



## **KOAGULANTTIEN SOVELTUVUUS VOLFRAMIN EROTUKSEEN VESILIU- OKSESTA**

Lappeenrannan–Lahden teknillinen yliopisto LUT

Kemiantekniikan kandidaatintutkielma

2022

Kalle Rimmistö

Tarkastaja: Dos., TkT Sami Virolainen

## TIIVISTELMÄ

Lappeenrannan–Lahden teknillinen yliopisto LUT

LENS

Kemiantekniikka

Kalle Rimmistö

### **Koagulanttien soveltuvuus volframin erotukseen vesiliuoksesta**

Kemiantekniikan kandidaatintutkielma

2022

32 sivua, 11 kuvaa, 10 taulukkoa

Tarkastaja: Dos., TkT Sami Virolainen

Avainsanat: koagulaatio, koagulantti ja flokkulantti, volframi, PolyDADMAC, polyakryyliamidi, vesiliuos

Tämä opinnäytetyö käsittelee koagulanttien soveltuvuutta volframin erotukseen vesiliuoksesta, josta saostetaan epäpuhtauksia ja niiden erottumista tehostetaan flokkulantilla. Tutkimuksen kohteena oli erään yrityksen prosessi, jossa erään prosessivaiheen liuoksessa esiintyy 0–3 mg/L volframia. Kyseessä oleva sulfaattipohjainen liuos on hapan ja se sisältää kobolttia sekä muita metalleja kuten esimerkiksi nikkeliä, sinkkiä ja mangaania. Tavoitteena oli selvittää millaiset koagulantit parantavat volframin erotustehokkuutta kyseessä olevassa systeemissä, kun flokkulanttina käytetään polyakryyliamidia.

Kirjallisuuskatsauksessa tuodaan esiin koagulaatioon liittyviä käsitteitä ja teorioita sekä aikaisempia tutkimuksia volframin epästabiloimisesta koagulanteilla. Kirjallisuuslähteinä on käytetty tieteellisiä artikkeleita sekä muuta alan kirjallisuutta. Kokeellisessa osuudessa verrattiin eri koagulanttien vaikutusta volframin poiston tehokkuuteen syntetisoidusta lieteestä prosessin lämpötilassa sekä pH:ssa. Liette valmistettiin douppaamalla varsinaista prosessiliuosta volframipitoisella raaka-aineella.

Mittaustulosten perusteella polymeeriset koagulantit paransivat volframin erottumista verrattuna käsittelyyn perinteisillä rauta- ja alumiinipohjaisilla koagulanteilla tai pelkällä flokkulantilla. Suurin erotustehokkuus saavutettiin polydiallyylidimetyyliammoniumkloridi polymeerilla, jolla volframia saatiin erotettua 98 prosenttia.

Polymeerisilla koagulanteilla on siis mahdollista sitoa volframia prosessia vastaavasta vesiliuoksesta. Lämpötilan, pH:n sekä muiden parametrien vaikutusten arviointi vaatii kuitenkin jatkotutkimuksia.

## Sisällysluettelo

### Tiivistelmä

1	Johdanto.....	5
2	Volframin ominaisuudet ja käyttäytyminen vesiliuoksessa .....	5
2.1	Kemialliset ja fysikaaliset ominaisuudet.....	6
2.2	Volframi vesiliuoksessa .....	7
3	Koagulaatio.....	10
3.1	Partikkelin stabiilisuus .....	10
3.1.1	Pintavaraus ja EDL-malli.....	11
3.2	Epästabiloinnin mekanismit .....	13
4	Koagulantit ja volframi.....	13
4.1	Metallikoagulantit .....	14
4.1.1	FeCl <sub>3</sub> .....	14
4.2	Polymeerit .....	16
4.2.1	PolyDADMAC .....	16
4.2.2	Polyalumiinikloridi .....	17
5	Materiaalit ja menetelmät .....	18
5.1	Jar-koe .....	18
5.2	Käytetyt liuokset .....	20
6	Tulokset ja niiden tarkastelu.....	21
6.1	Koagulanttien alustava vertailu.....	21
6.2	Rautakloridi ja polyalumiinikloridi erilaisilla annostuksilla.....	23
6.3	PolyDADMAC erilaisilla annostuksilla.....	24
6.4	Kahden SNF Metalsorb koagulantin testaaminen.....	28
7	Johtopäätökset .....	30
	Lähteet .....	31

# 1 Johdanto

Koagulaatio ja flokkulaatio ovat prosesseja, joita on käytetty jo satoja vuosia (Bratby 2016, 1). Nykyään niitä käytetään mm. juomaveden puhdistuksessa sekä kemianteollisuudessa sedimentaation tai suodatuksen tehostamiseen. Raskasmetalleihin lukeutuva volframi voi kontaminoida juomavettä tai teollisuuden prosessivirtoja jo suhteellisen pieninä pitoisuuksina. Se saattaa häiritä prosessia tai päätyä lopputuotteeseen. Koagulaatiosta ja koagulanteista löytyy paljon aikaisempaa tietoa mutta niiden soveltamista volframin erotukseen on tutkittu suhteellisen vähän.

Tämä työ on toteutettu yhteistyössä Umicore Finland Oy:n kanssa. Volframia esiintyy yrityksen prosessin liuospuhdistus vaiheessa, jossa liuotetusta raaka-aineesta erotetaan tiettyjä metalleja sekä muita epäpuhtauksia. Kyseessä on hapan, sulfaattipohjainen liuos, jonka volframipitoisuus on välillä 0–3 g/L raaka-aineesta riippuen. Volframi on prosessin kannalta epäpuhtaus, joka saattaa häiritä sitä liian suurena pitoisuutena. Koagulanttien soveltuvuutta volframin erotukseen on tutkittu hydrometallurgisessa tutkimuskirjallisuudessa, mutta ei juuri kyseisen liuoksen kaltaisessa systeemissä.

Tutkimuksen tavoitteena on selvittää eri koagulanttien kyky edistää volframin erottumista synteettisestä lietteestä, joka vastaa yrityksen prosessia. Koagulanttien kanssa käytetään samaa flokkulanttia, jota syötetään normaalisti prosessiin. Kirjallisuuskatsauksessa käsitellään volframiin liittyvää kemiaa, koagulaatiota ja aikaisempia tutkimuksia koagulanttien käytöstä volframin erottamiseksi. Kokeellisessa osuudessa tarkastellaan erilaisia koagulantteja, joita voitaisiin käyttää volframin erottamiseen prosessin kaltaisesta systeemistä. Tutkimuksella pyritään vastaamaan kysymykseen, että millaiset koagulantit soveltuvat volframin erotukseen kyseessä olevasta systeemistä.

## 2 Volframin ominaisuudet ja käyttäytyminen vesiliuoksessa

Volframi on siirtymämetalleihin kuuluva alkuaine, joka kuuluu kromin ja molybdeenin tavoin jaksollisen järjestelmän ryhmään numero 6. Se tunnetaan korkeasta tiheydestään, mikä

on verrattavissa kultaan. Lisäksi sen sulamispiste on hiilen jälkeen korkein kaikista alkuaineista. (Koutsospyros et al. 2006, 2; Lassner & Schubert 1999, 13.) Sen monet hapetus- ja koordinaatioluvut tekevät siihen liittyvästä kemiasta monimutkaista, sillä vesiliuoksessa voi esiintyä useita erityyppisiä volframiyhdisteitä.

Tässä kappaleessa esitellään volframin fysikaalisia- ja kemiallisia ominaisuuksia. Lisäksi käsitellään sen käyttäytymistä vesiliuoksessa ja mitä erilaisia volframi-ioneja siinä voi esiintyä.

## 2.1 Kemialliset ja fysikaaliset ominaisuudet

Volframi on siirtymämetalleihin kuuluva alkuaine, joka kuuluu kromin ja molybdeenin tavoin jaksollisen järjestelmän ryhmään numero 6. Sen ominaisuuksia on esitetty Taulukossa 1. Volframi tunnetaan korkeasta tiheydestään, mikä on verrattavissa kultaan. Lisäksi sen sulamispiste on hiilen jälkeen korkein kaikista alkuaineista. (Koutsospyros et al. 2006, 2; Lassner & Schubert 1999, 13.)

Taulukko 1: Volframin fysikaalisia ja kemiallisia ominaisuuksia (Lassner & Schubert 1999, 1–2; Rumble 2021)

Ominaisuus	Arvo
Järjestysluku	74
Atomipaino	183,84
Stabiilit isotoopit	180, 182, 183, 184, 186
Elektronikonfiguraatio	[Xe] 4f <sup>14</sup> 5d <sup>4</sup> 6s <sup>2</sup>
Hapetusluvut	-2, -1, 0, +2, +3, +4, +5, +6
Koordinaatioluvut	5–9, 12, 13
Elektronegatiivisuus (Pauling)	1,7
Ionisaatioenergia, eV	7,86
Tiheys, g/cm <sup>3</sup>	19,3
Sulamispiste, C°	3414

Koagulaation kannalta volframin kemialliset ominaisuudet ovat fysikaalisia oleellisempia. Ne määrittelevät millaisia volframiyhdisteitä vesiliuoksessa esiintyy ja miten ne reagoivat koagulanttien kanssa. Useiden eri hapetus- ja koordinaatiolukujen seurauksena se voi

muodostaa lukuisia kompleksiyhdisteitä orgaanisista tai epäorgaanisista ligandeista (Koutsospyros et al. 2006, 8). Volframin hapetusluku vaihtelee välillä -2 ja +6 mutta yleisin niistä on +6. Sitä pidetään kohtalaisen inerttinä alkuaineena, joka voi kuitenkin reagoida monien aineiden ja yhdisteiden kanssa, kun olosuhteet ovat suotuisat. Yleisesti suurin mahdollinen koordinaatioluku on 8 mutta syklisten orgaanisten ligandien kanssa se voi olla jopa 13. (Lassner & Schubert 1999, 42–43.)

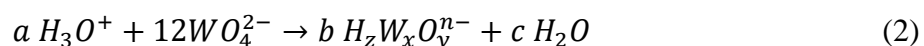
## 2.2 Volframi vesiliuoksessa

Lassner & Schubert (1999, 86) esittävät kaavan 1 mukaista reaktioyhtälöä puhtaan volframin ja veden väliselle reaktiolle.

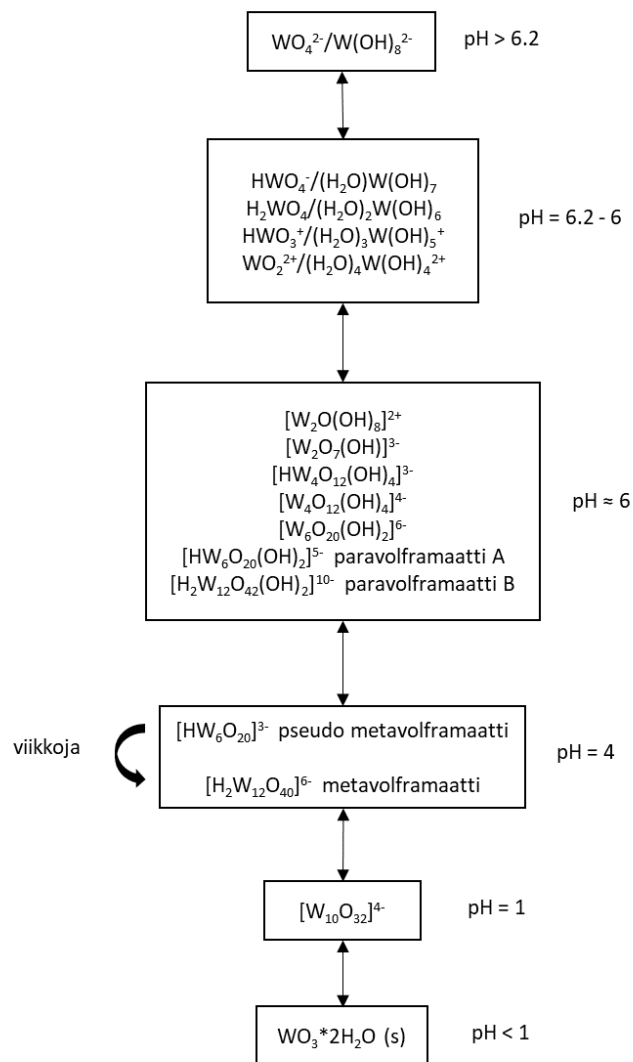


Reaktiossa volframi hapettuu oksidiksi ja samalla muodostuu vetyä. Reaktio on erittäin hidas matalassa lämpötilassa, eli puhdas volframi ei käytännössä liukene veteen. (Lassner & Schubert 1999, 87.) Volframia ei kuitenkaan esiinny luonnossa metallisena alkuaineena, vaan se on sitoutuneena erilaisiin mineraaleihin (BGS 2011, 2). Täten volframia päätyy tässä työssä tarkasteltavaan prosessiin, kun sitä liukenee raaka-aine mineraaleista.

Monomeerinen volframaatti-ioni ( $WO_4^{2-}$ ) on vallitseva ioni, kun pH on suurempi kuin 6,2 eikä liuoksessa ole kompleksoivia yhdisteitä. Sille on tyypillistä muodostaa kompleksoituneita isopolyvolframaatteja, kun pH siirtyy happaman puolelle. Kyseessä on polykondensaatioreaktio, joka voidaan esittää kaavan 2 mukaisella reaktioyhtälöllä. Reaktion seurauksena muodostuvia volframi-ioneja on esitetty Kuvassa 1, jossa ne on järjestetty pH riippuvuuden mukaan. Ionien välisten tasapainotilojen saavuttaminen voi kestää pitkään, mistä esimerkkinä on pseudo metavolframaatin ja metavolframaatin välinen tasapaino, jonka asettuminen voi kestää päiviä. Samoissa olosuhteissa voi esiintyä erilaisia ioneja, vaikka jokin tietty ioni olisi vallitseva. (Lassner & Schubert 1999, 119–122.)



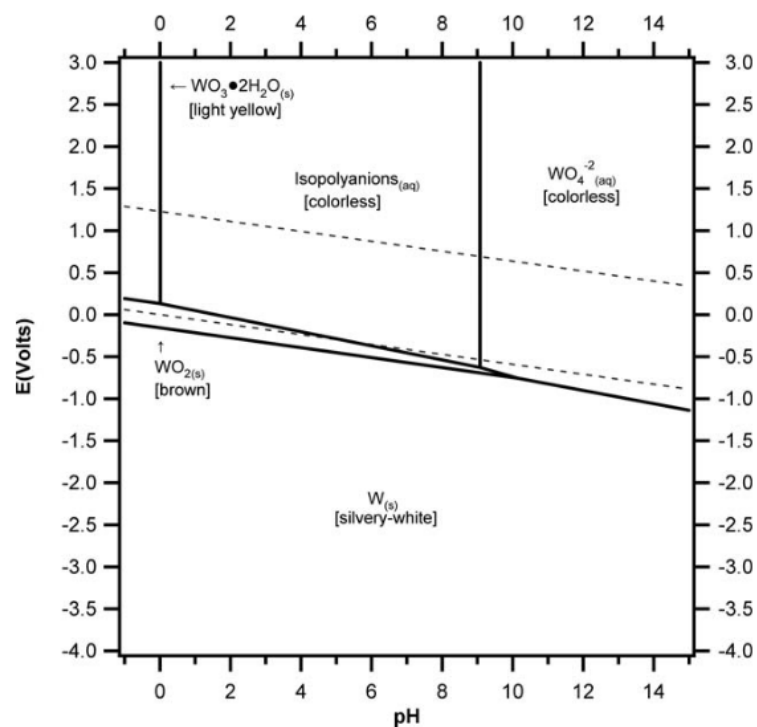
Liuksen mahdollisesti sisältämät muut ionit häiritsevät polykondensaatioreaktiota ja ne voivat vaikuttaa polyvolframaattien välisiin tasapainoreaktioihin. Ne voivat siirtää polykondensaation tapahtumaan emäksisemmässä olosuhteessa, jolloin jokin polyvolframaatti onkin stabiili normaalia korkeammassa pH:ssa. Muut ionit voivat myös muodostaa heteropolyvolframaatteja, mistä esimerkkinä on  $\text{H}_2\text{CO}_2\text{W}_{11}\text{O}_{40}^{-8}$ -anioni. Koboltin lisäksi on myös muita mahdollisia vaihtoehtoja keskusatomiksi kuten esimerkiksi rauta- tai nikkeli-ioni. (Lassner & Schubert 1999, 121–122;157.)



Kuva 1. Volframi-ioneja pH:n mukaan (mukaiillen Lassner & Schubert 1999, 122)

Schweitzer & Pesterfield (2010, 305) ovat esittäneet volframille Kuvan 2 mukaista E-pH diagrammia. Diagrammista nähdään missä muodossa volframi pääosin esiintyy vesiliuoksessa eri potentiaali- ja pH-alueilla standardi olosuhteissa, kun läsnä ei ole muita komponentteja. Sen mukaan monomeerinen volframaatti-ioni on vallitseva, kun pH on suurempi kuin 9. Diagrammissa näkyy myös leveä polyvolframaattien alue sekä volframitrioksidin saostuminen hyvin alhaisessa pH:ssa. (Schwitzer & Pesterfield 2010, 304–305.)

Volframin ioniyhdisteistä alkalimetalli-,  $\text{NH}_4^+$ -,  $\text{Mg}^{2+}$ - ja  $\text{Tl}^+$ -ionien suolat liukenevat veteen. Suurin osa muista ioniyhdisteistä ei liukene. (Schwitzer & Pesterfield 2010, 306.) Volframi voi myös reagoida halogeenien kanssa muodostaen komplekseja kuten esimerkiksi  $[\text{WCl}_6^-]$  tai  $[\text{WO}_2\text{F}_4^{2-}]$ . Samaan halogeenikompleksiin on voinut liittyä myös muita ligandeja. (Koutsospyros et al. 2006.)



Kuva 2. Volframin E-pH diagrammi (Schweitzer & Pesterfield 2010, 305).

Huntsman et al. (2018) ovat tutkineet puhtaan volframin ja sen eri yhdisteiden liukenemistä veteen pH-arvoissa 6,0 ja 8,5. Volframiyhdisteinä oli sulfidi, karbidi ja oksidi sekä



volframaatti, metavolframaatti ja paravolframaatti suola. Tutkimuksen mukaan jokaisen yhdisteen kohdalla  $\text{WO}_4^{2-}$  -anionin osuus kaikesta liuenneesta volframista oli suurin kummasakin pH-arvossa. (Huntsman et al. 2018, 498–500.) Monomeerisen volframaatti-ionin on havaittu esiintyvän sulfaattipitoisessa vesiliuoksessa pH välillä 7–13. Happamissa olosuhteissa voi esiintyä  $\text{HWO}_4^-$ ,  $\text{W}_2\text{O}_7^{2-}$  ja  $\text{HW}_2\text{O}_7^-$  -anioneja. (Barré, Arurault, Sauvage, 2005.)

Tämän työn kokeellisen osan tarkasteltavissa olosuhteissa pH on selvästi happaman puolella, joten liennut volframi esiintyy todennäköisesti polyvolframaatteina. Lisäksi liuoksessa esiintyy useita epäorgaanisia ioneja, jotka voivat muodostaa heteropolyvolframaatteja tai muita komponentteja. Liukenematon volframi voi olla esimerkiksi oksidina tai saostuneena ioniyhdisteenä. Koagulaation kannalta on oleellista, että liennut volframi esiintyy pääosin anioneina.

### 3 Koagulaatio

Vesiliuoksen sisältämät partikkelit voivat olla niin pieniä, etteivät ne laskeudu itsestään pelkän painovoiman avulla käytännöllisessä ajassa. Tällaista suspensiota, jossa partikkelit pysyvät dispergoituneena, kutsutaan stabiiliksi. Koagulaatioprosessissa stabiili suspensio tai liuos muuttuu epästabiiliksi. Sen tarkoituksena on kumota stabiilia tilaa ylläpitäviä tekijöitä. Flokkulaatioprosessissa epästabiilit partikkelit saadaan sidottua suuremmiksi kerääntymiksi, jotka voidaan erottaa laskeuttamalla tai suodattamalla. (Bratby 2016, 4–6.)

#### 3.1 Partikkelin stabiilisuus

Partikkelikoon vaikutusta laskeutumisen nopeuteen on havainnollistettu Taulukossa 2. Koon lähestyessä kolloidien suuruusluokkaa  $10^{-5}$  mm laskeutumisaika pitenee epäkäytännöllisen pitkäksi. Partikkelin pienentyessä sen kokonaispinta-alan suhde massaansa kasvaa, jolloin sen rajapinnan ilmiöt muuttuvat painovoimaa merkittävämmiksi. Nämä ilmiöt ovat partikkelin pintavaraus ja hydrataatio, joka tarkoittaa tässä yhteydessä vesimolekyylien järjestäytymistä kerroksiksi partikkelin pinnalle. (Bratby 2016, 3–9.) Tässä työssä tarkasteltavassa systeemissä lienneet volframi-ionit voidaan ajatella stabiileiksi. Liukenematon volframi on todennäköisesti hienojakoista tai kolloidista, jolloin suspensio voidaan ajatella stabiiliksi.

Taulukko 2: Partikkelikoon vaikutus laskeutusaikaan (mukailten Bratby 2016, 3)

Partikkelikoko, mm	Kokonaispinta-ala, m <sup>2</sup> /cm <sup>3</sup>	Aika laskeutua 100 mm	Luokittelu
10	6*10 <sup>-4</sup>	0,1 s	Karkeajakoinen dispersio
1	6*10 <sup>-3</sup>	1 s	
10 <sup>-1</sup>	6*10 <sup>-2</sup>	13 s	
10 <sup>-2</sup>	0.6	11 min	Hienojakoinen dispersio
10 <sup>-3</sup>	6	20 h	
10 <sup>-4</sup>	60	80 d	
10 <sup>-5</sup>	600	2 y	Kolloidinen dispersio
10 <sup>-6</sup>	6000	20 y	
< 10 <sup>-6</sup>	-	-	Liuos

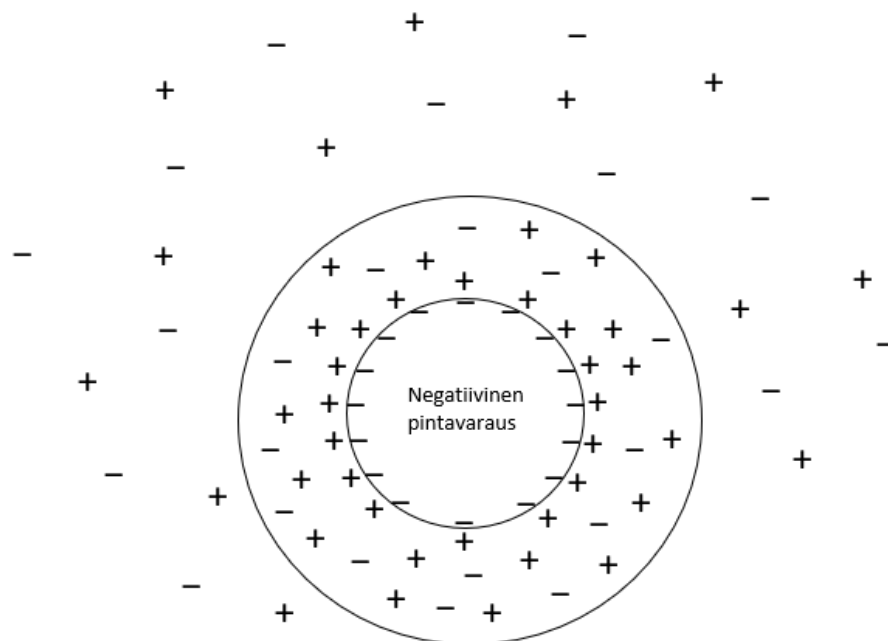
Koagulaatiota käytetään yleensä silloin kun kyseessä on kolloidinen tai sitä pienempi partikkelikoko (Bratby 2016, 9). Kolloidit voidaan jakaa hydrofobisiin ja -fiilisiin sen mukaan, miten vesimolekyylit järjestäytyvät kolloidin ympärille. Tämä vaikuttaa siihen, mitkä ovat mahdollisia epästabiloitumisen mekanismeja koagulaatiossa. Hydrofobisilla partikkeleilla on selkeä vesifaasin ja kiinteän faasin rajapinta. Hydrofiilisten kolloidien ympärille muodostuu vesimolekyylien kerros, joka voi olla moninkertainen kolloidin massaansa verrattuna. Hydrofobisen kolloidin pinnalle muodostuu myös vesimolekyylien kerros mutta sen paksuus on murto-osa hydrofiiliseen kolloidiin verrattuna. Volframi-ionit ovat varauksen vuoksi aina hydrofiilisiä, koska ne muodostavat ioni-dipolisidoksia veden kanssa. Liukenemattomasta volframista esimerkiksi oksidit voivat olla hydrofiilisiä. (Bratby 2016, 9–12; Howe 2012, 142.)

### 3.1.1 Pintavaraus ja EDL-malli

Kolloidin pintavaraus voi muodostua neljällä eri tavalla. Liuoksen sisältämiä ioneja voi adsorboitua kolloidin pinnalle, jolloin se varautuu. Jos ioni ei adsorboidu, niin sillä voi kuitenkin olla tarpeeksi suuri affiniteetti kolloidin pinnan suhteen, että se voidaan laskea osaksi sitä. Kolmas vaihtoehto on, että kolloidin pinnalla olevat ryhmät ionisoituvat. Tästä esimerkki on metallioksidin pinnalla olevan hydroksyyli ryhmän ionisoituminen, minkä tasapaino riippuu pH:sta. Lisäksi kolloidisen aineen rakenteessa voi tapahtua isomorfinen substituuio, jossa esimerkiksi neliarvoinen atomi korvautuu kolmiarvoisella. Tällaista voi tapahtua esimerkiksi savimineraalien tapauksessa. (Tadros 2015, 17–21.)

Kolloidin pintavarauksen seurauksena sen ympärillä olevat ionit järjestäytyvät tietyllä tavalla. Vastakkaisesti varautuneet ionit suuntautuvat kohti kolloidin pintaa ja samanmerkkisen varauksen omaavat ionit suuntautuvat pinnasta pois päin. Kolloidin ympärillä oleva ionien ympäristö on erilainen kuin muualla nestefaasissa kaukana kolloidin pinnasta. Tätä ilmiötä kutsutaan englanniksi termillä *electrical double layer*, josta käytetään jatkossa lyhennettä EDL. (Tadros 2015, 21–27.)

Kuvassa 3 on havainnollistettu EDL-mallia negatiivisen pintavarauksen tapauksessa. Kolloidin EDL koostuu sisemmästä kerroksesta, jossa kolloidin pinnalle on kemiallisesti adsorboitunut vastakkaismerkkisiä ioneja. Näiden ionien lähelle järjestäytyy samanlaisia ioneja mutta ne pysyvät hydratoituneina. Ulompaa kerrosta kutsutaan diffuusiokerrokseksi, jossa kationit ja anionit ovat vielä epätasapainossa. (Tadros 2015, 21–25.)



Kuva 3. Havainnollistava kuva EDL-mallista (mukaien Bratby 2016, 18)

Howe (2012, 146) toteaa, että partikkelien stabiilisuus määräytyy niiden välisten elektrostaattisten ja van der Waalsin voimien perusteella. Kolloideilla on yleensä negatiivinen nettovaraus. Hydrofobiset kolloidit hylkivät toisiaan, kun niiden EDL:t kohtaavat. Tämä johtuu siitä, että van der Waals voimilla on EDL:ää huomattavasti lyhyempi vaikutusalue.

Hydrofiilisten kolloidien tapauksessa vesimolekyylien kerros toimii fyysisenä esteenä kolloidien lähentymiselle. (Bratby 2016, 12–28.)

EDL:n vaikutusalue on riippuvainen liuoksen ionivahvuudesta. Muuttamalla sitä sopivasti, EDL:n vaikutusalue saadaan van der Waals voimia pienemmäksi. Täten partikkelit vetävät toisiaan puoleensa ja pystyvät agglomeroitumaan. Näin ei kuitenkaan tapahdu, jos ionivahvuuden optimiarvo ylittyy. (Tadros 2015, 97–98; Bratby 2016, 81.)

### 3.2 Epästabiloinnin mekanismit

Koagulantit ovat kemikaaleja, joiden tarkoituksena on muuttaa stabiili tila epästabiiliksi (Bratby 2016, 6). Howen (2012, 149) mukaan tämä voi tapahtua neljällä eri mekanismilla, joista voi olla läsnä useampi kuin yksi. Yksi mekanismeista on edellisessä kappaleessa kuvailtu EDL-alueen kokoonpuristuminen, jolloin partikkelit pääsevät lähemmäs toisiaan van der Waals voimien vaikutuspiiriin. Toinen mekanismi on adsorptio, jossa partikkelin pintaan kiinnittyy vastakkaismerkkinen komponentti, joka on peräisin koagulantista. Tämän seurauksena pintavarauus pienenee ja partikkelien välinen repulsio heikkenee. Silta (eng. bridging) mekanismeissa partikkelin pintaan adsorptoituu polymeerinen koagulantti. Se kykenee kokonsa vuoksi adsorptoitumaan myös vierekkäisiin partikkeleihin eli muodostamaan siltoja niiden välille. Viimeisenä mekanismina on saostuminen, jossa metallikoagulantti saostuu hydroksidiksi. Laskeutuessaan nämä saostumat keräävät mukaansa muita partikkeleita. (Bratby 2016, 81–82.)

## 4 Koagulantit ja volframi

Koagulantit voidaan jakaa metallikoagulantteihin ja polymeereihin. Metallikoagulantit ovat pääosin rauta- tai alumiinipohjaisia ioniyhdisteitä, jotka liukenevat hyvin veteen. Niiden tehokkuus perustuu siihen, että ne muodostavat varauksellisia moniytimisiä komplekseja, jotka voivat adsorptoitua stabiileihin partikkeleihin. (Bratby 2016, 33–34.) Polymeereilla tarkoitetaan luonnossa esiintyviä tai syntetisoituja makromolekyyliä, joita voidaan käyttää sekä koagulanttina että flokkulanttina. Polyelektrolyytit on niiden erikoistapaus, jotka soveltuvat partikkelien epästabiloimiseen. Tässä kappaleessa esitellään erityyppisiä koagulantteja ja niihin liittyvää aikaisempaa tutkimusta. (Bratby 2016, 55–56.)

## 4.1 Metallikoagulantit

Rauta- tai alumiinipohjaisille metallikoagulanteille on tyypillistä muodostaa akvakomplekseja, jotka voivat reagoida eteenpäin hydroksokomplekseiksi. Esimerkiksi alumiinisulfaatti liukenee  $\text{Al}^{3+}$  ja  $\text{SO}_4^{2-}$  -ioneiksi. Alumiinikationi muodostaa vesimolekyylien kanssa akvakompleksin  $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ , jotka voivat luovuttaa protoneita yksi kerrallaan. Tämän seurauksena muodostuu  $[\text{Al}_x(\text{H}_2\text{O})_y(\text{OH})_z]^{n+}$  tyyppisiä akvahydroksokomplekseja, jotka voivat vuorovaikuttaa liuoksen partikkeleihin. Koagulaatiossa sekoitus, pH, ja koagulantin annostus määrittelevät vaikuttavan hydrolysoituneen komponentin. Etukäteen hydrolysoituja koagulantteja voidaan käyttää, kun liuokseen halutaan olosuhteista riippumaton tietynlainen polymerisoitunut komponentti. (Bratby 2016, 39; Howe 2012, 150–152.)

Liuoksen pH vaikuttaa siis siihen minkä tyyppisiksi osalajeiksi rauta- ja alumiinikoagulantit reagoivat. Tämä on olennaista siksi, että yleensä jokin komponenteista sopii epästabiloimiseen paremmin kuin muut. Koagulantin annostuksen tulee olla sopiva partikkelien pitoisuuteen nähden, koska liian suuri annos voi saada ne stabiloitumaan uudelleen. (Bratby 2016, 87–90.) Lämpötila vaikuttaa erityisesti laskeutuvuuteen, koska veden tiheys voi olla liian lähellä muodostuneiden flokkien tiheyttä, jolloin ne laskeutuvat hitaasti (Howe 2012, 156).

Veden sisältämät muut ionit voivat reagoida rauta- tai alumiini koagulanttien kanssa, jolloin ei muodostu riittävästi tarkoituksenmukaisia komponentteja (Howe 2012, 156). Tutkimuksessa, jossa käytettiin biosorbenttia volframin erottamiseen, havaittiin epäorgaanisten ionien heikentävän erotustehokkuutta. Epäorgaaniset ionit siis kilpailivat adsorptoitumis-paikoista volframin kanssa. (Gecol, Ergican, Miakatsindila 2005, 1.) Tässä työssä tarkasteltavassa liuoksessa esiintyy runsaasti erilaisia epäorgaanisia ioneja, joten niillä voi olla merkittävä vaikutus tarvittavaan koagulanttiannoksen suuruuteen. (Howe 2012, 156.)

### 4.1.1 $\text{FeCl}_3$

Plattes et al. (2007, 613) ovat tutkineet volframin erottamista galvanointilaitoksen jätevedestä rautakloridilla. Tutkimuksessa käytetyn emäksisen jäteveden volframipitoisuus oli 321 mg/L. Volframin erottumisen riippuvuutta liuoksen pH:sta ja rautakloridin annostuksesta tutkittiin nk. jar-kokeilla. Rautakloridia lisättiin 390 ja 780 ppm annoksina  $\text{Fe}^{3+}$ -ioneja, jotka vastasivat  $\text{Fe}^{3+}/\text{W}$  moolisuhteita 4 ja 8. Erottumista tutkittiin eri pH-arvoissa (4, 6, 8 ja 10),

ja niitä säädettiin rikkihapolla. Kokeet suoritettiin sekoittimella varustetussa 1 L dekanterilasissa. Laskeutuksen jälkeen volframipitoisuus määritettiin supernatantista otetusta näytteestä ICP-OES:lla. (Plattes et al. 2007, 613–614.)

Erotustehokkuuden havaittiin olevan riippuvainen pH:sta ja se oli parhaimmillaan pH:n ollessa pienempi tai yhtä suuri kuin 6, jolloin yli 99 % kaikesta volframista saatiin erotettua. Suuremmalla rautakloridin annostuksella ei ollut huomattavaa vaikutusta erotustehokkuuteen happamassa liuoksessa, mutta emäksisessä liuoksessa se parani 8–30 prosenttiyksikköä pienempään annostukseen verrattuna. (Plattes et al. 2007, 613–614.)

Emäksisessä jätevedessä volframi on esiintynyt pääosin  $\text{WO}_4^{2-}$  -anionina, kun taas hapan puolella volframin useat eri oksoanionit ovat todennäköisesti olleet vallitseva esiintymismuoto. Rautakationit reagoivat veden kanssa muodostaen rautahydroksidia. Tutkimuksessa ehdotetaan, että koagulaation mekanismina on toiminut oksoanionien adsorptoituminen rautahydroksidiin. Rautahydroksidiflokkit ovat positiivisesti varautuneita ja varauksen suuruus on riippuvainen pH:sta siten, että alhaisemmassa pH:ssa varauksen suuruus kasvaa. Täten happamissa olosuhteissa rautahydroksidi kykenee sitomaan enemmän volframioksoanioneja kuin emäksisissä olosuhteissa. (Plattes et al. 2007, 615.)

Tutkimuksesta ei selviä jäteveden tarkkaa koostumusta. Täten mahdollisten epäpuhtauksien vaikutusta koagulaatioon ei voida arvioida. Liukenemattoman volframin osuudesta ei ollut mainintaa, joten voidaan olettaa kaiken volframin olleen liuenneena. Tutkimuksesta ei myöskään selviä liuoksen laskeutusaikaa, jolla tulokset on saavutettu. Teollisen prosessin kannalta laskeutumiseen käytettävä aika on olennainen tekijä. Tutkimuksen perusteella rautakloridia voidaan käyttää volframioksoanionien epästabiloimiseen vesiliuoksessa, mutta sen erotustehokkuuteen vaikuttavat muutkin tekijät kuin annostus ja pH.

Arseenin erotuksessa rautapohjaiset koagulantit ovat yleisesti tehokkaampia kuin alumiinipohjaiset, koska ne hydrolysoituvat positiiviseksi rautahydroksidiksi. Positiivisen varauksen suuruus riippuu pH:sta, joka vaikuttaa rautahydroksidi partikkelin positiivisesti varautuneiden kohtien määrään. Alhaisessa pH:ssa varauksen suuruus kasvaa, jolloin negatiivisesti varatut arseenin oksoanionit adsorptoituvat paremmin. (Bratby 2016, 206)

## 4.2 Polymeerit

Polyelektrolyytit omaavat funktionaalisia ryhmiä, jotka voivat ionisoitua vesiliuoksessa. Ne voidaan jakaa kationisiin ja anionisiin riippuen sitoutuneista ryhmistä. Polymeeri voi myös olla varaukseton tai sen rakenteessa voi olla sekä positiivisesti että negatiivisesti varautuneita kohtia. Synteettisiä polymeerisia koagulantteja ovat esimerkiksi aktivoitu silika, polyakryyliamidi ja PolyDADMAC. (Bratby 2016, 56–64.)

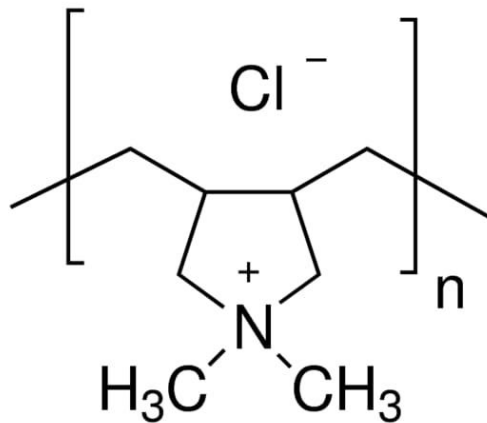
Polyelektrolyytit voivat saostaa liuenneita aineita. Tämän lisäksi keskeistä on niiden adsorptoituminen partikkelien pintaan, jolloin epästabiili tila saavutetaan yleensä silta-mekanismiin kautta. Polyelektrolyytti siis sitoutuu osittain yhden partikkelin pintaan, jolloin jäljelle jäävä osa voi edelleen sitoa muita partikkeleita. Silta mekanismista poiketen se voi myös adsorptoitua kokonaan yhden partikkelin pintaan, jos polyelektrolyytin varaus on vastakkaismerkkinen partikkeleihin nähden. Tällöin partikkelin pinnalle muodostuu positiivisia sekä negatiivisia alueita. Tällaiset partikkelit vetävät toisiaan puoleensa, kun niiden vastakkaismerkkiset pinnat kohtaavat. (Bratby 2016, 248–254.)

Metallikoagulanttien tapauksessa voi olla haastavaa kontrolloida millaisiksi komponenteiksi ne reagoivat vesiliuoksessa. Tämän vuoksi on kehitetty etukäteen polymerisoituja rauta- tai alumiinipohjaisia koagulantteja. Ne voivat olla tehokkaampia kuin tavalliset metallikoagulantit samalla annostuksella. (Howe 2012, 155.) Esimerkiksi polymeeriset alumiinikoagulantit voivat koostua komponenteista kuten  $\text{Al}_3(\text{OH})_4^{5+}$  tai  $\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}^{7+}$ . Polyalumiinikloridi, polyalumiinisilikaattikloridi sekä polyferrisulfaatti ovat esimerkkejä polymerisoiduista metallikoagulanteista. (Bratby 2016, 40–41.)

### 4.2.1 PolyDADMAC

Zeng et al. (2012, 831) ovat tutkineet kuudenarvoisten volframianionien ultrasuodattamista vesiliuoksesta kompleksoimalla ne ensin polyquaternium-6:lla eli PolyDADMAC:lla, jonka rakennekaava on esitetty Kuvassa 4. Kyseessä on synteettinen kationinen polymeeri, jonka molekyyli­massa on yleensä välillä  $2\text{--}3 \cdot 10^6$  atomimassayksikköä (Bratby 2016, 64). Sen tarkoituksena oli muodostaa volframianionien kanssa suurikokoisia komplekseja, jotka eivät pääse ultrasuodatuksessa käytettävän membraanin läpi. Mittaustuloksista havaittiin, että kompleksoituneiden anionien osuus oli riippuvainen polymeerin määrästä tiettyyn raja-

arvoon saakka. Liuoksen pH:lla ei havaittu olevan vaikutusta membraania läpäisemättömän volframin määrään, mikä voisi tutkimuksen mukaan johtua kompleksien stabiilisuudesta. Polymeerin määrän nostaminen suhteessa volframin määrään kasvatti volframin rejektiokerrointa, eli membraanin läpi virtasi vähemmän volframia. Rejektiokerroin oli käytännössä yksi, kun polymeerin määrää nostettiin tarpeeksi. Tällöin volframia ei ole virrannut membraanin läpi. Tutkimuksen mukaan 3 mg polymeeria sitoi 1 mg volframia pH-alueella 3–9. (Zeng et al. 2012, 831–835.)



Kuva 4. PolyDADMAC:n rakennekaava (Sigma-Aldrich, 2022)

Tutkimuksen perusteella voidaan päätellä, että PolyDADMAC:lla voidaan epästabiloida volframianioneita vesiliuoksessa. Sen soveltuvuutta kolloidien tai niitä suurempien partikkelien epästabiloimiseen ei voida tutkimuksen perusteella arvioida.

#### 4.2.2 Polyalumiinikloridi

Zakaria & Ahmad (2020, 1) ovat tutkineet polyalumiinikloridin (PAC) käyttöä epäorgaanisen aineen erottamisessa juomavedestä sekä maatalouden että sähköpinnoitus teollisuuden jätevesistä. Tutkimuksessa verrattiin kaupallisia PAC yhdisteitä korkean alumiinipitoisuuden PAC-Al<sub>13</sub> yhdisteeseen. Tulosten perusteella kummankin tyyppin PAC:t toimivat raskasmetallien (Cd, As, Cr, Ag, Ni ja Cu) erotuksessa. Tutkimuksessa tarkastellun jokiveden raskasmetallien kokonaismäärästä PAC-Al<sub>13</sub> erotti noin 98 prosenttia ja kaupallinen PAC noin



97 prosenttia. Korkeampi alumiinipitoisuus johti tehokkaampaan kolloidien epästabilointiin, kun annostusta nostettiin. (Zakaria & Ahmad 2020, 7–8.)

Tutkimuksessa tehtiin jar-kokeita, joissa 1 litran dekantterilaseihin mitattiin 500 ml joki-vettä. Tämän jälkeen pH säädettiin neutraaliksi lisäämällä suolahappoa tai natriumhydroksidia. Seuraavaksi lisättiin PAC sekä flokkulantti. Tietyn sekoitusajan jälkeen seoksen annettiin laskeutua, minkä jälkeen siitä analysoitiin metallipitoisuudet ICP:llä. (Zakaria & Ahmad 2020, 3.)

Etukäteen hydrolysoidut rauta- ja alumiinipohjaiset koagulantit ovat yleisesti olleet tehokkaampia erottamaan epäpuhtauksia verrattuna niiden hydrolysoimattomiin koagulantteihin. Ne toimivat leveämmällä pH-alueella, eivät ole niin herkkiä lämpötilan suhteen ja saavuttavat saman erotustehokkuuden pienemmällä annostuksella. (Zakaria & Ahmad 2020, 2.) Tutkimuksessa ei tarkasteltu volframin erottamista mutta sen perusteella PAC voisi toimia myös volframin tapauksessa.

## 5 Materiaalit ja menetelmät

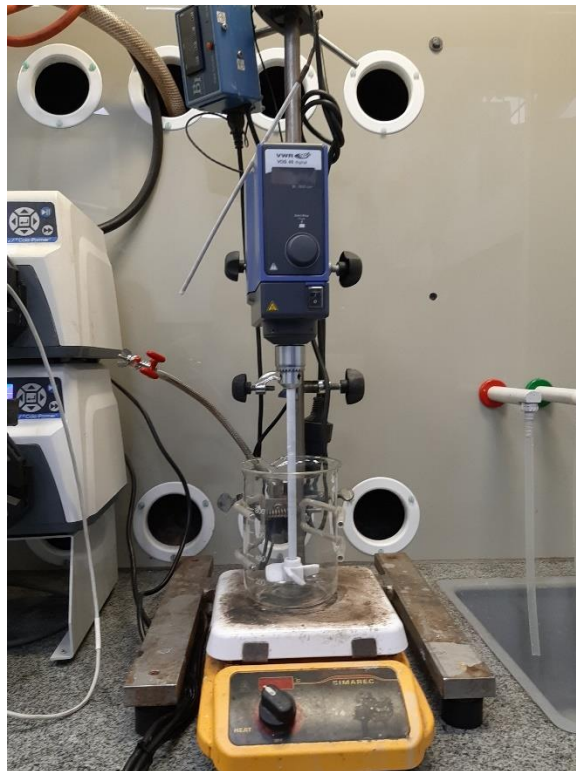
Kokeellisen osan tarkoituksena oli vertailla erilaisten koagulanttien vaikutusta volframin erottumiseen tarkasteltavasta lietteestä. Kokeet suoritettiin soveltaen jar-koe metodia, jota on käytetty aikaisemmissakin tutkimuksissa (Plattes et al. 2007; Zakaria & Ahmad 2020).

### 5.1 Jar-koe

Yleisesti käytetty menetelmä tutkittaessa koagulaatiota ja flokkulaatiota on nk. jar-koe, jolla pystytään tarkastelemaan parametrien vaikutusta koagulaatioon yksi kerrallaan. Koelaitteisto koostuu yleensä rinnakkaisista astioista, jotka täytetään tutkittavalla liuoksella. Niissä on sekoittimet, jotka on kytketty samaan moottoriin. Koagulantin lisäämisen yhteydessä on tärkeää käyttää tehokasta sekoitusta, jotta epästabilointi onnistuu. Flokkulantin lisäämisen jälkeen sekoituksen tehoa lasketaan, jotta muodostuneet flokit eivät hajoaisi. Astioiden tilavuus on yleensä 1–2 litran luokkaa, jotta annosteluvirheiden vaikutus olisi vähäinen eivätkä polyelektrolyytit adsorptoituisi astian seinämiin. Sekoittimien lapojen suositellaan olevan tasaisia ja astioiden neliskanttisia, jotta sekoitus olisi mahdollisimman tehokasta.

Käytettävät liuokset valmistetaan siten, että niistä voidaan tarkasti mitata annostusta vastaava tilavuus. Kun vertaillaan useampaa metallikoagulanttia, kokeet kannattaa tehdä annostuksilla, joissa on yhtä suuri määrä metallikationia. (Bratby 2016, 358–361.)

Tämän tutkimuksen kokeellisen osuuden koelaitteisto on esitetty Kuvassa 5. Siihen kuului termostaatilla varustettu lämpölevy, säädettävä sekoitin, 1 L dekanterilasi ja lämpömittari.



Kuva 5. Koelaitteisto

Dekanterilasiin mitattiin 500 ml lietettä mittalasilla, minkä jälkeen sekoitus kytkettiin päälle nopeudella 300 rpm. Lietteen annettiin termостоitua 60 asteeseen, minkä jälkeen sen pH mitattiin ja säädettiin tarvittaessa rikkihapolla arvoon 3,9. Tämän jälkeen pipetoitiin koagulanttiannos ja käynnistettiin ajanotto. Kolmenkymmenen sekunnin kuluttua sekoitusnopeus muutettiin arvoon 100 rpm, minkä jälkeen pipetoitiin välittömästi 3,5 ml veteen liuotettua flokkulanttia, jonka pitoisuus oli 1,5 g/l. Sekoitus pysäytettiin, kun aikaa oli kulunut 3,5 minuuttia kokeen alusta. Lietteen annettiin laskeutua 10 minuuttia, minkä jälkeen supernatantti

imusuodatettiin. Suodoksesta analysoitiin volframipitoisuus ICP-OES:lla. Analyysimenetelmät on koottu Taulukkoon 3.

Taulukko 3. Työssä käytetyt analyysimenetelmät.

Analyyysi	Laite/metelmä	Esikäsittely
pH	Metrohm 713	Alkuperäinen näyte
Volframipitoisuus	ICP-OES	Suodatinpaperi Whatman 3 (1003–125), huokoskoko 6 µm. Suodosnäyte laimennettiin vedellä ja typpihapolla 500 kertaiseksi.

## 5.2 Käytetyt liuokset

Talukossa 4 on esitetty kokeissa käytetyt koagulantit, joiden lisäksi käytettiin rikkihappoa pH:n säätämiseen ja polyakryyliamidia (SNF FLOPAM FO4125SH) flokkulantina.

Taulukko 4: Kokeissa käytetyt koagulantit

Nimi
Alumiinisulfaatti (Wibax WiAL)
Polyalumiinikloridi (Voda PAC-118)
Ferrisulfaatti (Voda FESU-200)
Rauta (III) kloridi (PLUSJÄRN S 314)
SNF Metalsorb HCO
SNF Metalsorb PCZ
PolyDADMAC (SNF FL-4450)
PolyDADMAC (SNF FL-4540)

Volframipitoinen liete syntetisoitiin douppaamalla yrityksen prosessista haettua liuosta raaka-aineella, joka sisälsi volframia. Lietettä sekoitettiin kokeiden aikana, jotta se pysyisi homogeenisena. Lietettä jouduttiin valmistamaan kaksi kertaa, jotta se riitti kokeiden tekemiseen. Niiden volframipitoisuudet sekä muu koostumus on esitetty Taulukossa 5.

Taulukko 5. Tutkittavan lietteen koostumus.

Alkuaine	Liete 1 suodos pH 4, g/l	Liete 2 suodos pH 4,3 g/l
W	0,605	0,688
Co	31,5	32,8
Ni	2,84	2,68
Cu	0,03	0,18
Fe	0,01	0,02
Mn	1,7	1,69
Mg	2,79	2,85
Zn	1,25	1
Al	0,01	0,03
Ca	0,54	0,54
Cr	0,01	0,002
Cd	0,01	0,01
As	0	0,002
Na	3,11	3,23
S	31,25	32,32
Si	0,1	0,13

## 6 Tulokset ja niiden tarkastelu

Koesarjoja tehtiin viisi. Koesarjoissa 1–3 käytettiin samaa lietettä ja sarjat 4–5 tehtiin uudella lietteellä. Ensimmäisen koesarjan tarkoituksena oli tehdä yleinen kartoitus siitä, mitkä koagulantit voisivat toimia volframin erotuksessa. Tämän perusteella valittiin koagulantit, joiden tutkimista jatkettiin seuraavissa koesarjoissa. Viimeisessä koesarjassa tehtiin vielä alkuperäisen suunnitelman lisäksi kokeet kahdella SNF Metalsorb liuoksella.

### 6.1 Koagulanttien alustava vertailu

Rauta- ja alumiinipohjaisille koagulanteille määritettiin annostilavuus siten, että metallikaationia oli noin nelinkertainen moolimäärä volframin suhteen. Molempien PolyDADMAC polymeerien annos pidettiin samana kuin polymeerisen PAC:n annos. FL-4450 laimennettiin yhden suhde kolmeen ja FL-4540 yhden suhde kuuteen, jotta ne saatiin pipetoitua. Kaikissa kokeissa käytettiin koagulantin lisäksi flokkulantina 3,5 ml polyakryyliamidia, mikä vastasi

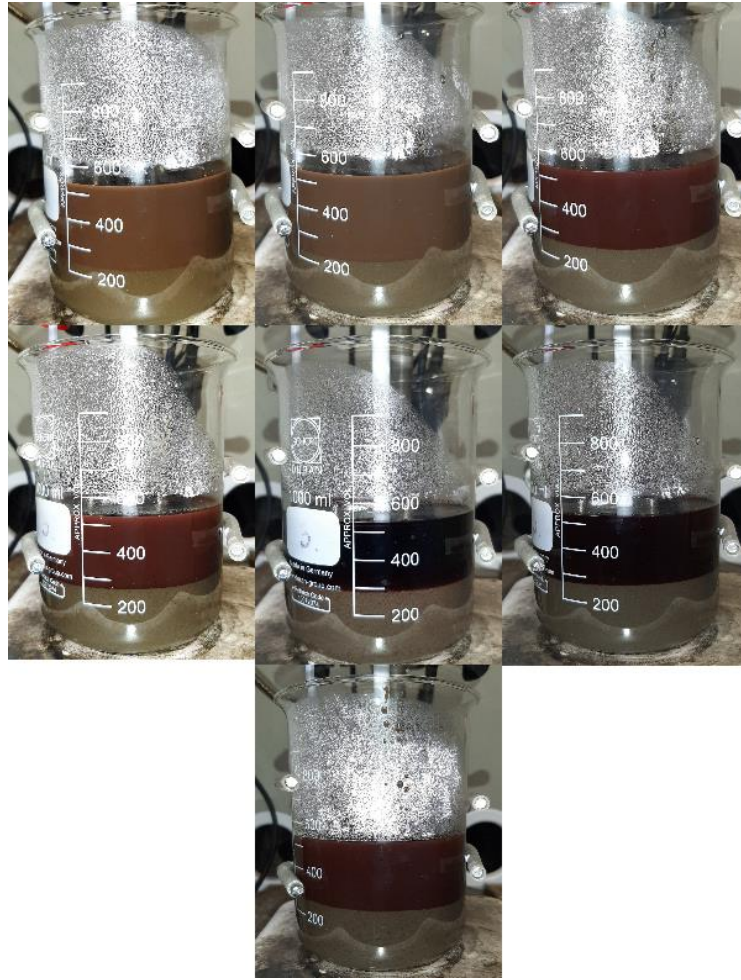
prosessissa käytettävää annosta. Referenssikoe tehtiin pelkällä flokkulantilla. Näiden alustavien kokeiden mittaustulokset on esitetty Taulukossa 6.

Taulukko 6. Koesarja 1 mittaustulokset.

Koagulantti	Annos, ml	$C^{eq}_w$ , g/l
Liete 1 suodos	-	0,605
Referenssi	3,5	0,644
Rautakloridi	1,9	0,674
Alumiinisulfaatti	3,2	0,676
Ferrisulfaatti	2,2	0,661
PAC	1,4	0,466
FL-4450	1,4	0,031
FL-4540	1,4	0,62

Tuloksista nähdään polymeeristen koagulanttien suoriutuneen metallikoagulantteja paremmin. Erityisesti PolyDADMAC FL-4450 kykeni erottamaan volframia tehokkaasti (95 prosenttia). Erikoista oli, ettei toisella PolyDADMAC:lla vaikuttanut olleen vaikutusta volframipitoisuuteen. Tämän arvioitiin kuitenkin johtuneen laimeammasta koagulanttiliuoksesta. Polyalumiinikloridi erotti enemmän volframia kuin tavalliset metallikoagulantit mutta kuitenkin selvästi vähemmän verrattuna FL-4450 polymeeriin. Metallikoagulantit olivat mittaustarkkuuden rajoissa yhtä tehokkaita referenssiin verrattuna. Tosin alkuperäisen lietteen volframipitoisuus oli 0,605 g/l, joten pelkkä flokkulantti ei käytännössä sido volframia.

Kuvassa 6 on esitetty koesarjan 1 laskeutuksen tuloksia. Silmämääräisesti katsottuna rajapintojen korkeuksissa ei ole suurta eroa keskenään. Sen sijaan supernatantin sameudessa ja värissä on eroja. Referenssiin verrattuna sameus oli silmämääräisesti vähäisintä PolyDADMAC:n tapauksessa. Rautapohjaisilla koagulanteilla supernatantti jäi sameaksi ja eniten alkuperäisen lietteen väriseksi. Alumiinipohjaisilla koagulanteilla supernatantti jäi myös sameaksi mutta väriltään lähemmäksi referenssiä kuin rautapohjaisilla.



Kuva 6. Koesarjan 1 kokeiden tilanne 10 minuutin laskeutuksen jälkeen. Kokeet vasemmalta oikealle ja ylhäältä alas: rautakloridi, ferrisulfaatti, PAC, alumiinisulfaatti, FL-4450, FL-4540 ja referenssi.

## 6.2 Rautakloridi ja polyalumiinikloridi erilaisilla annostuksilla

Ensimmäisen koesarjan perusteella myös PAC kykeni sitomaan volframia, joten sitä testattiin vielä kahdella eri annoksella. Lisäksi metallikoagulanteista rautakloridilla tehtiin koe kaksinkertaisella annoksella siltä varalta, että metallikoagulanttien vähäinen vaikutus olisi johtunut liian pienestä annoksesta. Taulukkoon 7 on koottu kaikki PAC:n ja rautakloridin mittaustulokset.

Taulukko 7. PAC ja rautakloridi kokeiden mittaustulokset.

Koagulantti	Annos, ml	$C^{eq}_w$ , g/l
Liete 1 suodos	-	0,605
Referenssi	3,5	0,644
PAC	0,7	0,647
PAC	1,4	0,466
PAC	2,8	0,583
Rautakloridi	1,9	0,674
Rautakloridi	4,7	0,726

Taulukosta 7 nähdään, että rautakloridi sitoi molemmilla annoksilla vähemmän volframia kuin re-ferenssinä toiminut pelkkä flokkulantti. Plattes et al. (2007) tutkimuksessa saavutettiin päinvastainen tulos samoilla rautakationin ja volframin moolisuhteilla. Ero voi johtua siitä, että lietteessä oli todennäköisesti merkittävästi enemmän koagulaatiota häiritseviä komponentteja kuin Plattes et al. (2007) tutkimuksen jätevedessä.

PAC:n tapauksessa 1,4 ml annos saavutti paremman tuloksen kuin 0,7 ml annos mutta yllättäen huonomman tuloksen kuin 2,8 ml annos. Täten 1,4 ml vaikuttaa olleen optimimäärä. Jälkimmäisessä tapauksessa PAC:n erotustehokkuus olisi parhaassakin tapauksessa suhteellisen vaatimaton kyseessä olevassa systeemissä.

### 6.3 PolyDADMAC erilaisilla annostuksilla

Kummallakin PolyDADMAC:lla tehtiin jatkokokeita eri annostuksilla pitäen muut parametrit vakiona. Kokeiden mittaustulokset sekä erotetun volframin osuus alkuperäisestä lietteestä on esitetty Taulukoissa 8 ja 9. Kolmannen koesarjan jälkeen alkuperäistä lietettä valmistettiin lisää, jolloin tehtiin myös uusi referenssikoe (referenssi 2). Neljännessä koesarjassa annostilavuudet olivat kaksinkertaiset kolmanteen koesarjaan verrattuna. Tällä haluttiin selvittää, johtuiko PolyDADMAC koagulanttien välinen ero alustavissa kokeissa eri laimennussuhteista.

Taulukko 8. Koesarja 3 mittaustulokset koagulantilla FL-4450.

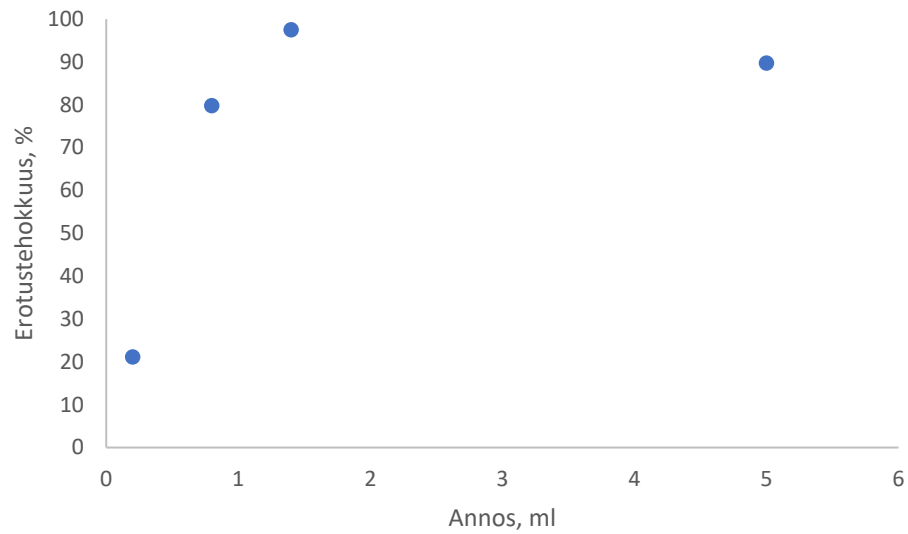
Annos, ml	$C^{eq}_w$ , g/l	Erotustehokkuus, %	Huomioita
3,5	0,644	0	Referenssi 1
0,2	0,477	21	
0,8	0,122	80	
1,4	0,015	98	
5	0,062	90	Hidas suodatus

Taulukko 9. Koesarja 4 mittaustulokset koagulantilla FL-4540.

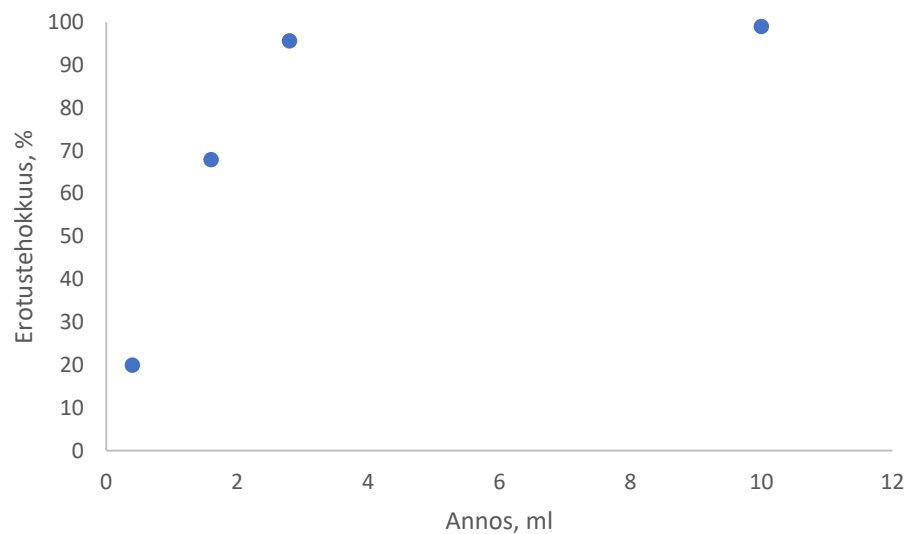
Annos, ml	$C^{eq}_w$ , g/l	Erotustehokkuus, %	Huomioita
3,5	0,661	4	Referenssi 2
0,4	0,551	20	
1,6	0,221	68	
2,8	0,03	96	
10	0,007	99	Hidas suodatus

Erotustehokkuuden riippuvuus annostuksesta molempien polymeerien tapauksessa on esitetty Kuvissa 7 ja 8. Niistä nähdään, että molemmat PolyDADMAC koagulantit erottivat volframia tehokkaasti ja riippuivat samankaltaisesti annostuksesta. Supernatantin suodattavuus oli hyvä lukuunottamatta suurimpia annostuksia vastaavia liuoksia, jotka suodattuivat erittäin hitaasti. Tästä huolimatta erotustehokkuus oli edelleen korkea niissä tapauksissa.



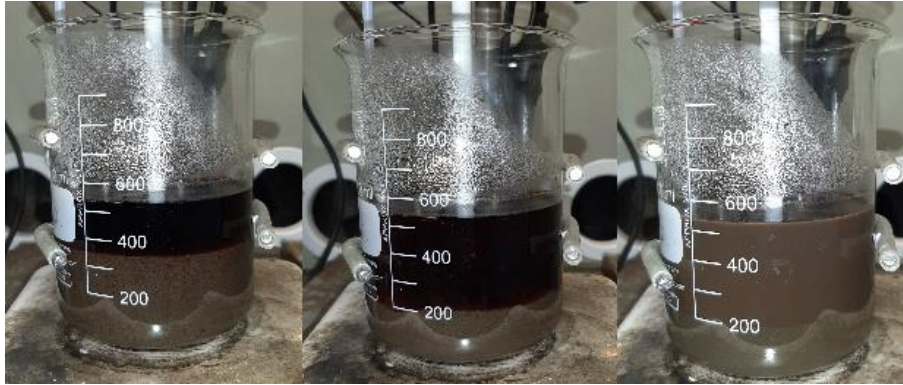


Kuva 7. FL-4450 volframin erotustehokkuus



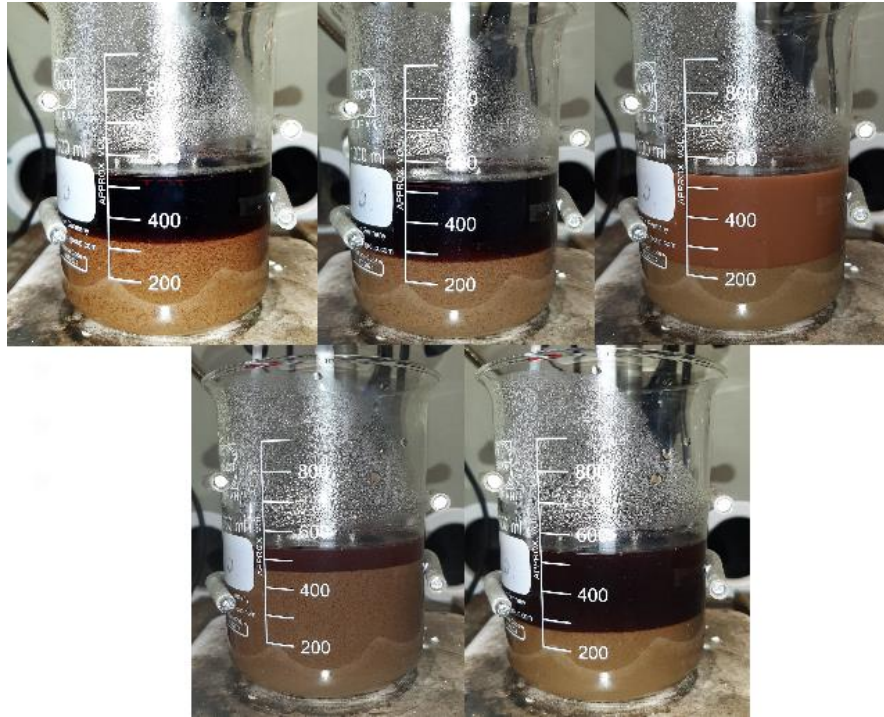
Kuva 8. FL-4540 volframin erotustehokkuus

Kuvassa 9 on esitetty FL-4450 laskeutuksen tuloksia. Siitä nähdään, että 5 ml annosta vastaavan kokeen supernatantti jäi sameaksi ja vaaleanruskeaksi verrattuna 1,4 ml annokseen. Kyseisessä kokeessa volframin erotustehokkuus oli kuitenkin 90 prosenttia, joten jonkin muun komponentin suhteen on tapahtunut siirtyminen takaisin stabiilille alueelle. Tämä on todennäköisesti syynä huonoon suodattavuuteen.



Kuva 9. FL-4450 laskeutus. Järjestys vasemmalta oikealle: 1,4 ml FL-4450 annos 1 min ja 10 min laskeutuksen jälkeen, 5 ml annos 10 min jälkeen.

Kuvassa 10 on esitetty FL-4450 koagulantin ja lietteen 2 referenssikokeen laskeutuksen tuloksia. Samoin kuin FL-4450 koagulantin tapauksessa, niin suurimmalla annoksella supernatantti jäi sameaksi ja sen imusuodattaminen oli hidasta pienempiin annoksiin verrattuna. Kuvasta 10 nähdään myös silmämääräisesti, että 1 minuutin laskeutuksen jälkeen 2,8 ml kokeessa rajapinta on huomattavasti alempana verrattuna referenssiin. PolyDADMAC vaikuttaisi siis tehostavan myös laskeutumista.



Kuva 10. FL-4540 sekä referenssi 2 laskeutus. Ylempi rivi vasemmalta oikealle: 2,8 ml FL-4540 1 ja 10 min jälkeen, 10 ml annos 10 min jälkeen. Alemmalla rivillä on lietteen 2 referenssikokeen tila 1 ja 10 minuutin laskeutuksen jälkeen.

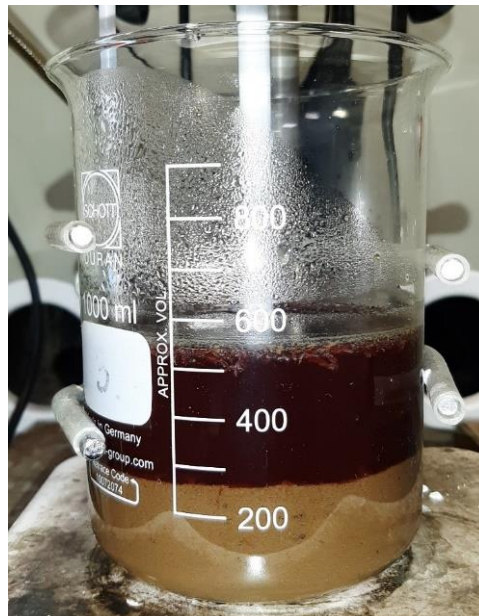
#### 6.4 Kahden SNF Metalsorb koagulantin testaaminen

Alkuperäiseen suunnitelmaan kuuluvien koagulanttien lisäksi kokeiltiin vielä kahta rikki-pohjaista SNF Metalsorb koagulanttia, jotka on suunniteltu raskasmetallien erottamiseen (SNF, 2010). Mittaustulokset on esitetty Taulukossa 10. Tulosten perusteella kumpikaan koagulantti ei kyseisillä annostuksilla vaikuttanut merkittävästi volframipitoisuuteen. HCO:n tapauksessa voidaan kuitenkin havaita johdonmukaisuutta, kun erotustehokkuus kasvaa annostuksen noustessa. PCZ:n erotustehokkuus sen sijaan pysyi käytännössä samana riippumatta annostuksesta.

Taulukko 10. Koesarja 5 mittaustulokset.

Koagulantti	Annos, ml	$C_{eq,w}$ , g/l	Erotustehokkuus, %
Liete 2 suodos	-	0,688	-
Referenssi 2	3,5	0,661	4
HCO	0,5	0,649	6
HCO	2	0,633	8
HCO	5	0,544	21
PCZ	0,5	0,612	11
PCZ	2	0,623	9
PCZ	5	0,611	11

Koesarjassa 5 poikkeavaa muihin koesarjoihin verrattuna oli Kuvassa 11 esitetyn tuntemattoman sakkakerroksen muodostuminen nesteen pinnalle. Analyysin perusteella kyseessä ei kuitenkaan voi olla volframi, joten sakka koostuu todennäköisesti jostakin muusta raskasmetallista, joiden erottamiseen SNF Metalsorb kemikaalit on suunniteltu. Tämän työn kokeellisessa osuudessa suodoksesta analysoitiin kuitenkin ainoastaan volframi.



Kuva 11. HCO 5 ml laskeutus

## 7 Johtopäätökset

Tutkimuksen tavoitteena oli selvittää millaiset koagulantit soveltuvat volframin erottamiseen vesiliuoksesta, kun flokkulanttina käytetään kationista polyakryyliamidia. Tarkasteltavan sulfaattipohjaisen liuoksen pH oli noin 4 ja se sisälsi useita muita epäorgaanisia komponentteja. Kirjallisuuskatsauksen perusteella valittiin erilaisia koagulantteja, joita testattiin jar-koe menetelmää soveltaen.

Mittaustulosten perusteella polymeeriset koagulantit PolyDADMAC ja PAC paransivat volframin erotustehokkuutta verrattuna pelkkään flokkulantti käsittelyyn. Sen sijaan rautakloridi ja alumiinisulfaatti eivät vaikuttaneet volframipitoisuuteen. Parhaiten volframia sitoi PolyDADMAC, jolla saavutettiin 98 prosentin erotustehokkuus. Kationinen PolyDADMAC on todennäköisesti saostanut volframianionit. Se on voinut myös saostua jonkin muun metallin kanssa, jolloin volframi on laskeutunut muun sakan mukana. Lisäksi kiintoaine laskeutui nopeammin verrattuna pelkän flokkulantin käyttöön.

Polymeeriset koagulantit siis soveltuvat volframin erottamiseen kyseessä olevissa olosuhteissa, kun vesiliuos sisältää myös paljon häiritseviä komponentteja. Tässä tutkimuksessa ainut muutettava parametri oli koagulantin annos. Lämpötilan, sekoituksen sekä pH:n vaikutuksen arviointi vaatii jatkotutkimuksia. Koagulantteja tulee myös kokeilla teollisissa olosuhteissa, joissa esimerkiksi sekoitus tai annostelutapa voi poiketa laboratoriokokeista.

## Lähteet

Barré T, Arurault L, Sauvage FX (2005) Chemical behavior of tungstate solutions. *Spectrochimica Acta. Part A, Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 61(4): 551-557.

Bratby J (2016) *Coagulation and Flocculation in Water and Wastewater Treatment – Third Edition*. London: IWA Publishing.

British Geological Survey, 2011. Tungsten profile. Saatavissa: [https://www2.bgs.ac.uk/mineralsuk/download/mineralProfiles/tungsten\\_profile.pdf](https://www2.bgs.ac.uk/mineralsuk/download/mineralProfiles/tungsten_profile.pdf)

Gecol H, Ergican E, Miakatsindila P (2005) Biosorbent for tungsten species removal from water: Effects of co-occurring inorganic species. *Journal of Colloid and Interface Science; J Colloid Interface Sci* 292(2): 344-353.

Howe KJ (2012) *Principles of Water Treatment*. Hoboken: Wiley.

Huntsman P, Skeaff J, Pawlak M, Beaudoin R (2018) Transformation/dissolution characterization of tungsten and tungsten compounds for aquatic hazard classification: T/D Examination of Tungsten and Tungsten Compounds. *Integrated Environmental Assessment and Management* 14(4): 498-508.

Koutsospyros A, Braida W, Christodoulatos C, Dermatas D, Strigul N (2006) A review of tungsten: From environmental obscurity to scrutiny. *Journal of Hazardous Materials; J Hazard Mater* 136(1): 1-19.

Lassner E and Schubert W, (1999) *Tungsten*. Boston: Springer.

Plattes M, Bertrand A, Schmitt B, Sinner J, Verstraeten F, Welfring J (2007) Removal of tungsten oxyanions from industrial wastewater by precipitation, coagulation and flocculation processes. *Journal of Hazardous Materials; J Hazard Mater* 148(3): 613-615.

Rumble JR (2021) *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. Boca Raton, FL: CRC Press/Taylor & Francis.

Schweitzer GK and Pesterfield LL, (2010) *The Aqueous Chemistry of the Elements*. New York: Oxford University Press.

SNF 2010. METALSORB Heavy Metal Chelating Agents. Saatavilla: <https://www.snf.com/wp-content/uploads/2019/12/METALSORB-Heavy-Metal-Chelating-Agent-EN.pdf>

Tadros TF (2015) *Interfacial Phenomena and Colloid Stability*.: De Gruyter.

Zakaria ZA, Ahmad WA (2020) Organic and Inorganic Matter Removal Using High Polymeric Al13 Containing Polyaluminium Chloride. *Water, Air, and Soil Pollution* 231(6).

Zeng J, Sun X, Zheng L, He Q, Li S (2012) Recovery of Tungsten (VI) from Aqueous Solutions by Complexation-ultrafiltration Process with the Help of Polyquaternium. *Chinese Journal of Chemical Engineering* 20(5): 831-836.

