

Kainuun liitto



KAJAANIN
AMMATTIKORKEAKOULU
UNIVERSITY OF APPLIED SCIENCES

GEOMATERIALS



KAINUUN ETU



KAINUUN VOIMA OY



storaenso



ekokymppi



Juuan
Dolomiittikalkki Oy



AQUAMINERALS

oulu
water
alliance Ltd. 

Rudus

**PIELISEN
BETONI OY**



VALUGRILLI

OULUN YLIOPISTO
UNIVERSITY OF OULU



CONSOLIS

Tavoite

Projektin tavoitteena on tutkia ja kehittää geopolymeeritekniikkaan pohjautuvia uusia tuotteita ja luoda näin uusia korkean teknologian liiketoimintamahdollisuuksia.

Projektissa tutkitaan ja prosessoidaan mineraalivarantoja ja teollisuuden sekä voimalaitosten yhteydessä syntyviä sivuvirtoja ja poisteita.

Tavoitteena on uusien menetelmien kehittäminen, jotta teollisten sivuvirtojen hyötykäyttöpotentiaalia saadaan parannettua uusina tuotteina ja käsittelytapoina.



Projektin tutkimusalueet

Projektin tuotekehitystoiminnan painopisteitä ovat:

1. Geopolymeeripohjaisten sideaineiden (mm. tuhkat, metakaoliini) soveltaminen ja käytön optimointi betonivalmistuksessa

Tavoitteena on mm. mahdollisuuksien mukaan kehittää täysin ilman kalkkipohjaista sementtiä toimiva sideaine

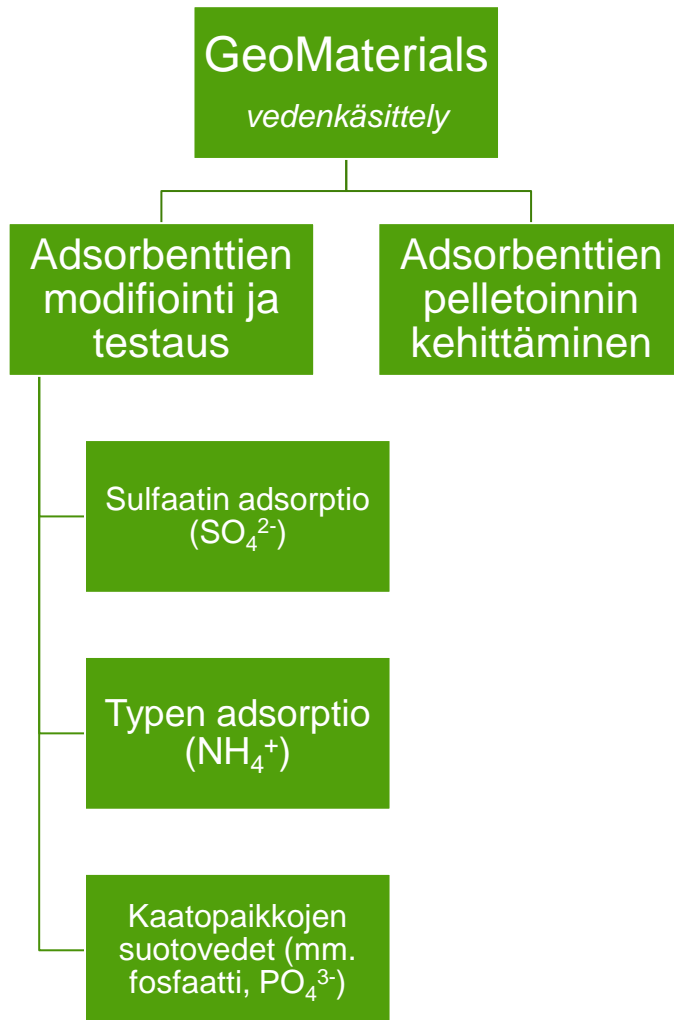
2. Haitallisia aineita adsorboivat rakeistetut tuotteet

Tavoitteena uusi kilpailukykyinen adsorptiotuote sulfaateille ja ammoniumtyypelle määritetyssä käyttöolosuhteessa: lentotuhkat, muut teolliset sivuvirrat ja (paikalliset) mineraalit sellaisenaan ja modifioituna

3. Nopeaa stabilointia edellyttävät kohteet

Kaatopaikkojen pintarakenteet, vanhan tierakenteen stabilointi, maanalaisten rakenteiden tukitoimenpiteet (ruiskubetonointi), kaivosten vedenhallinta, kaivostäytöt, kaivosten ajorampit yms.

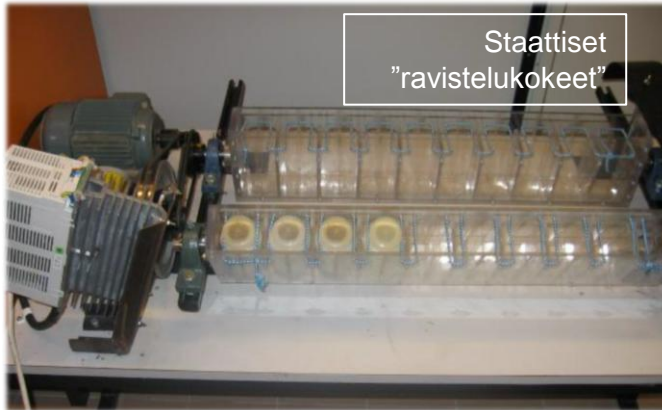
Vesitutkimusten painopiste



- Aiempi hanke: Kainuun mineraalivarantojen tuotteistaminen ja jalostuksen kehittäminen.
- Saavutettu lupaavia tuloksia raskasmetallien ja fosfaatin poistossa, joista on syntynyt kaupallisia vedenkäsittelytuotteita.
- GeoMaterials-hankkeen tavoitteena on hyödyntää aiemman hankkeen tuloksia: mm. sulfaatin poistoon soveltuvan adsorbenttin kehittäminen.
- Aiempia adsorbentteja voidaan kemiallisesti modifioida adsorptio-ominaisuuksien parantamiseksi.
- Lisäksi tutkitaan mineraalipohjaisten adsorbenttien pelletointia, siten että muodostuu huokoinen ja suuren ominaispinta-alan rakenne.

- **Sulfaatin** (SO_4^{2-}) poisto vedestä on vaikeaa sulfaattisuolojen hyvän liukoisuuden ja stabiilisuuden vuoksi.
- Yleinen menetelmä sulfaatin poistoon on saostaminen kipsinä. Projektin kannalta mielenkiintoista on lehtotuhkien käyttö (pH:n nosto ja Ca^{2+} :n lähde → saostuminen) sekä mineraali- ja muut adsorbentit.
- Sulfaatti adsorboituu pinnoille, joilla on positiivinen tai neutraali varaus. Useilla mineraaleilla pintavarauksella on negatiivinen → tarve kem. tai fys. modifioinnille.
- Todennäköisesti sopiva sovelluskohde **sulfaatin adsorptiolle** ovat **vesijakeet kipsisaostuksen jälkeen** (ei liian suuri sulfaattipitoisuus).
- **Typen** adsorptiosta on tutkittu runsaasti sekä ammoniumtypen (NH_4^+) että nitraatin (NO_3^{2-}) poistoa. Näistä NH_4^+ on enemmän relevantti.
- Perinteinen menetelmä: biologinen poisto (nitrifikaatio-denitrifikaatio). Ongelma Suomessa lämpötila (huono toimivuus kun $T < 12\text{ °C}$). Adsorptio ei ole lämpötilasta riippuvainen.
- Zeoliiteilla on saatu lupaavia tuloksia NH_4^+ -poistossa.
- Käytetty zeoliitti mahdollista käyttää lannoitteena kuitenkin mm. raskasmetalliadsorptio huomioiden.

Adsorptiotutkimus



Jar-kokeet

- Käyttö saostuksen apuaineena



Dynaamiset kolonnikokeet

- Adsorbenttien käyttöikä.
 - breakthrough-arvo
- Suodattimen mitoitussarvot:
 - Tilavuus
 - Pintakuorma (Q / A)
 - Viipymäaika
- Käytetyn adsorbenttien regenerointi / hävitys?



Pilot-kokeet

- Mitoituksen tarkistus kentällä
- Effluentin laadun vaihtelun vaikutus

- Adsorptioisotermit
 - Poistettavan yhdisteen jakautuminen liuos- ja kiinteään faasiin välillä tasapainotilassa.
- Maksimiadsorptiokapasiteetti
 - mg/g (monolayer)
- Olosuhteiden vaikutus:
 - pH
 - Kilpailevat ionit
 - Lämpötila

Mitä tutkitaan?

- **Materiaalien modifiointi**

- Geopolymerisointi
- Protonointi (käsittely hapolla)
- Impregnointi metalleilla tai metallioksidoilla
- Amiiniryhmien lisääminen
- Orgaanisten ryhmien lisääminen (mm. pinta-aktiiviset yhdisteet).
- Terminen käsittely
- Hienontaminen

- **Materiaalien karakterisointi**

- XRF, XRD
- Partikkelikoko
- Hehkutushäviö
- Ominaispinta-ala, huokoskokojakauma
- SEM-EDS / FE-SEM-EDS
- IR-spektroskopia
- pH_{zpc}
- Pintavaraus

- **Adsorptiotehon määrittäminen ja siihen vaikuttavat tekijät**

- Adsorptioisotermit
- Desorptio
- Kinetiikka (viipymä / ravisteluaika)
- pH
- Poistettavan aineen pitoisuus
- Muut anionit, niiden pitoisuus → kilpaileva adsorptio
- Adsorbentin annostus
- Lämpötila

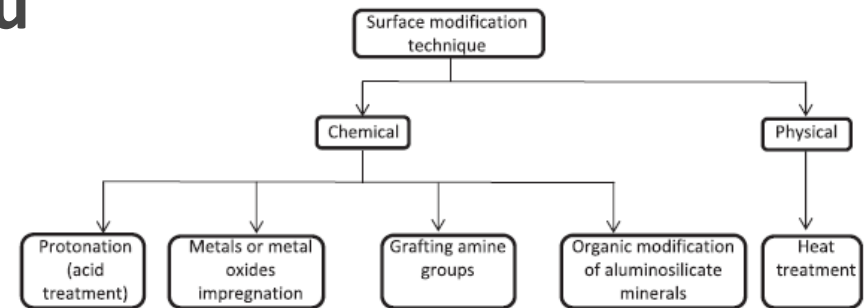
Alustavia koeparametreja malliliuoksille

		Synteettinen kunnallinen jätevesi	Synteettinen kaivosvesi	Kaatopaikan valumavesi
Parametrit laboratoriokokeisiin	pH	4, 6, 8	4, 6, 8	4, 6, 8
	Sulfaatti [mg/l]	-	1000	-
	Ammonium [mg/l]	50	-	1000
	Fosfaatti [mg/l]	-	-	Mitattava
	Adsorbentin annostus [g/l]	0,1 – 10 g/l	0,1 – 10 g/l	0,1 – 20 g/l
	Kontaktiaika kolonnissa [min]	60	60	60
	Lämpötila [°C]	22	22	22
Tehtävät kokeet	Ravistelukokeet	x	x	x
	Jar-kokeet	x	x	
	Kolonnikokeet	x	x	x
	Kenttäkoe (reaalivesi)	x		x

Modifiointimenetelmien vertailu

erityisesti anionien poistossa

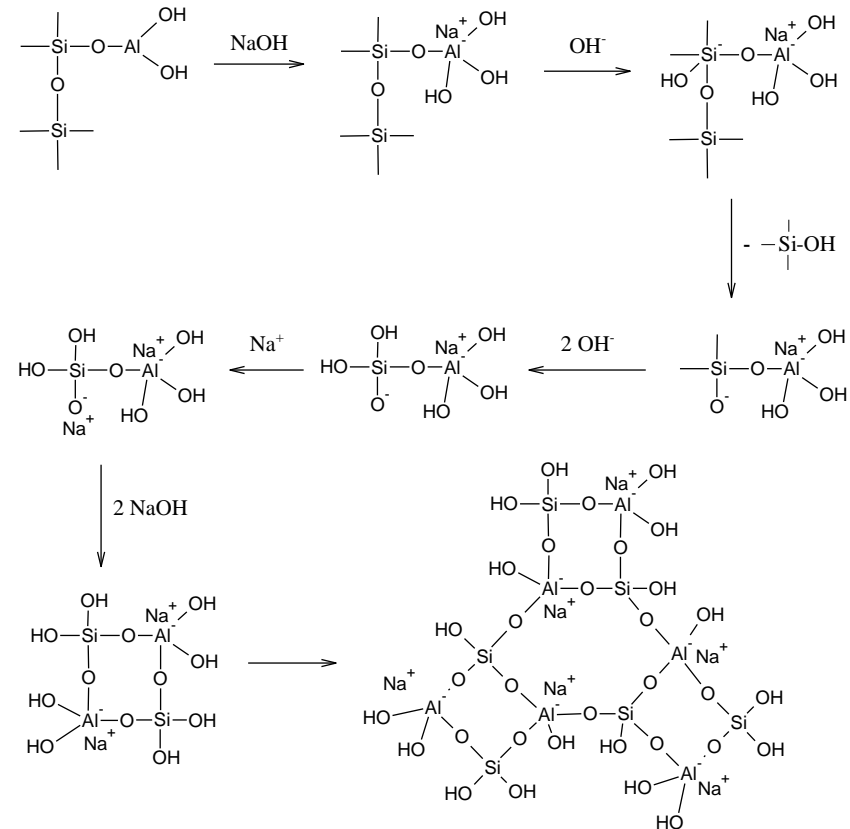
- Geopolymerointi
 - + Edulliset kemikaalit (NaOH, KOH, vesilasi)
 - + Mahdollista käyttää materiaalina mm. lentotuhkaa (= jätemateriaali)
- Protonointi (käsittely hapolla)
 - + Edulliset kemikaalit (HCl, H₂SO₄, NaHSO₃)
 - + Adsorbentin helppo regenerointi
 - + Käytetty adsorbentti mahdollinen lannoite (nitraatin poistossa)
 - Ei selektiivinen (muut anionit kilpailevat)
 - Toimii parhaiten happamissa olosuhteissa (pH 3 – 5)
- Impregnointi metalleilla ja -oksidoilla
 - + Voi lisätä pinta-alaa ja huokostilavuutta
 - + Laaja toiminta-alue pH:n suhteen
 - + MgO:n modifioinnissa hyviä tuloksia!
 - Osa reagensseista kalliita (ZnCl₂, Zr⁴⁺)
 - Jotkin käsittelyt vaativat kuumentamista
- Mekaaniskemiallinen aktivointi
 - + Käsittely sisältää vain yksinkertaisen jauhamisen (amorfisuus lisääntyy, kemiallinen aktiivisuus paranee)



- Orgaanisten ryhmien lisääminen
 - + Kaoliniitille ja zeoliiteille löytyy tutkimustietoa
 - + Käytetty adsorbentti voidaan käyttää lannoitteena
 - Regenerointi toimii huonosti
 - Yleisesti käytetyt reagenssit HDTMA ja CPB ovat mahdollisesti kalliita
- Amiiniryhmien lisääminen
 - + Amiiniryhmiä voidaan lisätä esim. mesohuokoiseen silikaan ja saviin
 - Reagenssit mahdollisesti kalliita
- Terminen käsittely
 - Käsittelyn vaikutus ei välttämättä lisää poistotehoa (riippuu materiaalista ja poistettavasta yhdisteestä)
 - Korkeiden lämpötilojen käyttö kallista

Mitä on geopolymersointi?

- Geopolymeerit ovat amorfisia alumiinisilikaattirakenteita, joissa kationit (esim. Na⁺, K⁺) tasapainottavat tetravalentin alumiinin negat. varausta. ”Zeoliittien amorfisia vastineita”.
- Valmistus:
 - Alumiinisilikaattilähde (esim. lentotuhka, kaoliniitti, metakaoliini jne.)
 - +
 - Alkaliaktivaattori (NaOH tai KOH)
- Kirjallisuudessa geopolymersoidun lentotuhkan ja kaoliniitin adsorptiokyky kasvavat merkittävästi.
- Ei julkaistuja tutkimuksia ammoniumille tai sulfaatille.



Esim: kaoliniitin geopolymersointi NaOH:lla.

Ensimmäiset geopolymeeriadsorbentit



KAMK analyysilaboratorio

- XRD: PANalytical X'Pert Pro
- XRF: PANalytical MiniPal 4
- TGA: Linseis STA-PT-1000
- Mineraalitekniikan kontti
 - Murskaus- ja hienonnuslaitteistoja (mm. leukamurskain, kuulamyly, seuloja, suodatus- ja vaahdotuslaitteisto)

KAMK analyysilaboratorio

