Nanofibrilloitu selluloosa resurssiviisaassa kaivosvesien käsittelyssä

Salla Venäläinen
Maaperä- ja ympäristötiede
Helsingin yliopisto

Sisältö

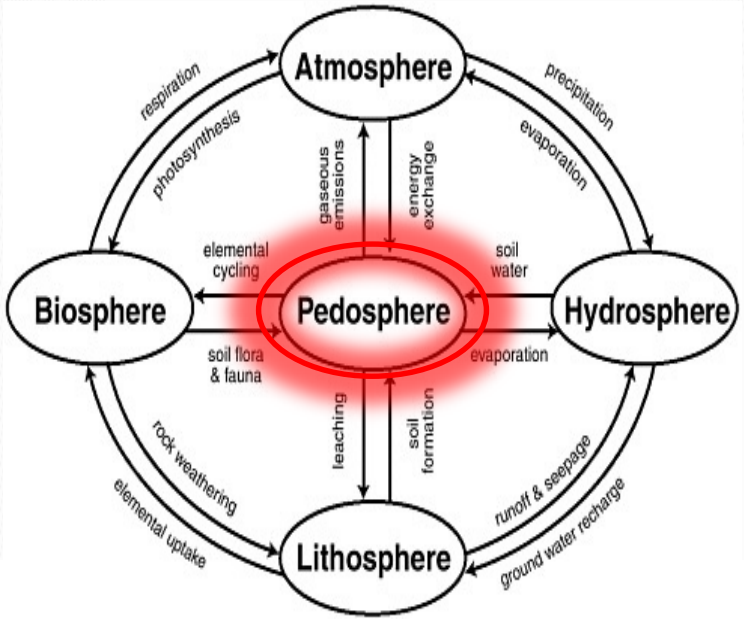
- Kaivostoiminta maaperätieteilijän näkökulmasta
- Biokasaliuotuksen kemiaa
- Prosessivesien käsittely
- MoLuRes-hanke
- Tulokset
- Johtopäätökset

Kaivostoiminta maaperätieteilijän näkökulmasta

- **Kaivostoiminta kiihdyttää alkuaineiden vapautumista biogeokemialliseen kiertoon**

- **Pedosfääri (maaperä) sijoittuu biogeokemiallisen kierron keskelle**

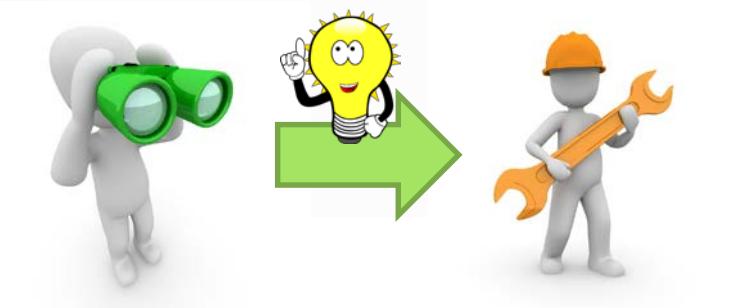
  ← toimii rajapintana abioottisen (**litosfääri**, **hydrosfääri, atmosfääri**) ja bioottisen (**biosfääri**) ympäristön välillä



Kaivostoiminta maaperätieteilijän näkökulmasta

- **Maaperä- ja ympäristötiede tarjoaa laajan näkökulman kaivostoimintaan liittyviin ympäristökysymyksiin**
  - **sivuvirtojen ja jätteiden käyttäytyminen ympäristössä**
    - lyhyt- ja pitkäaikaiset vaikutukset pedosfääriin, biosfääriin ja hydrosfääriin
    - kemialliset reaktiot, aineiden liikkuvuus, toksisuus ym…
  - **kaivostoiminnasta aiheutuvat ympäristöriskit**
    - maaperän ja sedimentin kontaminoituminen, vesistöjen suolaantuminen, suorat ja epäsuorat vaikutukset eliöstöön jne.

→ **tarjoaa työkaluja sivuvirtojen ja jätteiden hallintaan**



Biokasaliuotuksen kemiaa

- **Monet arvokkaat metallit esiintyvät kallioperässä sulfidimineraaleina**
  - esim. Ni, Zn, Co, Cu
  - sivukiviaineksessa usein runsaasti pyriittiä (FeS_2) tai rautasulfidia (FeS)
- **Metallien erottaminen malmimineeraleista biokasaliuotuksella**
  - mikrobit hapettavat mineraaliaineksen ferrorautaa (Fe^{2+}) ferriraudaksi (Fe^{3+})
  - hapettunut Fe^{3+} toimii elektroniakseptorina malmimineraalien (esim. kuparikiisu, $CuFeS_2$) hapetuksessa → **Cu^{2+} liukenee**
  - Fe^{3+}:n hydrolyysi tuottaa **protoneja**
  - rikin (S) mikrobiologinen hapetus tuottaa **rikkihappoa (H_2SO_4)**

$$4FeS_2 + 14H_2O + 15O_2 \rightarrow 4Fe(OH)_3 + 8SO_4^{2-} + 16H^+$$

→ **prosessivedet usein <u>hyvin</u> happamia, sis. runsaasti liuenneita metalleja**

Prosessivesien käsittely

- **Metallien talteenoton jälkeen happamat prosessivedet käsitellään**
  - **kalkkikivellä** ($CaCO_3$) tai sen johdannaisilla **kalsiumoksidilla** (CaO) tai **-hydroksidilla** ($Ca(OH)_2$)

    ← peräisin kallioperän **uusiutumattomista** luonnonvaroista
  - teollisesti tuotetulla **natriumhydroksidilla** (NaOH)

    → **voimakas pH:n nousu**

    → Al^{3+} ja useimmat raskasmetallit saostuvat liuosfaasista hydroksideina, osa sulfaatista saostuu kipsinä ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$)

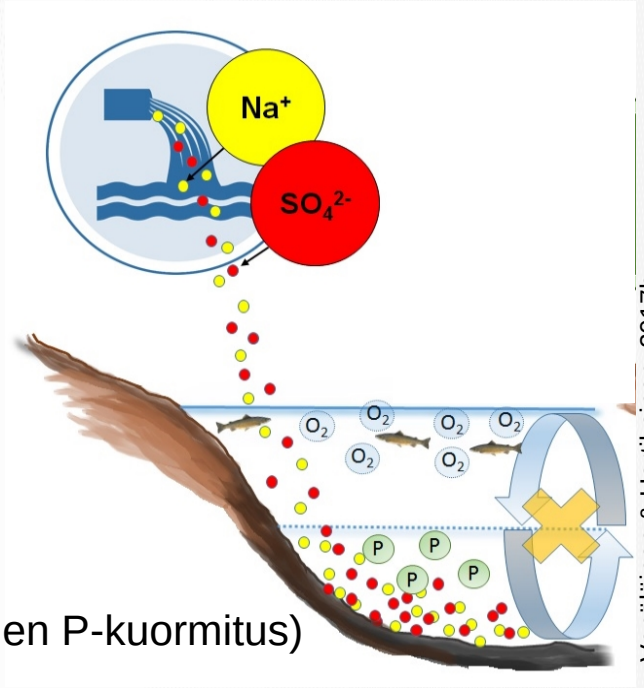
    → sakka erotellaan vesimassasta ja läjitetään **jätteenä**

    → **arvokkaita metalleja poistuu lopullisesti kierrosta**
  - heikosti saostuvat ionit (Na^+, SO_4^{2-}) jäävät liuosfaasiin

    → kulkeutuvat kaivoksen purkuvesiä vastaanottaviin vesistöihin

Vesistöjen suolaantuminen

- **Suolapitoiset vedet makeaa järvivettä tiheämpiä**
  - → painuvat vastaanottavien vesistöjen pohjaan
    - → osmoottinen stressi eliöstölle
  - → **pysyvä kemiallinen kerrostuminen**
    - → vesimassan vuosittaiset täyskierrot estyvät

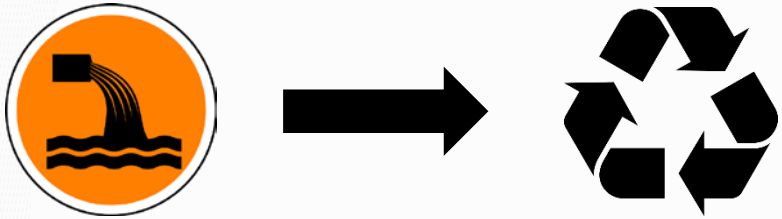


Venäläinen & Hartikainen, 2017b

- **Täyskiertojen puuttuessa**
  - alusveden happipitoisuus laskee
  - → sedimentin Fe^{3+} pelkistyy ***liukoiseen*** Fe^{2+}-muotoon
  - → Fe-hydroksidien pidättämä fosfori (P) liukenee (sisäinen P-kuormitus)
    - → **rehevöitymisriski kasvaa**
- **Metallipäästöjen ohella yksi vaikeimmin ratkaistavia kaivostoiminnan aiheuttamia ympäristöongelmia**

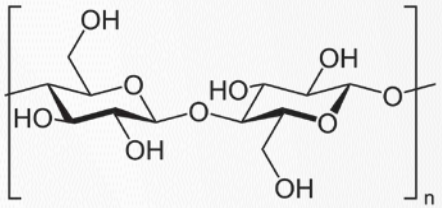
Modifioidut luonnonaineet – resurssiviisaat ympäristönsuojeluratkaisut (MoLuRes)

- **MoLuRes-hankkeessa tutkitaan nanofibrilloidun selluloosan (NFC, ”nanosellu”) hyödyntämistä teollisten prosessivesien käsittelyssä**
  - **Tavoitteena löytää resurssiviisaita ja kiertotalousmallin mukaisia vaihtoehtoja perinteiselle prosessivesien kalkkikäsittelylle eli**
    - tehostaa metallien **kierrätystä**
    - vähentää metalli- ja sulfaattikuormituksesta aiheutuvia **ympäristöriskejä**
    - vähentää kallioperän **uusiutumattomien luonnonvarojen** käyttöönottoa
    - vähentää teollisuudessa muodostuvan **jätteen** määrää



Nanofibrilloitu selluloosa (NFC)

- **Uusiutuvista luonnonvaroista bioteknologian keinoin tuotettu biopolymeeri**
  - selluloosa on maailman yleisin luonnonpolymeeri



- **Koostuu nanokokoluokan selluloosafibrilleistä**
  - suuri ominaispinta-ala → **reaktiivisuus**
  - hydratoituu vedessä voimakkaasti → muodostaa paksun **geelin**
  - **kemialliset ominaisuudet** kohtuullisen helposti muokattavissa
    - esim. anioninen (neg. varautunut) / kationinen (pos. varautunut)

→ **pystyy pidättämään erityyppisiä aineita funktionaalisiin ryhmiinsä**

→ **kemiallisten ominaisuuksien hyödyntäminen prosessivesien käsittelyssä?**

→ **pidättyneiden alkuaineiden vapauttaminen takaisin kiertoon?**

Nanofibrilloitu selluloosa (NFC)

- **MoLuRes-hankkeessa tutkittava NFC**
  - materiaalin tuottaja UPM-Kymmene Oyj
  - TEMPO (2,2,6,6-tetrametyylipiperidiini-1-oksyyli) -avusteinen hapetus
    - hydroksyyliryhmien hapettaminen karboksyyliryhmiksi
  - mekaaninen dispergointi veteen + pH:n nosto

    → **viskoosi anioninen (negatiivisesti varautunut) geeli**

    → **positiivisesti varautuneiden kationien pidätys mahdollista**

- **Ennen kokeita NFC-geelin lisälaimennus vedellä**

  → kuiva-ainepitoisuudeltaan **1.8-%, 1.4-% ja 1.1-% geelit (NFC1.8, NFC1.4 ja NFC1.1)**
    - tutkittiin erillisinä sorbentteina
    - **yli 98% tutkittavien geelien massasta oli vettä!**

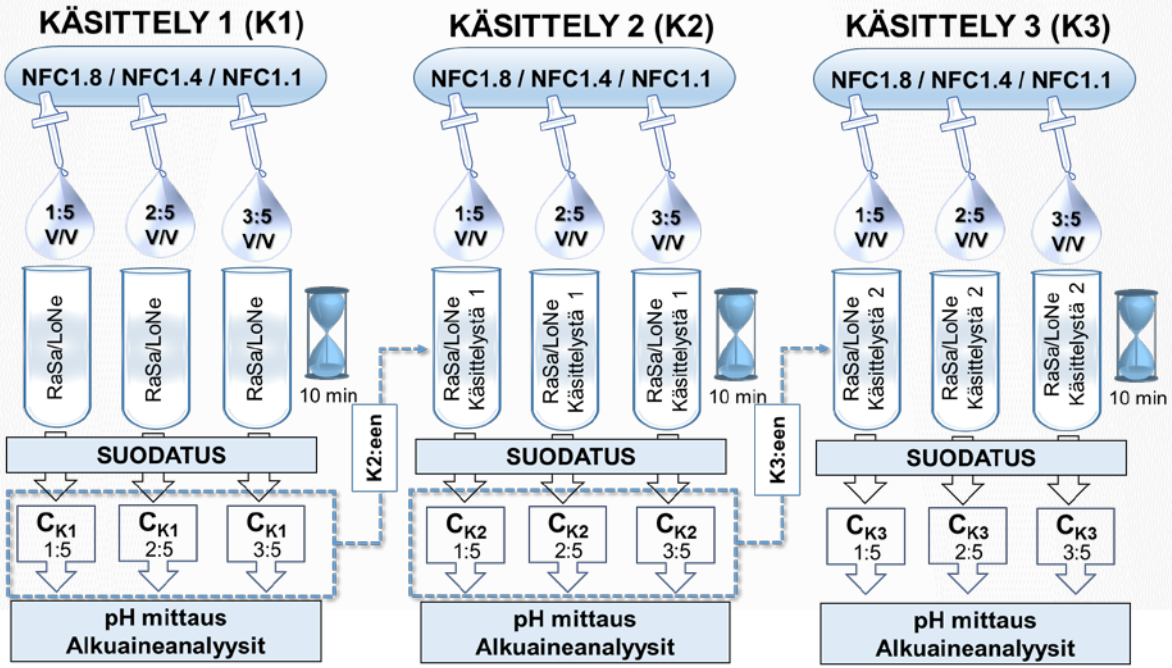
Tutkittavat prosessivedet

- **Malliaineina Terrafame Oy:n monimetallikaivoksen autenttiset prosessivedet**
  - erittäin happamat (pH n. 3) ja runsaasti liukoisia metalleja ja sulfaattia sisältävät prosessivedet (**RaSa**)
  - loppuneutraloidut (pH n. 6.5) ja runsaasti natriumsulfaattia sisältävät prosessivedet (**LoNe**)
  - **ei päästetä luontoon sellaisenaan**
    - kalkkikäsittely ja pH:n säätö

Lentokuva Vallas Oy

Pidätyskokeet laboratoriossa

- **Prosessivesien käsittely eri NFC-geeleillä (NFC1.8, NFC1.4** tai **NFC1.1)**
  - reaktioaika **10 min**
  - geeli-prosessivesi –(tilavuus)suhde **1:5, 2:5** tai **3:5**
  - käsiteltiin sama vesierä kolmeen kertaan (**K1, K2** ja **K3**)
  - mitattiin kunkin käsittelyn jälkeen prosessivedestä metallit (**Fe, Mn, Al, Ni, Na, Mg**) ja **SO_4^{2-}-S** sekä **pH**



Tulokset

- **Anioniset NFC-geelit pidättivät tehokkaasti ja <u>samanaikaisesti</u> sekä metallikationeja että sulfaattianioneja liuoksen pH:sta riippumatta**

- **Kationien pidättyminen ylitti moninkertaisesti NFC:n negatiivisen varaustiheyden**
  - → pidättyminen ei puhtaasti elektrostaattista
  - → kovalenttisten metalli-ligandi –kompleksien muodostuminen NFC:n ja metallikationien välille
  - ← prosessiveden korkea suolapitoisuus edesauttoi kompleksien muodostumista

- **NFC-geelin laimentaminen tehosti sen pidätyskapasiteettia**
  - kun NFC-geelin kuiva-ainepitoisuus **pieneni n. 40%** (1.8-% → 1.1-%)
    - **metallien** pidättyminen **kasvoi 250%**
    - **sulfaatin** pidättyminen **kasvoi 217%**
  - → NFC-geelin laimentaminen vähensi selluloosafibrillien keskinäistä vuorovaikutusta
  - → tehosti liuoksen sisältämien ionien ja pidätyspintojen välistä kontaktia

Tulokset: RaSa

- **Happaman metallipitoisen prosessiveden (RaSa) kolmiportainen käsittely poisti NFC-geelin paksuudesta ja annostelusta riippuen**
  - **32—73% metallikationeista** (yhteenlaskettu lähtöpitoisuus n. 500 mmol L^{-1})
  - **34—75% sulfaattianioneista** (lähtöpitoisuus n. 500 mmol L^{-1})
    - paras lopputulos saavutettiin käsittelemällä prosessivettä löysällä geelillä

      → **vähentää raaka-aineen tarvetta**

- **Käsittelytulos on merkittävä kun huomioidaan, että**
  - pitoisuudet prosessivedessä olivat alkujaan ***huomattavan*** korkeat
  - yli 98% käytettyjen NFC-geelien massasta oli **vettä** ja loput **biomassaa** **(vrt. kallioperän uusiutumattomat luonnonvarat)**

Tulokset: LoNe

- **Loppuneutraloidun Na_2SO_4-pitoisen prosessiveden (LoNe) kolmiportainen käsittely poisti NFC-geelin paksuudesta ja annostelusta riippuen**
  - **34—71% natrium-ioneista** (lähtöpitoisuus n. 93 mmol L^{-1} = 2140 mg L^{-1})
  - **43—85% sulfaattianioneista** (lähtöpitoisuus n. 43 mmol L^{-1} = 4130 mg L^{-1})
    - paras resurssitehokkuus saavutettiin käsittelemällä prosessivettä löysällä geelillä keskivertoannostelulla
- **Käsittelytulos on merkittävä kun huomioidaan, että**
  - Na^+:n ja SO_4^{2-}:n pidättäminen liuosfaasista on tunnetusti erittäin vaikeaa

Johtopäätökset

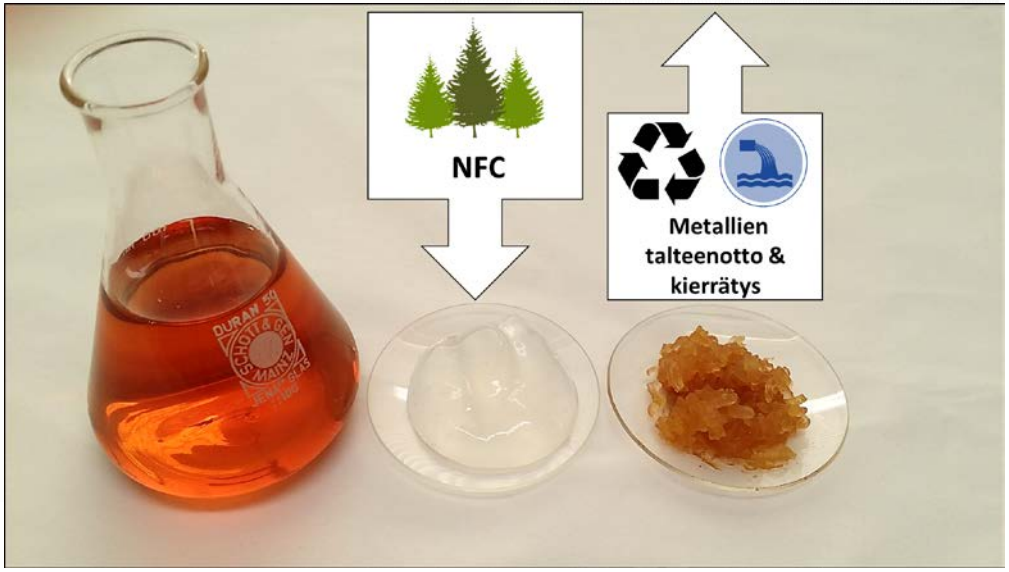
- **Kaivosteollisuudessa tarvitaan uudenlaisia vesienkäsittelymenetelmiä**
- **Anionisoitu NFC-geeli saattaa sopia erittäin suolapitoisten prosessivesien (esi)käsittelyyn**

  → vähentäisi loppuneutraloinnissa tarvittavien kemikaalien määrää

  → vähentäisi jätteenä läjitettävän metallipitoisen kipsisakan määrää
- **Metallien vapauttaminen NFC:stä**
  - polttamalla?
    - hiilivety-yhdiste (+ vettä)
  - kemiallinen regenerointi?

  → **kierrätys?**
- **Teknistaloudelliset selvitykset?**

→ **Työ jatkuu ☺**



Kiitos!

- Maa- ja vesitekniikan tuki ry.
- Maj & Tor Nesslingin säätiö
- K.H. Renlundin säätiö
- Salaojituksen tukisäätiö

Viitteet:

Venäläinen, S.H. & Hartikainen, H. 2017a. Retention of metal and sulphate ions from acidic mining water by anionic nanofibrillated cellulose. Science of the Total Environment 599–600: 1608–1613.

Venäläinen, S.H. & Hartikainen, H. 2017b. Anionic nanofibrillated cellulose – A sustainable agent to recover highly soluble salts from industrial effluents. Environmental Technology & Innovation 8: 282—290.

Venäläinen, S.H. & Hartikainen, H. 2018. Resource-efficient purification of acidic multi-metal process water by means of anionic nanofibrillated cellulose. Journal of Cleaner Production. In press.