

© Jyrki Hokkanen, CSC

Tehokkaampaan VEDENPUHDISTUKSEEN laskennallisin menetelmin > Ari Turunen

Suurin osa maailman sairauksista johtuu likaisesta juomavedestä. Viidennes maailman väestöstä kärsii puhtaan juomaveden puutteesta ja lähes puolella ei ole kunnollisia vesi- ja viemäriintipalveluja. Tulevaisuudessa puhtaan veden merkitys luonnonvarana kasvaa räjähdysmäisesti. Professori Kari Laasonen mielestä olisi mahdollista kehittää nykyistä vielä tehokkaampia vedenpuhdistuskemikaaleja. Laasonen tutkii vettä laskennallisin menetelmin.

Kari Laasonen mielestä vesi on seuraavina vuosikymmeninä yksi tärkeimpiä tutkimusaiheita. "Suurella osalla maailmaa puhtaasta vedestä on liian vähän. On oleellista, että vettä voidaan puhdistaa ja kierrättää mahdollisimman hyvin ja samalla energiatehokkaasti".

Laasonen ryhmä Oulun yliopistossa on analysoinut vettä laskennallisin menetelmin. Vedenpuhdistuskemikaaleja on tutkittu yhteistyössä Oulun yliopiston prosessiteknikan osaston ja Kemiran kanssa käyttäen mm. massaspektrometriä menetelmiä.

Laasonen haluaa ymmärtää vesiympäristöä molekyyllitasolla. "Vesi on ehdottomasti tärkein liuotin. Vesi muodostaa varsin voimakkaita sidoksia liuenneiden molekyylien kanssa, ja pääsääntöisesti hajottaa veteen liukenevat kiteiset aineet. Usein myös molekyylit, kuten happomolekyylit, hajoavat vedessä. Vedessä olevia molekyyli-rakenteita on usein vaikea tutkia kemian kokeellisilla menetelmillä. Siksi tarvitaan realistisia malleja vedelle, mutta jotta

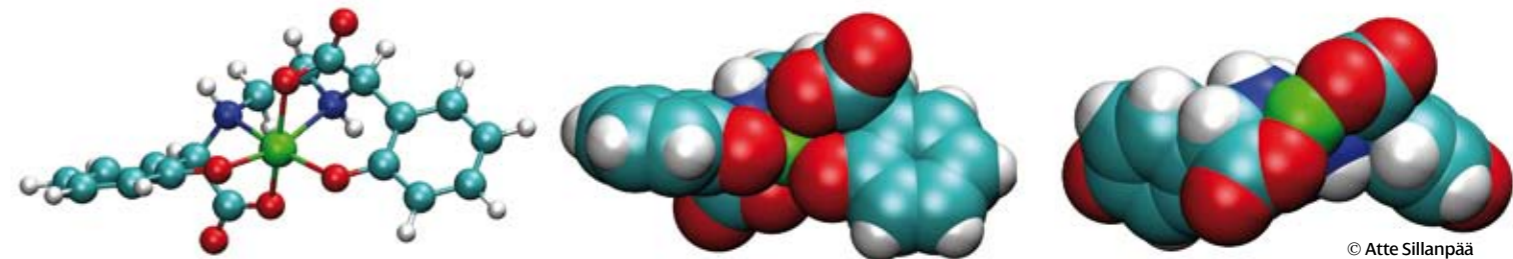
KUVAINFO

Keggin rakenne on pallomainen molekyyli-rakenne. Vedenpuhdistuksessa käytettävä alumiinihydroksidi muodostaa niitä vedessä. Niiden ansiosta "likahiukkaset" kasautuvat suuremmiksi rakenteiksi. Kuvassa etualalla on Keggin rakenteen atomistisia kuvauksia ja ylempänä "likahiukkasten" välissä taiteilijan näkemys samoista rakenteista. Keggin rakenne on yksi esimerkki alumiinioksidin mahdollisista muodoista. Keggin rakenne on hyvin symmetrinen, mutta erityisesti sillä on suuri positiivinen nimellisvaraus. Suuri varaus lyhentää likahiukkasten hydrodynamista sädettä vedessä ja mahdollistaa siten niiden törmäämisen. Hydrodynaminen säde kuvaa hiukkasen kokoa vedessä. Koko on hiukasta suurempi, koska hiukkasten pintavarauksen on sitonut sen läheisyyteen ioneja. Törmätessään partikkelit tarttuvat toisiinsa ja muodostavat suuria rykelmiä, jotka on helppo suodattaa pois vedestä. Kari Laasonen ryhmä on tutkinut vedenpuhdistukseen käytettävän alumiinioksidin erilaisia rakenteita laskennallisin menetelmin.

niistä saadaan riittävän realistisia, niistä muodostuu laskennallisesti työläitä", Laasonen tähdentää.

Vedessä esiintyy paljon poikkeuksellisia ilmiöitä, kuten erittäin nopeaa protonin diffuusiota. Diffuusiossa molekyyli pyrkii siirtymään väkevämmästä pitoisuudesta laimeampaan. Tavalliset ionit ja molekyylit liikkuvat vedessä samalla tavalla kuin makroskooppinen kappale, eli vesimolekyylien välissä. Ionien liike myös aiheuttaa vesiliuosten sähköjohtokyvyn.

Protoneilla, eli vety-ytimillä ilman elektroneja, sen sijaan on ainutlaatuinen tapa liikkua. Protoni on tärkeä, koska se mm. tekee



© Atte Sillanpää

happoista "happamen". Happojen happamuutta määrittäessä mitataan juuri protonien aktiivisuutta.

Protoni kulkee vesimolekyylien muodostamaa verkostoa pitkin. Kun ylimääräinen protoni vedessä tarttuu vesimolekyyliin, sillä on tällöin kolme protonia. Sen lisäksi että tämä ioni voi kulkeutua kokonaisuena yksikkönä, se voi luovuttaa yhden protonistaan toiselle vesimolekyyliille. Näitä luovutuksia tapahtuu noin 10^{12} kertaa sekunnissa. Uusi ylimääräinen protonin haltija voi taas luovuttaa protonin edelleen, mikä johtaa varauksen nopeaan kulkeutumiseen.

"Tästä johtuen protonin diffuusio on 5-10 kertaa nopeampaa kuin muiden molekyylien", Laasonen selittää. "Protoni on siinäkin mielessä erikoislaatuinen, että eräät sen ominaisuudet edellyttävät ytimen kvanttimekaanista kuvausta. Yksi tällaisista ominaisuuksista on tunneleutuminen eli protoni pääsee potentiaalivallin läpi, vaikka sen ei pitäisi päästä. Tunneleutuminen on aito kvanttiliike. Protoni vedessä on kaiken kaikkiaan tärkeä, monimutkainen ja mielenkiintoinen ilmiö".

SIMULAATIOITA VEDEN PUHDISTAMISEEN

Laasonen ryhmä on kiinnostunut erityisesti veden puhdistamiseen liittyvistä molekyyli-ilmiöistä. Teollisuuden jäteveden puhdistuksessa ja teollisten prosessien vesikierron halutaan vedessä olevat metalli-ionit poistaa tai passivoida. Laasonen ryhmässä on tutkittu, miten sellun happivalkaisu hankaloittavien raskasmetallien, kuten raudan ja mangaanin, vaikutusta voidaan estää. Joissakin teollisissa prosesseissa mineraaleja ja muita raaka-aineita käsiteltäessä saattaa prosessivesiin joutua myrkyllisiä metalleja, esimerkiksi kadmiumia ja elohopeaa, jotka täytyy poistaa ennen veden palauttamista takaisin vesistöön.

"Olemme kiinnostuneet vedessä tapahtuvista saostumisilmiöistä ja metallien poistamisesta vedestä molekyyllitasolla. Kumpaankin näistä liittyy useita fysikaalisen kemian perusilmiöitä, kuten molekyylien rakennemuutokset vedessä sekä molekyylikompleksaatio eli metalli-ionien sitoutuminen erilaisiin molekyyliin".

Laasonen mukaan vedenpuhdistukseen sopivia kemikaaleja on käytössä, mutta vielä ei ole selvitetty, mistä nämä aineet atomitasolla koostuvat ja miksi ne toimivat.

Laasonen ryhmä on tutkinut vedenpuhdistuksessa veteen liätyn kemikaalin rakenneosaa, polyalumiinioksidia. Polyalumiinioksidin on alumiiniin pohjautuva saostus-kemikaali, jota käytetään erityisesti fosforin poiston tehostamiseen. Sitä syntyy alumiinikloridista spontaanisti vedessä. Se on myös käytetty saostus-kemikaali vedenpuhdistuksessa. Sillä voidaan puhdistaa sekä juoma- että jätevettä. Esimerkiksi värin poisto tekstiiliteollisuuden värjäysvesistä onnistuu polyalumiinioksidiella.

Oulun yliopiston ja Kemiran yhteisessä tutkimusprojektissa yritetään löytää sellainen kelatoiva aine, joka eristää metalli-ionin liuotimesta. Tällöin metalli-ionit eivät katalysoi vetyperoksidin hajoamista. Tällöin vetyperoksidia kuluu valkaisu-prosessissa vähemmän. Kuvassa on esitetty kelatoivan aineen EDDHA:n eri isomeerien ja rautaionin muodostamia komplekseja. Punainen väri kuvaa happiatomia, tummansininen tyyppiä, turkoosi hiiltä, valkoinen vetyä ja vihreä rautaa. Vasemmalla ja keskellä on esitetty 6-koordinoitu kompleksi kahdella eri tavalla. Tämän isomeerin muodostama kompleksi eristää metalliatomin melko hyvin liuotimesta. Oikealla 4-koordinoitu kompleksi toisesta isomeerista, joka jättää rautaionin avoimeksi liuottimeen päin.

Näihin kohtiin sitoutuu liuottimen vesimolekyyli. Vesimolekyyli voi vaihtua vetyperoksidiin ja hajota raudan katalyyttisestä vaikutuksesta.

Vasemmanpuoleisissa komplekseissa rauta on paremmin suojattu liuottimelta, ja vetyperoksidin sitoutuminen siihen on epätodennäköisempää.



”LAASOSEN MUKAAN
VEDENPUHDISTUKSEEN
SOPIVA KEMIKAALI ON
KÄYTÖSSÄ, MUTTA VIELÄ
EI OLE SELVITETTY, MISTÄ
TÄMÄ AINE ATOMITASOLLA
KOOSTUU JA MIKSI
SE TOIMII.”

© Juha Sarkkinen

Oulun yliopiston professori Kari Laasonen mielestä vesi on yksi tärkeimpiä tutkimusaiheita.

”Koska yleisesti ottaen vedessä olevien kemikaalien rakennetta on vaikea määrittää ja vedessä alumiinioksidi muodostaa vielä polymeerisiä molekyyliarakenteita, niin rakennemääritys on erityisen vaikeaa ja siten se on tieteellisesti hyvin haastava ongelma. Se on haasteellista, koska vedessä alumiinipohjaisilla polymeereilla näyttää olevan kymmeniä ellei satoja suhteellisen stabiileja rakenteita. Valitettavasti kaikkia niitä ei mitenkään pystytä vielä mallintamaan”.

Tulevaisuudessa tietokoneresurssien lisääntymisen myötä tilanne voisi olla toinen. Esimerkiksi vedenpuhdistuskemikaalien parantaminen laskennallisesti voi olla mahdollista.

”Nyt tehtävää tutkimusta konekapasiteetti rajoittaa vain jonkin verran, mutta on helppo hahmotella projekteja, joissa tarvittaisiin huomattavasti tehokkaampaa laskentaa. Haluaisimme tutkia ionien kompleksoitumista molekulaarisessa vedessä käyttäen kvanttimekaanisia menetelmiä. Tällaiset laskut ovat hyvin raskaita ja soveltuvat hyvin CSC:llä tällä hetkellä käytössä olevalle Cray-laitteistolle. Vielä haastavampaa olisi tutkia alumiinioksidioni vuorovaikutuksia vedessä”.

”Haluaisimme varmentaa eräitä yllättäviä empiiristen mallien tuloksia kvanttimekaanisilla laskeilla. Näiden mallinnuksessa CSC:n superkoneen laajennus tulee tarpeeseen”.

Laasonen ryhmä on tehnyt paljon teollisuusyhteistyötä. ”Teollisuusyhteistyö on motivoinut meitä tarttumaan reaali maailman asioihin emmekä ole jääneet piipertämään akateemisiin ongelmiin. Teollisuudelle olemme pystyneet tarjoamaan aivan uuden tavan tutkia asioita, ja projektien aikana kummankin ymmärrys tutkituista ilmiöistä on kasvanut”.

METALLIKOMPLEKSIT KIINNOSTAVAT TEOLLISUUTTA

Maailman vesikemian markkinoiden kokonaisarvo on noin 20 miljardia euroa. Saostuskemikaalien osuus tästä on kaksi miljardia euroa. Tällä alueella Kemira on maailman suurin yritys. Kemira sanookin olevansa maailman ainoa kansainvälinen pörssiyritys, jonka ydinliiketoimintaan kuuluvat vedenpuhdistuksessa käytettävät saostuskemikaalit.

Vesikemian yksi tärkeä tutkimuskohde on molekyyliin tarttuminen metalli-ioniin eli kompleksoituminen. Sitä tapahtuu monissa ympäristöissä. Esimerkiksi pesuaineissa kelatointiaine EDTA:lla sidotaan pesuveden metalli-ioneja, jotta saippua toimii tehokkaammin. Veren punasoluissa rautat-ionit, jotka on kompleksoitu hemi-molekyyliin, nappaavat happimolekyyliä kiinni ja kускаavat niitä elimistössä.

INFO

Kvanttimekaniikkaa supertietokoneella

Kvanttimekaniikkaan perustuvat dynamiikkasimulaatiot ovat laskennallisesti hyvin raskaita, ja käytännössä niitä ei olisi voitu tehdä ilman CSC:n supertietokoneita. Laasonen ryhmässä niitä on käytetty tehokkaasti jo yli kymmenen vuotta, ja näiden raskaiden simulaatioiden ansiosta ryhmä on CSC:n suurimpia laskentakäyttäjiä.

CSC:n resurssivalikoimaan kuuluu myös Cambridge Crystallographic Database -tietokanta (CSD), jota tutkimuksessa on voitu hyödyntää. Tietokannasta on haettu lähtörakenteita erilaisille metallikomplekseille ConQuest -käyttöliittymän avulla sekä vertailtu laskennallisesti tuotettujen metallikompleksien ominaisuuksia. Kide-tietokannan rakenteet on mitattu röntgen- tai neutronisiron-takokeilla ja siksi ne ovat hyvin tarkkoja. Tietokannassa on myös rakenteita, joissa metalliatomeihin on koordinoitunut kompleksimuodostajan lisäksi vesimolekyyliä. Vertailu korkealuokkaisiin kokeellisiin rakenteisiin on tärkeä osa tutkimusta.

LISÄTIETOA:

<http://www.csc.fi/csc/ajankohtaista/uutiset/alumiinioksidit>

<http://www.csc.fi/tutkimus/Laskentapalvelut>

http://www.csc.fi/tutkimus/ohjelmistot_ja_tietokannat

<http://www oulu.fi/chemistry/index.html>

A. Sarpola, J. Saukkoriipi, V. Hietapelto, J. Jalonen, J. Jokela K. Laasonen, and J. Rämö, 'Identification of hydrolysis product of $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ with presence of sulfate by mass spectrometry and computational methods', Phys. Chem. Chem. Phys. 9: 377-388, [2007]

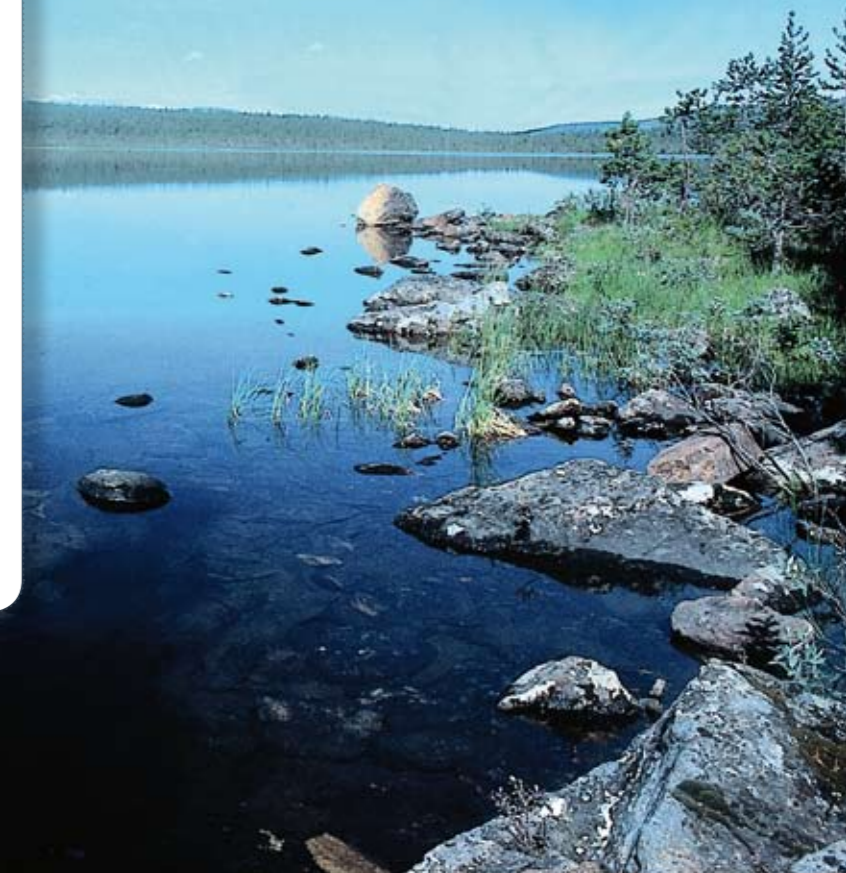
Kemira on tehnyt molekyylihallitusyhteistyötä Oulun yliopiston fyysikaalisen kemian professorin Kari Laasonen kanssa viitisen vuotta. Laasonen, joka kuuluu metallikompleksoitumisen tutkimukseen maailman huippuihin, on ryhtynyt tuonut selkeää edistystä ja ymmärrystä haastavaan ongelmaan. Esimerkkinä erikoistutkija **Reijo Aksela** Kemiralta mainitsee tapauksen, jossa hyväksi arveltu kompleksimuodostaja eli kelatoija ei toiminutkaan prosessissa. Molekyylihallituksen avulla kyettiin osoittamaan, että sivutuotteenä muodostuu rautakompleksi, joka hajottaa vetyperoksidia.

”Mallituksen hyöty on kasvanut tietokoneiden nopeutumisen ansiosta. Tulevaisuudessa molekyylihallituksella ratkottavia haasteita, polymeerien konformaatioiden ohella, ovat polymeerien käyttäytyminen vedenpuhdistuksessa ja paperinteossa”, Aksela toteaa.

Suurikokoisten polymeerien mallitus on vielä alkutekijöissään ja erityisesti konformaatioiden ennustamiseen tarvittaisiin lisää työtä ja laskentakapasiteettia.

Tutkimuksen aihepiirinä on sellunvalkaisu ja tavoitteena löytää ympäristöystävällisempiä aineita EDTA:n tilalle. Keskeisessä roolissa tutkimuksessa ovat monomeerien ja polymeerien metallin sitomiskyky sekä metallikompleksin rakennetekijät. Kompleksoimalla siirtymämetalleja pyritään stabiloimaan vetyperoksidia ja estämään sen hajoaminen.

World Water Council arvioi kehittämänsä vesiköyhyys-indeksin perusteella Suomen vesivarjoita maailman rikkaimmaksi maaksi. Indeksillä muodostetaan vesivarjojen runsauden, käytettävyyden, osaamisen, käytön ja ympäristövaikutusten perusteella.



Teollisuudessa vetyperoksidia käytetään mm. sellunvalkaisuun ja desinfiointiaineena lääke- ja elintarviketeollisuudessa. Sellunvalkaisuun käytetään peroksidivalkaisua sen ympäristöystävällisyyden takia.

Vapaaksi päästyään se hajoaa varsin nopeasti vedeksi ja hapeksi, eikä siten aiheuta pitkäaikaisia ongelmia ympäristölle tai väestölle. Jos peroksidi hajoaa valkaisu prosessissa liian nopeasti, paperikuidun ominaisuudet huononevat ja valkaisu tulos ei ole niin hyvä. Jotkin metallit ja epäpuhtaudet toimivat hajoamisprosessin katalyyttinä ja siksi ne pitää poistaa tai passivoida. Kompleksointi on tähän tarkoitukseen tehokas menetelmä.

Akselan mukaan polymeerien metallin sitomiskyvystä ei ole juurikaan mahdollista saada kokeellisin menetelmin luotettavaa tietoa. Tässä molekyylihallitus on ollut suureksi hyödyksi ja se on tarjonnut Kemiralle tärkeää perustietoa metallikomplekseista. Metallikompleksien stabiilisuutta on menestyksekkäästi arvioitu kvanttimekaanisista laskuista saaduista muodostumisenergioista. Molekyylihallitus ohjaa lisäksi laboratoriotyötä antamalla tietoa molekyyliarakenteista, joita ei ole vielä valmistettu. Näiden kokeellinen valmistaminen on usein työlästä ja vie runsaasti aikaa, mutta molekyylihallituksen avulla tätä työtä saadaan karsittua. ■