



TALLINNA TEHNIKAÜLIKOOL
INSENERITEADUSKOND
Energiatehnoloogia instituut

KOAGULANDI TOOTMINE MUSTAST ALUMIINIUMI DROSSIST

PRODUCTION OF COAGULANT FROM BLACK ALUMINUM DROSS

BAKALAUREUSETÖÖ

Üliõpilane: Jekaterina-Ketrin Roštšupkina

Üliõpilaskood 213691EACB

Juhendaja: Priit Tikker, teadur

AUTORIDEKLARATSIOON

Olen koostanud lõputöö iseseisvalt.

Lõputöö alusel ei ole varem kutse- või teaduskraadi või inseneridiplomit taotletud. Kõik töö koostamisel kasutatud teiste autorite tööd, olulised seisukohad, kirjandusallikatest ja mujalt pärinevad andmed on viidatud.

“29” mai 2024.

Autor: Jekaterina-Ketrin Roštšupkina
/ allkirjastatud digitaalselt /

Töö vastab bakalaureusetöö/magistritööle esitatud nõuetele

“29” mai 2024.

Juhendaja: Priit Tikker
/ allkirjastatud digitaalselt /

Kaitsmisele lubatud

“.....”2024.

Kaitsmiskomisjoni esimees Oliver Järvik
/ allkirjastatud digitaalselt /

Lihtlitsents lõputöö reprodutseerimiseks ja lõputöö üldsusele kättesaadavaks tegemiseks¹

Mina Jekaterina-Ketrin Roštšupkina (sünnikuupäev: 09.03.2002)

1. Annan Tallinna Tehnikaülikoolile tasuta loa (lihtlitsentsi) enda loodud teose "Koagulandi tootmine mustast alumiiniumi drossist",

(lõputöö pealkiri)

mille juhendaja on Priit Tikker,

(juhendaja nimi)

- 1.1 reprodutseerimiseks lõputöö säilitamise ja elektroonse avaldamise eesmärgil, sh Tallinna Tehnikaülikooli raamatukogu digikogusse lisamise eesmärgil kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni;

- 1.2 üldsusele kättesaadavaks tegemiseks Tallinna Tehnikaülikooli veebikeskkonna kaudu, sealhulgas Tallinna Tehnikaülikooli raamatukogu digikogu kaudu kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni.

2. Olen teadlik, et käesoleva lihtlitsentsi punktis 1 nimetatud õigused jäävad alles ka autorile.

3. Kinnitan, et lihtlitsentsi andmisega ei rikuta teiste isikute intellektuaalomandi ega isikuandmete kaitse seadusest ning muudest õigusaktidest tulenevaid õigusi.

¹Lihtlitsents ei kehti juurdepääsupiirangu kehtivuse ajal, välja arvatud ülikooli õigus lõputööd reprodutseerida üksnes säilitamise eesmärgil.

/ allkirjastatud digitaalselt /

LÕPUTÖÖ ÜLESANNE

Üliõpilane: Jekaterina-Ketrin Roštšupkina

Õppekava, peeriala: EACB17/21 - Keskkonna-, energia- ja keemiatehnoloogia

Juhendaja(d): Teadur Priit Tikker, 620 2823

Lõputöö teema:

(eesti keeles) Koagulandi tootmine mustast alumiiniumi drossist

(inglise keeles) Production of Coagulant from Black Aluminum dross

Lõputöö põhieesmärgid:

1. Anda ülevaade alumiiniumi tootmisest, taaskasutamisest ning tekkivatest jäätmetest ja nende potentsiaalsest taaskasutamisest
2. Uurida erinevate parameetrite (aeg, väävelhappe kontsentratsioon ja maht) mõju musta drossi leostamisele väävehappega
3. Uurida mustast drossist saadud koagulandi efektiivsust sünteetilise reovee töötlemisel

Lõputöö etapid ja ajakava:

Nr	Ülesande kirjeldus	Tähtaeg
1.	Tutvuda uuringualase kirjandusega: alumiiniumi tootmine ja vana alumiiniumi taaskasutamine, koagulatsioon ja leostamine	12.2023
2.	Teostada musta drossi leostamise katsed	03.2024
3.	Lõputöö kirjalik vormistamine: kirjanduse ülevaade, eksperimentaalne osa, tulemuste analüüs jne	05.2024

Töö keel: Eesti keel

Lõputöö esitamise tähtaeg: "31." mai 2024 a

Üliõpilane: Jekaterina-Ketrin Roštšupkina

"11" september 2023 a

/ allkirjastatud digitaalselt /

Juhendaja: Priit Tikker

"11" september 2023 a

/ allkirjastatud digitaalselt /

Programmijuht: Oliver Järvik

"18" september 2023 a

/ allkirjastatud digitaalselt /

SISUKORD

SISSEJUHATUS	7
1 KIRJANDUSE ÜLEVAADE	9
1.1 Alumiiniumi tootmine	9
1.2 Primaarne alumiiniumi tootmine	9
1.2.1 Boksiit	10
1.2.2 Bayer'i protsess	10
1.2.3 Hall-Hérout'i protsess.....	14
1.3 Sekundaarne alumiiniumi tootmine	16
1.3.1 Musta drossi utiliseerimine	19
1.3.2 Valge drossi utiliseerimine	19
1.4 Koagulatsioon-flokulatsioon	21
1.4.1 Kolloidosakesed	21
1.4.2 Koagulatsioon-flokulatsioon	23
1.4.3 Koagulatsiooni-flokulatsiooni mehhanism	23
1.4.4 Koagulandid alumiiniumi tootmise jääkidest.....	25
1.5 Leostamine	26
1.6 Töö eesmärgid	27
2 EKSPERIMENTAALNE OSA	28
2.1 Kasutatud reaktiivid ja lahused.....	28
2.2 Musta drossi koostis.....	28
2.3 Sünteetiline reovesi	28
2.4 Katsete läbiviimise meetoodika	29
2.5 Analüütilised meetodid	30
2.5.1 Alumiiniumi sisalduse määramine	30
2.5.2 Üldraua ja Fe ²⁺ määramine.....	30
2.5.3 pH määramine	30
2.5.4 Hägususe määramine	30
2.5.5 Värvuse määramine.....	30
2.5.6 Üldorgaanilise süsiniku sisalduse (TOC) määramine	31
3 TULEMUSED JA ARUTELU	32
3.1 Mustast drossist ekstraheerivate metallide sisalduse sõltuvus leostamisajast...32	
3.2 Mustast drossist ekstraheerivate metallide sisalduse sõltuvus väävelhappe kontsentratsioonist.....	33
3.3 Mustast drossist ekstraheerivate metallide sisalduse sõltuvus väävelhappe mahust	35
3.4 Skaleerimiskatse mõju mustast drossist ekstraheerivate metallide sisalduse ...36	

3.5	Koagulandi doosi mõju sünteetilise reovee puhastuse efektiivsusele	38
4	KOKKUVÕTE.....	40
5	ABSTRACT	41
6	KASUTATUD KIRJANDUSE LOETELU	43

SISSEJUHATUS

Alumiinium on üks väärtuslikemaid metalle tänu oma unikaalsetele omadustele. Laialdase kasutusvõimaluste on alumiinium kõige enam toodetud metall. Alumiiniumi toodetakse nii primaarse kui ka sekundaarse protsessina, kus mõlemal juhul tekib mitmesuguseid jäätmeid, mis avaldavad olulist mõju keskkonnale.

Primaarse alumiiniumi tootmisprotsess koosneb kahest etapist: Bayer'i protsessist, mille käigus boksiidi maak töödeldakse alumiiniumoksiidiks, ning Halli-Hérout'i protsessist, kus alumiiniumoksiid muundatakse elektrolüüsi abil puhtaks alumiiniumiks. Nende protsesside tulemusel tekib mitte ainult toodetud alumiinium, vaid ka suur hulk jäätmeid. Põhiliselt on nendeks punane muda, mis tekib Bayeri protsessis ning valge alumiiniumi dross, mis tekib Halli-Hérout'i protsessis. Punane muda on ohtlik jääde oma kõrge leeliselisuse ja suurte koguste tõttu, kuna punast muda peaaegu ei töödelda ja valatakse tiikidesse, kust võivad avaldada negatiivset mõju keskkonnale. Valge alumiinium drossi suunatakse ümber töötlemisele, kuna see sisaldab suures koguses alumiiniumi. Valge dross sisaldab ka raskemetalle ja muid aineid, mis võivad veega reageerides moodustada mürgiseid gaase.

Sekundaarne alumiiniumi tootmine hõlmab vanametalli sulatamist ja valge alumiiniumi drossi ümbertöötlemist. Vanametalli sulatamise käigus tekib must alumiiniumi dross, mis on ohtlik jääde. Sarnaselt valge drossile, võivad musta drossi koostises olevad ained reageerida veega, vabastades erinevaid ühendeid, näiteks metaani, mis on mürgine ja plahvatusohtlik gaas. Lisaks sellele võivad musta drossi peened osakesed hajuda õhus ja põhjustada sissehingamisel erinevaid haigusi. Kuna erinevalt valgest drossist, on mustas drossis metallilise alumiiniumi sisaldus tunduvalt madalam, siis üldjuhul seda ei saadeta edasi töötlemisele, vaid utiliseeritakse looduses.

Keskkonnaohutusnormide seisukohast kujutab must dross kui ka teised alumiiniumi jäätmed endast ohtu keskkonnale ja inimestele, seetõttu toimub praegu palju uuringuid nende jäätmete utiliseerimise või kasutamise optimeerimise valdkonnas. Üheks potentsiaalseks taaskasutamise meetodiks on koagulantide tootmine. Koagulandid on ained, mida kasutatakse koagulatsiooni käivitamiseks ja säilitamiseks. Koagulatsioon on füüsikaline-keemiline meetod saastunud vee puhastamiseks, mis võimaldab tõhusalt veest eemaldada erinevaid saasteaineid. Nendeks võivad olla metallid, orgaanilised ained, mikroorganismid jne. Koagulatsiooni kasutatakse aktiivselt nii joogi- kui ka reovee ühe puhastusetapina.

Käesoleva töö eesmärgiks oli uurida võimalust toota koagulanti mustast alumiiniumi drossist. Uuringute käigus kontrolliti esmalt erinevate parameetrite (leostamisaeg, lahusti maht ja selle kontsentratsioon) mõju leostamisprotsessile ja ekstraheeritud alumiiniumi ja raua kogusele. Seejärel, pärast optimaalsete parameetrite leidmist, testiti saadud koagulandi efektiivsust sünteetilise reovee töötlemisel.

1 KIRJANDUSE ÜLEVAADE

1.1 Alumiiniumi tootmine

Alumiinium on äärmiselt kasulik ja unikaalne materjal, kuna see on kerge, kuid samal ajal tugev metall, omab kõrget elektri- ja soojusjuhtivust, ning on vastupidav korrosioonile. Alumiiniumist valmistatud tooted võivad olla kasutusel aastakümneid enne vajadust nende ümbertöötamise järele. Kuigi looduses esineb alumiinium ainult keemilistes sidemetes teiste elementidega, siis tänu oma omadustele ja laialdastele kasutusvõimalustele on alumiiniumi tootmine hetkel kõige ulatuslikum, ületades kõigi teiste värviliste metallide kogutoodangut [1,2]. Alumiiniumi tootmise võib jagada kahte kategooriasse: primaarne ja sekundaarne alumiiniumitootmine.

Primaarne alumiiniumi tootmine on puhta alumiiniumi tootmine maagist, kasutades Bayer'i ja Hall-Hérout'i protsesse. Praegu on esmane alumiiniumi tootmine üks kõige energia- ja süsihappegaasi (CO₂) mahukamaid protsesse tööstuses. See tööstus tarbib tohutul hulgal energiat ja selle kulud moodustavad 30% kogu alumiiniumi tootmiskuludest. Ligikaudu kaks kolmandikku kogu energiatarbimisest pärineb Hall-Hérout'i protsessist. Lisaks tekib esimeses tootmises palju tahkeid jäätmeid, näiteks punast muda [3].

Sekundaarne alumiiniumi tootmine on kaubandus-, tootmis- ja olmejäätmetes leiduva juba toodetud alumiiniumi ringlussevõtt. Sekundaarne tootmine vähendab tarbitava maagi kogust, nõudes 10 - 15 korda vähem energiat ning on märkimisväärselt keskkonnasõbralikum võrreldes primaarse tootmisega [4].

1.2 Primaarne alumiiniumi tootmine

Nagu eespool mainitud, primaarne alumiiniumi tootmine koosneb kahest sõltumatust energia mahukast etapist, mille käigus muudetakse boksiidi kivimis olevad alumiiniumi ühendid elektrolüütilise reduktsiooni teel metalliliseks alumiiniumiks. Esimeses etapis ehk Bayer'i protsessis toodetakse termokeemilise ekstraktsiooniga boksiidi maagist alumiiniumoksiidi (Al₂O₃). Teises etapis ehk Hall-Hérout'i protsessis toodetakse elektrolüütilise reduktsiooniga alumiiniumoksiidist, mis on lahustatud vedelas fluoriidi elektrolüüdis ning koosneb peamiselt krüoliidist (Na₃AlF₆), vedelat alumiiniumi [1]. Bayer'i protsessiga saadakse tavaliselt neljast tonnist kuivast boksiidist kaks tonni alumiiniumoksiidi ja Hall-Hérout'i protsessiga kahest tonnist alumiiniumoksiidist üks

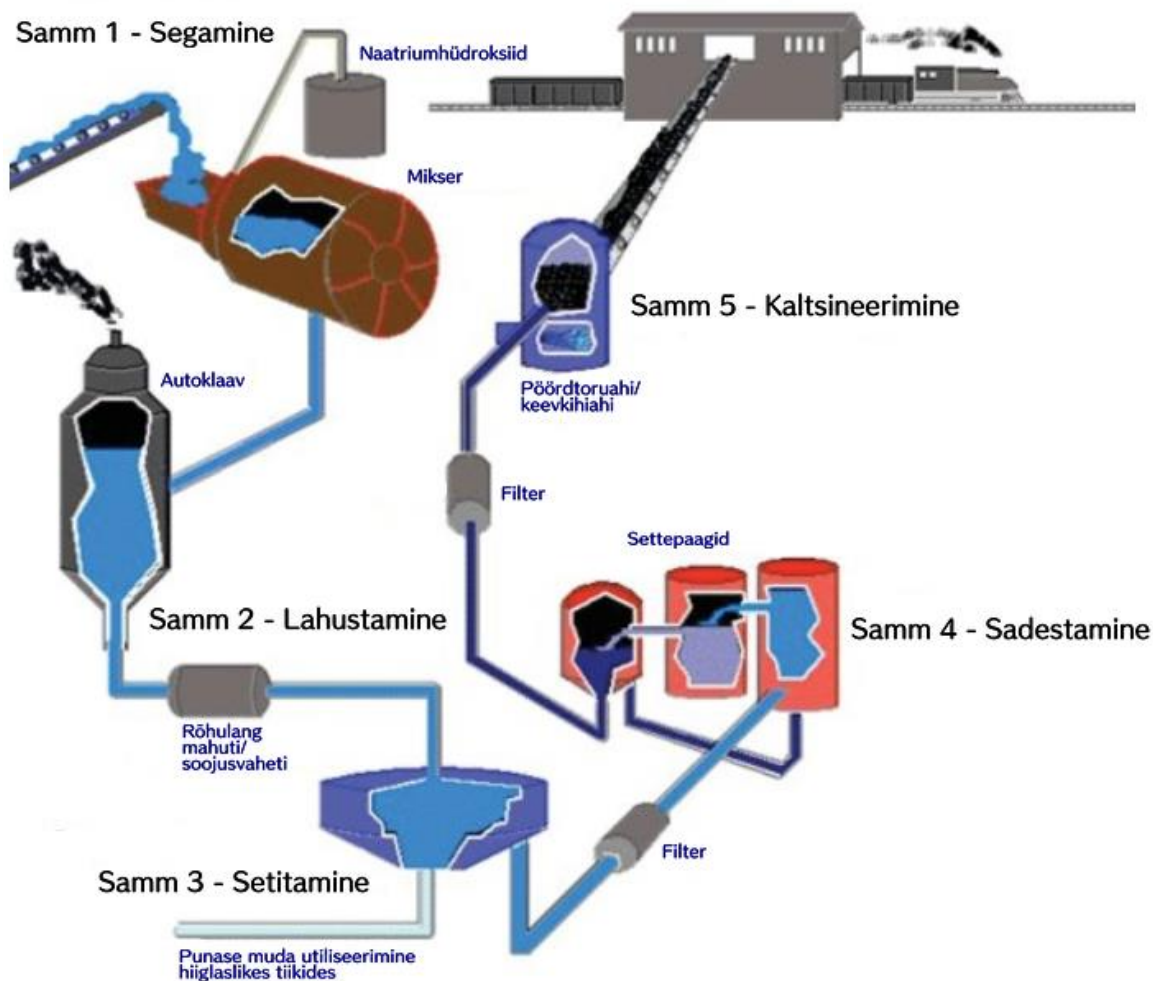
tonn alumiiniumi. Hetkel moodustavad eelnimetatud protsessid alumiiniumitööstuse aluse [2].

1.2.1 Boksiit

Boksiit on kivim, mis on kõige levinum kasutatav tooraine alumiiniumoksiidi tootmiseks tänu alumiiniumi kõrgele metallisisaldusele. Boksiidid sisaldavad tavaliselt 30 kuni 60 massiprotsenti alumiiniumoksiide, milleks peamiselt on tri- või monohüdroksiidid, nagu gibsiit ($\text{Al}(\text{OH})_3$), norstrandiit ($\text{Al}(\text{OH})_3$), bömiit ($\gamma\text{-AlO}(\text{OH})$) või diaspoor ($\alpha\text{-AlO}(\text{OH})$) [5,6]. Ülejäänud osa moodustavad tavaliselt raua, räni ja titaani ühendid. Boksiidi töötlemisprotsesse tuleb sageli ümber teha ja kohandada, kuna boksiidi füüsikalised omadused ja koostis võivad märkimisväärselt erineda. Seepärast on ka boksiidi klassifitseerimine keeruline. Kuna boksiit sisaldab peale alumiiniumi ka muid aineid, on kaevandatud boksiidi kogus kordades suurem kui sellest toodetud alumiiniumi kogus: umbes 50 miljoni tonni aastas puhta alumiiniumi saamiseks on vaja umbes 200–300 miljonit tonni boksiidi [5].

1.2.2 Bayer'i protsess

Bayer'i protsess seisneb boksiidist alumiiniumoksiidi eraldamises muudest lisanditest. Meetodil on viis põhilist etappi (joonis 1.1): purustamine ja segamine, lahustamine, setitamine ja filtreerimine, sadestamine ja kaltsineerimine [2,7].



Joonis 1.1 Bayer'i protsessi skeem (modifitseeritud) [8]

Esmalt boksiidi maak purustatakse ja jahvatatakse peeneks pulbriks, mis segatakse naatriumhüdroksiidi lahusega. Saadud segu pumbatakse autoklaavi, kus lahust kuumutatakse rõhul 3,5 MPa temperatuuni 140 – 300 °C, mille tulemusel lahustub boksiidist alumiiniumoksiid ning pumbatud lahus küllastub naatriumaluminaadi lahusega (NaAlO_2). Protsessis kasutatava temperatuuri ja rõhu valik valitakse sõltuvalt konkreetse boksiidi maagi mineraloogilisest koostisest. Näiteks gipsiidi maake on võimalik töödelda temperatuuril umbes 140 °C, samas kui bömiidi ja diaspoori puhul on vajalik temperatuur umbes 250 °C [2,3,7,9,10].

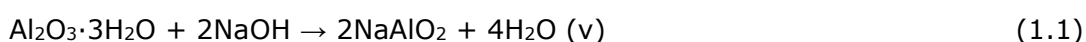
Moodustunud segu, mis sisaldab lahustunud alumiiniumoksiidi kui ka lahustumatuid lisandeid, suunatakse läbi rõhulang mahutite, mille tulemusena langeb lahuse temperatuur ning rõhk langeb atmosfäärini [8–10]. Rõhulang mahutitest tekkinud kuuma auru taaskasutatakse protsessis. Jahutatud lahus suunatakse edasi setitisse, kust setitamise ja seejärel filtreerimise teel eemaldatakse alumiiniumi rikkast lahusest boksiidist järelejäänud lahustumatud lisandid [2,7]. Setitamisse protsessi efektiivsuse

suurendamiseks lisatakse segule flokulante ja veetustavaid aineid. Setitamisel tekkinud tahket sadet, mis sisaldab nii leelist kui ka raua-, silikaadi ja muid boksiidist pärinevaid teisi ühendeid, nimetatakse punaseks mudaks. Viimast pestakse hoolikalt, et maksimaalselt jäägist eralda leelis. See on oluline tooraine kokkuhoiu seisukohast ning hõlbustab ka järgnevate jäätmete (sette) neutraliseerimise ja kõrvaldamise protseduure [2]. Punase muda koostis võib maagi kvaliteedi ja töötlemismeetodite tõttu varieeruda, kuid üldiselt aktsepteeritakse, et selle põhikomponendid on titaani, räni, raua, naatriumi, kaltsiumi ja alumiiniumi oksiidid. Titaandioksiidi (TiO₂) osakaal võib olla 2 - 12%, ränioksiidi (SiO₂) 1 - 20%, raud(III)oksiidi (Fe₂O₃) 14 - 45%, naatriumoksiidi 1 - 6% (Na₂O) ja Al₂O₃ - 5 - 30%. Näiteks Austraalia punane muda sisaldab 24% Al₂O₃, 28,5% Fe₂O₃ ja 18,8% SiO₂. Lisaks eelnimetatud ühenditele, koostises võib olla ka teisi komponente, näiteks, kroom, vanaadium, vask, plii, tsink jne [11–13].

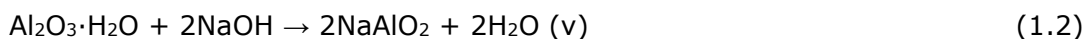
Setitamisel ülevooluna eraldatud küllastunud naatriumaluminaadi lahus filtreeritakse, mis on kohustuslik puhastusjärgne etapp enne sadestamise etappi. Edasi filtraat jahutatakse ning üleküllastatud naatriumaluminaadi lahusesse lisatakse Al(OH)₃ seemnekristalle, mille tulemusena hakkab lahuses kasvama alumiinium hüdroksiidi ja alumiinium oksidi trihüdraadi (Al₂O₃·3H₂O) kristallid. Gibsiidi lisatakse lahusele mitmes etapis. Esmalt lisatakse väiksemate osakestena, mis soodustab aglomeratsiooni ja seejärel suuremate osakestena, et maksimeerida pinda, mille peal kristallid kasvavad. See protseduur võimaldab käivitada ja säilitada kristallide kasvu. Kasvamise tulemusel alumiiniumi ühendid küllastuvad ning sadenevad lahusest välja [2]. Kasvamise kiirust mõjutavad temperatuur, lahustunud ainet sisaldava vedeliku aurustumiskiirus, lisandid ja lahuse pH [14,15]. Osakeste kasvuga läbib lahus spetsiaalseid paake, kus tahke aine sisalduse kasvamisega, alumiiniumi ja leelise suhte vähenemisega ning temperatuuri langemisega suurendatakse lahuse küllastumist. Temperatuuri alanedes kasvab lahuse küllastumise aste, kuid samal ajal aeglustub osakeste kasvu kineetika. Seega võib lahustunud Al₂O₃ saagis küllastunud lahuses ulatuda vaid 50%-ni, ja ülejäänud osa suunatakse tagasi lahustamise etappi. Kui sadenenud kristallid saavutavad vajaliku suuruse, läbivad nad filtreerimise ja pesemise enne kaltsineerimise töötlemisetappi. Alumiiniumoksiidi saamiseks kaltsineeritakse kristallid pöördtoruahjus või keevkiahjus temperatuuril umbes 1000 °C. Kõrge temperatuuri mõjul toimuvad kristallilises alumiiniumtrihüdroksiidis faasi ja struktuurimuutused, põhjustades ühendi muundumist Al₂O₃ -ks [2,7].

Bayer'i protsessi on võimalik kirjeldada järgnevate reaktsioonivõrranditega:

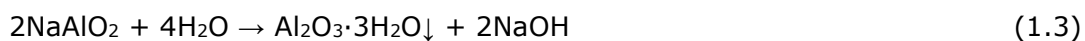
Lahustamine temperatuuril 140 °C (võrrand 1.1) [10,16]:



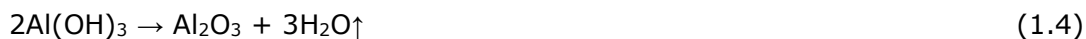
Lahustamine temperatuuril 250 °C (võrrand 1.2) [10,16]:



Sadestamine (võrrand 1.3) [16]:



Kaltsineerimine (võrrandid 1.4 – 1.5) [7,16]:



Bayer'i protsess on tõhus viis alumiiniumoksiidi tootmiseks, kuid sellega kaasneb oluline keskkonnamõju punase muda kujul. Punane muda tekib väga suurtes kogustes. Protsessis tekib ligikaudu ühe kilogrammi toodetud alumiiniumoksiidi kohta üks kilogramm punast muda. Punase muda põhilisteks keskkonnaprobleemideks on selle tugevalt leeliseline keskkond (pH 10 – 13) ning toodetavad suured kogused. Kuna puuduvad efektiivsed taaskasutusmeetodid, suunatakse ainult 3% kogumassist taaskasutamisse. Ülejäänud osa utiliseeritakse hiiglaslikes tiikides (pilt 1.1), kuivatatakse hunnikutes või prügilates ning mõnikord lihtsalt valatakse loodusesse, kust võivad avaldada halba mõju ümbritsevale keskkonnale [3,11,17,18].



Pilt 1.1 Punase muda tiik [19]

Lisaks sellele nõuab Bayer'i protsess palju energiat: keskmiselt kulub 1 kg Al₂O₃ tootmiseks 12,77 MJ energiat. Samuti eraldub protsessi käigus 0,83 kg CO₂ 1 kg Al₂O₃ kohta [3].

1.2.3 Hall-Héroult'i protsess

Hall-Héroult'i protsessis toodetakse elektrolüütilise reduktsiooniga alumiiniumoksiidist vedelat alumiiniumi. Tootmiseks lahustatakse alumiiniumoksiid spetsiaalsetes rakkudes (joonis 1.2), mis on täidetud sula krüoliidi (Na₃AlF₆) elektrolüüdi lahusega [20–22]. Praegu kasutatakse palju elektrolüütide kombinatsioone, sealhulgas Na₃AlF₆, AlF₃, CaF₂, LiF, MgF₂ ja KF [23]. Krüoliidile lisatakse lisandeid, mis võimaldavad näiteks suurendada elektrijuhtivust ning vähendada krüoliidi sulamistemperatuuri [24–26]. Ennem Hall-Héroulti protsessi avastamist, kasutati elektrolüüdina naatriumtetrakloroaluminaati (NaAlCl₄), mis vajas algset temperatuuri 2500 °C. Krüoliidi kasutusele võtmisega alumiiniumi tootmisel võimaldas oluliselt vähendada elektrolüüdi algset temperatuuri 960 – 980 °C-ni, mis omakorda vähendas energiakulusid [1,26]. Krüoliidi hoitakse sulanud olekus elektritakistuse abil, samal ajal kui krüoliidi tahke koor külgedel ja vanni ülaosas toimib soojusisolatsioonina. Lisaks kaitseb krüoliidikiht alumiiniumikihti ja anoode oksüdeerumise eest [21].

Rakuna kasutatakse terasest anumad, mille seinad on kaetud süsinikukihiga. Viimane toimib elektrolüüsi protsessis katoodina [20,21]. Anoodina kasutatakse grafiitvardaid, mis on sisestatud rakku [20,27]. Tänapäeval süsinik on ainus kergesti kättesaadav materjal, mis talub agressiivset elektrolüütide keskkonda temperatuuril üle 900 °C. Rakus hoitakse temperatuuri 960 - 980 °C, et krüoliit oleks sulas olekus. Elektrolüüsi toimimiseks rakendatakse rakus olevale segule alalisvoolu tugevusega 300000 - 400000 A pingega 3 - 5 V, et toimuks alumiiniumoksiidi lagunemine [21,23,27]. Protsessi käigus tekib sula alumiinium katoodil ning sadeneb raku põhja, kust ta perioodiliselt eemaldatakse. Alumiiniumoksiidi lagunemisel tekib ka hapnik, mis reageerib süsinikuanoodiga, eraldades vingugaasi (CO) või CO₂ [21,27,28].

Hall-Héroult'i protsessi saab kirjeldada järgmise keemiliste reaktsioonidega (võrrandid 1.6 – 1.7) [26,28]:



Katoodil toimuv redutseerimisreaktsioon (võrrand 1.8) [28]:

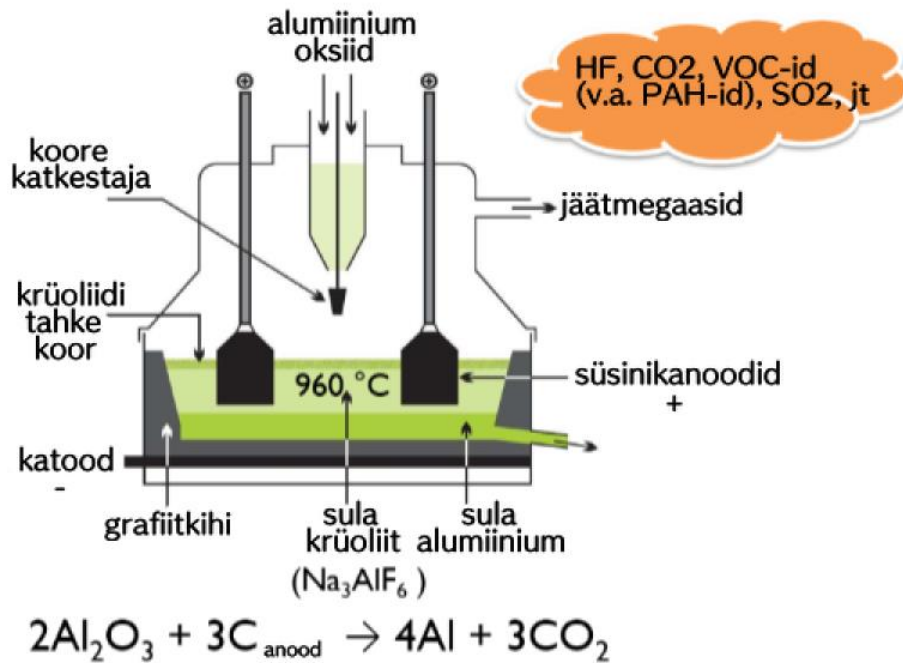


Anoodil toimuv oksüdatsioonireaktsioonid (võrrandid 1.9 – 1.10) [28]:



Hall-Héroult'i protsessis kasutatakse põhiliselt kahte anoodi tehnoloogiat: Söderberg'i - ja eelküpsetuse tehnoloogiat [21]. Söderberg'i tehnoloogias kasutatakse pidevat moodustavad anoodi, mis jõuab rakku ja küpsetatakse otse seal. Anood on valmistatud süsinikpastast ja koosneb süsinikuosakestest ja kivisöetõrva pigist. See tehnoloogia lihtsustas oluliselt tootmist ja suurendas tootlikkust, kuna kasutatud anoode ei olnud enam vaja pidevalt välja vahetada. Samuti oli võimalik uue tehnoloogiaga suurendada rakkude suurust [29]. Eelküpsetuse tehnoloogia erineb Söderberg'i meetodist selle poolest, et anoode küpsetatakse enne rakku sisestamist [20]. Praegu kasutatakse eelpõletustehnoloogiat palju aktiivsemalt, kuna Söderberg'i meetodi kasutamisel on alumiiniumoksiidi jaotust raskem kontrollida, mis toob kaasa anoodiefekti sagedasema esinemise [23].

Võrreldes Bayeri protsessiga, läheb elektrolüüsi jaoks vaja kordades rohkem energiat ning tekib ka rohkem süsihappegaasi. Kui elektrienergia allikaks on söel töötavad soojuselektrijaamad, siis keskmine energiakulu 1 kg alumiiniumi tootmiseks on 188 MJ ning samuti eraldub protsessi käigus keskmiselt 18,66 kg CO₂. Kui elektrienergia allikaks on hüdroelektrijaamad, siis keskmine energiakulu 1 kg alumiiniumi tootmiseks on 74,27 MJ ning samuti eraldub protsessi käigus keskmiselt 3,82 kg CO₂ [3,22]. Protsessis tekib jäätmena ka kasutatud anoodid ja valge dross. Viimane koosneb 15 – 75% metallilisest alumiiniumist ning <5% sooladest. Valges dross koosneb peamiselt Al₂O₃ ja vähemal määral raskmetallidest, vääveldioksiidist (SO₂) ning teistest alumiiniumi ühenditest, näiteks alumiiniumnitritist (AlN) [20,30]. Valge drossi kokkupuutel veega võivad tekkida mürgised gaasid, kuid kuna need jäätmed sisaldavad suures koguses alumiiniumi, suunatakse need taaskasutusse. Lisaks eelmainitule eraldub tootmisprotsessi käigus elektrolüüdist gaasilist vesinikfluoriidid ja anoodilt SO₂ [20,23]. Selle tulemuseks on nii fluoriidmaterjali kadu kui ka potentsiaalne keskkonnakahjustus fluoriidi ühendite poolt. Juhul kui alumiiniumoksiidi on rakkus liiga vähe, võib elektrolüüt hakata lagunema, tekitades kasvuhoonegaase tetrafluorometaani ja heksafluoroetaani. Seda nähtust nimetatakse anoodiefektiks. Neid gaase on nende stabiilsuse tõttu raske eemaldada, seega tuleks nende esinemist minimeerida [23].



Joonis 1.2 Hall-Héroult'i protsessi skeem (modifitseeritud) [20]

1.3 Sekundaarne alumiiniumi tootmine

Sekundaarse alumiiniumi tootmisel kasutatakse lähteainena juba eeltöödeldud alumiiniumi ja valget drossi. Alumiiniumi vanametalli ringlussevõtt algab jahvatamisega, millele järgneb metalliliste ja mittemetalliliste lisandite eemaldamine alumiiniumijäätmest ning viimasena rafineerimisprotsess. Eraldusmeetodite valik sõltuvad jääkide tüübist. Peamiste eraldusmeetoditena kasutatakse magnetilist-, õhuga-, uputamise/hõljumisega-, pöörivooluga- ning spektrograafilist eraldamist. Magnetilist separatsiooni kasutatakse musta ja värvilise vanametalli eraldamiseks. Selles protsessis jäävad ferromagnetilised materjalid, nagu raud ja teras, NdFeB magnetile ning kukuvad ühte konteinerisse, värviline metall aga teise. Kui vanametall sisaldab kergeid materjale, nagu kumm, plast, või vaht, kasutatakse õhuseparatsiooni. Vanametallid juhitakse vertikaalsesse süsteemi, kus õhk liigub alt üles. Kerged materjalid surutakse õhuvooluga ülespoole, rasked materjalid jäävad paigale ja kogutakse põhjast. Erineva tihedusega materjalide eraldamiseks kasutatakse uputamise/hõljumise meetodit, mis põhineb materjalide sukeldamisel erineva tihedusega vedelikesse. Esimeses etapis eraldatakse mittemetallilised materjalid, seejärel teises etapis magneesium ja viimasena alumiinium. Pöörivoolu separatsiooni meetodist kasutatakse juhul, kui on vaja eraldada värvilisi metalle teistest osakekestest. Värvilised metallid interakteeruvad vahelduva magnetväljaga (loodud NdFeB magnetite abil), mille tulemusena indutseeritakse neis pööriv vahelduvvool. Voolujuhtivate

metallide magnetväli ja pöörivoolu separaatori magnetväli on sama suunaga, mille tulemusena eralduvad värvilised metallid teistest osakekestest. Erinevate pöörivooludega metallid lendavad erineva elektrijuhtivuse ja tiheduse tõttu erinevatele kaugustele. Selle meetodi puuduseks on see, et fooliumi ja väikeseid osakesi, nagu väikesed traaditükid, on raske eemaldada, kuna neis on keeruline magnetvälja tekitada. Spektroskoopia meetod võimaldab teada saada metallielementide koostist jäätmetes, mis soodustab selle efektiivsemat eraldamist [4].

Eespool nimetatud meetodeid kasutatakse rafineerimisprotsessi jaoks kvaliteetse jäägi saamiseks. Rafineerimisprotsessis eemaldatakse alumiiniumjäätmetest muud lahustunud lisandid. Kõige tavalisemalt kasutatakse rübustamist, kuid rohkem tähelepanu on hakatud pöörama ka elektrolüüsimeetoditele ja selektiivse sulatusmeetodile [4].

Rübustamine on meetod, mis parandab töödeldava metalli kvaliteeti, lisades sula vanametallile rübustit. Alumiinium oksüdeerub Al_2O_3 -ks (reaktsioon 1.11), mis põhjustab metalli kadu ja suletiste moodustumist. Lisandite sisaldus rikub lõpptoodet, vähendades näiteks toote mehaanilisi omadusi, töödeldavust jne. Oksüdatsiooni vähendamiseks lisatakse sulametalli sisaldavasse ahju rübusti, mis tekitab sulametalli kohale rübukihi. Rübustit kasutatakse ka lisandite eemaldamiseks sula metallist, reageerides ebasoovitavate ainetega ja moodustades ühendeid, mis kas muutuvad räbu osaks või settivad põhja. Seejärel eemaldatakse räbu sula metalli pinnalt. Seda eemaldatud rübukihti nimetatakse alumiiniumi mustaks drossiks. Soolaräbu keemilist koostist saab reguleerida vastavalt sulatusprotsessile, metalli saastatuse tasemele, metalli tüübile ja lõpptoote soovitud kvaliteedile. Levinuimad segud on NaCl-KCl segud väikeste fluoriidi lisanditega. Selle meetodi puuduseks on see, et räbu kogub osa alumiiniumist, mis põhjustab ka metallikadu [31,32].

Alumiiniumi oksüdatsioonireaktsioon (võrrand 1.11) [31]:

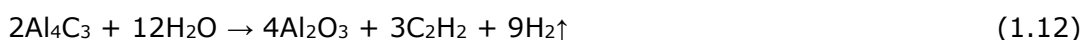


Peale rafineerimisprotsessi suunatakse sula alumiinium edasi gaasiga rübustamise või filtreerimisprotsessi, et eemaldada allesjäänud lisandeid. Gaasiga rübustamine toimub kasutades kloori või argooni, et eemaldada sulatusmassist lahustunud gaasilist vesinikku ja leeliseid. Gaas süstitakse sulatusmassi, mille tulemusel vesinik ja leelis difundeeruvad mulli pinnale, mis põhjustab mulli suurenemist. Mullid tõusevad järkjärgult sulatusmassi pinnale, kus gaasiline vesinik eraldatakse ning leelised liituvad rübukihiga. Filtreerimisprotsessis lisandite eemaldamiseks juhitakse vedel metall läbi

keramilise vahtfiltri. Eemaldatud lisandite tüüp sõltub filtri pinnast, näiteks AlF_3 -põhised filtrid suudavad eemaldada naatrium ja magneesium lisandeid, muutes need naatrium- ja magneesiumfluoriidiks. Filtreerimist kasutatakse pärast sulatusprotsesse, mis parandab taaskasutatud alumiiniumi kvaliteeti. Ülaltoodud protsesside tulemusena saadakse puhas alumiinium, mille puhtus ulatub kuni 97%-ni [4].

Peamised sekundaarse alumiiniumi töötlemise jäätmed on räubustamisel tekkivad soolaräbud. Need sisaldavad alumiiniumi ja metallioksiidide segu kui ka kasutatud räbu. Vedelikuga kokkupuutel võib see eraldada mürgiseid gaase, näiteks ammoniaaki (NH_3) ja fosfiini (PH_3), kui ka lahustuvaid ühendeid. Tavaliselt neid jäätmeid ei töödelda, vaid ladestatakse otse prügilasse. Kui soolajäätmeid ei ladestata nõuetekohaselt, võivad mürgised metallid reageerida põhjaveega, põhjustades erinevaid keskkonnaprobleeme [4]. Samuti tekib räubustamise käigus ka must dross. See on üldiselt teraline materjal, nagu liiv või pulber [33]. Must dross koosneb metallidest ja nende oksiididest ning sooladest. Näiteks sisaldab must dross alumiiniumi, alumiiniumkarbiidi (Al_4C_3), AlN , Al_2O_3 ning ka kloori sooli [34]. Musta drossi klassifitseeritakse ohtlikeks jäätmeteks selle võime tõttu reageerida veega, mille reaktsiooni käigus eraldub keskkonnale ja inimestele kahjulikke aineid ja gaase [35]. Reaktsioonil veega võivad tekkida põlemist soodustavad, plahvatusohtlikke ja mürgiste ainete ja gaaside segu. Näiteks võib moodustuda NH_3 , metaan, PH_3 , atsetüleen (C_2H_2), propaan (C_3H_8), vesinik ja vesiniksulfiid (võrrandid 1.12 – 1.14) [36]. Kuna must dross koosneb peentest osakestest, võivad need osakesed õhus hajuda ja sissehingamisel põhjustada mitmesuguseid haigusi, näiteks bronhiiti. Lisaks sellele võib must dross sisaldada ka raskemetalle, mis keskkonda sattudes võivad saastada pinnase- ja põhjaveekogusid, põhjustades tarbimisel erinevate haiguste sümptomite teket või süvenemist [34]. Erinevalt valgest drossist, kus metallilise alumiiniumi sisaldus on 15 - 75%, on musta drossi metallilise alumiiniumi sisaldus üsna madal, moodustades kogumassist tavaliselt 10 - 20%. Seetõttu viiakse see jäätmena tavaliselt prügilasse, kus maetakse maha. Kuid, kuna musta drossi toodetakse igal aastal väga suurtes kogustes, on vaja uusi utiliseerimismeetodeid, mis ei mõjuta keskkonda [30,35,37].

Mustas alumiinium drossis sisalduvate ainete reaktsioonid veega (võrrandid 1.12 – 1.14) [38]:





1.3.1 Musta drossi utiliseerimine

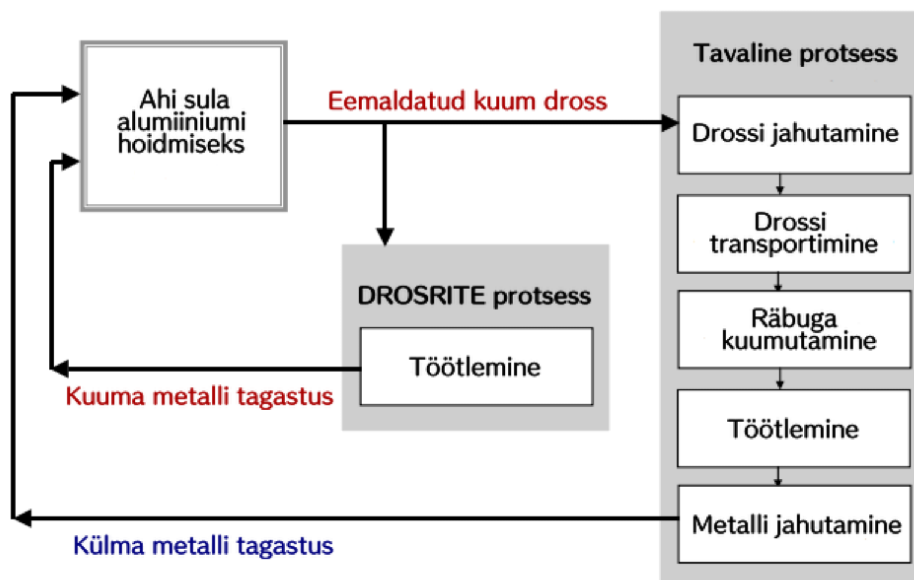
Peamiselt uuritakse pürometallurgilisi ja hüdrometallurgilisi protsesse musta drossi utiliseerimiseks. Pürometallurgilised protsessid on seni arendusetapis, kuna need nõuavad palju energiat, on kulukad ja siiani mitte eriti efektiivsed, st ei võimalda täielikult kätte saada väärtuslikke elemente. See-eest hüdrometallurgilised protsessid on olnud efektiivsemad. Need protsessid jagunevad hapete ja alusega töötlemisprotsessideks. Happe meetod hõlmab väävelhappe (H_2SO_4) või soolhappe (HCl) kasutamist Al_2O_3 leostamiseks. Väävelhappe kasutamisel on saavutatud kõrgemaks efektiivsuseks 84%, samas kui soolhappe kasutamisel on jäänud see näitaja umbes 70%. Happe meetodi eeliseks on suhteliselt kiire leostamine. Puuduseks on see, et mustas drossis olevad teised metallid võivad ka reageerida hapetega, mis viib madala puhtusega filtraadi tekkeni. Puhta Al_2O_3 saamiseks on vaja täiendavaid puhastamisprotsesse. Samuti tekib leostamisprotsessi käigus märkimisväärne kogus happejäätmekid, mis tuleb edasiseks töötlemiseks suunata. Aluselise meetodi eeliseks on teiste metallide ionide mitte sattumine filtraati, kuid leostamise efektiivsus vaid 50%. Samuti nõuab leelise regenereerimine suuri ressursikuluseid. Lisaks ülaltoodud meetoditele, on püütud mustast drossist eraldada alumiiniumi ja teisi väärtuslike metalle, kasutades kolmeastmelist protsessi. Esmalt töödeldakse mustas drossis olevad AlN ja halogeensed soolad katalüütilise hüdrolüüsi denitrifikatsiooni protsessiga. Seejärel kuumutatakse hüdrolüüsitud materjal madalal temperatuuril $800\text{ }^\circ\text{C}$ juures, et muuta hüdrolüüsitud alumiiniumnitrit $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Viimasena teostatakse elektrolüüs krüoliidis $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ elektrolüüdis, et valmistada alumiiniumi sulam. See meetod võimaldas mustast drossist eraldada nii alumiiniumi kui ka teisi väärtuslike metalle. Metallide taastamise efektiivsuseks saadi 97% [34].

1.3.2 Valge drossi utiliseerimine

Alumiiniummetalli eraldamiseks valgest drossist kasutatakse mitmeid pürometallurgilisi meetodeid. Traditsiooniline meetod on rübustamine, mille puhul kasutatakse pöörlevaid plasmakaarahjusid, mis töötavad nafta või gaasiga temperatuuril $800\text{ }^\circ\text{C}$. Need on koormatud alumiiniumi drossiga, mille räbu sisaldus on ligikaudu 50% drossi enda massist. Sula räbu käivitab ja reguleerib alumiiniumi sisaldava Al_2O_3 võrgu hävimist, mille sees on alumiinium lõksus. Sealjuures on tähelepanuväärne, et soola ja oksiidi vastastikmõju suureneb, kui ahi hakkab pöörlema. Alumiiniumoksiidi võrgu hävimise tulemusena on alumiiniumi piiskade ühinemine, mis seejärel langevad sula alumiiniumvanni. Selle protsessi tulemusena tekivad soolaräbud, mis vajavad täiendavat töötlemist. Plasmatehnoloogial põhinevad ka räbuvabad tehnoloogiad

alumiiniumi eraldamiseks valgest drossist. Nendes tehnoloogiates kasutatakse ahjus soojuse säilitamiseks peamiselt plasmapäletit. Ahju töötamise ajal hoitakse metalli oksüdeerumise minimeerimiseks kontrollitud atmosfääris. Elektroodide kõrge pinget tekitab elektriikaare, mis aitab materjali sulatada. Ahju pööramine lõhub oksiidikihi, suurendades seeläbi alumiiniumi taaskasutamise efektiivsust. Saadud sulametalli tühjendatakse ja tahke jääk juhitakse ahjust välja. Ülaltoodud protsessid nõuavad energiakulu külma drossi soojendamiseks umbes 1,35 – 9 MJ 1 kg räbu kohta [30,39,40].

Uudse drossi töötlemismeetodina on leiutatud DROSRITE protsess, mis ei nõua drossi kuumutamiseks lisaenergiat ja väldib räbu kasutamist. Võrreldes traditsioonilise nafta või gaasi baasil töötavate pöörlevate ahjudega, kus on vaja 5 etappi, läheb DROSRITE protsessis vaja ainult ühte (joonis 1.3). DROSRITE protsessis laaditakse kuum dross pöörlevasse ahju, milles hoitakse argooni atmosfääri ning kuumutatakse temperatuurini 800 – 900 °C. Soojusallikaks on hapniku reaktsioon räbus sisalduva alumiiniumiga. Ahi pöörleb umbes 15 – 30 minutit. Saadud metall tühjendatakse ja ahju juhitakse kontrollitud kogus hapnikku, mis reageerib jäägis sisalduva taaskasutamata alumiiniumiga. Niipea, kui temperatuur ahjus jõuab 800 – 900 °C-ni, hapniku sissepritse peatub, ahi puhutakse läbi argooniga, et jäägid eemaldatakse ja tsükkel algab uuesti [40].

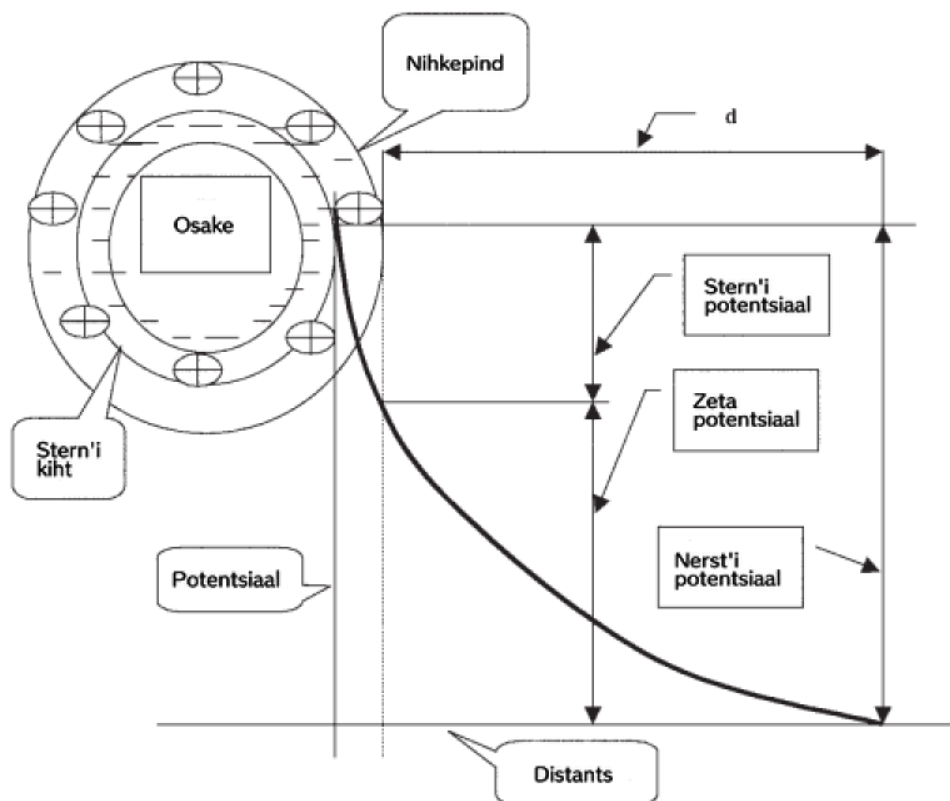


Joonis 1.3 Tavalise ja DROSRITE protsessi võrdlus (modifitseeritud) [40]

1.4 Koagulatsioon-flokulatsioon

1.4.1 Kolloidosakesed

Paljudes looduslikes – kui ka tööstuslikutes lahustes leidub kolloidosakesi. Need on väikesed tahked osakesed läbimõõduga 0.001 - 10 μm , millel on väike massi ja pindala suhe [41,42]. Väikese suuruse ja massi, kuid suure pindala tõttu on kolloidosakestel gravitatsiooniline mõju tühine, kuid selle-est domineerivad pinnanähtused. Oma tohutu pinna tõttu on kolloidosakestel kalduvus adsorbeerida ümbritsevast keskkonnast mitmesuguseid pärinevaid ioone. Need annavad kolloidide pinnale elektrostaatilise laengu, mille tõukejõud takistavad kolloidide kokku tulekut. Kolloidide pinnal olevad laengud aitavad seega kaasa kolloidide dispersiooni ja stabiilsuse säilimisele [42,43]. Seetõttu saab kolloidide puhul kasutada terminit "stabiilsus", mis peegeldab kolloidide võimet jääda dispersiooniseisundisse. Pinnalaengud võivad olla nii positiivsed kui ka negatiivsed. Kuigi enamasti vesilahustes omavad kolloidid negatiivset pinnalaengut, siis kolloidsüsteemil endal laengut ei ole. Laeng kolloidide pinnal mõjutab seda, kuidas ioonid ülejäänud keskkonnas kolloidosakeste ümber paigutuvad. Vastupidise laenguga ioonid tõmbuvad ja sama laenguga ioonid tõukuvad. Näiteks negatiivse pinnalaenguga kolloidosakesed tasakaalustatakse positiivsete vastasioonidega tahke-vedeliku piirkihil. Seega moodustub kolloidosakeste ümber vastasioonide kiht [41,42]. Teisisõnu kolloidosakeste ümber tekib kahekordne elektriikiht, mis on tingitud loomulikust kalduvusest saavutada elektriline neutraalsus ning vastastikuste laengute omavahelisest tasakaalustamisest. Taoline elektriikiht koosneb laetud osakesest ja sellest ümbritsevast vastasioonidest (joonis 1.4) [42].



Joonis 1.4 Kolloidne osake ja seda ümbritsevad kihid (modifitseeritud) [42]

Taoline elektrikiht koosneb laetud osakesest ja sellest ümbritsevast vastasioonidest. Üldiselt kasutatakse kolloidi struktuuri kirjeldamiseks erinevaid potentsiaale ja kihte. Primaarse laetud osakese pinnal olevat kogupotentsiaali nimetatakse Nernst'i potentsiaaliks. Primaarse osakese pinnale kinnitatud tihedat vastasioonikihti nimetatakse Stern'i kihiks. Selle kihi välispiiri määrab nihkepind, mis eraldab kolloidi liikuva osa ümbritsevast diffusioonionide segust [42]. Elektriväljas liiguvad nihkepinnas olevad ionid koos osakesega ühikuna. Kontsentreeritud vastasioonid nihkepinnas vähendavad osakese netolaengut koguse võrra, mida tavaliselt nimetatakse Stern'i potentsiaaliks. Järelikult primaarse osakese pinnal on maksimaalne potentsiaal ehk Nernst'i potentsiaal, mis väheneb kiiresti läbi Stern'i kihi, mille tulemuseks on osakese nihkepinnal kogulaeng, mida nimetatakse zeta potentsiaaliks. See potentsiaal on üheks olulisemaks kolloidsüsteemi parameetrik, mis näitab kogu kolloidosakeste pinnalaengut [42,44]. Zeta potentsiaal aitab teada laengu neutraliseerimise olekut, kuna see mõõdab osakeste vahelist elektripotentsiaali ja näitab nende tõrjuvat vastasmõju [45,46]. Seepärast kehtib olukord, et mida suurem on zeta potentsiaali väärtus, seda suurem on ka osakeste vahelise tõukejõu mõju ja seda stabiilsem on kolloidsüsteem [42]. Zeta potentsiaali mõõtmiseks määratakse kokkupuutuvate osakeste ja kolloidide kiirused, kui neile rakendatakse elektrivälja [44]. Mõõdetud väärtused võivad olla nii positiivset kui ka negatiivsed. Näiteks, kuna vesi

sisaldab enamikul juhtudel negatiivselt laetud kolloidosakesi, on zeta potentsiaali väärtus tavaliselt negatiivne. Juhul kui zeta potentsiaalil saadakse väärtuseks 0, saavutatakse isoelektriline punkt ehk positiivsed ja negatiivsed laengu komponendid on omavahel tasakaalus. Teisisõnu, kolloidsüsteem on maksimaalselt destabiliseeritud ning allub kõige tõhusamalt koagulatsiooni-flokulatsiooni veepuhastusprotsessile [45].

1.4.2 Koagulatsioon-flokulatsioon

Nagu varasemalt mainitud, üheks võimalikuks kolloidide eemaldamiseks lahusest on koagulatsiooni-flokulatsiooni protsess. Tegemist on laialdaselt kasutatava veepuhastusprotsessiga, mille käigus koagulanti lisamisel puhastatavasse vedelikku ühendatakse lahuses olevad kolloidsed osakesed suuremateks flokkidest, mis seejärel eemaldatakse sadestamise ja/või filtreerimise teel [41,42,47]. Praegu kasutatakse koagulatsiooni aktiivselt joogivee ja reovee puhastamisel [41,48].

1.4.3 Koagulatsiooni-flokulatsiooni mehhanism

Koagulatsioon koosneb kahest protsessist: koagulatsioonist ja flokulatsioonist. Koagulatsiooniprotsess toimub kolmes etapis: koagulandi moodustumine, kolloidosakeste destabiliseerumine ja osakestevahelised kokkupõrked. Esimesed kaks etappi on suhteliselt kiired protsessid, mis toimuvad kiire segamismahutites, samas kui kolmas etapp on märkimisväärselt aeglasem ja toimub flokulatsiooni paakides [42,47].

Koagulatsiooni alustamiseks lisatakse puhastatavasse lahuse koagulanti, milleks on tavaliselt alumiiniumi ja raua ühendid. Näiteks koagulantidena võivad olla alumiiniumkloriid (AlCl_3) ja raud(III)kloriid (FeCl_3) [49,50]. Lahusesse lisamisel eelnimetatud ühendid hüdrolüüsuvad, moodustades tugevalt laetud hüdrolüüsunud kompleksed ühendid, mis käivitavad koagulatsiooniprotsessi. Protsessi jooksul muudavad koagulandid stabiilsed kolloidid ebastabiilseteks, neutraliseerides või vähendades kolloidide laengut. Näiteks positiivse laenguga koagulandid neutraliseerivad negatiivse pinnalaengu, nihutades seeläbi zeta potentsiaali positiivsete väärtuste suunas. Destabiliseerimise tulemusena võivad kolloidid üksteise läheneda piisavalt lähedale, et hakkaks toimuma Van der Waals'i tõmbejõud, mis hoiab kolloide omavahel koos. Selle tulemusena toimub osakeste omavaheline pörkamine ning moodustuvad esmased floki osakesed [41,45].

Peale destabiliseerimist on oluline neid osakesi edasi suunata üksteisele piisavalt lähedale, et järk-järgult moodustuksid suuremad flokid. Taolist etappi nimetatakse flokulatsiooniks [41]. Flokulatsiooni protsessi jooksul võib osakeste suurus kasvada mikroskoopilistest osakestest nähtavateks hõljuvateks osakesteks. Hõljuvad osakesed

põrkuvad üksteisega, seovad ja moodustavad veelgi suuremaid flokke, mida saab eemaldada settimise või filtreerimise teel [42,51]. Flokulatsioon jaotatakse kaheks etapiks: perikineetiline flokulatsioon ja ortokineetiline flokulatsioon. Perikineetiline flokulatsioon tekib Browni liikumise tulemusena vahetult pärast osakeste destabiliseerimist. Tegemist on väga kiire etapiga, kuna on olemas maksimaalne floki suurus, millest suuremale osakesele pole enam Browni liikumisel praktiliselt mingit mõju. Ortokineetiline flokulatsioon algab kiirusegradientide ehk vedeliku kihtide erineva kiiruse loomisel lahuses [41,52]. Kiirusgradientide saamiseks võib flokulatsiooni reaktorites rakendada näiteks labadega mehaanilist segamist. Antud etapis sõltub tekkivate flokkide suurus kiirusgradiendist. Suurendades kiirusgradiende suureneb ka osakeste vaheline kontakt antud aja jooksul, kuid väheneb osakeste lõplik suurus suuremate helveste pideva katkemise tõttu. Viimane on tingitud asjaolust, et helbed ise on suhteliselt haprad [41,42]. Seetõttu igale kiirusgradiendile on teatud flokulatsiooni ajaline piirang, mille järel osakesed enam ei kasva. Vähendades kiirusgradienti, suureneb ka aeg optimaalse floki suuruse saavutamiseks, kuid suureneb ka floki lõplik suurus [41]. Efektivsemaks flokulatsiooniks, võib lisada protsessile ka flokulante, milleks on sünteetilised, näiteks polüakrüülamiid, või looduslikud, näiteks pektiin, orgaanilised flokulandid [48,53]. Flokulatsioon optimeerib destabiliseeritud osakeste vahelise kokkupuute kiirust, suurendades seeläbi nende kokkupõrgete kiirust ja sagedust. Selle tulemusena kleepuvad osakesed kokku, moodustades suuremaid ja tihedamaid helbeid [42].

Kui helbed on saavutanud optimaalse suuruse ja tugevuse, algab settimisetapp [51]. Setitamine on operatsioon, mille käigus suspendeeritud osakesed eraldatakse suspensioonist gravitatsiooni toimele. Seda operatsiooni saab läbi viia ilma eelneva keemilise koagulatsioonita, kuid sel juhul nimetatakse seda toimingut lihtsaks settimiseks. Samuti võtab taoline veepuhastamise protsess märkimisväärselt rohkem aega, nõudes vahepeal isegi mitmed päevi või rohkemgi veel. Sadestumise kiirus sõltub otseselt osakeste kujust, suurusest ja erikaalust, kui ka vedeliku viskoossusest ja temperatuurist. Rasked ja jämedad osakesed settivad kiiresti ilma täiendava sekkumiseta. Kui osakeste läbimõõt on 10 µm või vähem ja nende tihedus on veidi suurem kui vee tihedus, on nende tõhusaks eemaldamiseks vajalik koagulatsioon. Settimisprotsessi käigus võivad osakesed ühineda veelgi suuremateks flokkideks. Suuremad osakesed vajudes võivad jõuda järele ja ühineda teiste osakestega, mis liiguvad aeglasemalt. Niiviisi võivad moodustuda uued osakesed, mis settivad kiiremini kui eelnevad osakesed eraldi [42].

Koagulatsioon-flokulatsioon võimaldab tõhusalt eemaldada mitmesuguseid saasteaineid, nagu näiteks metalle, orgaanilisi -, radioaktiivseid - ja lahustumatuid ühendeid. Lisaks on võimalik ka eemaldada koagulatsiooniga elusorganisme, näiteks vetikaid ja mikroorganisme ehk baktereid, viiruseid ja üherakulisi organisme. See on võimalik selletõttu, et enamikku mikroorganisme saab käsitleda osakestena. Samuti on võimalik paranda ka vee värvi, maitset ja lõhna. Ühendite ja mikroobide eemaldamise tõhusus sõltub olulisel määral protsessi läbiviimise tingimustest. Nendeks on näiteks kolloidne kontsentratsioon, koagulandi annus, pH, kolloidide ja kationide ning anioonide olemasolu, temperatuur [41,42]. Seetõttu on oluline leida kõige efektiivsem koagulant ja doos.

Efektiivseima koagulandi kindlakstegemiseks tehakse alguses eksperimentaalne analüüs, kus suspensioonile lisatakse mitu erinevat koagulanti ja nende erinevaid kombinatsioone erinevates tingimustes. Sellise analüüsi eesmärk on kindlaks teha parim kombinatsioon tingimustest ja koagulantidest saasteosakeste efektiivseks eemaldamiseks. Enamikul juhtudel on huvipakkuvad mitmed konkreetset komponendid, millele keskendutakse pärast koagulatsiooni-flokulatsiooni teostatud veekontrollis, kus analüüsitakse kui hästi iga huvipakkuv komponent eemaldatakse. Samuti võidakse keskenduda ka ainult ühele konkreetsele komponendile, mis näitab protsessi üldist tõhusust. Nendeks võib näiteks olla vee hägusus, värvus jne. Arvestades osakeste võimalikku mitmekesisust, võides olla nii orgaanilised kui ka mitteorgaanilised, erineva suurusega jne, võib protsessi optimeerimine ja sobivate keemiliste ühendite valimine olla keeruline [41].

1.4.4 Koagulandid alumiiniumi tootmise jääkidest

Alumiiniumi drossist saadud alumiiniumjääki saab töödelda vee lahusega, mis sisaldab vasksulfaati, saades alumiiniumoksükloriidi ($\text{Al}(\text{OH})\text{Cl}_2$). See saadud ühend töödeldakse alumiiniumhüdroksiidiga, saades lõpuks alumiiniumklorohüdraadi ($\text{Al}_2(\text{OH})_5\text{Cl}$), mida saab kasutada veepuhastuses koagulandina. Alumiiniumklorohüdraat on polümeriseeritud koagulant, mis sisaldab umbes 13% alumiiniumi [41,54].

Koagulante saab sünteesida ka punasest mudast. Sellised koagulandid on tõhusamad kui kaubanduslikud FeCl_3 , kuna need sisaldavad mitte ainult rauaühendeid, vaid ka alumiiniumi ja titaani ühendeid. Koagulandi saamiseks segatakse esmalt omavahel punast muda 15 % HCl või H_2SO_4 muda happe mass suhtel 1:1 ning seejärel keedetakse 1 h jooksul 100 °C juures. Koagulandi efektiivsust testiti nende võimet eemaldada veest värvainete segu. Katse tulemused näitasid, et sünteesitud koagulantide efektiivsus ületas FeCl_3 efektiivsust. Sünteesitud koagulant doosiga 10 mg l⁻¹ suutis veest eemaldada

99,7% värvainetest ja FeCl_3 annusega 25 mg l^{-1} suutis eemaldada 95,4%. Lisaks oli punasest mudast sünteesitud koagulantide koagulatsiooni kestus 1,5 – 3 korda väiksem [55].

1.5 Leostamine

Leostamine on üks peamisi protsesse, mida kasutatakse kaevandus-, toiduaine- ja bioteaduste tööstuse, et tahketest ainestest ekstraheerida mineraale või muid komponente, lahustades need lahustis. Leostamist võib kasutada kontsentreeritud lahuse valmistamiseks, mis sisaldab väärtuslikku tahket ainet, või selleks, et eemaldada lahusest lahustumatu tahke aine, mis rikub lahust. Leostamise protsessi võib kirjeldada kolme etapina: lahustava aine faasimuutus selle lahustumisel lahustis, lahustunud aine difusioon väljapoole osakest ja lahustunud aine ülekandmine lahuse põhiosasse. Mõnel juhul tuleb tahket ainet purustada, et kogu lahustuv materjal puutuks kokku lahustiga. Kui tahkel ainel on rakuline struktuur, väheneb ekstraheerimiskiirus, kuna rakuseinad pakuvad täiendavat takistust. Samuti on olulisemad leostamise parameetrid ka lahusti ja tahke aine kokkupuuteaeg, lahusti tüüp, lahusti kontsentratsioon, maht ja temperatuur. Näiteks võib temperatuur mõjutada leostamist järgmistel viisidel: suurendada difusiooni ja keemiliste reaktsioonide kiirust, mõjutada ühendite lahustuvust ja muuta pöörduvate reaktsioonide suunda. Leostamine toiminguna jaguneb samuti 3 etapiks: lahustava komponendi lahustamine, lahuse eraldamine lahustumatust tahkest jäägist, tahke jäägi pesemine soovimatute lahustuvate ainete eemaldamiseks või produktis maksimaalse lahustuva materjali koguse saamiseks. Leostamis protsessi võib läbi viia ühe või mitme astmena. Mitmeastmelise protsessi puhul jaguneb kahte kategooriasse: rist- ja vastuvooluga leostamine. Ristleostamisel suunatakse eelmisest etapist järele jäänud tahke aine järgmisse etappi, kus see segatakse värske lahustiga. Sel viisil liigub tahke jääk ühest etapist teise. Vastuvoolu leostamisel liiguvad toite- ja lahustivood üksteise suhtes vastassuunas [56,57].

Leostamine on oluline protsess nii alumiiniumi tootmisel kui ka alumiiniumi jääkide töötlemisel. Varasemalt on uuritud alumiiniumi leostamist punase mudast kasutades selleks väävel-, sidrun- ja oblikhapet. Kõige tõhusamaks lahustiks osutus sidrun- ja oblikhappe vahekorras 2:1, kus saavutati alumiiniumi kontsentratsiooniks 13530 mg l^{-1} . Väävelhappe lisamisega ning pH alandamisega 12 - 13-st 1,5-ni, suudeti saavutada alumiiniumi sisalduseks 12140 mg l^{-1} . Kuigi ainult väävelhappe kasutamisel oli alumiinium kontsentratsioon madalam, on H_2SO_4 meetod orgaaniliste hapete kõrge hinna tõttu ökonoomsem. Samuti uuriti ka punase muda bioloogilise leostamise efektiivsust erinevate bakterite ja seentüvedega. Saadud alumiiniumi

konsentratsioonid 1880 - 6265 mg l⁻¹ ei olnud piisavalt kõrged, et seda meetodit tööstuslikus mastaabis kasutada. Kuid kasutades seene *Penicillium simplicissimum* toodetud happeid, oli võimalik saada keemilisele meetodile lähedane tulemus, milleks oli 10585 mg l⁻¹ [58].

Lisaks eelnevale, on uuritud ka liitium-raud-fosfaadi (LiFePO₄) patareide taastamist alumiiniumi sisaldavatest patareidest. See aitaks vähendada keskkonnareostust ja taaskasutada väärtuslikke ressursse LiFePO₄ akutööstuses [59]. Aku materjali edukaks regenereerimiseks tuleb esmalt eraldada alumiinium, mida kasutatakse fooliumina katoodpulbri alusena [60]. Kuna alumiinium sadestub kergesti raud(III)fosfaadiga, moodustades alumiiniumfosfaadi, siis nii viisi vähenevad regenereeritud LiFePO₄ elektrokeemilised omadused. Taastumine hõlmab mitut etappi. Peamine etapp on leostamisprotsess, milles kasutatakse H₂SO₄ ning millele järgneb lahustiga ekstraheerimine, et eraldada alumiinium LiFePO₄/C pulbrist. Ekstraktandiks kasutatakse petrooleumis sulfoneeritud di(2-etüülheksüül)fosforhappet. See leostamismeetod võimaldab taastada 96,4% alumiiniumist. Raua kadu on protsessis ainult 1,1% [59].

1.6 Töö eesmärgid

Käesoleva lõputöö eesmärgiks oli välja selgitada, kas mustast alumiiniumi drossist on võimalik saada koagulanti, mis suudaks edukalt puhastada sünteetilist reovett.

Töö ülesanneteks oli:

1. Määrata, kuidas erinevad parameetrid (leostamisaeg, väävelhappe kontsentratsioon ja selle maht) mõjutavad alumiiniumi ja raua leostumist mustast drossist.
2. Uurida mustast drossist saadud koagulandi efektiivsust sünteetilise reovee töötlemisel

2 EKSPERIMENTAALNE OSA

2.1 Kasutatud reaktiivid ja lahused

Käesolevas töös kasutati järgnevaid reaktiive ja lahuseid: pepton ($C_{13}H_{24}O_4$), glükoos ($C_6H_{12}O_6$, $\geq 98\%$), naatriumvesinikkarbonaat ($NaHCO_3$, $\geq 99\%$), urea (CON_2H_4 , $\geq 99\%$), liha ekstrakt, magneesiumsulfaatheptahüdraat ($MgSO_4 \cdot 7H_2O$, $\geq 99\%$), kaaliumvesinikfosfaat (K_2HPO_4 , $\geq 98\%$), vaskk(II)kloriidihüdraat ($CuCl_2 \cdot 2H_2O$, $\geq 99\%$), naatriumkloriid ($NaCl$, $\geq 99\%$), kaltsiumkloriidihüdraat ($CaCl_2 \cdot 2H_2O$, $\geq 99\%$) humiinhappe naatriumsool ($C_9H_8Na_2O_4$, tehniline), naatriumatsetaat (CH_3COONa , $\geq 99\%$), äädikhape (CH_3COOH , $\geq 99\%$), ammoniumsulfaat ($(NH_4)_2SO_4$, $\geq 99\%$), askorbiinhape ($C_6H_8O_6$, $\geq 99\%$), aluminon ($C_{22}H_{14}O_9 \cdot 3NH_3$, $\geq 99\%$), ammoniumalumiiniumsulfaatdodekahüdraat ($(NH_4)Al(SO_4)_2 \cdot 7H_2O$, $\geq 99\%$), ammoniumraud(II)sulfaatheksahüdraat ($(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$, $\geq 99\%$), naatriumhüdroksiid ($NaOH$, $\geq 98\%$), soolhape lahus (HCl , $\geq 37\%$), kaaliumdikromaat ($K_2Cr_2O_7$, $\geq 99\%$), koobaltsulfaat heptahüdraat ($CoSO_4 \cdot 7H_2O$, $\geq 99\%$), väävelhape (H_2SO_4 , $\geq 96\%$). Lahuste valmistamiseks kasutati bidestilleeritud vett, mida toodeti kohapeal.

2.2 Musta drossi koostis

Eksperimentaalses osas kasutatud must dross on saadud Türgis asuvas Yeditepe ülikooli poolt. Nende poolt teostatud analüüside järgi moodustas alumiinium kogu musta dross massist 45%, millest omakorda 65% oli Al_2O_3 ja 10% metalline alumiinium. Lisaks sisaldas must dross ka Fe_2O_3 , mille sisaldus kogumassist oli ainult 0,45%.

2.3 Sünteetiline reovesi

Sünteetilise reovee valmistamiseks tehti esmalt kontsentraat, mis seejärel lahjendati kokku 25 korda. Kontsentraadi valmistamiseks lisati 1 liitrisse kolbi tabelis 1 toodud ühendid (v.a humiinained), mis täideti kriipsuni bidestilleeritud veega [61]. Pärast kontsentraadi valmimist tehti 2,5 kordne lahjendus. Selle jaoks mõõdeti mõõtsilindriga 400 ml kontsentreeritud vett, mis valati 1 liitrisse kolbi. Samasse kolbi lisati 0,125 g humiinaineid, misjärel täideti kolb kriipsuni bidestilleeritud veega. Sünteetilise reovee töölahuse valmistamiseks lahjendati lahust lisaks 10 korda, kallates kolvi sisu 10 l kanistrisse, mis täideti bidestilleeritud veega.

Tabel 2.1 Sünteetilise reoveekoostis

Kemikaalid	Kaalutis (g)
Pepton	4
Glükoos	2,75
Naatriumvesinikkarbonaat	27,5
Uurea	0,75
Liha ekstrakt	6,25
Magneesiumsulfaat heptahüdraat	0,05
Kaaliumvesinikfosfaat	0,7
Vask(II)kloriidihüdraat	0,00125
Naatriumkloriid	0,22
Kaltsiumkloriidihüdraat	0,1
Humiinhappe naatriumsool	0,125*

*Lisati 2,5x lahjendatud sünteetilise reovee lahusesse.

2.4 Katsete läbiviimise meetodika

Musta drossi leostamise katsed väävelhappega teostati 250 - 300 ml koonilistes kolbides. Katsete läbiviimiseks esmalt kaaluti koonilistesse kolbidesse 10 g drossi, lisati kolbi magnet ja seejärel lisati väävelhappe lahus. Segamiseks kasutati magnetsegajat. Katsete jooksul testiti alumiiniumi leostamise efektiivsuse sõltuvust kolmest muutujast: leostamisaeg 0,5 - 2 h, väävelhappe maht 50 - 150 ml ja väävelhappe kontsentratsioon 10 - 30% . Skaleerimiskatsed teostati 500 ml koonilistes kolbides lõputöö raames leitud optimaalsetel tingimustel, suurendades musta drossi kaalutist ja väävelhappe mahtu viis korda. Pärast leostamist filtreeriti saadud lahused klaasleetri filtritega (P100, pooride suurus 40 - 100 µm) ning määrati lahustes alumiiniumi ja raua sisaldus. Koagulandi efektiivsuse testimiseks teostati keeduklaasides koagulatsiooni katsed, kasutades selleks Kemira flokulaatorit. Igasse anumasse lisati 600 ml sünteesitud reovee töölahust, mille pH reguleeriti $7,1 \pm 0,2$, kasutades NaOH või CH₃COOH. Optimaalse koagulandi doosi leidmiseks, lisati reoveele vahemikus 0 - 60 mg l⁻¹. Koagulatsiooni läbiviimiseks valiti järgmised parameetrid: kiir segamine 1 min 400 p min⁻¹, aeglane segamine 15 min 40 p min⁻¹ ja settimisaeg 45 min. Enne ja pärast koagulatsiooni mõõdeti lahuse pH, värvus, hägusus ja üldorgaanilise süsiniku sisaldus (TOC). Kõik katsed teostati toatemperatuuril.

2.5 Analüütilised meetodid

2.5.1 Alumiiniumi sisalduse määramine

Alumiiniumi sisalduse määramiseks kasutati aluminon meetodit. Alumiiniumi määramiseks lahjendati proovi esmalt 1600 – 5000 korda, misjärel pipeteeriti katseklaasi 2,5 ml uuritavat lahjendatud proovi ja 2,5 ml komplekslahust (sisaldab 0,12 g askorbiinhapet, 4 ml 33% ammooniumsulfaadi lahust ja 8 ml kontsentreeritud indikaatorlahust/100 ml 0,54 M atsetaatpuhver). Võrdluslahusena kasutati null lahust, kuhu lisati 2,5 ml HCl (0,3%) ja 2,5 ml komplekslahust segu. Alates 20 min möödudes peale proovi lisamist, määrati alumiiniumi kontsentratsioon spektrofotomeetriliselt (Genesys 10S, Thermo Scientific) lainepikkusel $\lambda = 526$ nm. Määramiseks kasutati spektrofotomeetris eelnevalt ettevalmistatud kalibreerimiskõverat [62].

2.5.2 Üldraua ja Fe²⁺ määramine

Üldraua ja Fe²⁺ määramiseks lahjendati proovi esmalt 300 - 400 korda, misjärel pipeteeriti katseklaasi 4,5 ml uuritavat lahjendatud proovi ja 0,5 ml o-fenantroliini komplekslahust. Üldraua määramise puhul o-fenantroliini komplekslahus sisaldas 0,28% o-fenantroliini lahust, 2N H₂SO₄ lahust ja ammooniumatsetaadi puhverlahust (400 g CH₃COONH₄ + 500 ml 96% CHCOOH/l H₂O). Fe²⁺ puhul sisaldas komplekslahus ka 10% hüdroksüülamiinkloriidi. Võrdluslahusena kasutati null lahust, kuhu lisati 2,5 ml HCl (0,3%) ja vastava komplekslahuse. Alates 15 min möödudes peale proovi lisamist, määrati raua kontsentratsioon spektrofotomeetriliselt (Genesys 10S, Thermo Scientific) lainepikkusel $\lambda = 492$ nm. Määramiseks kasutati spektrofotomeetris eelnevalt ettevalmistatud kalibreerimiskõverat [63].

2.5.3 pH määramine

Uuritava lahuse pH määramiseks kasutati pH-meetrit Mettler Toledo S220.

2.5.4 Hägususe määramine

Hägususe määramiseks kasutati spektrofotomeetrit Nanocolor 300D. Seadme nullimiseks kasutati filtreeritud uuritavat lahust. Hägusus määrati filtreerimata lahusest lainepikkusel $\lambda = 620$ nm.

2.5.5 Värvuse määramine

Värvuse määramiseks kasutati K₂Cr₂O₇ ja CoSO₄·7H₂O meetodit. Värvuse määramiseks uuritav lahus filtreeriti ning spektrofotomeetriliselt (Genesys 10S, Thermo Scientific) määrati lainepikkusel $\lambda = 436$ nm kasutades eelnevalt ettevalmistatud kalibreerimiskõverat. Nullimiseks kasutati destilleeritud vett.

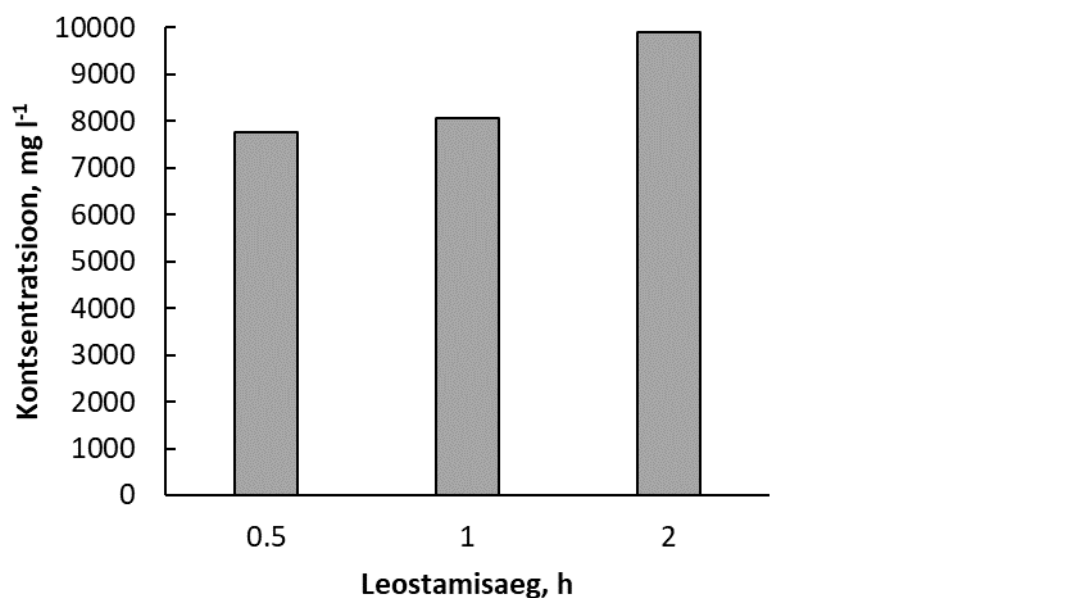
2.5.6 Üldorgaanilise süsiniku sisalduse (TOC) määramine

Sünteesilise reovee TOC määramiseks valmistati esmalt 20x lahjendus, misjärel saadud lahusest pipeteeriti 20 ml TOC katseklaasidesse. TOC määramiseks kasutati TOC analüsaatorit Analytic Jena Multi N/C 3100.

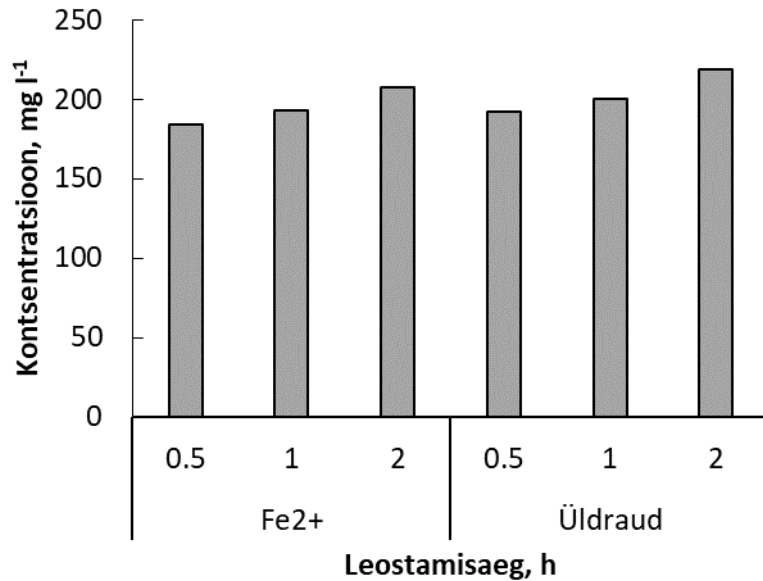
3 TULEMUSED JA ARUTELU

3.1 Mustast drossist ekstraheerivate metallide sisalduse sõltuvus leostamisajast

Varasemalt toodi välja, et leostamise efektiivsus võib sõltuda mitmest erinevatest parameetrist. Üheks potentsiaalseks teguriks on leostatava ühendi ja lahusti omavaheline kontaktaeg ehk leostamisaeg [56,57]. Seetõttu musta drossi leostamine väävelhappega viidi läbi erinevatel leostamisaegadel. Ekstraheerimisel saadud lahuses oleva alumiiniumi ja raudade sisaldused on esitatud joonistel 3.1 ja 3.2.



Joonis 3.1 Leostamisaja mõju mustast drossist ekstraheeritud alumiiniumi kontsentratsioonile 20% väävelhappe lahusega (musta drossi kaalutis 10 g, väävelhappe maht 100 ml)

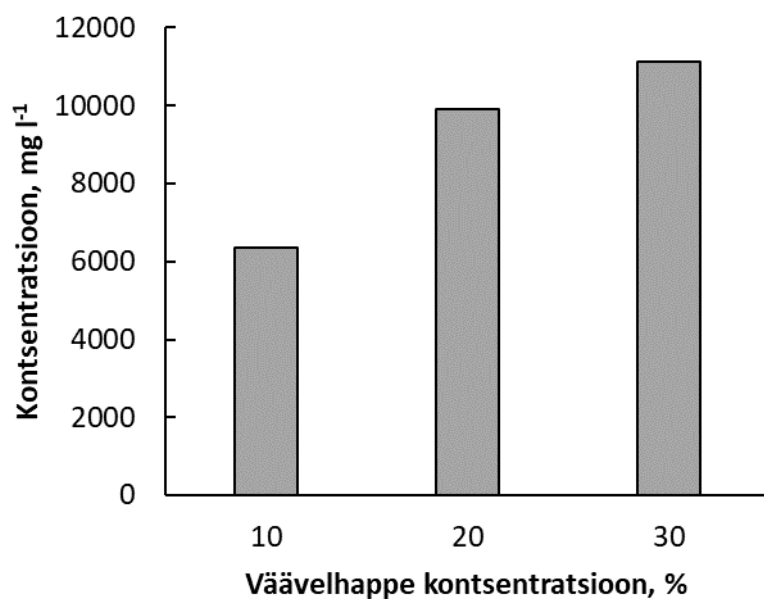


Joonis 3.2 Leostamisaja mõju mustast drossist ekstraheeritud Fe²⁺ ja üldraua kontsentratsioonile 20% väävelhappe lahusega (musta drossi kaalutis 10 g, väävelhappe maht 100 ml)

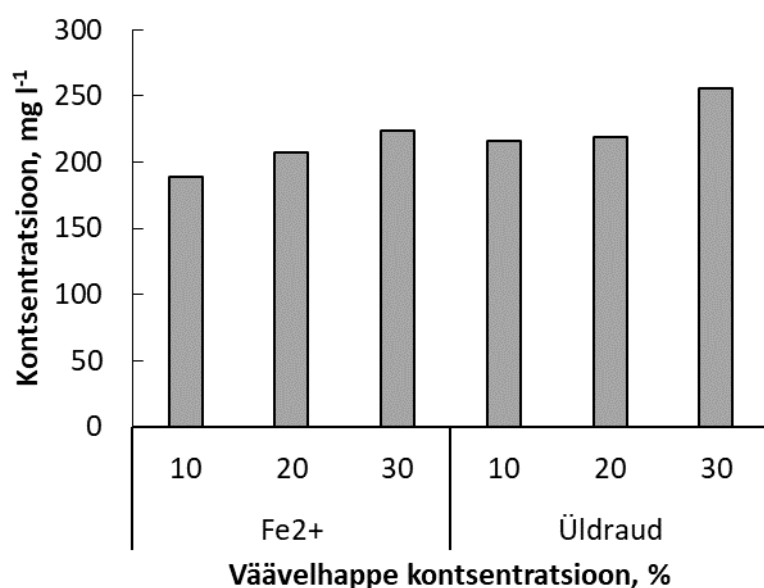
Joonistelt 3.1 ja 3.2 on võimalik näha, et leostamisaja kasvuga suurenes ka saadud lahuses alumiiniumi ja raua ühendite kontsentratsioon. Kõige efektiivsem kontaktaeg oli 2 tundi, kus ekstraheeritud alumiiniumi kogus oli 9900 mg l⁻¹ ja kõige vähem efektiivsem 0,5 tundi, kus alumiiniumi kogus oli 7760 mg l⁻¹. On võimalik näha, et ligikaudu 4 kordse suurema kontaktajaga kasvas leostatava alumiiniumi kogus ainult umbes 28%. Raua puhul pilt on sarnane. Kahetunnise kontaktaiaja korral oli saadud üldraua kogus 220 mg l⁻¹, poole tunni korral oli raua kogus 190 mg l⁻¹. Protsentuaalne muutus oli ainult umbes 14%. Kuna kõige suuremal kontaktajal saadud alumiiniumi ja raudade sisaldus oli kõige suurem, siis järgnevatel katsetel fikseeriti leostamisajaks 2 h.

3.2 Mustast drossist ekstraheerivate metallide sisalduse sõltuvus väävelhappe kontsentratsioonist

Varasemalt on leitud, et leostamise efektiivsust mõjutab ka lahusti kontsentratsioon [56,57]. Seepärast teostati musta drossi leostamist erinevatel väävelhappe kontsentratsioonidel. Saadud alumiiniumi ja raudade sisalduse tulemused on esitatud joonistel 3.3 ja 3.4.



Joonis 3.3 Väävelhappe lahuse mõju mustast drossist ekstraheeritud alumiiniumi kontsentratsioonile (musta drossi kaalutis 10 g, väävelhappe maht 100 ml, leostamisaeg 2h)



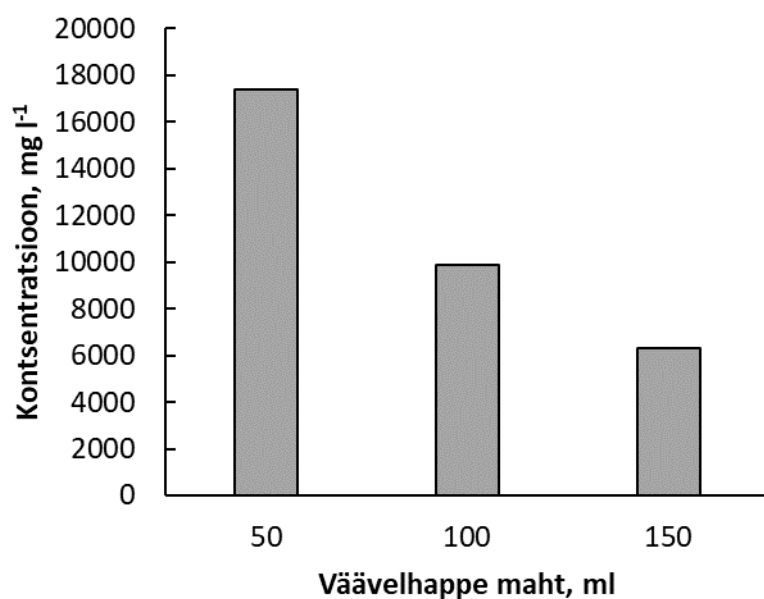
Joonis 3.4 Väävelhappe lahuse mõju mustast drossist ekstraheeritud Fe²⁺ ja üldraua kogusele (musta drossi kaalutis 10 g, väävelhappe maht 100 ml, leostamisaeg 2h)

Joonistelt 3.3 ja 3.4 on võimalik näha, et väävelhappe kontsentratsiooni suurenedes kasvab metallide sisaldus ekstraheeritud lahuses. Tõstes väävelhappe kontsentratsiooni 10%-lt 30%-le, kasvas alumiiniumi kogus 6350 mg l⁻¹-lt 11120 mg l⁻¹-le, mis tähendab, et kontsentratsiooni suurenemisega kasvas alumiiniumi sisaldus umbes 175%. Samuti on võimalik näha, et väävelhappe kontsentratsiooni tõstmisega 10%-lt 20%-le, saadi umbes 1,6 korda suurem alumiiniumi sisaldus. Samas väävelhappe kontsentratsiooni

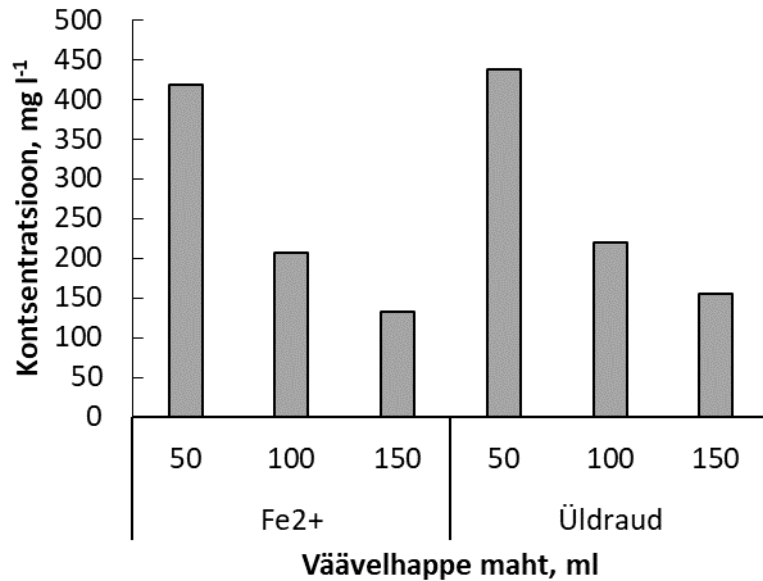
muutusega 20%-lt 30%-le tõusis alumiiniumi sisaldus ainult 1,1 korda. Kuigi väävelhappe kontsentratsiooni kasvuga saavutati kõrgemad raua sisaldused, oli sisalduse tõus märkimisväärselt väiksem kui alumiiniumi puhul. Tõstes väävelhappe kontsentratsiooni 10%-lt 30%-le, kasvas üldraua kogus 220 mg l⁻¹-lt 260 mg l⁻¹-le, mis tähendab, et raua kogus suurenes ainult umbes 119%. Praktiliselt polnud erinevust 10% ja 20% vahel ning erinevus 20% ja 30% väävelhappega leostamisel oli ainult 1,17 korda. Kuigi suurim alumiiniumi kogus saadi 30% kontsentratsiooniga, ei erine saadud tulemus oluliselt 20% väävelhappega saadud tulemustest. Samuti eeldatavasti majanduslikult on kallim kõrgema kontsentratsiooniga lahus, siis järgnevates uuringutes fikseeriti väävelhappe kontsentratsiooniks 20%.

3.3 Mustast drossist ekstraheerivate metallide sisalduse sõltuvus väävelhappe mahust

Sarnaselt kontaktajale ja lahusti kontsentratsioonile, võib üheks võimalikuks leostamist mõjutavaks parameetriks olla lahusti maht [56,57]. Lahust mahu mõju leostamise efektiivsusele on esitatud joonistel 3.5 ja 3.6.



Joonis 3.5 Väävelhappe mahu mõju ekstraheeritud alumiiniumi sisaldusele 20% väävelhappe lahusega (musta drossi kaalutis 10 g, leostamisaeg 2h)

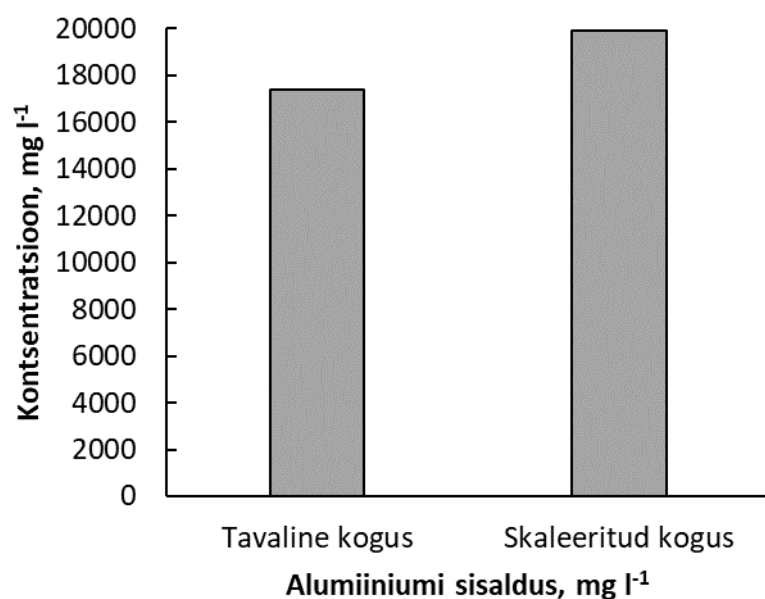


Joonis 3.6 Väävelhappe mahu mõju ekstraheeritud üldraua ja Fe²⁺ sisaldusele 20% väävelhappe lahusega (musta drossi kaalutis 10 g, leostamisaeg 2h)

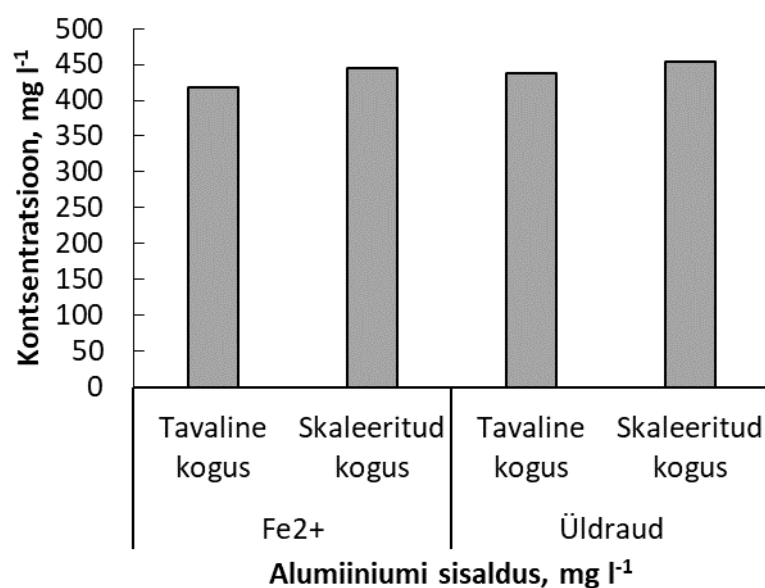
Joonistelt 3.5 ja 3.6 on võimalik näha, et väävelhappe mahu vähenemisega suurenes ekstraheeritud alumiiniumi kogus. Väävelhappe mahuga 50 ml saavutati alumiiniumi kontsentratsiooniks 17400 mg l⁻¹, kuid 150 ml mahuga ainult 6320 mg l⁻¹. Seega happe mahu 3 kordse vähenemisega suurenes alumiiniumi kontsentratsioon umbes 275%. Sarnast tendentsi on võimalik märgata ka raua sisalduse puhul. Väävelhappe mahuga 50 ml saavutati üldraua kontsentratsiooniks 440 mg l⁻¹, samas kui 150 ml mahu korral oli kontsentratsioon vaid 150 mg l⁻¹. Seega, kui väävelhappe maht vähenes 3 korda suurenes üldraua kontsentratsioon umbes 291%. Tulemusest on võimalik näha, et väävelhappe mahu muutmine mõjutab saadud alumiiniumi ja raua kogust palju rohkem kui kontsentratsioon või kontaktaeg. Kuna saadud alumiiniumi ja raua sisaldus oli kõige suurem, siis järgnevates katsetes fikseeriti väävelhappe mahuks 50 ml.

3.4 Skaleerimiskatse mõju mustast drossist ekstraheerivate metallide sisalduse

Eelnevatest katsetest selgusid antud lõputöö raames optimaalsed tingimused mustast drossist leostamiseks väävelhappega. Nendeks olid 50 ml mahuga 20% väävelhappe kontsentratsiooni kasutamine 10 g musta drossi leostamisel 2 tunni jooksul. Üheks võimalikuks leostamise protsessi efektiivsust mõjutavaks parameetriks võib olla skaleerimine [64]. Peale optimaalsete parameetrite saamist, teostati leostamiskatsed, kus musta drossi ja väävelhappe koguseid suurendati 5 korda. Saadud tulemused on esitatud joonistel 3.7 ja 3.8.



Joonis 3.7 Väävelhappe ja musta drossi viis korda suurenenud koguse mõju ekstraheeritud alumiiniumi sisaldusele (musta drossi kaalutis tavaline 10 g ja skaleeritud 50 g, väävelhappe maht tavaline 50 ml ja skaleeritud 250 ml, leostamisaeg 2 h)



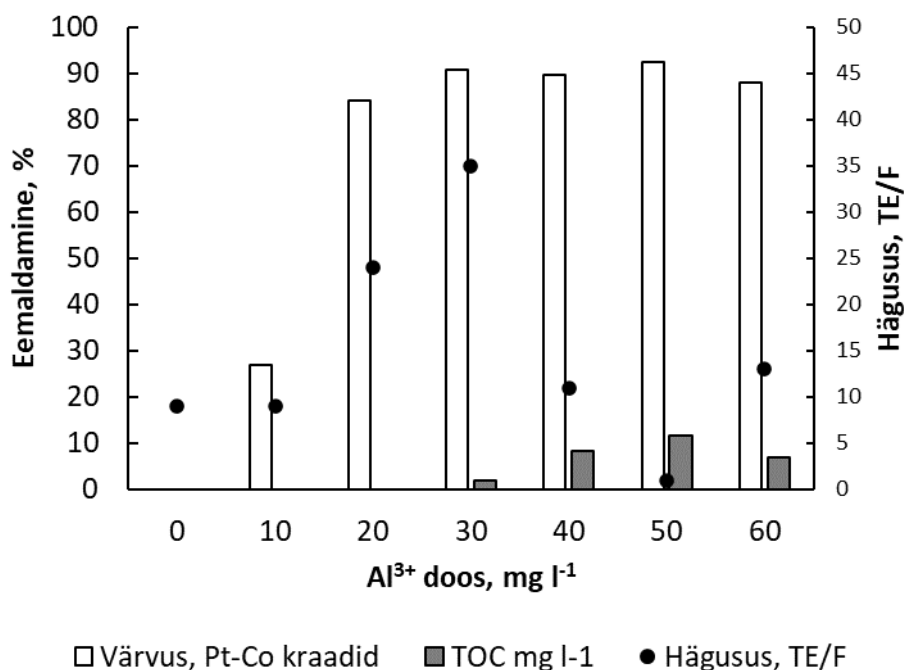
Joonis 3.8 Väävelhappe ja musta drossi viis korda suurenenud koguse mõju ekstraheeritud Fe²⁺ ja üldraua sisaldusele (musta drossi kaalutis tavaline 10 g ja skaleeritud 50 g, väävelhappe maht tavaline 50 ml ja skaleeritud 250 ml, leostamisaeg 2 h)

Joonistelt 3.7 ja 3.8 on võimalik näha, et skaleerimine andis positiivse efekti leostamisele. Tõstes leostamise lahuse ja musta drossi mahtu 5 korda suurenes

vastavalt alumiiniumi sisaldus 17400 mg l⁻¹ -lt 19920 mg l⁻¹-ni, andes protsentuaalselt umbes 14%. Üldraua ja Fe²⁺ puhul oli skaleerimisel saavutatud positiivne efekt väiksem, kuna mõlemad väärtused suurenesid vaid umbes 5%. Kuigi antud tingimustel leiti positiivne efekt skaleerimisele, tasub mainida, et tööstuslikus mastaabis kasutatakse märkimisväärselt suuremaid koguseid. Skaleerimisel laboratoorselt tasemelt tööstusliku tasemele võib esile tulla ootamatuid probleeme, mida laboratoorsel tasemel ei suudetud tuvastada [42,64]. Sellegipoolest osutusid skaleerimisel saadud tulemused kõige efektiivsemaks antud lõputöö raames, mistõttu saadud lahust kasutati edasi koagulatsioonikatses.

3.5 Koagulandi doosi mõju sünteetilise reovee puhastuse efektiivsusele

Koagulandi testimiseks valmistati ette sünteesisitud reovesi. Enne testimist lisati reoveele NaOH või CH₃COOH, et reguleerida vee pH väärtus vahemikku 7,1 ± 0,2. Optimaalse doosi leidmiseks lisati vette mitu doosi vahemikus 0 kuni 60 mg l⁻¹. Koagulatsioon viidi läbi järgmiste parameetritega: kiirsegamine 1 min 400 p min⁻¹, aeglane segamine 15 min 40 p min⁻¹ ja setitamise aeg 45 min. Enne ja pärast koagulatsiooni mõõdeti reovee pH, värvus, hägusus ja TOC, et hinnata läbiviidud koagulatsiooni tõhusust. Saadud tulemused on esitatud joonisel 3.9.



Joonis 3.9 Koagulandi doosi mõju reovee värvusele, hägususele ja TOC-ile (reovee maht 600 ml, koagulandi doosid 0 - 60 mg l⁻¹)

Jooniselt 3.9 on võimalik näha, et kõige optimaalseks koagulandi doosiks oli 50 mg l⁻¹, kus reovee värvus töötlemise käigus langes 375 Pt-Co värvuse kraadilt algväärtus 30 Pt-Co värvuse kraadini. Sarnaselt värvusele, saavutati kõige efektiivsemad tulemused hägususe ja TOC eemaldamisel. Reovee töötlemisel doosiga 50 mg l⁻¹ vähenes TOC sisaldus 206 mg C l⁻¹-lt 180 mg C l⁻¹-ni, ning hägusus 9 TE/F-lt 1 TE/F-ni. Seoses hägususega, on võimalik näha, et kõik doosid välja arvatud 50 mg l⁻¹, suurendasid reovee hägusust. Samuti viidi läbi ka katse, kus reovee koaguleerumine teostati ilma koagulanti lisamata. Tulemused näitasid, et koagulatsioon ilma koagulandita ei avaldanud saastunud veele mõju. Kõikides katsetes peale töötlemist reovee pH praktiliselt ei muutunud.

Hoolimata sellest, et saadud koagulant täitis oma ülesande hästi, ei ole teada, kuidas see täpselt toimib väljaspool laboritingimusi looduslikult saastunud veega. Lisaks alumiiniumile ja rauale sisaldab must dross ka muid aineid, mille sisaldust ja mõju koagulandis tuleb veel uurida. Lisaks sellele, kuigi skaleerimine on läbi viidud, ei ole teada, milliseid muutusi võib tekkida koagulandiga ja selle valmistamisel tootmiskahtude suurendamisel.

4 KOKKUVÕTE

Antud lõputöö eesmärgiks oli uurida potentsiaalselt võimalust toota mustast alumiiniumi drossist koagulanti ning uurida selle efektiivust sünteetilise reovee töötlemisel.

Esmalt uuriti erinevaid leostamist mõjutavaid parameetreid, et leida tingimused, mille korral oleks mustast drossist ekstraheeritud alumiiniumi ja raua kogused suurimad. Tööraames muudeti lahusti ja lahustuva aine kontaktaega ehk leostamisaega, lahusti ehk väävelhappe kontsentratsiooni ja lahusti mahtu. Leostuva drossi kogus ja temperatuur jäid antud tööraames konstantseks. Tulemustest selgus, et kõige suuremat mõju ekstraheeritavale alumiiniumi ja raua sisalduse avaldas väävelhappe maht.

Pärast optimaalsete leostamise tingimuse leidmist uuriti, kuidas võib mõjutada happe mahu ja musta drossi koguse suurendamine ekstraheeritud alumiiniumi ja raua kogust. Skaleerimise protseduur on väga oluline, kuna antud lõputöös teostati ainult laboratoorsed uuringud, kuid reaalses tootmises kasutatakse palju suuremaid koguseid ja skaleerimine võimaldab selgitada, milliseid probleeme võib põhjustada kasutatavate ainete mahu oluline suurenemine. Antud uuringute raames algse ainete mahu suurendamine 5 korda avaldas saadud raua ja alumiiniumi kogusele positiivset mõju.

Pärast skaleerimist ja positiivse tulemuse saamist, teostati koaguleerimiskatsed sünteetilise reoveega, kus koagulandina kasutati mustast drossist leostatud lahust. Optimaalse doosi leidmiseks lisati koaguleerimisele erinevaid doose. Katsetest selgus, et kõige optimaalsem koagulandi doosiks osutus 50 mg l^{-1} , kus avaldus kõige suurem värvuse, hägususe ja üldorgaanilise süsiniku eemaldamine.

Kokkuvõtvalt võib öelda, et mustast alumiiniumi drossist on võimalik toota koagulanti. Kuid, pole teada, kas saadud koagulanti on võimalik edaspidi kasutada reaalsetes tingimustes ja tööstuslikus mastaabis. Nagu eespool mainiti, viidi antud lõputöö raames läbi skaleerimine laboritingimustel, mille mahtu ei saa võrrelda tootmismahuga. Seetõttu on endiselt teadmata, millised mõjud võivad esineda leostamisprotsessile kui skaleerimist tehakse kordades suuremates mahtudes. Lisaks alumiiniumile ja rauale, sisaldab must alumiinium dross ka raskemetalle ja muid aineid, mis võidakse ka ekstraheerida koagulanti. Seetõttu ilma täiendavate uuringuteta ei saa öelda, kuidas võib nende ainete sisaldus mõjutab reaalse saastunud vee koagulatsiooni ning ka ümbritsevat keskkonda.

5 ABSTRACT

Aluminum is a valuable metal due to its unique properties and wide range of applications, making it one of the most produced metals. Aluminum production is divided into two parts: primary and secondary production. Primary production involves producing pure aluminum from bauxite ore, while secondary production involves recycling aluminum scrap and certain wastes. Primary aluminum production generates various wastes that significantly impact the environment, such as white aluminum dross. Since it contains a sufficiently large amount of metallic aluminum, white dross is sent for recycling. Black aluminum dross is generated as a result of secondary production and is a hazardous waste that poses a threat to the environment and human health. Unlike white dross, black dross is not recycled due to its low aluminum content and is simply discarded into the environment.

The aim of this thesis was to investigate the possibility of producing aluminum coagulant from black aluminum dross and to test its effectiveness in treating synthesized contaminated water.

The research included several stages. The first stage was the leaching process to extract aluminum and iron from black dross using sulfuric acid. Optimal leaching parameters were determined, including leaching time, solvent concentration, and volume. Experiments were conducted at a constant room temperature. After determining the optimal parameters, under which the amounts of extracted iron and aluminum were highest, scaling tests were conducted to determine the effect of increased volumes of substances (sulfuric acid volume and black dross quantity) on the efficiency of leaching. The resulting coagulant was then tested for its effectiveness in treating synthesized contaminated water. Parameters such as pH, color, turbidity, and total organic carbon were measured before and after coagulation.

Scaling yielded positive results, with the amounts of extracted aluminum and iron exceeding the initial results. Subsequent experiments demonstrated that the obtained aluminum coagulant successfully performed the task. It was able to remove about 90% of the turbidity and color from the synthesized water, as well as some amount of TOC. Coagulation without the addition of the coagulant had no effect on these parameters.

The research confirmed the possibility of using the coagulant derived from black aluminum dross for treating contaminated water. However, further research is needed to address the how scaling up from laboratory to industrial volumes will affect leaching

and the coagulant itself, and whether it will introduce additional problems, as well as the impact of heavy metals and other substances contained in black aluminum dross on the treatment of real, not synthesized, contaminated water.

6 KASUTATUD KIRJANDUSE LOETELU

- [1] H. Kvande, The aluminum smelting process., *J. Occup. Environ. Med.* 56 (2014) S2-4. <https://doi.org/10.1097/JOM.000000000000154>.
- [2] Roger Lumley, ed., *Fundamentals of Aluminium Metallurgy: Production, Processing and Applications (Woodhead Publishing Series in Metals and Surface Engineering)*, 1st ed., Woodhead Publishing Ltd, 2010.
- [3] E. Balomenos, D. Panias, I. Paspaliaris, Energy and Exergy Analysis of the Primary Aluminum Production Processes: A Review on Current and Future Sustainability, *Miner. Process. Extr. Metall. Rev.* 32 (2011) 69–89. <https://doi.org/10.1080/08827508.2010.530721>.
- [4] S.K. Padamata, A. Yasinskiy, P. Polyakov, A Review of Secondary Aluminum Production and Its Byproducts, *JOM* 73 (2021) 2603–2614. <https://doi.org/10.1007/s11837-021-04802-y>.
- [5] D. Donaldson, B.E. Raahauge, eds., *Essential Readings in Light Metals*, 1st ed., Springer International Publishing, Cham, 2016. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-48176-0>.
- [6] J.F.W. Bowles, Hydroxides, in: Elias Scott, Alderton David (Eds.), *Encycl. Geol.*, 2nd ed., Elsevier, 2021: pp. 442–451. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-102908-4.00162-4>.
- [7] N.J. Kenyon, *Investigation of scale formation in the Bayer process*, University of Southampton, 2003.
- [8] T. Tabereaux Alton, Hungarian red mud disaster: Addressing environmental liabilities of alumina residue storage & disposal, *Light Met. Age* (2010) 22–24.
- [9] Evan John Jamieson, *Development and Utilisation of Bayer process By-products*, Curtin University, 2013.
- [10] Chia Cheng Chen, *The Aluminum Production Process*, Tecnico Lisboa.
- [11] M.A. Khairul, J. Zanganeh, B. Moghtaderi, The composition, recycling and utilisation of Bayer red mud, *Resour. Conserv. Recycl.* 141 (2019) 483–498. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2018.11.006>.
- [12] M.L.P. Antunes, S.J. Couperthwaite, F.T. da Conceição, C.P. Costa de Jesus, P.K.

- Kiyohara, A.C.V. Coelho, R.L. Frost, Red Mud from Brazil: Thermal Behavior and Physical Properties, *Ind. Eng. Chem. Res.* 51 (2012) 775–779. <https://doi.org/10.1021/ie201700k>.
- [13] Y. Hua, K. V. Heal, W. Friesl-Hanl, The use of red mud as an immobiliser for metal/metalloid-contaminated soil: A review, *J. Hazard. Mater.* 325 (2017) 17–30. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.11.073>.
- [14] Константинов Артем, Исследование влияния различных факторов на рост кристаллов, 2017.
- [15] A. Hussein, Principles of Flow Assurance Solids Formation Mechanisms, in: *Essentials Flow Assur. Solids Oil Gas Oper.*, Elsevier, 2023: pp. 143–197. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-99118-6.00017-4>.
- [16] U.S. Energy Requirements for Aluminum Production. Historical Perspective, Theoretical Limits and Current Practices, 2007.
- [17] W. Tang, M. Khavarian, A. Yousefi, Red Mud, in: *Sustain. Concr. Made with Ashes Dust from Differ. Sources*, Elsevier, 2022: pp. 577–606. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-824050-2.00013-9>.
- [18] M. Jovičević-Klug, I.R. Souza Filho, H. Springer, C. Adam, D. Raabe, Green steel from red mud through climate-neutral hydrogen plasma reduction, *Nature* 625 (2024) 703–709. <https://doi.org/10.1038/s41586-023-06901-z>.
- [19] A. T. Tabereaux, Addressing the Challenge of Bauxite Residue, *Light Met. Age* (2019).
- [20] S. Celebi, Management of aluminum thermal metallurgy wastes, (2015) 1–16.
- [21] Grjotheim Kai, Kvande Halvor, Introduction to Aluminium Electrolysis: Understanding the Hall-Héroult Process, 2nd ed., DIN Media GmbH, Dusseldorf, 1993.
- [22] E. Balomenos, D. Panias, I. Paspaliaris, B. Friedrich, B. Jaroni, A. Steinfeld, E. Guglielmini, M. Halmann, M. Epstein, I. Vishnevetsky, Carbothermic reduction of alumina: A review of developed processes and novel concepts, in: *Proc. - Eur. Metall. Conf. EMC 2011*, 2011.
- [23] M. Gaune-Escard, G.M. Haarberg, eds., *Molten Salts Chemistry and Technology*, Wiley, 2014. <https://doi.org/10.1002/9781118448847>.

- [24] S. Sadighi, R. Seif Mohaddecy, Y. Arab Ameri, Artificial Neural Network Modeling and Optimization of Hall-Heroult Process for Aluminum Production, *Int. J. Technol.* 6 (2015) 481. <https://doi.org/10.14716/ijtech.v6i3.887>.
- [25] A. Solheim, S. Rolseth, E. Skybakmoen, L. Støen, Å. Sterten, T. Støre, Liquidus temperatures for primary crystallization of cryolite in molten salt systems of interest for aluminum electrolysis, *Metall. Mater. Trans. B* 27 (1996) 739–744. <https://doi.org/10.1007/BF02915602>.
- [26] S. Prasad, Studies on the Hall-Heroult aluminum electrowinning process, *J. Braz. Chem. Soc.* 11 (2000) 245–251. <https://doi.org/10.1590/S0103-50532000000300008>.
- [27] *A Dictionary of Chemistry*, 6th ed., Oxford University Press, 2008. <https://doi.org/10.1093/acref/9780199204632.001.0001>.
- [28] F. Habashi, *History of Aluminum Alloys*, Laval University, 2002.
- [29] A.P. Ratvik, R. Mollaabbasi, H. Alamdari, Aluminium production process: from Hall-Héroult to modern smelters, *ChemTexts* 8 (2022) 10. <https://doi.org/10.1007/s40828-022-00162-5>.
- [30] A. Kudyba, S. Akhtar, I. Johansen, J. Safarian, Aluminum Recovery from White Aluminum Dross by a Mechanically Activated Phase Separation and Remelting Process, *JOM* 73 (2021) 2625–2634. <https://doi.org/10.1007/s11837-021-04730-x>.
- [31] V. Milani, G. Timelli, Solid Salt Fluxes for Molten Aluminum Processing—A Review, *Metals (Basel)*. 13 (2023) 832. <https://doi.org/10.3390/met13050832>.
- [32] D. Karvelas, E. Daniels, B. Jody, P. Bonsignore, An economic and technical assessment of black-dross and salt-cake-recycling systems for application in the secondary aluminum industry, Argonne, IL, 1991. <https://doi.org/10.2172/10127743>.
- [33] A. Abdulkadir, A. Ajayi, M.I. Hassan, Evaluating the Chemical Composition and the Molar Heat Capacities of a white Aluminum Dross, *Energy Procedia* 75 (2015) 2099–2105. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2015.07.326>.
- [34] Z. Zuo, H. Lv, R. Li, F. Liu, H. Zhao, A new approach to recover the valuable elements in black aluminum dross, *Resour. Conserv. Recycl.* 174 (2021) 105–768. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2021.105768>.

- [35] M. Lukita, Z. Abidin, E. Riani, A. Ismail, Utilization of hazardous waste of black dross aluminum: processing and application-a review, *J. Degrad. Min. Lands Manag.* 9 (2022) 3265–3271. <https://doi.org/10.15243/jdmlm.2022.092.3265>.
- [36] B.R. Das, B. Dash, B.C. Tripathy, I.N. Bhattacharya, S.C. Das, Production of η -alumina from waste aluminium dross, *Miner. Eng.* 20 (2007) 252–258. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2006.09.002>.
- [37] U. Cinarli, A. Turan, Investigation of Alumina-Based Ceramic Production from Aluminum Black Dross, *Mining, Metall. Explor.* 38 (2021) 257–267. <https://doi.org/10.1007/s42461-020-00344-0>.
- [38] L. V. Tribushevskiy, B.M. Nemenenok, G.A. Rumiantseva, A. V. Arabey, Using of aluminium slags and products of their processing in metallurgical production, *Litiyo i Metall. (FOUNDRY Prod. Metall.* (2021) 42–49. <https://doi.org/10.21122/1683-6065-2021-4-42-49>.
- [39] A. Srivastava, A. Meshram, A hydrometallurgical perspective of aluminium dross recycling, *Mater. Today Proc.* (2023). <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2023.07.225>.
- [40] M. Drouet, R. LeRoy, P. Tsantrizos, Drossite Salt-Free Processing of Hot Aluminum Dross, in: 2013. <https://doi.org/10.1002/9781118788073.ch98>.
- [41] J. Bratby, Coagulation and Flocculation in Water and Wastewater Treatment, *Water Intell. Online* 15 (2016) 1–515. <https://doi.org/10.2166/9781780407500>.
- [42] L.K. Wang, Y.-T. Hung, N.K. Shamas, eds., *Physicochemical Treatment Processes*, Humana Press, Totowa, NJ, 2005. <https://doi.org/10.1385/159259820x>.
- [43] A.Y. Zahrim, I. Azreen, S.S. Jie, C. Yoiying, J. Felijia, H. Hasmilah, C. Gloriana, I. Khairunis, Nanoparticles Enhanced Coagulation of Biologically Digested Leachate, in: *Nanotechnol. Water Wastewater Treat.*, Elsevier, 2019: pp. 205–241. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-813902-8.00011-3>.
- [44] C. Pestana, M. Holmes, P. Reeves, C. Chow, G. Newcombe, J. West, ZETA POTENTIAL MEASUREMENT FOR WATER TREATMENT COAGULATION CONTROL, in: Adelaide, 2015.
- [45] I. Zimoch, D. Mroczko, The Use of Zeta Potential Measurement as a Control Tool of Surface Water Coagulation, *J. Ecol. Eng.* 21 (2020) 237–242.

<https://doi.org/10.12911/22998993/118273>.

- [46] U. Nobbmann, A. Morfesis, J. Billica, K. Gertig, M. Instruments, F. Road, The Role of Zeta Potential in the Optimization of Water Treatment, 3 (2010) 605–607.
- [47] Y. Sun, S. Zhou, P.-C. Chiang, K.J. Shah, Evaluation and optimization of enhanced coagulation process: Water and energy nexus, *Water-Energy Nexus* 2 (2019) 25–36. <https://doi.org/10.1016/j.wen.2020.01.001>.
- [48] C.S. Lee, J. Robinson, M.F. Chong, A review on application of flocculants in wastewater treatment, *Process Saf. Environ. Prot.* 92 (2014) 489–508. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2014.04.010>.
- [49] J. Wang, J. Song, J. Lu, X. Zhao, Comparison of Three Aluminum Coagulants for Phosphorus Removal, *J. Water Resour. Prot.* 06 (2014) 902–908. <https://doi.org/10.4236/jwarp.2014.610085>.
- [50] D. Yonge, A Comparison Of Aluminum And Iron-based Coagulants For Treatment Of Surface Water In Sarasota County, Florida, University of Central Florida, 2012.
- [51] P. Nanjan Bellie, Waste Water Treatment by Coagulation and Flocculation, *Int. J. Eng. Sci. Innov. Technol.* Volume 3, (2014) 479–481.
- [52] N. Campbell, *Columbia Encyclopedia* 6th edition, 2001.
- [53] Siti Aisyah, Siti Norfariha, Megat Azlan, I. Norl, Comparison of Synthetic and Natural Organic Polymers as Flocculant for Textile Wastewater Treatment, *Iran. J. Energy Environ.* (2014) 436–445. <https://doi.org/10.5829/idosi.ijee.2014.05.04.11>.
- [54] N.S.A. Zauzi, M.Z.H. Zakaria, R. Bainsi, M.R. Rahman, N. Mohamed Sutan, S. Hamdan, Influence of Alkali Treatment on the Surface Area of Aluminium Dross, *Adv. Mater. Sci. Eng.* 2016 (2016) 1–4. <https://doi.org/10.1155/2016/6306304>.
- [55] S. Kyrii, T. Dontsova, I. Kosogina, I. Astrelina, N. Klymenko, D. Nechyporuk, Local Wastewater Treatment by Effective Coagulants Based on Wastes, *J. Ecol. Eng.* 21 (2020) 34–41. <https://doi.org/10.12911/22998993/122184>.
- [56] S. Kulkarni, A Review on Studies and Research on Various Aspects of Leaching, Datta Meghe College of Engineering, 2015.

- [57] J.F. RICHARDSON, J.H. HARKER, J.R. BACKHURST, *Chemical Engineering. Volume 2: Particle Technology and Separation Processes*, 5th ed., Elsevier, 2002. <https://doi.org/10.1016/C2009-0-25733-3>.
- [58] P. Vachon, R.D. Tyagi, J.C. Auclair, K.J. Wilkinson, *Chemical and biological leaching of aluminum from red mud*, *Environ. Sci. Technol.* 28 (1994) 26–30. <https://doi.org/10.1021/es00050a005>.
- [59] Y. Wu, K. Zhou, X. Zhang, C. Peng, Y. Jiang, W. Chen, *Aluminum separation by sulfuric acid leaching-solvent extraction from Al-bearing LiFePO₄/C powder for recycling of Fe/P*, *Waste Manag.* 144 (2022) 303–312. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2022.04.007>.
- [60] Y. Liu, C. Wang, S.G. Yoon, S.Y. Han, J.A. Lewis, D. Prakash, E.J. Klein, T. Chen, D.H. Kang, D. Majumdar, R. Gopaldaswamy, M.T. McDowell, *Aluminum foil negative electrodes with multiphase microstructure for all-solid-state Li-ion batteries*, *Nat. Commun.* 14 (2023). <https://doi.org/10.1038/s41467-023-39685-x>.
- [61] N. Precious Sibiyi, S. Rathilal, E. Kweinor Tetteh, *Coagulation Treatment of Wastewater: Kinetics and Natural Coagulant Evaluation*, *Molecules* 26 (2021) 698. <https://doi.org/10.3390/molecules26030698>.
- [62] I. Council, F.O.R. Standardization, *Гост 18165-2014 Вода Методы Определения Содержания Алюминия*, (2015) 1–23.
- [63] E. Merck, *The Testing of Water Quality*, E. Merck, Darmstadt, Ger. 231pp (1974).
- [64] G. Weibel, A. Zappatini, M. Wolffers, S. Ringmann, *Optimization of Metal Recovery from MSWI Fly Ash by Acid Leaching: Findings from Laboratory- and Industrial-Scale Experiments*, *Processes* 9 (2021) 352. <https://doi.org/10.3390/pr9020352>.