JA ZEOLIITIN AVULLA

TEKIJÄ: Tuija Heikkinen

Koulutusala Tekniikan ja liikenteen ala	
Koulutusohjelma/Tutkinto-ohjelma Ympäristötekniikan tutkinto-ohjelma	
Työn tekijä(t) Tuija Heikkinen	
Työn nimi Kaivosten vesien ammoniumpäästöjen vähentäminen vermikuliitin ja zeoliitin avulla	
Päiväys 8.1.2018	Sivumäärä/Liitteet 38/1
Ohjaaja(t) tuntiopettaja Juha-Matti Aalto ja projekti-insinööri Ville Matikka	
Toimeksiantaja/Yhteistyökumppani(t) Geologian tutkimuskeskus	
Tiivistelmä <p>Tämän opinnäytetyön tarkoituksena oli tutkia vermikuliitin ja zeoliitin soveltuvuutta ammoniumin poistoon kaivosvedestä. Tutkimuksessa käytetty vermikuliitti oli tuotenimeltään GeoTrap ja zeoliitti tuotenimeltään zeoliitti. Pää-tutkimuskohteena toimivat kaivosten ammoniumpäästöt. Työ tehtiin osana kansainvälistä WaterPro-hanketta, jonka tarkoitus on kehittää menetelmiä helpottamaan valumavesien hallintaa pohjoisilla ja arktisilla alueilla.</p> <p>Opinnäytetyön teoriaosuudessa tarkasteltiin kaivosten tyyppipäästöjä yleisesti. Aiemmat zeoliitilla ja vermikuliitilla tehdyt adsorbenttikokeet olivat osa kirjallisuuskatsausta. Työn kokeellinen osuus suoritettiin JAR-laitteistolla laboratorio-olosuhteissa. Kokeen tarkoituksena oli selvittää soveltuvatko GeoTrap ja zeoliitti ammoniumin ja nitraatin poistoon kaivosvedestä. Adsorbenttimäärän, lämpötilan ja pH:n vaikutus adsorbenttiin selvitettiin lisäkokeiden avulla.</p> <p>Työn tulosten perusteella voidaan todeta, että GeoTrap ja zeoliitti adsorboivat ammoniumia. Veden pH:lla ei ole merkitystä pH:n pysyessä pH 4:n-pH 9:n välillä. Kylmiössä tehdyt kokeet osoittavat, että ammoniumin adsorbointia tapahtuu myös +8-9 °C lämpötilassa. Tämän työn tuloksia voidaan käyttää hyödyksi kentällä suoritettavia pilotointia suunniteltaessa.</p>	
Avainsanat Vermikuliitti, zeoliitti, kaivos, ammoniumpäästöt, adsorbentit	

Field of Study Technology, Communication and Transport			
Degree Programme Master's Degree Programme in Environmental Engineering			
Author(s) Tuija Heikkinen			
Title of Thesis Reducing the amount of ammonium release from minewaters with vermiculite and zeolite			
Date	8 January 2018	Pages/Appendices	38/1
Supervisor(s) Mr. Juha-Matti Aalto, Lecturer and Mr. Ville Matikka, Project Engineer			
Client Organisation /Partners Geological Survey of Finland			
<p>Abstract</p> <p>The purpose of this thesis was to study the suitability of vermiculite and zeolite for adsorbing ammonium from minewater. The vermiculite which was part of the research was called GeoTrap and zeolite was called zeolite. The work was part of the international WaterPro project. The main goal of the project is to evaluate tools for controlling runoff water in northern and arctic areas.</p> <p>The literature part of the thesis consisted of information about nitrogen releases of mines in general and examinations which had been made earlier with zeolite and vermiculite as adsorbents. Experiments with adsorbents were made in laboratory with JAR-tester. The purpose of the exams was to find out if GeoTrap and zeolite were suitable for adsorbing ammonium and nitrate from minewater. It was also examined if the amount of adsorbent, temperature or pH had any effect on the amount of adsorption.</p> <p>Based on the results of the tests made in laboratory it can be stated that GeoTrap and zeolite are adsorbing ammonium from minewater. When pH remains between pH 4 and pH 9, it has no influence on results. Adsorption also happened in room temperature and in the fridge where temperature was between + 8 and +9 °C. Based on the results of this research it is possible to build up a pilot.</p>			
<p>Keywords vermiculite, zeolite, mine, ammonium emissions, adsorbents</p>			

## ESIPUHE

Tämän opinnäytetyö tehtiin Geologisen tutkimuskeskuksen toimeksiannosta WaterPro-hankkeelle. Haluan kiittää Geologisen tutkimuskeskuksen henkilökuntaa, Itä-Suomen yliopiston henkilökuntaa, Savonia-ammattikorkeakoulun laboratorion henkilökuntaa ja Labtium Oy:n henkilökuntaa yhteistyöstä laboratoriokokeiden kanssa. Erityiskiitos Geologisella tutkimuskeskuksella työskenteleville Lauri Solismaalle, Soili Solismaalle ja Janne Kankkuselle, joiden arvokkaat ohjeet olivat hyödyksi opinnäytetyötä tehdessä.

Kiitän myös Juha-Matti Aaltoa Savonia-ammattikorkeakoulusta työni ohjaamisesta.

Kiitos perheelleni ja ystäväilleni tuen annosta sekä opintojeni että tämän opinnäytetyön teon aikana.

Kuopiossa 8.1.2018

Tuija Heikkinen

## SISÄLTÖ

1	JOHDANTO .....	7
2	WATERPRO-HANKE .....	8
2.1	Lyhenteet ja määritelmät.....	9
3	YLEISTÄ KAIVOKSIEN TYYPPIPÄÄSTÖISTÄ.....	10
3.1	Laki ja säädökset Suomessa .....	11
3.2	Typpipäästöjen määrä.....	12
3.3	Aiemmat typenpoistokokeet.....	12
3.3.1	Vermikuliitin ominaisuuksia .....	12
3.3.2	Ammoniumin poisto vermikuliitilla .....	13
3.3.3	Zeoliitin ominaisuuksia.....	13
3.3.4	Ammoniumin poisto zeoliitilla .....	14
3.4	Jatkokäyttö.....	16
3.4.1	Vermikuliitti .....	16
3.4.2	Zeoliitti .....	16
4	AMMONIUMIN JA NITRAATIN POISTOKOKEET GEOTRAPILLA JA ZEOLIITILLA .....	17
4.1	Käytetyt materiaalit.....	17
4.2	Käytetyt laitteet .....	17
4.3	Käytetyt analyysimenetelmät .....	18
4.4	JAR-kokeiden suoritus .....	18
4.5	1 h JAR-testi.....	19
4.6	pH-kokeet .....	20
4.7	Kylmiökokeet.....	21
5	TULOKSET .....	22
5.1	GeoTrap.....	22
5.1.1	Lämpötilan vaikutus ammoniumin poistoreaktioon.....	22
5.1.2	Ammoniumin poistomäärä .....	23
5.1.3	pH:n vaikutus .....	23
5.1.4	TOC- ja DOC-testit .....	24
5.1.5	GeoTrap- käsittelyn vaikutus veden metallipitoisuuksiin .....	24
5.2	Zeoliitti.....	26
5.2.1	Lämpötilan vaikutus ammoniumin poistoreaktioon.....	26

5.2.2	Ammoniumin poistomäärä .....	27
5.2.3	pH:n vaikutus .....	28
5.2.4	TOC- ja DOC -testit .....	29
5.2.5	Zeoliittikäsittelyn vaikutus veden metallipitoisuuksiin .....	29
6	TULOSTEN ANALYSOINTI.....	31
6.1	GeoTrap.....	31
6.1.1	Lämpötilan vaikutus GeoTrapin poistoreaktioon.....	31
6.1.2	pH:n vaikutus .....	31
6.1.3	GeoTrap-käsittelyn vaikutus veden metallipitoisuuksiin .....	32
6.2	Zeoliitti.....	32
6.2.1	Lämpötilan vaikutus zeoliitin poistoreaktioon.....	32
6.2.2	pH:n vaikutus .....	33
6.2.3	Zeoliittikäsittelyn vaikutus veden metallipitoisuuksiin .....	33
7	JOHTOPÄÄTÖKSET .....	34
	LÄHTEET JA TUOTETUT AINEISTOT .....	36
	LIITE 1: SUOMESSA TESTAUSTEN MUKAAN TOIMIVIA TYPENPOISTOMENETELMIÄ KAIVOSVESISTÄ (JERMAKKA YM.2015, 22) .....	39

## 1 JOHDANTO

Kaivosten typpipäästöihin kiinnitetään yhä enemmän huomiota. Typen aiheuttamia ympäristöhaittoja seurataan ja mitataan yhä enemmän. Ympäristöajattelu on kasvussa ja yritykset pyrkivät koko ajan vähentämään päästöjä. Tutkimuksia jätevesien typenpoistamiseen on tehty paljon. Kaivosvesien typenpoistosta tehtyjä tutkimuksia on vähän. Opinnäytetyön tarkoituksena oli tehdä kirjallisuustutkimus kaivoksista vesistöön kulkeutuvista typpipäästöistä ja tältä pohjalta testata GeoTrapin ja zeoliitin soveltuvuutta ammoniumin ja nitraatin poistoon kaivosvesistä. GeoTrapin ja zeoliitin soveltuvuutta typen poistoon testattiin JAR-testeillä laboratorio-olosuhteissa. Kokeiden päämääränä oli testata adsorbenttien toimivuus laboratoriossa, jotta adsorbentteja päästäisiin soveltamaan laboratoriotestien jälkeen suuremmassa mittakaavassa. GeoTrap ja zeoliitti valittiin tutkimuskohteiksi aiempien tutkimusten ja helpon saatavuuden takia. Tutkimuksessa käytetty GeoTrap ja zeoliitti saatiin Waterpro-hankkeen yhteistyökumppanilta. Koska WaterPro-hankkeen kenttätutkimuskohteiden vesi ei ollut tarpeeksi typpipitoista GeoTrapin ja zeoliitin ammoniumpoisto-ominaisuuksien testaamiseksi, käytettiin tämän tutkimuksen laboratoriokokeissa teollisuusalueelta saatua typpipitoista vettä, jossa oli tutkimuksen kannalta riittävät ammonium- ja nitraattipitoisuudet.

Typpipäästöistä ammonium ja nitraatti valittiin tutkimuskohteiksi, koska niitä esiintyy eniten kaivosvesissä ja ne aiheuttavat vesistöjen rehevöitymistä ja haittaa vesielioille ja ihmisille. Suuret nitraattipitoisuudet voivat aiheuttaa lapsille methemoglobinemiaa ja ammonium vesistöjen rehevöitymistä. Työn toimeksiantajana toimi Geologian tutkimuskeskus, GTK. Laboratorio-osuudet liittyivät Waterpro-hankeeseen.

## 2 WATERPRO-HANKE

WaterPro-hanke keskittyy pohjoisen ja arktisen alueen ekotehokkaan maatalouden ja kaivannaistoinnin valumavesien hallinnan ja ravinnepäästöjen vähentämisen edistämiseen yhdistämällä kansainvälisen osaamisen. Hankkeen avulla varaudutaan ilmastonmuutoksen aiheuttamaan sademäärän ja lämpötilojen muutokseen ja näiden vaikutuksiin valumavesissä. WaterPro:n tarkoituksena on koota, testata ja vertailla erityisesti pohjoisille ja arktisille harvaan asutuille alueille sopivia vesien käsittelymenetelmiä ja monitorointimenetelmiä sekä tuottaa ohjeistusta parhaiden menetelmien valintaan. Hankkeen lopputuotoksena syntyy päätöksenteontyökalu valumavesien hallintaan, mikä auttaa toimijoita parhaiden käytäntöjen valinnassa ([Portal.savonia.fi/amk/fi](http://Portal.savonia.fi/amk/fi)).

Hanke on EU:n rahoittama (Northern Periphery Arctic Program) ja sen yhteistyökumppaneita ovat muun muassa Savonia-ammattikorkeakoulu, Geologian tutkimuskeskus GTK, Pohjois-Savon liitto, Nanogeo Oy, Tulikivi Oyj, Ruotsista Luleån teknillinen yliopisto, Islannin maatalousyliopisto, Fär-saarten maatalouskeskus, Irlannista Donegalin maakuntaliitto, Skotlannista Heriot Watt- yliopisto ja Pohjois-Irlannista sekä Lough Neaghin yhdistys, että Agrifood and Biosciences- instituutti (Ruokojärvi 2016.)

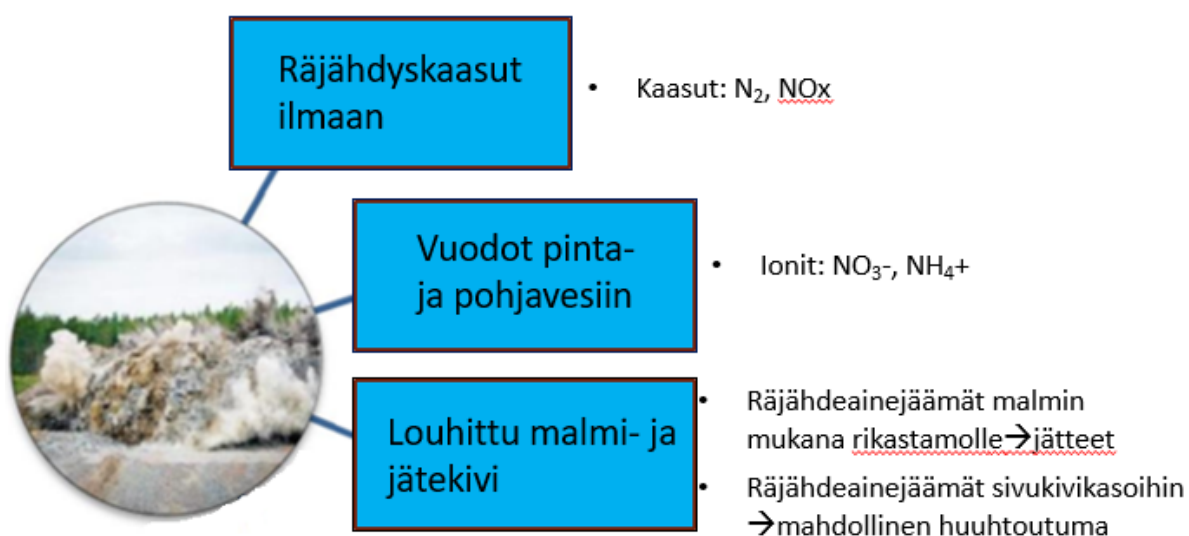


## 2.1 Lyhenteet ja määritelmät

DOC	Liennut orgaaninen hiili
GeoTrap	Vermikuliitti, jota myydään GeoTrap tuotenimellä
JAR-testi	Sekoituskoelaitteisto Kemira Kemwater Flocculator 2000- laitteella
Meteorinen vesi	Hydrologinen termi, jolla tarkoitetaan sateista peräisin olevaa maaperässä (geologisessa mittakaavassa) pitkään ollutta vettä. Meteorinen vesi muodostuu pääasiassa pohjavedestä
LCK 303	Ammonium kyvettitesti (2.0-27.0 mg/l), HACH
LCK 340	Nitraatti kyvettitesti (5-35 mg/l), HACH
TOC	Orgaaninen kokonaishiili

### 3 YLEISTÄ KAIVOKSIEN TYPPIPÄÄSTÖISTÄ

Suurin osa kaivosten typpipäästöistä syntyy räjähteistä (Forsyth, Cameron ja Miller 1995, 800). Vuonna 2010 Suomessa käytettiin noin 50 000t/a räjähteitä. Räjähteistä 94% on bulk-räjähdysaineita, ANFO tai pansor räjähteitä, joiden vaikuttavana aineena toimii ammonium nitraatti. Vaillinaisessa räjähdyksessä suurin vapautuva typpipäästö on 35 massaprosenttia. (Jermakka, Wendling, Sohlberg, Heinonen, Merta, Laine-Ylijoki, Kaartinen ja Mroueh 2015, 104.) Vesistöön joutuva typpi voi olla peräisin suoraan kaivokselta tai jätekivikasasta. Ympäristöön päätyvä räjähteistä peräisin oleva typpi esiintyy yleensä nitraatti- ( $\text{NO}_3^-$ ), nitriitti- ( $\text{NO}_2^-$ ), ja ammonium- ( $\text{NH}_4^+$ ) muodoissa sekä erilaisina räjähdysten aikana syntyvinä kaasuina ( $\text{N}_2$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{NO}$  ja  $\text{NO}_2$ ). (Forsyth ym. 1995, 795-796.)



Kuvio 1. Räjähteistä peräisin olevan typen tiet ympäristöön kaivosteollisuudessa (Heikkinen 2017, muokattu lähteestä Jermakka ym. 2015, 15)

Voidaan olettaa, että maksimissaan 10 % räjähdysaineiden määrästä Suomessa päätyy luontoon. 10 % 50 000 t räjähteistä ja 35 % typpisisällöstä tulee yhteensä 2 kt N/a typpipäästöjä Suomen kaivoksilta. Huonoimmassa tapauksessa keskikokoinen kaivos, joka käyttää vuosittain 2000 t  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  räjähdettä, päästää siitä 10 % tyypeä ympäristöön, mikä vastaa samaa kuin typpipäästöltään 1400 ha maatalo. (Jermakka ym. 2015, 104.) Vuonna 2016 tehdyn tutkimuksen mukaan kaivosten typpipäästöjen kuormitus vesistöihin oli 1 160 t/a, kun taas maatalouden typpipäästöjen kuormitus oli 30 200 t/a. Kaivosten typpipäästöt vesistöihin ovat siis kokonaisuutena pienemmät kuin maatalouden. (Ympäristö.fi.)

Suurin osa kallioperästä sisältää pieniä määriä tyypeä. Kuitenkin kaivosalueilla yleensä käytettävät räjähteet sisältävät suuren määrän typen yhdisteitä. Hapetus-pelkistysreaktio tapahtuu helposti typpiyhdisteillä. Nitraatti, nitriitti ja ammonium voivat vaihtaa elektroneja keskenään. Tämä reaktio on

hankala määrittää ja ennustaa kaivoskomponenttien kanssa. Yleisimmin kaivosvesissä esiintyvä typpilaji on nitraatti (75-99 % kokonaistypestä), seuraavina ovat ammonium (0,5-24 %) ja nitriitti (0-6%). (Morin ja Hutt 2009, 1549-1551.)

Suurimmat haittavaikutukset ihmisiin ja eliöihin on nitraatilla ja ammoniumilla. Pienille lapsille suuri nitraattipitoisuus voi aiheuttaa methemoglobinemiaa. Methemoglobinemiassa nitraatti muodostaa veren hemoglobiinin kanssa methemoglobiinia, joka ei voi sitoa happea. Pahimmassa tapauksessa methemoglobiini aiheuttaa ihmisen kuoleman. Vesieliöille nitraatti voi aiheuttaa suoran myrkytyksen, veden happipitoisuuden laskun sekä rehevöitymisen kasvien saadessa liikaa ravinteita. Ammonium aiheuttaa myös rehevöitymistä. (Kauppila, Komulainen, Makkonen ja Tuomisto 2013, 64.)

Kaivoksen purkupisteen alapuolella voi esiintyä muun muassa levätuotannon lisääntymistä ja siihen liittyviä haittoja jotka johtuvat kaivostoiminnasta aiheutuvan typpikuormituksen suuruudesta. Niillä alueilla, missä typpi on ollut vesistön tuotannon rajoittajana, vaikutukset näkyvät selkeimmin. (Kauppila, Räisänen ja Myllyoja 2011, 104.)

### 3.1 Laki ja säädökset Suomessa

Euroopassa typpipäästöjä säätelee Euroopan unioni. Säädös 91/676/ETY on ollut voimassa 12.12.1991 lähtien. Säädöksen on tarkoitus suojella vesistöjä maataloudesta peräisin olevien nitraattien aiheuttamalta pilaantumiselta. Säädöksen mukaan vesistöjen nitraattipitoisuuden raja- arvo on 25 mg/l. (Direktiivi 91/676/ETY.)

Talousveden laatuvaatimuksista ja valvontatutkimuksista annetun asetuksen mukaan talousveden enimmäispitoisuus nitraatille on 50 mg/l, nitriitille 0,5 mg/l ja ammoniumin laatusuositus on 0,5 mg/l. (Säädös 461/2000, Sosiaali- ja terveysministeriön asetus talousveden laatuvaatimuksista ja valvontatutkimuksista.)

Valtioneuvoston asetus vesienhoidon järjestämisestä määrittää pohjaveden ympäristölaatuunormiksi nitraattien osalta 50 mg/l. Asetus on tullut voimaan vuonna 2009. (Säädös 341/2009, Valtioneuvoston asetus vesienhoidon järjestämisestä, muutossäädös asetukseen 1040/2006.)

Lohi- ja särkivesien pakollinen raja-arvo ammoniumille on  $\leq 1$  mg/l sekä ohjeellinen raja-arvo lohivesissä  $\leq 0.04$  mg/l ja särkivesissä  $\leq 0.2$  mg/l. Nitriitin osalta ohjeellinen raja-arvo on lohivesille  $\leq 0,01$  mg/l ja särkivesille  $\leq 0.03$  mg/l. Nitraatille raja-arvoa ei ole direktiivissä määritelty.

(Direktiivi 1172/1999 Valtioneuvoston päätös suojelua ja parantamista edellyttävien sisävesien laadusta kalojen elinolojen turvaamiseksi.)

### 3.2 Typpipäästöjen määrä

Kaivoksilla käytettävä räjähteiden määrä vaihtelee kokonaislouhintamäärän ja louhintatavan mukaan. Räjähdyksinäemäärä avolouhoksella on keskimäärin 0,2-0,3 kg / louhittu kivitonnin. Maanalaisissa kaivoksissa räjähdysainemäärä on 0,5-1,0 kg / louhittu kivitonnin. (Mattila, Zaitsev ja Langwaldt 2007, 32.)

NO<sub>2</sub> eli typpioksidi on hengitysteiden ärsytystä aiheuttava kaasu, joka on osallisena otsonin muodostumisessa. Päädyttyään ekosysteemeihin se aiheuttaa rehevöitymistä ja happamoitumista. (Ilmanlaatu.fi.) N<sub>2</sub> eli typpikaasu on typen muoto, jonka jotkut bakteerit sitovat vedyn kanssa ammoniakiksi. Ammoniakin bakteerit hapettavat nitriitiksi tai edelleen nitraatiksi. (Solunetti.fi.) Taulukossa 1 on esitetty viidellä Suomessa toimivalla kaivoksella käytettyjen räjähdysaineiden määrät ja niiden päästöt ilmaan. (Hietala, Alhola, Horne, Karvosenoja, Kauppi, Kosenius, Paunu ja Seppälä 2014, 94-95.) Kaivoksilta suoraan vesistöön pääsevistä typenmääristä ei löytynyt koottua tietoa.

Taulukko 1. Kaivoksilla käytetyt räjähdysaineiden kokonaismäärät sekä typpipäästöt ilmaan 2012 (Heikkinen 2017, muokattu lähteestä Hietala ym. 2014, 94-95)

Paikka	Kittilä	Kemi	Kylylahti	Luikonlahti	Talvivaara
Määrä kg	1 479 000	915 100	822 900	35 000	4 000 000
Merkki	Kemiitti 810	Kemiitti 810	Anfo, Fordyn, Kemix, Kemix A, Kemiitti 810	Anfo	Kemiitti 510
NO <sub>2</sub> kg	0	0	3	0.4	280
N <sub>2</sub> kg	411 000	254 000	246 000	12 000	864 000

### 3.3 Aiemmat typenpoistokokeet

Luvuissa 3.3.1. ja 3.3.2. on käsitelty ammoniumin poistoa vermikuliitillä ja zeoliitillä. Liitteessä 1 on esitetty menetelmiä, joiden on todettu sopivan typenpoistoon kaivosvesistä. Biologisia typenpoistomenetelmiä ei ole käsitelty tässä opinnäytetyössä.

#### 3.3.1 Vermikuliitin ominaisuuksia

Geotrap on Åbo Akademin geologian ja mineralogian professorin Olav Eklundin ja NanoGeo Finland Oy:n yhteistyössä kehittämä haju- ja ravinnesieppari. Se muodostuu silikaattimateriaalista, jota kerätään ympäri maailman mahdollisimman puhtaana. Mineraalia löytyy myös Suomesta, mutta sen hyödyntämisen esteenä ovat korkeat kromiarvot. (Mäkinen-Önsay 2016.)

Miradije Raman (2011) pro gradu-tutkielman mukaan GeoTrap on tiivistettyä vermikuliittia. Vermikuliitin rakenne tiivistetään hitaasti lämmittämällä, jolloin vesi ja ioneja poistuu välirakenteesta. Geotrapilla on kyky imeä ammoniumioneja vesistä, maaperästä ja ilmasta.

Rapautuminen ja kiertävä meteorinen vesi ovat aiheuttaneet muuntumisen, jonka tuloksena vermikuliitit syntyvät. Laboratorio-olosuhteissa on todistettavasti muunnettu biotiitti vermikuliitiksi riittävän korkeassa lämpötilassa. Syvällä kallioperässä luontaisissa olosuhteissa vermikuliitti muuttuu biotiitiksi,

flogopiitiksi, diopsidiksi, sarvivälkkeeksi tai serpentiniitiksi. Muunnos ei aina ole täydellinen, jolloin vermikuliitti voi sisältää myös biotiittia tai kloriittia. (Harben ja Bates 1990, 297.)

### 3.3.2 Ammoniumin poisto vermikuliitilla

Miradije Rama (2011) tutki pro gradu-tutkielmassaan GeoTrapin ammoniumin absorboitumiskykyä vedestä. Analyysit tehtiin kaatopaikan suotovedellä, jonka ammoniumtyypen pitoisuus oli 80 mg/l. Tutkimuksessa testattiin ammoniumin absorboitumista GeoTrapiin huoneenlämpötilassa ilman sekoitusta ja sekoituksen kanssa sekä jääkaapissa. Tutkimuksen mukaan GeoTrap adsorboi ammoniumia eniten huoneenlämpötilassa sekoituksen kanssa. Raman mukaan ammoniumtyyppi imeytyy GeoTrapiin jopa 15 minuutin käsittelyn jälkeen. 54-64 %:n imeytyminen vaatii kuitenkin 24 tuntia.

Toisessa kokeessaan Rama kokeili suotovesien suodatusta suodatinmassana toimivan GeoTrapin lävitse. Vesi kulki suodatinmateriaalin lävitse painovoiman avulla. Tällä tavoin ammoniumia oli adsorboitunut GeoTrapiin, jopa 88 % alkuperäisestä määrästä pisimmän ajan kontaktissa olleesta vedestä.

Sami Vallin (2015) tutki pro gradu-tutkielmassaan Venäjän Kovdorin Mg-vermikuliitin adsorbointikykyä. Koe suoritettiin viiden tunnin mittaisena suodatuskokeena kaatopaikan suotovedellä. Suodattimeen laitettiin 857 g vermikuliittia ja sen läpi annettiin virrata 2,5 l kaatopaikan suotovettä. Suotoveden pH näytettä otettaessa oli 6,8. Koe tehtiin huoneenlämmössä. Adsorbtiotehokkuus ammoniumityyppipitoisuuden (N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>) osalta oli 99,2 %, jolloin ammoniumpitoisuus laski suodatuksen aikana arvosta 38 mg l<sup>-1</sup> arvoon 0,30 mg l<sup>-1</sup>. Kyseisessä kokeessa todettiin vermikuliitin adsorboivan myös rautaa (adsorbtiotehokkuus 98,5 %) ja mangaania (adsorbtiotehokkuus 96,8 %). Toisaalta suodatus taas nosti formaldehydin (pitoisuuden kasvu 63,3 %) ja magnesiumin (pitoisuuden kasvu 21 kertainen) pitoisuuksia suodatusvedessä.

### 3.3.3 Zeoliitin ominaisuuksia

Zeoliitit ovat alumiinisilikaatteja. Niitä on olemassa 40 luonnossa esiintyvää ja yli 100 synteettistä. Ne ovat valikoivia adsorbentteja. Zeoliittipohjaiset materiaalit ovat monikäyttöisiä. Niitä käytetään muun muassa pesuaineiden valmistuksessa, ioninvaihtohartseissa, polttoaineteollisuuden katalyyttisovelluksissa, erotusprosesseissa ja adsorbentteina vedelle, hiilidioksille ja hydroksidisulfaateille. (Bhatnagar ja Sillanpää 2010, 277-296.)

Klinoptiloliitti on luonnon zeoliiteista yleisin. Luonnon zeoliitin ioninvaihto-ominaisuudet riippuvat monista tekijöistä, joita ovat muun muassa: zeoliitin kemiallinen koostumus, ionin koko, ionin muoto, anionirungon varaustiheys, ionin varaus ja liuoksen suolapitoisuus. Luonnon zeoliitin ammoniumin adsorbtiokapasiteetiksi on raportoitu 2,7-30,6 mg/g. (Wang ja Peng 2010, 11-22.) Zeoliitilla on laajat huokokset, se kestää äärimmäisiä lämpötiloja, ja se on kemiallisesti neutraali. (Auerbach, Carrado, Dutta 2003.)

Klinoptiloliitin kemiallinen kaava on  $(\text{Na}, \text{K}, \text{Ca}_{0,5}, \text{Sr}_{0,5}, \text{Ba}_{0,5}, \text{Mg}_{0,5})_6[\text{Al}_6\text{Si}_{30}\text{O}_{72}] \cdot \sim 20\text{H}_2\text{O}$ . Kationin sisältö vaihtelee suuresti. Ca-, Na-, ja K-klinoptiloliitit ovat yleisimpiä, mutta klinoptiloliitin kationina voi esiintyä myös strontium (Sr), barium (Ba) ja magnesium (Mg). (Coombs, Alberti, Armbruster, Artioli, Colletta, Galli, Grice, Liebau, Mandarino, Minato, Nickel, Passaglia, Peacor, Quartieri, Rinaldi, Ross, Sheppard, Tillmanns ja Vezzalini 1997, 1579.)

Pitkäaikainen klinoptiloliitin lämmönkestävyys on täysin riippuvainen siihen yhdistyvästä kationista. Klinoptiloliittia testatessa on huomattu K-klinoptiloliitiin menettävän vain 1,6 % ja Na- klinoptiloliitiin menettävän 8,4 % massastaan kun ne lämmitetään + 300 °C. (Bish ja Carey 2001, 410.)

### 3.3.4 Ammoniumin poisto zeoliitilla

Miniman-projektissa käytetty klinoptiloliitti oli peräisin Rota Mining Corporationilta, Turkista. Sen mineraalinen koostumus oli: 90-95 % klinoptiloliittia, 0-5 % kristobaliittia ja 0-5 % tridymiittia. Minimanissa joukkoadsorptiotestissä käytetty klinoptiloliitti esikäsiteltiin 1 M NaCl (J.T.Baker) menetelmällä sekoittamalla sitä 48 tuntia Edmund Bühler SM 25:n mekaanisella sekoittimella. Tämän jälkeen se suodatettiin, pestiin ionivaihdetulla vedellä ja suodatettiin uudelleen, jonka jälkeen se kuivattiin + 105 °C lämmössä 24 h. (Jermakka, Merta, Mroueh, Arkkola, Eskonniemi, Wendling, Laine-Ylijoki, Sohlberg, Heinonen ja Kauppila 2015, 45-46.)

Miniman tutkimuksen mukaan klinoptiloliitti adsorboi ammoniumia jo alhaisissa konsentraatioissa. Adsorptio ei lisääntynyt vaikka zeoliitin määrä kasvoi. Käsittelemätön zeoliitti adsorboi ammoniumia 10.9 mg  $\text{NH}_4^+\text{-N/g}$  zeoliittia. Kolonnitesteissä käytetty vesi oli synteettistä jätevedettä, joka sisälsi 0,8 g ammoniumnitraattia ( $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ) sekoitettuna 10 litraan vettä. Testit tehtiin huoneenlämmössä. (Jermakka ym. 2015, 46, 51, 58.)

Sami Vallin (2015) tutki pro gradu-tutkielmassaan klinoptiloliitin adsorbointikykyä. Hänen tutkimuksessa käyttämänsä klinoptiloliitti oli Sandy Valleysin KMI-klinoptiloliittia, joka on peräisin USA:n Nevadasta. Koe suoritettiin noin viiden tunnin suodatuskokeena kaatopaikan suotovedellä. Suodattimeen laitettiin 970 g klinoptiloliittia ja sen läpi annettiin virrata 2,5 l kaatopaikan suotovettä. Suotoveden pH näytettä otettaessa oli 6,8. Koe tehtiin huoneenlämmössä. Adsorptiotehokkuus ammoniumintyyppipitoisuuden ( $\text{N-NH}_4^+$ ) osalta oli 99,8 %, jolloin ammoniumpitoisuus laski suodatuksen aikana arvosta 38 mg  $\text{l}^{-1}$  arvoon 0,085 mg  $\text{l}^{-1}$ . Kyseisessä kokeessa todettiin klinoptiloliitin adsorboivan myös rautaa (adsorptiotehokkuus 73,6 %) ja mangaania (adsorptiotehokkuus 61,5 %). Toisaalta suodatus taas nosti formaldehydin (pitoisuuden kasvu 223,3 %) ja magnesiumin (pitoisuuden kasvu 29 %) pitoisuuksia suodatusvedessä.

Eveliina Kuokkanen (2013) tutki diplomityössään zeoliitin ammoniumin adsorboimiskykyä zeoliitti ja klinoptiloliitti- nimityksillä Yaralta tuoduista vesistä. Zeoliitti oli hankittu Sigma Aldrichilta ja klinoptiloliitti oli peräisin Puolasta. Adsorptioaikana käytettiin 24 h, jonka ajan liuokset olivat kääntelijässä. Adsorptiokokeet, joissa massa oli 250 mg ja pH 10, zeoliitti adsorboi 41 %:a ja klinoptiloliitti 77 %:a ammoniumia. Taulukossa 2 on esitetty kokoelma eri zeoliiteilla tehdyistä ammoniuminpoistokokeista.

Taulukko 2. Ammoniumin poistokokeita zeoliitilla. Kokeet tehty lämpötilassa 20-30 °C. Taulukko mukaillee V.K.Guptan, H. Sadeghin, M. Yarin, R. Shahryari Ghoshekandin, B. Maazinejadin ja M. Chahardorin (2015) teoksen tuloksia.

Adsorbentti	Adsorptio kapasiteetti (mg/g)	Poistuma (%)	Olosuhteet	Raportoinut
Zeoliitti	13.73	70	pH:8.2, C <sub>0</sub> : 18.5 mg/l sekoitusaika: 25 min	Otalet al., (2013)
Zeoliitti klinoptiloliitti	NA	98.8	pH:8.2, C <sub>0</sub> : 18.5 mg/l sekoitusaika: 3 h	Huo et al., (2012)
Kiinalainen luonnon zeoliitti	9.41	95	pH:8, C <sub>0</sub> : 80 mg/l sekoitusaika:180 min	Huang et al.,(2010)
Zeoliitti klinoptiloliitti	12.29	85	pH:6, C <sub>0</sub> : 175 mg/l sekoitusaika: 60 min	Vassileva ja Voikova, (2009)
Zeoliitti	4.8	90	pH:7, C <sub>0</sub> : 25 mg/l sekoitusaika:200 min	Arslan ja Veli, (2012)
Zeoliitti	12	NA	pH:7, C <sub>0</sub> : 150 mg/l sekoitusaika: 2000 min	Cincotti et al., (2001)
Zeoliitti	9.479	NA	pH:5.23, C <sub>0</sub> :30mg/l sekoitusaika:480min lämpötila:*	Zheng et al.,(2008)
Luonnon zeoliitti	3.11	90	pH:7, C <sub>0</sub> : 30 mg/l sekoitusaika: 30 min	Alshameri et al., (2014)
Turkkilainen luonnon zeoliitti	NA	75-83	pH:4-9, C <sub>0</sub> : 60 mg/l sekoitusaika: 60 min	Santali et al., (2007)
Luonnon zeoliitti	0.38	NA	pH:7-7.5, C <sub>0</sub> : 80 mg/l sekoitusaika: 20 min	Demir et al., (2002)
Luonnon zeoliitti	1.64	NA	pH:NA, C <sub>0</sub> : 100 mg/l sekoitusaika: 45 min	Sprynskyy et al., (2005)
Iranin luonnon zeoliitti	NA	91.5	pH:7, C <sub>0</sub> : 0,3 mg/l sekoitusaika: 90 min	Malekian et al., (2011)
Australian luonnon zeoliitti	1.5	75-95.6	pH:7, C <sub>0</sub> : 101 mg/l sekoitusaika: 25 min	Cooney et al., (1999)
Zeoliitti klinoptiloliitti	1.05	95-98	pH:7, C <sub>0</sub> : 101 mg/l sekoitusaika: 25 min	Rahmani et al., (2004)
Yemenin luonnon zeoliitti	11	99	pH:8, C <sub>0</sub> : 80 mg/l sekoitusaika: 30 min	Alshameri et al., (2014)
Mesoliitti zeoliitti	49	70	pH:6-7, C <sub>0</sub> :400mg/l sekoitusaika: 25 min	Thornton et al., (2007)
Mesoliitti zeoliitti	55	95	pH:6-8, C <sub>0</sub> :50mg/l sekoitusaika:120 min	Thornton et al., (2007)

NA:tietoa ei saatavissa, C<sub>0</sub> :lähtöpitoisuus (mg/l), \*=lämpötila 95-100 °C

### 3.4 Jatkokäyttö

#### 3.4.1 Vermikuliitti

GeoTrapia voi jatkokäyttää ammoniumin sitomisen jälkeen ravinne- ja hivenainelisänä kasveille. GeoTrapista ei haihdu tai huuhtoudu ravinteita, mutta ravinteet ovat kuitenkin kasvien hyödynnettävissä. (Nanogeo.fi.)

#### 3.4.2 Zeoliitti

Ammoniumin adsorboimisen jälkeen Australian luonnon zeoliitin voi regeneroida 1 %:lla natriumkloridilla (NaCl). Tämän jälkeen sitä voidaan käyttää uudelleen ammoniuminpoistossa vesistä, vaikka zeoliitin kyky adsorboida ammoniumia pieneneekin joka kerta kun se regeneroidaan. (Widiastuti, Wu, Mong Ang ja Zhang, 15-23dw.)



## 4 AMMONIUMIN JA NITRAATIN POISTOKOKEET GEOTRAPILLA JA ZEOLIITILLA

Ammoniumin ja nitraatin poistokokeet tehtiin JAR-laitteistolla elo-lokakuun 2017 aikana. Testeihin käytettiin teollisuuslaitoksen maanalaisesta kaivosta peräisin olevaa typpipitoista suotovettä, jolla testattiin vermikuliitin ja zeoliitin kykyä adsorboida ammoniumia ja nitraattia. Vesien ammonium- ja nitraattipitoisuudet analysoitiin Hach Lange DR 2800 – spektrofotometrillä. TOC- ja DOC -näytteet lähetettiin analysoitavaksi Savonia-ammattikorkeakoulun laboratorioon. Vesien anionipitoisuudet, kokonaismetallit, liukoiset metallit ja sakkanäytteet analysoitiin Labtium Oy:n laboratoriossa. Itä-Suomen yliopisto teki näytteille EDXRF- analyysin antamaan alkutietoja ennen Labtium Oy:ltä saatuja tarkempia tuloksia.

### 4.1 Käytetyt materiaalit

JAR-testeihin käytetyn GeoTrapin mineralogia tutkittiin GTK:n tutkimuslaboratoriossa, josta tuloksena saatiin seuraava koostumus: 84 % vermikuliittia, 4,9 % tremoliittia, 1,5 g Mg- biotiittia, 1,9 % diopsidia, 1,5 % albiittia, 1,2 % kalsiittia, 1,1 % Mg- sarvivälkettä ja 0,9 % talkkia.

Testeissä käytetty zeoliitti oli Sandy Valleyn KMI-klinoptiloliittia, joka oli peräisin Nevadasta. KMI-Zeoliten sivujen mukaan zeoliitti voi adsorboida muun muassa Rb, Na, Ba<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Li, Ag, Sr<sub>2</sub>, Fe<sup>3+</sup>, K, Cd<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Co<sup>3+</sup>, Cs, Pb<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Al<sup>3+</sup>, NH<sup>4+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Hg<sup>2+</sup> ja Cr<sup>3+</sup> kationeita. (KMI Zeolite, 2017.)

Klinoptiloliitilla on pieni kationenvaihtokapasiteetti. Klinoptiloliitti sitoo tehokkaammin kaliumia kuin natriumia. (Mumpton, 1999.)

JAR-testeihin käytetyn zeoliitin mineralogia tutkittiin GTK:n tutkimuslaboratoriossa, josta tuloksena saatiin seuraava koostumus: 51,1 % klinoptiloliittia, 30,4 % moderniittia, 7,2 % kvartssia, 4,4 albiittia ja 3,3 % kalimaasälpää.

JAR-testeissä käytettyjen vesinäytteiden typpipitoisuus oli ammoniumin osalta 320-530 mg/l ja nitraatin osalta 470-510 mg/l. Veden pääkomponentit olivat kalsium(180-220 mg/l), kalium(70-80 mg/l), magnesium(40-50 mg/l) ja sulfaatti(480-525 mg/l).

### 4.2 Käytetyt laitteet

JAR-testeissä käytettiin Kemira Kemwater Flocculator 2000- laitetta. Laitteeseen kuuluu 6 kpl 1 litran astiaa. Testeissä käytetyt adsorbentit olivat GeoTrap ja zeoliitti. JAR-testilaitteistosta käytettiin 4 kpl astioita, jotka täytettiin 800 g:lla näytevettä. Jokaiseen näyteastiaan laitettiin ennalta sovittu määrä GeoTrapia tai zeoliittia.

Labtium Oy:n kiintoaineista ottamat analyysit sisälsivät typpi-, vety- ja hiilikokeet, jotka tehtiin CHN VarioMax, Elementar laitteella. Vesistä testattiin liukoiset metallit 095M- ja 095P-menetelmillä, jotka toteutettiin ICP-MS iCAPQc, Thermo Fisher Scientific ja ICP-OES iCAP Duo 6500, Thermo Fisher Scientific laitteilla. Vesinäytteet kestävästiin typpihapolla ennen Labtium Oy:lle toimittamista.

#### 4.3 Käytetyt analyysimenetelmät

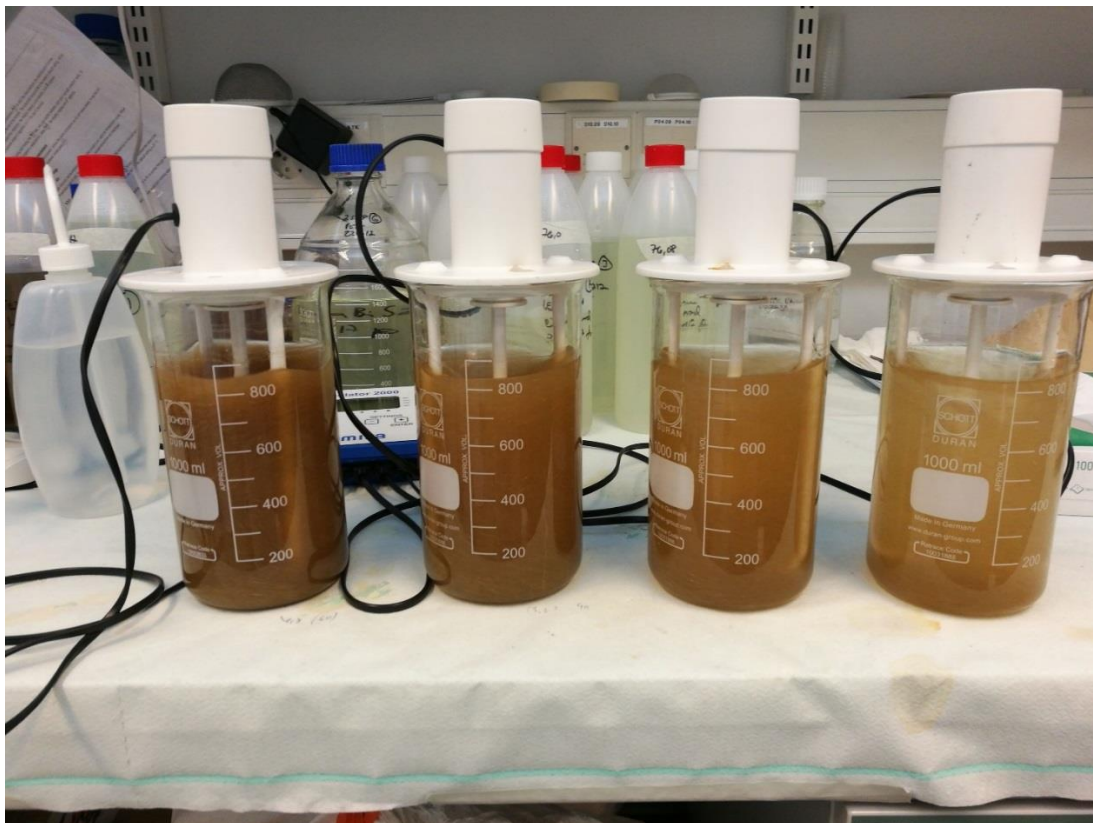
Vesinäytteistä mitattiin sekä ammonium- että nitraattipitoisuudet Hachin DR2800 spektrofotometrillä. Mittauksessa käytettiin Hachin ammoniumin ja nitraatin pikamäärityksiin soveltuvia kyvettejä (LCK 340 ja LCK 303). Näytteet laimennettiin, jotta ne olivat luettavissa käytössä olleilla pikatesteillä. Pikatestit valittiin veden typpipitoisuudesta ennakkoon saadun tiedon perusteella. Veden korkeista typpi- ja sulfaattipitoisuuksista johtuen laimennuskertoimet olivat 1:50 ja 1:100. Niissä tuloksissa, missä arvo meni kyvetin määritysrajan alle, tuloksena käytettiin määritysrajaa. Jokaisen koesarjan alussa vedestä mitattiin pH, lämpötila ja sähkönjohtavuus YSI-mittarilla, jotta saatiin selville, muuttuiko vesi säilytyksessä.

Labtium Oy:lle toimitettiin yön yli sekoituksen jälkeen vesinäytteet ja kiintoainenäytteet tarkempia analyysejä varten. Myös 1 h kestävän testin jälkeen toimitettiin vesinäytteet ja kiintoainenäytteet labtiumille. GeoTrapista otetuista kiintoainenäytteistä itsesuodatettuja oli yksi, muut kiintoaineet toimitettiin nesteineen Labtium Oy:lle analysoitavaksi. Kaikki klinoptiloliittinäytteet olivat itsesuodatettuja ennen analyysiin lähettämistä.

Savonia-ammattikorkeakoulussa näytevesistä määritettiin COD- ja DOC-pitoisuudet. Savonia-ammattikorkeakoululle menneet näytevedet kestävästi fosforihapolla ennen toimittamista. Samoista fosforihapolla kestävyidystä vesistä tehtiin alustavaa tietoa antavat EDXRF- analyysit Itä-Suomen yliopistolla.

#### 4.4 JAR-kokeiden suoritus

Käytetyt GeoTrapin määrät testissä olivat 4 g, 8 g, 16 g ja 32 g, kun taas zeoliitilla ne olivat 4 g, 8 g, 16 g, ja 20 g. Sekoitus käynnistettiin heti adsorbentin lisäyksen jälkeen. Astioista otettiin näytteet neljässä eri aikapisteessä. Aikapisteet olivat 15 min, 1 h, 2,5 h ja yön yli sekoittumisen jälkeen. Kuvassa 1 vermikuliitti sekoittumassa Jar-laitteistossa.



Kuva 1. JAR-testi vermikuliitilla. Vasemmalta oikealle 32 g, 16 g, 8 g ja 4 g (Heikkinen, 2017)

Testeistä lähetettiin varmennukset Labtium Oy:lle. Labtiumille lähetettiin kokeista myös kiintoainenyhteitä sekä käsittelemätön Geotrap laitettiin kokonaistyyppianalyysiin. Tehtyjen analyysien Labtium koodit olivat 095PM(liukoiset metallit), 095P(liukoiset metallit), 150PM(kokonaismetallit) ja 143R (anionit).

Savonia-ammattikorkeakoulun laboratorio mittasi vesistä COD- ja DOC-pitoisuudet. Itä-Suomen yliopistolla tehtiin EDXRF- analyysit.

Labtiumille lähetetyistä kiintoaineista suurin osa oli itse suodatettu. Vain neljä GeoTrap-näytettä toimitettiin nesteineen ja sakkoineen Labtium Oy:n laboratorioon, jossa ne fuugattiin ja neste poistettiin fuugatun kiintoaineen päältä.

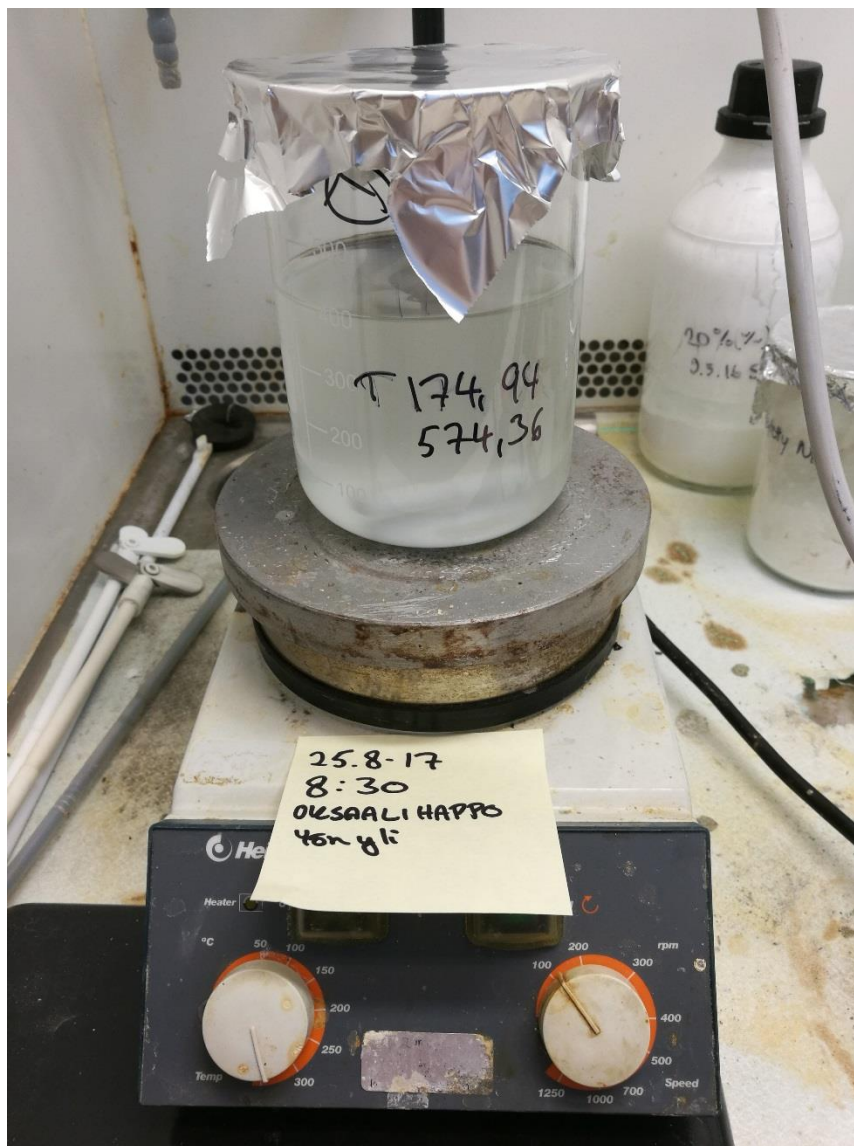
Huoneenlämmössä tehtiin myös toistokoe, jolla varmistettiin, että JAR-kokeiden tulokset olivat samansuuntaiset.

#### 4.5 1 h JAR-testi

GeoTrap-, zeoliitti- ja vesimäärät toiseksi tehdyissä testeissä olivat samat kuin ensimmäisessäkin, mutta näytteet otettiin tällä kertaa vain 1h kokeen alkamisesta.

## 4.6 pH-kokeet

Aluksi testattiin kuinka paljon happoa tarvitaan näyteveden pH:n muuttamiseen. Tämän jälkeen vesi jätettiin sekoittumaan yön yli, jotta saatiin selville, sakkautuuko vesi hapon vaikutuksesta. Kuvassa 2 on vesi oksaalihapon jäljiltä yön yli sekoituttuaan. Veden voidaan todeta samentuneen sekoituksen aikana. Rikkihapolla tehtiin samanlainen testi, mutta se ei aiheuttanut sakkautumista pidemmänkään sekoitusajan jälkeen. Alustavissa testeissä vettä laitettiin vain 400 g/astia.



Kuva 2. Oksaalihappo vesi, joka sekoittunut yön yli (Heikkinen, 2017)

GeoTrapin toimivuutta testattiin erilaisissa pH olosuhteissa. Vettä oli tässä vaiheessa jo 800 g. Hapon laadun vaikuttavuutta tuloksiin testattiin muuttamalla yhden JAR-laitteen astian pH 4:ksi, rikkihapolla ja toisen oksaalihapolla. Tämän jälkeen astioihin lisättiin 16 g GeoTrapia ja sekoitus aloitettiin. Yhden astian veden pH nostettiin kalsiumhydroksidilla pH 8:aan, jonka jälkeen siihen lisättiin 16 g GeoTrapia ja sekoitus aloitettiin. Kalsiumhydroksidi samensi veden heti sekoituksen alettua. Näistä testeistä lähetettiin sakat ja vesinäytteet Labtium Oy:lle.

Toinen pH-testi tehtiin laskemalla rikkihapolla yhden JAR-astian pH 4:ään ja lisäämällä siihen 16 g GeoTrapia. Toiseen astiaan lisättiin pelkästään 16 g GeoTrapia ja kolmannen astian pH nostettiin kalsiumhydroksidilla pH 9:ään ja siihen lisättiin 16 g GeoTrapia. Neljännen astian pH muutettiin kalsiumhydroksidilla 9:ään, eikä siihen ei lisätty GeoTrapia.

Kolmas pH-testi tehtiin zeoliitille laskemalla rikkihapolla yhden JAR-astian pH 4:ään ja lisäämällä siihen 16 g zeoliittia. Toiseen astiaan lisättiin pelkästään 16 g zeoliittia ja kolmannen astian pH nostettiin kalsiumhydroksidilla pH 9:ään ja siihen lisättiin 16 g zeoliittia. Neljännen astian pH muutettiin kalsiumhydroksidilla 9:ään, eikä siihen ei lisätty zeoliittia.

#### 4.7 Kylmiökokeet

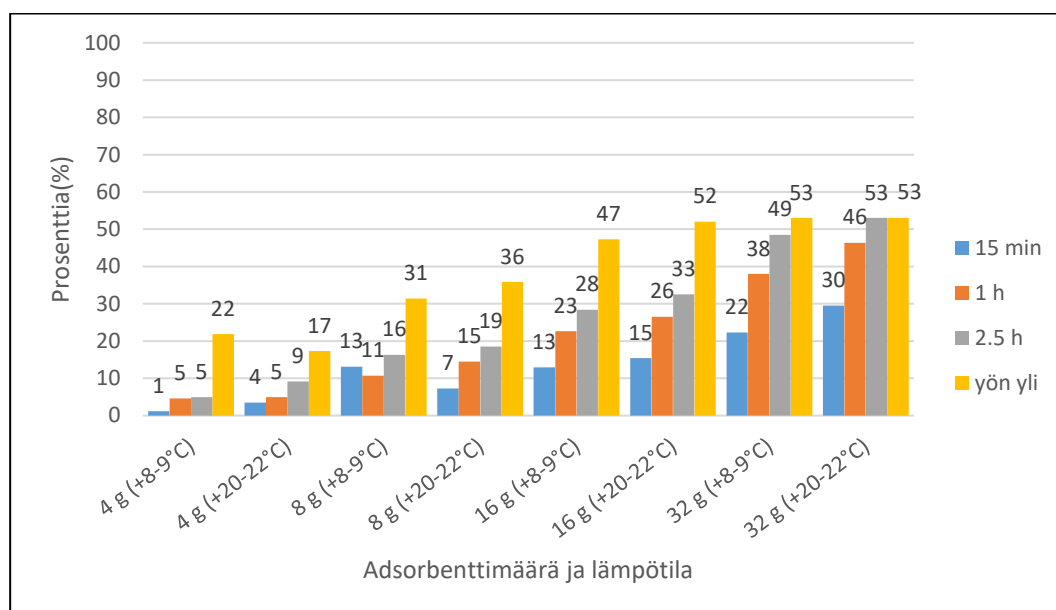
Vermikuliitin ja zeoliitin toimivuutta adsorbenttina testattiin myös kylmähuonekokeella, jossa JAR-laitteisto sijoitettiin kylmähuoneeseen. Huoneen lämpötila oli kokeen aikana + 8-9 °C. Testin tarkoituksena oli selvittää, vaikuttaako viileämpi ympäristö GeoTrapin ja zeoliitin adsorboimiskykyyn. Testattavat määrät ja ajat olivat samat kuin huoneenlämpötilassa tehdyssä kokeessa. Yön yli sekoituksen jälkeen otetut näytteet olivat hankalia suodattaa.

## 5 TULOKSET

### 5.1 GeoTrap

#### 5.1.1 Lämpötilan vaikutus ammoniumin poistoreaktioon

Ensimmäiset JAR-testit GeoTrapilla tehtiin huoneenlämpötilassa. Ammoniumin adsorboitumismäärä kasvoi mitä enemmän adsorbenttia oli ja mitä pidempi oli sekoitusaika (kuvio 1). Huoneenlämpötilassa tehdyt ammonium testit todistivat, että GeoTrap adsorboi ammoniumia. Kokeissa 32 gramman adsorbenttiansioksella päästiin 2,5 h sekoituksen jälkeen ja yli yön sekoituksen jälkeen alle LCK 303 menetelmän määrittämisen määritysrajan 2 mg/l  $\text{NH}_4^+$ - N, jolloin reduktio oli yli 53 %. Reduktio oli siis selvästi yli 53 %, mutta tarkkaa määrää ei voinut määrittää kyvetin määrittämisalueen loputtua.



Kuvio 1. Ammoniumin sitoutuminen GeoTrapiin huoneenlämmössä ja kylmiössä

JAR-testi suoritettiin kylmiössä + 8-9 °C lämpötilassa. GeoTrap toimi viileässäkin sitoen ammoniumia. Lämpötila vaikutti laskevasti tuloksiin, mutta tulokset olivat silti hyvät (kuvio 1). Yön yli sekoituksen jälkeen otettujen ammoniumtestien mukaan 32 g GeoTrapia sisältävästä astiasta otettu näyte meni LCK 303:n vaatiman määritysrajan alapuolelle. Tämän takia reduktio on vain 60 %, sillä tulosta ei voinut luotettavasti varmistaa 2 mg/l  $\text{NH}_4^+$ - N:n alapuolelta.

Nitraatilla huoneenlämpötilassa tehdyt testit osoittivat, että nitraatin adsorboituminen ei ole suurta. Adsorbenttien määrän tai ajan lisäyksellä ei ole merkitystä. Nitraatin sitoutuminen GeoTrapiin oli siis lähellä nollaa.

Kylmiössä tehty testi vaikutti nitraatin adsorboitumiseen alentavasti. Tulokset ovat enemmän miinuksen puolella verrattuna huoneenlämmössä tehtyyn testiin.

### 5.1.2 Ammoniumin poistomäärä

Näytteistä laskettiin myös ammoniumin poistuma näytevedestä(mg/l) ja ammoniumin poistuma mg ammoniumia/gramma adsorbenttia. Veden ammoniumpitoisuus laski huoneenlämpötilassa tehdyssä yön yli kestävässä kokeessa, parhaimmillaan jopa 227 mg/l. 32 grammalla tehdyssä kokeessa ammoniumin määrä laski 427 mg/l:sta 200 mg/l:aan (taulukko 3). Poistuma adsorbenttigrammaa kohden oli parhaimmillaan 15,30 mg/g. Taulukossa 3 on esitetty tunnin ja yön yli kestäneiden huoneen lämmössä tehtyjen kokeiden ammoniumin poistuma.

Taulukko 3. Ammonium-pitoisuudet vedestä ja ammoniumin imeytyminen GeoTrapiin +20-22°C

Määrä	Aika	Alkunäyte mg/l	Loppunäyte mg/l	Poistuma mg/l	Poistuma mg/g
4 g	1 h	427	406	21	4,20
4 g	yön yli	427	353	74	14,80
8 g	1 h	427	365	62	6,20
8 g	yön yli	427	274	153	15,30
16 g	1 h	427	314	113	5,65
16 g	yön yli	427	205	222	11,10
32 g	1 h	427	229	198	4,95
32 g	yön yli	427	200	227	8,39

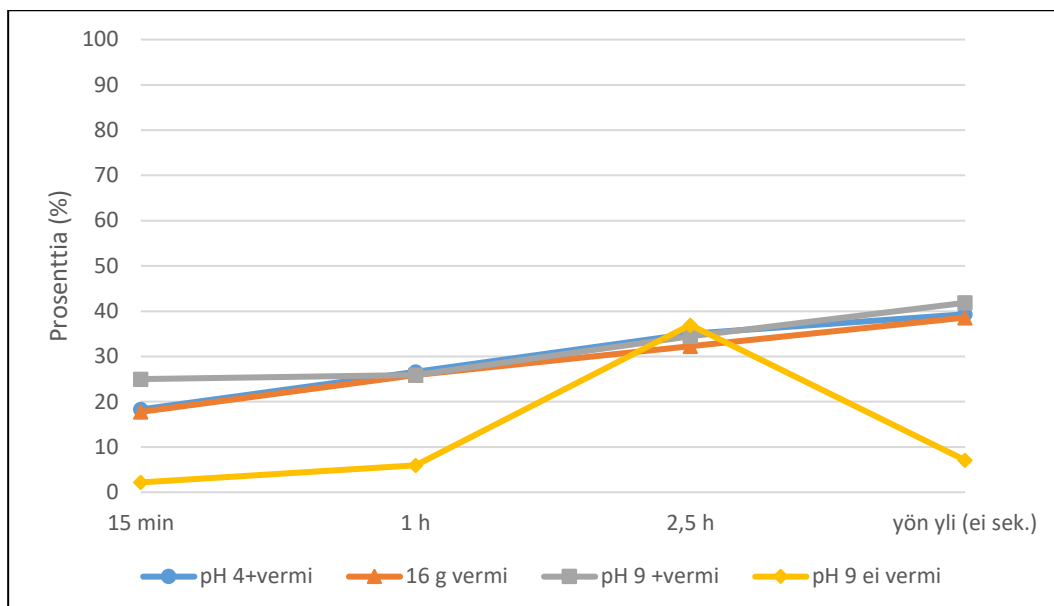
Veden ammoniumpitoisuus laski kylmiössä tehdyssä yön yli kestävässä kokeessa, parhaimmillaan jopa 363 mg/l. 32 grammalla tehdyssä kokeessa ammoniumin määrä laski 503 mg/l:sta 140 mg/l:aan (taulukko 4). Poistuma adsorbenttigrammaa kohden oli parhaimmillaan 22 mg/g. Taulukossa 4 on esitetty tunnin ja yön yli kestäneiden kylmiössä tehtyjen kokeiden ammoniumin poistuma.

Taulukko 4. Ammonium-pitoisuudet vedestä ja ammoniumin imeytyminen GeoTrapiin +8-9°C

Määrä	Aika	Alkunäyte mg/l	Loppunäyte mg/l	Poistuma mg/l	Poistuma mg/g
4 g	1 h	503	480	23	4,60
4 g	yön yli	503	393	110	22,00
8 g	1 h	503	449	54	5,40
8 g	yön yli	503	345	158	15,80
16 g	1 h	503	389	114	5,70
16 g	yön yli	503	265	238	11,90
32 g	1 h	503	312	191	4,78
32 g	yön yli	503	140	363	9,08

### 5.1.3 pH:n vaikutus

pH:n vaikutusta arvioitiin testillä, jossa yhden näyteastian veden pH pudotettiin 4:ään ja siihen lisättiin vermikuliittia 16 g. Toiseen astiaan laitettiin vain 16 g vermikuliittia, jotta saatiin vertailukohta normaalitilanteesta. Kolmannen astian veden pH nostettiin 9:ään ja siihen lisättiin 16 g vermikuliittia. Neljännen astian veden pH nostettiin kalkkisakalla pH 9:ään, eikä siihen laitettu vermikuliittia ollenkaan. Kuviossa 2 on esitetty eri näytteiden reduktiot eri aikapisteissä ammoniumin osalta.



Kuvio 2. Ammoniumin sitoutuminen 16 grammaan vermikuliittia vaihtelevassa pH:ssa

#### 5.1.4 TOC- ja DOC-testit

TOC- ja DOC-näytteet suodatettiin ja kestäväitettiin fosforihapolla ennen niiden viemistä Savonia-ammattikorkeakoulun laboratorioon testeihin. Analyysitulosten perusteella GeoTrapista ei liennut veteen hiiltä.

#### 5.1.5 GeoTrap- käsittelyn vaikutus veden metallipitoisuuksiin

Taulukossa 5 on esitetty näytevedessä esiintyvät muutokset alumiinin, bariumin, kalsiumin, kaliumin, kobolttin, magnesiumin, mangaanin, fosforin, rikin ja sinkin osalta. Vedet suodatettiin ja kestäväitettiin typpihapolla ennen Labtium Oy:lle analyysiin toimittamista.



Taulukko 5. Metallien määrän vaihtelu käsitellyssä ja käsittelemättömässä testivedessä

Analyysikoodi	095P	095P	095M	095P	095P	095P	095P	095P	095P	095P
Parametri	Al	Ba	Ba	Ca	K	Mg	Mn	P	S	Zn
Yksikkö	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l
Määrittäysraja	0.2	0.02	0.001	0.5	0.5	0.1	0.02	0.1	0.1	0.02
Raakavesi 1	2.1		0.008	213	77.2	45.2	1.77	8.1	165	1.63
Raakavesi 1.1	2		0.008	213	76.6	44.8	1.76	8.1	165	1.63
36g GeoTrap yön yli	0.6		0.45	583	60	125	0.87	5	176	0.12
16g GeoTrap yön yli	0.5	0.29		451	69.5	93.5	1.23	5.5	177	0.21
8g GeoTrap yön yli	0.3	0.15		352	74.2	71.2	1.47	5.7	177	0.28
4g GeoTrap yön yli	0.2	0.08		290	77.4	59.8	1.62	5.9	179	0.36
Raakavesi 2	2		0.004	211	79.5	46	1.81	10.1	196	2.01
36g GeoTrap 1h	0.7		0.34	464	66.6	75.7	1.37	7.6	195	0.77
16g GeoTrap 1h	0.6	0.19		348	71.7	61.9	1.53	7.8	193	1.05
8g GeoTrap 1h	0.4	0.1		291	75.3	55.1	1.64	8	196	1.18
4g GeoTrap 1h	0.3	0.05		250	76.6	50.2	1.71	8.2	196	1.32
16g oksaali pH 4	2.4	0.39		402	71.1	73.2	1.54	9.9	192	1.33
16g rikki pH 4	2.7	0.33		394	74.2	72.7	1.63	9.8	219	1.62
16g kalkki pH 8	0.5	0.29		436	71.3	75.3	1.15	5.5	194	<0.02

GeoTrapista analysoitiin sen sisältämän ja käsittelyssä sitoman hiilen, vedyn ja typen määrä. Puhdas GeoTrap näyte oli kuiva. Muut näytteet lähetettiin sakkoineen ja vesineen Labtium Oy:lle, jossa ne fuugattiin ja kiintoaineksesta määritettiin hiilen, vedyn ja typen määrä. Ainostaan 4 gramman GeoTrap näyte oli suodatettu ennen Labtium Oy:lle toimittamista. Analyysit varmistivat kokeiden tulokset. GeoTrap sitoi näytevedestä ammonium-ioneita (taulukko 6).

Taulukko 6. Hiilen, vedyn ja typen määrä GeoTrapissa

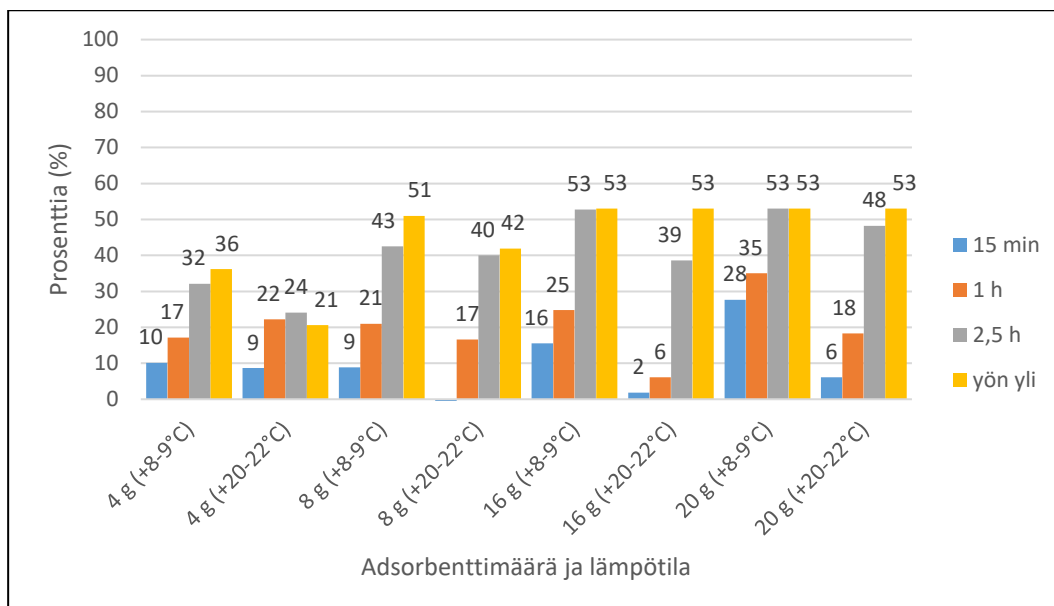
Analyysikoodi	820L	820L	820L
Parametri	C	H	N
Yksikkö	%	%	%
Määrittäysraja	0.05	0.2	0.02
GeoTrap 1 käsittelemätön	0.66	1.8	<0.02
GeoTrap 1.1 käsittelemätön	0.63	1.7	<0.02
36g GeoTrap yön yli	0.65	1.4	0.69
16g GeoTrap yön yli	0.64	1.3	0.99
8g GeoTrap yön yli	0.7	1.2	1.18
4g GeoTrap yön yli	0.7	1.3	1.17
36g GeoTrap 1h	0.66	1.5	0.46
16g GeoTrap 1h	0.61	1.4	0.68
8g Geotrap 1h	0.65	1.3	0.85
4g Geotrap 1h	0.66	1.3	0.98

## 5.2 Zeoliitti

### 5.2.1 Lämpötilan vaikutus ammoniumin poistoreaktioon

Huoneenlämmössä tehdyt testit tehtiin neljässä aikapisteessä ja niistä voi todeta, että zeoliitin reduktio on sitä korkeampi mitä suurempi on zeoliitin määrä ja mitä pidempään se on ollut sekoituksessa. Kuviossa 3 on esitetty saadut tulokset reduktiokertoimen perusteella. Osa 16 g ja 20 g sisältävistä astioista otetuista näytteistä menivät 2,5 h:n kohdalla alle LACK 303:n määrittäysrajan. Määrittäysraja oli 2 mg/l  $\text{NH}_4^+$ - N. Ammonium reduktio kyseisillä näytteillä oli todellisuudessa yli 53 %.

Nitraatin reduktio pysytteli nollan tuntumassa.



Kuvio 3. Ammoniumin sitoutuminen zeoliittiin huoneenlämmössä ja kylmiössä

Zeoliittitestit tehtiin myös kylmähuoneessa, jonka lämpötila oli + 8-9 °C. Zeoliittimäärät olivat 4 g, 8 g, 16 g ja 20 g. Näytteet otettiin 15 minuutin, 1 h:n, 2,5 h:n ja yön yli sekoittumisen jälkeen. Ammoniumipitoisuuden määritykset tehtiin 1:100 laimennoksista ja nitraattipitoisuuden määritykset 1:50 laimennoksista. Tutkittava vesi oli kuitenkin uudesta erästä ja sen pitoisuudet alhaisempia kuin aiemmissa testeissä. Tästä johtuen ammoniumille tehtiin osasta näytteistä uudet testit laimennuskertoimella 1:50. Täten saatiin raportoimiskelpoisia tuloksia enemmän, ennen kuin pitoisuus alitti LCK 303:n vaatiman 2 mg/l NH<sub>4</sub><sup>+</sup>- N:n. Ammoniumin reduktiot on esitetty kuviossa 7. Annoksella 20 g zeoliittia ammoniumin reduktio yön yli näytteessä oli niin suuri, että näyte alitti kyvetin määrittämissä, minkä takia reduktio taulukossa on vain 65 %. Zeoliitin reduktio nitraatille pysyi -1 ja -6 % välissä.

### 5.2.2 Ammoniumin poistomäärä

Näytteistä laskettiin myös ammoniumin poistuma mg/l yksikössä. Veden ammoniumipitoisuus laski huoneenlämpötilassa tehdyssä yön yli kestävässä kokeessa, parhaimmillaan jopa 227 mg/l. 20 grammalla tehdyssä kokeessa ammoniumin määrä laski 427 mg/l:sta 200 mg/l:aan (taulukko 7). Taulukossa 7 on esitetty tunnin ja yön yli kestäneiden huoneen lämmössä tehtyjen kokeiden ammoniumin poistuma.

Taulukko 7. Ammonium-pitoisuudet vedestä ja ammoniumin imeytyminen zeoliittiin +20-22°C

Määrä	Aika	Alkunäyte mg/l	Loppunäyte mg/l	Poistuma mg/l	Poistuma mg/g
4 g	1 h	427	430	-3	-0,60
4 g	yön yli	427	401	26	5,20
8 g	1 h	427	356	71	7,10
8 g	yön yli	427	349	78	7,80
16 g	1 h	427	256	171	8,55
16 g	yön yli	427	221	206	10,30
20 g	1 h	427	248	179	7,16
20 g	yön yli	427	200	227	9,08

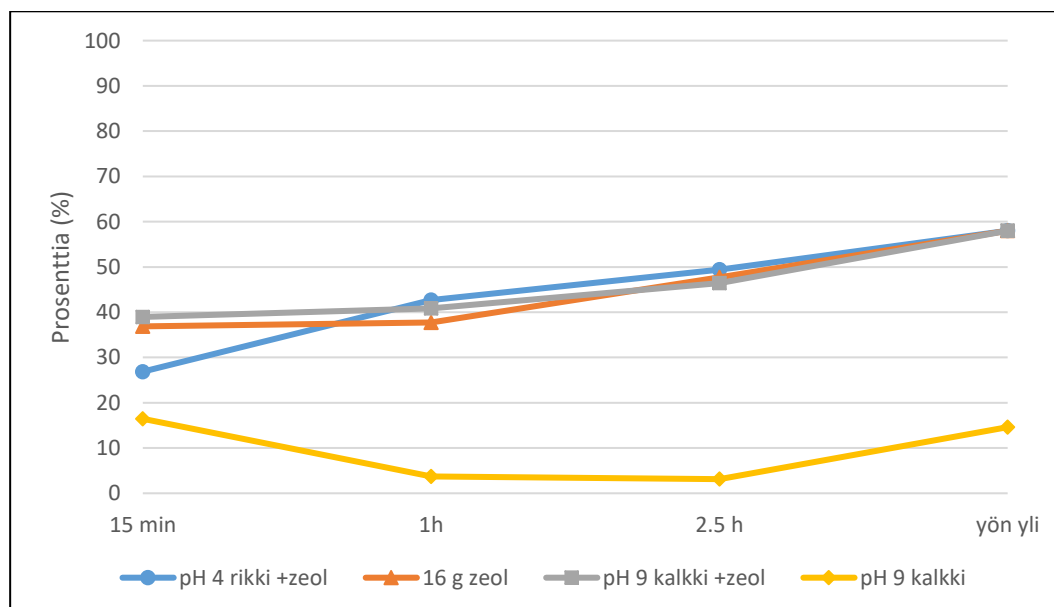
Veden ammoniumpitoisuus laski kylmiössä tehdyssä yön yli kestävässä kokeessa parhaimmillaan jopa 184 mg/l. 20 grammalla tehdyssä kokeessa ammoniumin määrä laski 283,5 mg/l:sta 100 mg/l:aan (taulukko 8). Taulukossa 8 on esitetty tunnin ja yön yli kestäneiden kylmiössä tehtyjen kokeiden ammoniumin poistuma.

Taulukko 8. Ammonium-pitoisuudet vedestä ja ammoniumin imeytyminen zeoliittiin +8-9°C lämpötilassa

Määrä	Aika	Alkunäyte mg/l	Loppunäyte mg/l	Poistuma mg/l	Poistuma mg/g
4 g	1 h	315	287	28	5,60
4 g	yön yli	283,5	239	45	8,90
8 g	1 h	315	249	66	6,60
8 g	yön yli	283,5	183	101	10,05
16 g	1 h	283,5	163	121	6,03
16 g	yön yli	283,5	107	177	8,85
20 g	1 h	283,5	139	145	5,78
20 g	yön yli	283,5	100	184	7,34

### 5.2.3 pH:n vaikutus

pH:n vaikutusta testattiin neljässä astiassa. Ensimmäisen vesinäytteen pH pudotettiin 2M vahvuisella rikkihapolla pH 6,47:stä pH 3,80:een. Tämän jälkeen siihen lisättiin 16 g zeoliittia ja sekoitus aloitettiin. Toisessa astiassa veden pH:ta ei muutettu, vaan siihen lisättiin vain 16 g zeoliittia, jolloin siitä saatiin vertailutulos. Kolmannessa astiassa veden pH muutettiin 2% ja 1% kalsiumhydroksidilla pH 6,59:stä pH 9,01:een. Tämän jälkeen siihen lisättiin 16 g zeoliittia. Neljännen astian veden pH muutettiin 2% kalsiumhydroksidilla 6,59:stä pH 9,01:een, jonka jälkeen sekoitus aloitettiin. Tästä vedestä saatiin vertailukohta kalkkiseoksen vaikuttamiseen/ muuttumiseen sekoituksen aikana. Kuviossa 4 on esitetty testin tulokset ammoniumin osalta. Ammoniumin määrää yön yli sekoituksen jälkeen mitattaessa oli huomattava, että kaikki zeoliittia sisältävistä astioista otetut näytteet olivat LACK 303- kyvetin määrittämissä rajan 2 mg/l  $\text{NH}_4^+$ - N alapuolella. Tämän takia reduktio on niissä kaikissa 58 %.



Kuvio 4. pH:n vaikutus zeoliitin adsorbointikykyyn 16 grammalla zeoliittia

## 5.2.4 TOC- ja DOC -testit

TOC- ja DOC -näytteet suodatettiin ja kestävästiin fosforihapolla ennen niiden viemistä Savonia-amattikorkeakoulun laboratorioon testeihin. TOC-testi tehtiin vain raakavedelle, ja muille näytteille tehtiin DOC-testit. Analyysitulosten perusteella GeoTrapista ei liennut veteen hiiltä.

## 5.2.5 Zeoliittikäsittelyn vaikutus veden metallipitoisuuksiin

095M-liukoisten metallien testiin menneet vedet suodatettiin ja kestävästiin typpihapolla ennen analyysiin viemistä. Taulukossa 9 on esitetty tulokset aineista, joissa havaittiin muutosta lähtöveteen verrattuna. 095P-liukoisten metallien testiin menneet vedet käsiteltiin samoin kuin 095M testiin menneet vedet, mutta niistä otetut mittayksiköt olivat erilaiset. Muuttuneiden arvojen tulokset ovat taulukossa 9.

Taulukko 9. Metallien määrän vaihtelu käsitellyssä ja käsittelemättömässä testivedessä

Analyysikoodi	095P	095P	095P	095P	095P	095P	095P	095P
Parametri	Al	Ca	K	Mn	Na	P	Sr	Zn
Yksikkö	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l
Määrittäysraja	0,2	0,5	0,5	0,02	0,5	0,1	0,02	0,02
Raakavesi 1	3,4	186	70,6	1,57	20,9	7,5	1,95	1,79
Raakavesi 1.1	3,2	186	70,4	1,56	21	7,6	1,94	1,79
20g zeoliitti yön yli	0,2	244	42,7	1,14	453	4,7	15	0,2
16g zeoliitti yön yli	0,2	244	52,3	1,22	385	4,5	16,1	0,28
8g zeoliitti yön yli	0,2	227	63,9	1,39	225	4,4	15	0,4
4g zeoliitti yön yli	0,3	212	69,5	1,47	131	4,3	10,6	0,54
20g zeoliitti 1h	0,5	212	54,8	1,4	381	4,9	6,96	0,97
16g zeoliitti 1h	0,5	206	58,5	1,42	316	4,8	6,33	1,01
8g zeoliitti 1h	0,5	200	65,6	1,49	183	4,9	4,69	1,15
4g zeoliitti 1h	0,5	196	69,6	1,54	107	4,8	3,42	1,19
16g rikki pH 4	4,1	220	57,6	1,47	342	7,7	9,51	1,63
16g kalkki pH 8	0,2	313	52,6	0,56	319	0,5	6,92	<0.02

Hiili- ja typpinäytteet tehtiin suodatetuista zeoliittinäytteistä, joita verrattiin kuivaan käsittelemättömään zeoliittiin. Tulokset varmistivat vesinäytteistä tehtyjen ammoniummääritysten tulokset, zeoliitti sitoi ammoniumia (taulukko 10).

Taulukko 10. Hiilen ja typen määrä zeoliitissa

Analyysikoodi	820L	820L
Parametri	C	N
Yksikkö	%	%
Määrittäysraja	0.05	0.02
zeoliitti 1 käsittelemätön	0.08	<0.02
zeoliitti 1.1 käsittelemätön	0.09	<0.02
20g zeoliitti yön yli	0.15	1.18
16g zeoliitti yön yli	0.1	1.29
8g zeoliitti yön yli	0.14	1.53
4g zeoliitti yön yli	0.09	1.68
20g zeoliitti 1h	0.09	0.93
16g zeoliitti 1h	0.09	1.05
8g zeoliitti 1h	0.19	1.08
4g zeoliitti 1h	0.1	1.13

## 6 TULOSTEN ANALYSOINTI

### 6.1 GeoTrap

#### 6.1.1 Lämpötilan vaikutus GeoTrapin poistoreaktioon

Testivedessä oli 427 mg/l ammoniumia. Jo 15 minuutin kontaktiaika sekoituksessa riitti 32 g:n GeoTrap määrällä 30 % reduktioon, joka 2,5 h sekoituksen jälkeen alitti jo LCK 303 määräysrajan. Myös yön yli sekoituksen jälkeen LCK 303:n määräysraja alittui. Voitaneen todeta, että ammoniumia oli yön yli sekoituksen jälkeen sitoutunut enemmän kuin 2,5 h sekoituksen jälkeen, mutta LCK:n määräysrajan alituttua saatuja tuloksia ei kuitenkaan voi pitää varmoina. 4 g:n määrällä reduktio oli 15 minuutin kohdalla 4 % ja yön yli sekoituksen jälkeen reduktiomäärä oli noussut jo 17 %. Kuviossa 1 on reduktion kasvu pysäytetty kohtaan, jossa määräysraja 2 mg/l  $\text{NH}_4^+$ - N alittui. Tämän takia reduktio on pysähtynyt kuvion mukaan 53 %:iin. Kun seoksen annettiin laskeutua sekoituksen jälkeen, havaittiin, että sekoitus oli rikkonut GeoTrapin rakennetta, mikä on voinut vaikuttaa positiivisesti saatuihin tuloksiin. Pitkän sekoittamisen jälkeen suodattaminen oli hankalaa.

Testiveden nitraattipitoisuus oli 474 mg/l. Kokeiden perusteella voidaan todeta, ettei GeoTrap sitonut kokeissa nitraattia. Syy tähän oli todennäköisesti nitraatin negatiivinen varaus.

1 h- testin testivedessä oli 521 mg/l ammoniumia. Tulokset olivat samansuuntaisia kuin ensimmäisessä testissä, vaikkakin hiukan suurempia. Tämä voi johtua suuremmasta nitraattipitoisuudesta, joka on vaikuttanut reduktioon positiivisesti.

Uusintatesti antoi samanlaisia tuloksia, joskin muutamassa poikkeavassa tuloksessa oli kyse todennäköisesti pipetointi- tai mittavirheestä.

+ 8-9 °C lämpötilassa tehdyt testien tulokset olivat hiukan huonommat kuin huoneenlämpötilassa, mutta ammoniumin imeytymistä tapahtui silti ja se kasvoi koko ajan GeoTrapin määrän kasvaessa. GeoTrap siis toimii ammoniumin adsorbenttina viileämmässäkin lämpötilassa. Nitraatin poistotulokset olivat myös huonommat. Kuviossa 5 ja 6 on havainnollistettu saadut tulokset.

#### 6.1.2 pH:n vaikutus

pH ei vaikuttanut juurikaan tuloksiin. Sekä ammoniumin että nitraatin adsorbointi oli samanlaista kuin ennen pH:n säätöäkin. pH kasvoi sekoituksen aikana ilman pH:n säätöäkin. Testatut pH:t olivat pH 4, pH 8 ja pH 9. On mahdollista, että suuremmat pH:n muutokset olisivat voineet vaikuttaa tuloksiin, mutta niitä ei testattu sillä olettamuksella, ettei GeoTrappia tulla käyttämään olosuhteissa, joissa pH on alle pH 4 tai yli pH 9.

### 6.1.3 GeoTrap-käsittelyn vaikutus veden metallipitoisuuksiin

Labtiumilta saatujen testitulosten perusteella Geotrapista liukenee näyteveteen testien aikana hiukan bariumia, kalsiumia, magnesiumia ja rikkiä. Käsittelyssä vedestä poistui alumiinia, kaliumia, mangaania, fosforia ja sinkkiä. Kalsiumin liukeneminen veteen GeoTrapista oli huomattava. Muut määrät eivät olleet suuria. Tulokset on esitetty taulukossa 5.

Labtiumin testeissä testattiin kiintoaineesta eli itse GeoTrapista sen hiili-, vety- ja typpipitoisuudet ennen testejä ja testien jälkeen. Hiilen määrässä ei tapahdu muutoksia, vedyn määrä ei juurikaan muutu, mutta saatujen tulosten mukaan GeoTrap sitoo typpeä. Tulokset numeroina löytyvät taulukosta 6. Typpipitoisuus on suurin niissä vesinäytteissä, missä Geotrapia oli vähiten. Tämä johtuu siitä, että liuoksen suhteellinen ammonium pitoisuus on tällöin suurempi adsorbenttiin nähden, jolloin adsorbenttiin sitoutuneen ammoniumin massa on suurempi.

GeoTrapista ei liukene kovin suuria määriä muita testattuja aineita paitsi kalsiumia. Testeissä havaitut muutokset määrissä on esitetty edellä.

## 6.2 Zeoliitti

### 6.2.1 Lämpötilan vaikutus zeoliitin poistoreaktioon

0- näytteessä oli 427 mg/l ammoniumia. Jo 15 min kontaktiaika sekoituksessa riitti 20 g:n zeoliitti määrällä 21 % reduktioon, joka 2,5 h sekoituksen jälkeen alitti jo LCK 303 määräysrajan. Myös yön yli sekoituksen jälkeen LCK 303:n määräysraja alittui. Voitaneen todeta, että ammoniumia oli yön yli sekoituksen jälkeen imeytynyt enemmän kuin 2,5 h sekoituksen jälkeen, mutta LCK:n määräysrajan alle menneitä tuloksia ei kuitenkaan voi pitää varmoina. 8 g:n määrällä reduktio oli 15 minuutin kohdalla 22 % ja yön yli sekoituksen jälkeen reduktiomäärä oli 18 %. Kuviossa 7 on reduktion kasvu pysäytetty kohtaan, jossa määräysraja 2 mg/l  $\text{NH}_4^+$ - N alittui. Tämän takia reduktio on pysähtynyt kuvion mukaan 53 %:iin. Kun seoksen annettiin laskeutua sekoituksen jälkeen, havaittiin, että sekoitus oli rikkonut zeoliitin rakennetta, mikä on voinut vaikuttaa positiivisesti saatuihin tuloksiin. Pitkän sekoittamisen jälkeen suodattaminen oli hankalaa hienoaineksen tukkiessa herkästi suodattimen. Nitraatin reduktio pysyi -6 % ja 3 % välillä, mikä tarkoittaa, että adsorboitumista ei nitraatin osalta tapahtunut.

1 h näytteet antoivat samoja tuloksia kuin ensimmäinen testi. Uusintakokeen 0-näytteen ammoniumpitoisuus oli 320,5 mg/l, joka väheni hyvin pian zeoliitin lisäyksen jälkeen alle määräysrajan. Tämän takia laimennussuhde 1:100 muutettiin suhteeksi 1:50. Näin saatiin luotettavampia tuloksia pitoisuuksista. Tulokset olivat laimeammalla vedellä loogisempia kuin väkevämmän veden kanssa.

Reduktioprosentit ovat isompia kuin mitä huoneenlämmössä verrattaessa kuviossa 3 olevia tuloksia. Toisaalta vesikin oli paljon laimeampaa kylmiössä tehtyjen testien aikana ja laimennuskerroin oli täten matalampi, mikä on voinut vaikuttaa tuloksiin. Ammoniumin 0-näyte oli 283.5 mg/l, kun taas huoneenlämmössä ammoniumin 0-näyte oli ensimmäisen testin aikana 427 mg/l. Huoneenlämmössä



tehty uusintatesti tehtiin samaan veteen kuin kylmiössä tehty. Ja sen tulokset olivat vähän paremmat kuin kylmiössä. Kylmiössä tehty testi siis toimi melkein yhtä hyvin kuin huoneenlämpötilassakin tehty.

### 6.2.2 pH:n vaikutus

pH:n muutos ei näytä vaikuttavan merkittävästi zeoliitin adsorboimiskykyyn. Sekä ammoniumin että nitraatin tulokset tukevat tätä väitettä. Tulokset ammoniumin osalta on esitetty tarkemmin kuviossa 4.

### 6.2.3 Zeoliittikäsittelyn vaikutus veden metallipitoisuuksiin

Zeoliitista liukenee alumiinia, kalsiumia, strontiumia ja paljon natriumia (taulukko 9). Labtiumin testit todistavat, että typpeä sitoutuu zeoliittiin. Ajan myötä vetyä imeytyy vähän zeoliittiin. Tulokset hiilen ja typen osalta löytyvät taulukosta 10. Zeoliitti absorboi myös kaliumia, mangaania, fosforia ja strontiumia itseensä (taulukko 9). Kalsiumin vapauttaminen ei ollut odotettavissa, sillä zeoliittia käytetään esimerkiksi pyykinpesujauheissa sitomaan kalsiumia (Teknokemian yhdistys ry). Lähteestä ei kuitenkaan tule ilmi mistä zeoliitista on kyse.

## 7 JOHTOPÄÄTÖKSET

Työn tavoitteena oli selvittää, poistavatko GeoTrap ja zeoliitti ammoniumia ja nitraattia kaivosvedestä. Testit tehtiin laboratorioissa, jotta saataisiin selville, voisiko adsorbenttejä lähteä testaamaan suurem-  
massa mittakaavassa ja erilaisilla vesillä.

Reduktiota laskiessa näyttää siltä, että ammoniumin adsorboimiskapasiteetti kasvaa mitä enemmän adsorbenttia on ja mitä pidempi on vaikutusaika (kuvio 1 ja kuvio 3). Kuitenkin, kun lasketaan ammo-  
niumin poistuma adsorbenttigrammaa kohden, saadaan parhaimmat tulokset parilla eri adsorbentti-  
määrällä. Sekoittaessa GeoTrapia 8 grammaa 0,8 litraan vettä tai zeoliittia on sekoitettu 16 g:aa  
0,8 litraan vettä. Tällöin poistuma on ollut GeoTrapilla huoneenlämmössä yön yli sekoituksen jälkeen  
15,30 mg/g (taulukko 3). Zeoliittiveden poistuma oli tehokkain 16 g:lla zeoliittia. Yön yli sekoituksen  
jälkeen zeoliitti oli poistanut 10,30 mg/g ammoniumia (taulukko 7).

Miradje Raman (2011) pro gradu-tutkielman mukaan GeoTrap adsorboi eniten tyypeä ollessaan se-  
koituksessa huoneenlämpötilassa. Tästä opinnäytteestä saadut tulokset puoltavat samaa tulosta. Yön  
yli sekoituksessa adsorbtiio kasvoi yli puolet verrattuna 1 h sekoituksen jälkeen tehtyihin kokeisiin.

Sami Vallin (2015) tutki pro gradu-tutkielmassaan Venäjän Kovdorin Mg-vermikuliitin adsorbointiky-  
kyä. Ammoniumpitoisuus laski, jopa 38 mg/l:sta 0,30 mg/l:aan. Verrattaessa tässä opinnäytetyössä  
tehtyihin kokeisiin tulokset ovat samansuuntaiset. Ammoniumipitoisuus laski enimmillään 427 mg/l:sta  
200 mg/l:aan yön yli sekoituksessa oltuaan. Lähtöveden pitoisuudet olivat tässä opinnäytetyössä suu-  
remmat.

Miniman-projektissa käsittelemätön zeoliitti adsorboi 10,9 mg/g. Opinnäytetyössä tehtyjen kokeiden  
perusteella paras adsorbtiio oli 10,3 mg/g. Tulokset ovat siis parhaimman adsorbtiion osalta samanlai-  
set. Käytetty vesi ja zeoliitti olivat kuitenkin erilaiset.

Sami Vallin (2015) tutki pro gradu-tutkielmassaan samaa zeoliittia kuin mitä käytettiin tämän opin-  
näytetyön kokeissa. Vallinin tutkielmassa suodatuksen aikana ammoniumpitoisuus laski arvosta 38  
mg/l arvoon 0,085 mg/l. Tässä opinnäytetyössä ammoniumpitoisuuden lasku oli enimmillään arvosta  
427 mg/l arvoon 200 mg/l. Tämän opinnäytetyön tulokset olivat siis samansuuntaiset verrattuna Val-  
linin tutkimukseen. Lähtövesi sisälsi kuitenkin enemmän ammoniumia.

Tämä opinnäytetyön testeissä todettiin, että GeoTrap ja zeoliitti poistavat ammoniumia typpipitoisesta  
vedestä. pH:n ja lämpötilan muutoksilla ei ollut vaikutusta tuloksiin. Kokeissa käytetty suotovesi sisälsi  
ammoniumpitoisuuden määritysmenetelmää häiritseviä aineita (todennäköisesti sulfaattia), joten  
näytteet jouduttiin laimentamaan 1:50-1:100 ennen ammoniummäärityksiä. Tämä vaikeutti ammo-  
niumpitoisuuksien mittaamista näytteistä, joissa pääosa ammoniumista oli sitoutunut GeoTrapiin/zeo-  
liittiin. Veden alkuperäisellä pitoisuudella on vaikutusta saatuihin tuloksiin, joten seuraavissa kokeissa  
olisi hyvä verrata tarkemmin eri lähtöarvojen vaikutusta tuloksiin.

Tässä opinnäytetyössä tehdyt tutkimustulokset todistavat, että GeoTrap ja zeoliitti poistavat vedestä erilaisia metalleja. Tutkimus ei kuitenkaan kerro sitä, miten hyvin metallit ovat kiinni adsorbentissa ja voivatko ne liueta maaperään jatkokäytön yhteydessä.

Tehtyjen laboratoriokokeiden perusteella GeoTrap ja zeoliitti sitoivat ammoniumia testeissä käytetystä suotovedestä lämpötila-alueella + 8-22 °C, eikä veden pH:n muutokset välillä 4-9 juurikaan vaikuttaneet ammoniumin sitoutumiseen. Saatujen tulosten perusteella on mahdollista, että testatut adsorbentit sitovat ammoniumia myös kenttäoloissa.

## LÄHTEET JA TUOTETUT AINEISTOT

AUERBACH, Scott M., CARRADO, Kathleen A., DUTTA, Prabir K. 2003. Handbook of zeolite science and technology. [Viitattu 24-07-2017.] Saatavissa: [http://www.naturalzeolite.eu/medical\\_application\\_of\\_zeolites.pdf](http://www.naturalzeolite.eu/medical_application_of_zeolites.pdf)

BHATNAGAR, Amit & SILLANPÄÄ, Mika 2010. Utilization of Agro-industrial and Municipal Waste Materials as Potential Adsorbents for Water Treatment - A Review. Chemical Engineering Journal Vol. 157(2010) [Viitattu 24-07-2017.] Saatavissa: <http://www.sciencedirect.com.ezproxy.savonia.fi/science/article/pii/S1385894710000288?via%3Dihub>

BISH, David. L. & CAREY, J. William., 2001. Thermal Behavior of Natural Zeolites. Teoksessa: Bish, D. L. & Ming, D. W. (toim.): Natural zeolites: occurrence, properties, applications: Reviews in Mineralogy and Geochemistry, Vol. 45. Washington, D.C., USA: Mineralogical Society of America

COOMBS, Douglas, ALBERTI, Alberto, ARMBUSTER, Thomas, ARTIOLI, Gilberto, COLELLA, Carmine, GALLI, Ermanno, GRICE, Joel D., LIEBAU, Friedrich, MANDARINO, Joseph A., MINATO, Hideo, NICKEL, Ernest H., PASSAGLIA, Elio, PEACOR, Donald R., QUARTIERI, Simona, RINALDI, Romano, ROSS, Malcolm, SHEPPARD, Richard A., TILLMANN, Ekkehart & VEZZALINI, Giovanna 1997. Recommended nomenclature for zeolite minerals: Report of the subcommittee on zeolites of the International Mineralogical Association, commission on new minerals and mineral names. Canadian Mineralogist, 35(6), pp. 1571-1606.

DIREKTIIVI VALTIONNEUVOSTON PÄÄTÖS SUOJELUA JA PARANTAMISTA EDELLYTTÄVIEN SISÄVE-SIEN LAADUSTA KALOJEN ELINOLOJEN TURVAAMISEKSI 1172/1999 [verkkoaineisto]. Saatavissa: <http://www.finlex.fi/fi/laki/alkup/1999/19991172>

DIREKTIIVI VESIEN SUOJELEMINEN MAATALOUDEN NITRAATTIEN AIHEUTTAMALTA PILAANTUMI-SELTA 91/676/ETY [verkkoaineisto]. Saatavissa: <http://eur-lex.europa.eu/legal-content/FI/TXT/?uri=uriserv:l28013>

FORSYTH, B, CAMERON, A & MILLER, S 1995. Explosives and Water Quality, Ottawa: CANMET, 795–803.

GUPTA, Vinod Kumar, SADEGH, Hamidreza, YARI, Mousa, SHAHRYARI GHOSHEKANDI, Ramin, MAAZINEJAD, Behnam ja CHAHARDORI, Milad 2015. Removal of ammonium ions from wastewater: A short review in development of efficient methods. Iran: Global Journal of Environmental Science and Management.

HARBEN, Peter W, BATES, Robert L 1990. Industrial minerals geology and world deposit. London: Redwood Burn Ltd.

HEIKKINEN, Tuija 2017-10-20. [Digitaaliset kuvat]. Sijainti: Kuopio.

HIETALA, Jyri, ALHOLA, Katriina, HORNE, Paula, KARVOSENOJA, Niko, KAUPPI, Sari, KOSENIUS, Anna-Kaisa, PAUNU, Ville-Veikko ja SEPPÄLÄ, Jyri 2014. Kaivostoiminnan taloudellisten hyötyjen ja ympäristöhaittojen rahamääräinen arvottaminen [verkkoaineisto]. [viitattu 2017-10-02]. Saatavissa: [http://www.prokaivos.fi/wp-content/uploads/gravity\\_forms/4-00889a91217abc3fc91455ed74e03b46/2014/09/PTT2471.pdf](http://www.prokaivos.fi/wp-content/uploads/gravity_forms/4-00889a91217abc3fc91455ed74e03b46/2014/09/PTT2471.pdf)

Ilmanlaatu.fi. [verkkoaineisto]. [viitattu 2017-11-24] Saatavissa: [www.ilmanlaatu.fi](http://www.ilmanlaatu.fi) Polku: ilmanlaatu.fi Tietoa ilmansaasteista. Typpidioksidi.

JERMAKKA, Johannes, WENDLING, Laura, SOHLBERG, Elina, HEINONEN, Hanna, MERTA, Elina, LAINE-YLIJOKI, Jutta, KAARTINEN, Tommi ja MROUEH, Ulla-Maija 2015. Nitrogen compounds at mines and quarries. Teknologian tutkimuskeskus VTT Oy.

JERMAKKA, Johannes, MERTA, Elina, MROUEH, Ulla-Maija, ARKKOLA, Helena, ESKONNIEMI, Sini, WENDLING, Laura, LAINE-YLIJOKI, Jutta, SOHLBERG, Elina, HEINONEN, Hanna, KAARTINEN, Tommi, PUHAKKA, Jaakko, PELTOLA, Minna, PAPIRIO, Stefan, LAKANIEMI, Aino-Maija, ZOU, Gang, YLINEN, Anna, DI CAPUA, Francesco, NEITOLA, Raisa, GUSTAFSSON, Henrik, KORHONEN, Tero, KARLSSON, Teemu, KAUPPILA, Tommi, LAAKSO, Janita ja MÖRSKY, Pekka 2015. Solutions for control of nitrogen discharges at mines and quarries. Teknologian tutkimuskeskus VTT Oy.

KAUPPILA, Tommi, KOMULAINEN, Hannu, MAKKONEN, Sari ja TUOMISTO, Jouni 2013. Metallikavosalueiden ympäristöriskinarviointiosaamisen kehittäminen: MINERA-hankkeen loppuraportti [Viitattu 13-7-2017] Saatavissa: [http://tupa.gtk.fi/julkaisu/tutkimusraportti/tr\\_199.pdf](http://tupa.gtk.fi/julkaisu/tutkimusraportti/tr_199.pdf)

KAUPPILA, Päivi, RÄISÄNEN, Marja Liisa, MYLLYOJA Sari 2011. Metallikaivostoiminnan parhaat ympäristökäytännöt. Helsinki: Edita Prima Oy.

KMI ZEOLITE 2017. About [verkkójulkaisu]. About clinoptilolite zeolite. [Viitattu 2017-09-21.] Saatavissa: <https://www.kmizeolite.com/about/>

KUOKKANEN, Eveliina 2013. Ammoniumin, fosfaatin ja nitraatin poisto adsorption avulla. Lappeenrannan teknillinen yliopisto. Teknillinen tiedekunta. Ympäristötekniikka. Diplomityö. Sijainti: Lappeenranta: Lappeenrannan tiedekirjasto.

MATTILA, Katri, ZAITSEV, Gennadi, LANGWALDT, Jörg 2007. Biological removal of nutrients from mine waters, Kaira-hankkeen loppuraportti. Rovaniemi: Finnish Forest Research Institute.

MORIN, Kevin A. ja HUTT, Nora M. 2009. Mine-Water Leaching of Nitrogen Species from Explosive Residues. Minesite Drainage Assessment Group (www.mdag.com), Surrey, British Columbia, Canada [Viitattu 12-07-2017] Saatavissa: <http://citeseerx.ist.psu.edu/viewdoc/download?doi=10.1.1.520.5390&rep=rep1&type=pdf>

MUMPTON, F. A., 1999. La roca magica: Uses of natural zeolites in agriculture and industry. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 96(7), pp. 3463-3470.

[Viitattu 25-07-2017.] Saatavissa: <http://www.pnas.org/content/96/7/3463.full>

MÄKINEN-ÖNSAY K. 2016. Kesällä lanseerattu ravinnesieppari hillitsee kuormittavia huussipäästöjä. Turun Seutusanomat [digilehti]. [Viitattu 2017-07-20.] Saatavissa: <http://turunseutusanommat.fi/2016/08/kesalla-lanseerattu-ravinnesieppari-hillitsee-kuormittavia-huussipaastoja/>

Nanogeo.fi [verkkoinaisto]. [viitattu 2017-10-20] Saatavissa: [www.nanogeo.fi](http://www.nanogeo.fi) Polku: nanogeo.fi. GeoTrap.

Portal.savonia.fi/amk/fi.[verkkoinaisto].[viitattu 2017-10-18] Saatavissa: [portal.savonia.fi/amk/fi](http://portal.savonia.fi/amk/fi) Polku: [portal.savonia.fi/amk/fi](http://portal.savonia.fi/amk/fi). Tutkimus ja kehittäminen. Projekt- ja hanketoiminta. Projektit ja hankkeet.

RAMA, Miradije 2011. Kaatopaikkojen suotovesien typenpoisto muokatulla vermikuliitilla. Turun yliopisto. Geologian ja mineralogian koulutusohjelma. Pro gradu-tutkielma.

RUOKOJÄRVI, Arja 2016-03-18. Ravinnerenki huhkii Itä-Suomessa ja WaterPro kokoaa osaamista kansainvälisesti [verkkoaineisto]. [Viitattu 2017-10-18.] Saatavissa: <https://blogi.savonia.fi/uutta-luomassa/2016/03/18/ravinnerenki-huhkii-ita-suomessa-ja-waterpro-kokoaa-osaamista-kansainvalisesti/>

Solunetti.fi [verkkoaineisto]. [viitattu 2017-11-24] Saatavissa: [www.solunetti.fi](http://www.solunetti.fi) Polku: solunetti.fi Metabolia. Solun aineenvaihdunta. Anabolia. Nukleiinihappojen synteesi. Typen kierto.

SÄÄDÖS SOSIAALI- JA TERVEYSMINISTERIÖN ASETUS TALOUSVEDEN LAATUVAATIMUKSISTA JA VALVONTATUTKIMUKSISTA 461/2000 [verkkoaineisto]. Saatavissa: <http://www.finlex.fi/fi/laki/alkup/2000/20000461>

SÄÄDÖS VALTIONEUVOSTON ASETUS VESIENHOIDON JÄRJESTÄMISESTÄ ANNETUN ASETUKSEN MUUTTAMISESTA 341/2009 [verkkoaineisto]. Saatavissa: <http://www.finlex.fi/fi/laki/alkup/2009/20090341>

TEKNOKEMIAN YHDISTYS RY. Zeoliitti pyykinpesuaineissa [verkkoaineisto]. [Viitattu 2017-10-27] Saatavissa: [http://www.teknokemia.fi/fin/pesu-\\_ja\\_puhdistusaineet/pesuaineiden\\_puheenaiheita/zeoliitti\\_pyykinpesuaineissa/](http://www.teknokemia.fi/fin/pesu-_ja_puhdistusaineet/pesuaineiden_puheenaiheita/zeoliitti_pyykinpesuaineissa/)

WANG, Shaobin & PENG, Yuelian 2010. Natural zeolites as effective adsorbents in water and wastewater treatment- A Review. Chemical Engineering Journal. Vol. 156 (2010) s.11-24.\* [Viitattu 25-07-2017.] Saatavissa: [https://www.researchgate.net/publication/222068049\\_Natural\\_zeolites\\_as\\_effective\\_adsorbents\\_in\\_water\\_and\\_wastewater\\_treatment](https://www.researchgate.net/publication/222068049_Natural_zeolites_as_effective_adsorbents_in_water_and_wastewater_treatment)

WIDIASTUTI, Nurul, WU, Hongwei, MING ANG, Ha & ZHANG, Dongke 2011. Removal of ammonium from greywater using natural zeolite. Australia, Desalination. Artikkel.

Ymparisto.fi. [verkkoaineisto]. [viitattu 2017-12-10] Saatavissa: [www.ymparisto.fi](http://www.ymparisto.fi) Polku: ymparisto.fi Kartat ja tilastot. Vesistöjen kuormitus ja luonnon huuhtouma.

## LIITE 1: SUOMESSA TESTAUSTEN MUKAAN TOIMIVIA TYPENPOISTOMENETELMIÄ KAIVOSVESISTÄ (JERMAKKA YM.2015, 22)

Method	Advantages	Disadvantages	Reported removal rate or efficiency				Suitability for mine wastewater treatment
			$NO_3^-/NO_2^-$	$NH_4^+$	Organic N	CN	
Biological N removal methods including bioreactors	+ >99% efficiency can be achieved + Moderate operational costs	- May require waste disposal for the biomass - pH and temperature effects are important - Pre- and post-treatment might be required	60–99% <sup>1</sup>	12–97% <sup>1</sup>	ND	ND	Good, but toxicity and low temperatures may limit the applicability
Electrochemical methods	+ No waste disposal + No significant temperature effects + High removal efficiency + Moderate operational costs	- pH effects might influence effectiveness - Post-treatment may be required	98% <sup>2</sup>	>97% <sup>2</sup>	90% <sup>2</sup>	ND	Good
Sorption, precipitation and ion exchange methods	+ Removal efficiency varies with sorbent and / but can be targeted to specific contaminants + Moderate operational costs	- May require disposal of saturated/spent sorbent or waste brine - pH and temperature effects are important - Post-treatment may be required	3.5–11 mg/g (HDTMA-zeolite) 60–82 mg/g (Mg/Al LDH) 6–10 mg/g (activated C)	6–28 mg/g (Zeolite) >70%	ND	ND	Good
Air stripping	+ Relatively cheap	- Requires high pH	ND	>95% (pH >10.5)	ND	ND	Fair when used in combination with others
Combined technologies	+ Can be optimized to treat a particular wastewater	- Research / testing may be required to optimize treatment system for individual applications	Variable	Variable	Variable	Variable	Good

ND = No Data

<sup>1</sup> Depends on conditions in reactor / wetland. Efficiency is good when optimal conditions for microbial processes are achieved.<sup>2</sup> Depends highly on the electrochemical method selected.