

TYPKI-webinaari, Ravinteet talteen teollisuusvesistä

- 9:00 Tervetuliaissanat, *Tuomas van der Meer, VTT*
- 9:05 Johdatus päivän teemaan, *Inka Orko ja Hanna Kyllönen, VTT*
- 9:15 Typen poiston merkitys ja tulevaisuus kaivosteollisuudessa, *Laura Nevatalo, Agnico Eagle*
- 9:30 Biokaasurejektin polku typpituotteeksi, *Viljami Kinnunen ja Katja Alhonoja, Gasum*
- 9:45 Typen talteenotto adsorption perustuvilla tekniikoilla, *Tero Luukkonen, Oulun yliopisto*
- 10:00 Rikin hallinta kaivosvesissä, *Lasse Moilanen, BioSO4*
- 10:15 Ravinteiden väkevöinti ja talteenotto kalvosuodatuksella, *Juha Heikkinen, VTT*
- 10:30 Kalvosuodatuskonsentraatin stabilointi betoniin, *Minna Sarkkinen, Tapojärvi, ja Antti Grönroos, VTT*
- 10:45 Chatin purku, vapaata keskustelua/komentointia, *Kaikki osallistujat*
- 10:55 Yhteenveto, *Tuomas van der Meer, VTT*
- 11:00 Tilaisuus päättyy

The TYPKI logo, featuring the word 'TYPKI' in a bold, blue, sans-serif font with a slight 3D effect.

Resource-wise nutrient recovery



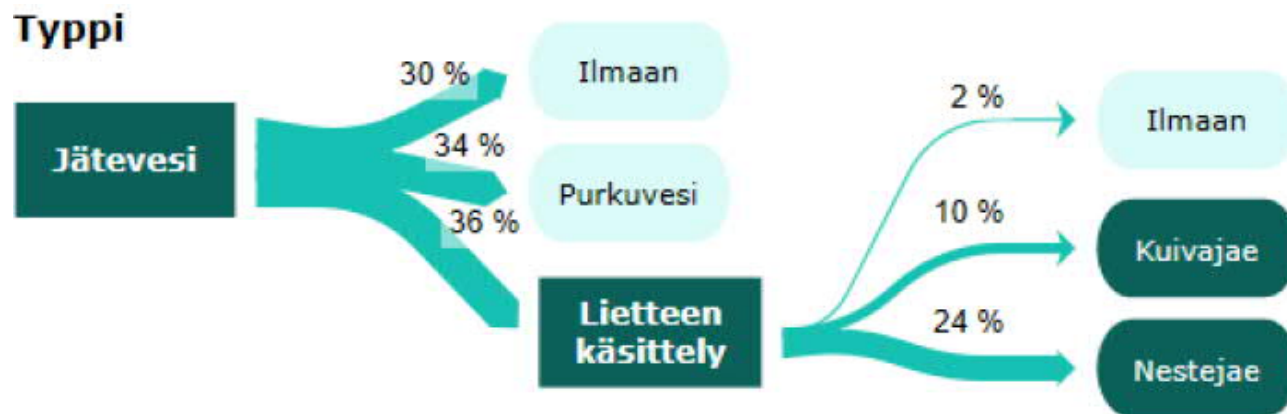
Circular nutrients – the ecosystemic view

TYPKI Webinar 4.5.2022

Inka Orko

Co-creation manager, VTT

The unbalanced equation of our time: nutrient losses, supply challenges, the climate change and the loss of biodiversity....



https://helda.helsinki.fi/bitstream/handle/10138/328632/SYKEra_18_2021_NORMA

- A typical nitrogen balance at a municipal waste water plant: less than 10 % recovered while natural gas is used for ammonia fertilizers resulting in substantial CO₂ emissions on the side
- Industrial nitrogen sources in Finland: waste waters from the fertilizer manufacturing, mining, metals finishing, explosives manufacturing, food industry, pulping etc.; nitrates, nitrites, ammonium
- The drivers for the recovery are compelling: tightening regulation, volatile raw material markets and supply chain security, growing market demand, growing supply of renewable energy, and fight against the climate change and loss of biodiversity

The Circular Design Recipe

Transition from waste water management to nutrients regenerative loops and products-oriented designs



Be creative and design for products, not just for waste treatment



Design for products with higher value and product margins, instead of cost minimization



Design for value from all components with a holistic view and value chain optimization



Communicate with the regulators for product-specific criteria



Extend the value chain thinking to products and end customers

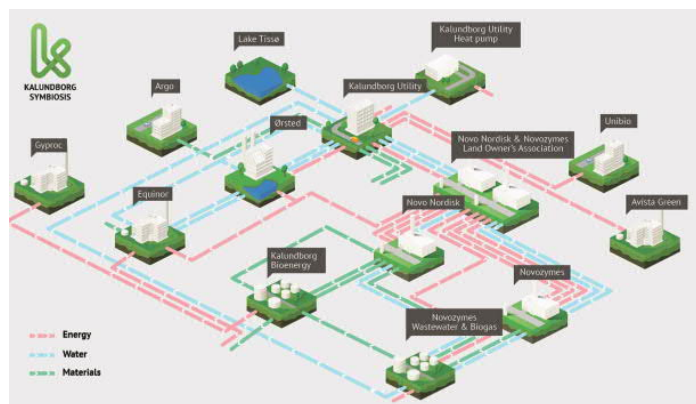


Find new partners and partnerships, and build ecosystemic development activities



Innovate for business and operational models for industrial symbiosis

Examples of water-related industrial symbioses



Kalundborg, Denmark

<https://essr.eu/wp-content/uploads/Keynote-3-Per-Moller-Smart-Industrial-Development.pdf>

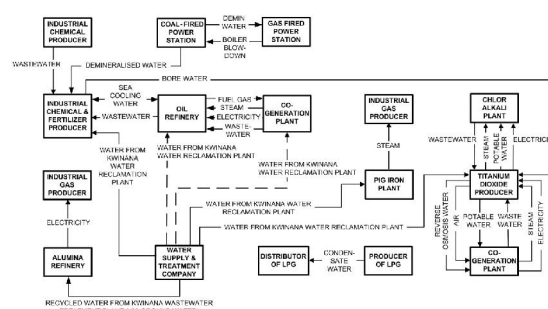


Figure 3 Existing utility synergies in Kwinana. Figure only includes the Kwinana industries (both members and nonmembers of the Kwinana Industry Council, KIC) that are involved in regional synergies. Source: van Beers and colleagues (2005).

Kwinana, Australia

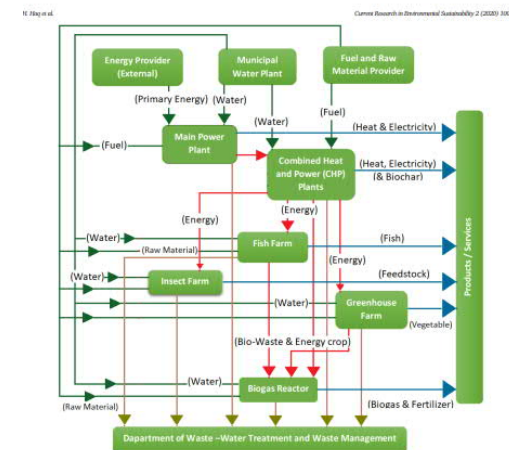
Dick van Beers, Centre of Excellence in Cleaner Production

Curtin University of Technology

Journal of Industrial Ecology

Volume 11, Number 1

www.mitpressjournals.org/jie



Sodankylä, Finland

A preliminary assessment of industrial symbiosis in Sodankylä

Hafiz Haq^{a,*}, Petri Vällisuo^b, Lauri Kumpulainen^c, Ville Tuomi^d, Seppo Niemi^e

^a School of Technology and Innovation, Energy Technology, Tekniikka 2206, Yliopistokeskus 10, 05200 Vamm, Finland

^b Institute for Energy Efficient and Sustainable Materials (IEM), PET, Tekniikka 2206, Yliopistokeskus 10, 05200 Vamm, Finland

^c School of Technology and Innovation, Electrical Engineering, Tekniikka 2206, Yliopistokeskus 10, 05200 Vamm, Finland

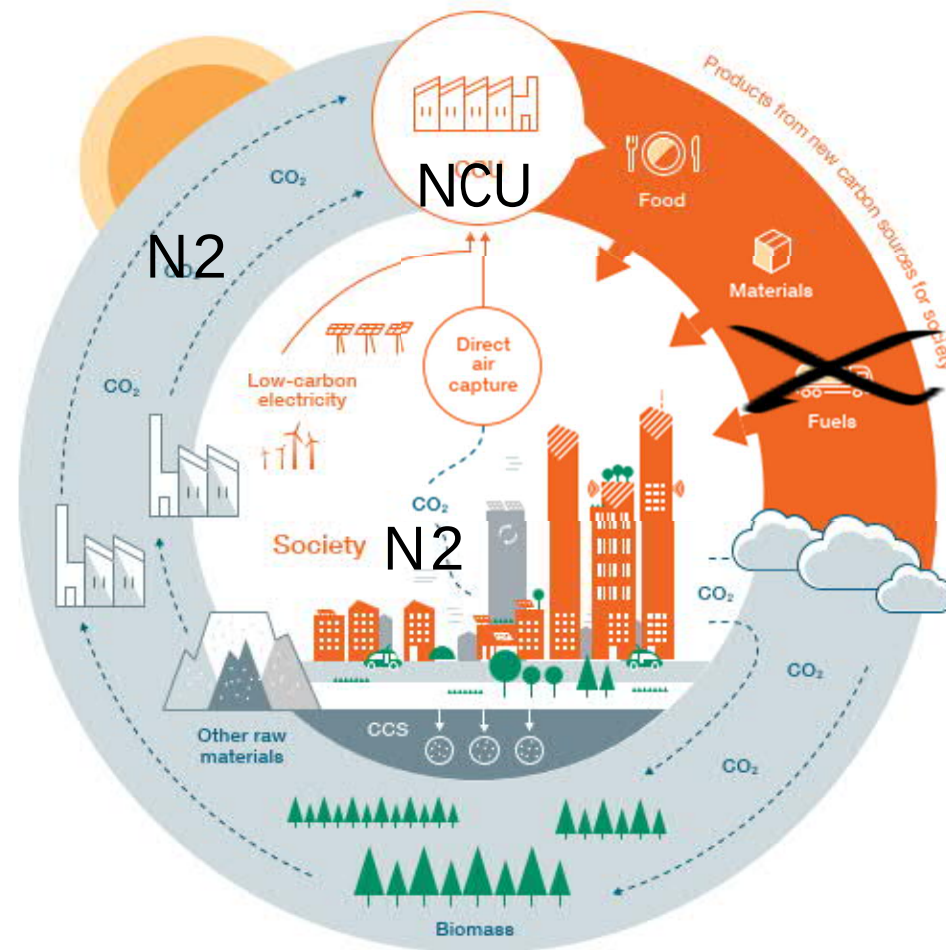
^d School of Technology and Innovation, Production, Tekniikka 2206, Yliopistokeskus 10, 05200 Vamm, Finland

^e School of Technology and Innovation, Energy Technology, Tekniikka 2205, Yliopistokeskus 10, 05200 Vamm, Finland

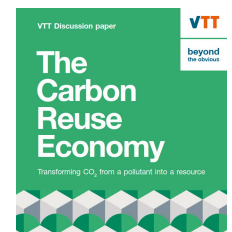
The new era: CCU with “NCU”?

How do we add Nutrients Capture and Use to the picture?

- “P2N”? Fossil-free electrolysis etc.?
- Products-oriented development?
- Cross-linking the value chains of the process industry and food production?



Picture modified from:



bey⁰nd

the obvious

Inka Orko
Inka.orko@vtt.fi
+358 1234 5678

@VTTFinland
circinnovation.com

www.vtt.fi

TYPKI-webinaari

Johdatus päivän teemaan

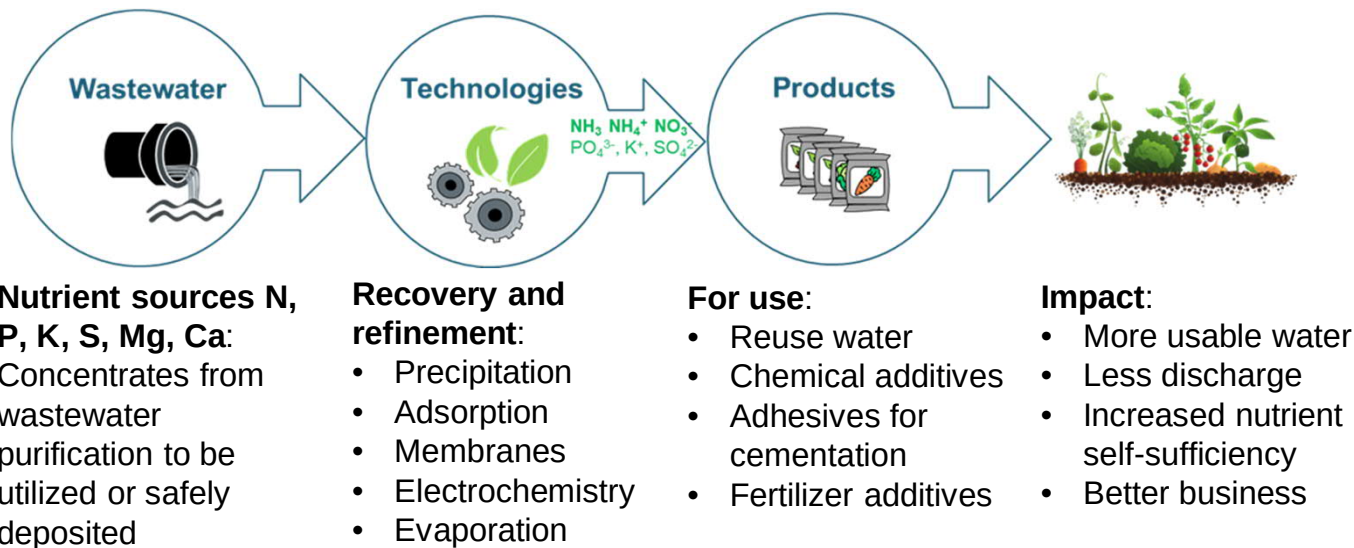
Hanna Kyllönen *et al.*
May 4th, 2022

04/05/2022 VTT – beyond the obvious

TYPKI - Resource-wise nutrient recovery from industrial wastewater

- Tighter limits on nutrient discharge imposed
- Potential for raw materials lurking in wastewater

→ Solutions for treatment of industrial wastewater and recovery of nutrients from concentrate hence answering the challenge of ZLD



Schedule: Feb 2021-Jan 2023

Budget: EUR 1.03 million

Financer: Business Finland and the participants

Participants: VTT, University of Oulu, Tapojärvi, Aquaminerals, BioSO4, Brightplus, Industrial Water, Agnico Eagle, Gasum, Hannukainen Mining, Valmet, Yara Suomi



Info: hanna.kyllonen@vtt.fi,
www.typki.fi

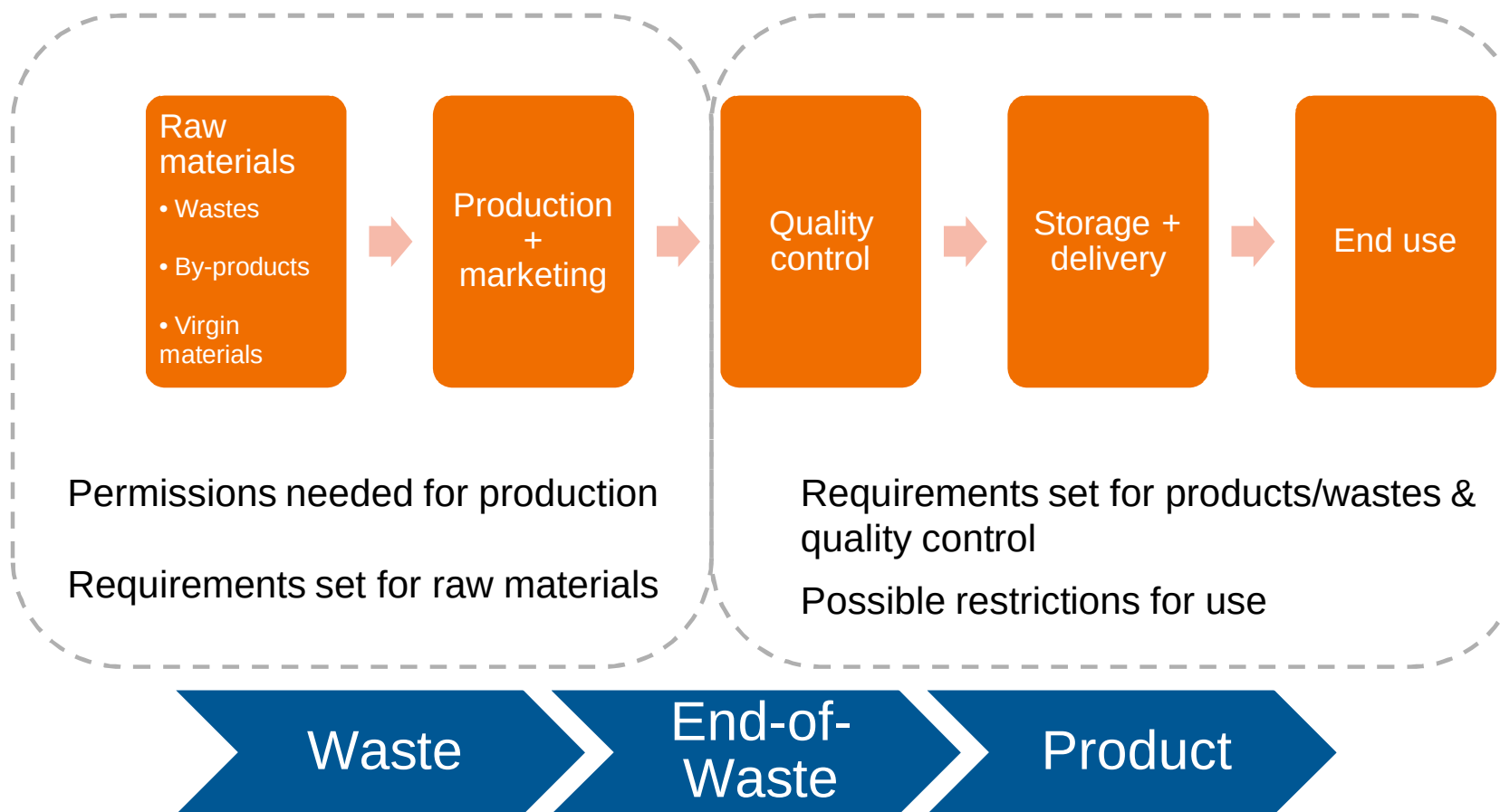
Trends of nutrient products

- Nutrient product prices have increased during past months
 - Increased natural gas prices since Jan 2021
 - Effects of Russia-Ukraine conflict
 - Russia exported 11% of the world's urea, and 48% of the ammonium nitrate
 - Russia and Ukraine together exported 28% of nitrogen, phosphorous, potassium fertilizer
 - Overproduction of ammonium sulphate
 - Target in other products if possible
- Increased interest in recycled chemicals: from waste to products

Product	USD/ton March 2022	USD/ton Nov 2021
Ammonium nitrate	1110	730
Ammonium sulphate	240	440
Diammonium phosphate	940	730
Urea	910	420
Sulfuric acid	190	100
Fosforic acid	1620	1540
Nitric acid	620	500
Potassium sulphate	780	650

<https://m.echemi.com/searchGoods>
<https://www.indexmundi.com/commodities>
<https://advisor.morganstanley.com>

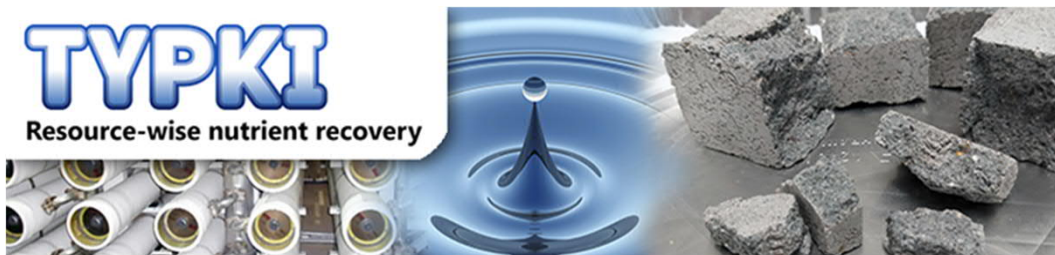
From waste to products



bey⁰nd

the obvious

Hanna.kyllonen@vtt.fi
+358 40 5284521



Ravinteet talteen teollisuusvesistä

- 9:00 Tervetuliaissanat, *Tuomas van der Meer, VTT*
- 9:05 Johdatus päivän teemaan, *Inka Orko ja Hanna Kyllönen, VTT*
- 9:15 Typen poiston merkitys ja tulevaisuus kaivosteollisuudessa, *Laura Nevatalo, Agnico Eagle*
- 9:30 Biokaasurejektin polku typpituotteeksi, *Viljami Kinnunen ja Katja Alhonoja, Gasum*
- 9:45 Typen talteenotto adsorption perustuvilla tekniikoilla, *Tero Luukkonen, Oulun yliopisto*
- 10:00 Rikin hallinta kaivosvesissä, *Lasse Moilanen, BioSO4*
- 10:15 Ravinteiden väkevöinti ja talteenotto kalvosuodatuksella, *Juha Heikkinen, VTT*
- 10:30 Kalvosuodatuskonsentraatin stabilointi betoniin, *Minna Sarkkinen, Tapojärvi, ja Antti Grönroos, VTT*
- 10:45 Chatin purku, vapaata keskustelua/kommentointia, *Kaikki osallistujat*
- 10:55 Yhteenveto, *Tuomas van der Meer, VTT*
- 11:00 Tilaisuus päättyy



Typen poiston merkitys ja tulevaisuus kaivosteollisuudessa

Laura Nevatalo
Tero Reijonen



AGNICO EAGLE
FINLAND



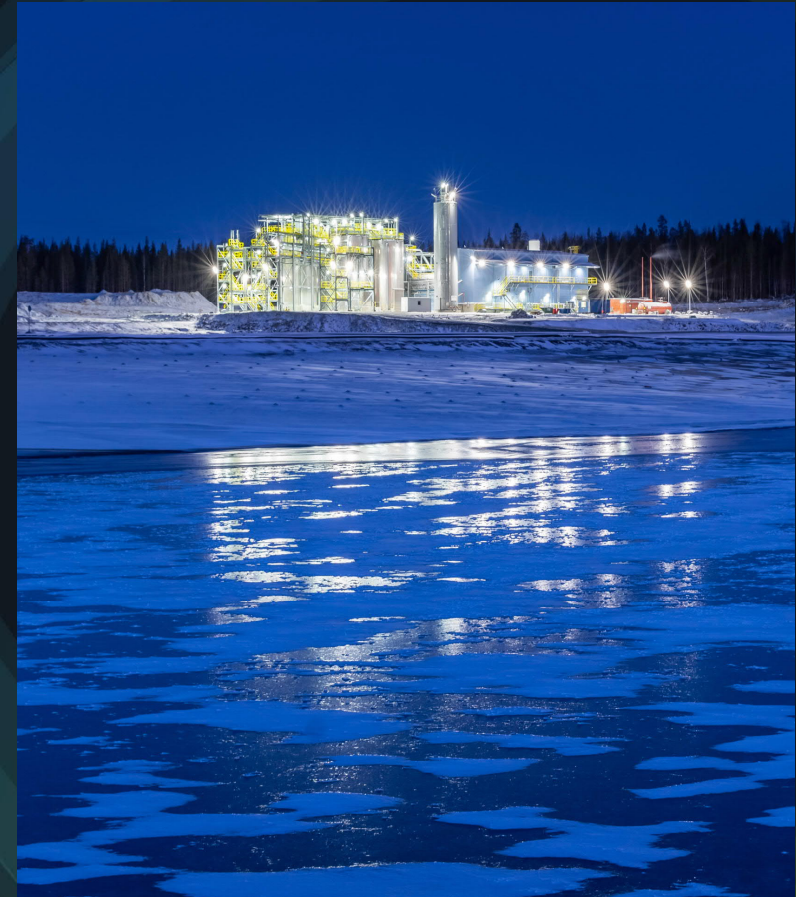
Typenpoisto kaivosvesistä

- Typenpoiston tarve vesistä perustuu ympäristöluparajaan joka pohjautuu kuormituslaskelmiin sekä purkuvesistön tilaan ja laatuun (minimiravinne)
- Ympäristöluparajat typpiyhdisteille ovat tiukentuneet ja tulevat myös jatkossa kiristymään
 - Typpiyhdisteiden pitoisuusraja sekä vuosikuormitusraja
 - Vesitase ja veden kierrätysaste vaikuttavat typpikuormitukseen vesimäärän kautta
- Typpikuormitus kaivosvesissä on peräisin prosessikemikaaleista ja malmin louhintaan käytetyistä räjähdysaineista



Typpipäästöt malmin louhinnasta

- Louhintaan käytetyt räjähdeseineet:
 - Ammoniumnitraatti on yleisesti käytetyin
 - Kittilässä 80-90% räjähdeseineen ammoniumnitraatista päätyy kuivanapitoveteen
 - 10-20% jää räjäytettyyn kiviainekseen ja rikastamolle
 - Pieni osa muuttuu räjähdysessä ammoniakkikaasuksi (tuuletus!)
 - Kittilässä noin puolet vesistöön kohdistuvasta typpikuormasta on peräisin räjähdeseineen käytöstä
- Miten vähentää typpipäästöjä louhinnasta?
 - Oikeanlainen räjähdeseineiden käsittely (esim. Roiskeet!)
 - Avolouhosten typpipäästöt voivat olla jopa 10-kertaiset maanalaiseen louhintaan nähden
 - Räjähdeseineiden korvaaminen:
 - **Typettömät räjähdeseineet yleistymässä?**
 - Räjähteetön louhinta (continuous miner)



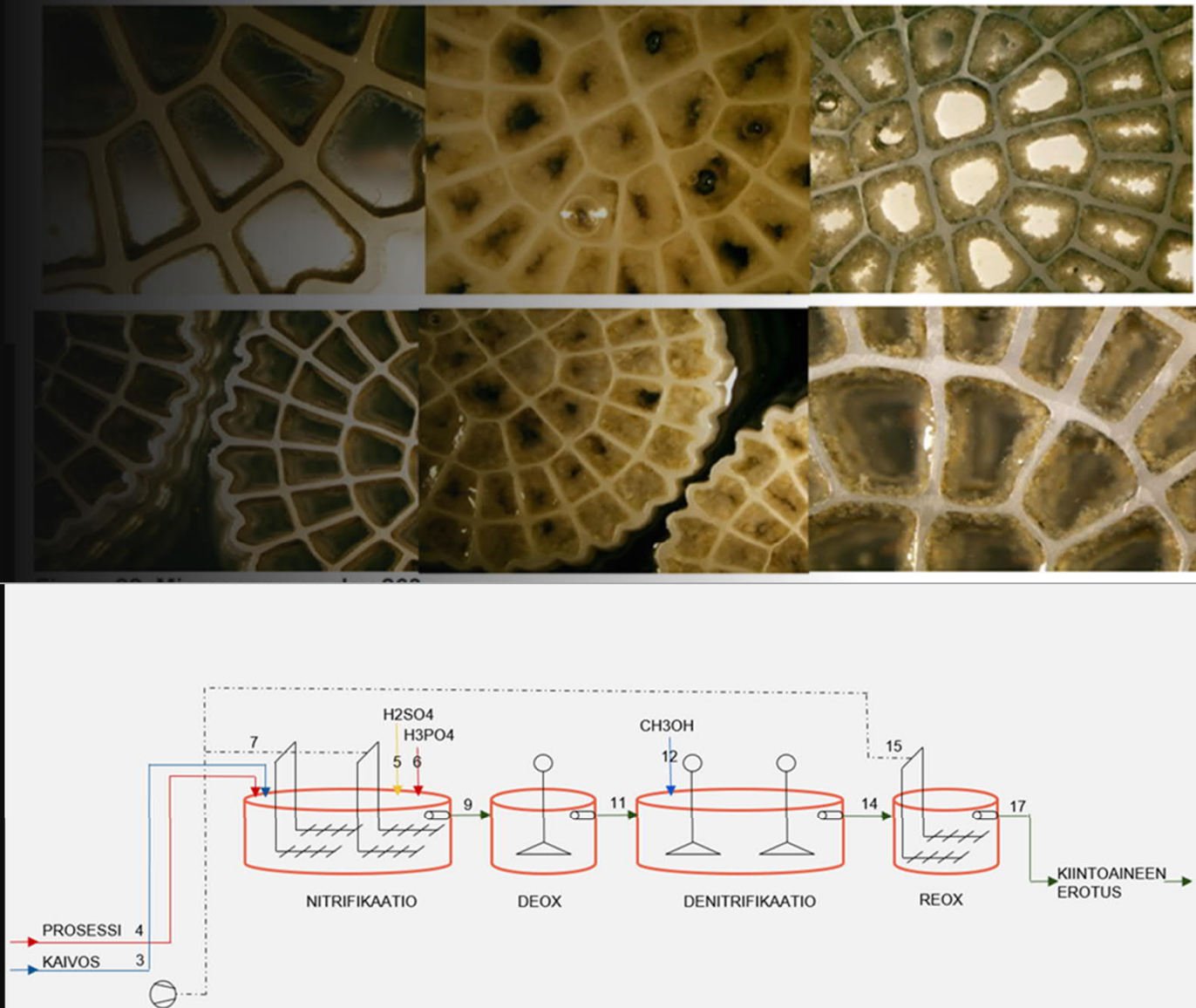
Typpipäästöjen lähteet rikastusprosessissa

- Kittilän rikastamolla prosessiveteen päätyvät typpiyhdisteet ovat peräisin prosessikemikaaleista ja malmista (räjähdeainejäämät)
- Typpeä sisältäviä kemikaaleja käytetään kullan liuotukseen sekä aktiivihiilen pesuun
- Kittilässä rikastamon aiheuttama typpikuormitus on n. 50% typen kokonaiskuormituksesta
- Miten vähentää typpipäästöjä rikastamolla?
 - Vähennetään kemikaalien käyttöä
 - **Korvaavien liuotuskemikaalien löytäminen on iso metallurginen ja taloudellinen haaste**
 - Lisätään veden kierrätystä, jolloin vesitase paranee ja poistettavan veden määrä pienenee (kuormitus vähenee)
 - Jos tuotantokapasiteettia nostetaan, kemikaalien kokonaiskulutus nousee



MBBR-laitos

- Perustuu typenpoistoon biologisella prosessilla
- Kaivosvesissä ei ole orgaanista materiaalia, joten hiilenlähteenä on metanoli
- Prosessissa on nitrifikaatio- ja denitrifikaatiovaiheet sekä jälkikäsittelyn kiintoaineen poistoon
- Kittilän MBBR-laitos on rakenteilla ja käynnistetään 2022 kesän ja syksyn aikana
- Suurikokoinen laitos: reaktorit ovat kooltaan 700-1500 m³





Kiitos!



Nutrient recovery from biogas plant reject water

TYPKI webinar 4.5.2022

Viljami.Kinnunen@gasum.com

Katja.Alhonoja@gasum.com

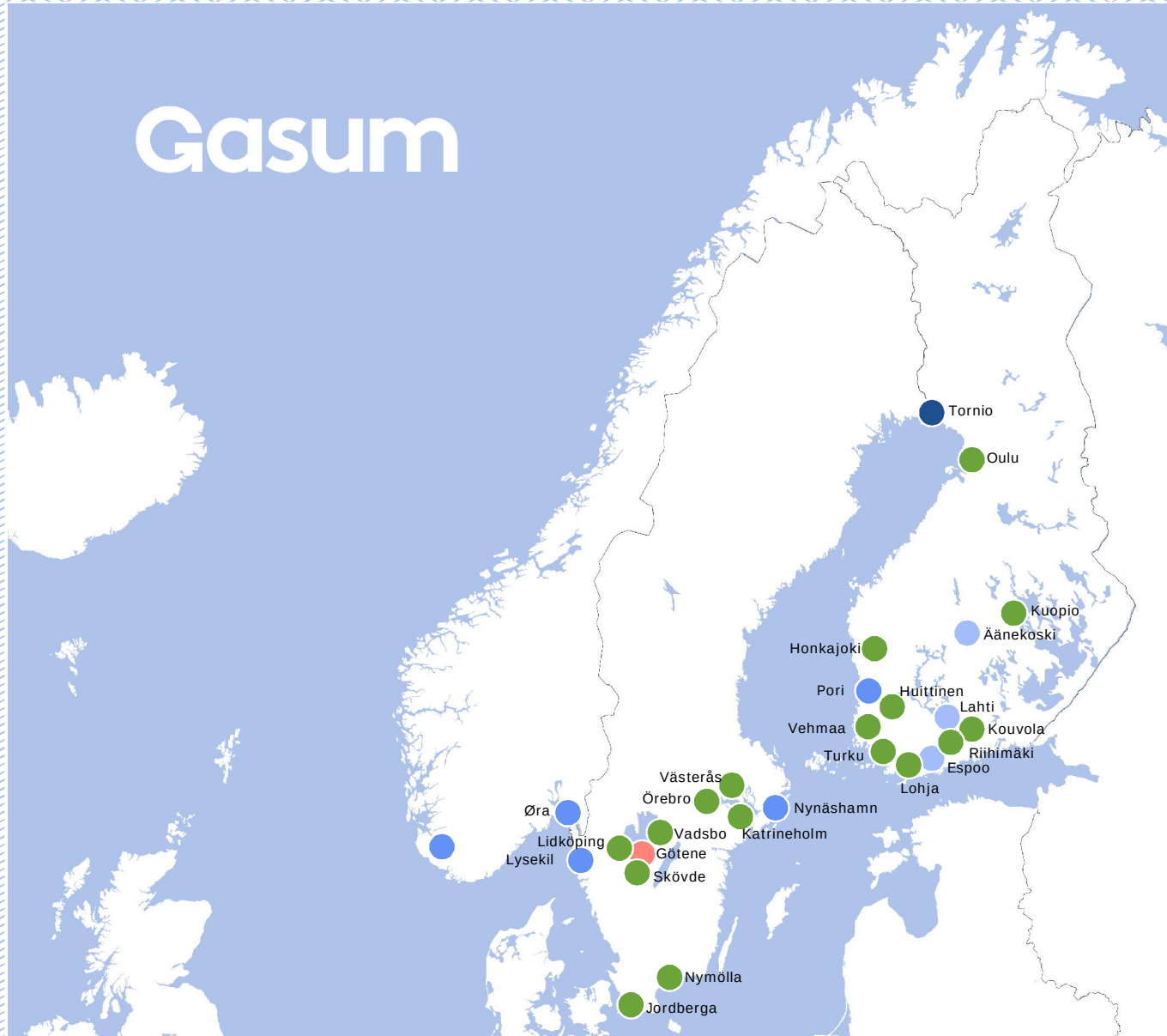
Gasum

CONTENT

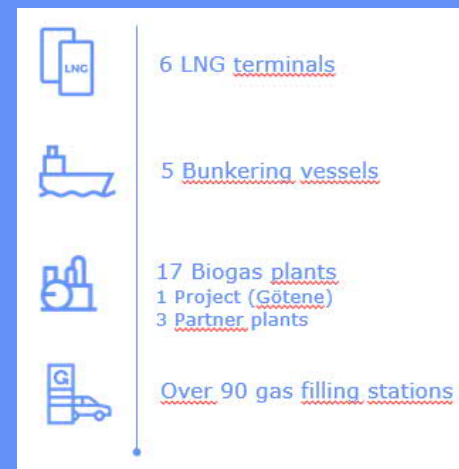
1. Gasum in 30 seconds
2. What is reject water from biogas plant
3. Reject water treatment technologies
4. Market and product development



Gasum

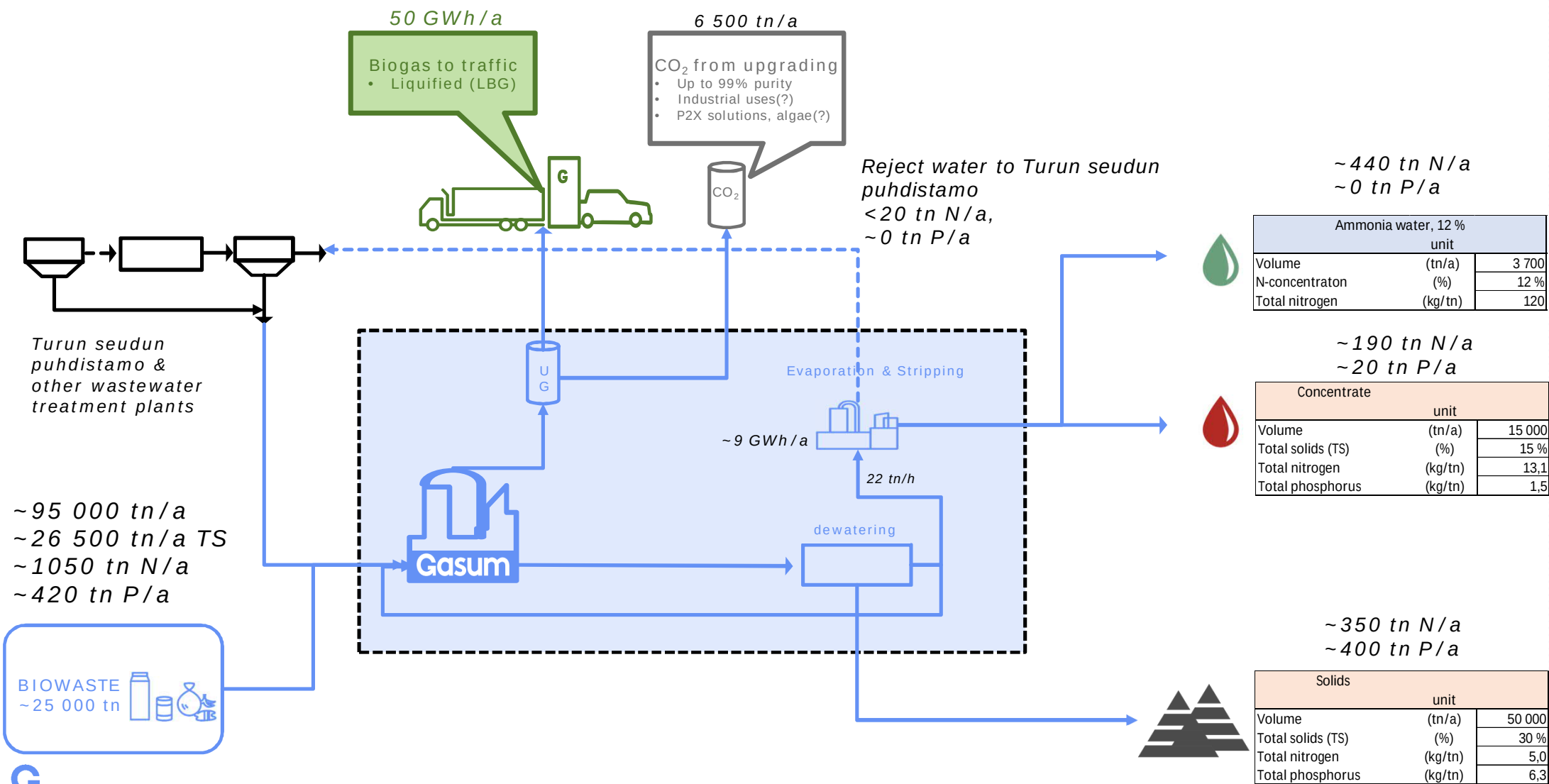


Gasum is developing the Nordic gas ecosystem and promoting sustainable development



- LNG terminal
- LNG cooperation terminal
- Gasum biogas plant
- Biogas cooperation plant
- Biogas plant under construction

INDICATIVE VALUES

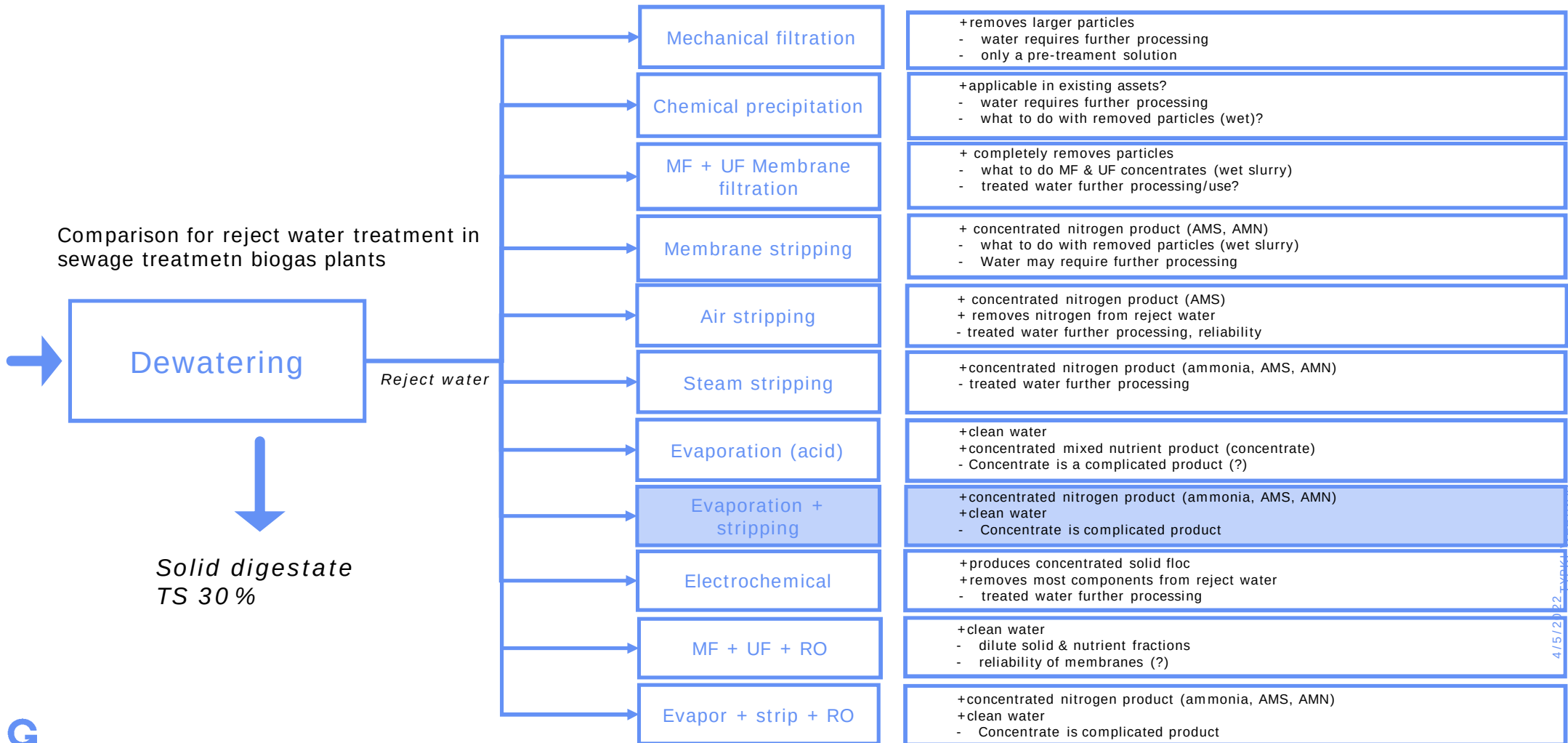


Typical reject water – Oulu example

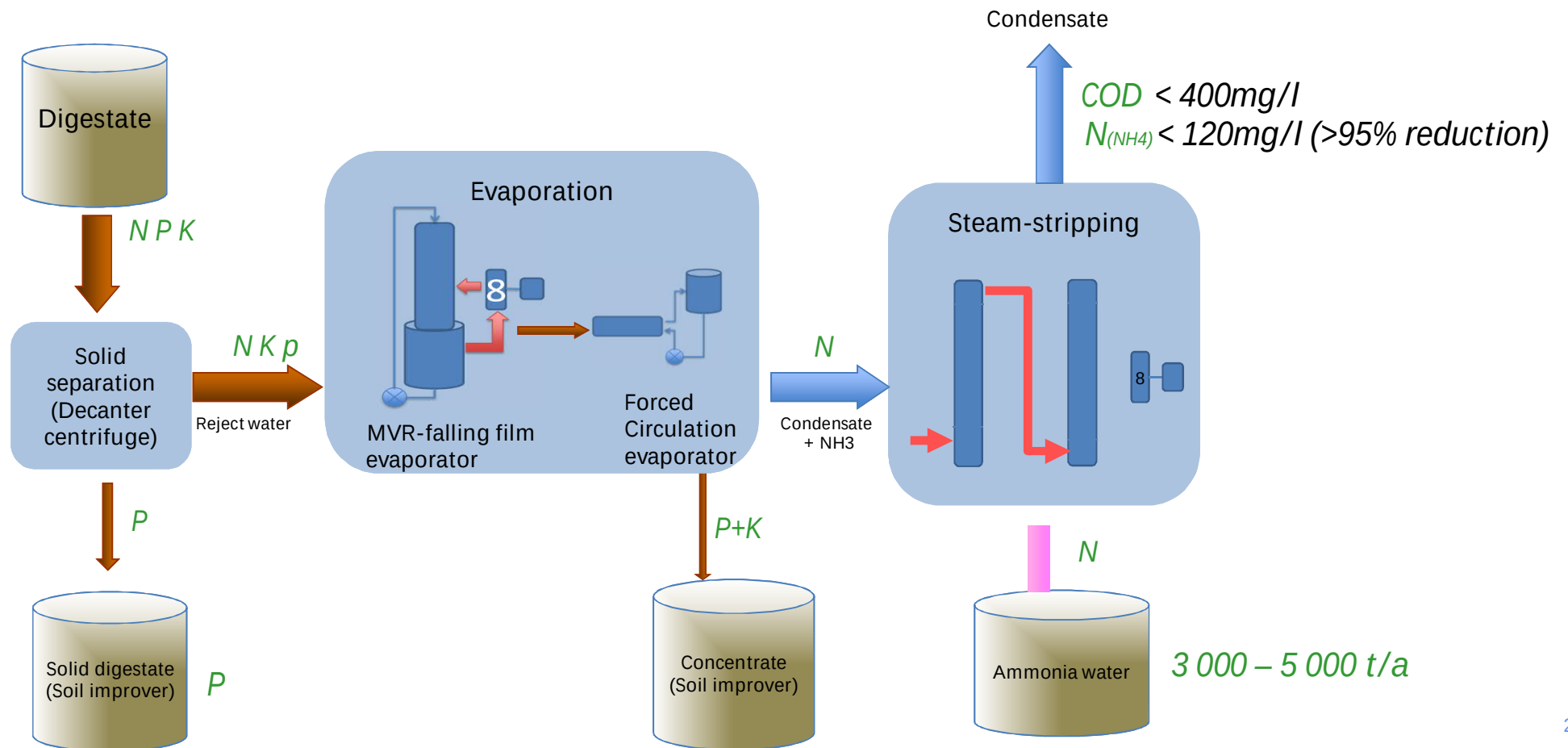
TS	%	1,1 %
VS/TS	%	54 %
TSS	mg/L	3000
COD	mg/L	7800
BOD	mg/L	3000
Density	g/L	1001
pH		8,1
Cond.	mS/m	2000
N-tot	mg/L	3800
N-sol	mg/L	3200
P-tot	mg/L	110
P-sol	mg/L	35
K-tot	mg/L	880
S-tot	mg/L	60



Comparison for reject water treatment in sewage treatment biogas plants



Evaporation & stripping process



Gasum Topinoja



Market and product development

● Urea price
 — Recycled
 Ammonia water price

- + Strong focus on building innovating partnerships
- + Joint believe in market growth
- Product quality variations
- Unknown product in market (producer and customer)

- + Stronger commitment to circular economy solutions within potential end-users

- + Demand exceeds supply

- Sewage sludge-based end-products are exposed to market limitations and has lower potential to expand as a "local market"
- More overall resourcing needed in fertilizer business to develop market
 - End-product quality – continuous improvement
 - Market development, R&D
 - Sales and cooperation models
 - Investments on right technologies



4/5/2022 TYPKI WEBINAR

- Reject water treatment needed to secure sustainable biogas production

Choice of technology

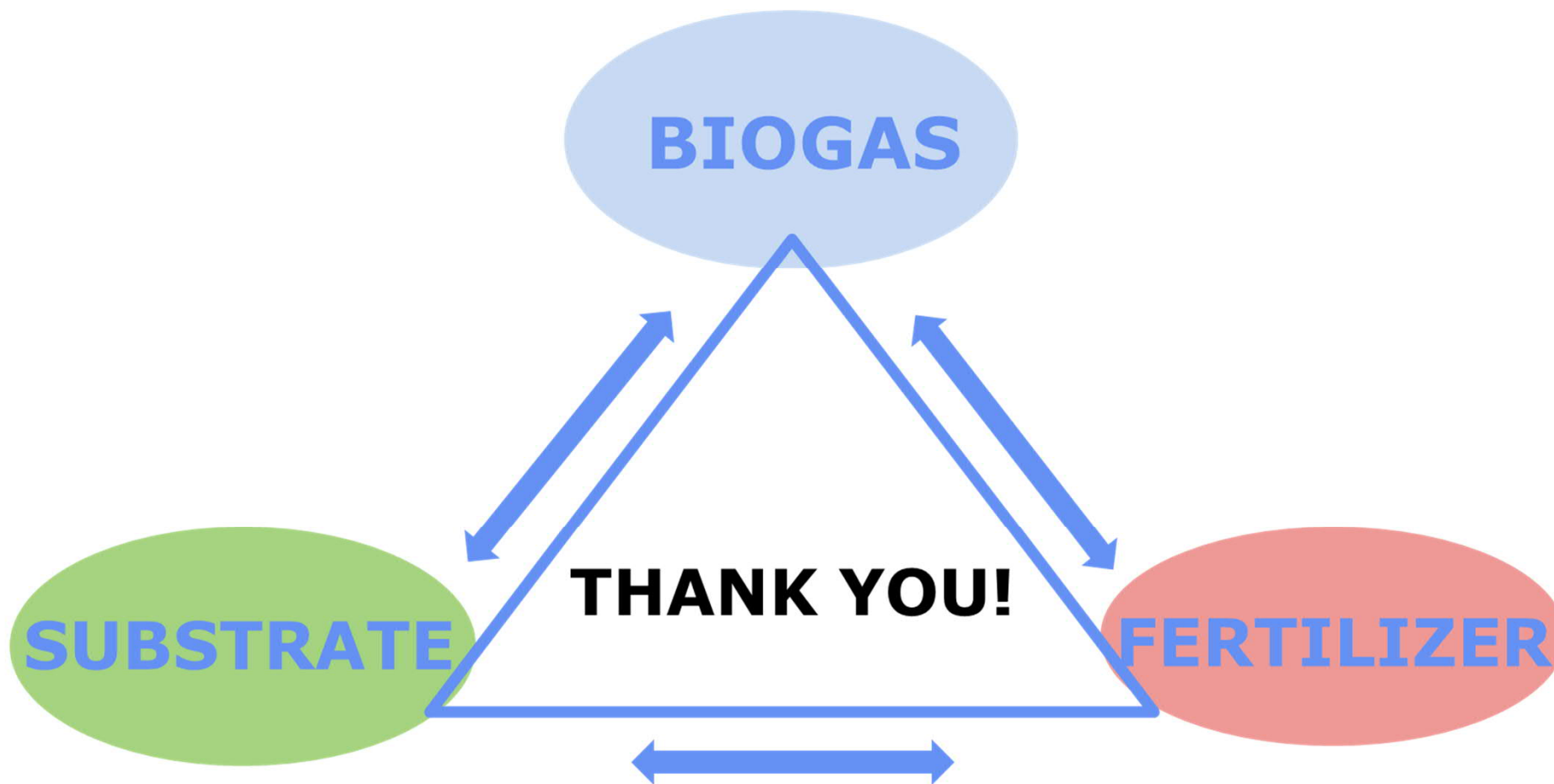
- + Investments to improve
- Still uncertainty and unknown product in market (producer and customer)

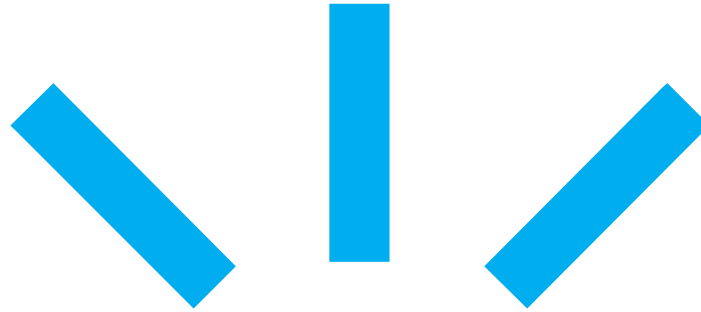
2019

2020

2021

2022





Typen talteenotto adsorptioon perustuvilla tekniikoilla

4.5.2022

FT., dos. Tero Luukkonen

Oulun yliopisto, Kuitu- ja partikkelitekniikan tutkimusyksikkö



Motivaatio

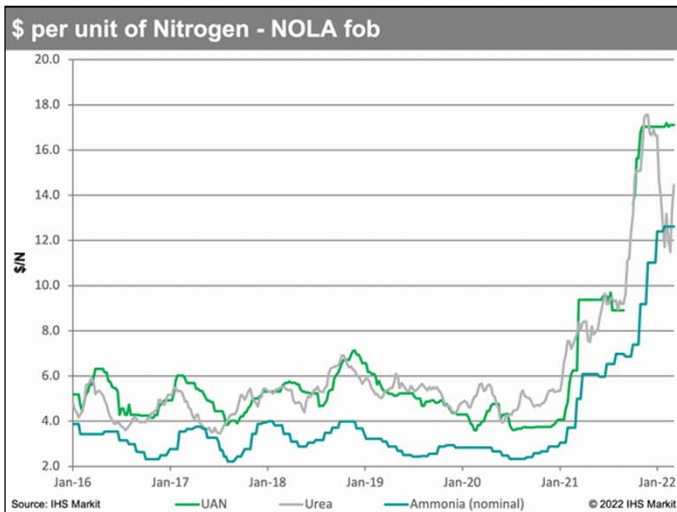
<https://cen.acs.org/business/Expensive-inputs-strong-demand-send/99/web/2021/11>

BUSINESS

Expensive inputs and strong demand send fertilizer prices through the roof

Fertilizer companies expect prices to keep rising for months

by **Matt Blois**
November 17, 2021



<https://www.dtnpf.com/agriculture/web/ag/crops/article/2022/03/15/russia-ukraine-war-drives-world#>

Ammonia most exposed fertilizer to Ukraine conflict

Published date: 02 March 2022

<https://www.argusmedia.com/en/news/2307380-ammonia-most-exposed-fertilizer-to-ukraine-conflict>

<https://www.is.fi/kotimaa/art-2000008607049.html>

KOTIMAA

"Ennennäkemättömän vaikea tilanne tiloilla"

Suomessa kaatuu kaksi tai kolme maatilaa joka päivä.

JAA KOMMENTIT

Maatalouden ja puutarhayrityksiä (Luke)

Maatalayritysten lukumäärä

Viljanviljely
Lypsykarjatalous
Muu kasvitautanto

Lauri Nuoska
19.2. 12:00

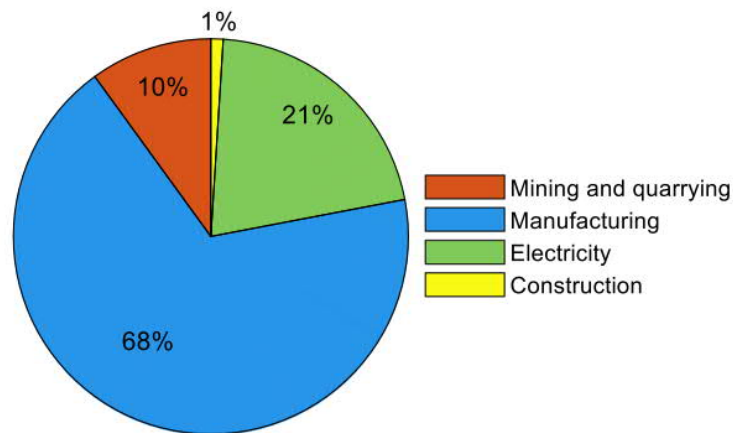
Syitä typpipohjaisten lannoitteiden hinnannousuun:

- Maakaasun hinta
- Tuotantohäiriöt USA:ssa ja Kiinassa 2021
- Lannoitteiden korkea kysyntä
- Ukrainan sota (mm. lannoitteiden tuonti Venäjältä loppunut)



Jätevedet ja typpi – paljonko on saatavissa?

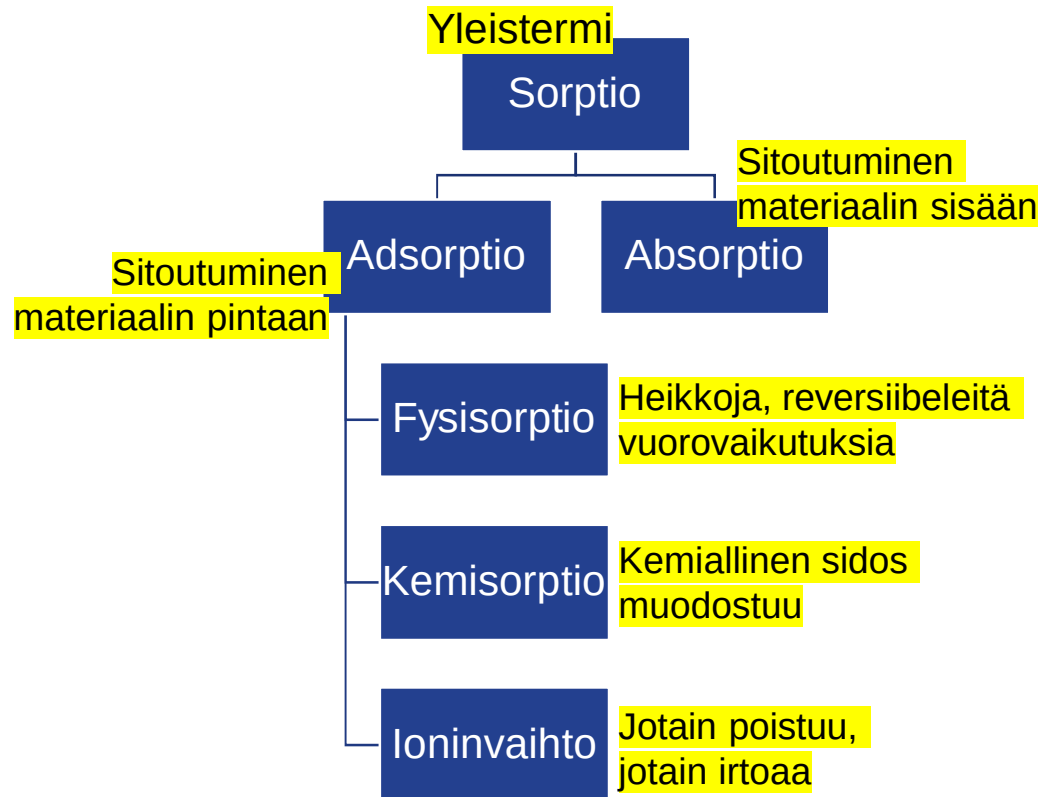
Teollisuuden jäteveden
muodostuminen, karkea keskiarvo



- **Kunnallinen jätevesi** n. 312×10^6 L/vuosi, tyypillisesti 30–60 mg/L NH_4^+ → kattaisi kork. 17% typen tarpeesta maataloudessa
- **Teolliset jätevedet:** vedenkäyttö esim. Euroopassa ja USA:ssa moninkertainen kunnalliseen sektoriin nähden. N-pitoisuudet 1 mg/L – useita g/L.
- **Maatalous:** vedenkäyttö myös moninkertainen vrt. kunnallinen sektori. Tyyppä (nitraattina) mm. peltojen hulevesissä.



Adsorption peruskäsitteitä



- Adsorption (tässä yhteydessä) = liuenneiden aineiden sitoutumista kiinteään materiaalin pintaan
- Typen talteenotto pohjautuu yleensä ioninvaihtoon (= jotain sitoutuu pintaan ja samaan aikaan jotain muuta irtoaa)
- Voidaan ottaa talteen sekä kationista NH_4^+ ja anionista NO_3^- , mutta ei samalla materiaalilla



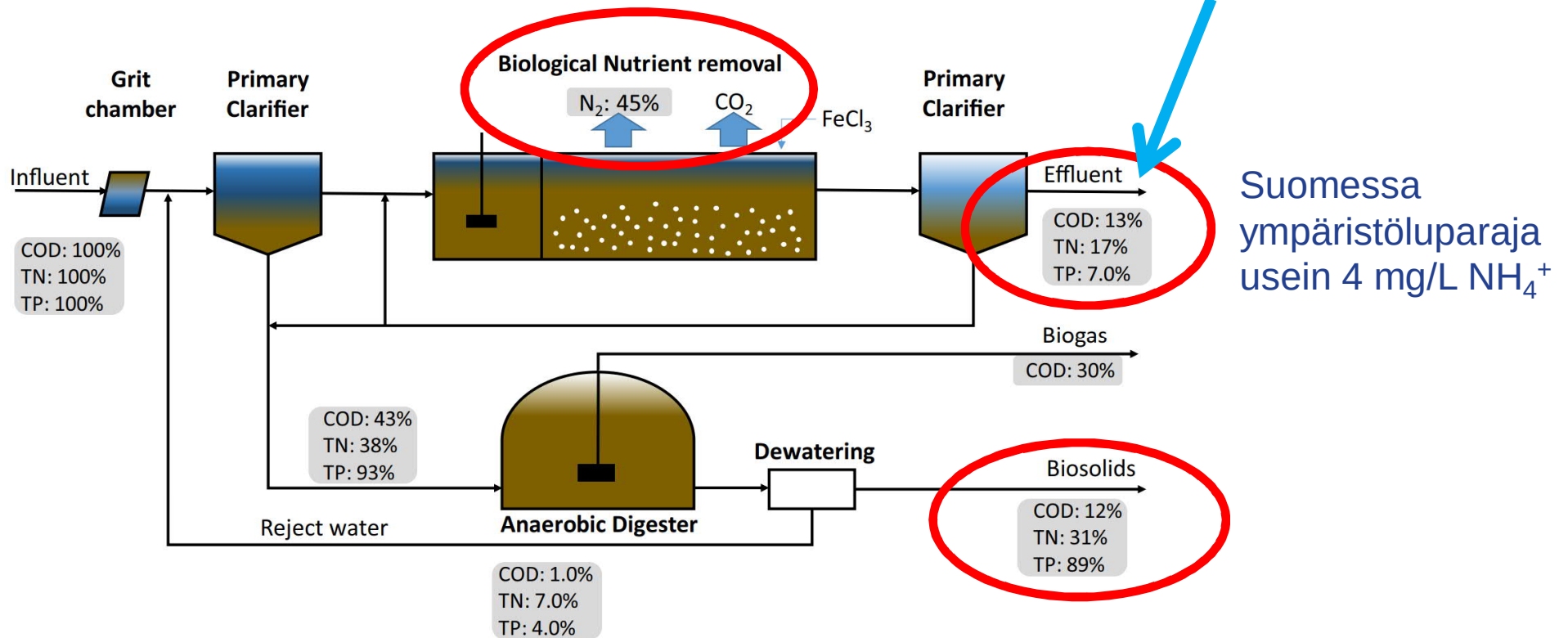
Miksi typen (poistoa ja) talteenottoa adsorptiolla?

- Adsorptio ei riippuvainen lämpötilasta (= toimii myös kylmissä vesissä).
- Adsorptioprosessi voi olla teknisesti melko yksinkertainen toteutus.
- Mahdollista saavuttaa alempi kustannustaso ja poistoteho vrt. nitrifikaatio/denitrifikaatio tai Anammox-prosessi (Lin et al. 2016).
- Toisaalta: adsorptiokapasiteetti ja regeneroitavuus olennaisia tekijöitä



Prosessitekhninen toteutus

Adsorptiopohjainen typen talteenotto





Prosessitekninen toteutus

Paljonko adsorptiolla voidaan konsentroida? Esim.

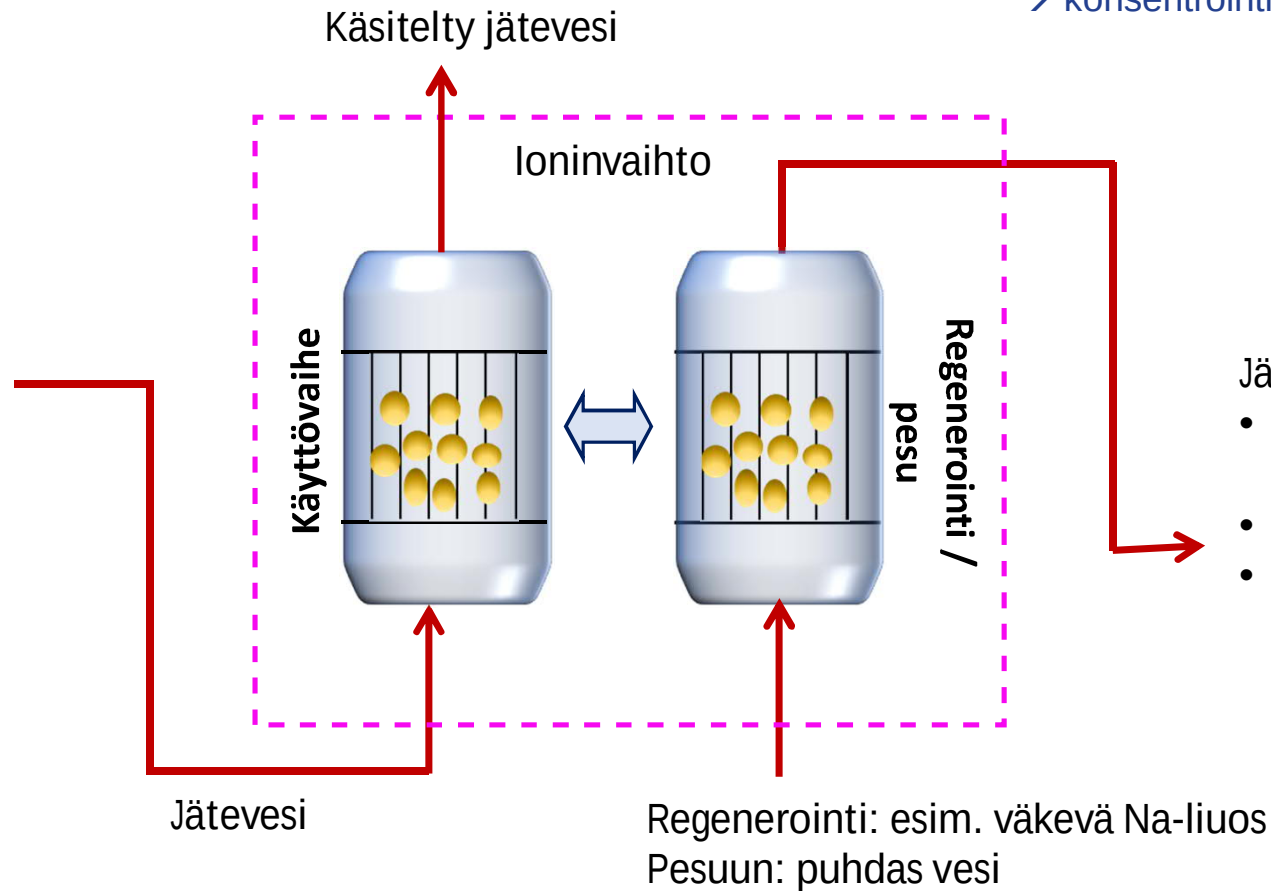
Clifford (1990), parhaat silloiset adsorbentit:

- 300 – 60 000 pettilavuutta käsiteltävää vettä
- 1 – 5 pettilavuutta regenerointiliuosta
- 2 – 20 pettilavuutta huuhteluvettä

→ konsentrintikerroin 60 – 60 000

Esikäsittely

- Primääri/sekundääri prosessit (ks. ed. dia)
- Kalvosuodatus
- Saostus (mm. CaCO_3)

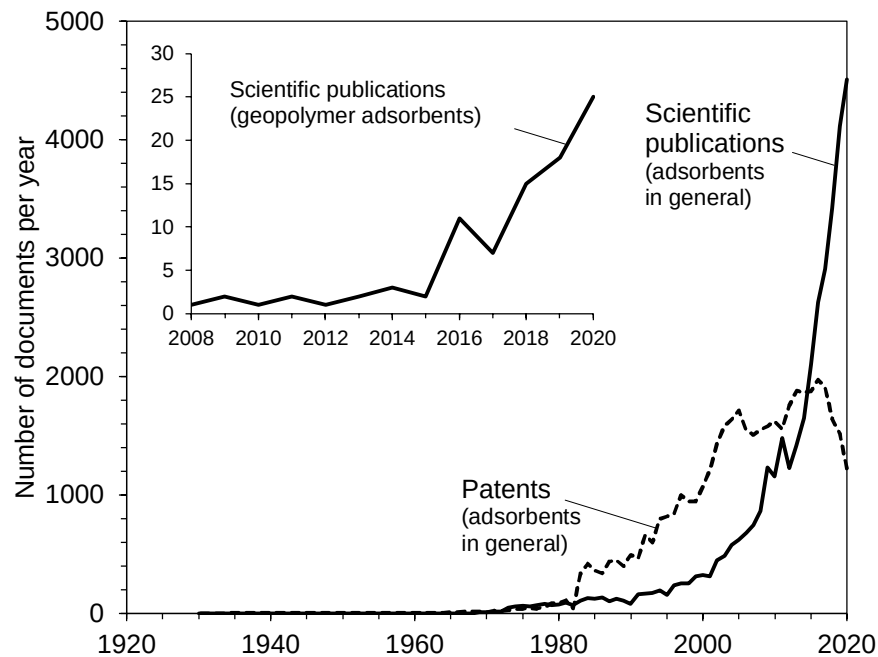


Jälkikäsittely

- pH:n nosto + strippaus + happopesuri
- Kalvosuodatus
- Struviittisaostus



Adsorbentti- materiaalit typen talteenottoon

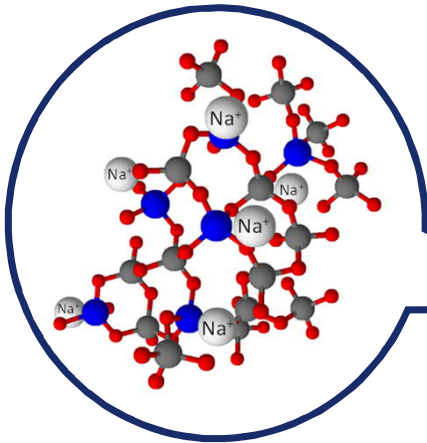


- Luonnonzeoliitit (mm. klinoptiloliitti, heulandiitti, morderiitti, faujasiitti, chabasiitti)
- Synteettiset zeoliitit (mm. A-, P-, X- ja Y-zeoliitit)
- Kationin- ja anioninvaihtohartsit
- Biohiilet, aktiivihielet
- **Geopolymeerit**

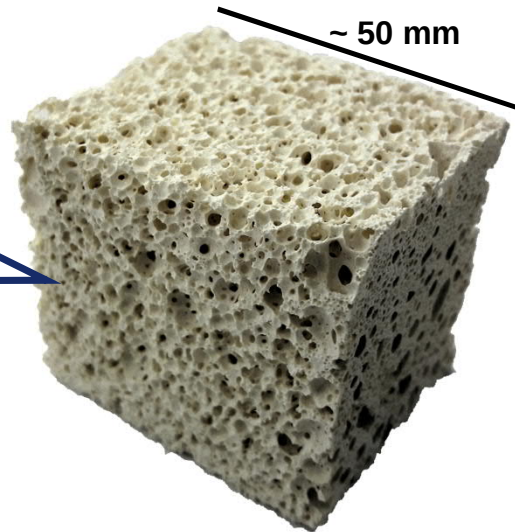
+ Valtava määrä muita kokeellisia materiaaleja!



Mitä ovat geopolymeerit?



Molekyyli rakenne:
alumiinin, piin ja hapen
muodostama verkosto,
jossa vaihdettavissa olevia
kationeja (esim. Na^+)



- **Geopolymeerit** = alkaliaktivoinnissa muodostuvia alumiinisilikaatteja
- **Alkaliaktivointi** = reaktio, jossa mineraaliprekursori liukenee (osittain) ja muodostaa uuden rakenteen korkeassa pH:ssa
- **Mineraaliprekursori** = epäorgaaninen materiaali, jossa on korkeassa pH:ssa liukenevaa alumiinia ja piitä. Ca-pitoisuus vaikuttaa syntyviin rakenteisiin.

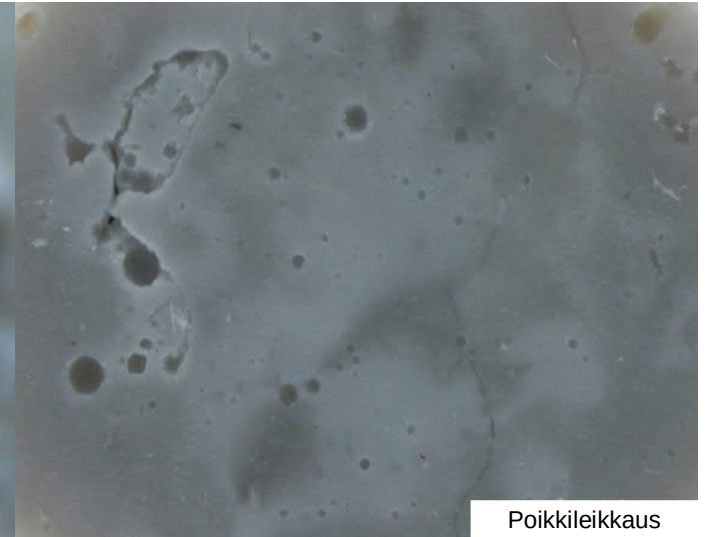
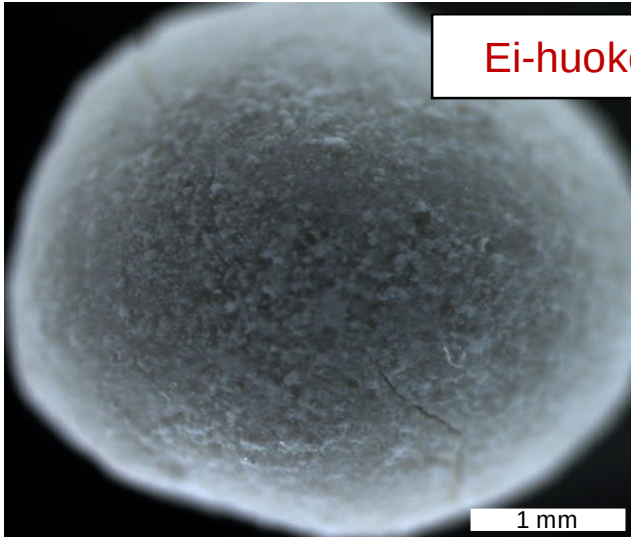


TYPKI-projektin tuloksia

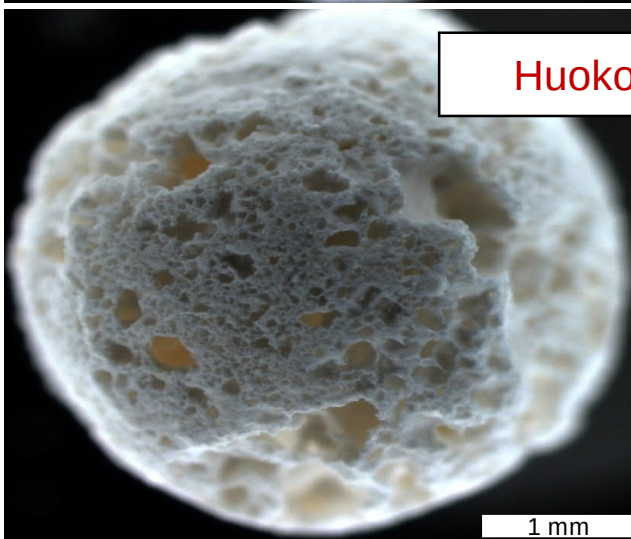
- Projektin tavoitteet:
 1. Kehittää toimiva ja yksinkertainen valmistusmenetelmä huukoille geopolymeerirakeille
 2. Tutkia ammoniumtypen talteenottoa (vrt. zeoliittiin) n. 30 adsorptio/regenerointisyklin aikana
 3. Kehittää pintakemialtaan muokattu geopolymeeri, joka pystyy sitomaan myös nitraattia



Ei-huokoinen rae

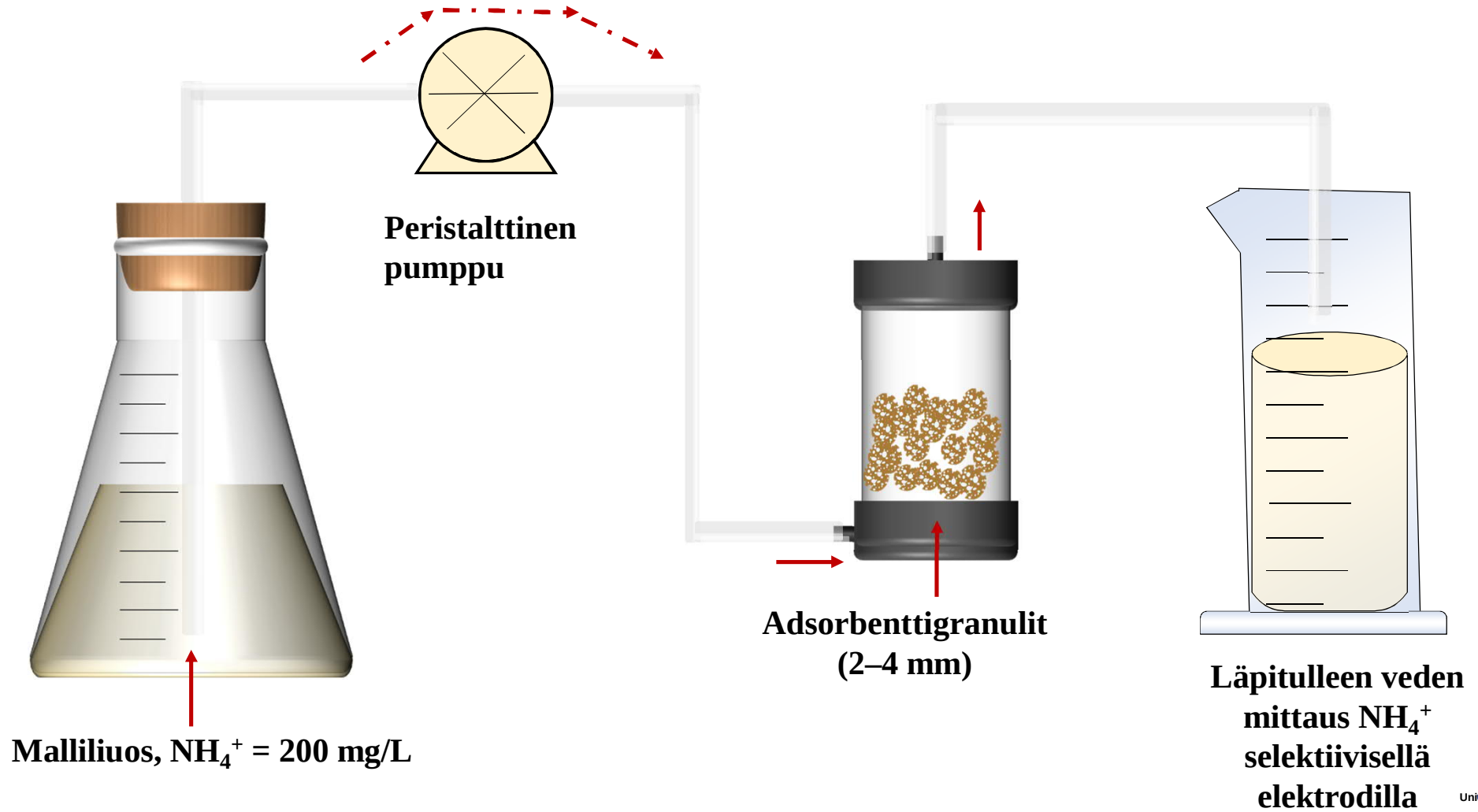


Huokoinen rae



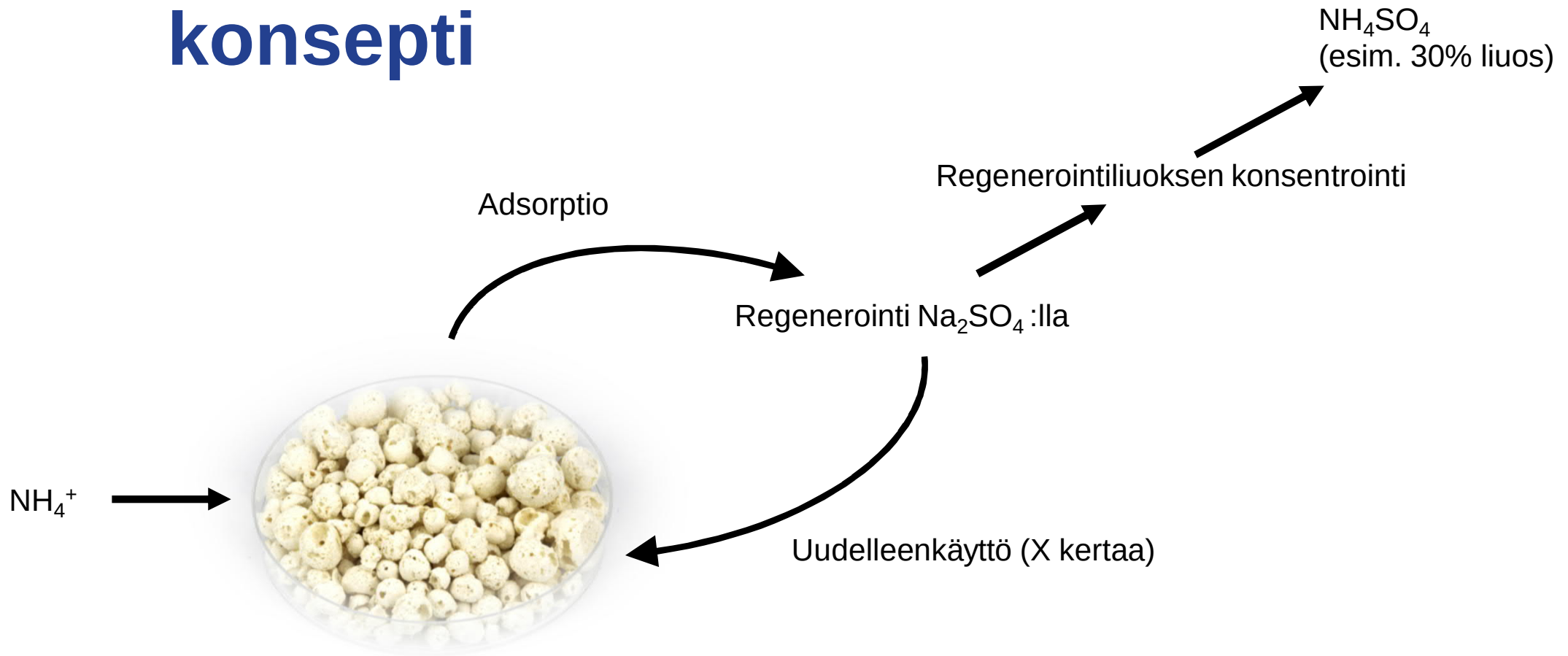


Adsorptiokoe kolonnissa



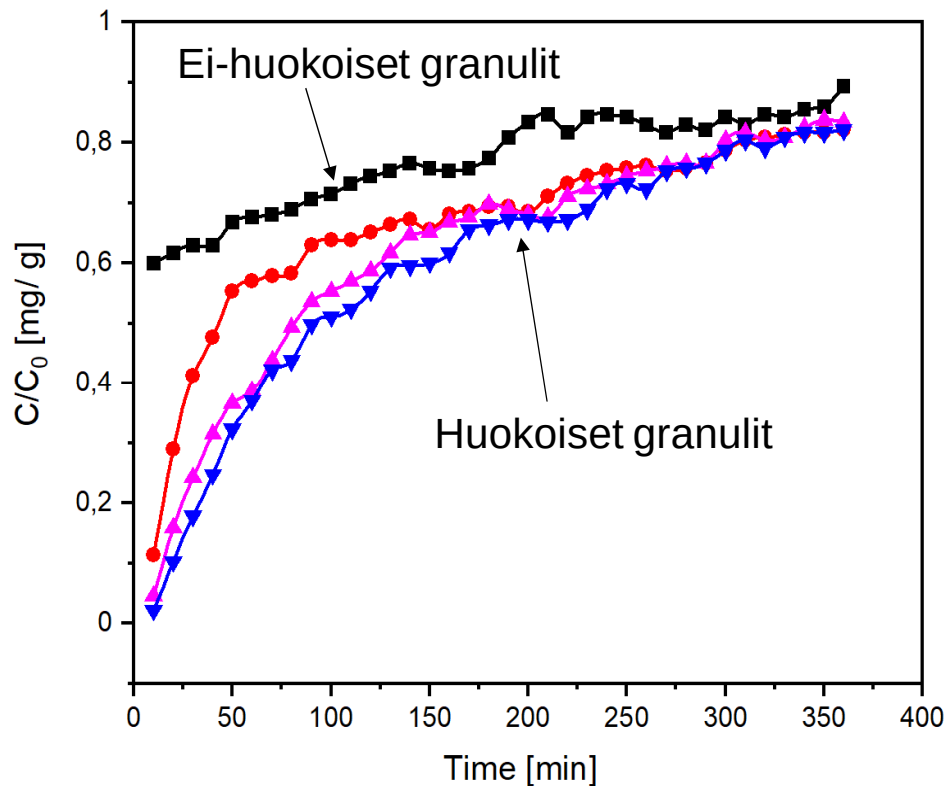


Tutkittava konsepti





Adsorptiokoe kolonnissa



Näyte	pH	Kumulatiivinen adsorptio 6 h jälkeen [mg/ g]
Ei-huokoinen	7,8	6.76
Huokoinen (1)	5.6 - 6	11.70
Huokoinen (2)	5.8 - 6	13.77
Huokoinen (3)	6,1 – 6,2	15.07

Koeolosuhteet: rakeiden massa = 0.2 g, NH_4^+ lähtöpitoisuus = 200 mg/ L, pH = 6, virtaama = 500 mL/ h, T = 22 °C



Joitain rakeiden muita pääominaisuuksia

	Ei-huokoiset rakeet	Huokoiset rakeet		
		1	2	3
Ominaispinta-ala (m ² / g)	11.1	25.6	23.4	10.1
Puristuslujuus (MPa)	8.1	3.5	1.4	1.1
Zeta-potentiaali (mV)	-38.0	-16.1	-3.9	-15.2
Density (g/cm ³)	0.83	0.24	0.22	0.24





Vesitalous 1/2022

VEDENKÄSITELY

Geopolymeerit veden- ja jäteveden- käsittelyssä: *mitä, miksi ja miten?*

Tässä artikkelissa luodaan lyhyt katsaus tällä hetkellä voimakkaasti kasvavaan tutkimusalueeseen: geopolymeerein, eli amorfisten alumiinisilikaattien, käyttöön veden- ja jätevedenkäsittelysovelluksissa. Geopolymeerit voivat korvata tai täydentää monia perinteisesti käytettyjä materiaaleja kuten zeoliitteja, korkean lämpötilan keraameja, tai jopa orgaanisia polymeerejä.

TERO LUUKKONEN
FT dos, tenure track -tutkija
Oulun yliopisto, kuitu-
ja partikkeliteknikan
tutkimusyksikkö
tero.luukkonen@oulu.fi

Kiinnostus geopolymeerejä kohtaa perustuu niiden yksinkertaiseen ja vähän energiaa kuluttavaan valmistusprosessiin, mahdollisuuteen käyttää teollisuuden epäorgaanisia sivuvirtoja raaka-aineena ja erinomaisiin materiaaliominaisuuksiin. Geopolymeerien käyttökohteita veden- ja jätevedenkäsittelyssä ovat esimerkiksi ioninvaihtajat, membraanisudatusmateriaalit, katalyyttien tukiatteet ja passiiviset pH-säätäjät. Ensimmäinen aihepiiriin liittyvä tieteellinen julkaisu on ilmestynyt vasta noin 20 vuotta sitten – siinä käsiteltiin radiumin poistoa vedestä barium-modifioidulla geopolymeerillä (Kunze ym. 2002).

Mitä geopolymeerit ovat ja miten niitä valmistetaan?

Geopolymeerit, joita kutsutaan tietyissä yhteyksissä myös alkaliaktivoiduiksi materiaaleiksi, ovat saaneet viime vuosina runsaasti julkisuutta Suomessa ja maailmalla ympäristöystävällisenä vaihtoehtona Portlandementille betonin sidaineena. Sementtiteollisuuden osuus on tällä hetkellä noin 8 % ihmiskunnan vuotuisista hiilidioksidipäästöistä ja sementin kysyntä kasvaa yhä voimakkaasti. Tätä taustaa vasten on helppo ymmärtää kasvava kiinnostus geopolymeerejä kohtaan: parhaassa tapauksessa niiden CO₂-ekvivalenttipäästöt voivat olla jopa 96 % pienemmät verrattuna Portlandementtiin (Habert & Ouell-Plamondon 2016). Geopolymeereillä on kuitenkin myös useita korkeamman lisäarvon käyttömahdollisuuksia rakennusmateriaalien ohella, joista tässä artikkelissa sivutaan veden- ja jätevedenkäsittelyä.

Geopolymeerin atomitason rakenne koostuu alkali- tai maa-alkalimetalleja sisältävistä alumiinisilikaattiverkoista tai -ketjuista. Niiden valmistus tapahtuu sekoittamalla alumiini- ja piipitoista mineraalista lähtöainetta (kuten kalsinoituja savimineraaleja, lentotuhkita tai metalliteollisuuden kuonia) alkaliliuoksen kanssa, joka sisältää usein natriumhydroksidia tai -silikaattia. Alkaliliuoksen korkea pH saa aikaan lähtöaineen liukenemisen ja lopulta uuden mineraaligeelin muodostumisen. Käytännössä seoksen annetaan kovettua noin 20–80 °C lämpötilassa muutamasta tunnista yhteen vuorokauteen. Jos lähtöaineen kalsiumpitoisuus on matala, geopolymeerin rakenne muistuttaa zeoliitteja, mutta on amorfinen eli ei-kiteinen. Geopolymeerit, samoin kuin zeoliitit, ovat ioninvaihtomateriaaleja ja niiden rakenne on nanotasolla huokoinen. Toisaalta geopolymeerin ominaisuudet muistuttavat myös monilta osin perinteisiä korkeassa lämpötilassa valmistettavia keraameja esimerkiksi hyvän kuumuuden, happojen, liuottimien ja mekaanisen keston osalta. Synteettisiä zeoliitteja ja perinteisiä keraamimateriaaleja hyödynnetään tietyissä veden- ja jätevedenkäsittelysovelluksissa, mutta usein niiden laajempaa käyttöä rajoittaa materiaalien korkea hinta. Geopolymeerin avulla voidaan saavuttaa synteettisten zeoliittien tai keraamien hyviä ominaisuuksia, mutta energiatehokkaammalla ja yksinkertaisemmalla valmistusprosessilla.

Uscissa veden- ja jätevedenkäsittelysovelluksissa, joita kuvataan alla tarkemmin, geopolymeerin pinta-alan täytyy olla mahdollisimman suuri. Geopolymeerin

Tulossa oleva kirja, julkaisu 8/2022

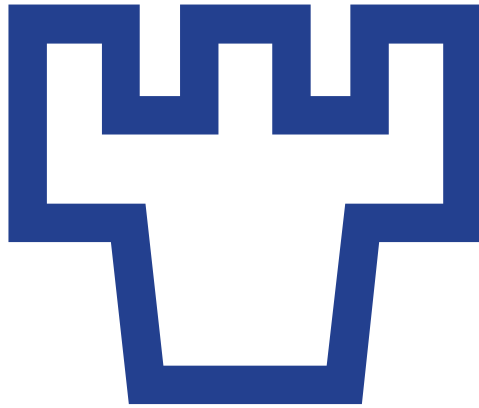
WOODHEAD PUBLISHING SERIES IN CIVIL AND STRUCTURAL ENGINEERING



ALKALI-ACTIVATED MATERIALS IN ENVIRONMENTAL TECHNOLOGY APPLICATIONS



Edited by
TERO LUUKKONEN



**UNIVERSITY
OF OULU**

CLEAN WATER

– BRIGHTER FUTURE

WWW.BIOSO4.COM



TYPKI – Hanke

”Ravinteiden arvoketju”

TP1 - Rikkipitoisten kaivoskemikaalien ympäristövastuullinen käyttö: laatu, annostelun optimointi ja ympäristövaikutusten hallinta, 6 thkk

TP2 – Matalammalla rikkipitoisuudella olevien talteenottokemikaalien käyttöönotto ja talteenoton uudet innovaatiot, 9 htkk

TP 3: Kerättyjen metalli-/rikkisakkojen kierrätys- ja myyntipotentiaalin selvitys, sekä hankkeen koordinointi, 8 htkk

”Liiketoiminnan kehittyminen kohti kokonaisvaltaista
rikinhallintaa”

TYPKI – Hanke

Globaali huippuosaaminen



Jauhatuksen optimointi räätälöidyillä jauhinkuulilla ja jauhinkuulien metalliseoksilla

Rikastuskemikaalien laadun seuranta kemikaalien valmistusprosessin raaka-aineista asiakkaalle toimitettaviin lopputuotteisiin saakka.

Ksantaattien korvaaminen nestemäisillä kokoojilla

NMR – tekniikan hyödyntäminen optimaalisen kemikalioinnin löytämiseksi
- Säädetään kemikaaliannosteluja metallien talteenottotulosten sekä prosessivaiheen jälkeisten metalli- ja kemikaalijäämien mukaan

Tarkastellaan rikkiyhdisteiden poiston tarvetta osana rikin hallinnan prosessia

TYPKI – Hanke

Näkyvyys



- Nasdaqin ja nuorkauppakamarin järjestämän Tuottava Idea 2021 – kisan valtakunnallisen yrityssarjan voitto
- MyTechMag Top20 Pioneering CEO's 2021 – kisan top20 sija
- Artikkelit joulukuun 2021 MyTechMag – lehteen (arvioitu näkyvyys 90 000 kpl)
- Artikkelit 23.12.2021 Materialehteen
- Blogi Mining Finlandin joulukuun 2021 blogina
- Artikkelit: Talouselämä, Kaleva, Rantalakeus ja Maaseudun tulevaisuus
- BF DevPlat lisärahoitus TYPKI Vietnam – hankkeena (1.7.2021-30.6.2022)
- TYPKI – BioSO4:n osahanke loppui 31.3.2022

BioSO4 strategiana kasvupolku vuoteen 2030



- Liikevaihdon kasvu 2020 päivitetyn strategian ansiosta
 - Rikkipitoiset rikastuskemikaalit tuli osaksi tuotetarjontaa
- Rikastuskemikaalien liiketoiminnan kautta liikevaihto nousi 31.1.2022 päättyneellä tilikaudella 740 keuro/a -> 1,42 Meuro/a
- Rikin talteenoton patentti voimaan 7/2020
- Rikinhallinnan globaalin huippuosaamisen ylösajo 5 vuoden aikana
- Tavoitteena 2030 10 Meuro/a liikevaihto
- Poikkeuksellinen logistiikan globaalitilanne (11/2020 – 04/2022) on vahvistanut BioSO4:n asemaa rikastuskemikaalien myynnissä
 - Kiinan ksantaattien rahdit ja saatavuus haastava kaikilla
 - Tarve korvaaville tuotteille ja logistiikan huippuosaamiselle

CONTACT INFO



BioSO4 Oy

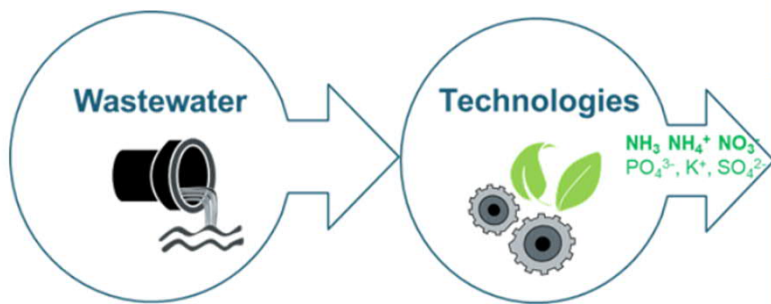
CEO Lasse Moilanen

+358 50 3888 473

lasse.moilanen@bioso4.com

www.bioso4.com





TYPKI Webinar

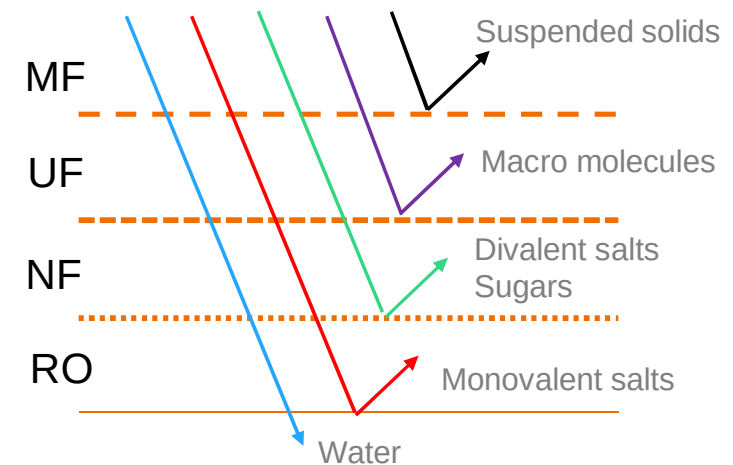
Ravinteiden väkevöinti ja
talteenotto kalvosuodatuksella

Juha Heikkinen 4.5.2022

04/05/2022 VTT – beyond the obvious

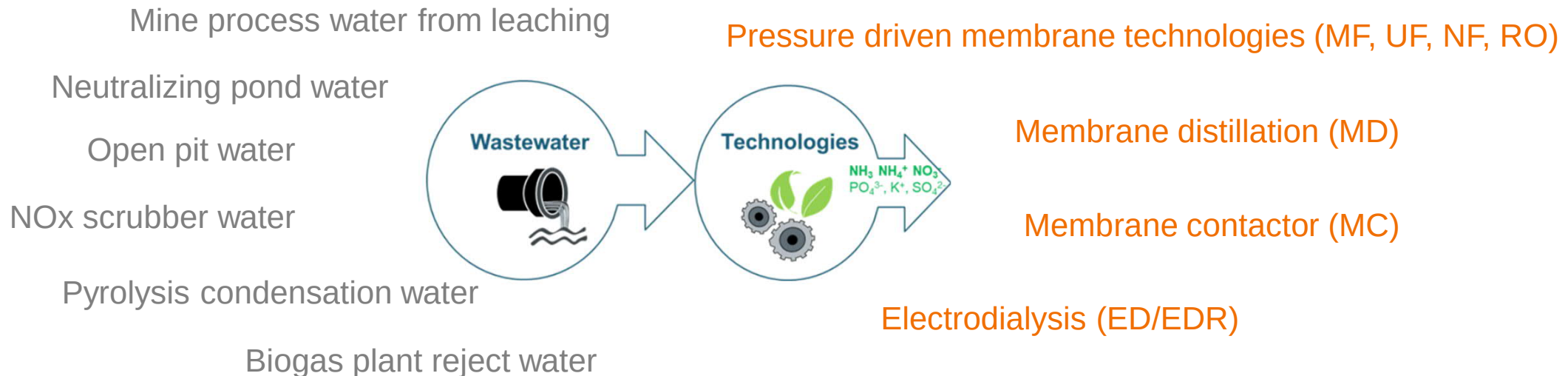
Why and when membrane technology?

- Technology for better water quality in either intake, reuse, and/or discharge
 - High water recovery (WR) and volume reduction factor (VRF) requires fouling and scaling control
- A technology for ions removal/recovery
 - N, P, K, S, Mg, Ca
- Cost effective compared to many other separation technologies
- Increasing use of membrane technology in industry and municipalities
 - E.g. acid, base, solvent resistant pressure driven membranes available



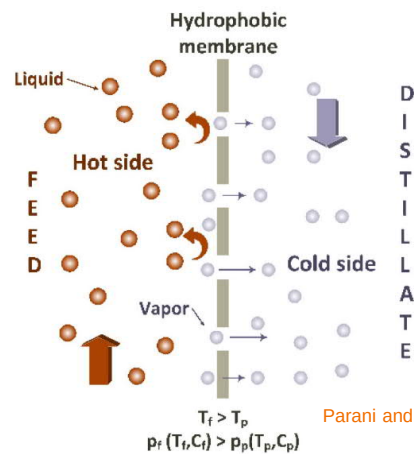
Wastewaters in TYPKI

- Nutrients in various concentrations in all kinds of matrices in wastewaters
- Need for nutrients rejection, concentration and recovery



Membrane technologies of interest

Membrane distillation (MD)



Parani and Oluwafemi (2021)

Membrane contactor (MC)

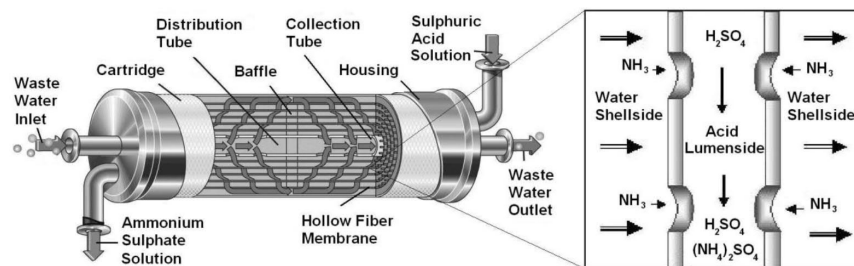


Figure 5: Commercial available membrane contactor module with a hydrophobic hollow fiber membrane bundle (Ulbricht et al., 2009)

Electrodialysis (ED/BPED/EDR)

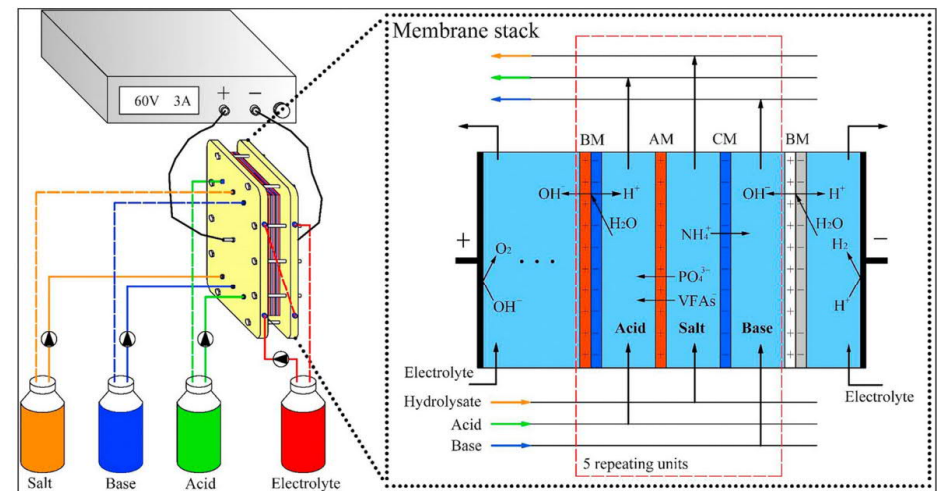
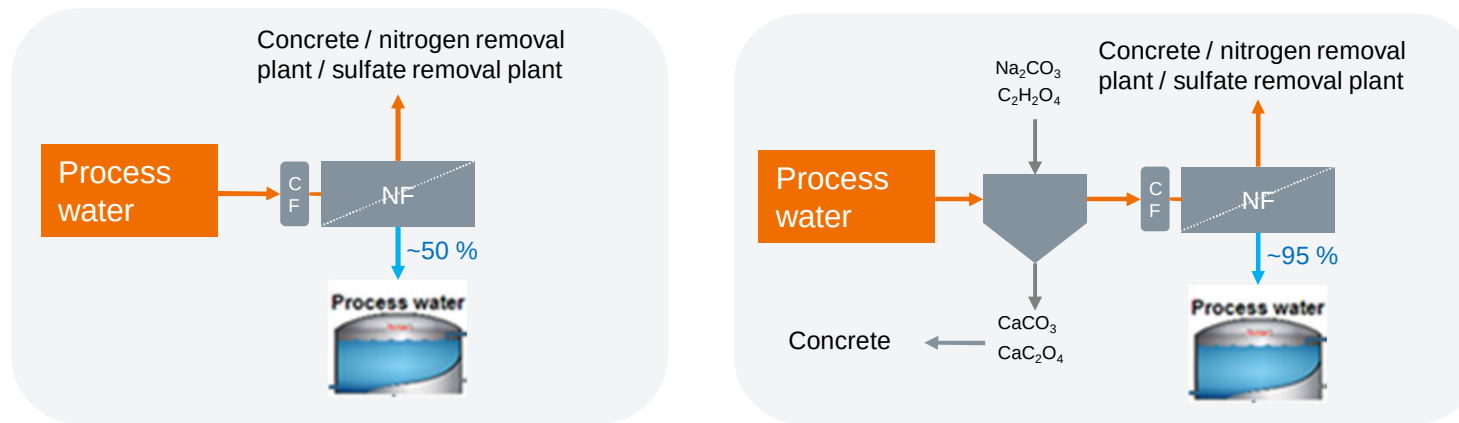


Fig. 4. A schematic of the BMED apparatus. The BMED membrane stack is composed of five units that contain CEM, AEM, and BM. The membrane compartments are connected to the salt (5 L of pig manure hydrolysate), base, acid (1 L of deionized water), and electrolyte containers (1 L of 0.1 mol L⁻¹ Na₂SO₄ solution). Reproduced from Shi et al. [38] with permission from Elsevier.

Muhammadi et al. (2021)

- Rikkihappo – ammoniumsulfaatti, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$
- Fosforihappo – ammoniumfosfaatti, $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$
- Suolahappo – ammoniumkloridi, NH_4Cl
- Etikkahappo – ammoniumasetaatti, $\text{NH}_4\text{CH}_2\text{COOH}$
- Typpihappo – ammoniumnitraatti, NH_4NO_3

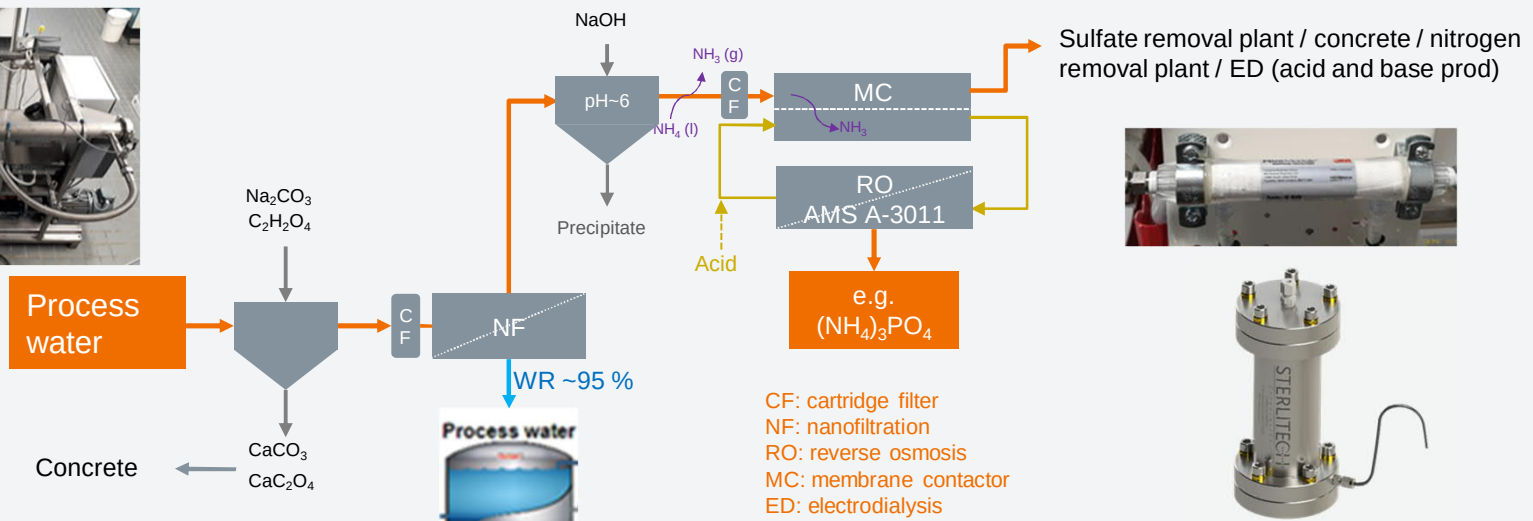
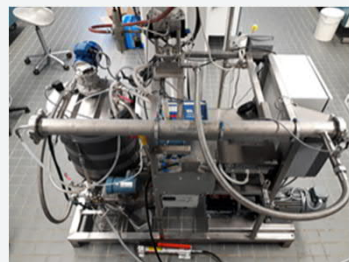
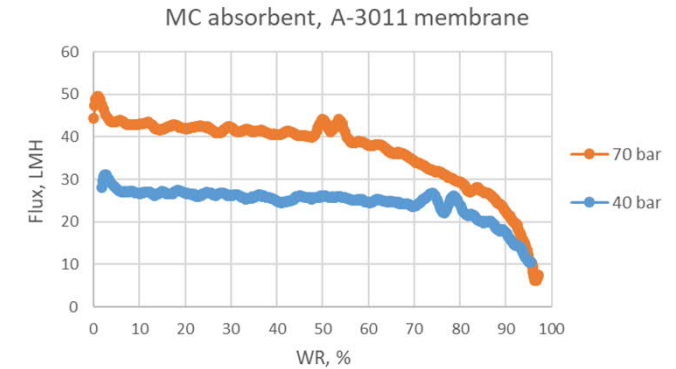
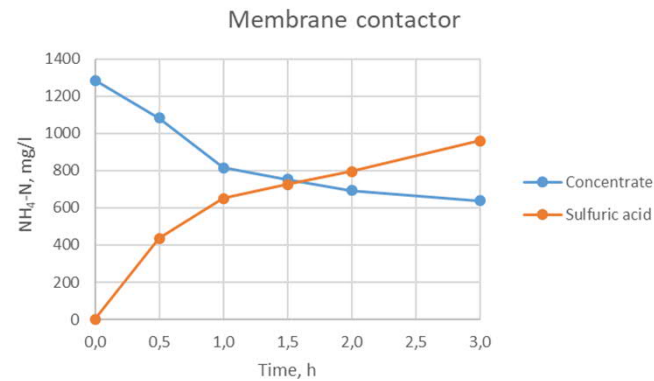
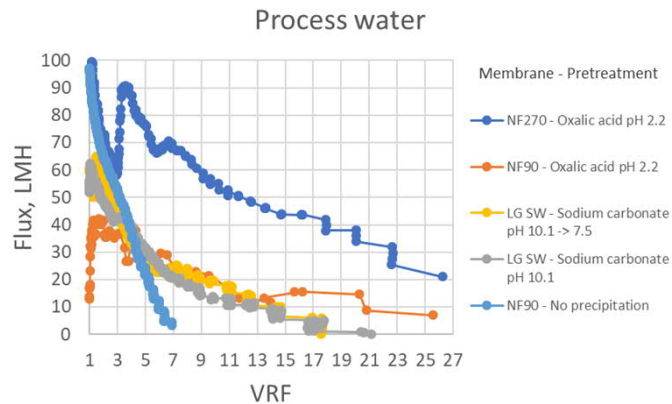
Example of mine process water - concentration



Fraction	pH	Conductivity	Total N	$\text{NH}_4\text{-N}$	$\text{NO}_3\text{-N}$	Ca	K	Mg	Cl	SO_4	COD
	-	mS/cm	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l
Process water	7.1	6.1	174	155	12.3	443	58	82	19	1906	155
NF feed	2.1	8.4	172	155	13.8	105	73	112	21	2990	236
NF concentrate (VRF 16)	1.7	55.6	1970	1910	15.7	540	655	980	5.4	36250	107
NF permeate (WR 94 %)	2.4	1.75	19.8	4.8	1.9	1	4	2	20	153	158

ICP-MS analysis	Al	Ba	Ca	Cr	Cu	Fe	K	Mg	Mn	Na	Ni	P	Si	S	Zn
	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l
Process water	<0.03	0.007	390	<0.003	<0.003	<0.05	36	55	0.12	680	0.051	<0.01	8.2	920	<0.005
NF90-2540 concentrate	0.67	0.13	380	0.28	5.9	24	560	890	5.3	8800	1.2	<5	76	13000	4.5

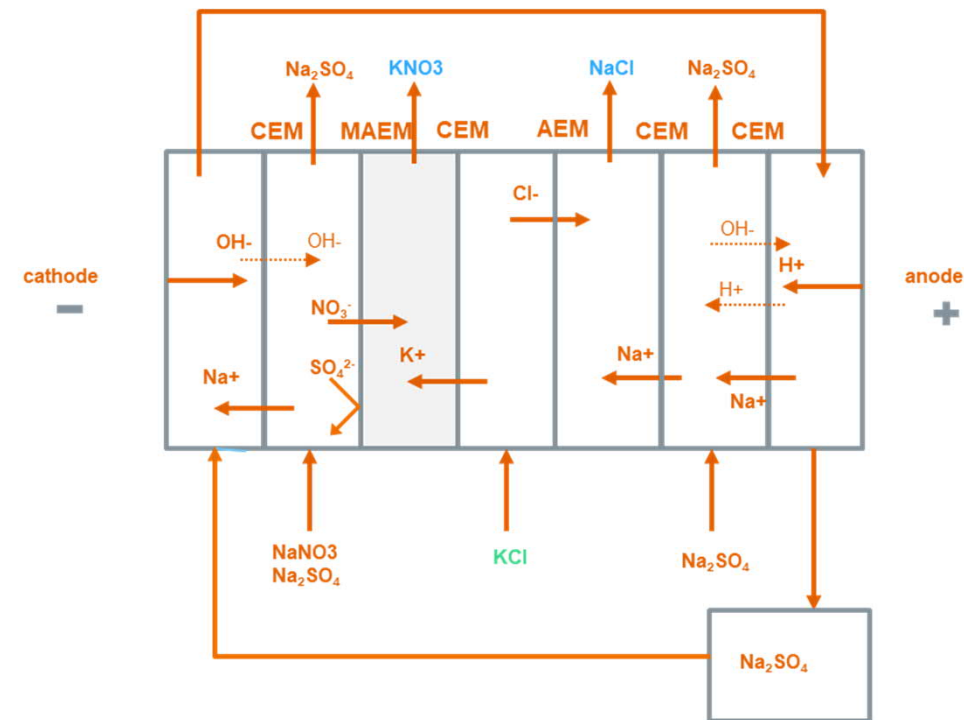
Example of mine process water - recovery



Example of future work using EDR

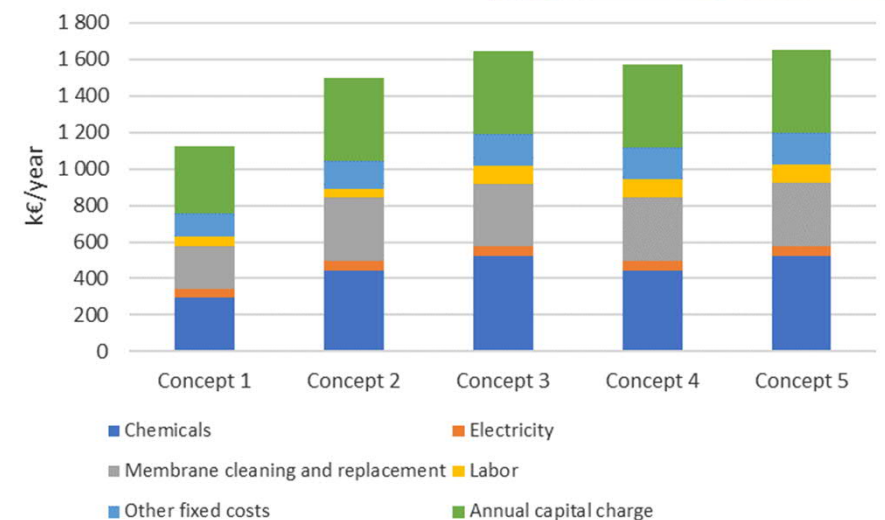
- Electrodialysis reversal (EDR)
 - Periodic change of electrodes polarity to keep membranes clean
 - Reduced requirements for pre-treatment
 - Cannot be used with bipolar membranes
- Valorizing recovered chemical by switching
 - Sodium to potassium or ammonium
 - Increased weight and price:

	M/(g/mol)	ton	USD/ton	USD
KCl	75	1	562	560
KNO ₃	101	1.4	1072	1500
(NH ₄) ₂ SO ₄	132	1	241	240
NH ₄ NO ₃	80	1.2	1107	1330



TEA and LCA to support concept selection

- The ideas tested in experimental work will be further defined to industrial scale processes so that different concepts can be compared by means of **environmental sustainability** and **economic feasibility**
- The outcome of the assessments will be
 - The ranking of the concepts
 - The key factors affecting the feasibility and the sustainability
 - The sensitivity analysis



Summary

- Nutrients are available in various process and wastewaters
- Recovery methods and processes exist, including membrane technologies
 - Concentration, e.g. NF, RO and MD
 - Recovery, e.g. MC for NH_4^+ , EDR for NO_3^-
 - Water reuse of the main volume, i.e. permeate
- TEA and LCA also affect
 - Will be done using lab scale results
- Legislation, discharge limits



bey⁰nd

the obvious

Juha.Heikkinen@vtt.fi

Mining Wastewater Stabilization in Concretes

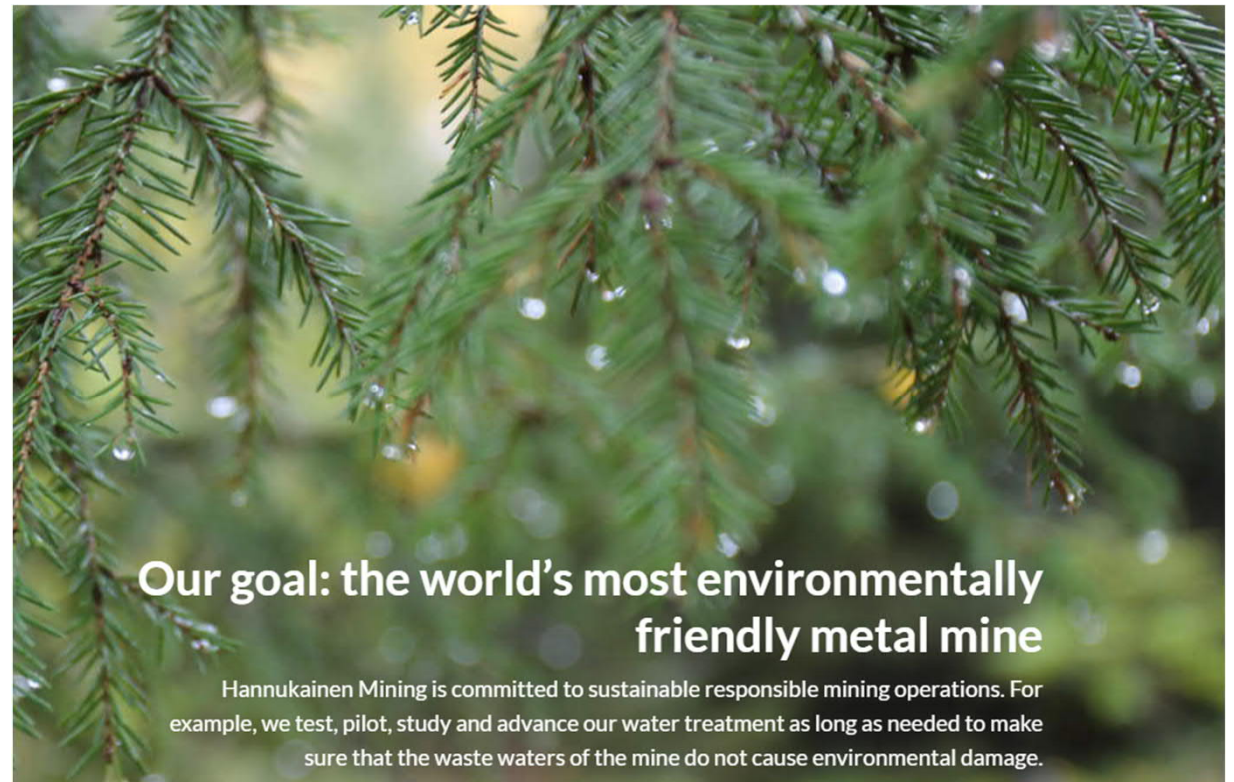
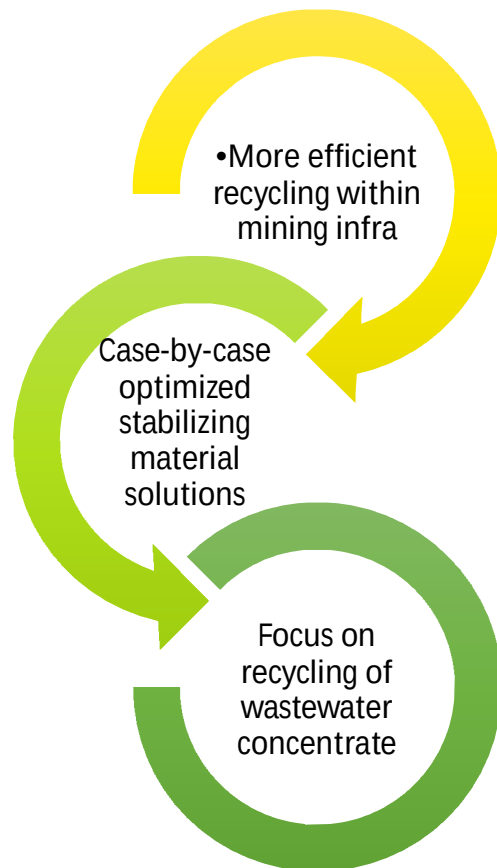
Kalvosuodatuskonsentraatin
stabilointi betoniin

4.5.2022

Minna Sarkkinen
Sr. Technology Advisor
Tapojärvi Oy



GOAL OF THE PROJECT



RECYCLING OF WASTEWATER CONCENTRATE TO CONCRETE PRODUCTS

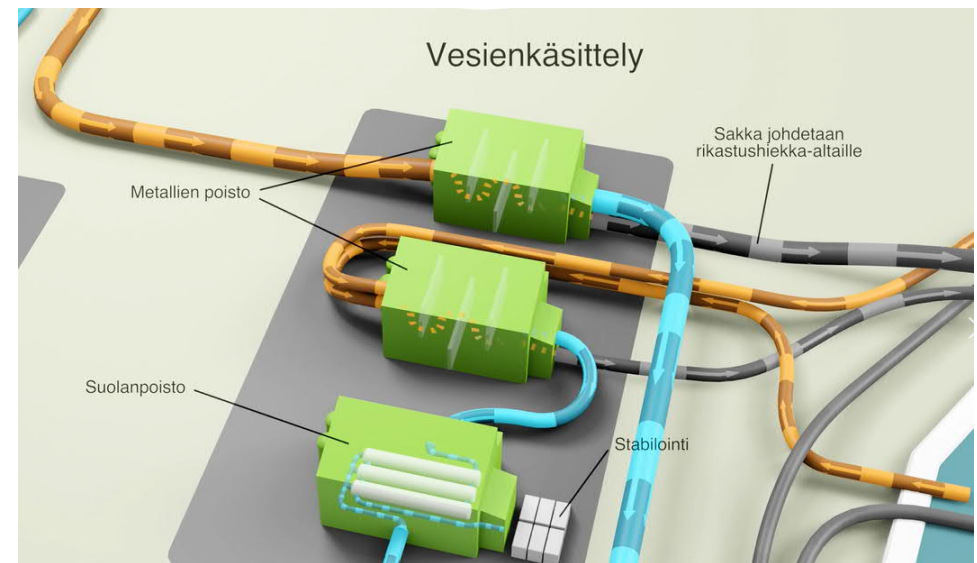
Mining wastewater concentrate of Hannukainen Mining

Ammonium 80 mg/L
Nitrate 40 mg/L
Sulfate 100 g/L
Calcium <100 mg/L
Potassium 2,7 g/L
Magnesium 14 g/L
Natrium 20,2 g/L

Benefits of the stabilisation in concrete

- Use of wastewater concentrate
- replaces/saves clean water
- Improves binder reactions
- Transforms wastewater to solid and versatile concrete-like material
- Saves expensive wastewater treatment costs

Schematic description of the wastewater treatment process of Hannukainen



<https://www.hannukainenmining.fi/tietopankki-usein-kysyttya/kuvat-ja-videot/>

STABILISING BINDERS AND CONCRETES

ENVIRO-TECHNICAL PERFORMANCE

Different binder options

Geopolymer
alkali-activated and
hybrid cements

Belite-based cements

Material requirements and objectives

•Suitable mechanical strength

Low hydraulic conductivity

Low oxygen permeability

Low deformation

Good weather resistance

Good environmental performance

Good chemical resistance

Workability

Adaptive to seasonal variety

A pilot case



TAPOJÄRVI

STABILISING BINDERS AND CONCRETES - PROPERTIES



Raw materials 100 % based on industrial sidestreams

- Less CO2 emissions
- Less energy use
- Less costs
- LCA



Chemical/ mechanical and/or thermal treatment of raw materials

- For example calcination at low temperature



Customized binder and concrete recipes

- For each mining wastewater
- For each application
- For available raw materials
- For different seasons



Availability of raw materials

- Alternative raw materials
- Hauling minimized
- Use of local raw materials



Safety issues

- For example geopolymers are one-component
- Accounted in application technology development

STABILISING CONCRETES – VERSATILE TYPES



CONCRETE GROUT



CASTED CONCRETE



GRANULES

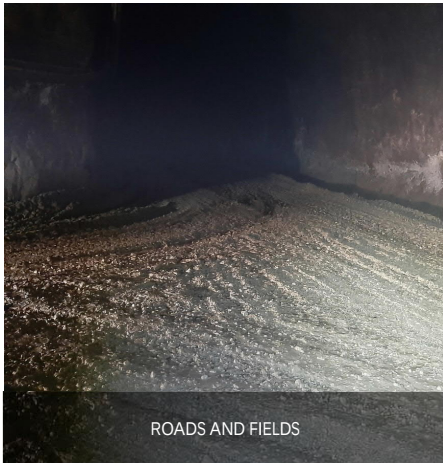


CRUSHED CONCRETE



COMPACTED CONCRETE

EXAMPLES ON APPLICATIONS WITHIN MINING INFRA



ROADS AND FIELDS



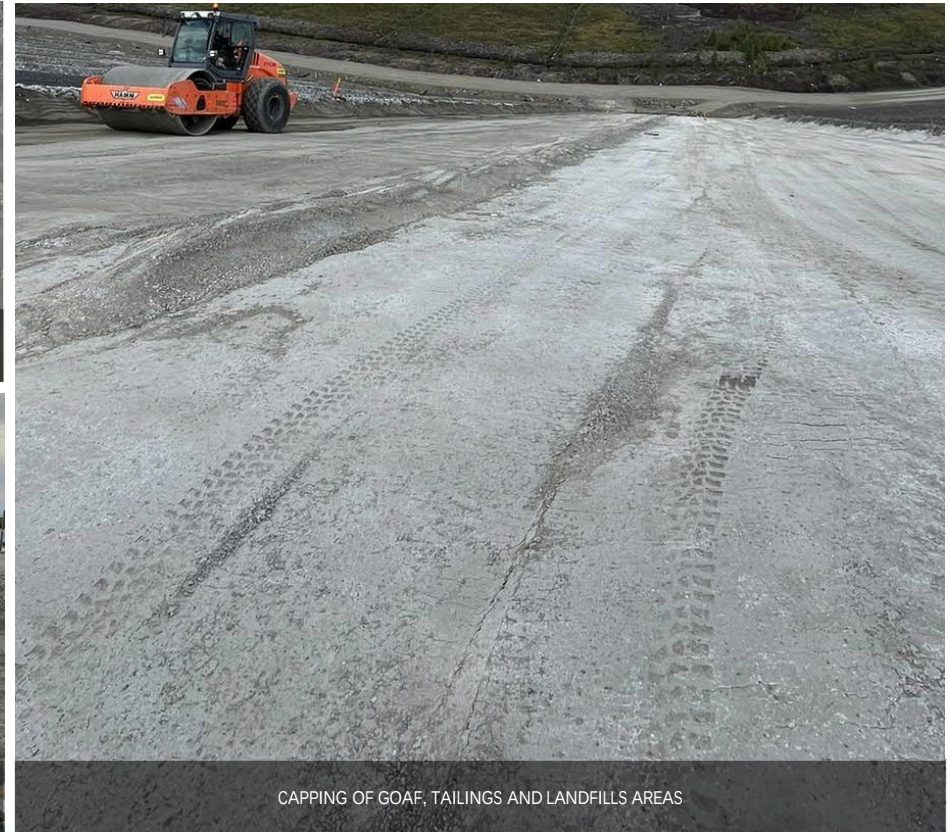
CASTED BLOCKS



SHOTCRETE AND BACK FILLING



SOIL AND WATERWAY CONSTRUCTIONS



CAPPING OF GOAF, TAILINGS AND LANDFILLS AREAS

TAPOLÄRVI

**A Finnish specialist in mining and mill services,
forerunner of the circular economy**

Further information
minna.sarkkinen@tapolarvi.com



TYPKI Webinar

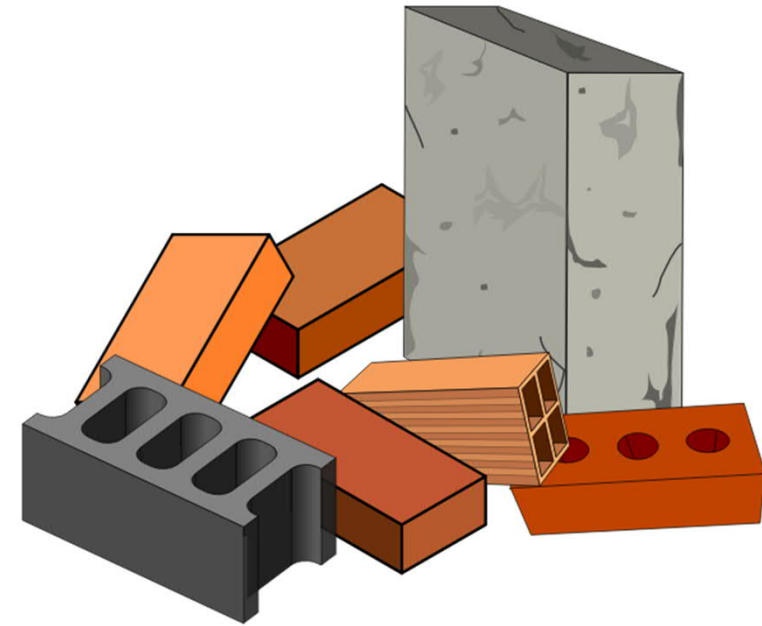
Kalvosuodatuskonsentraatin stabilointi betoniin

Antti Grönroos 4.5.2022

04/05/2022 VTT – beyond the obvious

VTT TYPKI Concrete products – why

- With water reuse and valuables recovery there will become some side streams like membrane concentrates
- That may create barriers to adopt water reuse technologies
- But, can those side streams be utilised somehow
- Concrete products are one of the possibilities



VTT TYPKI Concrete products – how

■ Construction products from mine water concentrates and side streams

• Concrete recipe

• Standard sand/aggregate	1350 g
• Binder (blast furnace slag)	450 g
• Water	225 g
• Activator NaOH (1 % of binder)	4,5 g

→ In TYPKI samples water has been replaced fully or partly by neutralizing pond (NP) water nanofiltration concentrate

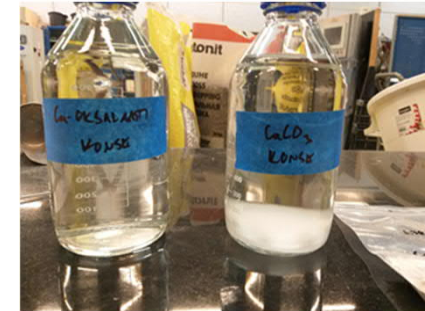
→ In TYPKI samples standard sand/aggregate has been replaced partly by precipitates from membrane filtration pretreatment



VTT TYPKI Concrete products – concentrates



- In TYPKI there has been used two different membrane pre-treatment for calcium precipitation producing two membrane concentrates
 - Concentrate 1 after carbonate precipitation
 - Concentrate 2 after oxalate precipitation



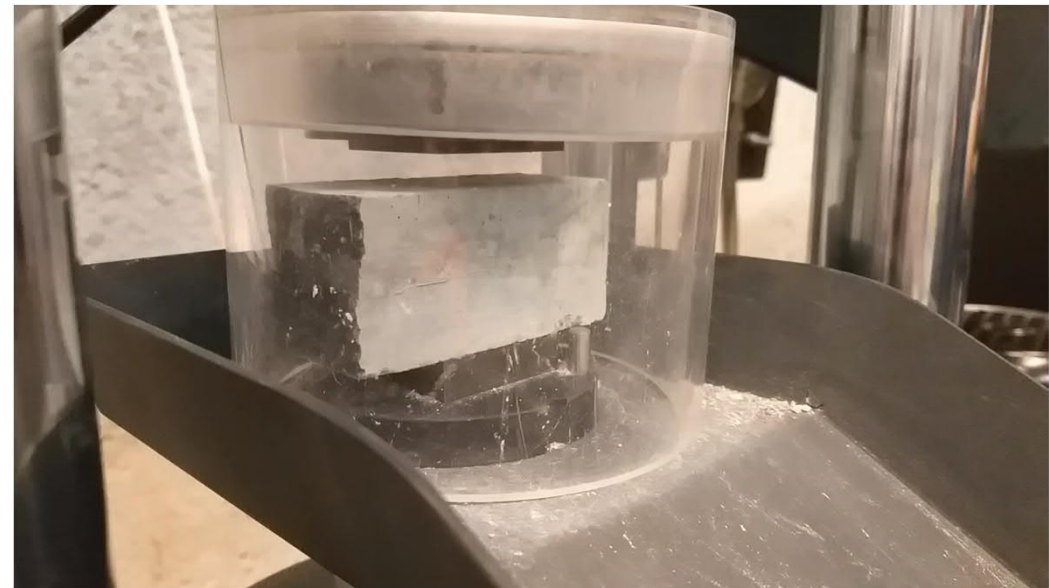
Element	Concentrate 1; g/L	Concentrate 2; g/L
Sodium	35	1.7
Sulfur	30	25
Magnesium	5.5	14
Potassium	0.67	1.6
Calcium	0.18	0.46
pH	8	2



VTT TYPKI Concrete products – strengths



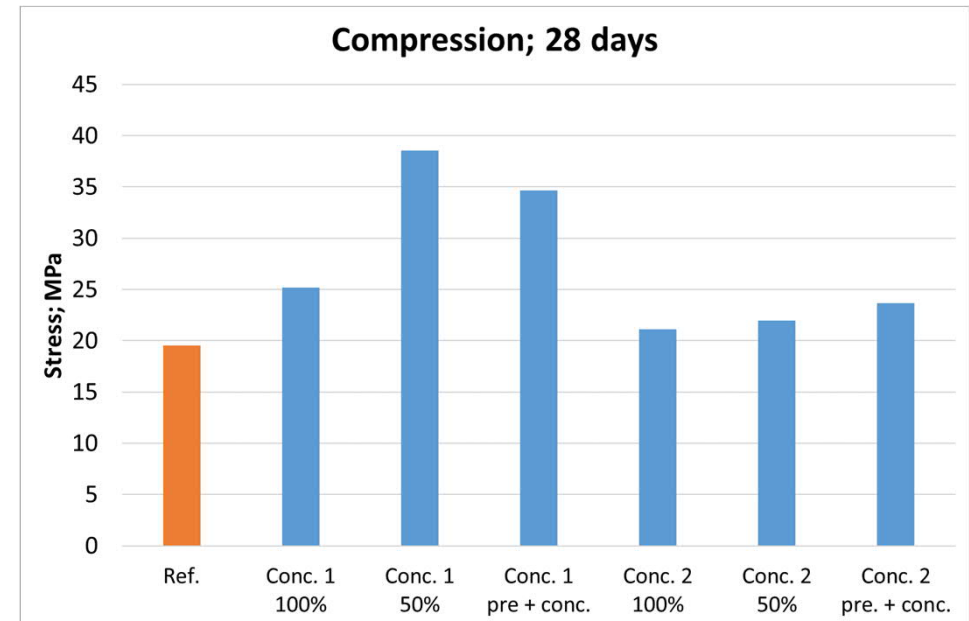
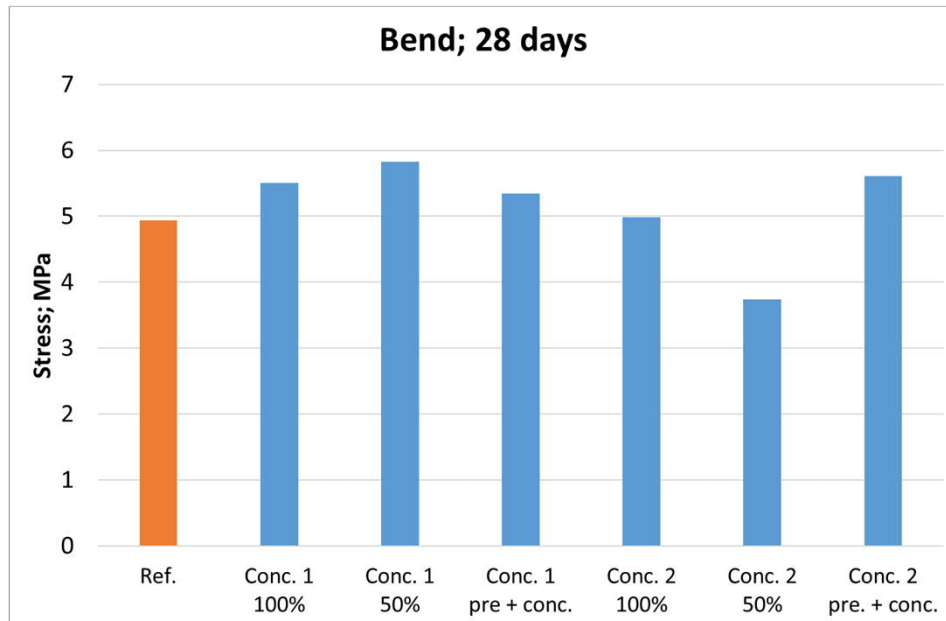
Compression Conc. 1 100% 7 days



Compression Conc. 1 100% 28 days

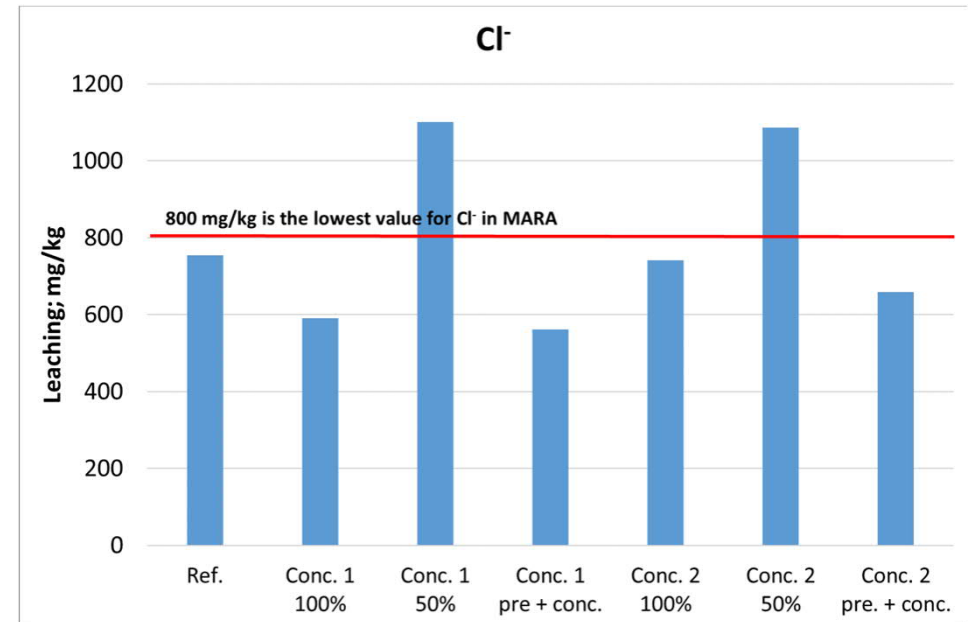
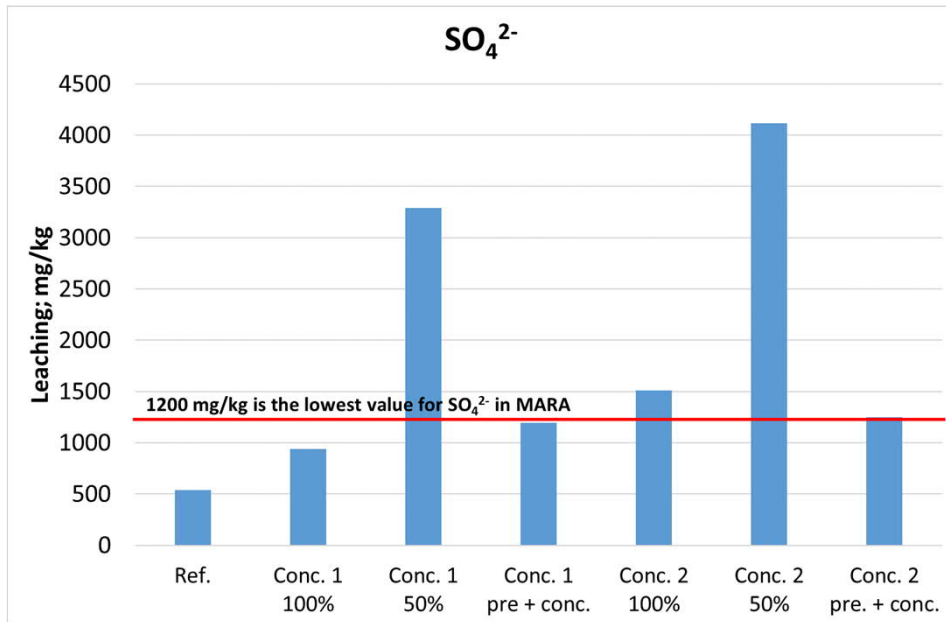
VTT TYPKI Concrete products – strengths

VTT



- Bend and compression results OK after 28 days with all the samples

VTT TYPKI Concrete products – leaching



- Leaching of SO₄²⁻ and Cl⁻ with some samples may be a problem related to the lowest values in MARA
 - The effect of Na⁺, K⁺, Mg²⁺, SO₄²⁻, pH, ... on leaching will be studied



VTT TYPKI Concrete products – conclusions up to now

- Concrete products are one of the possibilities when producing new even better products using membrane concentrates from mining sector
- Water in concrete recipe can be replaced by the membrane concentrates of mine waters
- Standard sand/aggregate can be partly replaced by the precipitates formed in membrane filtration pre-treatment
- Some studies are still needed to get more data about the variables related to strength and leaching properties of the VTT TYPKI concrete products



bey⁰nd

the obvious

Antti.gronroos@vtt.fi
+358 40 7497796

How TYPKI continues?

- Concepts to make more valuable recycled nutrient products
- Sustainability assessments for selected concepts
- Update of regulations and markets regarding recycled chemicals
- Brinestroming for cooperation possibilities: **“NCU”!**
- International webinar in the beginning of year 2023!

Let us be in touch!

