



TAMPEREEN
AMMATTIKORKEAKOULU

SAOSTUSSAKAN PESU SUOLOISTA VAPAAKSI

Kalle Koikkalainen

Opinnäytetyö
Kesäkuu 2017
Paperi-, tekstiili- ja kemiantekniikka
Kemiantekniikka



TIIVISTELMÄ

Tampereen ammattikorkeakoulu
Paperi-, tekstiili- ja kemiantekniikka
Kemiantekniikka

KALLE KOIKKALAINEN:
Saostussakan pesu suoloista vapaaksi

Opinnäytetyö 31 sivua
Kesäkuu 2017

Opinnäytetyön aiheena oli happamien jätenesteiden käsittelystä syntyvän saostussakan pesu sulfaatti- ja kloridisuoloista vapaaksi. Se tehtiin Kierto Ympäristöpalvelu Oy:lle kevään 2017 aikana. Pesumenetelmä tuli kehittää, jotta metallipitoisen suoduskakun mahdollinen jälleenkäyttö muualla teollisuudessa helpottuu.

Työn teoriaosassa on syvennytty happamien jätevesien käsittelyyn, saostus- ja suodatus-tekniikoihin. Myös käytössä ollut laitteisto sekä ilmiöt on kuvattu tässä osiossa. Käytetyt kemikaalit ja tarkat prosessikuvaukset ovat myös luottamuksellisia ja julkisesta opinnäytetyöstä pois.

Kokeellisessa osassa tehtiin panos, johon testattiin erilaisia pesutekniikoita selkeytinlinjaan prosessinkoeajoilla. Koeajojen aikana otettiin näytteet ja arvioitiin, soveltuvatko kokeillut pesutekniikat prosessiin.

Prosessin käyttäytymisen ja näytetuloksen perusteella esitettiin pesutekniikoita prosessiin pitempiaikaiseen testaukseen. Koetulokset ja niihin liittyvät johtopäätökset on rajattu julkisen opinnäytetyön ulkopuolelle.

Asiasanat: happojen käsittely, pesu, saostus, suodatus

ABSTRACT

Tampereen ammattikorkeakoulu
Tampere University of Applied Sciences
Degree Programme in Paper, Textile and Chemical Engineering
Chemical Engineering

KALLE KOIKKALAINEN:
Washing Salts away from Sludge

Bachelor's thesis 31 pages
June 2017

The objective of this thesis was to develop methods for washing chloride- and sulfate salts off from the sludge, which is formed in the treatment process of acid waste. The work was commissioned by Kierto Ympäristö Ltd during spring 2017. The aim was to improve the reusage of metal bearing filter cake in industry.

In the theory part of this study the focus is on acid waste treatment and in precipitation and filtration techniques. Also the process equipment which were used in this process are been explained in this section. The chemicals used in the process and specific process descriptions are in a confidential part of this thesis, so those have been left out from the public part.

In the practical part, different ways of washing the sludge were tested by test-drive with a batch process. During these drives the samples were taken and possibility of using an alternative techniques in the process.

By inspecting the behavior of the process and based on the test results of samples, the washing method were proposed for a longer testing. The results and the conclusions were left out of the public part of this thesis.

Key words: Acid treatment, washing, precipitation, filtration

SISÄLLYS

1	JOHDANTO.....	5
2	KIERTO YMPÄRISTÖPALVELUT OY	6
	2.1 Toimiala.....	6
	2.2 Käsittelylaitokset Suomessa	6
3	HAPPOJÄTTEIDEN KÄSITTELY.....	7
	3.1 Teollisuuden happamat jätevedet.....	7
	3.2 Happojätteiden käsittely	8
	3.3 Käsiteltävien happojen suolat	8
4	SAOSTUKSESTA	10
	4.1 Saostaminen ilmiönä ja tekniikkana	10
	4.2 Liukoisuus.....	11
5	SUODATUKSESTA.....	12
	5.1 Suodatus menetelmänä	12
	5.2 Suodatuksen toteutustavat.....	12
	5.2.1 Painesuodatus	12
	5.2.2 Imusuodatus	13
6	PESUTEKNIIKOISTA	15
	6.1 Pesun toteutustavat	15
	6.2 Pesutehon määrittäminen	16
7	SAOSTUSLINJAN LAITTEISTA	18
	7.1 Neutralointireaktori.....	18
	7.2 Esiselkeytys	18
	7.3 Selkeytinlinja	18
	7.4 Lamelliselkeytin.....	19
	7.5 Pumppukalusto.....	21
	7.6 Suotopuristin.....	22
8	KOKEELLINEN OSA	24
	8.1 Kokeiden tavoitteet	24
	8.2 Koeajojen toteutus	24
	8.2.1 Näytteenotto	27
9	KOETULOKSET JA LASKUT	28
10	POHDINTA.....	29
	LÄHTEET.....	30

1 JOHDANTO

Tässä opinnäytetyössä on tarkoituksenaan kehittää Kierto Ympäristöpalvelut Oy:lle uusi saostussakan pesutekniikka Järvenpään käsittelylaitokseen happojätteen käsittelylinjaan. Ennen opinnäytetyön aloitusta metallipitoisessa kosteudeltaan 30-40% :ssa suodossakassa oli liian paljon happojen neutraloinnista jääneitä suoloja, pääosin sulfaatti- ja kloridisuoloja. Jos nämä suolat saataisiin pestyä sakasta pois, suodinsakan uudelleen käyttöteollisuudessa helpottuisi.

Metallipitoinen sakka ja neste on eroteltu ennen suoraan esiselkeytyksen jälkeen suodattamalla. Tässä työssä on pyritty kehittämään sakan pesujärjestelmä käytössä olevaan märkähapetuslinjaan. Toteutusmenetelmänä oli suoritettavien koeajojen avulla määrittää tämä uusi pesutekniikka. Näytteiden analyyttinen käsittely, prosessin spesifi kuvaus sekä kehitysehdotukset on rajattu julkisen opinnäytetyön ulkopuolelle luottamukselliseen osuuteen.

Koeajojen onnistumisen kannalta oli ensiarvoisen tärkeää perehtyä selkeytyslinjan toimintaan, laitteistoon sekä eri pesutekniikoihin. Työhön kuului myös prosessimuutosten kannattavuuden arviointi, koeajojen toteutus, näytteiden otto ja näytetulosten analysointi.

2 KIERTO YMPÄRISTÖPALVELUT OY

2.1 Toimiala

Kierto Ympäristöpalvelut Oy on vuonna 2009 perustettu yrittäjävetoinen yhtiö, joka toimii vaarallisen jätteenkäsittelyn parissa. Se on alalla uusi, mutta luottaa henkilökuntansa vankkaan kokemukseen jätteenkäsittelyalasta. Yrityksen strategiana on uutena toimijana haastaa ja uudistaa vaarallisten jätteiden käsittely Suomessa. Suurimmat asiakkaat ovat kunnat, kaupan ala sekä teollisuus. (Kierto 2017)

Yrityksen liikevaihto on ollut perustamisen jälkeen tasaisessa kasvussa. Vuodesta 2012 vuoteen 2015 mennessä liikevaihto 3 kertaistui ja henkilöstömäärä nousi viidestä 16:sta henkilöön. (Taloussanomat)

Yrityksen ydinosuamista on vaarallisten jätteiden hyötykäyttöratkaisut. Kierto Oy haluaa olla luomassa alalle uutta tapaa toimia. Jätettä ei pidä automaattisesti ajatella tuhottavana aineena, vaan pitäisi ensisijaisesti hyödyntää ja käyttää uudelleen. Kiertotalouden ajatusmalli on vahvasti läsnä yrityksen missiossa: toisen yrityksen jäte on toisen yrityksen raaka-aine. Siksi Kierto pyrkii löytämään jokaiselle yhteistyöyritykselle asiakaslähtöisen palveluketjun ja hyötykäyttöratkaisun. (Kierto 2017, KunnallisSuomi 2017).

Koska ala on erittäin viranomaisvalvottua, Kierto Ympäristöpalveluilla henkilöstö on ammattilaisia ympäristölainsäädännössä. Yritys tarjoaa vaarallisten jätteiden hävittämisen lisäksi asiakkailleen turvallisuusneuvonantoa, vaarallisten jätteiden koulutusta ja konsultointia. Henkilöstö käy myös luennoimassa ammattioppilaitoksissa. (Kierto 2017)

2.2 Käsittelylaitokset Suomessa

Kierto Ympäristöpalvelut Oy:lla on kaksi käsittelylaitosta Suomessa Vaasassa ja Järvenpäässä sekä välivarasto Kuusankoskella. Järvenpään laitoksella käsitellään nestemäisiä ja kiinteitä aineita, esimerkiksi: liuottimia, öljypohjaisia jätteitä, happoja, emäksiä laboratoriojätteitä sekä teollisuuden seoksia. Vaasassa käsitellään taas työemulsioita, öljypohjaisia jätteitä ja säiliönpesunesteitä.

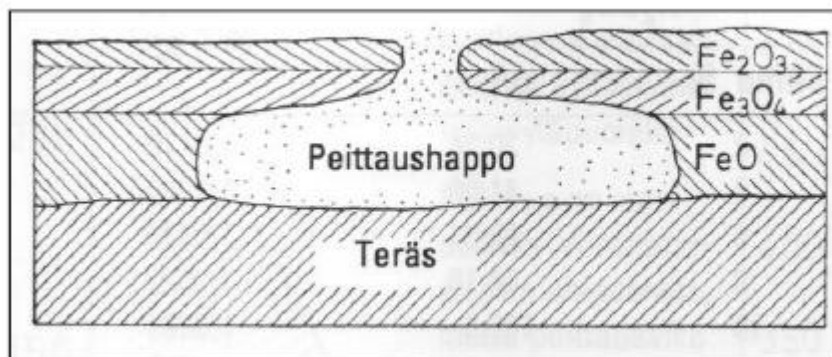
3 HAPPOJÄTTEIDEN KÄSITTELY

3.1 Teollisuuden happamat jätevedet

Prosesseista tulevat jätevedet voidaan jaotella eri luokkiin pH:n, sen sisältämien myrkyllisten aineiden tai raskasmetallien mukaan. Happamat jätevedet ovat pH:lta voimakkaasti happaman puolella olevia kylpyjä. Niitä tulee vaarallisten jätteiden käsittelyyn pääosin teollisuudesta, esimerkiksi metallien pintakäsittelylaitoksilta. Jätenesteitä ovat käytetyt metallien peittäus- ja dekapointikylvyt, pinnoituskylvyt ja metallien huuhteluvedet. Näihin nesteisiin on usein liuennut käsiteltyä metallia, jolloin neutraloitua jätevettä suodatettaessa esimerkiksi nikkeliä saattaa olla nikkelikylvyn suodinsakkajätteessä, jopa 6-10%. (Mahiout, A. & Siivinen, J. 1999, 24)

Varsinaiset pinnoituskylvyt ovat oikein hoidettuna erittäin pitkäikäisiä: niitä ei tarvitse vaihtaa kuin 5-10 vuoden välein. Tiheämmin, noin 20-30 kertaa vuodessa vaihdettavat, kylvyt ovat laimeampia kromaatti-, sinkki- ja alumiinipitoisia kylpyjä. Eniten metallipitoista jätettä syntyy kuitenkin peittäuskylpyjen käsittelystä. (Mahiout, A. & Siivinen, J. 1999, 20-25.)

Metallit pintakäsitellään usein peittäushapolla, jotta metallioksidi ja epäpuhtaudet saadaan poistettua metallin pinnalta. Tästä on esitetty seuraavassa havainnekuva (kuva 1). Yleisemmin käytetyt hapot ovat suolahappo (HCl) ja rikkihappo (H_2SO_4). Lisäksi käytetään, joskin harvemmin käytetään typpi- (HNO_3) ja fosforihappoa (H_3PO_4).



KUVA 1. Peittäushapon kulkeutuminen teräspinnalle (Suomen Galvonotekninen yhdistys. 1996.)

Peittausprosessi pyritään optimoimaan oikean hapon valinnan ja inhibiittorien avulla mahdollisimman tehokkaaksi, jotta peitattavana oleva metalli ei syövy. Kuitenkin metallioksideja irtoaa oksidikerroksesta ajan mittaan, jonka johdosta peittaushappo laimenee siihen pisteeseen asti, ettei sitä enää kannata käyttää, jolloin se lähetetään ongelmajätteenkäsittelylaitokselle. (Hokkanen J. 2014, 17-19)

3.2 Happojätteiden käsittely

Happamien jätevesien, joihin esimerkiksi yllä kuvattu peittausprosessin jäte kuuluu, käsittely alkaa aineen neutraloinnista. Tämä tarkoittaa pH:n nostamista emäksellä 6,0-11,00 välille ennen puhdistetun veden päästämistä viemäriverkkoon, ettei neste aiheuttaisi haittaa putkistoille tai puhdistamon toiminnalle. Happo-emäs reaktiosta syntyy aina suoloja ja vettä.

Nämä raskasmetalliset suolat ja ennen kaikkea kompleksinmuodostajat, eli kationi-ioni jonka ympärille muodostuu kompleksi, pitää ottaa huomioon saostusprosessissa, koska ne voivat vaikeuttaa vedenpuhdistusprosessia.

(Mahiout, A. & Siivinen, J. 1999, 46)

Selkeytysprosessin sivutuotteena syntyy kosteudeltaan 30-40% suodossakkaa, jossa jätevesien luonteen takia on epäpuhtauksien lisäksi suuri määrä liuenneita metalleja sekä neutraloinnissa muodostuneita käytettyjen happojen suoloja.

3.3 Käsiteltävien happojen suolat

Kloridit (Cl^-) ovat suolahapon suoloja. Ne toimivat usein metalli-ionin kanssa anionina. Metallisuodoksen sisältämät kloridit saattavat kuluttaa kemiallisesti laitteistoa. Talousveden suositeltu kloridin enimmäispitoisuus on 250 mg/l.

Rikkihapon neutraloinnista syntyy neutralisoituun nesteeseen sulfaattisuoloja. Sulfaatti on anioni-ioni (SO_4^{2-}) ja se on sinänsä yleisesti luonnossa esiintyvä aine, esimerkiksi merialueissa on sulfaattia noin 2,2 mg/l ja monessa järvestä paljon enemmänkin. Koska sul-

faatti-ioni aiheuttaa vanhanmallisissa betoniputkissa kemiallista korroosiota, on kuitenkin sulfaattipitoisuudelle jätevedessä asetettu yläraja, jonka määrä ei saa ylittää 400 mg/l. Fosforihapon suola fosfaatti (PO_4^{3-}) ja typpihapon suolat nitraatit (NO_3^-) ovat vesistöjä rehevöittäviä aineita, joten niitä sisältävät vedet pitää johtaa vedenpuhdistuslaitokselle ennen luontoon joutumista.

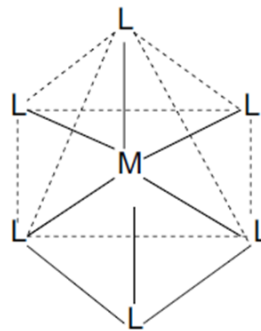
(Mahiout, A. & Siivinen, J. 1999, 33. Tampereen Vesi 2016.)

4 SAOSTUKSESTA

4.1 Saostaminen ilmiönä ja tekniikkana

Saostaminen on prosessi, jossa muodostetaan fluidiin uusi, kiinteä faasi. Sitä kutsutaan myös selkeyttämiseksi, jos lopputuote on nestefaasi. Saostuma eli sakka muodostuu, kun saadaan aikaan ylikylläiset olosuhteet prosessiin. Yksinkertaisimmillaan saostus on prosessi, jossa sekoitetaan keskenään kahta reagenssia ja saadaan aikaan kiinteää ainetta. Saostus on yleisesti käytössä prosessitekniikassa yksinkertaisen toimintaperiaatteensa ja reaktorien sekä selektiivisyyden takia. Saostuksella on myös kiteyttämiseen verrattaessa erittäin nopea reaktiokinetiikka. (Kolehmainen, T. 2013, 2-7.)

Kemiallinen saostus, toiselta nimeltä reaktiivinen kiteyttäminen, on käytetyin saostustapa. Tätä saostustekniikkaa käytetään metallin erottelemiseen vesiliuoksesta. Tavallisin menetelmä metallin saostamiseen on hydroksidisaostus, jossa metalli saostuu metallihydroksidina pois. Muodostunut sakka on täysin liukenematonta pH-alueella 8-10. pH:n säätö on tässä mallissa helppoa ja malli on edullinen. (Kolehmainen, T. 2013, 2-7. Lindholm, J. 2015, 15.)



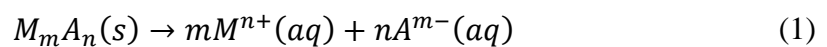
KUVA 2. Metallikompleksin periaatekuva. Kuvassa M on metallikationi ja L on siihen liittynyt anioni (L) (Neimo L. 284.)

Kemikaalilisäyksen jälkeinen vaihe saostuksessa on flokkaus. Siinä saostettava aine saatetaan sekoituksen avulla pyörteiseen liikkeeseen, jotta saostuneet neutraalit hiukkaset alkavat osuaan toisiinsa useammin ja alkavat muodostaa isompia hiutaleita eli flokkeja. Tämä tehdään, koska suurempi koko nopeuttaa sakan laskeutumista. Sekoituksessa on oltava tarkka, etteivät syntyneet flokit hajoa liian kovassa virtauksessa. (Janhunen, M. 2007, 7. Kolehmainen, T. 2013, 37-38.)

Saostamiseen liittyy myös haasteita. Hydroksidisaostus on reversiibeli reaktio, eli jos pH:n taso muuttuu, muodostunut metallihydroksidi liukenee. Tämä on yleistä, koska monimetalliyhdisteiden saostuksessa jäämät ovat suuria eikä prosessikemia toimi täydellisesti. (EPSE 2017.)

4.2 Liukoisuus

Liukoisuudella S kuvataan aineen kokonaiskonsentraatiota kylläisessä liuoksessa tietyssä lämpötilassa. Suoloja, joiden liukoisuus liuottimeen on alle 1g/l kutsutaan niukkaliukoisiksi yhdisteiksi. Lämpötilan nousu lisää usein liukoisuutta orgaanisilla suoloilla, mutta epäorgaanisiin sillä ei usein ole samaa vaikutusta, joskus vaikutus jopa negatiivinen. Myös pH:lla on suuri vaikutus metallisuolojen liukoisuuteen, sillä kaikilla metalleilla on iso-elektroninen piste, jolloin liukoisuus on pienin ja metalli siis saostuu. Yhtälössä 2 on kuvattu, kuinka suola M_mA_n liukenee veteen (kaava 1) ja kuinka sen liukoisuus lasketaan (kaava 2).



$$S = \frac{[M^{n+}]}{m} = \frac{[A^{m-}]}{n}, \quad (2)$$

jossa $[M^{n+}]$ kationi-ionien konsentraatio liuoksessa
 $[A^{m-}]$ on anioni-ionien konsentraatio liuoksessa.
 m liuenneiden kationien kertoimet reaktioyhtälöstä
 n liuenneiden anionien kertoimet reaktioyhtälöstä

Liukoisuustulon K_S avulla kuvataan niukkaliukoisen kiinteän aineen pitoisuutta kylläisessä liuoksessa. Sen voi laskea kaavalla 3, koska kaikki kylläisen liuoksen konsentraatiot tiedetään tietyissä lämpötiloissa. Ionitulo Q lasketaan samalla kaavalla kuin, jos ionien konsentraatiot tiedetään. Ionitulon suuruutta vertaamalla liukoisuustuloon saadaan tietää, onko liuos alikylläinen ($Q < K_S$) vai ylikylläinen ($Q > K_S$). Saostumisen perusedellytys on juuri ylikylläinen liuos.

$$K_S = Q = [M^{n+}]^m [A^{m-}]^n, \quad (3)$$

5 SUODATUKSESTA

5.1 Suodatus menetelmänä

Suodatus on tavallinen menetelmä, jonka tarkoituksena on nesteiden tai kaasujen puhdistaminen ja kiinteän aineen talteenotto. Suodatuksessa on apuvälineenä suodatusväliaine, esimerkiksi suodatinkangas, josta pääsee läpi vain tiettyä kokoa pienemmät partikkelit. Kakkusuodatus on yleisin muoto suodatukselle. Siinä kiintoaineesta syntyy kerros, jota kutsutaan kakuksi. Kiintoainetta kerääntyy lisää kakun pinnalle, jolloin sen paksuus kasvaa, kun taas kaikkea mikä ei jää kakkuun kiinni vaan suodattuu läpi, kutsutaan suodokseksi.

5.2 Suodatuksen toteutustavat

Suodattimet jaotellaan mekaanisten ominaisuuksien perusteella painovoima-, imu ja painesuodattimiin. Myös suodatusprosessin perusteella niitä voi jakaa myös vakioaine tai vakiovirtaus suodattimiin. (Myllymäki, M. 2008. 7)

Painovoimasuodatin perustuu nimensä mukaisesti painovoimaan eikä suodatuksen tarvita juurikaan energiaa. Tästä mallista hyvä esimerkki on hiekkasuodatus, jossa hiekkapatjan läpi valuvasta vedestä suodattuu pois hiekkamurujen välejä suuremmat partikkelit. Tällä tekniikalla ei kuitenkaan voi muodostaa irrallista suotokakua, eikä painovoimasuodatus ole nopein vaihtoehto. Tämän takia pääosa teollisuuden käyttämistä suodattimista perustuvat juuri yli- tai alipaineen käyttöön, jotka saadaan aikaan pumpun, puhaltimen tai kompressorin avulla.

5.2.1 Painesuodatus

Painesuodatus on tekniikka, jossa suodatus saadaan aikaan muodostamalla ilmanpainetta suurempi paine suotokammioon, jossa suodatettava aine on. Suotokammio muodostuu kahden sisältä koveran, suotoväliaineella pinnoitetun levyn väliin. Suotoväliaineen läpi muodostuu paine-ero, jonka avulla saadaan aine suodatettuja. Suotokammiot voivat olla,

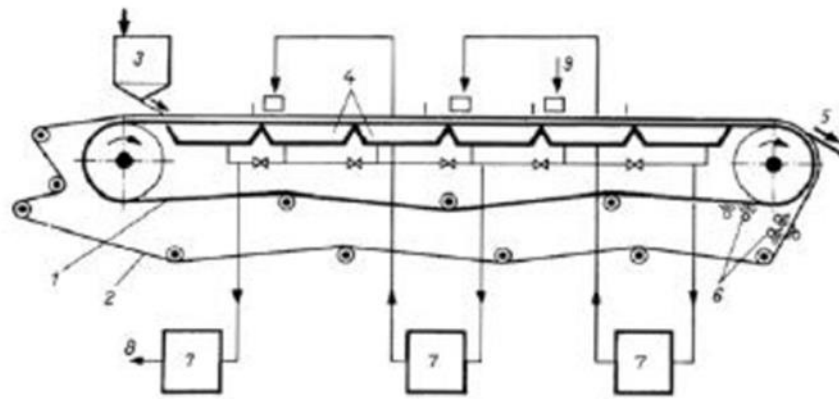
joko pystysuunnassa levyjen välissä tai vaakasuunnassa yhtenä leveänä kammiona riip-puen suodattimesta. Painesuodatuksesta muodostunut kakku on kuivaa ja se on kakun termistä kuivatusta paljon kustannustehokkaampi menetelmä. (Pihkala, J. 2005.

Painesuodattimia on joko panostoimisia, automatisoituja jaksoittain toimivia tai jatkuva toimisia. Automaattisiin suodattimiin on myös mahdollista saada kakun pesu yhdeksi sekvenssiksi vaiheittain toimivaan suodatukseen. Jatkovatoiminen suodatuksesta ei voi erotella vaiheita toisistaan vaan suodatus on jatkuvaa ilman kakunmuodostus tai –pesu vaiheita, kuitenkin kakun purun ollessa luonteensa mukaisesti vaiheittaista suodattimen ollessa täynnä. Näistä malleista yleisin on panostoimiset suodatin, jollainen tähän tutkimuksessa on myös käytetty. (Myllymäki, M. 2008. 9-19.)

Vakiovirtausperiaatteella painesuodatin toimii niin, että kun suodatusvastus kasvaa suodattimen sisällä, painetta nostetaan, jotta suodosvirta pysyy vakiona. Vakiopainesuodatuksessa taas paine-ero on vakio suodatinväliaineen läpi. Tällöin suodosvirta pienenee suodatuksen edetessä (Myllymäki, M. 2008. 9)

5.2.2 Imusuodatus

Imusuodatuksessa vastaavasti suodatus saadaan aikaan luomalla alipaineimun avulla suodatinväliaineen läpi. Imusuodattimesta eniten teollisuudessa käytössä oleva sovellus on imunauhasuodatin, jossa suodatettavaa ainetta liikutetaan suodatinkankaan avulla alipainelaatikon yli, jossa paine-eron avulla kakku suodatetaan. Nauhasuodattimesta periaatekuva on esitetty kuvassa 3.



Alipaineviirasuodattimen rakenne; 1 kantohihna, 2 viirakangas, 3 syöte, 4 imulaatikot, 5 kakunpoisto, 6 pesu, 7 vakuumi- ja keskipakopumput, suodoksen erotin, 8 suodoks, 9 pesuvesi

KUVA 3. Alipaineella toimivan nauhasuodattimen periaatekuva (Myllymäki, M. 2008.)

Imusuodatuksessa ei saada yhtä suurta paine-eroa aikaiseksi kuin painesuodatuksessa, joten siihen tarvitsee suuremman suodatuspinta-alan. Suuri käyttökapasiteetti ja nopea käyttö kuitenkin tekevät nauhasuodattimista varteenotettavan vaihtoehdon suodatukselle. Nauhasuodattimet ovat jatkuvatuomisia. Nauhasuodattimeen voi soveltaa syrjäyttävää pesua, jossa pesuvesi syrjäyttää kakun sisältä ei-haluttuja nesteitä pois. Pesun voi toteuttaa, joko myötävirta- ja vastavirtaperiaatteella. Imusuodatusta ei suositella käytettäväksi liuottavien tai vahvasti hapettavien aineiden suodatukseseen, koska suodatuksessa käytetään ilmavirtaa suodoksakakun kuivaukseen. (Myllymäki, M. 2008. 10-21.)

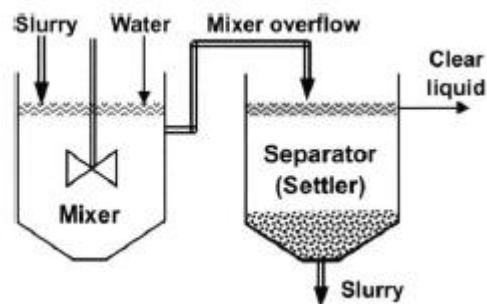
6 PESUTEKNIKOISTA

6.1 Pesun toteutustavat

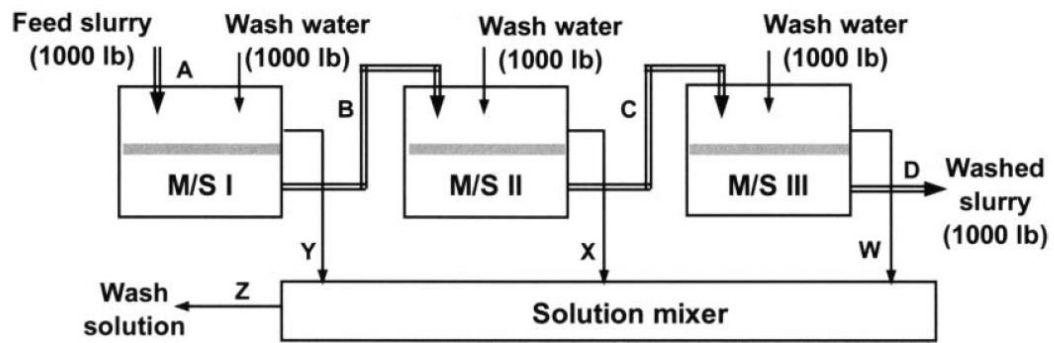
Pesuprosessia voidaan parantaa huomattavasti liikuttamalla kahta tai useampaa reagoivaa ainetta vastakkaisiin suuntiin. Se on paljon tehokkaampi ja vettä vähemmän kuluttava kuin myötävirtapesu, joten sitä kannattaa hyödyntää pesuissa. Tätä tekniikkaa hyödynnetään yleisesti pesuprosesseissa, joissa lietteen epäpuhtaudet pestään pois.

(Morris, A. E., Gordon, G. & Fine, A. 2012, 205 – 216.)

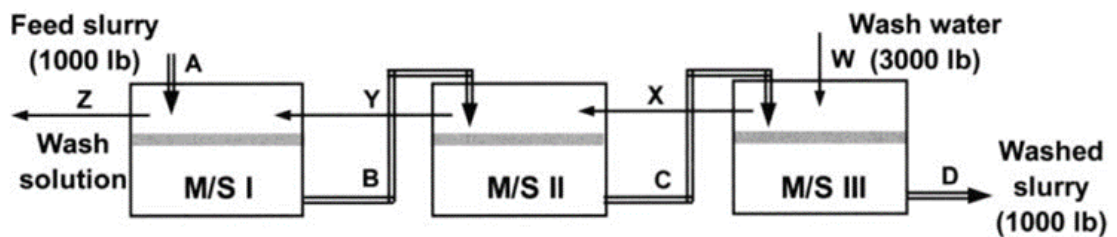
Yleisesti käytössä on kolmenlaisia pesutekniikoita suoloja sisältävien lietteiden pesuun. Ensimmäinen tekniikka on yksinkertainen sekoitin - selkeytin pari (kuvio 1). Toinen on useammasta tällaisesta parista koostuva laitteisto, jossa liete siirtyy toisesta osasta toiseen lisäpesuun (kuvio 2). Kolmas on järjestely, jossa kaikki virtaa laitteesta toiseen (kuvio 3), kutsutaan jatkuvatoimiseksi vastavirtapesuksi ja se on yleisimmin käytössä tekniikassa. Monivaiheisen vastavirtapesun ongelmana on usein prosessin tilarajoitukset. Kuitenkin, jos saadaan aikaan monivaiheinen jatkuvatoiminen vastavirtapesu aikaiseksi, pesutulos on paras. (McCabe, W.L., Smith, J.C. & Harriot, P. 2005, 764-771. Morris, A. E., Gordon, G. & Fine, A. 2012, 205 – 216.)



KUVIO 1. Yksinkertainen pesujärjestely sekoitin-selkeytin pariin (Morris, A. E., Gordon, G. & Fine, A. 2012, 209.)



KUVIO 2. Periaatekuva kolmevaiheisesta pesuprosessista, jossa lietettä pestään jokaisessa vaiheessa erikseen (Morris, A. E., Gordon, G. & Fine, A. 2012, 209.)



KUVIO 3. Periaatekuva kolmevaiheisesta jatkuvatoimisesta vastavirtapesusta, jossa pesuneste liikkuu prosessin vaiheesta toiseen (Morris, A. E., Gordon, G. & Fine, A. 2012, 209.)

6.2 Pesutehon määrittäminen

Pesun kannattavuutta on arvioitava muiltakin kannoilta, kun pesun lopputuloksen kautta. Optimaalinen pesutulos tulisi saada mahdollisimman lyhyessä ajassa taloudellisen vesimäärän avulla. Tapauksissa, joissa liuenneissa aineissa on suoloja, kuten tässä kyseisessä työssä, voidaan pesutulosta mitata sähkönjohtokyvyn avulla vertaamalla alkuperäistä ja pesunjälkeistä näytteenotosta toisiinsa.

(Kemppainen J. 2010, 23.)

Pesuteho voidaan myös laskea syrjäytyssuhteen avulla, joka kuvastaa kuinka paljon ainetta poistuu pesunesteen mukana sakkalietteestä. Suhteen voi laskea kaavalla (4)

$$\eta_w = \frac{C_V - C_S}{C_V - C_W}, \quad (4)$$

jossa η_w on syrjäytyssuhde,

C_V on liuennon kiintoaineen pitoisuus massasta g/l ,

C_S on liuennon kiintoaineen pitoisuus pesuaineessa g/l ja

C_W on liuennon aineen pitoisuus kiinteässä aineessa pesun jälkeen g/l .

(Kemppainen J. 2010, 23.)

7 SAOSTUSLINJAN LAITTEISTA

7.1 Neutralointireaktori

Jätteidenkäsittelylaitoksen prosessit ovat panosprosesseja, koska asiakkailta tulevat liuokset ovat kooltaan ja sisällöltään keskenään niin erilaiset, että jokainen käsittely on linjassa erilainen.

Neutralointireaktorissa tapahtuu happojätteen neutralointi, esiselkeytys, ilmastus ja tuotteeksi syntyy metallisuolapitoista lietettä effluenttina. Tässä opinnäytetyössä ei keskitytä neutralointireaktorin toimintaan tai neutralointireaktioihin vaan perehdytään saostukseen liittyviin ilmiöihin ja pesulinjanlaitteistoon.

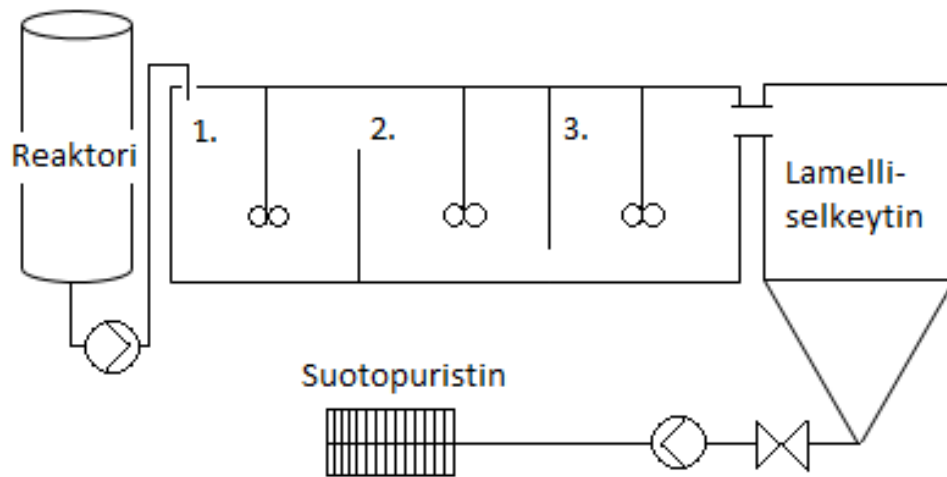
7.2 Esiselkeytys

Esiselkeytyksessä neutralointireaktorissa syntyy metallisuolapitoinen effluentti, joka on niukkaliukoista. Esiselkeytysvaiheessa neutralointia lisätään saostuskemikaalia sekä suoritetaan flokkaus. Saostuskemikaalia käytetään, koska stabiilit metallikompleksit pitää saattaa epästabiiliin muotoon ennen saostamista. Myös viskositeetin laskeminen helpottaa. Tästä syystä saostuskemikaalina käytetään usein happo- tai emässaostusapuainetta. Destabilisointiin vaikuttaa myös tässä vaiheessa pH, koagulantin määrä ja tyyppi ja sekoituksen määrä. (Mahiout, A. & Siivinen, J. 1999 42)

7.3 Selkeytinlinja

Kun aine on neutraloitu kemikaalien ja pH:n noston avulla reaktorissa, liete pumpataan Selkeytinlinjaan, johon pesuprosessia suunnitellaan. Selkeytinlinjaan kuuluu kolme saraan kytkettyä allasta, joissa on moottoroidut sekoittimet. Tätä linjaa on käytetty ennen märkähapetuslinjana, mutta opinnäytetyöhön liittyvässä tutkimuksessa ei märkähapetusta käytetä. Kuitenkin näiden välialtaiden käyttö ja sekoitus vanhentavat lietettä, jolloin flokkien koko saattaa kasvaa, mikä helpottaa suodatusta.

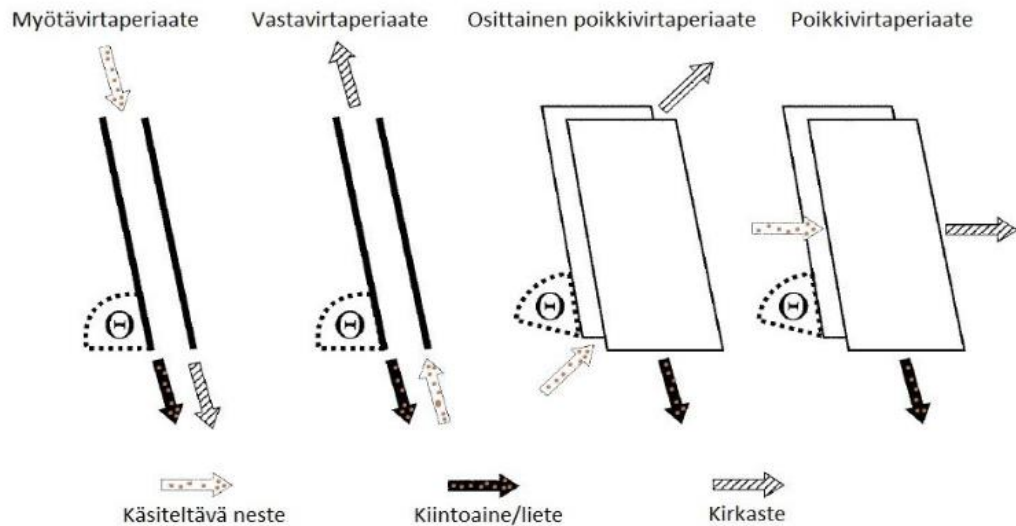
Ensimmäisestä altaasta liete etenee ylitteenä toiseen altaaseen, Toinen ja kolmas sekoitusallas on taas yhdistetty toisiinsa alayhteen kautta, joten liete sekoittuu tässä välissä nopeammin. Kolmannesta altaasta nestemäinen ylite taas jatkaa matkaa lamelliselkeyttimelle. Tätä kulkua on kuvattu kuviossa 4.



KUVIO 4. Periaatekuvio selkeytinlinjasta (Koikkalainen 2017)

7.4 Lamelliselkeytin

Lamelliselkeyttimen toiminta perustuu sedimentaatioon eli gravitaation avulla laskeuttamiseen. Teknisesti erikoista normaaliin yksinkertaiseen laskeutusaltaaseen verrattuna, ovat rakenteessa olevat 30-60 astetta kallistetut, vinot seinämät. Tämän tekniikan avulla vaakatasoon nähden saadaan paljon enemmän laskeutumispinta-alaa aikaan. Oikein asennettua lamelliselkeyttimellä saadaan 5-10- kertainen selkeytysteho. Laitteena se on jatkuvatoiminen ja vähän sekä energiaa että huoltoa vaativa. (Vihersalo V-V. 2004 19-24., Huttunen 2015. 11-14., Janhunen 2007. 4-6.)

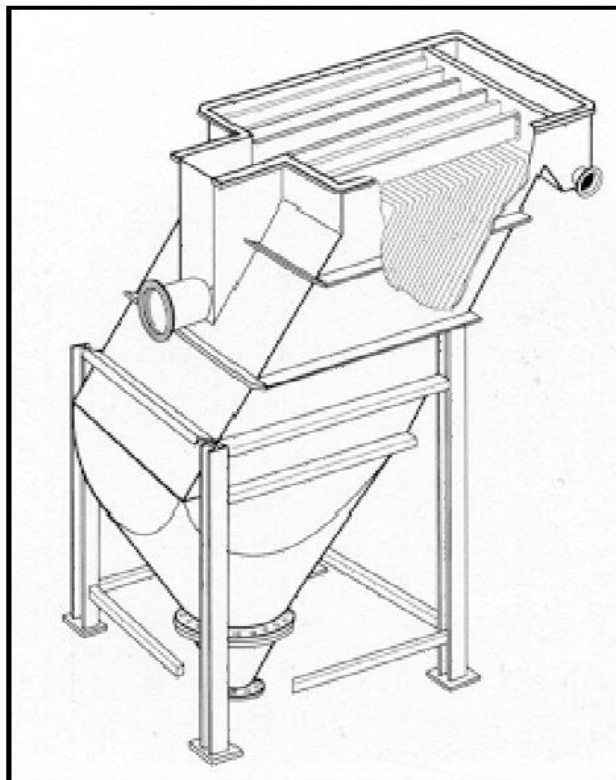


KUVIO 5. Neljän eri virtausmallin periaatekuva (Coleman ym. 2005, 76.)

Lamelliselkeyttimet voivat toimia neljällä eri toimintaperiaatteella (kuvio 5). Myötävirtaperiaattella toimivassa selkeyttimessä neste kulkee lamellia pitkin ylhäältä alaspäin. Kiintoaine jää lamellien pintaa pitkin valumaan alas lietetaskuun, kun taas neste ohjataan putkea pitkin pois.

Vastavirtamallissa selkeyttimeen ylhäältä ohjattu virtaus lasketaan alas lamelliselkeyttimen sivua pitkin selkeyttimen pohjalle, jossa syntyy sekoittava pyörre. Samansuuntaisista lamellilevyistä kootulla levypaketilla estetään kiintoaineen nousu ylöspäin ja näin rakenne nopeuttaa flokkien vajoamista alaspäin. Kiintoaine pitoinen sakka laskeutuu selkeyttimen pohjalla olevaan lietetaskuun. Ylös nousee taas selkeytetty vesi, joka poistuu ylitteenä laitteesta. Kokeissa käytössä oleva lamelliselkeytin toimii tällä periaatteella.

Näiden lisäksi on olemassa myös poikkivirtausperiaatteella toimivia lamelliselkeyttimiä. Niissä ei ole pystysuuntainen tilantarve niin suuri kuin edellä mainitussa vaihtoehdoissa, eikä nesteen ja kiintoaineen välinen kitka niin suuri kuin vastavirtaperiaatteessa. (Huttunen J. 2015, 11-15.)



KUVA 4. Johnsson Lamella- tehtaan standardimallisen suljetun lamelliselkeyttimen läpileikkauskuva (Vihersalo, V-V. 2004)

7.5 Pumppukalusto

Effluenti siirretään neutralointireaktorista selkeytyslinjalle pumpulla. Käytetty pumppu on ilmanpainekäyttöinen kalvopumppu. Se on sopiva valinta panosprosesseihin, joissa sen käynti ei ole jatkuvaa.

Kalvopumpussa pumpattava neste on erotettu joustavilla kalvoilla kalvokammioista, joita yhdistää akseli. Kun ilmanjakoventtiili johtaa ilman oikeaan kammioon, vasen tyhjenee samanaikaisesti ja tämä liikuttaa keskusakselia. Keskusakselin liike vähentää nestetilavuutta ja saa nesteen poistumaan ylemmän yhdysputken kautta pumpusta. Samaan aikaan vasemman kalvokammion tilavuus kasvaa ja sinne syntyy alipaine, jonne neste sitten valuu. Tämän jälkeen ilmaventtiili vaihtaa asentoaan ja prosessi toistuu peilikuvana ensimmäiseen kertaan nähden.

Suotopuristimelle pumpataan kiintoainepitoisempi selkeyttämisen jälkeinen sakka liete-taskun pohjaventtiilin kautta ruuvipumpulla. Ruuvipumppu (kuva 5) on pitkä, vaakamalinen laite, jossa akselin päässä on ruuvi. Ruuvin pyöriessä ainetta siirtyy ruuvin kierteiden avulla linjaa eteenpäin. Ruuvipumppuja käytetään usein juuri tällaisten korkea viskoottisten aineiden pumppaamiseen.



KUVA 5. Prässipumppu (Kuva: Kalle Koikkalainen 2017)

7.6 Suotopuristin

Neste erotetaan lietteestä painesuodatuksen avulla. Painesuodatuksessa erotuksen saa aikaan suodatusväliaineen, esim. suodatinkankaan eri puolilla vallitseva, usein 1-10 bar:in suuruinen paine-ero. Näin saadaan aikaan kuivempi sakka ja kirkasta nestettä. Sakan kosteudeksi saadaan tällä tekniikalla 30-40% (Myllymäki 2007 18.)

Käytössä ollut suotopuristin koostuu pystysuuntaisista suodatuskammioista, joihin kohdistetaan poikittaisesti painetta. Prässipumppu pumpkaa lietettä suodatuskammioiden väleihin keskeltä kulkevan kanavan kautta. Suodatettu vesi ohjataan suodatinkammioista prässin takana olevaan kouruun, josta se virtaa vieressä olevaan välisäiliöön. Välisäiliöstä puhdistettu vesi pumpataan eteenpäin.

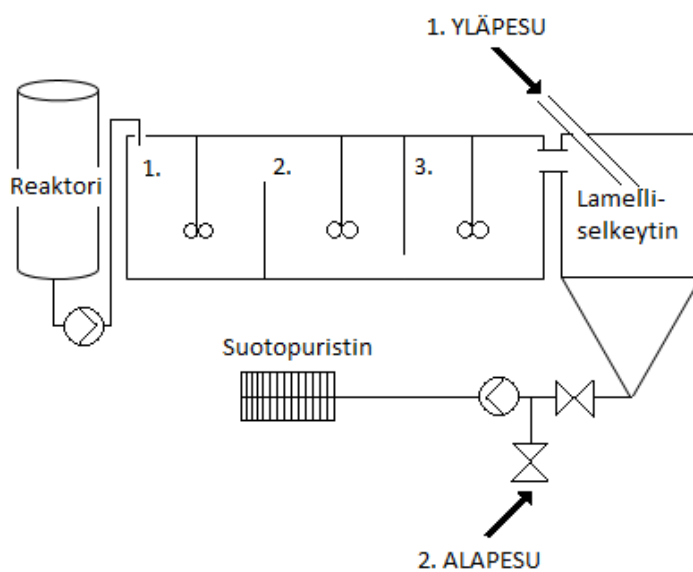


KUVA 6. Suotopuristin (Kuva: Kalle Koikkalainen 2017)

8 KOKEELLINEN OSA

8.1 Kokeiden tavoitteet

Kokeilla testattiin, pystytäänkö käytössä olleessa selkeytyslinjassa pesemään sakkaa käytössä olevien vesijärjestelmien avulla. Pesumenetelminä käytettiin sekä ylä- että alapesua. Koeajoista otettiin nollanäyte suotosakasta ja suodatetusta vedestä, sekä samanlaiset näytteet kummallakin pesumenetelmällä.



KUVIO 8. Pesutaktiikan sijainti prosessissa

Näistä näytteistä mitattiin analyttisesti laboratoriossa kloridin määrä, ja verrattiin liuen-
nutta kloridin määrää käytettyyn veden määrään. Näiden tulosten perusteella voidaan las-
kennallisesti määrittää pesutavan tehokkuus sekä sen kustannukset.

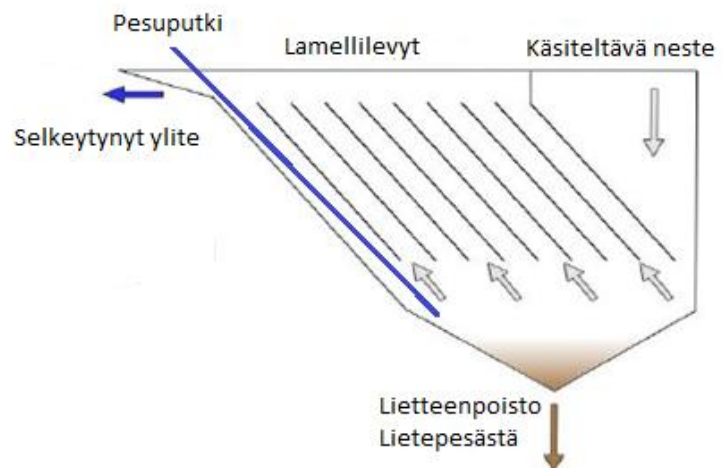
8.2 Koeajojen toteutus

Koeajot ajettiin 4 m³:n panoksella, joka koostui peittaushappojätteestä. Käytetty happo on ollut vahva typpihappo (HNO_3), johon lisättiin 0,1 m³ suolahappoa (HCl). Koeajon aluksi tämä panos pumpattiin kalvopumpulla neutralointireaktoriin, jossa suoritettiin pH:n nosto ja esiselkeytys.

Neutralointi alkaa suodatuskokeella, jossa testataan aineen sakeutumista pienoismittakaavassa kahvisuodattimessa. Tämän kokeen perusteella saadaan arvioitua, kuinka paljon sakkaa muodostuu neutralointireaktiossa ja, mikä on pH:n nostoon tarvittavien aineiden määrä. PH:ta tarkkailtiin neutralointiprosessin aikana, sillä saostuminen ei tapahdu, jos pH nousee yli 3. Seuraavassa vaiheessa lisättiin saostusainetta $1,0 \text{ m}^3$:n vesiliuoksena ja aineiden annettiin reagoida reaktorissa noin 10 minuuttia. Tässä vaiheessa pH:ta seurattiin tarkasti, ettei se ylitä rajaa. Seuraavaksi lisättiin toista koagulanttia, uudelleen suoritettulla suodatuskokeella saadun arvion mukaan, noin $0,5 \text{ m}^3$:n verran, jotta pH nousee tavoiteltuun 10,5:een.

Neutralointireaktorista valmistunut neutraloitu effluentti pumpattiin seuraavaksi samalla kalvopumpulla selkeytinlinjaan, jossa liete eteni sekoitaltaasta toiseen kuvio 4:n mukaisesti. Kun liete saavutti lamelliselkeyttimen, ajettiin ensimmäisen kerran suotopuristin täyteen ilman minkäänlaisia pesuja ja otettiin suodatuksen valmistuttua nollanäytteet.

Seuraavaksi testattiin pesutekniikoita. Testattavia pesutapoja oli kaksi: ylhäältäpäin paloletkulla lamelliselkeyttimen lamellien väliin sijoitetun kovamuoviputken avulla (kuva 7) tai lamelliselkeyttimen alayhteeseen. (kuva 8). Kummallakin tekniikalla pestiin sakkaa ja ajettiin pesun jälkeen suotopuristin täyteen. Suodatuksen jälkeen otettiin samalla tavalla näytteet suotokakusta sekä suodosvedestä, kuin nollanäyte tapauksessa edellä.



KUVA 7. Poikkileikkauskuva yläpesutavasta sekä kuva pesujärjestelystä (Vasemmalla: Kuva: Kalle Koikkalainen 2017, Oikealla: muokattu lähteestä Huttunen, J. 2015. 12)

Yläpesutekniikassa pestiin lamelliselkeyttimeen pumpattua panosta paloletkulla, jonka päätä pidettiin kuvassa 5 esitetyn muoviputken päässä manuaalisesti. Paloletkusta tulee täydellä paineella vettä 1 m^3 14:ssä minuutissa eli virtausmäärä on $1,2 \frac{\text{dm}^3}{\text{s}}$. Yläpesutekniikkaa kokeiltiin kolmen suotopuristimen verran. Ensimmäisessä koeajossa suotopuristimeen pumpattu toisestakin reaktorista pumpattua ainetta. Toisessa pesukokeessa muodostunut suotokakku taas oli aivan liian märkää.

Kolmannessa yläpesukokeessa vettä ajettiin täydellä paineella 7 min kunnes, lamelliselkeytin oli täynnä. Pesua ei voinut jatkaa, sillä kyseisissä tapauksessa ylite ei ollut niin selkeytynyttä, että sen olisi voinut suoraan laskea suodatetun veden säiliöön. Kun lamelliselkeytin oli täynnä, annettiin lietteen laskeutua 15 minuuttia, jonka jälkeen avattiin lietetas-kun pohjaventtiili ja ajettiin suotopuristin täyteen ruuvipumpulla. Kun suodatus oli valmis, otettiin näytteet.

Alapesun koeasettelua valmistellessa asetettiin lietetas-kun alaventtiiliin nähden 90° kulmaan pesuletku kynsiliittimellä kiinni putken haaraan (kuva 7). Kun alapesua toteutettiin, tuli ruuvipumpulle vievästä putkesta venttiili sulkea samalla, kun avasi lietetas-kun alaventtiilin sekä sivuhaaran venttiilin. Tätä pesua toteutettiin täydellä paineella 10 minuuttia.

Tämän pesuletkun virtausmäärä määritettiin yksinkertaisella virtausnopeuslaskulla, eli kuinka monta sekuntia kesti 10 dm^3 astian täyttäminen täydellä paineella. Virtausmääräksi määritettiin $0,37 \frac{\text{dm}^3}{\text{s}}$. Kun 10 min oli kulunut, alapesuventtiili suljettiin ja lietteen annettiin taas laskeutua 15 min. Sen jälkeen avattiin pumpulle vievä venttiili ja suotopuristimelle alettiin pumpata ainetta. Näytteet otettiin samalla tavoin kuin edellä.



KUVA 8. Pesuasettelu alayhteen kautta (Kuva: Kalle Koikkalainen 2017)

8.2.1 Näytteenotto

Näytteitä otettiin 5 kpl eri lopputuotteista, jokaisesta suotopuristinerästä. Suodosvedestä ensimmäinen näyte sen jälkeen, kun paine oli noussut 2 bar:iin ja suodosveden valuma oli tasaista. Ensimmäisen näytteen jälkeen otettiin uusi näyte 10 minuutin välein.

Suodossakasta otettiin näyte sen jälkeen, kun suodos oli valmis. Näytteitä otettiin 5 eri suodossakammioista. Näyte täytyi olla mahdollisemman kuiva, jotta pesutulosta pystyisi hyvin arvioimaan.

Vaikka suunnitelmana oli ottaa lamelliselkeyttimestä tulevasta ylitteestä näytteitä, ei näitä näytteitä voitu ottaa. Ylite ei ollut selkeytynyt selkeyttimessä riittävästi, joten kaikki aine suodatettiin suotopuristimen läpi.

9 KOETULOKSET JA LASKUT

Tämä osio on luottamuksellinen ja rajattu julkisen opinnäytetyön ulkopuolelle.

10 POHDINTA

Tämän opinnäytetyön tarkoituksena oli kehittää happojätteen neutraloinnista syntyvän saostussakan pesutekniikka testaamalla käytössä olevia pesuvälineitä ja samalla kehittää ammattitaitoa aiheeseen liittyvän kirjallisuuden ja tutkimustiedon avulla. Työn tuloksena syntyi koeajojen tulosten pohjalta mitoitettuja pesumalleja, joita tulee koeajaa jatkossa prosessissa. Lisäksi työn tavoitteena oli ideoida käytössä olevien pesumahdollisuuksien lisäksi vaihtoehtoisia uusia mahdollisuuksia ja pohtia, miten näitä tekniikoita pystyisi testaamaan pienessä mittakaavassa ennen laitteiston hankintaa. Nämä pesutekniikan kehitysehdotukset ovat rajattu julkisen opinnäytetyön ulkopuolelle.

Opinnäytetyön teossa suurin osa ajasta kului tiedonhakuun ja opitun aineksen sisäistämiseen. Kokeellinen osa suoritettiin Järvenpään käsittelylaitoksella yhden viikon aikana. Koeajot onnistuivat pienistä vastoinkäymisistä huolimatta hyvin ja ne auttoivat paljon prosessin toiminnan ja rajoitusten ymmärtämisessä. Pesuprosessia seuraamalla saatiin myös tehtyä paljon pintapuolista arviointia pesutehokkuudesta laboratoriokokeiden lisäksi.

Työ oli kokonaisuudessaan mielenkiintoinen, opintoja tukeva ja kehitti paljon ammattiosaamista eteenpäin. Oma-aloitteinen teoriaan ja tekniikkaan tutustuminen ja koeajojen valmistelu olivat ensiarvoista kokemusta tulevaa insinööriuraa varten. Tämän työn pohjalta on hyvä siirtyä testaamaan ehdotettuja pesutekniikoita pitempiaikaisesti.

LÄHTEET

- Coleman, P., Esler, J., Halladay, L., Jeyanayagam, S., McCorquodale, A., Pettit, M., Reardon, R., Richardson, J., Tekippe, R., Voutchkov, N., Wahlberg, E., Wilson, T., Zhou, S. 2005. Clarifier Design [verkkojulkaisu]. 2. Painos. http://www.researchgate.net/profile/Nikolay_Voutchkov/publication/271205949_Clarifier_Design/links/54c163820cf25b4b807221f8.pdf
- Davies, M., Smith, P., Bruckard, W., & Woodcock, J. (2008). Treatment of salt cakes by aqueous leaching and Bayer-type digestion. *Minerals Engineering*. Elsevier 605-612.
- EPSE-menetelmä ja sen edut. EPSE. Luettu 17.5.2017 <http://www.epse.fi/fi/menetelma-ja-sen-edut/>
- Hokkanen J. 2014. Toiminnassa olevan voimalaitoksen höyrykattilan peittäys. Metropolia. Insinööriyö.
- Huttunen, J. 2015. Putkiselkeyttimen suunnittelu, rakentaminen ja testaus. Savonia ammattikorkeakoulu. Ympäristötekniikan koulutusohjelma. Opinnäytetyö.
- Janhunen, M. 2007. Kemimekaanisen puhdistamon toimintaan vaikuttavien tekijöiden hallinta. Jyväskylän yliopisto. Soveltavan kemian laitos. Pro Gradu- tutkielma.
- Kemppainen, J. 2010. Nauhasuodattimen mitoitus ja toimintaolojen optimointi. Lappeenrannan yliopisto. Kemianteeniikan koulutusohjelma. Kandidaatintyö.
- Kierto Ympäristöpalvelut Oy. Luettu 8.5.2017. <http://www.kierto.fi/>
- Kolehmainen, T. 2013. Kemiallinen saostus metallien talteenotossa ja vedenpuhdistuksessa. Oulun yliopisto. Kemian laitos. Pro gradu- tutkielma.
- Kopsala, S. 2014. Lietteiden käsittelyssä käytettyjen koagulanttien vaikutus mädätysprosesseihin. HAMK. Opinnäytetyö.
- Lindholm, J. 2015. Tärkkelysjohdannaiset ja niiden käyttö vesienpuhdistuksessa. Oulun yliopisto. Kestävän kemian tiederyhmä. Pro Gradu- työ.
- Mahiout, A. & Siivinen, J. 1999. Pintakäsittelylaitoksen jätevesikuormituksen vähentäminen. Osa 1. Kirjallisuus selvitys. Espoo: VTT.
- Mahiout, A. & Siivinen, J. 1999. Pintakäsittelylaitoksen jätevesikuormituksen vähentäminen. Osa 2. Kokeellinen tutkimus. Espoo: VTT.
- McCabe, W.L., Smith, J.C., Harriot, P. 2005. Unit Operations of Chemical Engineering. 7.painos. New York: McGraw-Hill. 764-771.
- Morris, A. E., Geiger G. & Fine H. A. 2015. Handbook on Material and Energy Balance Calculations in Material Processing. Luettu 26.4.2017.
- Myllymäki, M. 2008. Rikkirikasteen pesutuloksen optimointi. Keski-Pohjanmaan ammattikorkeakoulu. Kemianteeniikan koulutusohjelma. Opinnäytetyö.

Neimo, L. 1999. Papermaking Chemistry, Papermaking Science and Technology 4, Jyväskylä. 284.

Sparks, T. 2012. Solid-Liquid Filtration - A Users' Guide to Minimizing Costs and Environmental Impact; Maximizing Quality and Productivity. 2. painos. Oxford: Butterworth-Heinemann. 33-38.

Suomen Galvonotekninen yhdistys. 1996. Kemiallinen ja sähkökemiallinen pintakäsittely osa 1. Suomen Galvanoteknisen yhdistyksen julkaisuja nro 5.

Pihkala, J. 2005. Prosessitekniiikan yksikköprosessit. 3. painos. Helsinki: Hakapaino. Opetushallitus

Taloussanommat. 2016. Yritystiedot: Kierto Ympäristöpalvelut Oy. Luettu 8.5.2017. <http://www.is.fi/yritys/kierto-ymparistopalvelut-oy/jarvenpaa/2278555-8/>

Tampereen Vesi Liikelaitos. Tampereen Veden vastaanottaman veden raja-arvot. Julkaistu 1.1.2016. Luettu 3.5.2017. http://www.tampere.fi/material/attachments/vesi/vesi/sYWNsaYWZ/Tampereen_Vesi_jateveden_raja-arvot_2016.pdf

Vaaralliset jätteet hyötykäyttöön tai tuhottavaksi. KunnallisSuomi. Lokakuu 2016. 11.

Vihersalo, V-V. 2004. Lamelliselkeyttimen sovitus Maatilan vedenpuhdistuslaitoksen prosessiin. Tampereen ammattikorkeakoulu. Opinnäytetyö.

Young, C. A., Patrick R. T. & Corby G. A, and Yeonuk C. 2015. Hydrometallurgy 2008.