

KALSIUMIN KEMIALLI- NEN SAOSTAMINEN TE- OLLISUUDEN JÄTEVE- DESTÄ

Koulutusala Luonnonvara- ja ympäristöala			
Koulutusohjelma/Tutkinto-ohjelma Ympäristötekniikan tutkinto-ohjelma			
Työn tekijä(t) Miika Matikainen			
Työn nimi Kalsiumin kemiallinen saostaminen teollisuuden jätevedestä			
Päiväys	23.4.2019	Sivumäärä/Liitteet	26
Ohjaaja(t) Tuntiopettaja Juha-Matti Aalto ja yliopettaja Pasi Pajula			
Toimeksiantaja/Yhteistyökumppani(t) Savonia-ammattikorkeakoulu oy			
<p>Tiivistelmä</p> <p>Tämä opinnäytetyö tehtiin Savonia ammattikorkeakoulun Ympäristötekniikan TKI-yksikölle osana DeepCleanTech-hanketta. Opinnäytetyön tarkoituksena oli tutkia kalsiumin poistomahdollisuuksia teollisuuden prosessien jätevesistä. Tutkimuksessa keskityttiin kalsiumin poistoon erilaisia saostusmenetelmiä käyttäen. Yhtenä keskeisenä tutkittavana kohteena on ns. bioliuoksen sovellettavuus kalsiumin poistoon.</p> <p>Laboratoriokokeissa hyödynnettiin VTT:n digitaalisen mallinnuksen lähtöarvoja. Lähtöarvoja iteroitiin kokeellisten tulosten pohjalta koesarjojen edetessä saostuskemikaalien määrää muuttamalla.</p> <p>Työn teoriaosuudessa perehdyttiin kalsiumiin, kalsiumyhdisteiden teollisuuskäyttöön ja kalsiumin käyttöön liittyviin prosessitekniisiin haittoihin. Myös kalsiumin saostaminen erilaisia menetelmiä hyödyntäen oli osa kirjallisuusselvitystä.</p> <p>Opinnäytetyön kokeellinen osuus toteutettiin Savonia amk:n ympäristötekniikan laboratoriossa Kuopion kampuksella. Kokeellisessa osuudessa tutkittiin kalsiumin poistamista teollisuuden prosessijätevedestä laboratoriomittakaavan saostuskokeiden avulla. Kokeissa selvitettiin eri saostuskemikaalien soveltuvuutta ja tarvittavaa annostusta kalsiumin saostumiseen.</p> <p>Opinnäytetyön tulosten perusteella voidaan todeta, että kalsiumin kemiallinen saostaminen prosessijätevedestä on tehokkainta suorittaa pH:ta nostamalla. Lipeää tai sammutettua kalkkia käyttämällä päästään hyvinkin korkeisiin reduktiotuloksiin esikäsittelynä mikrobiologista puhdistusta varten.</p> <p>Tämän opinnäytetyön pohjalta toteutettiin parhaiten toimivista saostamiskokeista labrapilot-mittakaavan koeajo teollisuuden jätevesille.</p>			
Avainsanat kalsium, saostaminen, teollisuuden jätevesi, prosessijätevesi			

Field of Study Technology, Communication and Transport			
Degree Programme Degree Programme in Environmental Technology			
Author(s) Miika Matikainen			
Title of Thesis Chemical Precipitation of Calcium from Industrial Waste Water			
Date	23 April 2019	Pages/Appendices	26
Supervisor(s) Mr. Juha-Matti Aalto, Lecturer and Mr. Pasi Pajula, Principal Lecturer			
Client Organisation /Partners Savonia University of Applied Sciences			
<p>Abstract</p> <p>This thesis was made to the RDI unit of Savonia University of Applied Sciences as part of DeepCleanTech project. The purpose of the thesis was to study precipitation methods of calcium from the industrial process wastewater. The study focused on the removal of calcium using different sorts of precipitation methods. One of the key subjects to be investigated was the so-called applicability of the biosolution.</p> <p>VTT's digital modeling outputs were used in laboratory experiments. The initial values were iterated based on experimental results as the test series progressed by changing the amount of precipitation chemicals.</p> <p>The theoretical part of the thesis focused on the calcium and the industrial uses of calcium compounds and the process-related disadvantages. Calcium precipitation using various methods was also part of the literature review.</p> <p>The experimental part of the thesis was carried out at Savonia's Environmental Technology Laboratory at Mikrokatu Campus. In the experimental section, the removal of calcium from industrial process wastewater was investigated by laboratory scale precipitation experiments. In the experiments, the suitability of the various precipitation chemicals and the required dosage for calcium precipitation were investigated.</p> <p>Based on the results of the thesis, it can be concluded that the chemical precipitation of calcium from process waste water is most effective by raising pH. By using lye or slaked lime, very high reduction results can be achieved by pre-treatment for microbiological purification.</p> <p>On the basis of this thesis, the best-performing precipitation experiments were conducted on a labpilot scale test run for industrial wastewater.</p>			
<p>Keywords calcium, precipitation, industrial wastewater, process wastewater</p>			

SISÄLTÖ

1	JOHDANTO	5
2	KALSIUM.....	6
2.1	Raskasmetallien poisto kalsiumyhdisteiden avulla kaivosteollisuudessa	7
2.1.1	Sulfaatin poistaminen kalsiumin avulla.....	8
2.2	Kalsiumyhdisteiden käyttö paperiteollisuudessa	8
2.3	Kalkki sellun valmistuksessa	8
2.4	Kalkki jätevesien biologisessa käsittelyssä	8
2.5	Kalsiumin haitat metsä- ja kaivosteollisuudessa	9
3	KALSIUMIN POISTO TEOLLISUUSVESISTÄ	11
3.1	Kalsiumin poisto karbonaattina	11
3.2	Kalsiumin poisto suodattamalla.....	12
4	DIGITAALINEN MALLINTAMINEN	14
5	KALSIUMIN POISTOKOKEET PROSESSIJÄTEVEDESTÄ	14
5.1	Käytetyt reagenssit ja materiaalit.....	14
5.2	Käytetyt laitteet.....	14
5.3	Käytetyt analyysimenetelmät.....	16
6	KOEASETELMA	17
6.1.1	Saostuskokeet natriumvetykarbonaatin ja natriumhydroksidin avulla	17
6.1.2	Saostuskokeet natriumvetykarbonaatin ja kalsiumhydroksidin avulla.....	17
6.1.3	Saostuskokeet natriumvetykarbonaatin avulla.....	17
6.1.4	Saostuskokeet bioliuoksella	17
7	TULOKSET	19
8	JOHTOPÄÄTÖKSET	24
9	LÄHTEET	25

1 JOHDANTO

Tämän opinnäytetyön toimeksiantaja toimii Savonia ammattikorkeakoulun Ympäristötekniikan TKI-yksikkö. Kalsiumin kemiallinen saostaminen teollisuuden jätevesistä liittyy osana Savoniassa käynnissä olevaan DeepCleanTech-hankkeeseen. Hankkeen tavoitteena on luoda uusia digitaalisia menetelmiä, joita voidaan käyttää sekä uuden sukupolven virtuaalisissa prosessikuvauksissa sekä reaali-prosessien kehittämisessä ja hallinnassa. Hanke tukee suomalaisen prosessiteollisuuden valmiuksia kehittää nykyisistä prosesseista entistä tehokkaampia ja ympäristövälisempiä. Tässä opinnäytetyössä käsitellään kalsiumin kemiallista saostamista teollisuuden jätevesistä eri kemikaaleja ja erilaisia saostamisolosuhteita hyödyntäen.

Opinnäytetyön kokeellinen osuus toteutettiin helmi-maaliskuussa 2019. Työtehtäviini kuului kalsiumin saostamiseen tehtyjen mallinnusten toimivuuden testaaminen laboratoriokokeiden avulla yhdessä muiden hankkeen parissa työskentelevien kanssa.

Koesarjojen toteutuksen lähtöarvoina käytettiin digitaalisen mallinnuksen kautta tunnistettuja ja laskennallisesti optimoituja saostusoloja. Laboratoriokokeissa parhaiten toimivista saostamisreaktiosta toteutetaan myös labrapilot-mittakaavan koeajo teollisuuden jätevesille.

Laboratoriossa toteutettavien pilotointien kautta saadaan todennettua prosessien toimivuutta todellisissa käyttöympäristössä, jolloin nähdään prosessiin vaikuttavien tunnettujen ja tuntemattomien muuttujien yhteisvaikutus prosessin lopputulokseen.

Kalsium on oleellinen luuston ja hampaiden rakennusaine ja on elintärkeä kivennäisaine eläville olennoille. Kalsiumia esiintyy maaperässä runsaasti. Suomessa talousvesi on yleensä pehmeää, joten veden kovuutta joudutaan nostamaan kalsiumilla suojaamaan metallisia vesijohtoja syöpymiseltä. Liian suuri kalsiumpitoisuus vedessä saattaa aiheuttaa kalkkisaostumia lämminvesikierrossa. Prosessiteollisuudessa kalsiumpitoisista liuoksista kertyy usein saostumia laitteistoihin lisäten huolto- ja ylläpitotyön määrää. Ympäristölle kalsium on harmitonta, eikä teollisuuden jätevesille ole asetettu kalsiumin päästöarvoja Suomessa.

2 KALSIUM

Kalsium (Ca) kuuluu toiseen pääryhmään jaksollisessa järjestelmässä eli maa-alkalimetaleihin, kalsium on yleisin maa-alkallimetalli ja maankuoren viidenneksi yleisin alkuaine (4.1 %). Kalsium on hopeanhohtoinen, pehmeä metalli, joka tummuu nopeasti ilmassa ja reagoi veden kanssa. Puhdasta kalsiumia ei esiinny luonnossa, vaan kalsium esiintyy yhdisteinä kuten kalkkikivenä (kalsiumkarbonaatti CaCO_3 , joka on teollisuudessa tärkein kalsiumin lähde), sekä kipsinä (kalsiumsulfaatti), fluoritiina (kalsiumfluoridi) ja apatiittina (kalsiumkloro- tai fluorifosfaatti). (Royal society of chemistry 2019.) (Hannola-Teitto, Jokela, Leskelä, Näsäkkälä, Pohjakallio ja Rassi 2006, 75 - 77.)

Maailman kolme suurinta kalkin tuottajamaata ovat: Kiina, Yhdysvallat ja Intia. Kalkin vuosituotanto EU-maissa on noin 20 miljoonaa tonnia, mikä vastaa noin 15 % maailman myyntikelpoisesta kalkista. (CIRCABC) (Royal society of chemistry 2019.)

Kalsiummetallia käytetään pelkistävänä aineena muiden metallien, kuten toriumin ja uraanin valmistuksessa. Sitä käytetään myös alumiini-, beryllium-, kupari-, lyijy- ja magnesiumseosten seostusaineena. Kalsiumia käytetään myös teräksen valmistuksessa epäpuhtauksien poistamiseksi sulasta rautamalmista (Royal society of chemistry 2019.)

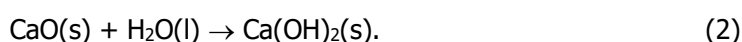
Sammutettua kalkkia eli kalsiumhydroksidia käytetään sementin valmistukseen, maaperän parantamiseen ja vedenkäsittelyyn happamuuden vähentämiseksi sekä kemianteollisuudessa. (Royal society of chemistry 2019.)

Kalkkikivi, liitu ja marmori ovat kalsiumkarbonaattia. Kalsiumkarbonaatti on tärkeä rakennusmateriaali ja paperin lisäaine. Kalsiumkarbonaattia tai siitä valmistettua hydroksidia käytetään happamien vesien neutraloimiseen ja happamuuden vähentämiseen. Kalsiumkarbonaatti liukenee happoihin hiilidioksidia kehittäen. Happamat sateet ovat tästä syystä haitallisia kalkkikivestä ja marmorista rakennetuille rakennuksille. Kipsi on toinen kalsiumin yhdiste, jota käytetään rakennusaineena, betonin lisäaineena ja paperin päällystyksessä. (Hannola-Teitto ym. 2006, 75 - 77.)

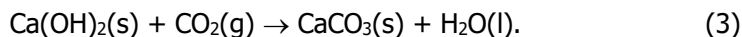
Kalkkikiveä poltettaessa korkeassa lämpötilassa, karbonaatti hajoaa oksidiksi reaktioyhtälön 1 mukaisesti, reaktiosta syntyy poltettua eli sammuttatonta kalkkia (CaO). (Hannola-Teitto ym. 2006, 75 - 77.)



Kalsiumoksidi reagoi kiivaasti ja eksotermisesti veden kanssa, jolloin se turpoaa ja syntyy kalsiumhydroksidijauhetta eli sammutettua kalkkia ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) reaktioyhtälön 2 mukaisesti. (Hannola-Teitto ym. 2006, 75 - 77.)



Kalsiumhydroksidi reagoi ilman hiilidioksidin kanssa takaisin karbonaatiksi, tämä reaktio tapahtuu esimerkiksi betonin ja laastin kovettuessa reaktioyhtälön 3 mukaisesti. (Hannola-Teitto ym. 2006, 75 - 77.)



Kalsium on välttämätön kaikille eläville olennoille, erityisen tärkeää kalsium on terveiden ja vahvojen hampaiden ja luiden kasvuille. Kalsiumfosfaatti on luun pääkomponentti. Keskimäärin ihminen sisältää noin 1 kg kalsiumia. (Royal society of chemistry 2019.)

2.1 Raskasmetallien poisto kalsiumyhdisteiden avulla kaivosteollisuudessa

Nykyään kaivosteollisuudessa käytetään vesien puhdistuksessa sekä aktiivisia, että passiivisia menetelmiä. Jatkuva toiminen aktiivinen jätevesien puhdistus edellyttää jatkuvaa vesien puhdistusta edistävän kemikaalin lisäystä, joka lisää energian kulutusta. Passiivisessa vedenpuhdistuksessa käytetään luontaisia (bio)kemiallisia reaktioita ja sekä hyödynnetään luonnon energian käyttöä (painovoima, mikrobiologinen metabolinen energia, fotosynteesi). Mikrobiologiset puhdistusmenetelmät ovat joko aktiivisia tai passiivisia. Aktiivinen käsittely vaatii bakteerien energialähteen, hiilen lisäystä (orgaaninen aines/CO₂) ja mahdollisesti bakteeriympin lisäystä. Passiivisessa sulfaatin pelkistykseen perustuvassa puhdistuksessa kosteikkoaltaan kasvijäänteiden hajoamistuotteet toimivat bakteerien energian lähteenä. (Kauppila, Räisänen ja Myllyoja 2011, 125).

Yleisin Suomessa kaivoksilla käytettävä aktiivinen puhdistusmenetelmä on veden pH:n säätö kalkilla veden happamuuden neutraloimiseksi, sekä metallien ja metalloidien saostaminen hydroksideina tai karbonaateina. Kalkki voi olla joko sammutettua (kalsiumhydroksidi) tai poltettua (kalsiumoksidi). Myös lipeää (NaOH) käytetään pH-säädössä ja metallien saostamisessa, sekä hienojakoista karbonaattimineraalijauhetta (kalsiittia/dolomiittia). (Kauppila ym. 2011, 125)

Jätevesien kiintoaineksen poisto perustuu yleensä hienojakoisen aineksen laskeuttamiseen altaissa kierrättämällä vettä heikolla virtauksella kahden tai kolmen altaan läpi tai laskeutumista edistävien flokkuloivien tai koaguloivien yhdisteiden käyttöön. Koagulointi edistää saostumapartikkeleiden kasvua, mikä nopeuttaa niiden laskeutumista altaan pohjaan, puhdistuksessa syntyvät sakkalietteet altaiden pohjalla jäävät loppusijoitukseen. (Kauppila ym. 2011, 125)

2.1.1 Sulfaatin poistaminen kalsiumin avulla

Sulfaatin (SO_4^{2-}) poisto vedestä on vaikeaa sulfaattisuolojen liukoisuuden ja stabiilisuuden vuoksi. Yleinen menetelmä sulfaatin poistoon on sen saostaminen kipsiksi. (GTK).

Sulfaattipitoisuutta voidaan laskea kalkkisaostuksella, jolloin syntyy kipsiä eli kalsiumsulfaattia. Tehokkaampia sulfaatin poistomenetelmiä ovat sulfaatin saostaminen bariumsulolalla tai nostamalla pH:ta ja saostamalla sulfaatti alumiinioksidilla. (Kauppila ym. 2011, 128)

2.2 Kalsiumyhdisteiden käyttö paperiteollisuudessa

Kalkkikivestä jalostettuja päällystyspigmenttejä ja täyteaineita kuten GCC:tä (Ground Calcium Carbonate) käytetään paperi- ja kartonkiteollisuudessa. Hienopaperissa, pakkauskartongissa ja puupitoisessa paperissa käytetään rikastetusta, hienoksi jauhetusta kalsiumkarbonaatista valmistettua GCC:tä.

Saostettu kalsiumkarbonaatti PCC (Precipitated Calcium Carbonate), valmistetaan poltetusta kalkista. Kalkkimaitoa valmistetaan veden avulla prosessissa poltetusta kalkista ja siihen lisätyllä hiilidioksidilla. Reaktioiden lopputuotteena syntyy hienoa, saostettua kalsiumkarbonaattia. Prosessiolosuhteita säätämällä pystytään vaikuttamaan esimerkiksi PCC:n partikkelikokoon ja -muotoon. PCC:tä käytetään eniten täyteaineena hienopaperissa, kuten kopiopaperissa, jossa vaaleus ja opasiteetti eli läpinäkyväisyys ovat tärkeitä kriteereitä. (Nordkalk 2019).

2.3 Kalkki sellun valmistuksessa

Poltetulla kalkilla on huomattava rooli nykyaikaisen sellutehtaan suljetussa kemikaalikierrrossa. Kalkin avulla keittokemikaalit voidaan kierrättää ja käyttää uudelleen sellun tuotannossa, mikä vähentää ympäristön kuormitusta. Yhden sellutonnin valmistukseen käytetään n. 250 kg poltettua kalkkia, josta noin 3-4 % korvataan uudella kalkilla, kalkki kierrätetään osittain ja käytetään uudelleen kemikaalien talteenotossa. Myös selluteollisuus käyttää kalkkituotteita jätevesien käsittelyyn ja savukaa-sujen puhdistukseen. (Nordkalk 2019).

2.4 Kalkki jätevesien biologisessa käsittelyssä

Metsäteollisuuden jätevesille tarvitaan esi ja/tai jälkineutralointia yleensä aina ennen biologista puhdistusta, tavoiteltu arvo on pH 6-8. Haluttu säätötarve voi olla riippuvainen seuraavan prosessin toimintaolosuhteiden vaatimuksista tai sen rakennemateriaalien kestävyys vaatimuksista. pH:n säädön yhteydessä saattaa syntyä saostumia. Saostuneet aineet pidetään liukoisessa muodossa sekoituksen avulla, jotta ne jatkavat suspendoituneina veden kierrossa. (Knowpap,2019) (Krogerus ja Hynninen, 1992, 69).

Mikäli neutraloitava vesi on hapanta, käytetään neutralointiin emästä, yleensä kalsiumhydroksidia $\text{Ca}(\text{OH})_2$ tai lipeää (NaOH). Kalkkia käytettäessä neutralointiin on otettava huomioon tarpeeksi pitkä reaktioaika neutralointialtaassa. Emäksisen veden neutraloinnissa käytetään yleensä fosfori (H_3PO_4)-, suola (HCl)- tai rikkihappoa (H_2SO_4). Metsäteollisuudessa käsiteltävät jätevesimäärät ovat suuria, siksi kalkki ja rikkihappo ovat valikoituneet edullisimpana neutralisointiin soveltuvana kemikaalina. Mikäli käsiteltävänä on pienempiä määriä jätevesiä, voidaan neutralointiin käyttää kallimpaa lipeää. (Knowpap,2019) (Krogerus ja Hynninen, 1992, 69).

Jäteveden biologisen käsittelyn yhteydessä jätevedestä voidaan poistaa typpeä sekä fosforia, nitrifikaatio on aerobinen prosessi, jossa epäorgaanista hiiltä ravintona käyttävät autotrofiset bakteerit hapettavat ammoniumtypen nitriitiksi ja edelleen nitraatiksi. Nitrifikaation tärkeimmät vaikuttavat tekijät ovat muun muassa lämpötila, liuenneen hapen pitoisuus, pH ja alkaliteetti. (Lehtniemi, Laura. 2004. Pienpuhdistamoiden toimivuus ja typenpoisto).

Nitrifikaatiolle optimaallisin pH-arvo on 7,7 – 8,5. Jos pH-arvo laskee alle kuuden, nitrifikaatioreaktio hidastuu huomattavasti. Tarvittaessa pH-arvoa säädetään emäksisillä aineilla, kuten kalkilla, kal-sinoidulla soodalla, natriumbikarbonaatilla tai magnesiumhydroksidilla. (Lehtniemi, 2004)

2.5 Kalsiumin haitat metsä- ja kaivosteollisuudessa

Prosesseissa muodostuva kalkkisaostumat ovat suuri ongelma monille teollisuudenaloille, jotka luot-tavat vesilaitteisiin, kuten putkiin, pumppuihin, lämmönvaihtimiin, kattiloihin ja jäähdytystorneihin. Jopa pienet kalkkikerrostumiset tällaisissa järjestelmissä voivat johtaa energian kulutuksen kasvuun, puhumattakaan pienemmistä virtausnopeuksista ja tuotantotappioista. Joissakin tapauksissa kalkkiki-visaostumat voivat johtaa suurten ja erittäin kalliiden laitteiden rikkoutumiseen. (Envirofluid, 2019).



Kuva 1. Kalsium-pitoisen saostuman kertyminen putkeen. (Envirofluid 2019).

Kalkkikerrostumia aiheuttavat pienet määrät luonnon mineraaleista liuenneita kalsium-, magnesium-, karbonaatti-, sulfaatti-, fosfaatti- ja piiyhdisteitä. Nämä mineraalit muodostavat kerrostumia ajan myötä, erityisesti silloin, kun lämpöä on myös läsnä. Kalkkikerrostumat ovat erityisen yleisiä ko-

neissa ja laitteissa, joihin liittyy lämmityselementtejä ja lämmönsiirtoelementtejä. Saostumisen muodostumiseen vaikuttavat myös veden lämpötila, ympäröivä pH, epäpuhtaudet, paineen muutokset, hydrodynamiikka ja virtausnopeuden muutokset. (Envirofluid, 2019.) (Cruz, Cisternas ja Kraslawski 2018, 21).

Kalkkikerrostumien poistaminen on välttämätöntä, jotta laitteet pystyvät toimimaan tehokkaasti ja samalla ehkäistään laitevikoja. (Envirofluid, 2019).

Pro gradu työssään Uotinen kertoo kalsiumin saattavan aiheuttaa ajoittain ongelmia kartonkitehtaan haihduttamossa seinämille syntyvien saostumien vuoksi, saostumat alentavat haihtudustehoa. Suolojen saostuminen lähtevässä keittoliuoksessa saa aikaan virtauksen heikkenemistä putkien sisäpintaan tarttuvien saostumien johdosta. Suurimmat saostumien aiheuttajat ovat kalsiumin niukkaliukoiset suolat kuten kalsiumoksalaatti (CaC_2O_4), kalsiumsulfitti (CaSO_3), kalsiumsulfaatti (CaSO_4) ja kalsiumfosfaatti ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$) (Taulukko 1). Saostumista aiheuttavan kalsiumin lähde on pääosin raaka-aineena käytettävä puu ja siitä tehty hake. Saostumisen aiheuttaa, kun suolat (ioniyhdisteet) saostuvat liuoksessa jossa suolan pitoisuus on suurempi, kuin sen liukoisuus. Tietyn ainemäärän liukeneminen tiettyyn määrään vettä on lämpötilasta riippuvainen. (Uotinen, 2016, 41 - 42)

Kaivosteollisuudessa joudutaan ajoittain avaamaan ja puhdistamaan vesiputkia, etenkin jos vedessä esiintyy paljon kiintoaineita. Erittäin happamissa vesissä (pH alle 2) rauta sekä mangaanioksidit tukkivat putkia ja pumppuja. Veden pH-tason nostamisella lipeän tai kalkin avulla saadaan vähennettyä oksidikerrosten syntyä. Kalkkia käyttäessä pitää huomioida putkison kipsaantumisvaara. (Hakanpää ja Lappalainen, 2011, 312)

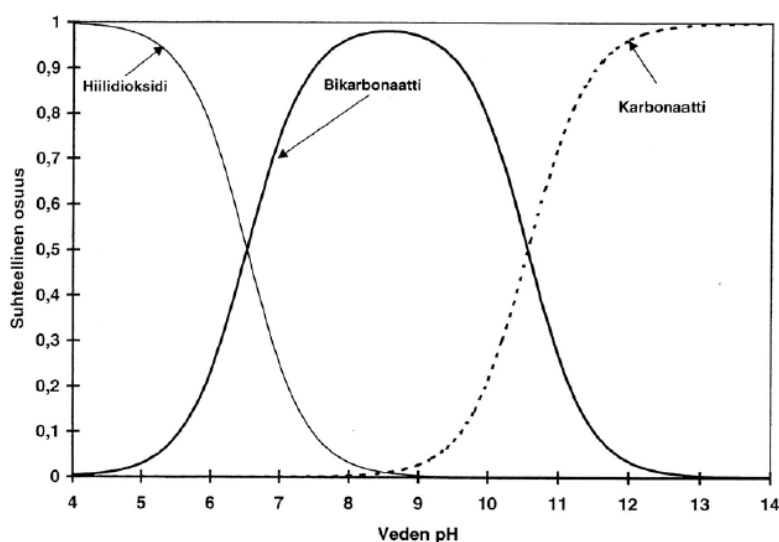
Taulukko 1. Yleisimpien kalsiumsuolojen liukoisuudet. (Lide, 2003-2004)

Yhdisteen nimi	Kemiallinen kaava	Liukoisuus veteen g/1 L
Kalsiumkarbonaatti	CaCO_3	0,0066 ²⁰
Kalsiumoksidi	CaO	Reagoi veden kanssa muodostaen Kalsiumhydroksidia
Kalsiumhydroksi	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	1,60 ²⁰
Kalsiumsulfitti	$\text{CaSO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0,070 ²⁵
Kalsiumfosfaatti	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	0,0012 ²⁰
Kalsiumsulfaatti	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	2,05 ²⁵
Kalsiumsulfidi	CaS	Veteen liukeneva, ei liukene etanoliin

3 KALSIUMIN POISTO TEOLLISUUSVESISTÄ

3.1 Kalsiumin poisto karbonaattina

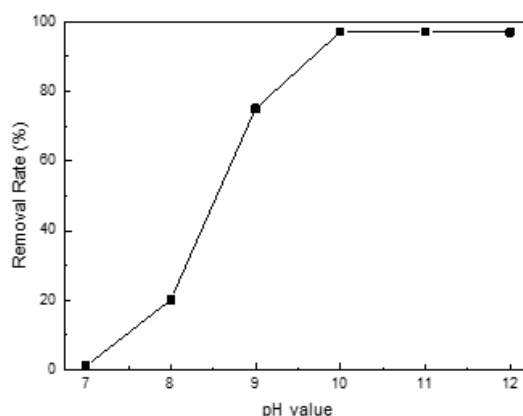
Tavallisesti veden alkalointi toteutetaan lisäämällä veteen alkalointikemikaalia. Jolloin veden sisältämä hiilidioksidi alkaa neutraloitumaan bikarbonaatiksi. Samanaikaisesti pH vedessä nousee ja kalkkiin perustuvissa menetelmissä, samalla kalsiumpitoisuus ja veden kovuus kasvaa. Kuvassa 2 veden pH:n ollessa 7 kokonaishiilidioksidipitoisuudesta vedessä on noin 75 % bikarbonaattia ja 25 % hiilidioksidia. Veden pH:n noustessa 9 veden kokonaishiilidioksidipitoisuudesta on 95 % bikarbonaattia ja 5 % ja karbonaattia. (Vesi- ja viemärlaitosyhdistys, 2002, 4). Kalsiumvetykarbonaatti on hyvin veden liukenevaa ja kalsiumkarbonaatti niukkaliukoista joka tarkoittaa käytännössä, että pH on oltava yli 9 kalsiumin saostumiseksi.



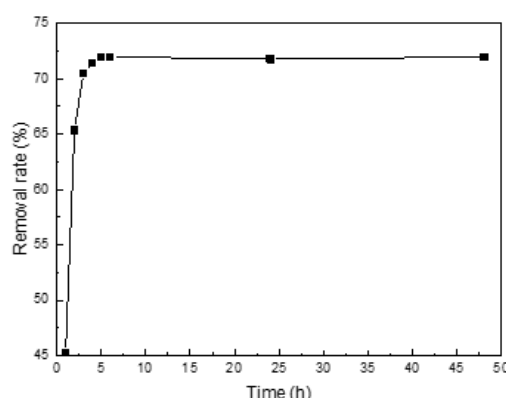
Kuva 2. Veden pH vaikutus hiilidioksidin, bikarbonaatin ja karbonaatin suhteellisista määristä. (Vesi- ja viemärlaitosyhdistys, 2002, 4).

Chen käsitteli tutkimuksessaan hiilidioksidin vaikutusta kalsiumin poistossa. Hiilidioksidi (CO_2) on helpposti liukenevä emäksisissä olosuhteissa. Kun karbonaatti CO_3^{2-} yhdistettä sekoitetaan Ca^{2+} :n kanssa, muodostuu kalsiumkarbonaattia (CaCO_3) sakkaa kalsiumionien poistamiseksi. Jotta CO_2 imeytyy veteen paremmin pitää pH säätää $>10,5$. Samalla CO_2 kaasua syötetään saturaatioitumiseen saakka jatkuvasti sekoittaen. Säättämällä reaktioaikaa, pH:ta, sekoitusnopeutta ja muita olosuhteita saavutetaan paras lopputulos kalsiumionien poistamiseksi. (Chen, 2018, 3-4).

Liuetessa hiilidioksidi nostaa alkaliteettia eli veden puskurointikykyä vastustaa pH:n muutosta vastaan. (Vesi- ja viemärlaitosyhdistys, 2002,4).



Kuva 3. pH-arvon vaikutus kalsiumionien poistamiseen. (Chen, 2018, 5).



Kuva 4. Ajan vaikutus kalsiumionien poistamiseen. (Chen, 2018, 6).

3.2 Kalsiumin poisto suodattamalla

Kalsiumsuoloja voidaan poistaa vedestä käänteisosmoosilla ja nanosuodatuksella.

Kandidaatintyössään (Karppanen, 2017) kirjoittaa, että käänteisosmoosissa tarvittava laitteisto ja prosessin ajotapa tulee aina suunnitella sen mukaan, minkälaista raaka-ainetta eli syötevettä käyteen. Epäpuhtauksien määrä ja laatu vaikuttavat mm. käytettävään paineeseen, esikäsittelyn valintaan ja kalvojen likaantumiseen. Prosessivesiä käsiteltäessä epäpuhtaudet voivat olla lähes mitä tahansa ja niiden pitoisuudet vaihtelevat prosessista riippuen. (Karppanen, 2017, 19).

Optimaalinen pH käänteisosmoosille toteutetaan syöttämällä happoa tai emästä veteen ennen syöttöä RO-kalvoille. pH:n laskemisella pyritään estämään pääasiallisesti kalsiumkarbonaatin kiteytymistä. pH:n nostamisella taas pääasiallisesti alentamaan metallien kuten kalsiumkarbonaatin liukoisuutta veteen. pH:n nostaminen ehkäisee myös orgaanista ja kemiallista likaantumista. (Karppanen, 2017, 23)

Yleisimpiä kalvopinnalle saostuvia suoloja ovat kalsiumkarbonaatti (CaCO_3), kalsiumsulfaatti (CaSO_4), bariumsulfaatti (BaSO_4) ja strontiumsulfaatti (SrSO_4), kalsiumfluoridi (CaF_2), kalsiumfosfaatti (CaPO_4) sekä magnesiumhydroksidi (Mg(OH)_2). Sulfaatit ja karbonaatit ovat niukkaliukoisia

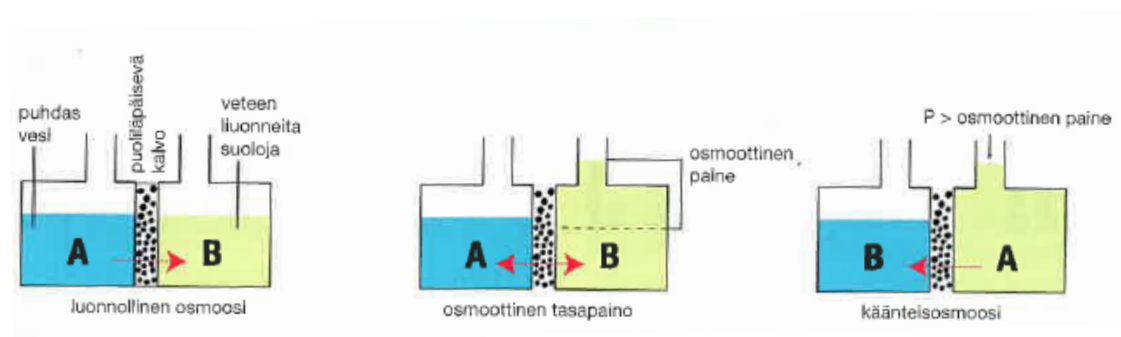
veteen, minkä vuoksi ne kiteytyvät helposti konsentraatio polarisaation vaikutuksesta. (Karppanen, 2017, 32)

Osmoosin toiminta perustuu, kun kaksi osastoa (A), joka sisältää puhdasta vettä ja (B), joka sisältää suolaista vettä, erotetaan puoliläpäisevällä kalvolla, jolloin puhdas vesi pyrkii kulkemaan luonnollisesti kalvon läpi tasoittamaan osastojen suolapitoisuutta. (Suomen Galvanotekninen Yhdistys, 2003, 83).

Suolapitoisuus alenee osastossa (B) kunnes hydrostaattinen paine osastossa B nousee suuremmaksi kuin puhtaan veden kulun aikaansaava osmoottinen paine. Tämä tasoero on luonteenomaista osmoottiselle paineelle, ja se on suoraan verrannollinen veden suolapitoisuuteen ja lämpötilaan. (Suomen Galvanotekninen Yhdistys, 2003, 83).

Käänteisosmoosissa osmoositasapainosta johtuen riittää, että suolapitoiseen veteen (B) kohdistetaan osmoosipainetta suurempi paine, jotta suora luonnollinen osmoosi saadaan kääntymään. Veden kulkusuunta kääntyy, ja koska kalvo läpäisee vain puhdasta vettä, suolainen liuos ei voi kulkeutua takaisin sen kautta. (Suomen Galvanotekninen Yhdistys, 2003, 83).

Nanosuodatus on prosessina hyvin lähellä käänteisosmoosia. Erona nanosuodatuksessa käytettyjen kalvojen ionien suurempi läpäisevyys kalvoissa käänteisosmoosiin verrattuna. (Suomen Galvanotekninen Yhdistys, 2003, 83).



Kuva 5. Osmoosin toimintaperiaate. (Suomen Galvanotekninen Yhdistys, 2003, 83).

4 DIGITAALINEN MALLINTAMINEN

Yksi tärkeimmistä kilpailuvalteista prosessiteollisuudelle on perinpohjainen ymmärrys niistä kemian ilmiöistä, joita teollisissa prosesseissa havaitaan ja hyödynnetään. Digitalisoitu prosessiymmärrys ja siihen perustuva laskenta nopeuttavat prosessien suunnittelua, ongelmanratkaisua ja käytönaikaista diagnostiikkaa. (VTT, 2019).

Suomi on ollut edelläkävijämaa vuosia prosessimallinnuksessa. Suomessa on kehitetty mm. HSC, Apros, Balas, ChemSheet, Flowbat, Kilnsimu ja Napcon- tuotteet prosessiteollisuuden ongelmien ratkaisemiseen kuvaamalla tärkeimmät prosesseissa vaikuttavat luonnonlait osaksi simulointiohjelmistoja. Eräänä menestyksekkäimmistä osa-alueista voidaan pitää digitalisoitua laskennallista termodynamiikkaa, jonka avulla on laajalti ratkottu erilaisia prosessiteollisuuden ongelmia. (VTT, 2019).

5 KALSIUMIN POISTOKOKEET PROSESSIJÄTEVEDESTÄ

5.1 Käytetyt reagenssit ja materiaalit

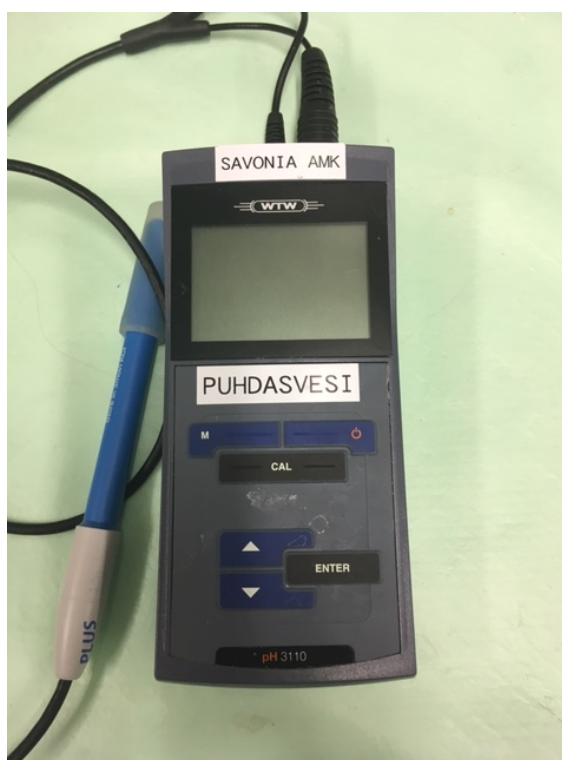
Kalsiumin poistamiseen tehtävissä saostuskokeissa vetenä käytettiin teollisuuslaitoksen toimittamaa prosessivettä. Saostuskemikaaleina käytettiin analyysilaatuisia kemikaaleja, bikarbonaatti ja kalsiumhydroksidi olivat VWR chemicalsilta ja natriumhydroksidi oli Algol chemicalsilta. Lisäksi käytettiin Savonialta saatua ns. bioliuosta.

5.2 Käytetyt laitteet

Kalsiumin saostuskokeissa reagenssien sekoitukseen käytettiin JAR-laitteistoa (Kemira Flocculator 2000 –miniflokkulaattori). Lämpötila ja pH mitattiin kokeiden aikana WTW pH 3110 mittarilla. Kalsiumsakan suodattaminen sakan jatkotutkimuksia varten suoritettiin yksinkertaisella imupullosuodatuksella Whatmanin 1,6 µm paperifilterin läpi laskemalla.



Kuva 6. Kemira Flocculator 2000. (Matikainen, 2019).



Kuva 7. WTW pH 3110 mittari. (Matikainen, 2019).



Kuva 8. Imupullosuodatus. (Matikainen, 2019).

5.3 Käytetyt analyysimenetelmät

Liuosten kalsiumpitoisuudet määritettiin EDXRF-röntgenfluoresenssianalysaattorilla Itä-Suomen yliopistolla Kuopiossa.

Röntgenfluoresenssi eli XRF on ainetta tuhoamaton analyttinen tekniikka, jota käytetään materiaalien kemiallisen koostumuksen määrittämiseen. XRF-analyysissä näytettä säteilytetään röntgensäteilyllä ja aineeseen sitoutunut energia purkautuu kullekin alkuaineelle tyypillisenä fluoresenssina. Jokainen alkuaine tuottaa uniikin yhdistelmän juuri sille alkuaineelle ominaista fluoresenssitätelyä, jonka avulla analysaattori pystyy tunnistamaan alkuaineen. (Holger Hartmann, 2017).



Kuva 9. Energiadiersiivinen röntgenfluoresenssianalysaattori. (Matikainen, 2019).

6 KOEASETELMA

Kalsiumin saostuskokeet tehtiin Savonia ammattikorkeakoulun Ympäristötekniikkaan laboratoriossa helmi-maaliskuun 2019 aikana kuvan 10 mukaisesti. Käytetyn prosessijäteveden pH oli vaihtelevaa, samoin kalsiumpitoisuudet. Saostamiskokeissa käytettiin 2-3 rinnakkaista 1000 ml dekanterilasia, joihin lisättiin 500 ml prosessijättevettä. Prosessijäteveden lisäyksen jälkeen lisättiin kokeissa käytetyt kemikaalit ja aloitettiin sekoitus JAR flocculaattorilla. Sekoituksessa käytettiin 30 sekunnin pika-sekoitusta (100 rpm/min) ja 10 minuutin ajan hidasta sekoitusta (40 rpm/min). Sekoituksen jälkeen selkeytys ja saostuminen eri saostumisaikaa käyttäen. Lopuksi mitattiin pH ja otettiin näyte kalsiumin EDXRF analysaattoria varten. Osassa kokeista muodostunut sakka otettiin talteen laskemalla dekanterilasin liuos paperisuodattimella varustetun imupullon lävitse sakan mahdollisia jatkotutkimuksia varten.

6.1.1 Saostuskokeet natriumvetykarbonaatin ja natriumhydroksidin avulla

Saostuskokeessa käytettiin ionivaihdettuun veteen liuotettua natriumvetykarbonaattia ja emäksenä 10% laimennettua lipeää. Kemikaalit sekoitettiin 500 ml prosessivettä. Kahdessa kokeessa liuokseen lisättiin vastaavan saostuskokeen sakkaliuosta ja tutkittiin sen vaikutusta kalsiumin saostumiseen.

6.1.2 Saostuskokeet natriumvetykarbonaatin ja kalsiumhydroksidin avulla

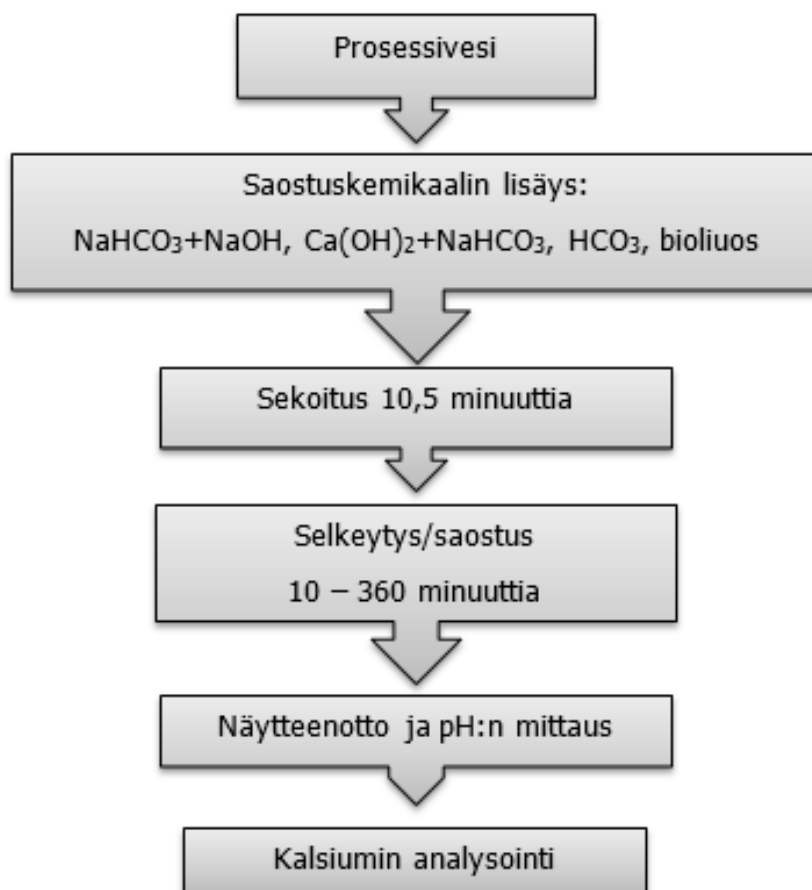
Saostuskokeessa käytettiin ionivaihdettuun veteen sekoitettua liuotettua natriumvetykarbonaattia ja emäksenä kuivaa kalkkia. Kemikaalit sekoitettiin 500 ml prosessivettä.

6.1.3 Saostuskokeet natriumvetykarbonaatin avulla

Saostuskokeessa käytettiin ionivaihdettuun veteen sekoitettua natriumvetykarbonaattia, joka sekoitettiin 500 ml jätevettä.

6.1.4 Saostuskokeet bioliuoksella

Saostuskokeessa käytettiin toisesta DeepCleanTech-hankkeesta saatua sulfaatin pelkistysprosessin rejektivettä, joka sekoitettiin 500 ml jätevettä.



Kuva 10. Saostuskokeiden toteutuskaavio. (Matikainen,2019).

7 TULOKSET

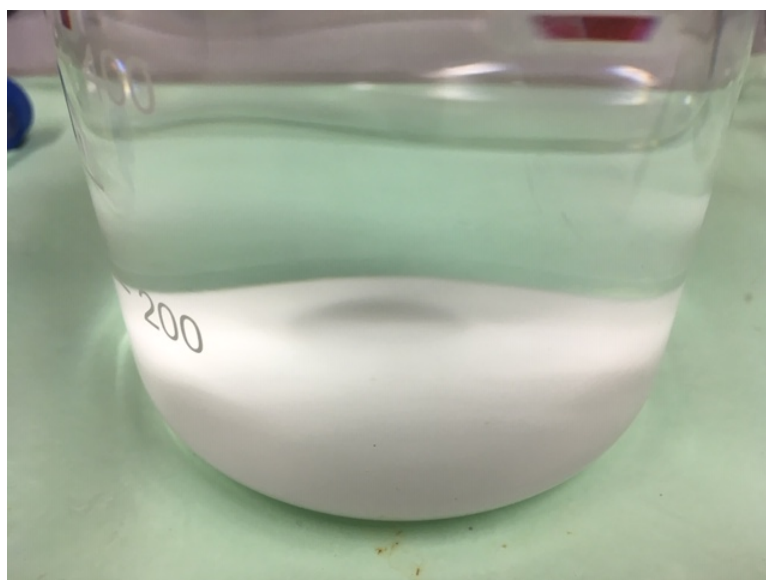
Alla olevista taulukoista nähdään, että lipeällä ja sammutetulla kalkilla päästään ajoittain erittäin korkeisiin kalsiumreduktioihin, näissä kalsiumista saostui parhaimmillaan yli 98 % (Kuva 16.). Sen sijaan oletetusti pelkän bioliuosten toimivuus kalsiumreduktioon (pH 8,2) oli vaihtelevaa ja vähäistä. Bioreaktoriin johdettavasta teollisuusjätevedestä tavoitteena ei ole poistaa kaikkea kalsiumia jätevedestä, vaan jättää osa kalsiumista mikrobeille hyödynnettäväksi hivenaineeksi niiden kasvua ja kehittymistä varten.

Kalsiumin saostaminen bioliuoksella (syntyy SRB bakteerien pelkistysten tuloksena) vaatii lipeän tai hiilidioksidin yhdistämistä kalsiuminsaostus prosessiin ja todennäköisesti korkeampaa pH:ta.

Kalsiumin saostumiseen vaikuttivat käytettävät kemikaalit ja kemikaalien määrä, veden pH, lämpötila, saostusaika sekä prosessiveden kalsiumpitoisuuden lähtöarvo.

Saostuskokeiden perusteella lupaavimmaksi koesarjaksi osoittautui (Kuvat 12. ja 13.) pohjalta tehdyt (Kuvat 14. ja 15.) koesarjat. Joilla päästiin saostuskokeissa lähelle haluttua 400 ppm kalsium pitoisuutta.

Rinnakkain tehtyjen kokeiden tuloksissa oli poikkeavuuksia, jotka johtuivat mittausepävarmuustekijöistä kuten astioiden puhtaus, lämpötila, mittausvirheet, näytteenotto ja mittauslaitteet.



Kuva 11. Dekan pohjalle muodostunutta kalsiumsakkaa. (Matikainen, 2019)

Taulukko 2. Natriumhydroksidi saostus (7,7 ml), kalsiumhydroksidi (1,33 g) ja natriumvetykarbonaatti (328,5 ml)

Yhdiste	Ca prosessivesi (ppm)	Ca kokeen jälkeen (ppm) dekka 1	Ca poistoreduktio % dekka 1	Ca pitoisuus jälkeen (ppm) dekka 2	Ca poistoreduktio % dekka 2
$\text{NaHCO}_3 + \text{NaOH}$	1191	49	95,89	127	89,34
$\text{Ca(OH)}_2 + \text{NaHCO}_3$	1191	34	97,15	29	97,57
NaHCO_3	1191	7884	-561,96	7833	-557,68

Taulukko 3. Natriumhydroksidi saostus (2,4 ml), kalsiumhydroksidi (0,45 g) ja natriumvetykarbonaatti (109,5 ml)

Yhdiste	Ca prosessivesi (ppm)	Ca kokeen jälkeen ppm dekka 1	Ca poistoreduktio % dekka 1	Ca pitoisuus jälkeen ppm dekka 2	Ca poistoreduktio % dekka 2	Ca pitoisuus jälkeen (ppm) dekka 3	Ca poistoreduktio % dekka 3
$\text{NaHCO}_3 + \text{NaOH}$	1188	1156	2,69	845	28,87	595	49,92
$\text{Ca(OH)}_2 + \text{NaHCO}_3$	1188	607	48,91	596	49,83	631	46,89
NaHCO_3	1188	975	17,93	940	20,88	1080	9,09

Taulukko 4. Kalsiumhydroksidi saostus (1,33 ml), lisättynä 100 ml ydin sakkaa

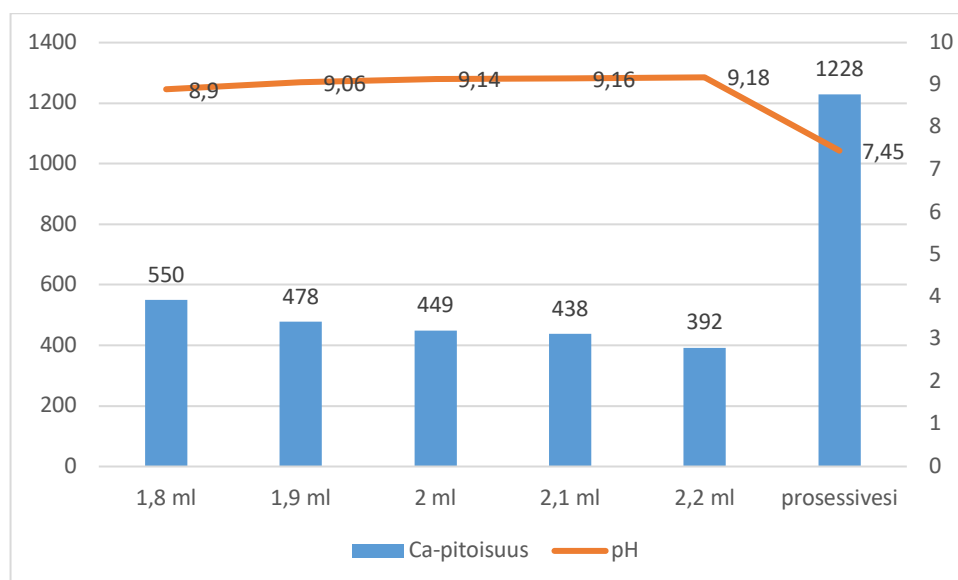
Yhdiste	Ca prosessivesi (ppm)	Ca kokeen jälkeen (ppm)	Ca poistoreduktio %
$\text{Ca(OH)}_2 + \text{NaHCO}_3$	1205	19	98,41
$\text{Ca(OH)}_2 + \text{NaHCO}_3 + 100\text{ml sakkaa}$	1205	117	90,22
$\text{Ca(OH)}_2 + \text{NaHCO}_3 + 100\text{ml sakkaa}$	1205	26	97,83
$\text{Ca(OH)}_2 + \text{NaHCO}_3 + 100\text{ml sakkaa}$	1205	33	97,26

Taulukko 5. Kalsiumhydroksidi saostus (1,33 ml), lisättynä 200 ml ydin sakkaa

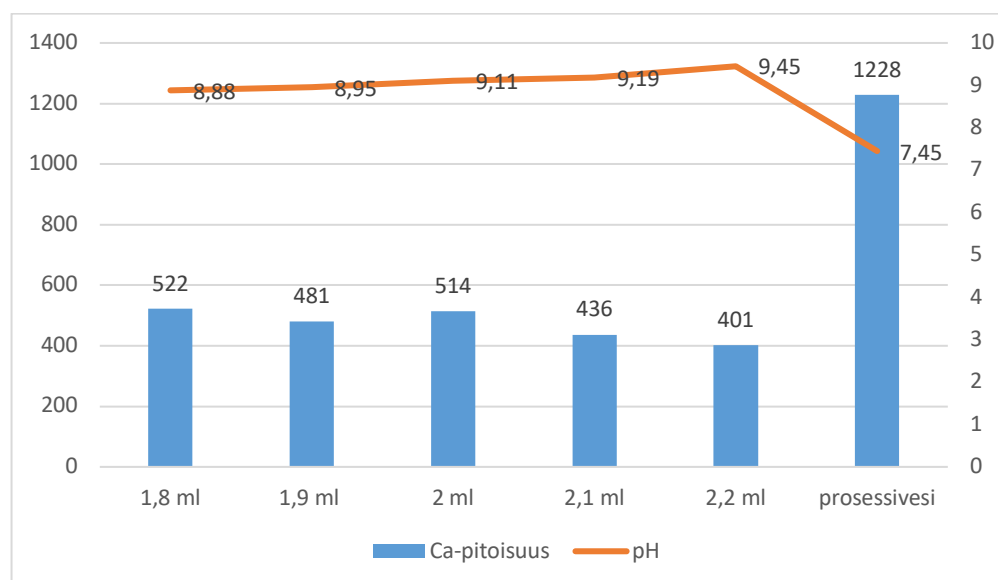
Yhdiste	Ca prosessivesi (ppm)	Ca kokeen jälkeen (ppm)	Ca poistoreduktio %
$\text{Ca(OH)}_2 + \text{NaHCO}_3$	1196	19	98,41
$\text{Ca(OH)}_2 + \text{NaHCO}_3 + 200\text{ml sakkaa}$	1196	117	90,22
$\text{Ca(OH)}_2 + \text{NaHCO}_3 + 200\text{ml sakkaa}$	1196	26	97,83
$\text{Ca(OH)}_2 + \text{NaHCO}_3 + 200\text{ml sakkaa}$	1196	33	97,24

Taulukko 6. Bioliuos saostus, saostus tavoite pH 8,2

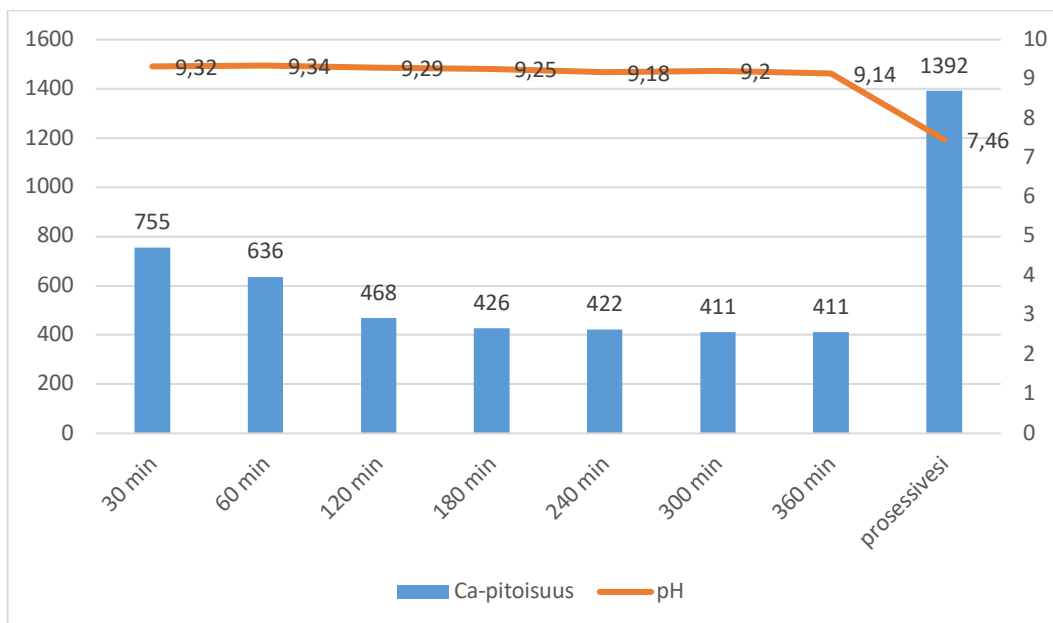
Yhdiste	Ca prosessivesi (ppm)	Ca kokeen jälkeen (ppm)	Ca poistoreduktio %
Bioliuos	1193	1165	2,35
Bioliuos	1193	1167	2,18
Bioliuos	1193	1176	1,42



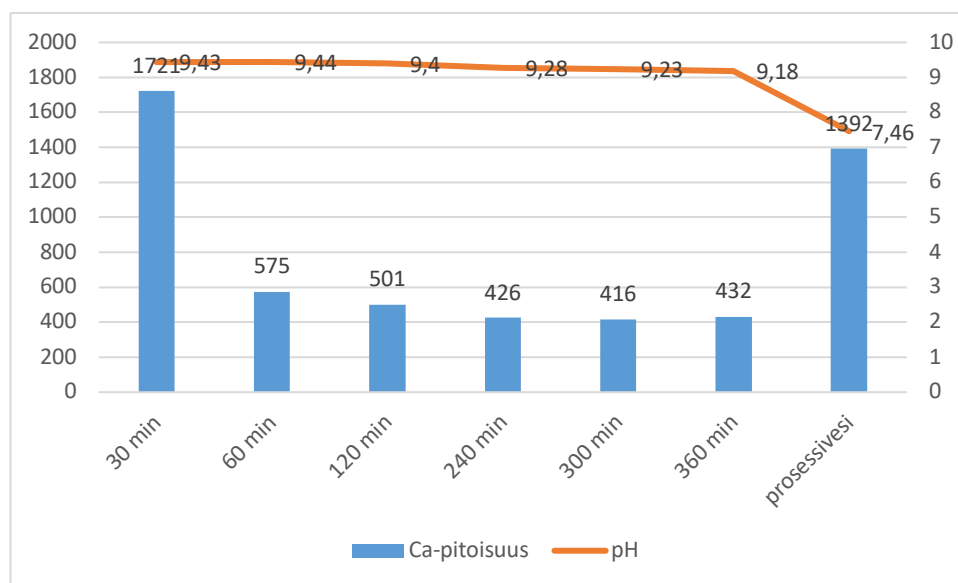
Kuva 12. Natriumvetykarbonaatti (12,5 g) 60,9 ml ja natriumhydroksidi saostus, 60 min saostusaika



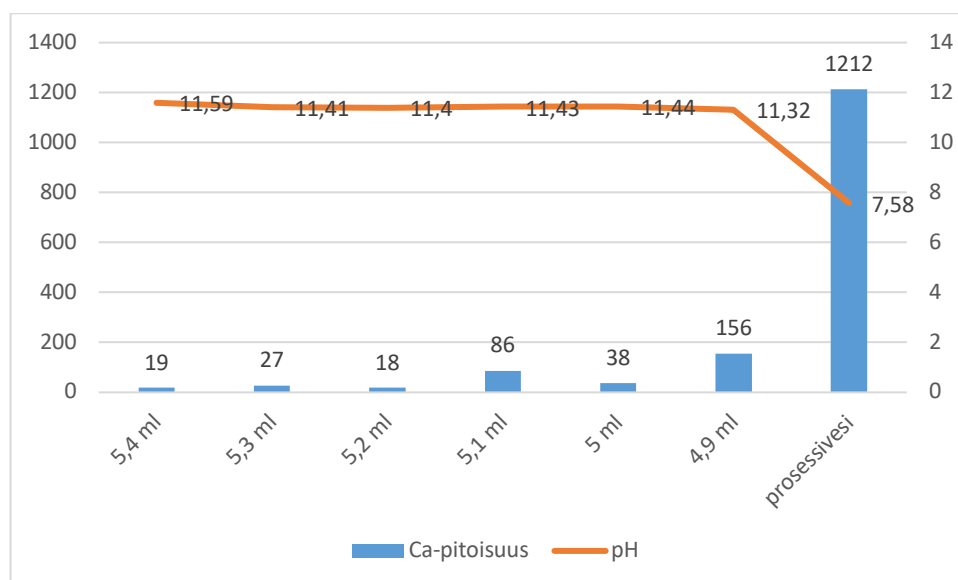
Kuva 13. Natriumvetykarbonaatti (16,5 g) 46.16 ml ja natriumhydroksidi saostus, 60 min saostusaika



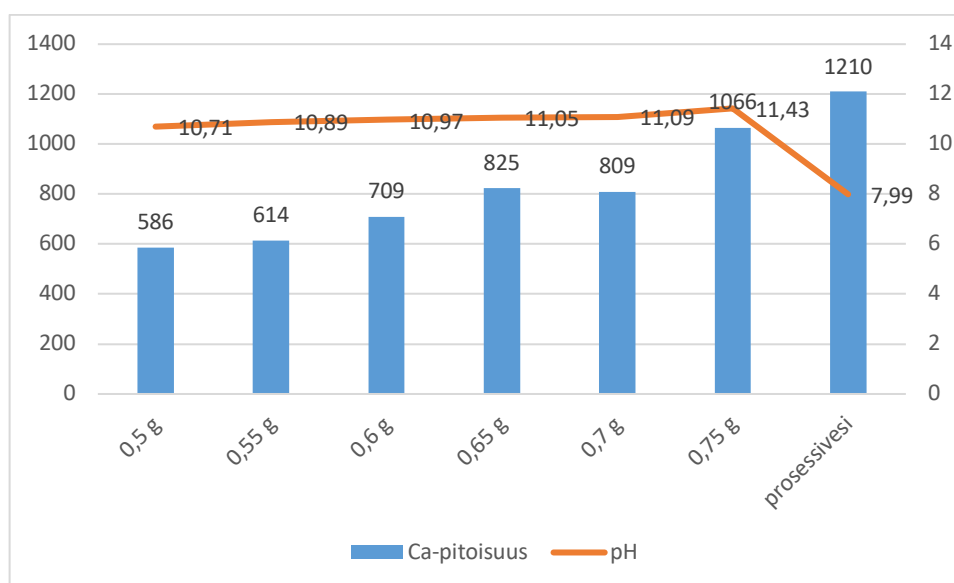
Kuva 14. Natriumvetykarbonaatti (12,5 g) 60.9 ml ja natriumhydroksidi (2,2 ml) saostus, 30-360 min saostusaika



Kuva 15. Natriumvetykarbonaatti (16,5 g) 46.16 ml ja natriumhydroksidi (2,2 ml) saostus, 30-360 min saostusaika



Kuva 16. Natriumvetykarbonaatti (13,77 g) 84 ml ja natriumhydroksidi (4,9-5,4 ml) saostus, 10 min saostusaika



Kuva 17. Natriumvetykarbonaatti (13,77 g) 73 ml ja kalsiumhydroksidi (0,5-0,75 g) saostus, 10min saostusaika

8 JOHTOPÄÄTÖKSET

Tämän opinnäytetyön tarkoituksena oli tutkia kalsiumin poistomahdollisuuksia teollisuuden prosessien jätevesistä. Tutkimuksessa keskityttiin kalsiumin poistoon laboratorio-olosuhteissa erilaisia saostusmenetelmiä käyttäen. Saostuskokeissa käytettiin VTT:ltä saatujen lähtöarvojen perusteella digitaalisen mallinnuksen kautta tunnistettuja ja laskennallisesti optimaalisiksi todettuja parametrejä, jonka perusteella saostuskemikaalien annostukset määräytyivät.

Työn tavoitteena oli alentaa saostuskemikaaleja hyödyntämällä jäteveden kalsiumpitoisuus mikrobiologiselle jatkokäsittelylle sopivaksi. Haasteelliseksi halutun pitoisuuden löytämiseksi teki saostuskemikaalien optimaalisen määrän löytäminen, jotta pH ei nousisi liian korkeaksi tai jäisi liian matalalaksi vaikuttaen kalsiumreduktioon.

Kalsiumin saostamiskokeet onnistuivat hyvin ja kuten opinnäytetyön tuloksista käy ilmi, kemiallisella saostamisella on mahdollista poistaa jätevedestä lähes kaikki kalsium nostamalla pH:ta lipeällä tai sammutetulla kalkilla riittävän korkealle.

Saostumista alkoi muodostumaan silmin nähtävästi lähes heti saostuskemikaalien lisäyksen jälkeen. Muodostunut sakka oli nopeasti laskeutuvaa. Joten on hyvin mahdollista, että menetelmää voidaan käyttää teollisuudessa suurempien vesimassojen saostamisessa laskeutusaltaassa.

Ongelmaksi kalsiumin saostuksessa muodostuu pH:n nouseminen korkeaksi, jolloin jatkovaiheessa mikrobien työskentelyn mahdollistamiseksi pH:ta joudutaan laskemaan esim. rikkihapolla, neutralointi rikkihapolla lisää sulfaatin määrää jätevesissä.

Jäteveden pH:lle on määrätty päästöraja, joka on yleensä 6,5-9 pH. Lisäksi neutralointi kemikaalien käyttö aiheuttaa lisäkustannuksia ja ylimääräisen vaiheen prosessiin.

Teollisessa mittakaavassa, jossa käsiteltävien jätevesien määrä on satoja, jopa tuhansia kuutiometreja tunnissa, saostuskemikaalien käyttö aiheuttaa lisäkustannuksia ja suuret määrät kalsiumpitoista sakkaa. Pilot kokeiden avulla saadan tarkempaa tietoa muodostuvasta sakan määrästä ja käyttökustannuksista. Tämän jälkeen on mahdollista arvioida kalsiumpoiston kustannustehokkuus mikrobiologisen jäteveden esikäsittelynä.

Chen, Liutong. 2018. Study on removal of calcium in water from mining industry by chemical precipitation. [Online] 2018. [Viitattu 8.2.2019]

CIRCABC. 2019. Sementti- ja kalkkiteollisuus. [Viitattu 19.2.2019] Saatavissa: https://circabc.europa.eu/webdav/CircaBC/env/ippc_brefs/Library/cement_languages/Cement%20and%20Lime%20FI.pdf

Cruz, Constanza. Cisternas, Luis A., & Kraslawski, Andzej. 2018. Separation and Purification Technology [Viitattu 14.2.2019] Saatavissa: <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2018.06.023>

Envirofluid. 2019. Limescale & Calcium Removal Advice [Viitattu 12.2.2019] Saatavissa: <https://envirofluid.com/article-category/how-to/limescale-remover/>

GTK. Geomaterials [Viitattu 2.2.2019] Saatavissa: <http://projects.gtk.fi/export/sites/projects/kaivosvesiverkosto/esitelmat/KAMK.pdf>

Hakanpää, Antero ja Lappalainen, Pekka 2011. Kaivos- ja louhintatekniikka. Kaivannaisteollisuus ry. Vammalan kirjapaino Oy, 2011

Hannola-Teitto, Miria., Jokela, Reijo., Leskelä, Markku., Näsäkkälä, Elina., Pohjakallio, Maija. & Rassi, Merja. 2006. Neon 4 Metallit ja Materiaalit. Helsinki: Edita Prima Oy

Karppanen, Hannu 2017. Käänteisosmoosikalvojen likaantuminen ja puhdistaminen. Oulun yliopisto. Teknillinen tiedekunta. PROSESSITEKNIikka. Kandidaatintyö. [Viitattu 12.3.2019] Saatavissa: <http://jultika.oulu.fi/files/nbnfioulu-201705031651.pdf>

Kauppila, Päivi., Räisänen Marja Liisa. & Myllyoja Sari. 2011. Metallimalmikaivostoiminnan parhaat ympäristökäytännöt. Helsinki: Edita Prima Oy

Knowpap. [Viitattu 8.4.2019] Saatavissa: http://www.knowpap.com/www/suomi/envir_contr/water/chemical/frame.htm

Krogerus, Mårten ja Hynninen, Pertti 1992. Sellu- ja paperiteollisuuden päästöjen käsittelyvaihtoehdot ja kustannukset. Vesi- ja Ympäristöhallitus. Helsinki: Sytyke-ohjelma.

Lehtniemi, Laura. 2004. Pienpuhdistamoiden toimivuus ja typenpoisto. [Viitattu 2.2.2019] Saatavissa: https://www.doria.fi/bitstream/handle/10024/134621/MO9_2004.pdf?sequence=10

Lide, David R. 2003-2004. CRC Handbook of Chemistry and Physics: A Reade-reference Book of Chemical and physical data: CRC Press, 2003-2004.

Matikainen, Miika. 14.2.2019. [Digitaaliset kuvat]. Sijainti: Kuopio.

Nordkalk. 2019. Kalkki paperin valmistuksessa. [Viitattu 31.1.2019]. Saatavissa: <http://www.nordkalk.fi/kayttokohteet/teollisuus/paperi/>

Nordkalk. 2019. Kalkki sellun valmistuksessa. [Viitattu 31.1.2019]. Saatavissa: <http://www.nordkalk.fi/kayttokohteet/teollisuus/sellu/>

Suomen Galvanotekninen Yhdistys. 2003. Pintakäsittelylaitosten vesien käsittely. Jyväskylä, 2003.

Royal society of chemistry. 2019. Periodic table: Calsium [Viitattu 8.2.2019] Saatavissa: <http://www.rsc.org/periodic-table/element/20/calcium>

Uotinen, Helmi 2016. Saostumat kartonkikoneen märkäpäässä sekä kemikaalikierrrossa. Jyväskylän yliopisto. Fysiikan laitos. Pro gradu –tutkielma. [Viitattu 7.2.2019] Saatavissa: <https://jyx.jyu.fi/bitstream/handle/123456789/50674/URN%3aNBN%3afi%3ajyu-201607013425.pdf?sequence=1&isAllowed=y>

Vesi- ja viemärilaitosyhdistys. 2002. Kalkkikivialkalointi - opas veden syövyttävyyden vähentämiseksi. Helsinki, 2002.

VTT. DeepCleanTech-projektisuunnitelma, 2019. [Viitattu 11.3.2019]