



# NATRIUMSULFAATISTA JA KITEYTUSTEKNIKOISTA

Esitys 27.11.2023

Seminaari: Akkuteollisuuden sulfaattipäästöjen vaikutukset vesistöissä – Tiedämmekö tarpeeksi?

Leif Ramm-Schmidt

Ramm-Schmidt Consulting Ltd Oy

[leif@rsconsulting.fi](mailto:leif@rsconsulting.fi)

# AIHEET

1. Sulfaatti suhteessa vesistön taustapitoisuuteen
2. Natriumsulfaatin laimeneminen vesistössä
3. CNGR ja Umicore
4. Sulfaatin poistotekniikat
5. Uusi jäähdytyskiteytystekniikka ( $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ )
6. Natriumsulfaatin teollinen käyttö

# SULFAATTI SUHTEESSA TAUSTAPITOISUUTEEN

Neljä kaivoshanketta sekä CNGR ja UMICORE (perustuu lupaan tai hakemukseen)

Päästölähde	Päästökohta	Jäteveden sulfaatti Maks. mg/l	Taustapitoisuus mg/l	Kerroin
Hannukainen Mining, Kolari	Muonionjoki	2 000	2,7	741
Kaunis Iron, Pajala Ruotsi	Muonionjoki	2 600	2,7	963
Sakatti Mining, Sodankylä	Kitinen	1 973	2,0	987
Agnico Eagel, Kittilä	Loukinen	2 000	2,5	800
CNGR Finland, Hamina	Suomenlahti	61 800	300	206
UMICORE, Kokkola	Perämeri	50 000	260	192

- Riippuen laimenemiskertoimesta ja usean kaivoksen yhteisvaikutuksesta joen sulfaattipitoisuus voi nousta yli 100 mg/l alivirtaamatilanteissa (esim. Muonionjoki)
- Jäteveden korkea väkevyys johta laajaan sekoittumisvyöhykkeeseen

Hannukaisen mainoslause: "Puhdistamme jätevedet lähinnä luonnonvettä vastaavaksi"  
Onko se mahdollista?

# SULFAATIN HAITATON PITOISUUS VESISSÄ

Pitoisuus SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (mg/l)	AA-EQS	MAC-EQS	Lähde
Kanada	128 - 429	-	Kaunis Iron, Pajala
Suomi	100 + tausta	-	Sakatin YVA, Hannukainen y.m. (AFRY)
Suomi	13 - 30	60 - 100	KHO, SYKE:n BASF lausunto (2022)
Suomi	39	279	SYKE uusi ehdotus 2023
Suomi	23	56	ELY:n BASF lausunto 29.5.2023 (Karjalainen)
Ruotsi	26,2	59,6	Sahlin & Ågerstrand
ECHA (PNEC)	11,1	-	ECHA

Mitä arvoa tulisi käyttää?

AA-EQS = ympäristölaatunormin vuosikeskiarvo  
MAC-EQS = ympäristölaatunormin sallittu enimmäispitoisuus

Makeissa vesissä sulfaattisuolat muuttavat veden murtovesityypiksi (esim. Talvivaara ja Seurajoki)

## Merivesi

Sulfaatti ei sinänsä ole kovin myrkyllinen merivedessä. Itämeressä sulfaattipitoisuus on **200 – 450** mg/l ja Atlantin merivedessä n. **2.700** mg/l.

pCAM tehtaiden 50 – 60 g/l on kuitenkin laimentamattomana akuutisti myrkyllinen kaikille eliöille

Karjalainen: <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2023.114984>

Sahlin & Ågerstrand: <https://www.aces.su.se/aces/wp-content/uploads/2018/10/Sulfate-EQS-data-overview-2018.pdf>

# CASE TALVIVAARA – TÄYDEN MITTAKAAVAN KOETOIMINTAA

Helsingin Sanomat 6.9.2017

<https://www.hs.fi/kotimaa/art-2000005355923.html>

**Talvivaaran kaivos muutti lähijärvet suolaltaiksi, joiden pohjat ovat kuolleet – Tutkimus paljastaa kaivostoiminnan johtaneen ”ekologiseen romahdukseen”**

YLE uutinen 6.9.2017

<https://yle.fi/a/3-9817851>

**Uutta tietoa Talvivaaran pilaamasta järvestä – meressä esiintyviä lajeja tuli Kivijärveen**

Kaivosten aiheuttama vesien suolaantuminen voikin olla ekologisilta vaikutuksiltaan monimetallikaivosten suurin vesistöjä muuttava tekijä, arvioivat Helsingin yliopiston tutkijat.

On havaittu, että makeassa vedessä kalojen elohopeapitoisuus nousee jo alle 20 mg/l sulfaattipitoisuuksissa \*

YLE uutiset 14.8.2023

<https://yle.fi/a/74-20045017>

**Tutkijat selvittävät, vaikuttaako Terrafame järvien ravintoketjuihin ja kalojen elohopeapitoisuuksiin**

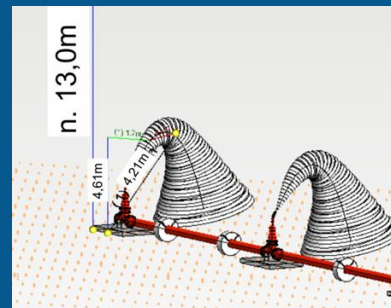
# CNGR FINLAND, AKKUKEMIKAALITEHDAS HAMINA NATRIUMSULFAATTILIUOS

Yhtiö haluaa purkaa kaikki jätevetensä  
Suomenlahteen

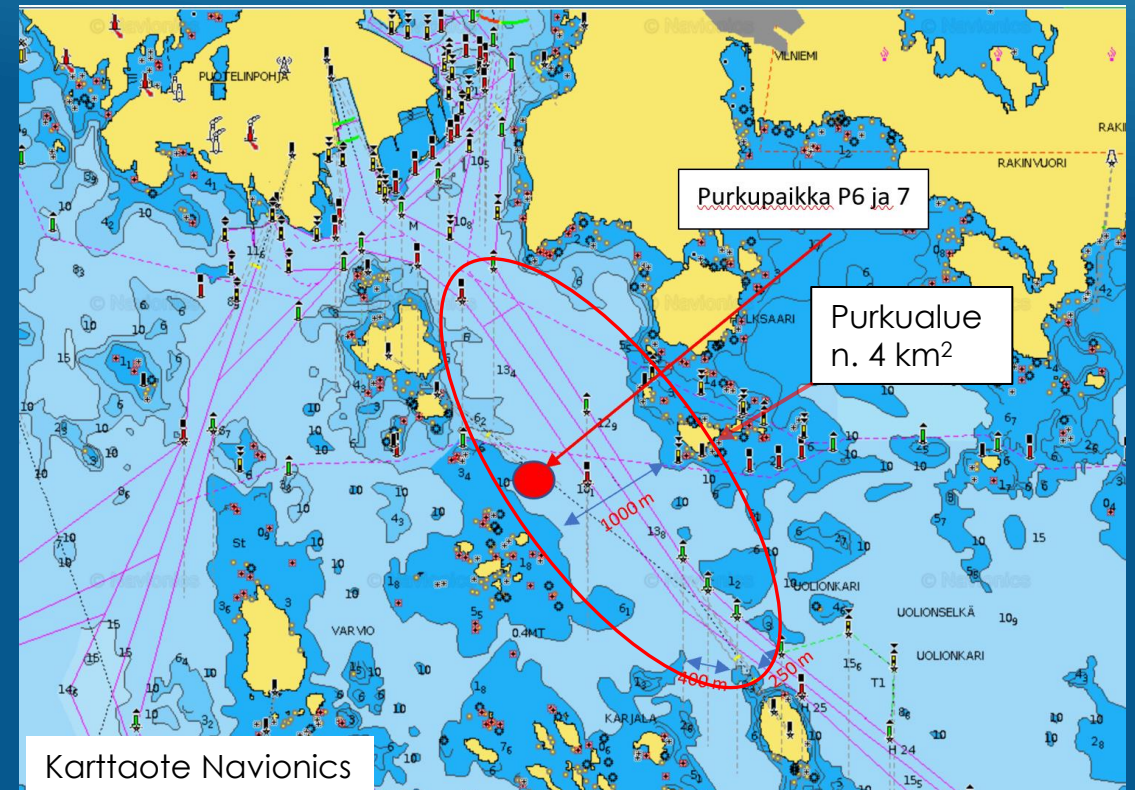
Prosessijätevedenpäästö	Purku vesistöön vuodessa	Purku vesistöön vuorokaudessa	mg/l (puhdistetussa prosessijätevedessä)
Prosessijätevedet	1 740 000 t/a (1 560 000 m <sup>3</sup> /a)	5 200 t/d (4 680 m <sup>3</sup> /d)	-
Natrium	46 200 t/a	139 t/d	29 600
Sulfaatti	96 400 t/a	289 t/d	61 800
Ammonium (typpi)	19 t/a	57 kg/d	12
Nikkeli	0,3 t/a	1 kg/d	0,2
Mangaani	0,11 t/a	0,4 kg/d	0,07
Koboltti	0,11 t/a	0,4 kg/d	0,07
Alumiini	22 t/a	66 kg/d	14

Natriumsulfaattiliuoksen väkevyyys n. 9 %,  
ominaispaino 1,1 kg/l  
 $\text{Na}_2\text{SO}_4 = 142.600 \text{ t/v}$

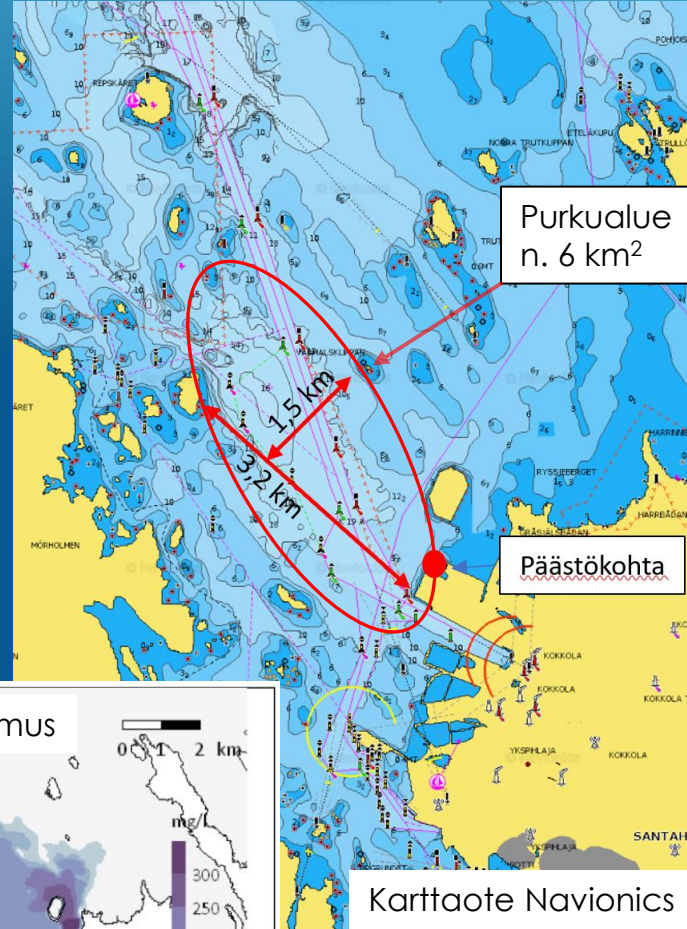
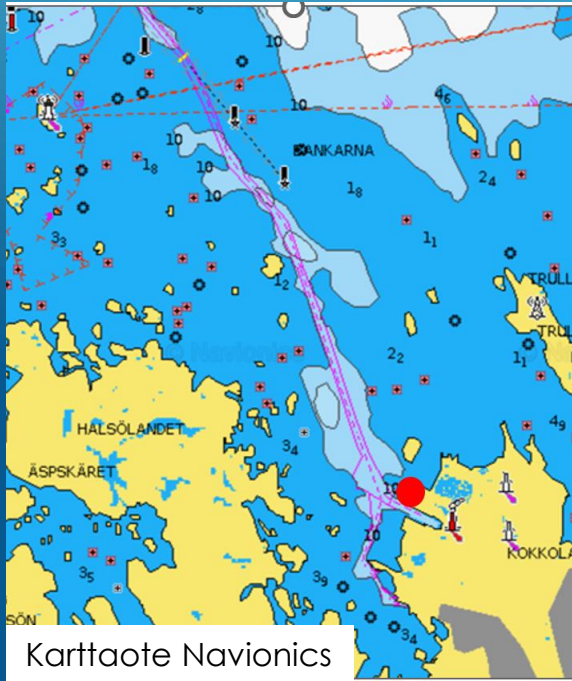
Uutena asiana monipäädiffuusorin  
käyttö



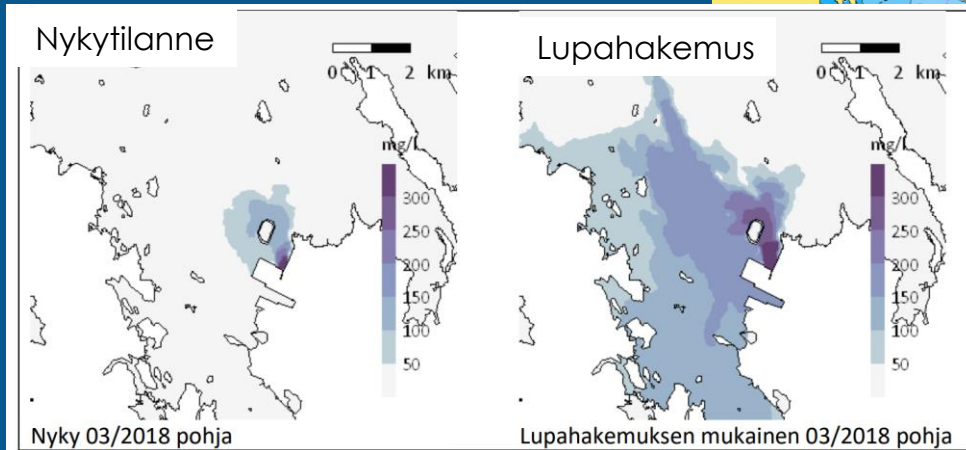
Joht. Thorsten Lahrs:  
"Päästämme suolalientä Suomenlahteen  
**vastuullisesti**"



# UMICORE AKKUKEMIKAALITEHDAS, KOKKOLA NATRIUMSULFAATTILIUOS



Aine	Pitoisuus	Yksikkö	Virtaama [m <sup>3</sup> /h]	Päästö	Yksikkö
Typpi	< 15	mg/l	220	<30 000	kg/v
Koboltti	< 0,3	mg/l	220	< 500	kg/v
Nikkeli	< 0,3	mg/l	220	< 500	kg/v
Koboltti + nikkeli	-	-	-	-	kg/v
Elohopea	< 0,1	µg/l	220	< 0,5	kg/v
Sulfaatti	50	g/l	220	max 125 000	t/v
Lämpötila	30	°C	-	-	-
pH	8-9	-	-	-	-



Jätevesimäärä n. 1.900.000 m<sup>3</sup>/v  
Sulfaattipäästö 125.000 t/v,  
eli 185.000 t/v Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

Ei diffuusoria!

# VERTAILU KUNNAN PUHDISTAMOON

- Vertailu Espoon Suomenojan sulfaattipäästöön (2022):

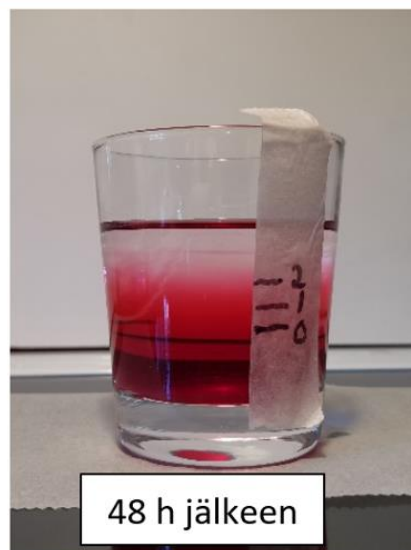
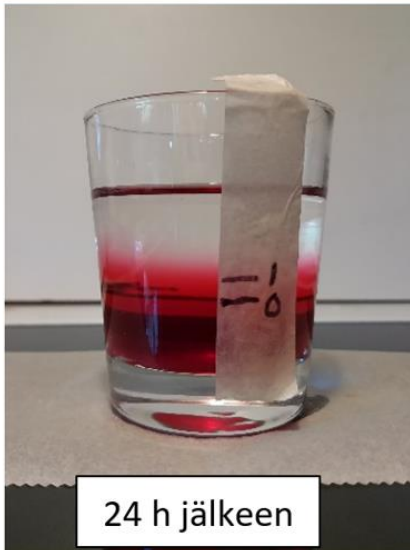
	Sulfaatti, mg/l	Jätevesimäärä, m <sup>3</sup> /a	Sulfaatti, t/a
Espoo	80	33 500 000	2 680
CNGR	61 800	1 700 000	96 400
Umicore	50 000	1 900 000	125 000

Akkutehtaiden sulfaattipäästöt ovat jopa 460 kertaa suuremmat, kuin kaikki Espoon päästöt



# OMINAISPAINOERON VAIKUTUS LAIMENEMISEEN

**Testi:** 9% suolaliemi, ominaispaino 1,1 kg/l (punainen) pipetoitu lasin pohjalle (lämpötila 20 °C)

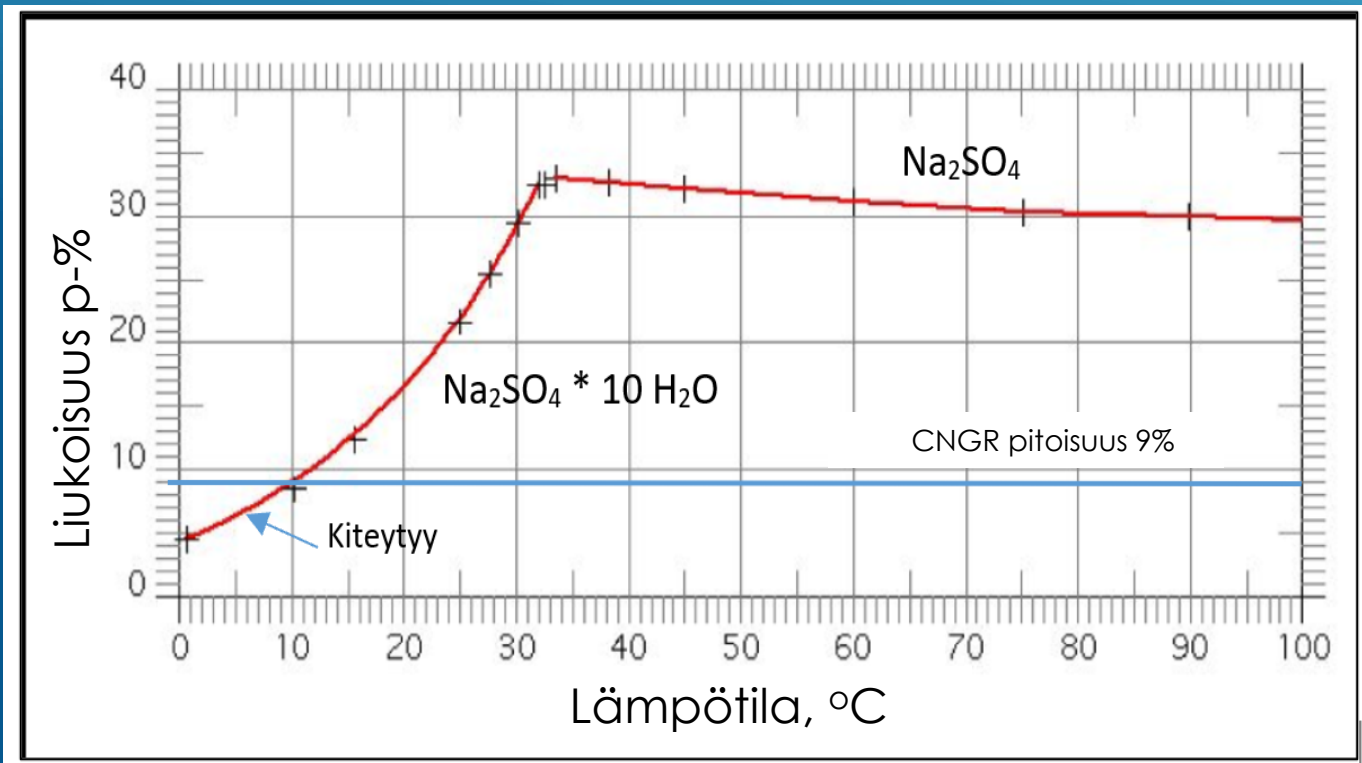


Diffuusionopeus n.  
6 mm/vrk

Raskas suolaliuos sekoittuu huonosti vesifaasiin

# SULFAATIN LIUKOISUUS

## Natriumsulfaatti $\text{Na}_2\text{SO}_4$



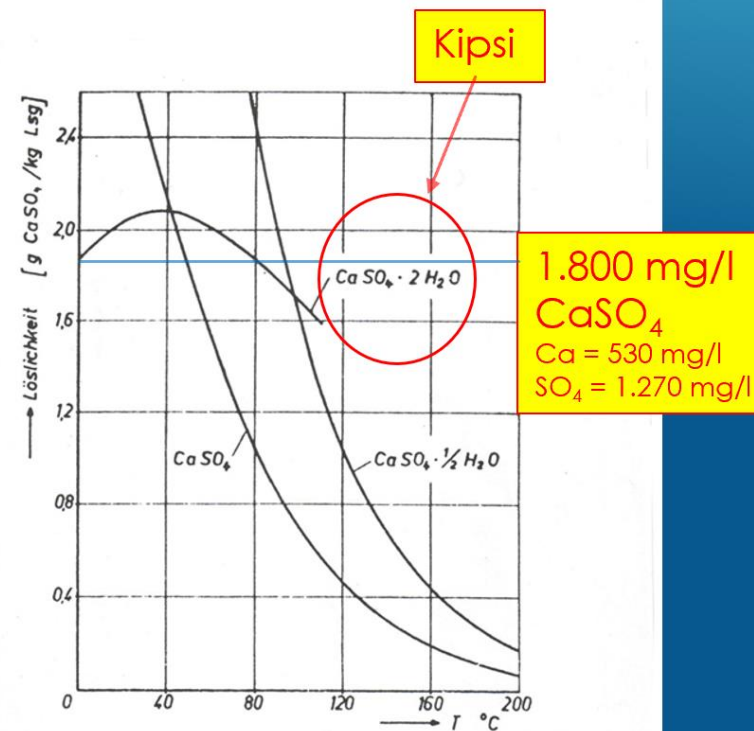
### Liukoisuudet kovin erilaiset (20 °C):

$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O} = 17 \text{ p\%}$

Kipsi = 0,2 p% (~2.000 mg/l)

## Kalsiumsulfaatti (kipsi) $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

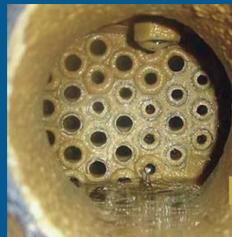
Solubility of gypsum in pure water  
Kipsin liukoisuus puhtaaseen veteen



# SULFAATIN POISTO JÄTEVEDESTÄ (RIIPPUU KATIONISTA)

## Kalsiumsulfaatti (kipsi) $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

- Saostus kalkilla, jäännöspitoisuus 1.500 – 2.500 mg/l
- Ettringiittisaostus, jäännöspitoisuus 200 – 1.000 mg/l, suuri määrä ongelmalietetä (Metso)
- Saostus bariumilla niukkaliukoisena  $\text{BaSO}_4$  - suolana
- Biologiset menetelmät (sulfaatin anaerobinen pelkistys), suuret altaat, mahdolliset hajuongelmat
- Haihdutus, likaantumisongelma, vaatii kalkin poistoa tai erikoishaihdutusta ("kideydyntekniikka")
- Käänteisosmoosi (tukkeutumisongelmia, vaatii kalkin poistoa), suuri määrä konsentraattia ja sakkaa



Täydellinen poisto on erittäin vaativa!

## Natriumsulfaatti $\text{Na}_2\text{SO}_4$

- Kalkkisaostus ei käyttökelpoinen
- Käänteisosmoosi, jopa 16% pitoisuuteen
- Haihdutus
- Kiteytys
  - Keitto- eli haihdutuskiteytys
  - Jäähdytyskiteytys

Helppo, tunnettu tekniikka, kaupallisesti saatavissa!

# BASF HARJAVALTA PROSESSIKUVAUS

Natriumsulfaatin kiteytysprosessi (ote ympäristöluvasta):

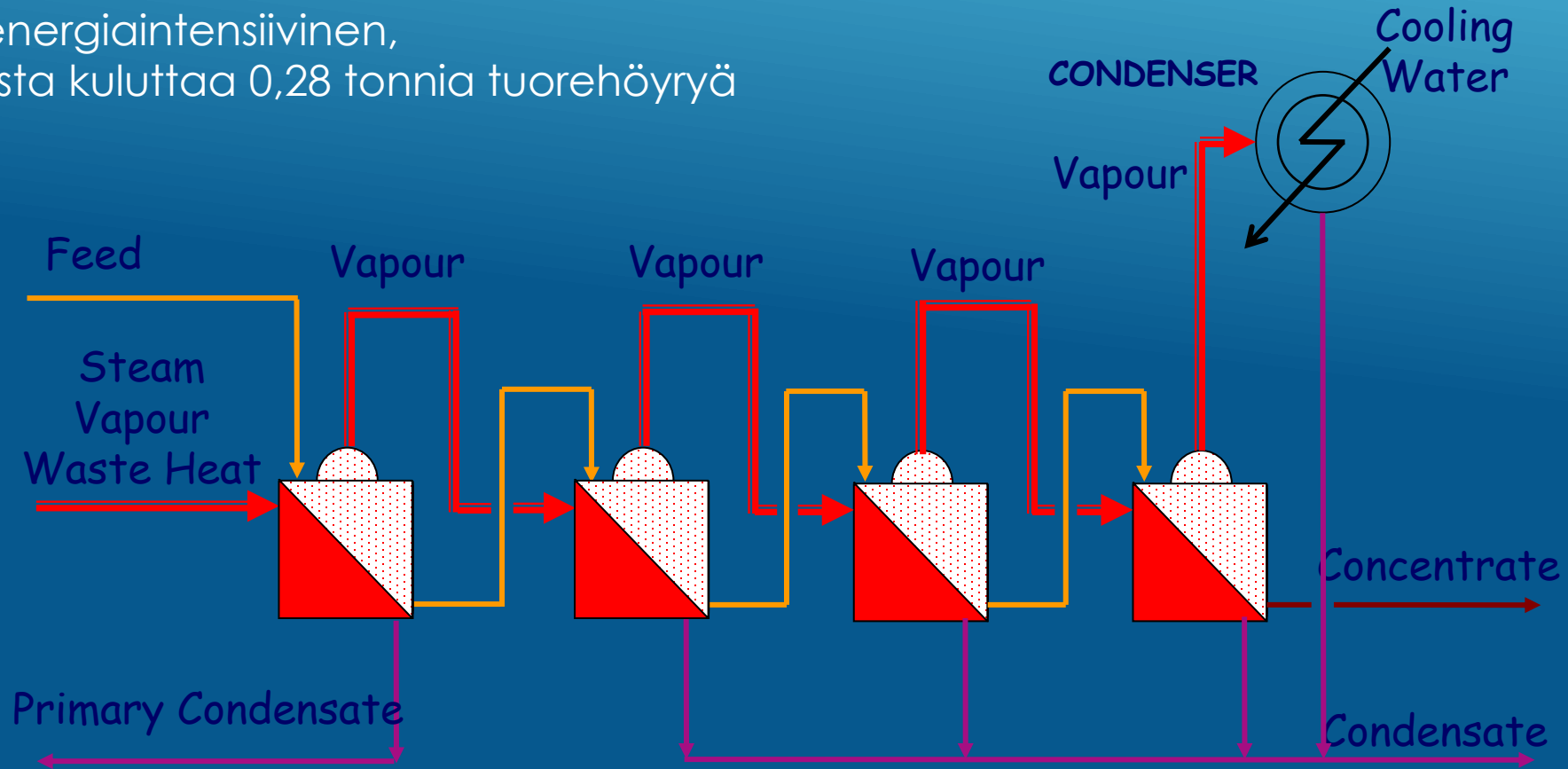


Erittäin puhdas lauhde johdetaan jokeen

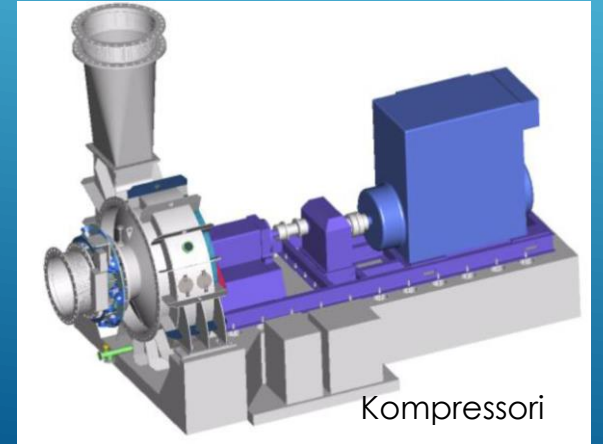
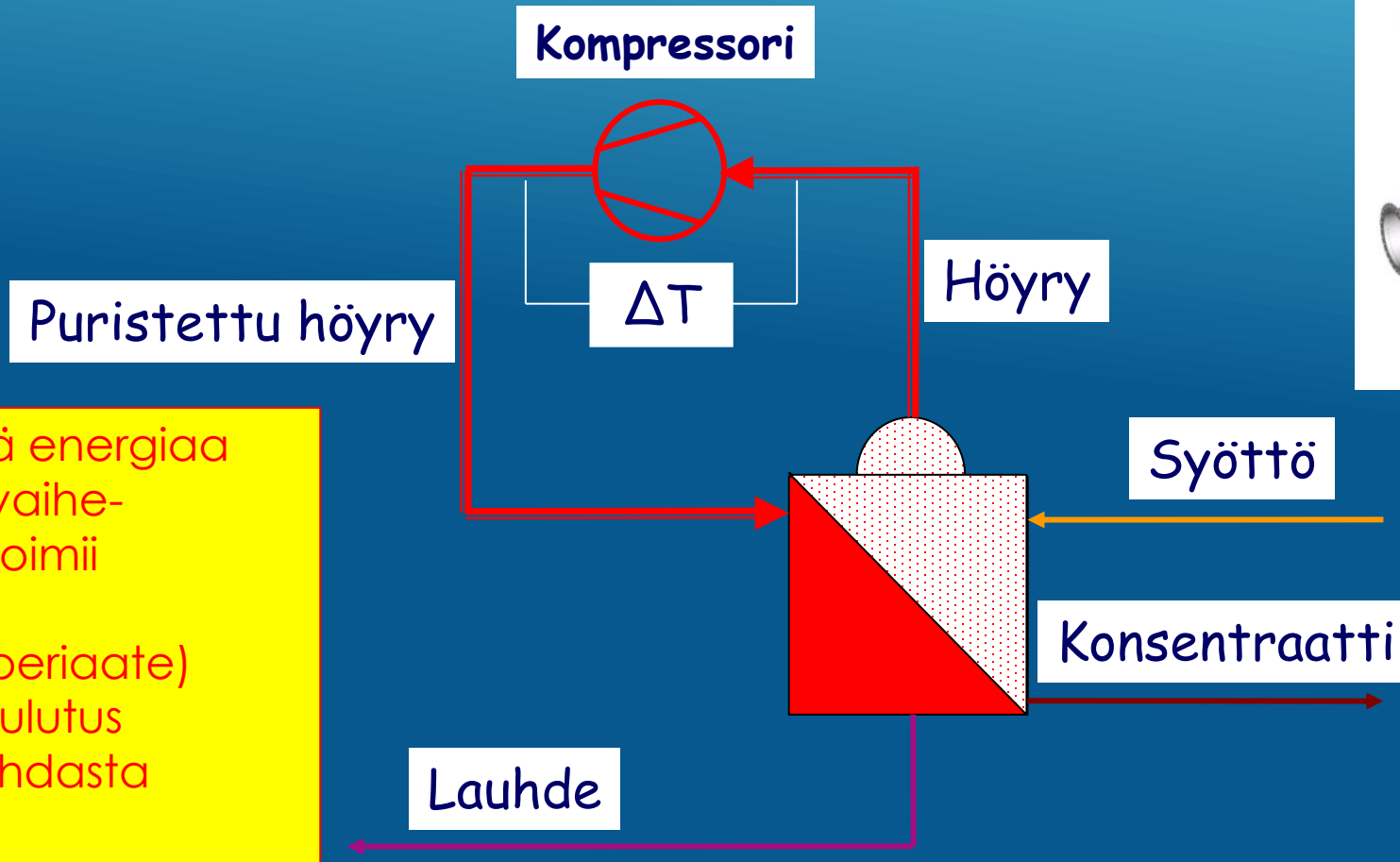
"Kiteytetty natriumsulfaatti on sivutuote, jota voidaan edelleen jatkoprosessoida ja hyödyntää **kestävän kehityksen periaatteiden mukaisesti** esimerkiksi lannoitteiden tuotannossa. "

# 4-VAIHEHAIHDUTIN (TUOREHÖYRY)

Prosessi on energiantensiivinen,  
1 t haihdutusta kuluttaa 0,28 tonnia tuorehöyryä



# MVR HAIHDUTIN (HÖYRYN KOMPRIMOINTI)

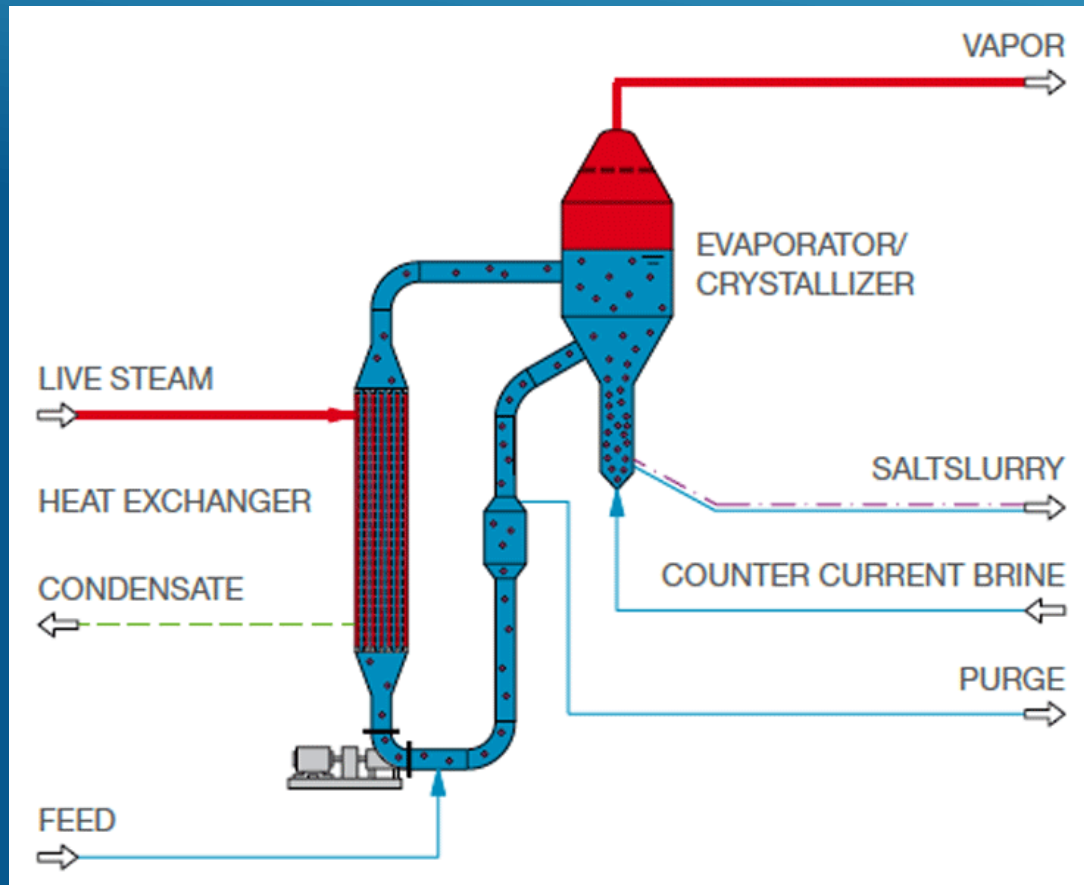


Tekniikka säästää energiaa verrattuna monivaihe-haihduttimeen, toimii pelkällä sähköllä (lämpöpumppuperiaate) Sähkön ominaiskulutus 15 – 30 kWh/t puhdasta vettä.

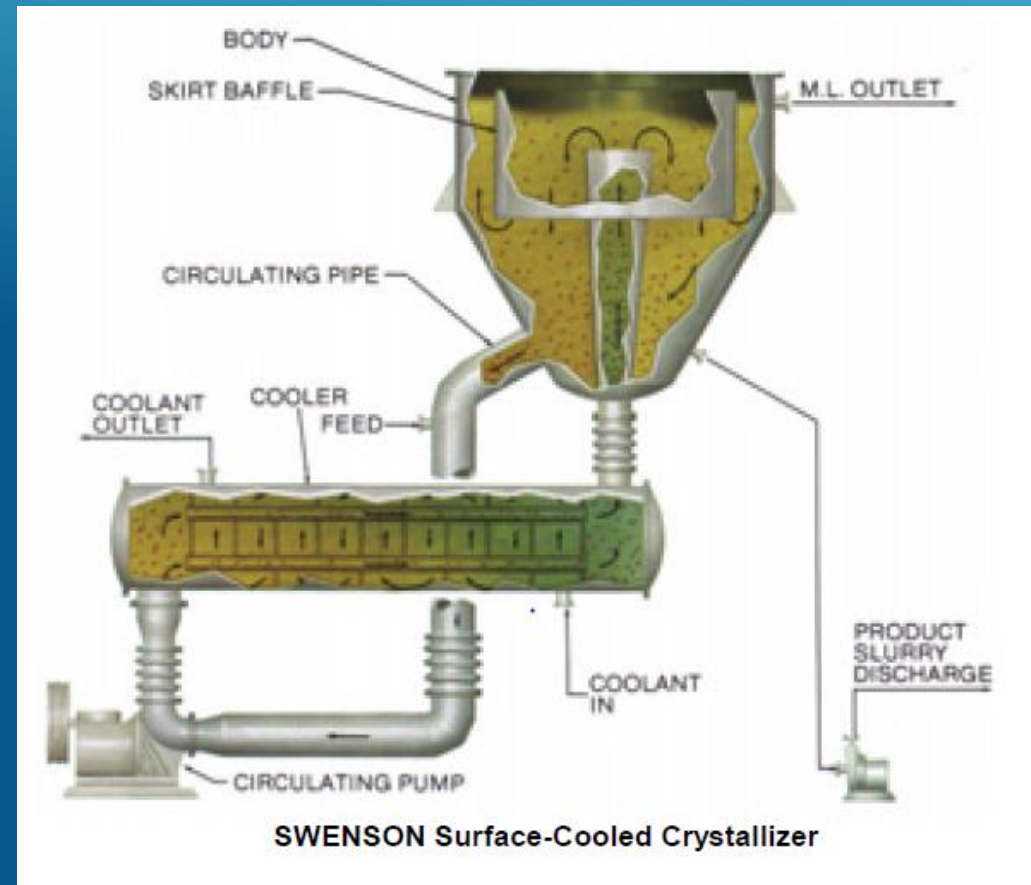
<https://www.youtube.com/watch?v=9lm2ubpOoL4>

# ERILAISIA KITEYTTIMIÄ $\text{Na}_2\text{SO}_4$ -SULFAATILLE

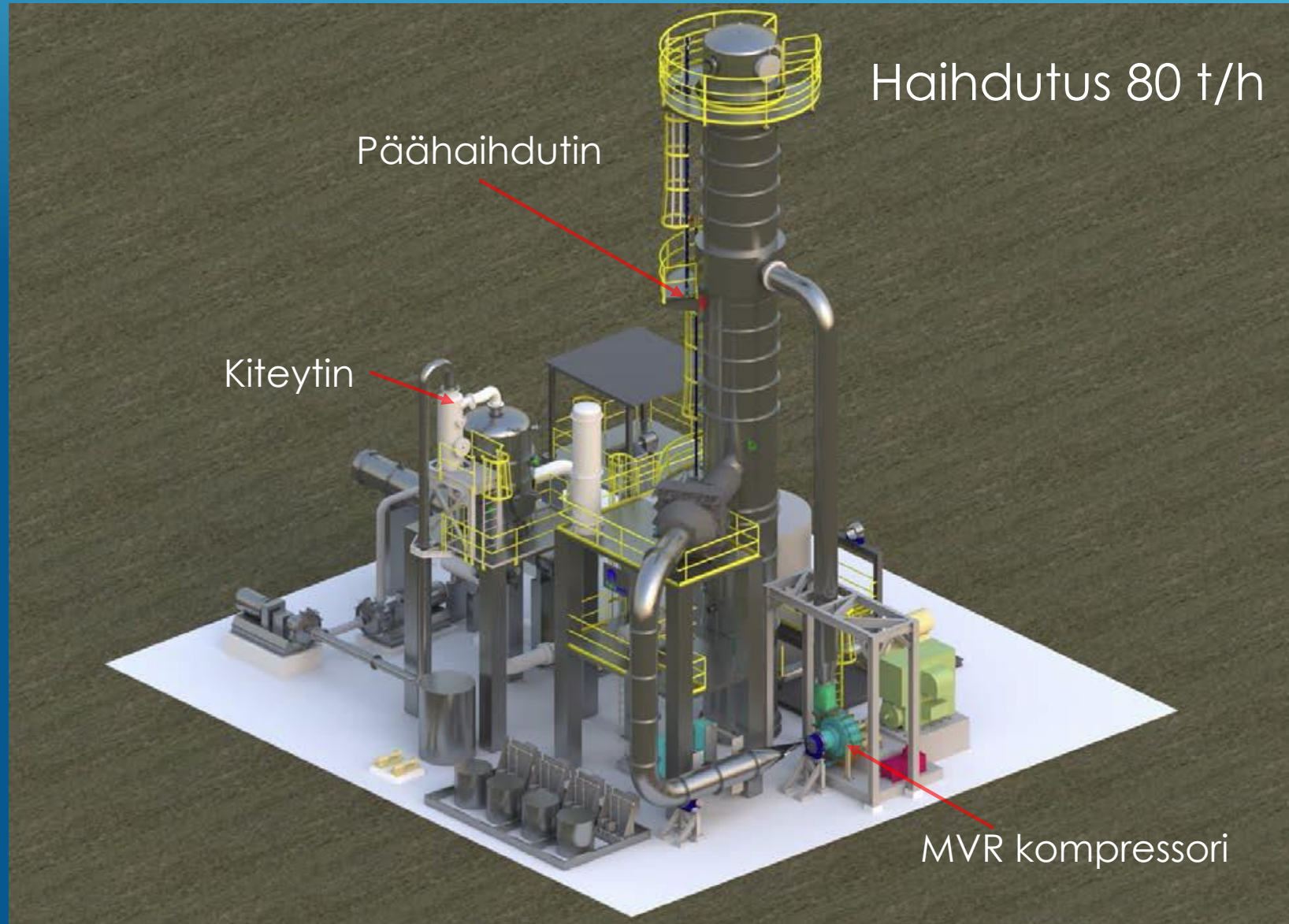
Keittokiteytin



Jäähdytyskiteytin



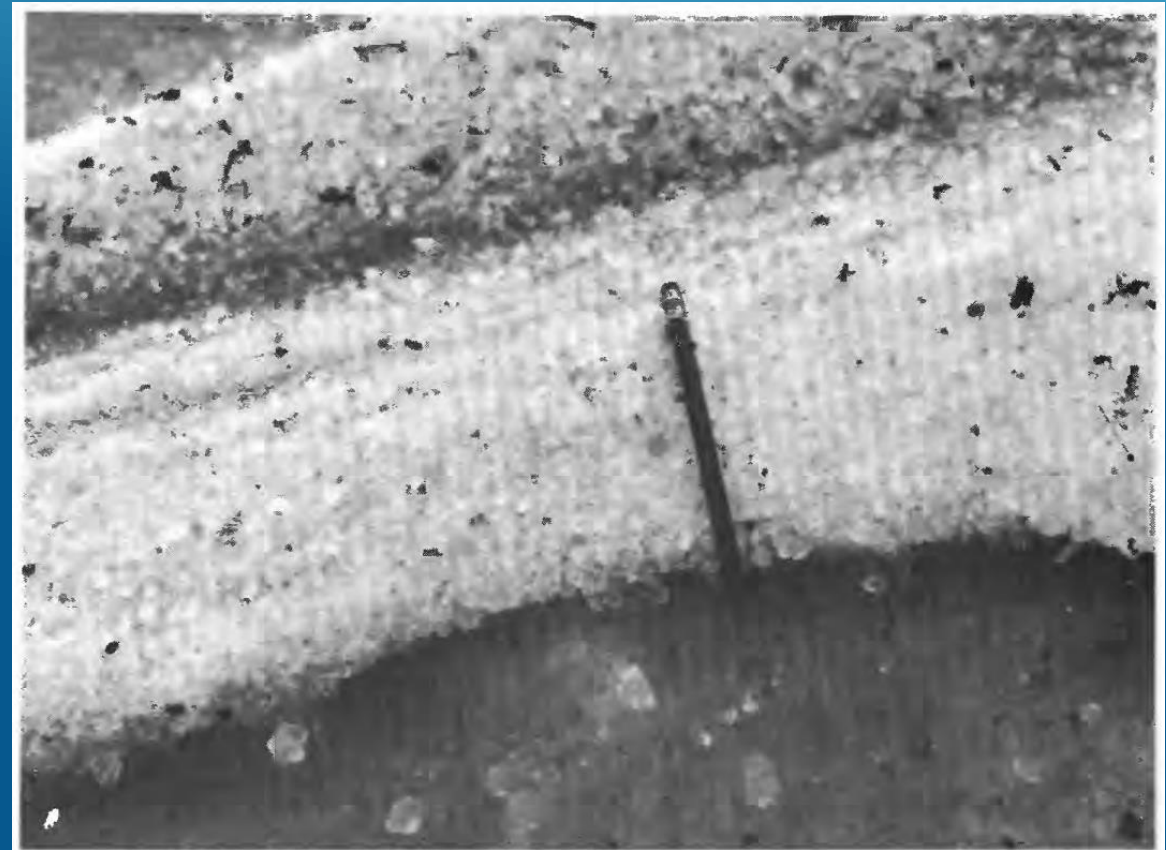
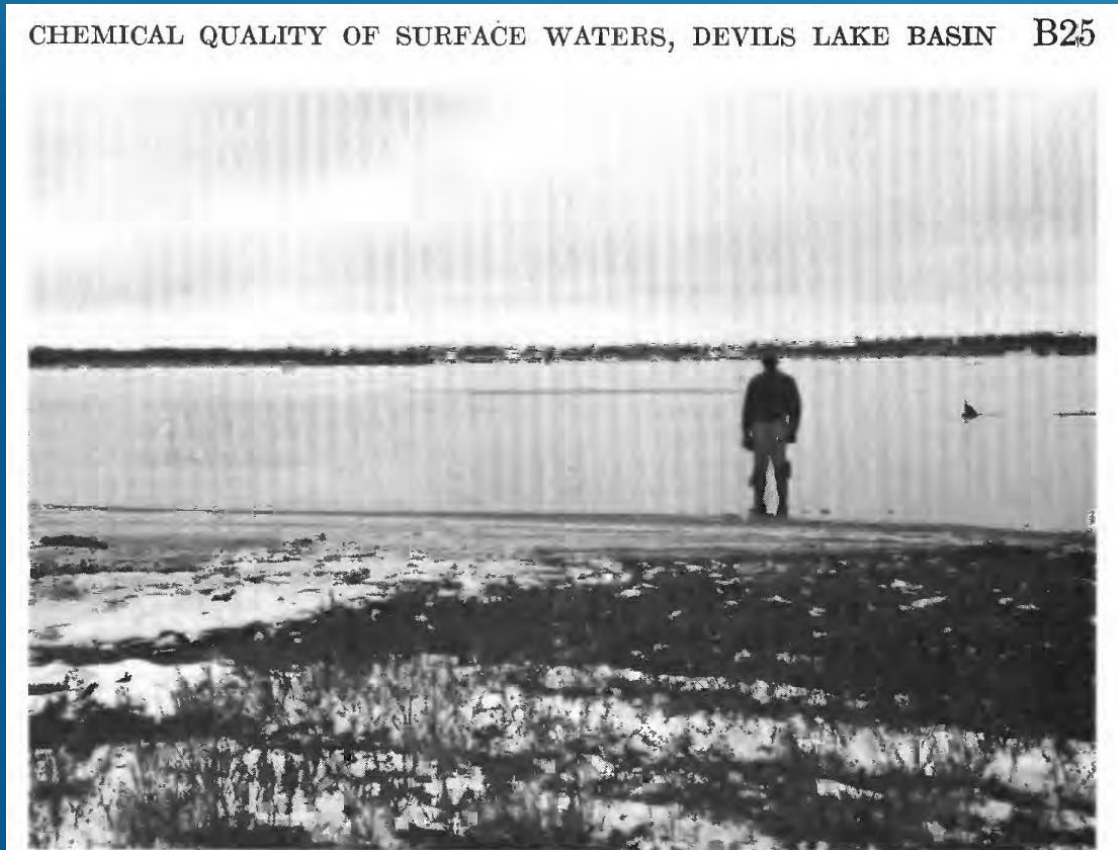
# ESIVÄKEVÖINTI- JA KITEYTINHAIHDUTTAMO MVR (AQUATECH)





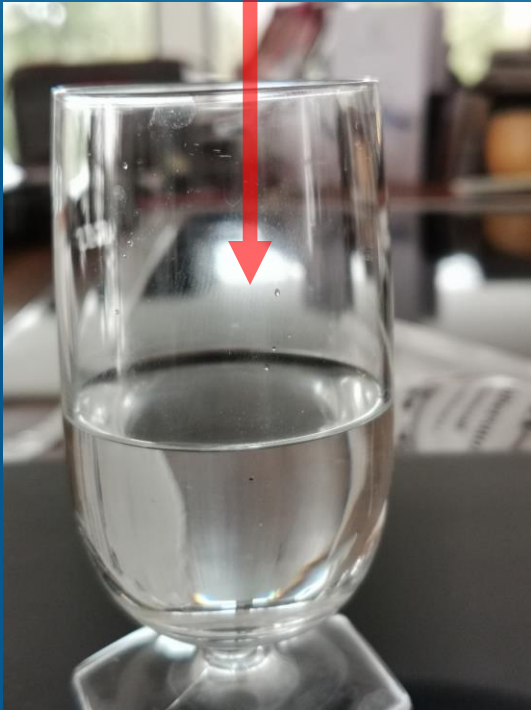
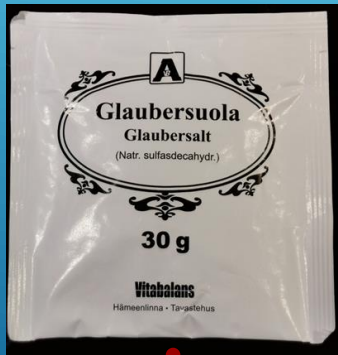
# JÄÄHDYTYSKITEYTYS LUONNOSSA

Devil's lake. Natriumsulfaatti kiteytyi rannoille ja pohjalle syksyllä ja talvella. Järven suolapitoisuus jopa 9 p-% (vuodet 1948 – 60)



Suolakiteitä kertynyt rannalle

# JÄÄHDYTYSKITEYTYS DEMO



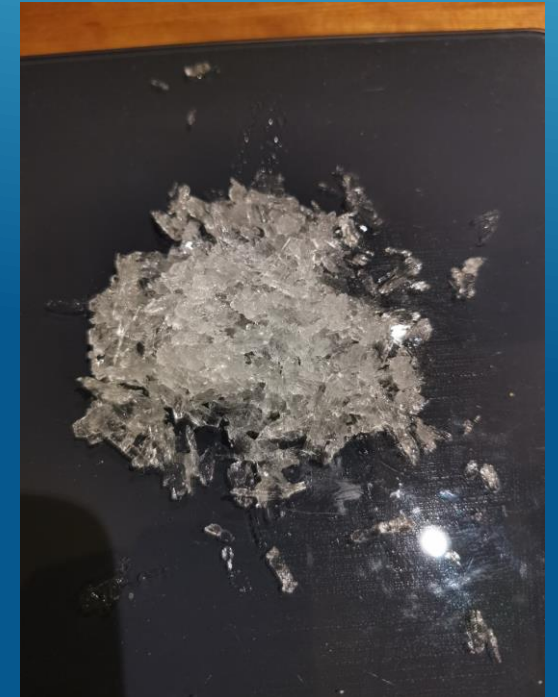
Liutus 19 w-%  
22 °C Kirkas liuos



Jäähdytys jääkaapissa  
4 °C

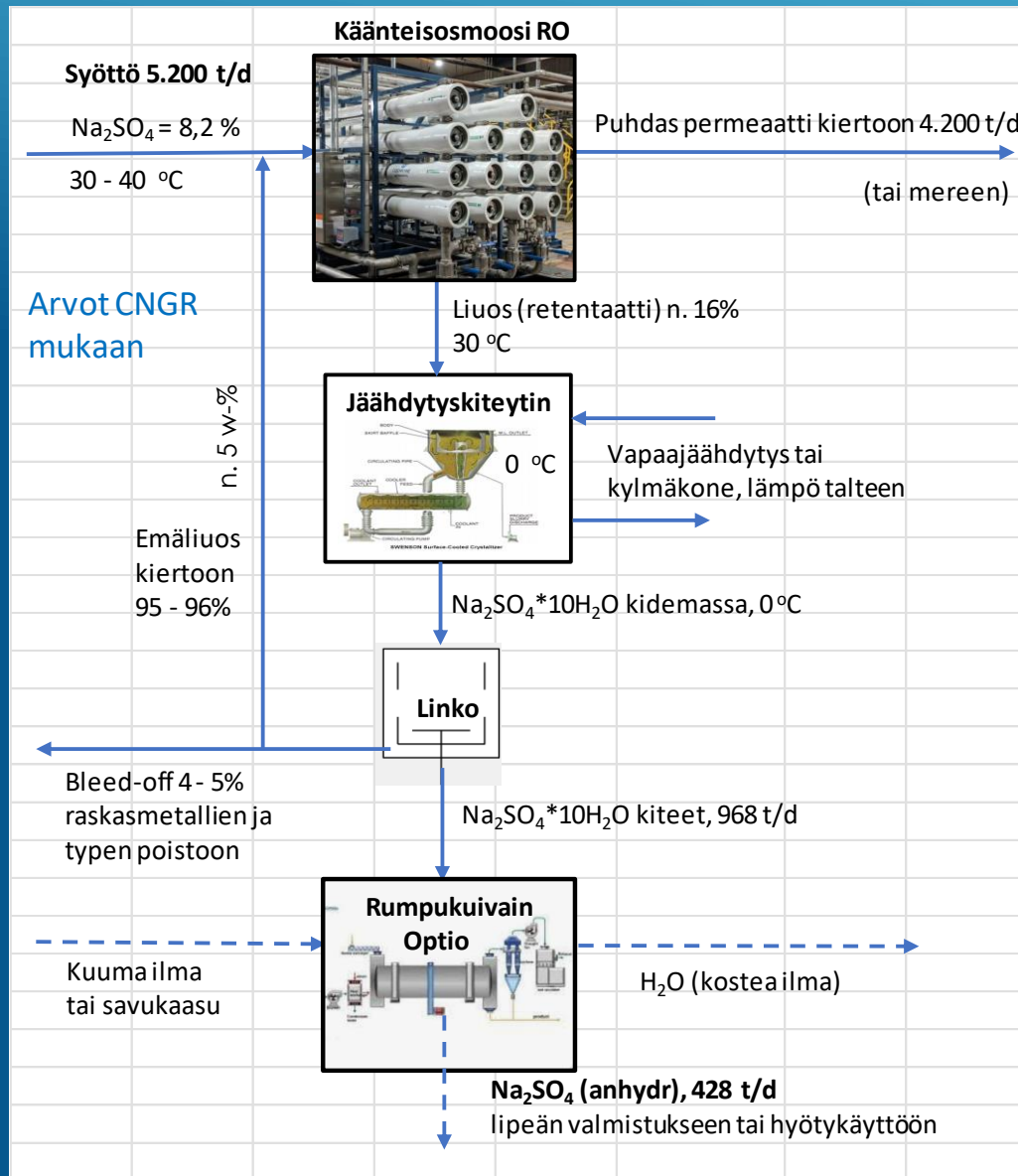


Kiteitä syntyy paljon



Valmiita kiteitä  
 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$

# UUSI JÄÄHDYTYSKITEYTYSPROSESSI NATRIUMSULFAATILLE SULJETTU KIERTO



- Jäähdytyskiteytyksessä voidaan talvella käyttää vapaa-jäähdytystä, jolloin prosessin energian-käyttö on huomattavan alhainen. Toimii jopa avoaltaassa ulkona!
- Haihdutus ei välttämätön, RO riittää
- RO:n energiankäyttö n. 3 – 4 kWh/m<sup>3</sup> permeaattia
- Kesällä kylmäkoneelta voidaan ottaa lämpö talteen kaukolämpöveeten tmv.
- Puhdas vesi kiertoon, säästää raakaveden hankinnassa (2 – 3 MEUR/v)
- Suola kiertoon lipeän valmistukseen, rikkihappo sivutuotteena myyntiin (Adven)

# NATRIUMSULFAATIN TEOLLINEN KÄYTTÖ

## Useita käyttökohteita

- Pesuaineteollisuus (markkinaosuus 43%)
- Tekstiiliteollisuus (markkinaosuus 20%)
- Metsäteollisuus (markkinaosuus 11 %)
- Lasi- ja keramiikkateollisuus (markkinaosuus 10%)
- Lannoiteteollisuus, konversio kaliumsulfaatiksi
- Voidaan muuntaa takaisin lipeäksi ja rikkihapoksi (Adven kehittää).  
Lipeä tarvitaan pCAM prosessissa. Energiantensiivinen.
- Karboterminen pelkistys sulfidiksi ( $\text{Na}_2\text{SO}_4 + 2 \text{C} \rightarrow \text{Na}_2\text{S} + 2 \text{CO}_2$ ). Na-sulfidin käyttö raskasmetallien saostuksessa
- Lääketeollisuus
- Natriumin lähde (kelpaako "suola-akuille"?)
- Y.m.

**Maailmanmarkkina 2022 = 11,4 Mt**

Tästä n. 70% louhitaan maasta, loput on erilaisista teollisista prosesseista.

Markkina on kasvamassa n. 5% vuodessa \*

**Natriumsulfaatti ei ole jätettä!**

\* Viite: <https://www.chemanalyst.com/industry-report/sodium-sulphate-market-753>

A scenic view of a river flowing through a lush green forest. The river is in the foreground, surrounded by dense green trees and bushes. The sky is blue with scattered white clouds. The word "KIITOS!" is written in large yellow letters in the center of the image.

KIITOS!

Leif Ramm-Schmidt  
Ramm-Schmidt Consulting Ltd Oy  
[leif@rsconsulting.fi](mailto:leif@rsconsulting.fi)