

Pintakäsittelylaitosten jätevesikuormituksen vähentäminen

Osa 1. Kirjallisuusselvitys

Jarmo Siivinen & Amar Mahiout
VTT Valmistustekniikka



ISBN 951-38-5485-X

ISSN 1235-0605

ISBN 951-38-5486-8 (URL:<http://www.inf.vtt.fi/pdf>)

ISSN 1455-0865 (URL:<http://www.inf.vtt.fi/pdf>)

Copyright © Valtion teknillinen tutkimuskeskus (VTT) 1999

JULKAISIJA – UTGIVARE – PUBLISHER

Valtion teknillinen tutkimuskeskus (VTT), Vuorimiehentie 5, PL 2000, 02044 VTT
puh. vaihde (09) 4561, faksi (09) 456 4374

Statens tekniska forskningscentral (VTT), Bergsmansvägen 5, PB 2000, 02044 VTT
tel. växel (09) 4561, fax (09) 456 4374

Technical Research Centre of Finland (VTT), Vuorimiehentie 5, P.O.Box 2000,
FIN-02044 VTT, Finland
phone internat. + 358 9 4561, fax + 358 9 456 4374

VTT Valmistustekniikka, Materiaali- ja konepajatekniikka, Metallimiehenkuja 2-4, PL 1703, 02044 VTT
puh. vaihde (09) 4561, faksi (09) 463 118

VTT Tillverkningssteknik, Material- och verkstadsteknik, Metallmansgränden 2-4, PB 1703, 02044 VTT
tel. växel (09) 4561, fax (09) 463 118

VTT Manufacturing Technology, Materials and Manufacturing Technology,
Metallimiehenkuja 2-4, P.O.Box 1703, FIN-02044 VTT, Finland
phone internat. + 358 9 4561, fax + 358 9 463 118

Toimitus Leena Ukskoski

Libella Painopalvelu Oy, Espoo 1999

Siivinen, Jarno & Mahiout, Amar. Pintakäsittelylaitosten jätevesikuormituksen vähentäminen. Osa 1. Kirjallisuusselvitys [Reduction of the waste water discharge in the electroplating industry. Part 1. Literature review]. Espoo 1999, Valtion teknillinen tutkimuskeskus, VTT Tiedotteita – Meddelanden – Research Notes 1983. 104 s. + liitt. 12 s.

Avainsanat electroplating plants, waste water, literature reviews, metallic coatings, water pollution, industrial wastes, purification, recovery, emission limits, sludge processing, sewage treatment, environmental engineering

Tiivistelmä

Selvityksen alussa kartoitettiin Suomessa toimivien metallipinnoituslaitosten lukumäärä. Suomessa toimi vuonna 1997 noin 200 yritystä tai laitosta, joiden toimialana olivat *metalliset* pinnoitteet.

Varsinaisesti työn tarkoituksena oli selvittää metallipinnoitusprosesseihin soveltuvia jätevesien puhdistusmenetelmiä sekä materiaalien ja kemikaalien talteenotto- ja regenerointimenetelmiä, joilla erityisesti sähköpinnoituslaitokset pystyisivät paremmin saavuttamaan niille määrätty ja EU:n tulevaisuudessa määräämät päästöraajat. Lisäksi selvitettiin teknisiä ja taloudellisia mahdollisuuksia mm. korvaavien menetelmien ja prosessien ja haitattomampien kemikaalien käyttöönottoon (BAT 1. paras käyttökelpoinen teknologia) sekä syntyvien metallipitoisten lietteiden jatkokäsittelymahdollisuuksia. Selvityksessä havaittiin tiettyä epäyhtenäisyyttä jätevesiä koskevissa määräyksissä ja raja-arvoissa, sillä Suomessa ei ole koko maan kattavaa raja-arvoa jätevesien metalli- yms. pitoisuuksille. Rajoitukset vaihtelevat kaupunki-, kunta- ja jopa laitoskohtaisesti saman alueen sisällä, mikä saattaa olla pintakäsittelijän vaikea hyväksyä. Tulossa olevien lakimuutosten (IPPC I. Euroopan neuvoston direktiivi 96/61/EY, ympäristön pilaantumisen ehkäisemisen ja vähentämisen yhtenäistämiseksi) pitäisi kuitenkin yhtenäistää jätevesiasioihin liittyvää menettelyä niin, ettei minkään yrityksen tulevaisuudessa tarvitsisi tuntea kokeneensa vääryyttä jätevesiin liittyvissä määräyksissä ja rajoituksissa. Myös vaarallisten kemikaalien teollista käyttöä ja varastointia koskeva SEVESO II -direktiivi on aiheuttanut joitakin muutoksia Suomen kemikaalilainsäädäntöön.

Kirjallisuudesta etsittiin myös kaavoja, joiden avulla on mahdollista laskea investoinnin kannattavuutta esim. takaisinmaksuajan tai investoinnista välillisesti aiheutuvien kustannussäästöjen suhteen.

Siivinen, Jarno & Mahiout, Amar. Pintakäsittelylaitosten jätevesikuormituksen vähentäminen. Osa 1. Kirjallisuusselvitys [Reduction of the waste water discharge in the electroplating industry. Part 1. Literature review]. Espoo 1999, Technical Research Centre of Finland, VTT Tiedotteita – Meddelanden – Research Notes 1983. 104 p. + app. 12 p.

Keywords electroplating plants, waste water, literature reviews, metallic coatings, water pollution, industrial wastes, purification, recovery, emission limits, sludge processing, sewage treatment, environmental engineering

Abstract

The first part of this literature review ascertains the number of electroplating plants operating in Finland. It was noted that there were about 200 plants producing metallic coatings in 1997.

The main purpose of the study was to investigate suitable wastewater purification methods and ways of recovering materials and chemicals in electroplating plants. Use of these methods would make it easier for electroplating plants to achieve current and future emission limits imposed by the European Union. In addition, the study sought to examine the technical and economical feasibility of using substitute methods and processes, less noxious chemicals, Best Available Techniques and the possibility of further processing the metal containing sludges produced during electroplating processes. The study noted that a lack of national limit values (e.g. for metal contents) resulted in some inconsistency relating to regulations for wastewater. Limitations vary within the country, city or even between different companies in the same area, something that can be difficult for an entrepreneur to accept. In the near future the IPPC Directive (Integrated Pollution Prevention and Control) will make it possible to harmonise the procedure relating to the waste treatment in the electroplating industry. The Seveso II Directive has also brought about some changes relating to the chemical legislation in Finland.

Literature was also studied to find formulae to calculate the profitability and repayment period of capital expenditure.

Alkusanat

Tämä työ on tehty Valtion teknillisen tutkimuskeskuksen (VTT) Valmistustekniikan tutkimusyksikön materiaali- ja konepajatekniikan tutkimusalueen pintatekniikan ryhmässä. Työ on osa Tekesin, VTT Valmistustekniikan ja teollisuuden rahoittamaa julkista VESIPIN-projektia, joka kuuluu osana VESIHUOLTO 2001 -teknologiaohjelmaan.

Haluamme kiittää yhteistyöstä VESIPIN-projektin johtoryhmän jäseniä sekä lehtori Lauri Lohtaria Espoon-Vantaan teknillisestä ammattikorkeakoulusta. Kiitämme myös VTT Valmistustekniikan henkilökuntaa avusta julkaisun valmistelussa.

Sisällysluettelo

Tiivistelmä	3
Abstract	4
Alkusanat	5
1. Johdanto	9
2. Pintakäsittelylaitokset ja niitä koskeva lainsäädäntö.....	11
2.1 Suomessa toimivat pintakäsittelylaitokset vuonna 1997	11
2.2 Jätevesille asetetut raja-arvot sekä esimerkkejä Euroopassa vallitsevista päästörajoista	11
2.2.1 Eräiden Euroopan maiden raja-arvoja Euroopan pintakäsittelijöiden komitean (CETS) mukaan /8/	13
2.3 Pintakäsittelylaitoksia koskeva lainsäädäntö	15
3. Pintakäsittelylaitosten jätevedet	20
3.1 Jätevesien luokittelu.....	20
3.1.1 Käytetyt prosessikylvyt	22
3.1.2 Emäksiset jätevedet.....	22
3.1.3 Syanidipitoiset jätevedet	23
3.1.4 Happamat jätevedet.....	23
3.1.5 Kromihappoa tai kromaatteja sisältävät jätevedet.....	23
3.1.6 Muut metalleja sisältävät jätevedet ja metallijätteet	23
3.1.7 Fosfaatteja sisältävät jätevedet	24
3.1.8 Öljyiset jätevedet.....	24
3.2 Ongelmajätelaitokselle vietävät jäteliuokset	25
4. Jätevesien käsittely, vesien ja kemikaalien uusiokäyttö ja kierrätys sekä metallien ja kemikaalien talteenotto	27
4.1 Käsittlemättömien tai puutteellisesti käsiteltyjen jätevesien vaikutus kunnallisen puhdistamon toimintaan ja puhdistamolietteen hyötykäyttöön.....	29
4.1.1 Puhdistamolietteen raskasmetallit.....	34
4.1.2 Raskasmetallipitoisuuksien määrittäminen sekä raja-arvot* puhdistamo- lietteen hyötykäytölle	35
4.2 Jätevesien käsittely kemiallisilla ja sähkökemiallisilla menetelmillä.....	36
4.2.1 Syanidien hapetus.....	36
4.2.2 Kromaattien pelkistys.....	37
4.2.3 Metallien saostus	39
4.2.3.1 Saostus kemikaaleilla	41

4.2.3.2	Elektrolyyttinen saostus	44
4.2.3.3	Sementointi	45
4.2.4	Neutralointi	46
4.2.5	Ioninvaihto	46
4.2.6	Neste-nesteutto	48
4.2.7	Elektrodialyysi	49
4.2.8	Diffuusiodialyysi	50
4.3	Jätevesien käsittely fysikaalisilla erotusmenetelmillä.....	52
4.3.1	Kalvosuodatusmenetelmät	53
4.3.1.1	Mikrosuodatus.....	53
4.3.1.2	Ultrasuodatus	54
4.3.1.3	Nanosuodatus	54
4.3.1.4	Käänteisosmoosi	55
4.4	Muut erotusmenetelmät	57
4.4.1	Aktiivihiihliosuodatus.....	57
4.4.2	Hiekkasuodatus	58
4.4.3	Ultrasentrifugointi.....	58
4.4.4	Magneettiset menetelmät	59
4.4.5	Haihdotus (tislau)	59
4.4.5.1	Haihdotus normaalipaineessa.....	60
4.4.5.2	Haihdotus alennetussa paineessa	60
4.4.6	Jääditys	61
4.4.7	UV-säteilytys.....	61
4.4.8	Peittaushappojen regenerointi (ks. myös 4.2.8)	63
4.5	Jätevesien biologinen puhdistus	64
4.6	Kierrätyksestä aiheutuvia ongelmia.....	66
5.	Paras käytössä oleva tekniikka (BAT)	67
5.1	BAT (paras käyttökelpoinen tekniikka).....	67
5.2	BATNEEC (paras käyttökelpoinen tekniikka, joka ei sisällä kohtuuttomia kustannuksia).....	67
5.3	BEP (ympäristön kannalta paras käytäntö).....	67
5.4	BPEO (ympäristön kannalta paras vaihtoehto).....	67
5.5	Nollapäästötaso	68
5.6	Syntyvän jätevesikuormituksen vähentäminen.....	68
5.6.1	Prosessiautomaatio.....	68
5.6.2	Prosessin jatkuva seuranta.....	68
5.6.3	Kylpyjen hoito.....	69
5.6.4	Laitteiden kunnan seuranta ja kunnossapito	69
5.7	Vaihtoehtoisia ja korvaavia aineita.....	70
5.8	Käytännön toimenpiteitä päästöjen vähentämiseksi	71
5.8.1	Päästöjen vähentäminen - prosessikylvyt.....	72

5.8.2	Päästöjen vähentäminen - huuhtelutekniikka.....	73
5.8.2.1	Huuhteluteknisiä käsitteitä ja laskukaavoja /25/	73
5.8.3	Materiaalien talteenotto ja uusiokäyttö	79
5.8.4	Käsittelyvaihtoehdot	79
5.8.5	Kolmiarvoinen kromi.....	80
5.8.5.1	Kolmiarvoinen kiiltokromauskylpy	80
5.8.5.2	Kolmiarvoinen kovakromauskylpy	81
5.8.5.3	Kolmiarvoinen sinikromatointikylpy	81
5.8.6	Syanidivapaat kylvyt	82
5.8.7	Syanidien hapetus otsonilla, vetyperoksidilla, saostusmenetelmällä, elektrolyyttisesti tai katalyyttisesti	82
5.9	Lietteen käsittely	86
5.9.1	Metallilietteet ja sakat	86
5.9.2	Selkeytymismenetelmät	88
5.9.2.1	Sedimentaatio eli laskeutus	88
5.9.2.2	Flokkaus	89
5.9.2.3	Flotaatio	90
5.9.2.4	Elektrolyyttinen flotaatio.....	91
5.9.3	Lietteen kuivaus	91
5.9.4	Lietteen jatkokäsittely	92
5.10	Uusia, potentiaalisia menetelmiä	92
6.	Menetelmien kustannustehokkuuden ja takaisinmaksuajan vertailu.....	95
7.	Yhteenveto	98
	Lähdeluettelo.....	99

LIITTEET

Liite 1: Termien selityksiä

Liite 2: Yleisimmät metallien pintakäsittelyissä käytetyt (sekä syntyvät/vapautuvat) aineet ja kemikaalit prosesseittain jaoteltuina

Liite 3: Metallisulfidien ja -hydroksidien liukoisuus pH:n funktiona

Liite 4: Käytettävän huuhtelumenetelmän vaikutus vedenkulutukseen

Liite 5: Esimerkkikaavio ns. kompakti-huuhtelusta

1. Johdanto

Jätteiden käsittely on jatkuva huolenaihe eri puolilla maailmaa, erityisesti kemian-, konepaja- ja paperiteollisuudessa sekä pintakäsittelylaitoksilla, joissa käytetään vuosittain yhteensä useita tuhansia tonneja myrkyllisiä ja haitallisia aineita.

Vaikka pintakäsittelyteollisuus on suuren yleisön keskuudessa mielletty yhdeksi pahimmista saastuttajista, on sen osuus kokonaispäästöistä kuitenkin hyvin pieni ja vähenee todennäköisesti yhä, sillä viime vuosina on pintakäsittelytekniikan kehitys suuntautunut kohti entistä ympäristöystävällisempiä valmistusmenetelmiä.

Lähiaikoina tulee voimaan Euroopan Unionin uusi ympäristödirektiivi, IPPC (Integrated Pollution Prevention and Control), joka muuttaa nykyisen ympäristölupamenettelyn. Direktiivin voimaantulon myötä nykyinen käytäntö, jossa sekä vesi- että ympäristöluvat annetaan samassa lupamenettelyssä, muuttuu. Tällä hetkellä Suomen ongelmana jätevesiä koskevissa määräyksissä on niiden epäyhtenäisyys. Ei ole olemassa koko maan kattavaa raja-arvoa jätevesien metalli- yms. pitoisuuksille, vaan rajoitukset vaihtelevat kaupunki-, kunta- ja jopa laitoskohtaisesti saman alueen sisällä. Toisaalta yhtenäinen standardi ei välttämättä kaikilta osin olisikaan hyväksi, sillä erikokoisten jätevedenpuhdistamojen kyky kestää raskasmetallikuormitusta vaihtelee. Näin ollen räätälöityjen jätevesisopimusten käyttö saattaa joissakin tapauksissa olla puhdistamon toiminnan kannalta hyvä asia. Pintakäsittelijän näkökulmasta tällaisia perusteita on kuitenkin vaikea ymmärtää, koska ne eivät aina ole kovin oikeudenmukaisia.

Monessa suomalaisessa yrityksessä saattaa tilanne käytännössä olla sellainen, että ympäristötietoisuudesta, oikeasta asenteesta ja muista asiaa puoltavista seikoista huolimatta uusien ja tehokkaampien tekniikoiden ja menetelmien käyttöönotto syystä tai toisesta estyy. Esimerkkinä mainittakoon uudelle laitteistolle liian pienet toimitilat. Aikoinaan, kun tiloja on rakennettu, ei tulevaa tilantarvetta ole osattu ennakoida oikein ja prosessi on toteutettu siten, etteivät nykyisten tilojen laajennus tai prosessimuutokset ole mahdollisia järkevässä taloudellisessa mittakaavassa. Olisi kenties rakennettava kokonaan uudet toimitilat tai tehtävä niin mittavia muutostöitä laitteiston uudelleen sijoittelussa, ettei kaikilla yrityksillä ole siihen tarvittavia taloudellisia resursseja.

Nykyisin yritykset pyrkivät saamaan toiminnalleen ISO 9000 -laatujärjestelmän säilyttääkseen kilpailukykyensä kansainvälisillä markkinoilla. Laatujärjestelmän ohella on mahdollista hakea toiminnalleen myös SFS-EN ISO 14000 -ympäristöjärjestelmää (SFS-EN ISO 14001 on ympäristöasioiden hallintajärjestelmää koskeva standardi). Sen periaatteet ovat pitkälti yhtenevät EMAS-asetuksen (The Eco-management and Audit Scheme) ja BS 7750:n kanssa.

Jäteveden käsittelylle asetettavissa tavoitteissa tulisi etenkin uusien laitosten kohdalla huomioida ainakin seuraavat, ympäristönsuojelulliset seikat:

- * laitoksilla syntyvän jäteveden määrän minimoiminen vähentämällä huuhteluveden kulutusta ja kierrättämällä vesiä tavoitteena suljettujen prosessien aikaansaaminen,
- * myrkyllisten aineiden vaarattomaksi tekeminen ja jäteveden neutralointi,
- * lietteen erottaminen siten, että eri metallit saostettaisiin erikseen kullekin sopivalla pH-arvolla sekoittamatta vesiä yhteen ennen käsittelyä,
- * lietteen kuivaaminen varastoinnin tai uudelleen käytön asettamien vaatimusten tasolle sekä
- * metallien ja kemikaalien talteenoton ja kierrätyksen mahdollistaminen esim. metallien valmistusprosesseissa /26, 58/.

Tämän kirjallisuustyön tavoitteena on luoda jokaiselle VESIPIN-projektiin osallistuvalla pintakäsittelylaitokselle tiedolliset valmiudet tiukentuvien työturvallisuus- ja ympäristömääräysten mukaiselle jätteidenkäsittelymenetelmien käyttöönotolle.

2. Pintakäsittelylaitokset ja niitä koskeva lainsäädäntö

2.1 Suomessa toimivat pintakäsittelylaitokset vuonna 1997

Suomessa toimi vuonna 1997 noin 200 yritystä, joiden toimialana olivat *metalliset* pinnoitteet. Maalausta tms. orgaanista pinnoitusta harjoittavia yrityksiä toimii maassamme laskutavasta riippuen jopa pari tuhatta, joten metallipinnoittajat ovat selvänä vähemmistönä tarkasteltaessa kaikkia pintakäsittelijöitä kokonaisuutena. Osa yrityksistä tekee alihankintatöitä ja osa pinnoittaa vain omia tuotteitaan osana valmistusprosessia. Tyypillisiä metallipinnoitusprosesseja ovat mm. elektrolyyttinen sinkitys, kromaus, nikkelöinti, kuparointi, kultaus, hopeointi, autokatalyyttinen nikkelöinti ja kuparointi, alumiinin anodisointi, kuumaupotukset (kuumasinkitys, -tinaus, -lyijytys ja -aluminointi), tyhjiöpinnoitus, terminen ruiskutus sekä komposiittipinnoitus (esimerkiksi metallikarbidit, -oksidit yms.). Esikäsittelyinä ja osin varsinaisena pintakäsittelynäkin käytetään mm. elektrolyyttistä ja kemiallista kiillotusta sekä peittausta. Varsinaisena pintakäsittelynä tai jälkikäsittelynä metalleja voidaan myös värjätä, kromatoida tai fosfatoida. Sähkömuovaus on eräs elektrolyyttisen pinnoituksen erikoissovellus, jota voidaan pitää lähinnä eräänlaisena valmistustekniikkana. Siinä metallikerros kasvatetaan muotin päälle valun sijasta elektrolyyttisesti /1, 2, 3/.

Tavanomaisempien metallipinnoitusten lisäksi samantyyppisiä jätevesiä syntyy myös syväpainoissa, koruteollisuudessa sekä piirilevyjen valmistuksessa elektroniikkateollisuudessa. Maalaamoista syntyy myös erilaisia jätevesiä, mutta ne sisältävät usein fosfatointi- tms. prosessien jätevesiä lukuun ottamatta lähinnä orgaanisia epäpuhtauksia. Tässä työssä on keskitytty lähinnä metallipitoisten jätevesien syntyyn ja käsittelyyn, joten muut kuin em. jätevedet on jätetty vähemmälle huomiolle.

2.2 Jätevesille asetetut raja-arvot sekä esimerkkejä Euroopassa vallitsevista päästörajoista

Taulukossa 1 on esitetty raja-arvoja erilaisille viemäriin johdettaville aineille ja yhdisteille. Lisäksi taulukkoon on vertailun vuoksi koottu muutamia muita raja-arvoiksi esitettyjä pitoisuuksia.

Taulukko 1. Helsingin ja Espoon viemäriin johdettavien jätevesien raja-arvot, PARCOM 92/4:n ja HELCOM 16/6:n suositukset sekä valmisteilla olevan uuden EU:n juomavesidirektiivin mukaiset laatuvaatimukset. Juomaveden raja-arvot on otettu mukaan, jotta lukijan olisi helpompi hahmottaa, minkälaisista pitoisuuksista on kyse /4, 5, 6, 7/.

METALLIEN RAJA-ARVOT (mg/l)

Metalli	Pitoisuus Helsinki/Espoo	EU-arvot: PARCOM (HELCOM)	Juomaveden laatuvaatimukset
Elohopea (Hg)	0,01	0,001	
Hopea (Ag)	0,1	0,1 (0,2)	
Kadmium (Cd)	0,01		
Kok. kromi (Cr)	1,0	0,5 (0,7)	0,05
Kromi VI (Cr ⁶⁺)	0,1	0,1 (0,2)	
Kupari (Cu)	2,0	0,5	2,0 ***
Lyijy (Pb)	0,5	0,5	0,01 ***
Nikkeli (Ni)	0,5	0,5 (1,0)	0,02 ***
Sinkki (Zn)	3,0	0,5 * (2,0)	
Tina ** (Sn)	2,0 **	2,0 ** (-)	

* Perustelluissa tapauksissa voidaan hyväksyä 2,0 mg/l.

** Ei Helsingin raja-arvoissa.

*** Raja-arvoa sovelletaan hanasta otettuun näytteeseen. Lyijyn osalta raja-arvo on saavutettava viimeistään 15 kalenterivuoden kuluessa direktiivin voimaantulosta.

MUUT AINEKOHTAISET RAJA-ARVOT (Helsingissä) /4/.

pH-arvo	6,0 - 11,0
lämpötila	40 °C
sulfidi	5,0 mg/l
sulfaatti, tiosulfaatti ja sulfiitti	400 mg/l (summa-arvo)
magnesium	300 mg/l
syanidi	0,5 mg/l
vapaa syanidi	0,2 mg/l (PARCOM ja HELCOM)

TAPAUSKOHTAISET RAJA-ARVOT /4/.

Esim. seuraaville aineille asetetaan tarvittaessa tapauskohtaisia raja-arvoja:

arseeni	(As)
tina	(Sn)
kloridi	(Cl ⁻)
fluoridi	(F ⁻)
magnesium	(Mg)
natrium	(Na)
kalium	(K)

Taulukoissa esitetyt pitoisuusarvot on tarkoitettu sellaisille liittyjän toiminnoista muodostuville jätevesille, joita ei ole laimennettu muilla jätevesillä. Laimennusvesiä ovat mm. saniteetti-, jäähdytys-, kuivatus- ja sadevedet. Sallitut raskasmetallikuormitukset määritellään erityisjätevesien johtamissopimuksissa jätevesimäärien perusteella /4/. Viemäriin johdettavan jäteveden mineraaliöljypitoisuuden pitää olla <200 mg/l /5/.

2.2.1 Eräiden Euroopan maiden raja-arvoja Euroopan pintakäsittelijöiden komitean (Comité Européen des Traitements de Surfaces, CETS) mukaan /8/

Kansalliset raja-arvot vaihtelevat melko laajalla alueella (vrt. taulukko 2). Mikäli taulukossa 2 ei jossain kohdassa ole annettu arvoa, on kyse luultavimmin siitä, että arvot vaihtelevat paikallisesti, kuten Suomessakin. Esimerkiksi vapaan syanidin raja-arvojen sallituissa pitoisuuksissa voidaan todeta yli dekadin suuruisia eroja. Yleisesti ottaen voidaan kuitenkin todeta, että Suomen raja-arvot sijoittuvat jakauman tiukempaan päähän.

Taulukko 2. CETSin ilmoittamat maakohtaiset raja-arvot (mg/l) erityyppisille jätevesipäästöille /8/.

	Belgia B	Ranska F	Englanti/ Thames GB	Saksa D	Italia I	Hollanti NL	Espanja/ Madrid E	Pariisin sopimus P	Reinin sopimus R	CETSin ehdotus C
Ag	0,1	-	0,1	-	-	0,25	-	0,1	-	0,1
Al	10,0	5,0	3,0	-	2,0	-	-	ei rajaa	ei rajaa	5,0
Cd	0,6	0,2	0,2	1,0	0,02	0,2	1,0	0,2	0,2	0,2
CN vapaa	1,0	0,1	0,2	5,0	0,5	1,0	5,0	0,2	0,1-0,2	0,2
Cr ⁶⁺	0,5	0,1	0,1	-	0,2	-	1,0	0,1	0,1	0,1
Cr tot.	5,0	3,0	0,5	2,0	2,0	0,5	5,0	0,5	0,5-1,0	1,0
Cu	4,0	2,0	0,5	2,0	0,1	2,0	5,0	0,5	0,5-1,0	1,0
F	15,0/ 10,0	15,0	50	-	-	2,0	-	-	-	30
Fe	20,0	5,0	3,0	-	2,0	-	50	ei rajaa	ei rajaa	5,0
Hg	-	0,1	-	-	-	0,05	1,0	0,05	-	0,1
Ni	3,0	5,0	0,5	2,0	2,0	0,75	5,0	0,5	0,5-2,0	2,0
NO ₂	-	1,0	-	-	-	-	-	-	-	1,0
P	2,0	10	2,0	-	-	-	-	-	-	5,0
Pb	1,0	1,0	0,5	-	-	0,75	1,0	0,5	-	0,5
Sn	2,0	2,0	2,0	-	10	-	-	2,0	-	2,0
Zn	7,0	5,0	2,0	5,0	0,5	1,5	5,0	0,5	0,5-2,0	2,0
COD	300	150	400	-	-	-	-	-	-	300
EDTA	-	-	0	-	-	0	-	-	-	-
HC	-	5,0	0,1	-	-	0,1	-	-	-	3,0
VOX	-	-	1,0	-	-	-	-	0,1	0,1	1,0
kok. suolat	-	ei rajoja paitsi osittain sulfaa- teille	ei rajoja	ei rajoja paitsi osittain sulfaa- teille	-	ei rajoja paitsi osittain sulfaa- teille	-	-	-	-
kok. raskas- metallit	8 Σ (Cu, Ni, Zn, Cr, Pb)	15	ei rajoja	paikal- lisiä rajoi- tuksia	-	50 kg/ vuosi/ tehdas, 20 kg/ metalli	-	jos < 200 g/d, rajat nelin- kertaiset Cr:lle, Cu:lle, Pb:lle ja Ni:lle	-	-

2.3 Pintakäsittelylaitoksia koskeva lainsäädäntö

Jätevesien ja jätteiden syntymisestä ja käsittelystä on olemassa monia erityisiä lakeja, asetuksia ja päätöksiä. Seuraavassa esitetään tärkeimmät pintakäsittelytoimintaa koskevat lait ja asetukset /9, 10, 11/.

1. Jätelaki (1072/93) ja -asetus (1390/93) muutoksineen.
2. Asetus vesien suojelua koskevista ennakkotoimenpiteistä (283/62) muutoksineen.
3. Vesilaki (264/61) muutoksineen.
4. Vesiasetus (282/62).
5. Laki ja asetus meren pilaantumisen estämisestä (298/79 ja 185/81).
6. Valtioneuvoston päätökset (Vnp):
 - * 282/94 puhdistamolietteen käytöstä maanviljelyksessä
 - * 363/94 vaarallisten aineiden johtamisesta vesiin
 - * 364/94 pohjavesien suojelemisesta eräiden ympäristölle tai terveydelle vaarallisten aineiden aiheuttamalta pilaantumiselta
 - * 365/94 yleisestä viemäristä ja eräillä teollisuudenaloilla vesiin johdettavien jätevesien sekä teollisuudesta yleiseen viemäriin johdettavien jätevesien käsittelystä
 - * 659/96 ongelmajätteistä annettavista tiedoista sekä ongelmajätteiden pakkaamisesta ja merkitsemisestä.
7. Laki yleisistä vesi- ja viemärilaitoksista (982/77) muutoksineen.
8. Ilmansuojelulaki (1711/95) muutoksineen.
9. Naapurussuhdelaki (26/20) muutoksineen.
10. Terveystensuojelulaki (763/94) ja -asetus (1280/94) muutoksineen.
11. Kemikaalilaki (744/89) muutoksineen.
12. Asetus vaarallisten kemikaalien teollisesta käsittelystä ja varastoinnista (59/99).
13. EU:n ympäristölupadirektiivi IPPC (Integrated Pollution Prevention and Control, direktiivi ympäristön pilaantumisen ehkäisemisen ja vähentämisen yhtenäistämiseksi).
14. Ympäristöministeriön päätös (867/96) yleisimpien jätteiden sekä ongelmajätteiden luettelosta.
15. EU:n direktiivi 96/82/EY vaarallisista aineista aiheutuvien suuronnettomuusvaarojen torjunnasta (SEVESO II-direktiivi).

Jätelain mukaan jätteellä tarkoitetaan ainetta tai esinettä, jonka sen haltija on poistanut, aikoo poistaa tai on velvollinen poistamaan käytöstä. Ongelmajäte on jätettä, joka kemiallisen tai muun ominaisuutensa takia voi aiheuttaa erityistä vaaraa tai haittaa

terveydelle tai ympäristölle. Jätevedellä tarkoitetaan nesteenä käytettyä, käytöstä poistettavaa vettä. Jätevedeksi luetaan muukin neste, joka poistetaan käytöstä, sekä esim. varastoalueelta tuleva vesi, jos se sisältää haitallisessa määrin vieraita aineita /12, 13/.

Kemikaalilaissa vaarallinen kemikaali määritellään kemikaaliksi, joka elimistöön joutuessaan voi aiheuttaa kemiallisten ominaisuuksiensa vuoksi jo vähäisenä määränä haittaa ihmisen terveydelle. Ympäristölle vaarallisella kemikaalilla tarkoitetaan kemikaalia, joka ympäristöön joutuessaan voi aiheuttaa jo vähäisenä määränä haittaa elolliselle luonnolle /14/.

Vaarallisten kemikaalien teollisesta käsittelystä ja varastoinnista on kemikaalilaissa annettu erilliset ohjeet, jotka on jaoteltu toiminnan lajin ja kemikaalien määrän mukaan laajamittaiseen tai vähäiseen teolliseen käsittelyyn ja varastointiin. Jaottelussa on lisäksi huomioitu kemikaalien vaarallisuus ja käsittelyolosuhteet. Lisäksi laissa on määrätty toiminnanharjoittajan yleiset velvollisuudet, jotka liittyvät kemikaalien käsittelyyn ja niiden ominaisuuksiin ja ympäristövaikutuksiin. Asetus 59/99 velvoittaa lisäksi toiminnanharjoittajan selvittämään käsittelemiensä ja varastoimiensa kemikaalien palovaarallisuuden sekä ympäristölle ja terveydelle vaaralliset ominaisuudet. Asetus velvoittaa toiminnanharjoittajan myös laatimaan turvallisuus selvityksen tai turvallisuusjohtamisjärjestelmän, jos vaarallisia kemikaaleja on yksittäin tai yhteenlaskettuna enemmän kuin asetuksen liitteessä 1 mainittu määrä tai niiden suhdelukujen summa on yhtä suuri tai suurempi kuin 1 eli jos toiminta on laajamittaista. Tällöin toiminnanharjoittajan tulee laatia myös tuotantolaitosta koskeva sisäinen pelastussuunnitelma /14, 15/.

Asetuksen 59/99 mukaan vaarallisten kemikaalien laajamittaiseen teolliseen käsittelyyn ja varastointiin tarvitaan aina Turvatekniikan keskuksen (TUKESin) lupa (ent. Teknillinen tarkastuskeskus, TTK). TUKESin on myös määräajoin tarkastettava tuotantolaitosten tekninen toteutus, toimintaperiaatteet ja johtamisjärjestelmät sekä niiden toimivuus. Vähäisessä teollisessa käsittelystä ja varastoinnissa riittää ilmoitus kunnan kemikaalivalvontaviranomaisille /15/.

Jätelaki edellyttää, että kaikessa toiminnassa on mahdollisuuksien mukaan huolehdittava siitä, että jätettä syntyy mahdollisimman vähän ja ettei siitä aiheudu merkityksellistä haittaa tai vaikeutta jätehuollon järjestämiselle. Tämä edellyttää tuotannon harjoittajalta sitä, että käytetään raaka-ainetta säästeliäästi ja raaka-aineen käyttöä korvataan jätteellä /12/.

Jäteasetuksen mukaan laitoksella on oltava *jätelupa*, jos kyseessä on esim. pinta-käsittelylaitos, jossa syntyvän metallipitoisen sakan tai pigmenttejä ja sideaineita sisältävän sakan tai lietteen kuiva-aineen määrä on vuodessa vähintään yksi tonni /16/.

Valtioneuvoston päätöksen n:o 363/94 mukaan vesiin johdettaville päästöille on haettava vesilain mukainen vesioikeuden lupa, jos päästöt sisältävät karsinogeneenejä, eräitä metalleja tai metalliyhdisteitä (Zn, Cu, Ni, Cr, Pb, Se, As, Sb, Mo, Ti, Ba, Be, B, U, V, Co, Ta, Te, Ag), syanideja, orgaanisia tinayhdisteitä jne. Mainittujen aineiden päästöjen tulee olla määrätyn vaatimustason mukaisia, ja lisäksi määrätään, miten jätevettä voidaan päästää vesistöön /13, 17/. Mainittujen aineiden päästöjen tulee olla määrätyn vaatimustason mukaisia, ja lisäksi määrätään, miten jätevettä voidaan päästää vesistöön /13, 17/.

Vesilain mukaan ilman vesioikeuden lupaa ei saa ryhtyä sellaisiin toimenpiteisiin, jotka aiheuttavat tai voivat aiheuttaa vesistön pilaantumista (vesistön pilaamiskiello). Tällaisiksi toimenpiteiksi katsotaan mm. kiinteän, nestemäisen tai kaasumaisen aineen johtaminen tai päästäminen vesistöön siten, että siitä joko välittömästi tai toimenpiteen jatkuessa saattaa aiheutua haitallinen vesistön veden tai pohjan laadun muutos. Nämä muutokset voivat ilmetä esim. terveyshaittoina tai ympäristön ja vesistön viihtyvyyden tai virkistyskäyttöön soveltuvuuden vähenemisenä. Luonnollisesti pohjavesien osalta määräykset ovat vielä tiukemmat. Mikäli jätevesien johtamisesta vesistöön aiheutuisi em. pilaamiskiellon vastainen seuraus, jäteveden johtamiseen on haettava vesilain (264/61) 10 luvun 23 §:n mukaan *jätevesien johtamislupa*. Ns. *aiheuttamisperiaatteen* mukaan toiminnan harjoittaja on velvollinen maksamaan korvauksia toiminnastaan muille aiheutuvasta haitasta, vahingosta tai muusta edunmenetyksestä. Saman periaatteen mukaan toiminnanharjoittaja on korvausvelvollinen, jos yritys tahallaan ja jatkuvasti ylittää sille asetetut päästörajat /10, 13/.

Asetus (283/62 + muutokset) vesien suojelua koskevista ennakkotoimenpiteistä edellyttää, että pintakäsittelylaitosten jätevesien johtamisesta vesistöön tai kuormituksen olennaisesta lisääntymisestä pitää tehdä ilmoitus ympäristöviranomaisille. Alueellinen ympäristökeskus voi tällöin ko. ilmoituksen perusteella todeta hankkeen vaativan vesioikeuden luvan (VesiL 24§). Toiminnan laajuudesta yms. riippuen saattaa olla mahdollista, että lupa jätevesien johtamisesta maahan tai ojaan riittää (VesiL 3§), jolloin luvan käsittelee ympäristönsuojelulautakunta. Ennakkoilmoitusta ei tarvitse tehdä, jos jätevesien johtamiseen on vesioikeuden lupa tai jos jätevedet johdetaan yleiseen viemäriin. Jälkimmäisessä tapauksessa jäteveden johtamisen ehdoista on sovittava viemärilaitoksen kanssa tehtävällä *viemäriinliittymissopimuksella* /10/.

Viemäriinliittymissopimuksessa määritetään jätevesikuormitukselle raja-arvot, jotka asetetaan koskemaan tilannetta liittymässä. Tällöin raja-arvojen valvonta on mahdollisimman yksiselitteistä. Raja-arvot ilmaistaan tuotanto- ja vastaavaa toimintavuorokautta kohden laskettuina jäteveden tai kuormittavien aineiden määrinä (kg/d, g/d tai m³/d). Kuormitusraja-arvoja voidaan täydentää asettamalla ehtoja yksittäisen aineen hetkittäiselle pitoisuudelle (mg/l) tai yhteenlasketulle määrälle. Aineista, joita ei lainkaan saa päästää viemäriin, on sopimuksen erityisehdoissa erikseen mainittava /10/.

Kuormituksen laskentamenettelyssä määritetään ensiksi viemärlaitoksen vielä käytettävissä oleva kapasiteetti ottaa vastaan jotakin tiettyä kuormitusta. Toiseksi lasketaan yleisiin suosituksiin tai muihin tietoihin perustuen liittyjäkohtaiset kuormitusraja-arvot. Kolmanneksi suoritetaan laskennallinen tarkastelu kuormitusraja-arvojen sopivuudesta raja-arvoiksi kyseisen viemärlaitoksen oloissa /10/.

Ohjearvoista voidaan tapauskohtaisen harkinnan perusteella jo toiminnassa olevien laitosten sopimuksia tarkistettaessa poiketa silloin, kun yleiseen viemäriin asumisjätevesistä poikkeavia jätevesiä johtavan yrityksen

- * kuormitus on määrältään tai laadultaan sellaista, ettei viemäriverkolle tai puhdistamolle aiheudu merkittävää haittaa ja puhdistamolla on vapaata kapasiteettia,
- * viemäriverkkoon johdettava raskasmetallikuormitus ei vaikeuta lietteen hyötykäyttöä tai lietettä ei muutoinkaan ole käytetty hyödyksi
- * jätevedet esikäsitellään yhdyskunnan jätevedenpuhdistamon yhteyteen rakennetussa esikäsitteilylaitoksessa /18/.

Valtioneuvoston päätöksillä 363/94 ja 365/94 on viety Euroopan Unionin lainsäädännöstä tulleet lisäykset Suomen vesilakiin. Päätöksissä on mm. lueteltu ne kemikaalit, joita ei saa johtaa vesistöön, sekä ne päästöt, joihin tarvitaan vesilain mukainen vesioikeuden lupa. Vnp 365/94 täydentää vesilakia mm. teollisuusjätevesien viemäriin ja vesistöön johtamisen osalta /10/.

Olemassa olevien laitosten on ollut määrä hakea *ympäristölupaa* vuoden 1996 loppuun mennessä (JäteL 78§). Ympäristölupa sisältää neljä eri lupaa: ilmansuojelulain mukaisen ilmaluvan, jätelain mukaisen jäteluvan, naapuruussuhdelaissa säädetyn sijoitusratkaisun sekä terveydensuojelulain mukaisen sijoitusluvan. Ennen vastaavat luvat ja ilmoitukset käsiteltiin kukin erikseen. Pintakäsittelylaitosten ympäristölupahakemukset käsitellään sijaintikunnittain. Substanssilainsäädäntö määrää, mitä lupia toiminta vaatii /10/.

Pintakäsittelyalalla yleisimmät luvat ovat jätelupa, naapuruussuhdelain sijoitusratkaisu ja sijoituslupa. Sähköpinnoituslaitokset eivät yleensä kuulu ilmalupavelvollisuuden piiriin, sen sijaan laitosten on haettava terveydensuojelulain mukaista sijoituspaikan hyväksyntää. Naapuruussuhdelaissa edellytetään, että harjoitettavasta toiminnasta ei saa aiheutua kohtuutonta rasitusta mm. lähiympäristössä asuville. Turvatekniikan keskukselle, TUKESille, on tehtävä *kemikaali-ilmoitus*, jonka perusteella se myöntää kemikaalilain mukaiset luvat vaarallisten aineiden käytölle ja varastoinnille /10/.

Lupapäätökseen voidaan lisäksi määrätä toiminnan harjoittajalle tiettyjä velvoitteita (toimenpide- ja tarkkailuvelvoite). Toimenpidevelvoitteen mukaan ennen toiminnan aloittamista tai jossain määrääjässä on ryhdyttävä toimenpiteisiin vesistön pilaantumisen vähentämiseksi esim. hankkimalla puhdistuslaitteita. Tarkkailuvelvoite määrää sen, millä tavoin esim. päästöjen ympäristövaikutuksia on tarkkailtava /13/.

IPPC (Integrated Pollution Prevention and Control) on EU:n *ympäristölupadirektiivi*, jonka mukaiseksi Suomen nykyinen lainsäädäntö on muutettava syyskuuhun 1999 mennessä. Ympäristöministeriön mukaan IPPC:n tuomat muutokset Suomen ympäristölupamenettelyyn tulevat olemaan merkittäviä. Direktiivin voimaantulon myötä vesi- ja ympäristöluvat tullaan antamaan samassa lupamenettelyssä /9/.

SEVESO II -direktiivi aiheutti joitakin muutoksia, jotka oli sisällytettävä Suomen kemikaalilainsäädäntöön 3.2.1999 mennessä. Direktiivissä määrättiin mm. seuraavaa /90/:

- Toiminnanharjoittajan on ryhdyttävä kaikkiin tarpeellisiin toimiin suuronnettomuuk-
sien ehkäisemiseksi.
- Tuotantolaitoksen toiminta on kiellettävä, jos lainsäädäntöä koskien ilmenee vakavia
puutteita.
- Lupa- ja ilmoitusperusteet on muutettava direktiivin mukaisiksi.

3. Pintakäsittelylaitosten jätevedet

Jätevedellä tarkoitetaan käytöstä poistettua ja vesistöön, omalle tai muun yksityisen toimipaikan jätevedenpuhdistamoon, yleiseen viemäriin, varastoon tai maahan johdettua vettä. Myös erilliskäsittelyyn viemäroityjä hulevesiä pidetään yleensä jätevesinä /19/.

Jätevesi koostuu toimipaikalla viemäriin johdettavista käytetyistä vesistä ja viemäriin joutuneista materiaaleista. Viimeksi mainittujen suhteen jätevesi toimii kuljettavana väliaineena käsittelylaitokselle /19/.

Pintakäsittelylaitoksissa syntyy hyvin erilaisia jätevesiä. Peittausaltaiden happamien ja rasvanpoistoaltaiden alkaalisten kylpyjen lisäksi laitoksella saattaa linjasta riippuen olla käytössään useita erilaisia pinnoituskylpyjä, joiden koostumus ja pH suuresti vaihtelevat. Yhdessä laitoksessa jätevesien käsittely on hoidettu omalla tavallaan ja toisessa omallaan. Yhteistä kaikille laitoksille kuitenkin on se, ettei jätevesiä voi laskea käsittelemättöminä kunnalliseen viemäriverkkoon tai vesistöön, vaan raskasmetalli-, syanidi- yms. pitoisuudet on ensin saatettava hyväksytylle tasolle.

Valtaosa metallituoteteollisuuden prosessijätevesistä johdetaan yleiseen viemäriin. Tilanne kuitenkin vaihtelee maakunnittain: kaikista teollisuuden prosessijätevesistä Ahvenanmaalla käsitellään valtaosa kunnallisissa jätevedenpuhdistamoissa, Etelä-Pohjanmaalla lähes 80 %, Etelä-Savossa 50 %, Hämeessä ja Uudellamaalla noin 30 % ja muualla alle 25 %. Jätevesien laaduntarkkailu on laajinta metallituotteiden sekä erilaisten koneiden ja laitteiden valmistuksessa /19/.

3.1 Jätevesien luokittelu

Suomessa käytetään vuosittain noin seitsemän miljardia kuutiometriä (tonnia) vettä, josta valtaosa (n. 6 miljardia m³) on teollisuuden käyttämää käsittelemätöntä prosessi- ja jäädytysvettä. Maassamme syntyy noin 80 - 90 miljoonaa tonnia kiinteää jätettä vuodessa. Koko maan ainevirroista n. 99 % on siis vettä /20/.

Pintakäsittelylaitoksessa syntyvän jäteveden määrä ja laatu riippuvat käytettävistä esikäsittely-, pinnoitus- ja jälkikäsittelymenetelmistä, huuhtelu- ja kierrätysmenetelmistä sekä pinnoitettavien kappaleiden materiaalista ja puhtaudesta. Suomalainen pintakäsittelylaitos käyttää vettä tavallisesti 10 - 200 m³ päivässä. Veden kulutusta voidaan huomattavasti pienentää käyttämällä monivaiheista vastavirtahuuhtelua. Keskikokoinen, kohtuullisen hyvin vedenkäyttöään kontrolloiva uudenaikainen suomalainen pintakäsittelylaitos kuluttaa yleensä vettä n. 100 litraa pinnoitettua neliometriä kohden kylvyissä, huuhteluissa, jäädytyksessä yms. Vuonna 1992 suomalaisten pintakäsittelylaitosten jätevedenkäsittelyn vuosikustannukset olivat 13 - 15 % liikevaihdosta /2, 18, 21, 22/.

Ennen vesistöön tai viemäriin johtamista on jätevesi esikäsiteltävä. Esikäsitteilyyn kuuluvat ainakin kromaattipitoisten jakeiden pelkistäminen, happamien ja emäksisten vesien neutralointi sekä metallien saostus. Jätevedet on saatava niiden muodostumiseen vaikuttamalla, esikäsittelemällä tai muulla tavoin sellaisiksi, että edellä mainitut vaatimukset täyttyvät. Toiminnassa on noudatettava *parasta käyttökelpoista sekä taloudellisesti kannattavaa* tekniikkaa. Ensisijaisesti on pyrittävä liittyjän sisäisin toimenpitein pienentämään jätevesien määrää ja niistä aiheutuvaa kuormitusta. Puhtailla tai lähes puhtailla vesillä ei tule rasittaa jätevesipuhdistamoja /2, 18/.

Suurin osa pintakäsittelylaitoksista on liittynyt yleiseen viemäriin. Yleiseen viemäri-verkkoon johdettavat teollisuusjätevedet tai muut niihin verrattavat asuinkiinteistöjen jätevesistä poikkeavat jätevedet eivät saa aiheuttaa haittaa viemäriverkossa tai yhdyskuntajätevesien puhdistamolla eikä niiden johtaminen saa vaarantaa työturvallisuutta. Jätevedet eivät myöskään saa aiheuttaa haittaa vesistölle ja muulle ympäristölle eivätkä vaikeuttaa lietteen hyötykäyttöä /18/.

Vettä on perinteisesti pidetty uusiutuvana ja suhteellisen halpana luonnonvarana, jonka käyttöä ei juuri ole rajoitettu. Suurien vesimäärien käsittely aiheuttaa kuitenkin huomattavia kustannuksia jätevesipuhdistamoissa, joten veden käyttöä on syytä mahdollisuuksien myötä rajoittaa. Keinoja veden käytön vähentämiseksi ovat mm. prosessiin tehtävät muutokset, veden uudelleenkäyttö, puhdistus ja kierrätys. Kemikaalien säästöön päästään regeneroimalla huuhteluvedet, jolloin tuloksena saadaan pieni määrä kylpyyn palautettavaa väkevöityä liuosta sekä puhdasta huuhteluvettä /21, 23/.

Pintakäsittelylaitoksen tärkeimmät jätevesityypit ovat huuhteluvedet sekä loppuun käytetyt kylpyliuokset. Huuhteluvesiä muodostuu yleensä jatkuvasti huuhtelualtaiden ylivuodoista. Kylpyliuoksia poistetaan ajoittain. Lisäksi jätevesiä syntyy lattiahuuhteista /24/.

Prosessista tulevat huuhteluvedet sisältävät yleensä kaikkia kylpyjen sisältämiä metalleja sekä kemiallisia yhdisteitä. Niiden pH-arvo on riippuvainen kylpytyypistä ja sen pH-arvosta. Huuhteluvedet voidaan ryhmitellä haitallisten aineiden ominaisuuksien mukaan seuraavasti /24/:

- * emäksiset huuhteluvedet
- * happamat huuhteluvedet
- * syanidia sisältävät huuhteluvedet
- * kromihappoa tai kromaatteja sisältävät huuhteluvedet
- * muut metalleja sisältävät jätevedet.

Vaikka syanidia sisältävät jätevedet voitaisiinkin yleisesti luokitella emäksisiin ja kromihappoa sisältävät happamiin jätevesiin, vaativat ne kuitenkin sisältämiensä myrkyllisten aineiden vuoksi erilaisen käsittelyn kuin esim. emäksisen rasvanpoisto- tai happaman sinkkikylvyn jätevedet. Siksi ne on tapana jaotella edellisen kappaleen mukaisesti.

3.1.1 Käytetyt prosessikylvyt

Käytetyt prosessikylvyt tulisi ensisijaisesti pyrkiä regeneroimaan ja käyttämään uudelleen /2/:

- * Rasvanpoistokylpyjen regenerointiin voidaan käyttää ultrasuodatusta ja aktiivihiilikäsittelyä.
- * Vialliset, jo pinnoitetut kappaleet kannattaa peitata erillään muista. Tällöin peittauskylpyyn ei joudu pinnoitusaineita vaan ainoastaan perusmetallia, jolloin käytetty peittauskylpy voidaan regeneroida tai hyödyntää edelleen.
- * Varsinaisia pinnoituskylpyjä voidaan regeneroida esimerkiksi aktiivihiilikäsittelyin, neste-nesteuutoin sekä elektrolyysin tai elektrodialyysin avulla.

Loppuun käytetyt prosessikylvyt, joita ei voida hyödyntää, tulee käsitellä erillään laimeista huuhteluvesistä esim. seuraavasti /2/:

- * Alkalisille rasvanpoistokylvyille järjestetään erilliskäsittely, jossa rasva ja öljyt erotetaan jätevesistä rasvanerotusaltaassa. Erotettu öljy ja rasva toimitetaan ongelmajätteiden käsittelyyn oikeutettuun paikkaan.
- * Peittauskylvyt toimitetaan käsiteltäviksi ongelmajätelaitokselle.
- * Kuusiarvoista kromia sisältävät kylvyt voidaan johtaa käsiteltäviksi metallipitoisten jätevesien joukkoon sen jälkeen, kun kylvyn sisältämä kuusiarvoinen kromi on pelkistetty kolmiarvoiseksi ja liuos on neutraloitu.

3.1.2 Emäksiset jätevedet

Emäksisiä jätevesiä ovat esimerkiksi emäksiset vahan- ja rasvanpoistokylvyt sekä niiden jälkeiset huuhteluvedet /25/.

Emäksinen vahan- ja rasvanpoisto on yksinkertainen ja taloudellinen pesumenetelmä. Useimmat em. prosessit perustuvat alkaaliseen pesukylpyyn. Kylpy sisältää tavallisesti erilaisina yhdistelminä natrium- (NaOH) ja kaliumhydroksidia (KOH), tensidejä,

silikaatteja, fosfaatteja, soodaa (Na_2CO_3) sekä lisäaineina mm. kompleksinmuodostajia ja kostutusaineita /26/.

3.1.3 Syanidipitoiset jätevedet

Syanidipitoiset jätevedet sisältävät syanidiyhdisteitä (metalli-syanidikomplekseja jne.) ryhmän CN^- jossakin muodossa. Esimerkkeinä mainittakoon alkaalisten kupari- ja sinkkikylpyjen jätevedet. Syanidipitoiset kylvyt ovat lisäksi aina voimakkaasti emäksisiä, sillä happamissa olosuhteissa syanidi hajoaa erittäin myrkylliseksi syaanivedyksi eli sinihapoksi, HCN /25/.

3.1.4 Happamat jätevedet

Happamia jätevesiä ovat mm. peittaus- ja dekapointikylvyt sekä niiden huuhteluvedet, happamat sinkki- ja kuparikylvyt sekä kromatointikylvyt /25, 26/.

Peittauskemikaalina käytetään yleisimmin suola- tai rikkihappoa ja harvemmin typpi- ja fosforihappoa. Fluorivetyhappoa käytetään happoseoksissa seostettujen teräksien, valuraudan ja alumiinin peittauksessa. Kromihapolla peitataan kuparia. Rauta(II)kloridin ja suolahapon seosta voidaan käyttää raudan peittauksessa ja jätehappoa voidaan käyttää kromaatti-ionin pelkistykseen. Mineraalihapon ja vetyperoksidin seoksella voidaan tehdä hapettavaa peittausta /27/.

3.1.5 Kromihappoa tai kromaatteja sisältävät jätevedet

Tähän ryhmään kuuluvat mm. kromihappoa (CrO_3) tai kromaatteja (CrO_4^{2-}) sisältävien kylpyjen jätevedet, kuten esim. kiilto- ja kovakromauskylvyt, kromatointikylvyt, kromihappoa sisältävät elektrolyyttiset kiillotuskylvyt sekä kromaatteja sisältävät esi- ja jälkikäsitteilykylvyt (esim. ABS-muovin aktivointi ja pinnoitteiden passivointi). Nimensä mukaisesti kromihappoa sisältävät jätevedet ovat happamia /25/.

3.1.6 Muut metalleja sisältävät jätevedet ja metallijätteet

Käytetyt pesuliuokset sisältävät jossakin määrin kaikkia metalleja, joita pestävät kappaleetkin sisältävät. Lyijy- yms. metallipitoisuudet saattavat käytetyissä pesuliuoksissa olla huomattavan korkeita (esim. messingin pesukylvyissä), jolloin pelkkä neutralointi ei

riitä käsittelyksi ennen niiden johtamista viemäriin. Näin on erityisesti silloin, kun alkalista pesukylpyä käytetään esim. viallisen sinkkipinnoitteen poistoon.

Anodiliete eli anodeilta liukeneva, kappaleiden pintaan saostumaton osa anodimetalleja on kylpyaltaan pohjalle kertyvää metallilietettä. Lieite on ajoittain poistettava altaiden pohjalta, jotta kylvyssä olevat liukenemattomat partikkelit eivät heikentäisi saostuvan pinnoitteen laatua. Anodihäviöt ovat tavallisesti 5 - 10 % ja sisältävät anodilietteen lisäksi myös anodeista jäljelle jäävän romun ja huonokuntoisiin ripustustelineisiin saostuvan metallin /26/.

Suodatettaessa pinnoituskylpyjä kertyy käytettäviin suodattimiin kylvyn epäpuhtauksien lisäksi myös pinnoitusmetallia. Esimerkiksi nikkelikylvyn suodattimista tulevan pesujätteen kuiva-ainepitoisuudesta nikkeliä saattaa olla jopa 6 - 10 %. Lisäksi pinnoitusta edeltävistä mekaanisista esikäsitteilyistä, kuten kiillotuksesta ja hionnasta, syntyy metallipölyä ja lietettä /26/.

3.1.7 Fosfaatteja sisältävät jätevedet

Fosfaattipitoisia jätevesiä syntyy pääasiassa fosfatointiprosessissa, jota käytetään yleensä maalauksen esikäsitteilynä. Fosfaattien haitallisuus perustuu niiden vesistöjä rehevöittäväan vaikutukseen. Fosfaatit voidaan saostaa jätevesistä alumiinisulfaattilla (pH = 6), rautasuoloilla (pH = 7 - 8) tai kalkilla (pH = 10,5). Mikäli halutaan saostaa kolmiarvoinen rauta sekä sinkki, tulee pH pitää alueella 7,5 - 8 tehokkaimman tuloksen varmistamiseksi /26/.

Pintakäsittelyteollisuuden aiheuttama osuus maan kokonaisfosfaattikuormituksesta (vrt. maanviljely, asumajätevedet, kalankasvattamot jne.) lienee kuitenkin häviävän pieni.

3.1.8 Öljyiset jätevedet

Öljyisiä ja rasvaisia teollisuusjätevesiä tuottavat tavallisimmin öljynjalostus-, metalli- ja kasviöljyteollisuus, teurastamot, lihanjalostamot sekä huoltoasemat. Jätevedessä oleva öljy ja rasva huonontavat jätevedenpuhdistamoiden toimintaa. Toisaalta pienetkin mineraaliöljymäärät joutuessaan pohjavesiin tai vesistöihin aiheuttavat pitkäaikaisia haju- ja makuhaittoja. Pienetkin mineraaliöljymäärät haittaavat jäteveden kemiallista ja biologista puhdistusta. Kemiallisessa puhdistuksessa öljy huonontaa flokkien laskeutumisominaisuuksia sekä aiheuttaa vaahtoamista. Biologisessa puhdistuksessa lietteen hapensiirtokyky ja laskeutumisominaisuudet heikkenevät öljyn vaikutuksesta /28/.

Öljyisten ja rasvaisten vesien erottaminen pinta-, saniteetti- sekä muista prosessivesistä on välttämätöntä siksi, että öljyn turhaa liukenemista jäteveteen ei tapahtuisi ja että käsiteltävä öljypitoinen jätevesimäärä jäisi pienemmäksi. Mineraaliöljyä liukenee veteen öljystä ja lämpötilasta riippuen 5 - 50 g/m³, mutta emulgoituneen öljyn määrä saattaa olla moninkertainen /28/.

Rasvaisten ja öljyisten jätevesien turhaa pumppausta ja sekoitusta olisi vältettävä, koska tällöin vedessä vielä mahdollisesti vapaana oleva öljy ja rasva emulgoituu voimakkaan sekoituksen takia veteen. Kuumaan veteen rasva ja öljy emulgoituvat huomattavasti paremmin kuin kylmään veteen /28/.

Öljyjä ja rasvoja voidaan erottaa jätevesistä mm. /28, 29/

- * öljynerotuskaivoilla
- * ilmaflotaatiolla
- * sentrifugoimalla
- * hajoittamalla emulsiot pH:ta alentamalla, koaguloimalla jne.
- * erilaisilla suodatusmenetelmillä
- * aktiivihiilikäsittelyllä
- * biologisilla menetelmillä.

3.2 Ongelmajätelaitokselle vietävät jäteliuokset

Ongelmajätelaitokselta saadun lausunnon mukaan vuonna 1997 ongelmajätelaitokselle toimitti jätteitä 28 eri pintakäsittelyalan yritystä, jotka toimivat 22 eri kunnassa. Toimitettujen jätteiden yhteismäärä oli n. 600 tonnia, joista n. 90 % oli epäorgaanisia jätteitä eri olomuodoissaan /74/.

Varsinaiset pinnoituskylvyt ovat oikein käsiteltyinä ja hoidettuina hyvin pitkäikäisiä, elektrolyyttisten sinkki-, kupari-, kromi- ja nikkelikylpyjen keskimääräinen käyttöikä on 5 - 10 vuotta. Syynä kylvyn pilaantumiseen on tavallisesti jonkin epäpuhtaudeksi lasketavan ionin liiallinen lisääntyminen elektrolyytissä, joka aiheutuu kylvyssä tapahtuvista kemiallisista muutoksista tai vieraiden ionien kulkeutumisesta kylpyyn /26/.

Tiheimmin uusittavia pinnoituskylpyjä ovat laimeat kromaatti-, sinkki- ja alumiini-pitoiset kylvyt, jotka uusitaan jopa n. 20 - 30 kertaa vuodessa. Metallipitoista jätettä syntyy kuitenkin eniten tehonsa menettäneiden peittäuskylpyjen hävityksessä /26/.

Käytetyt prosessikylvyt ovat sisältämiensä raskasmetallien, kuusiarvoisen kromin, happamuuden tai emäksisyyden tai vesistöä rehevöittävien yhdisteiden, kuten esimerkiksi fosfaattien, takia yleensä jätettä, jota ei sellaisenaan voida johtaa kunnalliseen viemäri-verkostoon /2/.

Kylvyt on käsitelty usein sekoittamalla ne laitoksen laimeisiin jätevesiin. Kylpyjen johtaminen jätevesien joukkoon on kuitenkin aiheuttanut vaikeuksia jätevesien neutra-loinnissa ja metallien saostamisessa. Puhdistamon toimintahäiriöiden seurauksena on liuenneessa muodossa olevia raskasmetalleja päässyt viemäriverkkoon tai suoraan vesistöön lupaehdot ylittäviä määriä. Seurauksena raskasmetallien karkaamisesta saattaa pahimmassa tapauksessa olla kunnallisen jätevesipuhdistamon aktiivilietekannan tuhoutuminen ja puhdistamolietteen raskasmetallipitoisuuksien nousu siinä määrin, että lietteen hyötykäyttö joudutaan keskeyttämään /2/.

Vuonna 1995 laaditussa ehdotuksessa vesiensuojelun tavoitteiksi vuoteen 2005 todetaan, että teollisuudesta peräisin olevaa vesistöjen lyijykuormitusta tulee vähentää yli 80 %, elohopeakuormitusta 60 % ja kadmiumkuormitusta noin 55 % vuosina 1993 - 2005. Muiden metallien osalta tavoitteet vaihtelevat 50 prosentista (arseeni) yli 90 prosenttiin (rauta ja titaani) /20/.

4. Jätevesien käsittely, vesien ja kemikaalien uusiokäyttö ja kierrätys sekä metallien ja kemikaalien talteenotto

Niin pintakäsittely- kuin muussakin teollisuudessa tulisi siirtyä ns. putkenpäätekniikasta, jossa tyydytään puhdistamaan syntyvät jätevedet, sellaiseen toimintaan, jossa keskityttäisiin ensisijaisesti vähentämään syntyvää kuormitusta. Tällaisen toiminnan esimerkeinä mainittakoon mm. vesien ja kemikaalien regenerointi ja kierrätys, prosessin muutokset sekä korvaavat kemikaalit ja käsittelyt /23/.

Tiukentuneiden ympäristövaatimusten sekä muuttuneiden asenteiden johdosta jätevesien käsittelyn tila on ratkaisevasti muuttunut parin viime vuosikymmenen aikana. 1970-luvun puolivälissä tehdyn kartoituksen tuloksena voitiin todeta, että tuolloin kyselyyn vastanneista syanidit hapetettiin noin 80 %:ssa laitoksista, kuusiarvoinen kromi pelkistettiin n. 75 %:ssa, pH säädettiin n. 60 %:ssa ja käsittelemättöminä (ml. pelkkä hypokloriittilisäys syanidien hapettamiseksi) jätteensä päästi n. 40 % laitoksista /26/.

Vaikka esim. kromi voidaan saostaa jätevesistä kemikaalien avulla, ei tämä sinänsä ratkaise raskasmetalliongelmaa kokonaan, sillä jokaista vesistä erotettua kromikiloa kohti syntyy 2,5 - 3,5 kiloa kromipitoista lietettä, joka pitää vielä toimittaa esimerkiksi ongelmajätelaitokselle. Toisenlaisilla ratkaisuilla metallit ja niihin sitoutunut pääoma voidaan ottaa talteen tai muuten hyödyntää uudelleen prosessissa /30/.

Jätevesien käsittely voidaan toteuttaa jatkuvatoimisena tai panosperiaatteella, riippuen mm. virtaaman suuruudesta, eri jätevesityyppien lukumäärästä ja niiden sisältämistä epäpuhtauspitoisuuksista sekä valitusta käsittelyprosessista. Pienille virtaamille panosprosessi on usein soveliaain ratkaisu ja suurille virtaamille vastaavasti jatkuvatoiminen prosessi on edullisempi /23, 30/.

Jätevesien pitoisuudet voidaan saattaa hyväksytylle tasolle joko käsittelemällä ne jollakin puhdistusmenetelmällä tai käyttämällä regenerointia ja talteenottoa, jolloin ainakin osa jätevesiin esim. metallien ominaisuudessa sitoutuneesta pääomasta saadaan talteen. Lisäksi ympäristöön päätyviin kuormitusmääriin voidaan vaikuttaa paitsi jätevesien käsittelyllä, epäsuorasti myös käyttämällä ympäristöystävällisempiä menetelmiä ja kemikaaleja. Nykyisin tunnetuilla puhdistusmenetelmillä pystytään varmasti alittamaan kaikilta osin asetetut raja-arvot; kyse on vain siitä, mitä se tulee maksamaan erilaisina suunnittelu-, laitteisto- ja käyttökustannuksina.

Jäteveden laatu poikkeaa "Asumajätevesistä poikkeavien jätevesien johtaminen yleiseen viemäriin" -työryhmän ehdottamista ohjearvoista happamuuden, metallien (kokonaiskromi, kupari, sinkki, nikkeli, lyijy, elohopea, hopea, arseeni ja kuusiarvoinen kromi)

sekä rasvan ja öljyn suhteen useilla teollisuuden toimipaikoilla. Kokonaiskromipitoisuus ylittyi metalleista yleisimmin. Kuparin, nikkelin, sinkin ja kadmiumin pitoisuuksien ylittyminen oli erityisesti metalliteollisuuden ongelma. Taulukossa 3 on eräitä tunnuslukuja maassamme syntyvistä, yleiseen viemäriverkkoon johdettavista jätevesistä /19/.

Taulukko 3. Yleiseen viemäriverkkoon johdettujen jätevesien tarkkailu Suomessa /19/.

Yhdiste	Tarkkailtu jätevesi 1000 m ³	Vuosikeski- arvo	Yksikkö	Toimipaik- kojen lkm	Poikkeamat ehdotetuista raja-arvoista* 1000 ³	Toimi- paikko- jen lkm
pH*	6 493	7,50	pH	134	945	17
kokonaisfosfori	8 218	15,14	mg/l	105	-	0
kiintoaine	5 102	540,33	mg/l	67	-	0
BOD7	5 962	1 148,99	mg/l	63	-	0
kokonaiskromi*	1 465	2,37	mg/l	61	506	23
kadmium*	937	0,03	mg/l	47	155	11
sinkki*	1 046	1,67	mg/l	47	152	12
kupari*	1 110	0,86	mg/l	46	290	17
nikkeli*	848	0,40	mg/l	44	117	12
lyijy*	940	0,26	mg/l	40	113	7
kokonaistyyppi	3 850	49,49	mg/l	39	-	0
sähkönjohtavuus	1 463	463,89	mS/m	23	-	0
öljy ja rasva	1 491	117,78	mg/l	18	-	0
syanidi*	469	0,09	mg/l	16	0	1
rauta	262	53,55	mg/l	16	-	0
sulfaatti	657	198,18	mg/l	15	-	0
permangaatti ¹⁾	1 001	990,24	mg/l	13	-	0
COD-Mn ¹⁾	658	1 288,38	mg/l	12	-	0
ammoniumtyyppi	1 804	9,19	mg/l	11	-	0
COD-Cr	568	1 922,50	mg/l	11	-	0
elohopea *	200	0,00	mg/l	9	5	2
hopea*	164	0,07	mg/l	8	8	4
arseeni*	135	0,05	mg/l	6	0	1
kloridi	112	167,84	mg/l	6	-	0
mineraaliöljy	48	39,34	mg/l	6	-	0

* Asumajätevesistä poikkeavien jätevesien johtaminen yleiseen viemäriin.

1) Permangaatti ja COD-Mn eivät kuvaa teollisuusjätevesien hapenkulutusta ja koemittaukset on suositeltu korvattavan COD-Cr-mittauksilla /19/.

4.1 Käsitlemättömien tai puutteellisesti käsiteltyjen jätevesien vaikutus kunnallisen puhdistamon toimintaan ja puhdistamolietteen hyötykäyttöön

Vaikka jätevesien sisältämät raskasmetallipitoisuudet tilavuusyksikköä kohden ovat yleensä melko pieniä, muodostuu niistä vuositasolla melko suuria määriä. Edelleen on kuitenkin huomioitava pintakäsittelylaitosten aiheuttamien päästöjen prosentuaalinen osuus maan kokonaispäästöistä. Tällä tavoin tarkasteltaessa huomataankin, että pintakäsittelytoiminta ei olekaan niin suuri päästöjen aiheuttaja kuin on ehkä totuttu ajattelemaan. Taulukossa 4 on havainnollistettu em. asiaa Ruotsin osalta.

Taulukko 4. Laskennallisia arvoja puhdistettujen (viemäriin tai vesistöön johdettujen) pintakäsittelylaitosten jätevesien sisältämien aineiden kokonaismäärille Ruotsissa vuonna 1985 /27/.

Aine	Kokonaismäärä 1985	Prosenttia maan kokonais- päästöistä
kiintoaines	50 tn	0,2
Fe	16 tn	0,5
Zn	18 tn	1,3
Cr	15 tn	7
Ni	12 tn	12
Cu	6 tn	9
Pb	0,3 tn	0,8
Sn	0,8 tn	
Cd	60 kg	2
P	4 tn	
N	17 tn	
F	7 tn	
öljy tot.	17 tn	

Suomen osalta ei vastaavaa tilastoa liene tehty, mutta Ruotsia koskevaa taulukkoa voitaneen pitää suuntaa-antavana.

Pintakäsittelylaitosten jätevedet vaikuttavat viemäriverkossa haitallisesti pääasiassa kahdella eri tavalla /18/:

- a) Raskasmetallit ja syanidit aiheuttavat haittaa lähinnä puhdistamon toiminnalle, lietteen hyötykäytölle tai ympäristölle yleensä.

- b) Happamat tai hyvin emäksiset, kuumat, rasvaiset mineraaliöljypohjaiset, sulfidi-, sulfaatti-, sulfiitti-, ammoniakki-, ammonium- tai magnesiumipitoiset jätevedet aiheuttavat haittaa lähinnä viemäriverkolle.

On arvioitu, että Ruotsissa toimivissa n. 700:ssa sekä Tanskassa, Norjassa ja Suomessa kussakin toimivissa n. 200 pintakäsittelylaitoksessa käytettävien erilaisten aineiden ja kemiallisten yhdisteiden lukumäärä on 2 000 - 3 000. Yleisimmät käytettävät kemikaalit on esitetty prosesseittain jaoteltuina liitteessä 2 /27/.

Pintakäsittelylaitosten jätevesien sisältämiä ympäristölle haitallisia tai jäteveden käsittelyä vaikeuttavia aineita ovat mm. seuraavat /24/:

kationit: alumiini (Al), ammonium (NH_4^+), kadmium (Cd), kromi (Cr), kupari (Cu), lyijy (Pb), nikkeli (Ni), rauta (Fe), sinkki (Zn), tina (Sn)

anionit: boraatit (BO_3^{3-}), fluoridit (F^-), fosfaatit (PO_4^{3-}), kloridit (Cl^-), nitraatit (NO_3^-), sulfaatit (SO_4^{2-}), sulfidit (S^{2-}), syanidit (CN^-)

orgaaniset aineet: öljyt, rasvat, liuottimet, glukonihappo, EDTA, NTA, trietanoli-amiini (TEA), sitruunahappo, oksaalihappo, viinihappo.

Orgaaniset aineet jaetaan käsiteltävyytensä perusteella kolmeen ryhmään. Aineen käsiteltävyyteen jätevedenpuhdistamolla vaikuttavat sen hajoavuus, haihtuvuus, myrkyllisyys ja kertyvyys /18/.

Ryhmä I Käsiteltävät aineet

Suuret pitoisuudet voivat kuitenkin aiheuttaa vakaviakin häiriöitä puhdistamon toiminnalle esimerkiksi voimakkaan hajoitustoiminnan seurauksena syntyvän hapen puutteen vuoksi.

Ryhmä II Rajoitetussa määrin käsiteltävät aineet

Aine voi haitata puhdistamon toimintaa, jos pitoisuudet ovat suuria. Aineen biologinen hajoittaminen voi edellyttää puhdistamon mikrobikannan sopeuttamista sille. Aine voi olla helposti haihtuva, kaasuna helposti syttyvä tai muuten haitallinen.

Ryhmä III Käsitteeseen kelpaamattomat aineet

Aineet voivat olla esimerkiksi biologisesti hajoamattomia, hyvin myrkyllisiä, eliöihin kertyviä tai viemäriverkoston tai puhdistamon kannalta viemäriin johdettavaksi kelpaamattomia /18/.

Edellä mainittuihin ryhmiin kuuluvia, pintakäsittelylaitoksissa yleisesti käytettäviä aineita ovat mm. kompleksinmuodostajat NTA (ryhmä II), EDTA (ryhmä III) ja tensidit (ryhmät I - III) /18/.

Kompleksinmuodostajilla on kyky sitoa raskasmetalleja ja pitää ne vesiliuoksessa, joten kompleksinmuodostajat voivat lisätä puhdistamolta lähtevän jäteveden raskasmetallipitoisuuksia. Monet kompleksinmuodostajat ovat lisäksi hitaasti hajoavia, joten niiden johtamista yleiseen viemäriin tulee välttää /18/.

Taulukko 5. Erään suomalaisen kaupungin jätevedenpuhdistamon jätevesien sisältämien raskasmetallien saapuvat ja lähtevät kuormat (g/d) sekä niiden perusteella lasketut sitoutumisprosentit puhdistamolietteeseen /31/.

Kuorma (g/d)	Kadmium	Kromi	Kupari	Elohopea	Nikkeli	Lyijy	Sinkki
tuleva	22	450	2300	19	610	680	9000
lähtevä	4	170	590	22	460	240	8200
sitoutumis-%	82	62	74	< 0	25	65	9

Luvuista voidaan nähdä, että raskasmetallit ovat sitoutuneet puhdistamolietteeseen vaihtelevassa määrin, lukuun ottamatta elohopeaa, jonka sitoutumisprosentti on negatiivinen mahdollisesti kompleksinmuodostajien läsnäolon tai analysointivirheen vuoksi.

Fosfaatit eivät ole myrkyllisiä, mutta ravintosuoloina ne ovat haitallisia luonnon vesissä aiheuttaen mm. rehevöitymistä vesistöissä. Lisäksi ne voivat haitata joidenkin raskasmetallien saostamista. Kunnallisissa jätevedenpuhdistuslaitoksissa on fosfaattien poisto /32/.

Kompleksinmuodostajista syanidi on perinteisin ja tavanomaisin, koska syanidipohjaisissa kylvyissä metallit esiintyvät metalli-syanidikomplekseiden (esim. NaCN) muodossa. Yleensä kompleksinmuodostajilla tarkoitetaan kuitenkin muita yhdisteitä, (mm. ammoniakki, natriumglukonaatti, sitruuna-, viini-, heptaglukoosi- ja glykolihamppo,

EDTA, EDTA-Na eli etyleenidiamiinitetraetikkahapon natriumsuolat, TEA eli trietanoliamiini, DTPA, HEDP, ADPA eli asetodifosfonihappo ja NTA eli nitrilotrietikkahappo, di- ja polyfosfaatit), joita esimerkiksi rasvanpoisto- ja pinnoituskylvyissä käytetään lisäaineina. Kompleksinmuodostajat estävät tai haittaavat raskasmetallien saostamista hydroksideina ja joillakin metalleilla myös sulfideina. Kompleksinmuodostajat voivat olla haitallisia myös vesistöissä. EDTA on biologisesti vaikeasti hajoava, NTA on tässä suhteessa parempi ja glukonaatit ovat biologisesti hajoavia /27, 32, 33, 34, 35/.

Kromi (kuten myös sinkki, rauta ja monet muut metallit) on tarpeellinen hivenaine eliöille. Kromi esiintyy kolmessa eri hapetusasteessa, 2+, 3+ ja 6+, joista 3+ ja 6+ ovat yleisimmät. Kuusiarvoisessa muodossaan (Cr^{6+}) kromi on hapettava, syövyttävä, herkitävä ja myrkyllinen karsinogeeni, joka pitkäaikaisessa altistuksessa voi aiheuttaa sekä muutoksia elimistössä että keuhkosyöpää ($\text{HTP}_{8\text{h}} 50 \mu\text{g}/\text{m}^3$). Kolmiarvoisen kromin (Cr^{3+}) vaikutukset terveyteen ovat kuusiarvoista huomattavasti vähäisemmät, joskin sekin on luokiteltu ärsyttäväksi aineeksi. Sen ei ole todettu aiheuttavan syöpää, mutta se on terveydelle haitallista hengitettynä ja ärsyttää ihoa ($\text{HTP}_{8\text{h}} 500 \mu\text{g}/\text{m}^3$) /67/.

Tensidien on oltava biologisesti hajoavia, mikä on asettanut vaatimuksia rasvanpoistokylvyille. **Öljyä** voi olla epäpuhtautena kylvyissä, rasvanpoistokylvyissä emulgoituneena jopa 10 g/l /32/.

Syanidiyhdisteet ovat myrkyllisiä useimmille organismeille. Niiden myrkyllisyys riippuu kuitenkin suuresti määrin siitä, ovatko ne kompleksimuodossa. Syanidi-ioni (CN^-) muuntuu biologisesti hiilidioksidiksi, ammoniakiksi, rodanidiksi ja aminohapoiksi. Vesissä syanidi esiintyy syaanivetynä, HCN. Syanideilla on jo hyvin alhaisinakin pitoisuuksina haitallinen vaikutus aktiivilietelaitosten ja biologisten suodattimien mikroorganismeille, elleivät ne ole tottuneet syanideihin. Esimerkiksi aktiivilietteen alkueläimet voivat kuolla jo syanidipitoisuudessa 1 mg/l. Haihtuva syaanivety on hyvin myrkyllistä ja sitä onkin käytetty esim. kaasukammioteloituksissa Yhdysvalloissa /28, 36/.

Typpi ja typpiyhdisteet. Typpi vaikuttaa fosforin tavoin vesistöjen rehevöitymiseen ja mm. leväkukintojen syntyyn. Vaikka typpikuormitus tuleekin mereen lähinnä yhdyskuntajätevesistä, aiheutuu kuormitusta myös esim. sellaisista pinnoitusprosesseista, joissa käytetään typpihappoa tms. Suurimpien kaupunkien, kuten Espoon, jätevedenpuhdistamoilla onkin jo otettu käyttöön typenpoistolaitoksia. Pienemmällä puhdistamoilla ei typenpoistoa tietävästi juuri suoriteta, joten on mahdollista, että monille teollisuuslaitoksille asetetaan tulevaisuudessa raja-arvot myös typpipäästöjen osalta. Esimerkiksi Ranskassa on nitriitille (NO_2^-) asetettu raja-arvoksi jätevesissä 1 mg/l. Typen suhteen on kuitenkin muistettava, että sen osuus ilman sisältämistä kaasuista on prosentuaalisesti suurin (n. 78 %) ja, että esim. eräät myrkylliset sinilevälajit pystyvät ottamaan tarvitsemansa typen myös ilmasta /75, 88/.

Nitriittejä voidaan poistaa jätevesistä hapettamalla natriumhypokloriitilla (NaOCl) (pH = 6), ammoniumpersulfaatilla ((NH₄)₂S₂O₈) tai persulfiittihapolla (H₂SO₅). Nitriittejä voidaan poistaa jätevesistä myös pelkistämällä esim. natriumbisulfiitilla (NaHSO₃) pH:ssa 2 tai sulfaamihapolla (NH₂SO₃H) pH-arvossa 4 /88/.

Sulfaatti (SO₄²⁻) on luonnossa hyvin yleisesti esiintyvä kemiallinen yhdiste, jota on mm. merivedessä n. 2,2 g/l. Sulfaatti saattaa kuitenkin tietyissä olosuhteissa aiheuttaa betonisten viemäriputkien vaurioitumista, minkä vuoksi jätevesien sulfaattipitoisuudelle on asetettu raja-arvoja eräillä alueilla. Veden pH:lla ei ole vaikutusta sulfaattikorrosioon. Nykyisin viemäriputket voidaan valmistaa sulfaatin kestävästä sementistä, mutta vanhoja viemäreitä ei tällaisista putkista ole rakennettu. /28, 81/.

Sulfaatit saavat aikaan paisumisvaurioita, jotka syntyvät sulfoaluminaatin kiteytyessä. Turmeltuminen voi olla hyvin kohtalokasta, sillä vaurio ei ole ainoastaan pinnallinen, vaan tunkeutuu syväälle betoniin. Portland-sementteihin lisätään valmistusvaiheessa kipsiä (kalsiumsulfaattia, CaSO₄) säätelemään sementin sitoutumista. Tästä ei aiheudu paisumisvaurioita, sillä sementtiin lisätty kipsi kuluu loppuun ennen kuin betonimassa alkaa kovettua. Sulfaatit ovat vaarallisia vasta sitten, kun kovettunut betoni joutuu niiden vaikutuspiiriin /28/.

Sulfaattivaurion kemiallisessa reaktiossa sulfaatit reagoivat ensin sementtikiven kalsiumhydroksidin kanssa, jolloin muodostuu kipsiä. Tämän jälkeen sulfaatti-ionit ja kipsi reagoivat edelleen kalsiumaluminaattihydraattien (3CaO x Al₂O₃ x nH₂O) kanssa. Tällöin muodostuvan kalsiumsulfoaluminaatin eli ettringiitin (3CaO x Al₂O₃ x 3CaSO₄ x 32H₂O) moninkertainen tilavuus verrattuna lähtöaineiden tilavuuteen on pääsyy betonin sulfaattivaurioiden syntyyn /81, 82/.

Portland-sementtibetonin kemiallista vaurioitumista *merivedessä* voidaan tarkastella vyöhykkeittäin betonin pinnan alla. Lyhyesti selostettuna vyöhykkeissä tapahtuu seuraavaa: Ensimmäisestä (uloimmasta) vyöhykkeestä liukenee kalkkia ja osa siitä muuttuu karbonaatiksi. Betonin pintaan muodostuu aragoniittikerros (CaCO₃) ja sen läpäisevyys laskee. Toisessa vyöhykkeessä betonista liukenee kalkkia, sinne muodostuu kipsiä (CaSO₄ x 2H₂O) ja huokosiin saostuu brusiittia (Mg(OH)₂). Betonin läpäisevyys laskee. Kolmannessa vyöhykkeessä betonista liukenee kalkkia ja sinne muodostuu ettringiittiä. Ettringiitillä on taipumus kerätä vettä, mikä johtaa yhdisteen paisumiseen ja sisäisen paineen kasvuun. Betoniin muodostuu säröjä ja sen läpäisevyys kasvaa. Sisimmässä vyöhykkeessä betonista liukenee kalkkia ja sinne muodostuu kloroaluminaattihydraattia (3CaO x Al₂O₃ x CaCl₂ x 10H₂O). Betoniin muodostuu säröjä ja sen läpäisevyys kasvaa /82/.

Yleensä *meriveden* haitallisen vaikutuksen ajatellaan johtuvan sen sisältämästä sulfaattista, joka johtaa ettringiitin muodostumiseen. Sulfaatin osuutta vaurioitumiseen pidetään jopa niin keskeisenä, että merivesikorrosio on samaistettu hitaasti etenevään sulfaattikorrosioon. Portland-sementtibetonin sulfaatinkestävyyden parantamiskeinona pidetään sementin trikalsiumaluminaattipitoisuuden rajoittamista /82/.

Sulfaatin viemärille aiheuttaman rasituksen määrä riippuu ennen kaikkea sulfaatin pitoisuudesta. Rasitusasteet ja vastaavat sulfaattipitoisuudet ovat seuraavat /81/:

- ei rasitusta < 200 mg SO₄²⁻/l
- heikko rasitus 200 - 600 mg SO₄²⁻/l
- kohtalainen rasitus 600 - 3 000 mg SO₄²⁻/l
- vahva rasitus 3 000 - 6 000 mg SO₄²⁻/l
- hyvin vahva rasitus > 6 000 mg SO₄²⁻/l.

Normaaleissa jätevesiolosuhteissa betoni kestää kemiallista korroosiota hyvin. Betoni-putkia merkittävimmin kemiallisesti rasittavat tekijät ovat pH ja sulfaattipitoisuus. Yleiseen viemäriin laskettavan jäteveden sallittu pH-arvo liikkuu välillä 6 - 11 sekä sulfaattipitoisuus alle 500 mg/l. Nämä raja-arvot betoniputki kestää pitkäaikaisesti /81/.

Jätevesien sulfaattipitoisuudelle on annettu raja-arvoja vain eräissä maissa, esim. Suomessa, Ruotsissa ja Saksassa, mutta esim. Ranskassa tai Parcom/Helcom-suosituksissa ei tällaisia raja-arvoja ole. Betonin sulfaattikorrosio on hyvin monimutkainen ilmiö, joka vaatii lisäselvityksiä yhtenäisen eurooppalaisen raja-arvokäytännön luomiseksi sulfaatin osalta.

4.1.1 Puhdistamolietteen raskasmetallit

Raskasmetallit ovat erityinen huolenaihe ympäristössä biologisen hajoamattomuutensa ja kertymisominaisuuksiensa vuoksi. Teollistumisen ja liikenteen myötä niiden pitoisuudet ovat nousseet ympäristössämme erityisesti tällä vuosisadalla. Viemäriin joutu-
neet raskasmetallit estävät usein puhdistamolietteen hyötykäytön. Ympäristönsuojelun kannalta olisi kuitenkin tärkeää palauttaa jätevesilietteen ravinteet hyötykäyttöön, esim. lannoitteeksi /31/.

Raskasmetallit kulkeutuvat puhdistamolietteeeseen ennen muuta pienestä ja keski-suuresta teollisuudesta, koska ne yleensä kuuluvat samaan viemärintijärjestelmään kuin kotitaloudet. Suurilla teollisuuslaitoksilla on yleensä omat jätevedenpuhdistamot, joiden kautta prosessi- ja muut jätevedet johdetaan vesistöön. Raskasmetalleja saattaa lisäksi joutua vesiin laboratorioista, tavallisten asumajätevesien ja hulevesien seassa tai puhtasvesiputkistojen korroosion seurauksena. Yleensä puhdistamolle tulevan jäte-

veden raskasmetallipitoisuudet vaihtelevat hyvin paljon riippuen erityisesti teollisuuden aiheuttamasta kuormituksesta. Suuri osa jätevesien raskasmetallikuormituksesta onkin lyhytaikaisten huippupitoisuuksien aiheuttamaa. Pitoisuuspiikkien karsiminen vähentäisi ratkaisevasti puhdistamolietteen raskasmetallipitoisuuksia /31/.

4.1.2 Raskasmetallipitoisuuksien määrittäminen sekä raja-arvot* puhdistamolietteen hyötykäytölle

Jäteveden metallipitoisuuksia luotettavampi raskasmetallikuormituksen indikaattori on suoraan lietteestä tehtävä raskasmetallien määrittäminen. Puhdistamolietteen raskasmetallipitoisuudet kuvaavat jatkuvaa metallikuormitusta, jolloin lietteen pitoisuuksien voidaan olettaa osoittavan myös sellaiset nopeat kuormitushuiput, jotka jäävät jaksoittain tapahtuvassa näytteenotossa havaitsematta. Lietteiden metallipitoisuudet ovat myös huomattavasti suurempia kuin jätevedessä, jossa ne ovat usein määrittämiskokouksen rajoilla. Lietteistä laboratoriossa tehtävät määrittämiset ovatkin sen vuoksi yksinkertaisempia ja luotettavampia. Tavanomaisessa kuormitustilanteessa pitoisuuksien mittaaminen jätevedestä ei ole järkevää. Hyödyllisimmillään *jätevedestä tehtäviä raskasmetallianalysejä voidaan käyttää jäljitettäessä raskasmetallipäästöjä aiheuttavia kuormittajia* /31/.

Kadmiumpitoisuuden raja-arvo maanviljelyskäyttöön tarkoitettulle puhdistamolietteelle on 3,0 mg/kg (ppm). Valtioneuvoston päätöksen 282/94 mukaan vuoden 1998 alkuun mennessä on pyrittävä saavuttamaan raja-arvo 1,5 mg/kg. Puhdistamolietteen keskimääräinen kadmiumpitoisuus on Suomessa ollut 1,8 mg/kg /31/.

Kromipitoisuuden vastaava raja-arvo on 300 mg/kg ja lietteiden keskimääräinen kromipitoisuus Suomessa 105 mg/kg /31/.

Kuparipitoisuuden raja-arvo on 600 mg/kg ja lietteiden keskimääräiset pitoisuudet noin 300 mg/kg /31/.

Elohopeapitoisuuden raja-arvo maanviljelyskäytölle on 2,0 mg/kg ja lietteiden keskimääräinen pitoisuus 1,9 mg/kg. Vuoden 1998 alkuun mennessä on pyrittävä saavuttamaan raja-arvo 1,0 mg/kg, jos lietettä käytetään maanviljelykseen. Elohopea on korkeimmille organismeille kaikkein haitallisimpia raskasmetalleja. Kaikki elohopeayhdisteet eivät kuitenkaan ole yhtä haitallisia kuin esimerkiksi elohopeakloridi /28, 31/.

Nikkelin raja-arvo on 100 mg/kg ja maan keskiarvo 37 mg/kg /31/.

Lyijyn ja sinkin raja-arvot maanviljelyskäytölle ovat 100 mg/kg (vuoden 1998 alusta) ja 1 500 mg/kg. Puhdistamolietteen keskimääräinen lyijypitoisuus on ollut 91 mg/kg ja sinkkipitoisuus 684 mg/kg /31/.

* Kaikki pitoisuudet ilmoitettu suhteessa lietteiden kuiva-aineseen (mg/kg kuiva-ainetta).

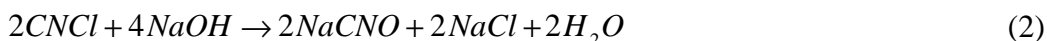
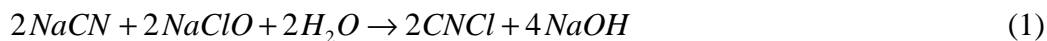
Tarvittava tekniikka metallipitoisten jätevesien käsittelemiseksi niiden syntypaikalla on olemassa, eivätkä teollisuuden jätevesien sisältämät raskasmetallipitoisuudet ole välttämättä esteenä jätevesilietteen nykyistä laajemmalle hyötykäytölle. Ratkaisevaa lietteen raskasmetallipitoisuuksien ja vesistön kuormituksen kannalta on kokonaiskuormitus, mikä on otettava huomioon myös teollisuuden jätevesien esipuhdistustarvetta arvioitaessa. Tärkeää on, että suurilla teollisuusyksiköillä puhdistuslaitokset ovat kunnossa. Pienet laitokset ovat lyhyistä kuormitushuipuista huolimatta yleensä kokonaisuuden kannalta vähemmän merkityksellisiä /31/.

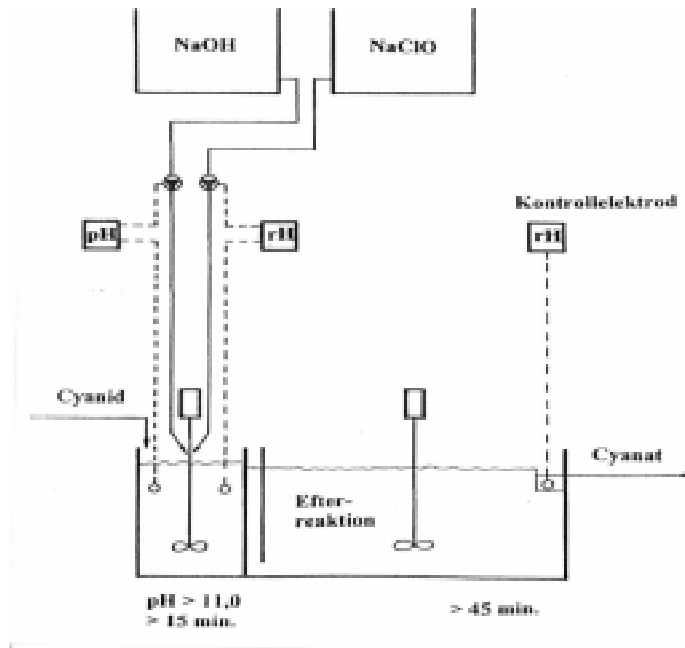
4.2 Jätevesien käsittely kemiallisilla ja sähkökemiallisilla menetelmillä

4.2.1 Syanidien hapetus

Syanidihdisteet on hajotettava hapettamalla, ennen emäksisten, syanidipitoisten jätevesien sekoittamista muihin jätevesiin tai johtamista viemäriin. Tavallisin menetelmä on kemikaalihapetus vähemmän myrkylliseksi syanaatiksi (CNO) tai useimmiten hiilidioksidiksi (CO₂) ja typpikaasuksi (N₂). Hapetuskemikaaleina käytetään tavallisesti natriumhypokloriittia (NaClO). Kuvassa 1 esitetään tyypillinen syanidien hapetuksessa käytetty laitteisto. Myös elektrolyysiä voidaan käyttää syanidien hapetuksessa /35/.

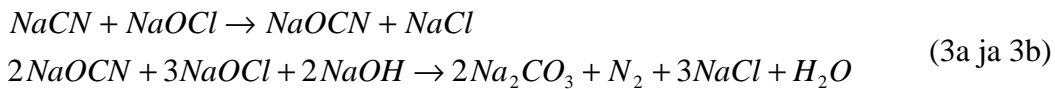
Syanidihdisteet hajoavat syanaatiksi esim. seuraavien reaktioyhtälöiden mukaisesti /35/:





Kuva 1. Syanidien hapetuslaitteisto /35/.

Syanidin hapetus tapahtuu seuraavien reaktioyhtälöiden mukaan /35, 88/:



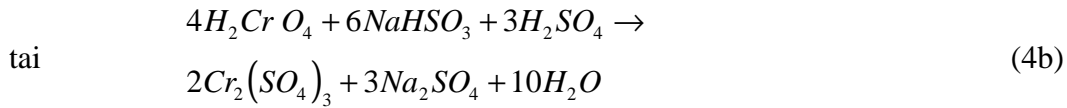
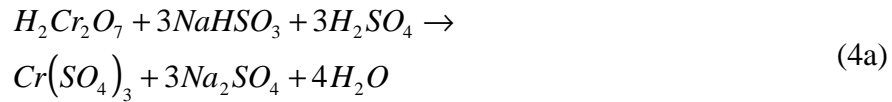
Hapetusprosessin pH on pidettävä riittävän korkeana (>11,5), jotta vältetään myrkyllisten kloori- ja syaanivetykaasujen muodostumiselta.

Syanidien hapetuksessa voidaan käyttää myös muita hapettimia (ks. kohta 5.8.7).

4.2.2 Kromaattien pelkistys

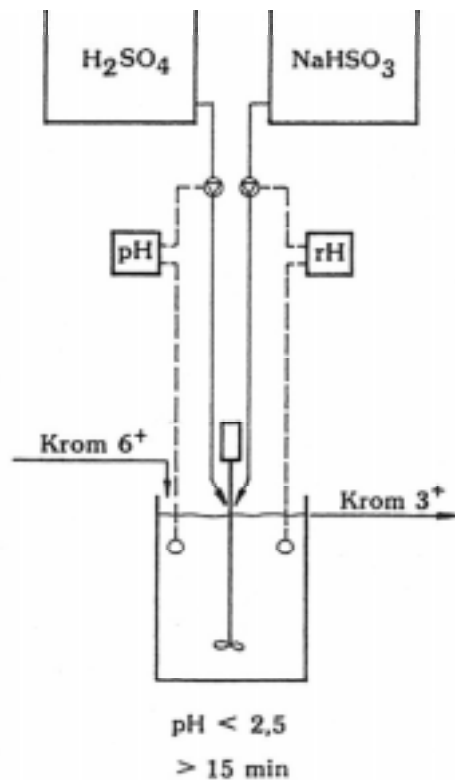
Kromihapossa ja kromaateissa kromi on sidottuna happeen negatiivisessa ionissa, anionissa (CrO_4^{2-}), jossa kromilla on hapetusluku +6. Kromaattien vaarattomaksi tekemisen ensimmäinen vaihe on kromin pelkistäminen kolmiarvoiseen muotoon Cr^{3+} . Pelkistäminen tapahtuu pelkistysaineen, esim. natriumvetysulfiitin, kanssa tapahtuvassa reaktiossa (ks. kuva 2). Kolmiarvoinen kromi voidaan edelleen muuttaa niukkaliukoiseksi kromi(III)-hydroksidiksi /25, 35/.

Kuusiarvoinen kromi pelkistyy kolmiarvoiseksi seuraavan reaktioyhtälön mukaisesti /88/:



Kromin pelkistämiseksi kuusiarvoisesta kolmiarvoiseksi pH:n on oltava $\leq 2,5$ /88/.

Pelkistäminen voidaan suorittaa myös esimerkiksi rikkidioksidilla (SO₂), raudalla ja rauta(II)-suoloilla, kuten rautakloridilla (FeCl₂) tai rautasulfaattilla (FeSO₄), sekä natriumsulfiitilla (Na₂SO₃), natriumpyrosulfiitilla (Na₂S₂O₅) tai natriumditioniitilla (Na₂S₂O₄). Pelkistysreaktio tapahtuu joko happamassa tai emäksisessä ympäristössä pelkistävästä aineesta riippuen /35, 88/.

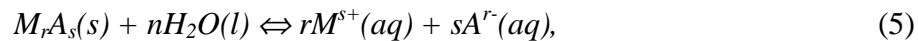


Kuva 2. Kromaattien pelkistyslaitteisto /35/.

4.2.3 Metallien saostus

Liukenemisen ja saostumisen teoriaa

Niukkaliukoisen suolan liukenemistä veteen voidaan kuvata seuraavalla yhtälöllä /37/:



jossa M_rA_s on metallin M ja hapon A välisessä reaktiossa syntynyt suola.

Tasapainossa sekä suolan liukenemis- että saostumisnopeudet ovat yhtä suuret eli syntyvät saostumat liukenevat samalla nopeudella kun niitä syntyy. Koska systeemissä on sekä kiinteä- että liuosfaasi, on kyseessä heterogeeninen tasapaino. Ylläesitetyn yhtälön tasapainovakio on seuraava /37/:

$$K = \frac{[M^{s+}]^r [A^{r-}]^s}{[M_rA_s][H_2O]^n}, \quad (6)$$

josta edelleen

$$K = \frac{(a_{M^{s+}})^r (a_{A^{r-}})^s}{a_{M_rA_s} \cdot a_{H_2O}^n}, \quad (7)$$

jossa a on ko. aineen aktiivisuus.

Laimeissa liuksissa liuksessa olevien ionien aktiivisuus on yhtä suuri kuin niiden konsentraatio. Liuottimen ja kiinteän aineen aktiivisuudet ovat 1. Tasapainovakio sievenee muotoon /37/:

$$K_{sp} = [M^{s+}][A^{r-}]^s \quad (8)$$

Tasapainovakiota K_{sp} kutsutaan suolan liukoisuustuloksi, jonka arvo riippuu lämpötilasta. Yleensä liukoisuustulon arvot ilmoitetaan 25 °C:ssa. Kun liukoisuustulo tunnetaan, voidaan suolan liukoisuus laskea ja päinvastoin. Esimerkkeinä niukkaliukoisten suolojen liukoisuustulosten lukuarvoista mainittakoon kromihydroksidi, $Cr(OH)_3$, jonka liukoisuustulo on $1,0 \times 10^{-30} \text{ mol}^4 \text{ dm}^{-12}$, sekä sinkkihydroksidi, $Zn(OH)_2$, jonka liukoisuustulo on $7,0 \times 10^{-18} \text{ mol}^3 \text{ dm}^{-9}$. Lähteestä riippuen lukuarvoissa esiintyy hieman eroja /37/.

Taulukko 6. Yleisimpien pintakäsittelyprosesseissa esiintyvien raskasmetallihydroksidien ja -sulfidien liukoisuustuloja /85/.

Metalli	-hydroksidi		-sulfidi	
	kaava	liukoisuustulo	kaava	liukoisuustulo
Alumiini	Al(OH) ₃	2 x 10 ⁻³²	-	-
Hopea	AgOH	1,24 x 10 ⁻⁸	Ag ₂ S	1,6 x 10 ⁻⁴⁹
Kadmium	Cd(OH) ₂	1,3 x 10 ⁻¹⁴	CdS	5,1 x 10 ⁻²⁹
Kromi	Cr(OH) ₃	3 x 10 ⁻²⁸	-	-
Kupari	Cu(OH) ₂	2 x 10 ⁻¹⁹	CuS	8 x 10 ⁻⁴⁵
Lyijy	Pb(OH) ₂	10 ⁻⁷ ...10 ⁻¹³	PbS	3 x 10 ⁻²⁸
Nikkeli	Ni(OH) ₂	5,8 x 10 ⁻¹⁵	NiS	1 x 10 ⁻²⁶
Rauta (II)	Fe(OH) ₂	4,8 x 10 ⁻¹⁶	FeS	3,7 x 10 ⁻¹⁹
Rauta (III)	Fe(OH) ₃	8,7 x 10 ⁻³⁸	-	-
Sinkki	Zn(OH) ₂	4 x 10 ⁻¹⁷	ZnS	6,9 x 10 ⁻²⁶
Tina (II)	Sn(OH) ₂	5 x 10 ⁻²⁶	SnS	n. 10 ⁻²⁰
Tina (IV)	Sn(OH) ₄	1 x 10 ⁻⁵⁶	-	-

Ionitulo on muodoltaan analoginen liukoisuustulon kanssa (yhtälöt 5 ja 8). Se ei kuitenkaan ole sama asia kuin liukoisuustulo, sillä liukoisuustulo ilmoittaa ne ionien tasapainokonsentraatiot, jotka vallitsevat, kun ionit ovat tasapainossa kiinteän faasin kanssa. Ionitulo sen sijaan ilmoittaa vain liuoksen hetkelliset konsentraatiot. Ionitulo voidaan laskea mille tahansa tilanteelle /37/.

Saostumista tapahtuu aina, kun ionitulo ylittää liukoisuustulon, ja sitä jatkuu niin kauan, kunnes ionitulo on yhtä suuri liukoisuustulon kanssa. Niiden avulla voidaan laskea, tapahtuuko saostumista, mutta ei saostumisen nopeutta /37, 38/.

Lämpötilan lisäksi myös pH-arvolla on vaikutusta suolan liukoisuuteen. Tähän perustuu metallien saostaminen esim. jätevesistä kemikaaleja apuna käyttäen. Koska kullekin metallisuolalle on olemassa oma pH-arvonsa, ns. isoelektrinen piste, jossa liukoisuus nesteeseen on kaikkein pienin, on kaikki metallit periaatteessa saostettava liuoksista eri pH-arvoissa (ks. taulukko 7). Käytännössä pH-alueella 7,5 - 9 saadaan kuitenkin kaikki pinnoitusprosesseissa esiintyvät metalli-ionit saostumaan jokseenkin täydellisesti lukuun ottamatta Ni²⁺- ja Cd²⁺-ioneja, jotka saostuvat kunnolla vasta, kun pH on vähintään 9,5. Tällöin on ongelmana kuitenkin se, että alhaisemmassa pH:ssa saostuneet kromi- ja alumiinihydroksidi alkavat tällöin liueta uudelleen /25, 37/.

Kadmium, elohopea ja lyijy eivät saostu helposti hydroksideina, joten natriumkarbonaattia (Na₂CO₃) voidaan käyttää kadmiumin ja lyijyn saostuksessa ja natriumsulfidia (Na₂S₂) elohopean saostukseen /33/.

Taulukko 7. Tärkeimpien metallihydroksidien saostumisen pH-alueet /69/.

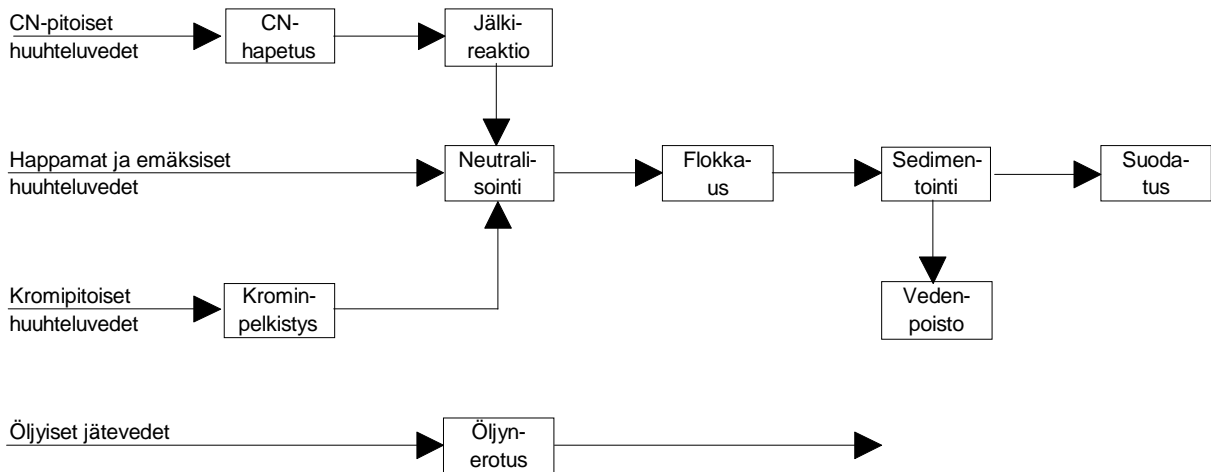
Metalli- ioni	pH-arvo			Saostus- kemikaali ¹⁾	Jäljelle jäävä pitoisuus ²⁾
	Saostuminen alkaa	Varsinainen saostumisalue	Uudelleen liukeneminen		
Fe ³⁺	2,8	3,5	-	N, K, S	2 mg/l
Sn ²⁺	3,9	kolloidinen	10,6	N	-
Al ³⁺	4,3	4,8	8,5	N, K, S	2 mg/l
Cr ³⁺	5,5	6,3 - 6,5	9,2	N, S	2 mg/l
	5,5	6,3 - 6,5		K	-
Be ²⁺	5,8	ei määr.	-	N, S	-
Cu ²⁺	5,8	7,5	-	N, K	1 mg/l
Cu ²⁺	5,8	7,5	-	N, K	1 mg/l
	5,8	8,5	-	S	
Zn ²⁺	7,6	8,3	> 11	N	3 mg/l
	7,6	8,3	-	K	
	7,4	7,9	> 11	S	
Fe ²⁺	ei määr.	n. 9	-	N	-
Ni ²⁺	7,8	9,3	-	N, K, S	3 mg/l
Pb ²⁺	7,0	9,5	-	N, K	1 mg/l
	5,5	6,5	9,0 koll.	S	
Cd ²⁺	9,1	9,5 - 9,8	-	N, K	3 mg/l
	7,0	7,2	-	S	
Ag ⁺	9,5	ei määr.		N	1 mg/l
	9,25	kolloidinen		S	

1) N = natriumhydroksidi
K = kalkkispensio
S = sooda

2) saostumatta jäävä pitoisuus

4.2.3.1 Saostus kemikaaleilla

Pintakäsittelylaitoksissa jätevesi esikäsitellään nykyisin lähes aina kemiallisella saostuksella (ks. kuva 3). Ohjearvot voidaan pintakäsittelyteollisuudessa joissakin tapauksissa saavuttaa hyvin hoidetulla kemiallisella saostuksella (ks. taulukko 7). Toisaalta käsiteltävän jäteveden laadun perusteella kemiallisen saostuksen puhdistusteho ei ole riittävä huolellisestikaan valituissa olosuhteissa, vaan kirkasteen metallipitoisuudet saattavat jäädä viemäriin johtamista ajatellen liian korkeiksi. Käytännössä kemiallisesta saostuksesta huolimatta ohjearvot useissa teollisuuslaitoksissa vielä ylitetäänkin, ja sen vuoksi on tarpeellista kehittää täydentäviä, ns. toisen portaan puhdistusmenetelmiä /39, 28/.



Kuva 3. Esimerkkikaavio kemikaalisaostuksella toteutettavasta pintakäsittelylaitoksen jätevesienkäsittelyprosessista /27/.

Jotta saostumista voisi tapahtua, täytyy hydratoituneet metalli-ionit ensin saattaa epästabiiliin muotoon. Stabiilisuuteen vaikuttavia tekijöitä ovat mm. koagulantin tyyppi ja määrä, pH, jäteveden kemiallinen koostumus ja sekoittumisolosuhteet /34/.

Metallikompleksin muodostuminen voi olla esim. seuraavan reaktioyhtälön mukainen /33/:



Chang /35/ on kokeissaan todennut, että kalkki- ja lipeäkäsittelyn lisäksi tarvittiin happo- ja saostusapuainelisäys metallikompleksien saattamiseksi epästabiiliin muotoon. Destabilointi oli tehokasta, kun pH laskettiin ensin hapolla alle kolmeen, jolloin vetyioni kykenee korvaamaan kompleksissa olevan metalli-ionin. Tämän jälkeen lisättiin saostusapuaine (ferrosulfaatti, $\text{FeSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$, tai ferrikloridi, FeCl_3) ja nostettiin pH lipeällä ja kalkilla saostusapuaineelle ja flokkausaineelle sopivaksi /34/.

Nykyään on olemassa erikoiskemikaaleja (esim. natriumboorihydridi, NaBH_4), joilla pysyvimmätkin metallikompleksit voidaan hajottaa /33/.

Kemiallisessa saostuksessa metallipitoisiin liuoksiin lisätään saostuskemikaalia, jolloin liuoksessa olevat vapaat metalli-ionit saostuvat veteen niukkaliukoisina suoloina, kuten sulfideina tai karbonaateina. Reaktiotuotteet esiintyvät osittain kolloidisessa muodossa, joka vaikeuttaa hiukkasten yhteen liittymistä ja siten erotusta. Syntyvät sakat ovat yleensä niin hienojakoisia ja huonosti laskeutuvia, että liuokseen joudutaan lisäämään ns. flokkausaineita yhteen liittymisen ja erotuksen helpottamiseksi. Flokkausaineet ovat tavallisimmin suurimolekyylisiä orgaanisia polymeerejä tai epäorgaanisia suoloja, kuten

alumiinisulfaattia ja rauta(III)kloridia. Muodostunut liete erotetaan sedimentoimalla tai flotaatiolla. Erotettu liete kuivataan kuiva-ainepitoisuuden nostamiseksi noin 30 %:iin /28, 38, 39/.

Tavallisin menetelmä metallien saostamiseksi vesiliuoksista on hydroksidisaostus, jolloin liuoksessa olevat metallit saostuvat hydroksideina. Saostuskemikaalina käytetään emästä (ks. taulukko 8), usein sammutettua kalkkia ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) tai natriumhydroksidia (NaOH) eli lipeää. Kalkki on halpa saostuskemikaali, mutta sen käyttö johtaa runsaan lietemäärän syntyyn. Lipeä puolestaan on kalliimpaa, mutta sen käyttö vähentää syntyvää metallilietemäärää /39/.

Metallien poistamiseen vesiliuoksesta voidaan käyttää myös sulfidi- (tai sulfaatti)-saostusta, jolloin muodostuu niukkaliukoisia metallisulfideja (-sulfaatteja). Sulfidisaostuksen kustannukset ovat suuremmat kuin hydroksidisaostuksen, mutta sulfidisaostuksella voidaan poistaa pienempiä metallipitoisuuksia. Kustannusten pienentämiseksi voidaan vesi ensin saostaa hydroksidisaostuksella ja sen jälkeen sulfidisaostuksella. Liitteessä 3 on kuvaaja, joka esittää metallihydroksidi- ja metallisulfidisakkojen liukoisuuden pH:n funktiona. Kuvaajasta käy hyvin ilmi, miten kapealla pH-alueella varsinkin metallihydroksidien liukoisuus on pienimmillään /39/.

Raskasmetallien saostukseen on kehitetty myös uusia saostuskemikaaleja, jotka saostavat erityisesti kompleksimuodossa olevia metalleja paremmin kuin perinteiset saostuskemikaalit. Uusien kemikaalien käytön haittapuolena ovat korkeat käyttökustannukset. Saostumisen tehokkuus riippuu kaikissa menetelmissä jäteveden koostumuksesta, pH-arvosta ja saostettavasta metallista. Hollantilaisen selvityksen mukaan ohjearvoja ei saavuteta kemiallisella saostuksella, vaan esimerkiksi sinkki, nikkeli ja kupari on poistettava jätevesistä elektrolyysillä ja kromi haihdutuksella. Vaadittavat lisäinvestoinnit olisivat kolmelinjaisella laitoksella 6 - 25 % liikevaihdosta teknisen ratkaisun tason ja laitoksen koon mukaan. Arviossa ei ole huomioitu mahdollisesti tarvittavia lisätiloja /18, 39/.

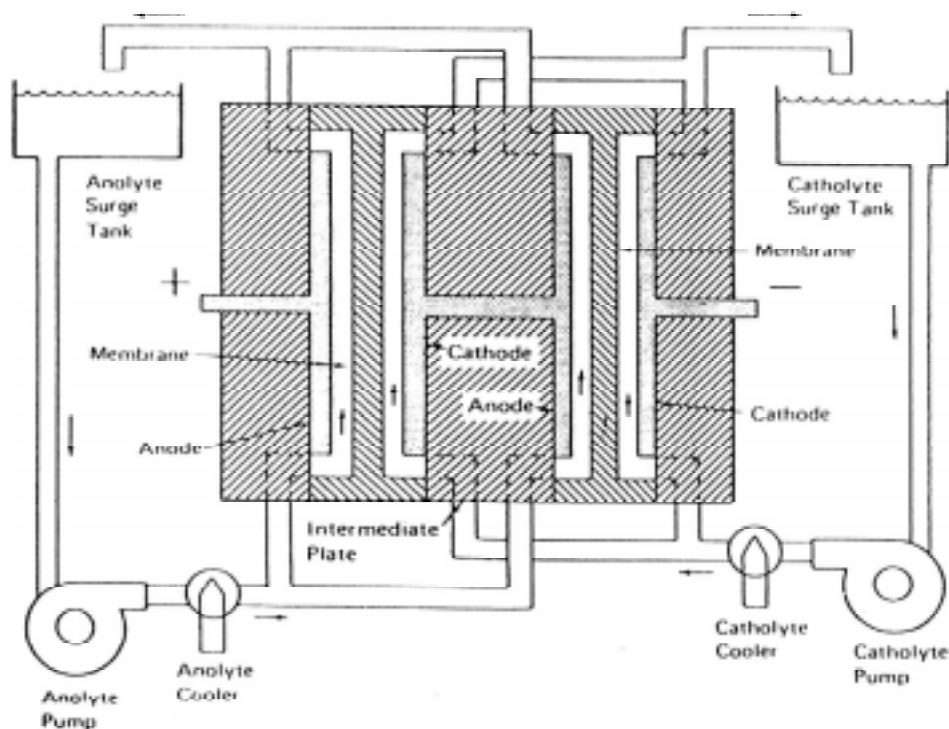
Kemikaalisaostus on menetelmä, jolla ensisijaisesti pyritään vähentämään ympäristölle aiheutuvaa kuormitusta. Samalla kuitenkin jätetään huomioimatta käytettyjen raaka-aineiden kierrätysmahdollisuus prosessissa /27/.

Taulukko 8. Teoreettinen kemikaalikulutus (kg) sataa raskasmetallikilogrammaa kohden /85/.

Käytetty emäs	Saostettava raskasmetalli					
	Fe (II)	Fe (III)	Cu	Ni	Cr	Zn
CaO	100	150	88	96	162	86
Ca(OH) ₂	134	201	116	126	213	114
NaOH	144	216	126	136	231	122
Na ₂ CO ₃	190	285	168	181	307	162
MgO	73	110	63	69	117	62
Mg(OH) ₂	105	158	92	100	169	90

4.2.3.2 Elektrolyttinen saostus

Elektrolyysi on sähkökemiallinen prosessi, jossa kemiallisten reaktioiden ajavana voimana toimii ulkoisella virtalähteellä tuotettu sähkövirta (ks. kuva 4). Elektrolyysiä käytetään pintakäsittelyyn liittyen mm. metallien pelkistämiseen vesiliuoksista sekä suolasulista, syanidien hapettamiseen sekä metallisakkojen erottamiseen /40/.



Kuva 4. Elektrolyysikennon kaaviokuva /40/.

Elektrolyysi on ympäristöystävällinen menetelmä, jolla voidaan ottaa talteen metalli-ioneja laimeasta metallisuolaliuoksesta. Metallionit saostetaan sähkövirran avulla katodille kiinteäksi metalliksi, joka voidaan ottaa talteen ja käyttää uudelleen esimerkiksi liukenevana anodina galvanoteknisessä kylvyssä /41/.

Koska elektrolyysin käyttö on pintakäsittelylaitoksissa tavanomainen työmenetelmä, ei sen soveltaminen myöskään talteenottomenetelmänä edellytä kovin paljon lisäkoulutusta. Etuna on tietenkin myös, että laitoksilla on valmiiksi pääosa laitteista tämän menetelmän talteenotto-ovelluksiakin varten /41/.

Menetelmän hyötysuhde on voimakkaasti riippuvainen puhdistettavan liuoksen konsentraatiosta. Mitä väkevämpi liuos, sitä parempi virtahyötysuhde ja taloudellisuus. Yksinkertaisin ja luonnollisin tapa väkevöidä laimeita huuhteluvesiä on säästöhuuhtelun käyttö. Säästöhuuhteluun rikastuu noin 90 % siirtyvien elektrolyyttien kemikaaleista. Jos säästöhuuhtelun vesiä ei voida esim. epäpuhtauksien takia suoraan palauttaa takaisin kylpyyn korvaamaan haihtunutta nestemäärää, voidaan niistä ottaa metallit talteen ja johtaa loppu elektrolyytti takaisin säästöhuuhteluun tai suolanpoistoyksikköön jäljellä olevien metallionien talteenottoa varten /41/.

4.2.3.3 Sementointi

Sementointia on käytetty yli sata vuotta kuparin talteenotossa laimeasta kuparipitoisesta (1 - 3 g/l) liuoksesta esim. kuparikaivosten vesistä. Sementaatiolla tarkoitetaan metallien saostamista metallisuolojen vesiliuoksista epäjalomman metallin avulla. Reaktiotapah-tuma on luonteeltaan sähkökemiallinen ja muistuttaa siksi elektrolyysiä. Metalliliuke-nee sähkökemiallisesti luovuttaen elektroneja liuoksessa oleville metalli-ioneille, jotka ovat kosketuksissa metallin kanssa. Metallionit pelkistyvät esimerkiksi seuraavan reaktioyhtälön mukaisesti /41, 42/:



Tämä hapetus-pelkistysreaktio vaatii, että pelkistin (tässä tapauksessa Fe) on epäjalompi kuin hapetin (M^{n+}). Hapettimena eli pelkistettävänä metallina voi toimia esim. kupari. Potentiaaliero riippuu metallien olotiloista, lämpötiloista, sijainnista sähkökemiallisessa jännitesarjassa, ioniaktiivisuudesta liuoksessa ja liuoksen kyvystä muodostaa komplekseja metallionin kanssa /41/.

Pintakäsittelylaitoksissa sementaatiota käytetään erittäin vähän, mutta sitä voitaisiin käyttää seuraavissa kohteissa /41/:

- * jalompien epäpuhtauksien poistoon sinkki- ja nikkeli-prosessikylvyistä
- * kuparimetallin talteenottoon vanhoista happamista kuparikylvyistä ja säästö-huuhtelukylvyistä
- * kupari-ionin talteenottoon kuparipitoisesta ioninvaihtoeluaatista
- * kuparin poistoon huuhteluvdestä.

Menetelmä soveltuu parhaiten jalometallien regenerointiin. Jos sementoidaan kupari-ionit rautapulverilla kuparipitoisesta huuhteluvdestä, tulee kupari-ionien tilalle rautationeja, jotka on vielä poistettava jätevedenkäsittelylaitoksissa. Taloudellinen kannattavuustarkastelu on siis melko monimutkaista, mutta menetelmän taloudellisuus paranee talteenotetun metallin jalouden myötä /41/.

4.2.4 Neutralointi

Ennen vesistöön tai viemäriin johtamista jätevedet on neutraloitava pH-alueelle 6,0 - 11,0, jotta ne eivät aiheuttaisi haittaa vesistölle, viemäriverkolle tai puhdistamon toiminnalle. Arvoissa on *paikallisia eroja* esim. puhdistamon koon vuoksi, joten rajat saattavat olla huomattavasti tiukemmatkin, esim. 7,0 - 9,0. Neutralointiin voidaan mahdollisuuksien mukaan käyttää esim. käytettyjä emäksisiä liuoksia tai jopa rasvan- tai vahanpoistokylpyjä. Tällöin on kuitenkin huomioitava niiden raskasmetallipitoisuus ja ennen kaikkea mahdolliset kompleksinmuodostajat ja niiden haitallinen vaikutus kemialliseen saostusprosessiin.

4.2.5 Ioninvaihto

Ioninvaihtimia voidaan käyttää metalli-ionien selektiiviseen poistamiseen jätevedestä. Ioninvaihtimissa kiinteään ioninvaihtomassaan sitoutuneet ionit ja käsiteltävässä vedessä vapaana liikkuvat ionit vaihtavat paikkaa keskenään. Kationinvaihtimet vaihtavat kationit yleensä vetyioneihin (H^+) ja anioninvaihtimet vastaavasti anionit hydroksidi-ioneihin (OH^-). Ioninvaihtimet regeneroidaan happo- tai emäsluoksella, jolloin metalli-ionit saadaan talteen konsentroituneina. Konsentraatti voidaan käsitellä kemiallisella saostuksella tai esimerkiksi elektrolyytisesti, jolloin metallit saadaan puhtaina talteen /39/.

Ioninvaihtohartsit ovat suhteellisen liukenematonta rakeista materiaalia, jonka pinnalla on happamia tai emäksisiä ioninvaihtoryhmiä, jotka voidaan vaihtaa liuoksessa olevaan

saman varauksen omaavaan ioniin. Useimmat teollisessa käytössä olevat ioninvaihtohartsit ovat kuhunkin sovellukseen soveltuvia funktionaalisia ryhmiä sisältäviä synteettisiä orgaanisia polymeerejä, joskin epäorgaanisia hartseja käytetään myös jonkin verran. Hartsin kapasiteetti ilmaisee, kuinka paljon vaihdettavia ioneja hartsin pinnalla on /39/.

Ioninvaihtohartseja on olemassa neljää eri päätyyppiä: vahvoja tai heikkoja kationinvaihtajia sekä vahvoja tai heikkoja anioninvaihtajia. *Vahvat kationinvaihtajat* ovat tehokkaita raskasmetallien (kuten Fe, Cd, Ag, Au ja Hg) poistajia. *Heikot kationinvaihtajat* soveltuvat orgaanisten emästen poistamiseen. Vahvat anioninvaihtajat ovat hydroksidimuodossa, ja ne poistavat kaikki mineraalihapot, mukaan lukien heikot hapot, kuten boori- ja piihapon. Heikko anioninvaihtaja poistaa vain vahvat mineraalihapot kuten suola-, rikki- ja typpihapot. Sovelluksesta riippuen voidaan käyttää anionin- tai kationinvaihtajia yksinään tai erilaisina yhdistelminä /39/.

Edellä mainittujen neljän päätyypin lisäksi on nykyisin olemassa suuri joukko spesifisiä ioninvaihtajia, joiden spesifisyys on seurausta niiden rakenteeseen kuuluvista selektiivisistä kelatoivista ryhmistä. Tavalliset hartsit eivät ole spesifisiä jonkin tietyn ionin suhteen, joten jätevesien käsittelyä varten on kehitetty hartseja, joilla on korkea selektiivisyys eri ioneja kohtaan. Tunnetuimpia ovat kelatoivat hartsit, jotka sisältävät imidoetikkahapporyhmiä liittyneinä ristosidoksilla polystyreenimatriisiin. Imidohapporyhmien ansiosta hartsi kykenee muodostamaan vahvoja komplekseja raskasmetallionien kanssa. Heikosti happamana hartsi on helposti elvytettävissä happamissa olosuhteissa. Imidohapporyhmän sisältävät hartsit toimivat pH-alueella 1,5 - 14 /39/.

Ioninvaihtohartsi voi olla rakenteeltaan joko luonnollinen tai synteettinen. Synteettisten hartsien etuna on suuri kapasiteetti, hyvä kemiallinen ja mekaaninen kestävyys, luonnonhartsien taas yleensä edullinen hinta ja tuotteen biohajoavuus /39/.

Ioninvaihto on tehokas käsittelymenetelmä, jolla metallit saadaan lähes kokonaan poistettua käsiteltävästä vedestä. Ioninvaihtotekniikkaa on käytetty suljettujen prosessien rakentamisessa, mutta se on käyttökelpoinen myös viemäriin johdettavien jätevesien loppukäsittelyssä. Erityisesti raskasmetalleille spesifinen, kelatoiva kationinvaihtaja on osoittautunut menetelmäksi, joka hyvin täydentää jo olemassa olevaa kemiallista saostusprosessia. Sitä voidaan käyttää vesille, joissa poistettavan metallin määrä on suhteellisen alhainen mutta jossa ionivahvuus on suuri ja jossa on kemiallista saostusta haittaavia kompleksoivia yhdisteitä. Oikein käytettynä ioninvaihtotekniikalla saadaan jätevedestä poistettavat metallit konsentroitua pieneen tilavuuteen (< 5 % alkuperäisestä tilavuudesta). Parhaassa tapauksessa metallit voidaan ottaa vielä talteen regenerointiliuoksesta, mutta usein tyydytään toimittamaan ne jatkokäsittelyn jälkeen ongelmajätelaitokselle. Ioninvaihdon soveltuvuus suljetun kierron prosesseihin on hyvä /34, 39/.

Ioninvaihdon edut (+) ja haitat (-) /34/:

- + Saadaan valmistettua erittäin puhdasta vettä.
- + Menetelmä soveltuu hyvin suljettuihin prosesseihin.
- Puhdistettavat liuokset on esikäsiteltävä suodattamalla ja pH on säädettävä.
- Vain laimeat liuokset soveltuvat puhdistettaviksi ioninvaihtotekniikalla.
- Käytetyn regenerointikemikaalin lopullinen käsittely saattaa aiheuttaa ongelman.
- Hyvin spesifisten, kelatoivien hartsien regenerointi vaatii paljon kemikaalia verrattuna heikkoihin ioninvaihtajiin.

Koska pintakäsittelylaitosten huuhteluvesien kokonaissuolapitoisuudet ovat usein melko korkeita (≥ 500 ppm), pelkän ioninvaihtoprosessin käyttö johtaa lyhyeen regenerointiväliin. Tämän vuoksi käänteisosmoosin ja sen jälkeisen ioninvaihtimen yhteiskäyttö saattaa olla perusteltua /34/.

4.2.6 Neste-nesteuutto

Kun metallisuolaliuoksia väkevöidään haihuttamalla, poistuu ainoastaan vettä. Kaikki liuenneet suolat pysyvät liuoksessa samassa suhteessa, elleivät ne saostu tai kaasuunnu. Myös käänteisosmoosissa tilanne on vastaava. Neste-nesteuutolla voidaan valikoivasti poistaa ioneja liuoksista. Menetelmä muistuttaa paljon ioninvaihtohartsin toimintaperiaatetta, jonka vuoksi sitä usein sanotaankin nestemäiseksi ioninvaihtajaksi /41/.

Neste-nesteuutto on kemiallinen ja fysikaalinen yksikköprosessi, jolla tarkoitetaan liuottimeen liuenneen aineen siirtämistä toiseen - edellä mainittuun liuottimeen liukenemattomaan ja sekoittumattomaan - nesteeseen. Ainakin toisen faaseista tulee olla orgaaninen. Valitsemalla orgaaninen faasi siten, että se tarjoaa uutettavalle aineelle houkuttelevamman ympäristön kuin edellinen liuotin, siirtyminen voi tapahtua erittäin valikoivasti ja lähes täysimääräisesti. Liukeneva (uutettava) aine jakautuu faasien kesken ns. Nernstin jakaantumislain mukaan siten, että pitoisuuksien suhde on vakio vakiolämpötilassa /37, 41/.

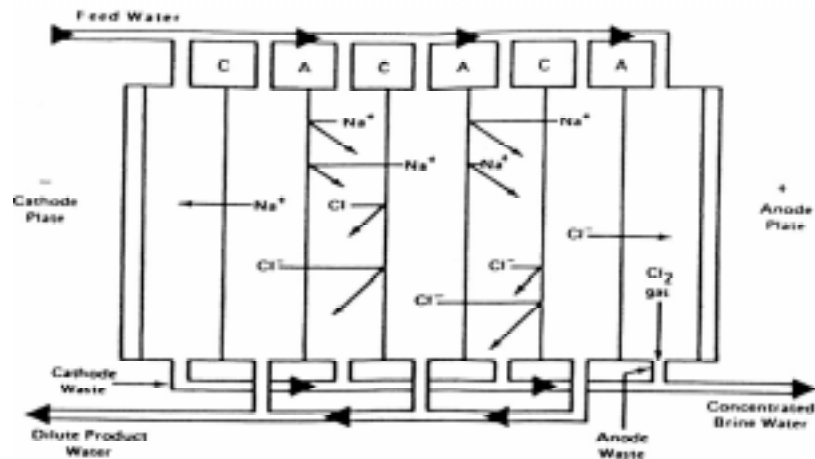
Uuttoaineelta vaaditaan suurta metallinsitomiskykyä ja valikoivuutta sitä ionia kohtaan, joka halutaan uuttaa. Lisäksi uuttoaineen on oltava kemiallisesti pysyvä ja myrkytön.

Prosessiin liittyvänä yksikköoperaationa neste-nesteuuttoa on käytetty maassamme mm. molybdeenin valmistuksessa eräillä tehtailta. Jätevesipuolella neste-nesteuuttoa on kokeiltu mm. sinkin talteen ottamisessa tekokuituteollisuuden jätevesistä. Kansainvälisesti vertaillen neste-nesteuutto on teollisuusjätevesien puhdistusmenetelmänä Suomes-

sa vähemmän tunnettu kuin ultrasuodatus, käänteisosmoosi, aktiivihilisuodatus tai ioninvaihto /41, 43/.

4.2.7 Elektrodialyysi

Elektrodialyysi on erikoissovellus, missä käytetään tasavirtasähköä ja sähköisesti varattuja kalvoja. Elektrodialyysin kennon toimintaperiaate on seuraava: tasavirtaa hyväksikäyttäen erotetaan liuoksesta anionit ja kationit ioniselektiivisten kalvojen avulla. Kationit vaeltavat kohti negatiivista katodia ja anionit kohti positiivista anodia. Kun kalvoja asetetaan sarjaan ja kennostoon kytketään jännite, saadaan kuvan 5 esittämä tilanne. Tällöin joka toisesta välistä tulee suolapitoisuudeltaan laimennettua vettä ja joka toisesta konsentroitua vettä. Kennostossa kalvojen väli on suuruusluokaltaan vain noin 1 mm, ja kalvoja saattaa olla rinnakkain useita satoja /40, 44, 45/.



Kuva 5. Elektrodialyysikennosto /40/.

Menetelmää on käytetty puhdistettaessa liuoksia, joiden ionikonsentraatiot (TDS, Total Dissolved Solids) ovat yleensä alle 5 000 ppm (5 g/l). Meriveden suolan poistoon (TDS n. 33 000) tai suolapitoisten, komplekseja sisältävien teollisuusjätevesien puhdistamiseen pidetään nykyisin sopivana ainoastaan haihdutus- tai jäädytysprosesseja. Elektrodialyysin (kuten myös käänteisosmoosin, ultrasuodatuksen ja ultrasentrifugoinnin) käyttösovelluksia ovat mm. seuraavat /40/:

- * materiaalien talteenotto jätevesistä
- * käyttöveden puhdistus
- * jätevesien puhdistus uusiokäyttöä varten tai määräyksiä vastaaviksi.

Elektrodialyysin käyttöalueena pintakäsittelylaitosten jätevedenkäsittelyssä on väkevien liuosten regenerointi (esim. peittausliuokset) ja laimeiden liuosten väkevöinti. Elektrodialyysi on periaatteessa jatkuvatoiminen menetelmä /41/.

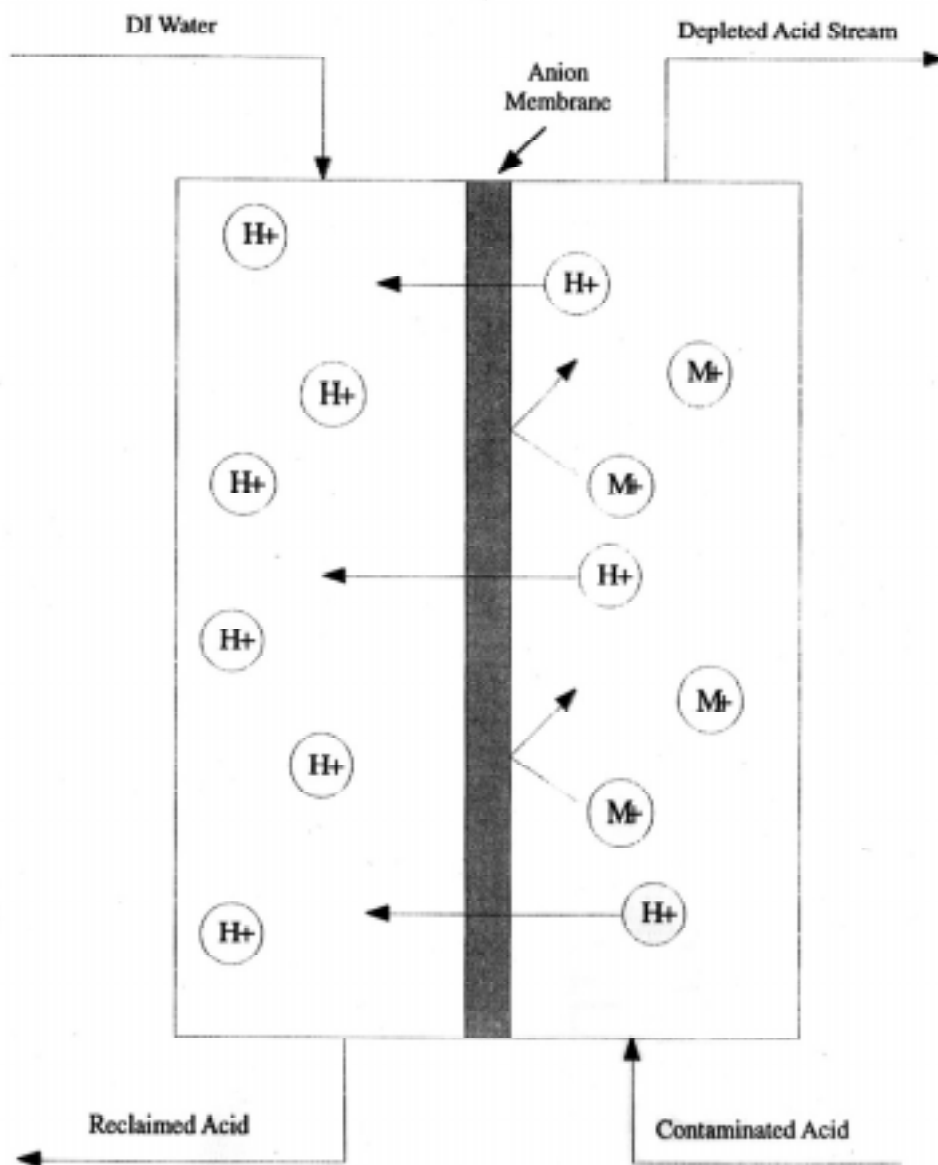
Elektrodialyysin edut ja haitat /40, 41, 45/:

- + Jatkuvatoiminen menetelmä.
- + Laitteiston teoreettinen suorituskyky pystytään määrittämään (helpottaa suunnittelua).
- + Teoriassa vähän energiaa tarvitseva prosessi.
- Polarisaatio (konsentraatiopolarisaatio, diffuusiopolarisaatio jne.) aiheuttaa ongelmia vaikuttamalla membraanikalvojen toimintaan ja virtahyötysuhteeseen.
- Polarisoitumisen estämiseksi sähkövirran suuntaa on muutettava 3 - 4 kertaa tunnissa.
- Membraanikalvot ovat herkkiä pH:n ja konsentraation vaihteluille.
- Suurimolekyyliset aineet saattavat rikastua kalvojen pinnalle vaikeuttaen prosessia, jos liuoksia ei suodateta ennen elektrodialyysiä.
- Melko kallis.

4.2.8 Diffuusiodialyysi

Diffuusiodialyysi on elektrolyyttien regeneroinnissa käytetty menetelmä, joka perustuu selektiivisten membraanikalvojen käyttöön. Käyttötarkoitukseltaan se kilpailee lähinnä nk. sorption (engl. acid sorption = absorptio + adsorptio) kanssa metallipitoisten hapon puhdistuksessa. Sitä voidaan käyttää mm. peittaus-, anodisointi-, "strippaus-", etsaus- ja passivointikylpyjen sekä akkuhapon regenerointiin. Menetelmä on ollut kaupallisesti käytössä vasta muutamien vuosien ajan, minkä vuoksi sillä ei vielä juurikaan ole teollisia käyttäjiä /87/.

Diffuusiodialyysiprosessissa poistetaan hapossa olevat metalliset epäpuhtaudet anioninvaihtoon kykenevän membraanikalvon avulla. Membraanikalvo erottaa toisistaan kaksi eri liuosta (kuva 6) (puhdistettavan hapon ja ionivaihdetun veden), joiden erilainen vetyionikonsentraatio toimii prosessin ajavana voimana. Hapko diffundoituu membraanikalvon läpi ionivaihdettuun veteen ja metalli-ionit jäävät kalvon toiselle puolelle sähkövarauksensa ja kalvon selektiivisyyden vuoksi. Perusero diffuusiodialyysin ja muiden membraanitekniikoiden (kuten elektrodialyysin tai käänteisosmoosin) välillä on se, ettei kalvon ylitse vaikuta potentiaali- tai paine-eroa. Tämän vuoksi menetelmän energiantarve on pieni /87/.



Kuva 6. Diffuusiodyalyyssi-prosessin periaatekuva /87/.

Diffuusiodyalyyssi, kuten muidenkaan membraanierotustekniikoiden, erotuskyky ei ole 100-prosenttinen. Kaikkea happoa ei pystytä regeneroimaan, ja jonkin verran metalli-ioneja pääsee membraanikalvon läpi. Laboratoriokokeissa on kyetty regeneroimaan 99 % haposta metalli-ionien puhdistusasteen ollessa 98 %. Teollisuusmittakaavassa vastaavat arvot ovat 80 - 95 % ja 60 - 90 %. Regeneroidun hapon konsentraatio saattaa olla myös soveltumaton suoraan uudelleen käytettäväksi, jolloin saatetaan tarvita lisäksi esim. haihdutusta alennetussa paineessa hapon konsentroidumiseksi.

Diffuusiodialyysin edut ja haitat /87/:

- + Menetelmän energiantarve on pieni.
- + Menetelmän toimintaperiaate on yksinkertainen.
- + Puhdistusprosessi voi olla joko panos- tai jatkuvatoiminen.
- Laitteiston investointikustannukset ovat melko korkeat (25 l/h \Rightarrow 600 tmk).
- Puhdistettu happo saattaa olla liian laimeaa sellaisenaan uudelleen käytettäväksi.
- Rasvat ja öljyt tms. orgaaniset aineet on poistettava ennen prosessia esim. aktiivihiili-suodatuksella.
- Vaatii usein myös esisuodatuksen kiintoaineen poistamiseksi, jolloin maksimoidaan membraanikalvojen käyttöikä.

4.3 Jätevesien käsittely fysikaalisilla erotusmenetelmillä

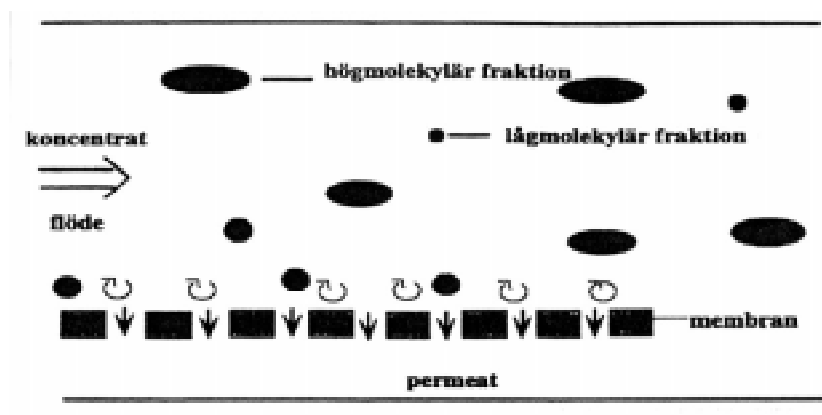
Eräistä fysikaalisista menetelmistä, niiden toimintaperiaatteista ja sovellusesimerkeistä on yhteenveto taulukossa 9.

Taulukko 9. Eräiden erotusmenetelmien vertailu /40/.

Menetelmä	Syöte	Erottava tekijä	Tuotteet	Erotusperiaate	Sovellusesimerkki
Elektrodialyysi	Neste	Anioniset ja kationiset membraanit; sähkökenttä	Nesteitä	Puoliläpäisevä kalvo läpäisee joko anioneja tai kationeja	Suolojen poisto suolapitoisista vesistä
Käänteis-osmoosi	Vesiliuos	Paine-ero + membraani	Kaksi vesiliuosta	Erilaiset liukosuudet ja diffuusio-kertoimet	Suolojen poisto merivedestä
Ultrasuodatus	Suuria molekyylejä tai kolloideja sis. vesiliuos tai -emulsio	Paine-ero + membraani	Kaksi neste-faasia	Molekyylien kokoeroista johtuva erilainen läpäisevyys	Jätevesien käsittely, proteiinien konsentrointi, keino-munuainen
Ultra-sentrifugointi	Neste	Keskipakoisvoima	Kaksi nestettä	Painediffuusio	Suurten polymeerimolekyylien erottaminen molekyylipainon mukaan

4.3.1 Kalvosuodatusmenetelmät

Kalvosuodatuksessa liuos suodatetaan *puoliläpäisevän kalvon läpi paineen alaisena* (kuva 7). Tällöin pienimolekyylinen fraktio, ns. permeaatti, läpäisee kalvon ja suurimolekyyliset yhdisteet jäävät konsentraattiin. Kalvon erotuskykyä mitataan ns. cut-off-arvon avulla. Cut-off-arvo ilmaisee kalvon pidättämän pienimmän pallomaisen molekyylin molekyylipainon. Molekyylipainon tai molekyylikoon lisäksi myös molekyylin tai ionin muoto vaikuttaa erotuskykyyn. Muuttamalla kalvossa olevien aukkojen muotoa saadaan kalvolle halutunlaiset ominaisuudet. Liuenneen aineen hiukkaskoko on alueella 0,2 - 1,0 nm, joka vastaa elektronimikroskoopin erotuskyvyn rajaa /39, 45/.



Kuva 7. Kalvoerotusmenetelmien toimintaperiaate /27/.

4.3.1.1 Mikro-suodatus

Mikro-suodatuksen cut-off-arvo on 300 000 - 1 000 000. Mikro-suodatuksen avulla voidaan erottaa partikkeleita, joiden halkaisija on 10 - 100 nm. Käyttöpaine on 1 - 5 bar. Mikro-suodatusta käytetään sedimentoinnin jälkeen tai sellaisenaan /34, 39/.

Mikro-suodatuksen edut ja haitat:

- + ei vaadi suurta käyttöpainetta
- + kalvo voitaneen puhdistaa helposti
- suodattaa vain suhteellisen suuret kiinteät hiukkaset
- läpäisee kaikki liuenneet aineet
- voi joissakin tapauksissa poistaa kylvystä myös sen toiminnan kannalta olennaisia komponentteja.

4.3.1.2 Ultrasuodatus

Ultrasuodatuksessa syöte pumpataan membraaniyksikköön, jolloin korotetun paineen avulla vesi ja pienen molekyylipainon omaavat yhdisteet läpäisevät membraanikalvon (ks. taulukko 9). Membraanikalvon materiaaleja ovat mm. erilaiset synteettiset polymeerit, kuten polykarbonaattihartsit /40/.

Ultrasuodatuskalvon cut-off-arvo vaihtelee välillä 500 - 300 000. Menetelmällä voidaan erottaa 1 - 10 nm:n kokoiset partikkelit. Ultrasuodatuksen permeaatti sisältää syötetävän veden liuenneet aineet ja suolat. Ultrasuodatus vaatii suuremman käyttöpaineen, 2 - 15 bar, kuin mikro-suodatus. Cut-off-arvo pienenee lämpötilan kohotessa /34, 39, 40/.

Ultrasuodatuksen tärkeimpiä teollisia käyttösovelluksia tällä hetkellä ovat maalin (lateksin) talteenotto vesiohenteisista pohjamaaleista esim. autoteollisuuden elektroforeettisissa maalausprosesseissa, proteiinien talteenotto juustonvalmistuksessa syntyvistä jäteistä sekä jäteöljyjen väkevöinti emulsioista /40, 43/.

Ultrasuodatuksen edut ja haitat /40, 44/:

- + Energiankulutus on pieni (noin 0,2 kwh/puhdistettu kilo päiväkapasiteetin ollessa noin 250 tonnia).
- + Pidetään parempana vaihtoehtona perinteiselle kemikaali saostukselle.
- + Edullinen laitteisto-, asennus- ja käyttökustannuksiltaan.
- + Voidaan käsitellä myös voimakkaasti korrodoivia nesteitä.
- + Ultrasuodatettava vesi ei edellytä kalliita esisuodatuksia.
- Menetelmällä ei voida erottaa liuenneita aineita tai suoloja.
- Voi joissakin tapauksissa poistaa kylvystä myös sen toiminnan kannalta olennaisia komponentteja.

4.3.1.3 Nanosuodatus

Nanosuodatus tarkoittaa tiivistä membraanisuoatusta, joka tehdään tuubityyppisillä NF-moduuleilla (NF = nanofiltration). Kalvon cut-off-arvo on yleensä 150 - 500. Moduulissa on putken ympärille kierretty päällekkäin kalvoja, niin että saavutetaan $> 900 \text{ m}^2/\text{m}^3$ pakkaustiheys. Nanosuodatuksella kyetään erottamaan liuoksesta jopa halkaisijaltaan 0,1 - 1 nm:n partikkelit. Se kykenee erottamaan suolat ja suurimman osan orgaanisista yhdisteistä. Yleisesti voidaan todeta, että käytettäessä kalvoa, jonka cut-off-

arvo on 150 - 200, voidaan kaksi- ja kolmiarvoisista kationeista ja anioneista pidättää yli 90 %. Kloridi-ionit (Cl⁻) menevät läpi kalvosta /34, 44/.

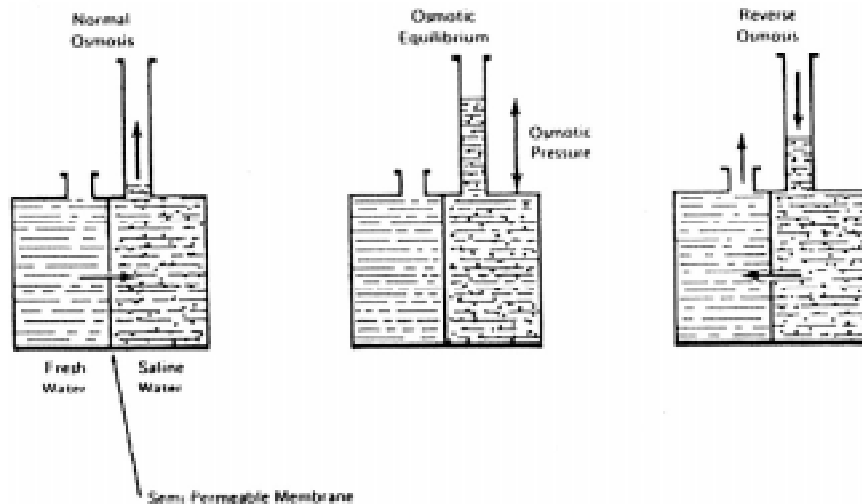
Nanosuodatuksen edut ja haitat /44/:

- + Nanosuodatettu vesi kelpaa yleensä sellaisenaan tehtaan käyttövedeksi samalla osastolla.
- + Voidaan erottaa myös liuenneita aineita ja suoloja.
- NF-suodattimen kalvot ovat hyvin arkoja, ts. kiinteät ja kolloidiset aineet tukkivat ne hyvin nopeasti.
- Ei kykene kloridi-ionien poistamiseen jätevesistä.

4.3.1.4 Käänteisosmoosi

Osmoosi on nesteen itsestään tapahtuvaa, pakotonta siirtymistä puoliläpäisevän kalvon läpi. Osmoosissa neste kulkee laimeasta liuoksesta kalvon läpi väkevään liuokseen synnyttäen samalla väkevän liuoksen puolella ns. osmoottisen paineen. Esim. solujen aineenvaihdunta perustuu osittain osmoosiin. Osmoottisen paineen suuruus riippuu liuoksen väkevyydestä. Jos väkevöitävä liuos saatetaan osmoottista painetta suuremman paineen alaiseksi, on seurauksena käänteisosmoosi, jolloin vesi virtaa kalvon läpi. Esim. meriveden osmoottinen paine on n. 25 bar /44/.

Käänteisosmoosisissa suodatettava neste jaetaan kahteen osaan (permeaattiin ja konsentraattiin) membraanikalvon avulla (ks. kuva 8 ja taulukko 9). Käänteisosmoosisuodatuksessa käytetään samanlaisia putkityyppisiä moduuleita kuin nanosuodatuksessakin. Näiden kahden suodatuksen ero onkin vain kalvojen tiiviydessä ja syöttöpaineessa. Permeaatti (esimerkiksi vesi) käsittää suurimman osan suodoksesta, kun taas konsentraattiin jää suurin osa alkuperäisistä epäpuhtauksista /40, 44/.



Kuva 8. Käänteisosmoosin toimintaperiaate /40/.

Tiheintä kalvoa käytetään käänteisosmoosissa, Reverse Osmosis (RO). Käänteisosmoosikalvojen cut-off-arvo on pienempi kuin 500, mikä aiheuttaa sen, että tarvittava paine on hyvin suuri, 20 - 80 bar. Kalvolla voidaan erottaa ioneja ja molekyylejä, joiden koko on pienempi kuin 1 nm. Käänteisosmoosia käytetään mm. suolanpoistoon merivedestä sekä metalli-ionien, happojen ja emästen talteenotossa pintakäsittelylaitosten huuhteluvesistä. Käänteisosmoosin käyttöä rajoittavat suuret kustannukset. Tyypillinen energian kulutus puhdistettaessa murtovesiä on noin 2 - 3 kwh/käsitelty kuutiometri. Kustannukset kasvavat suhteessa käsiteltävän veden konsentraatioon ja käyttöpaineeseen ja pienenevät talteenoton tehostuessa /39, 40/.

Käänteisosmoosin etuja ja haittoja /34, 39, 40/:

- + Pieni energian kulutus. Menetelmässä ei tapahdu faasimuutosta, kuten esimerkiksi tislauksessa. Suurin osa käytetystä energiasta kuluu pumppaukseen.
- + Suhteellisen yksinkertainen laitteisto, joten laitteistokustannukset ovat alhaiset tai kohtuulliset.
- + Toiminta huoneen lämpötilassa ei aiheuta erityisiä saostuma- tai korroosio-ongelmia.
- + Hyvä soveltuvuus suljetun kierron prosessiin.
- Kokonaiskäyttökustannukset ovat melko korkeat.
- Soveltuu vain melko pienien epäpuhtauspitoisuuksien puhdistamiseen.
- Kiinteät hiukkaset on suodatettava ennen käänteisosmoosiyksikköä, jotta vältetään membraanikalvojen tukkeutumiselta.

- Vaadittavat käyttöpaineet rajoittavat käytännön sovelluksia, sillä puhdistettavien liuosten osmoottinen paine saattaa olla suhteellisen korkea laimeillakin liuksilla.
- Polarisaatio aiheuttaa ongelmia kuten elektrodialyysissäkin.

4.4 Muut erotusmenetelmät

4.4.1 Aktiivihiihisuodatus

Adsorboivista massoista tunnetuin on aktiivihiihi. Aktiivihiihi on pooliton adsorptioväliaine, joka kykenee sitomaan poolittomia molekyyliä. Aktiivihiihen huokoisen rakenteen ansiosta sen ominaispinta-ala on suuri. Ominaispinta-ala on 300 - 3 000 m²/g käytetystä raaka-aineesta ja valmistusmenetelmästä riippuen. Yleisimmin käytetyillä hiilillä ominaispinta-ala on noin 1 000 m²/g ja huokoskoko noin 30 - 150 Å. Useimmissa sovelluksissa käytetään rakeista aktiivihiihtä pulverimaisen sijasta. Menetelmä perustuu eri tavoin käsitellyn aktiivihiihen kykyyn adsorboida ja poistaa haluttu yhdiste jätevesivirrasta. Adsorption lisäksi aktiivihiihi toimii myös suodattimena /39/.

Teoriassa hiilen pinta on täysin pooliton, mutta pinnan poolisuutta voidaan muuntaa muuttamalla valmistusprosessia tai hiilen esikäsitelyä. Esikäsitely on välttämätön hiilikolonin tehon varmistamiseksi, ja hiilen adsorptiokykyä voidaan tällä tavoin myös muuttaa spesifisemmäksi. Yleisimpiä käytettyjä menetelmiä ovat ilman poisto, biologinen käsittely orgaanisten yhdisteiden poistamiseksi, happopesu ja impregnointi. Huomioitava on kuitenkin, että aktiivihiihi on normaaliolosuhteissa kertakäyttöinen huokoisuutensa vuoksi /39/.

Aktiivihiihtä käytetään pääasiassa puhdistamaan vedestä pieninä pitoisuuksina esiintyviä *orgaanisia yhdisteitä*. Eräs sovellus on käyttää sitä biosuodattimena. Aktiivihiihi adsorboi myös jonkin verran tiettyjä metalleja, esimerkiksi kromia, kobolttia, elohopeaa ja hopeaa /39/.

Marzal et al. /46/ ovat tutkineet aktiivihiihen käyttömahdollisuuksia sinkin ja kadmiumin poistamiseen vesiliuksista. Tutkimuksissa todettiin lämpötilan, pH:n ja metalliaktiivihiihi-suhteen vaikuttavan adsorptioon. Tutkitut näytteet olivat 0,001-molaarisia, metallisulfaateista (CdSO₄ x 8/3H₂O sekä ZnSO₄ x 7H₂O) valmistettuja liuksia. pH:n säätöön käytettiin 0,1 M HCl- ja NaOH-liuksia. Tutkitut lämpötilat olivat 10 °C, 20 °C ja 40 °C, ja kokeiden kesto oli 40 h, jotta tasapaino-olosuhteet varmasti saavutettaisiin. Aktiivihiihtä käytettiin 10 g liuoslitraa kohden /46/.

Kokeiden tuloksista pääteltiin, että erotusaste kasvoi nolasta 100 %:iin kapealla pH-alueella 4,5 - 8 erotusasteen ollessa suurin korkeimmalla pH:lla. Adsorptioastetta kas-

vatti myös lämpötilan nousu, tosin vaikutus oli paljon vähäisempi kuin pH:lla. Kokeiden perusteella voitiin todeta rakeisen aktiivihiilen (12 - 20 mesh) olevan tehokas kadmiumin ja sinkin poistamisessa vesiliuoksista. Molaarisen metalli-hiilisuhteen kasvattamisen todettiin sen sijaan alentavan adsorptioastetta /46/.

Aktiivihiilisuodatuksen edut ja haitat:

- + Ei vaadi kallista laitteistoa.
- + Poistaa hyvin myös orgaanisia aineita, kuten öljyjä ja rasvoja.
- Aktiivihiili on pölyävää ja "sotkee" helposti paikkoja.
- Ei adsorboi hyvin kaikkia metalleja.

4.4.2 Hiekkasuodatus

Hiekkasuodatuksen toiminta perustuu pääasiassa pintavoimiin. Mitä suurempi pinta-ala hiekkasuodattimella on, sitä paremmin se kykenee pidättämään partikkeleita ja mikrokuplia. Tavallisen suodatinhiekan pinta-ala on noin 1 m²/kg ja kvartsihiekan noin 10 m²/kg. Myös massan koko ja huokoisuus vaikuttavat suodatuskykyyn. Hienolla hiekalla on parempi erotuskyky kuin karkeammalla hiekalla, mutta karkean hiekan pintaan ajan mittaan muodostuva kalvo parantaa sen erotuskykyä. Sopivin raekoko on yleensä 1 - 2 mm /39/.

Hiekkasuodatuksen edut ja haitat:

- + Hiekka on kohtuullisen halpaa ja kemiallisesti hyvin kestävä.
- Hiekkasuodattimen erotusteho rajoittuu kiinteisiin aineisiin.

4.4.3 Ultrasentrifugointi

Ultrasentrifugoinnissa hyödynnetään keskipakovoimaa kasvattamalla nopean pyörivän liikkeen (jopa 70 000 rpm) avulla gravitaatiota, jolloin käsiteltävän liuoksen sisältämät hiukkaset sedimentoituvat nopeasti astian pohjalle. Ultrasentrifugointia käytetään lähinnä tiettyjen lietteiden erottamisessa, sedimentoitumisen tutkimisessa sekä virologian ja syöpätutkimuksen parissa /40/.

Ultrasentrifugoinnin edut ja haitat /40/:

- + Nopea erotusmenetelmä.
- + Perustuu yksinkertaisesti gravitaatiovoimiin joten menetelmä ei ole herkkä erotettavien aineiden kemikaalisille ominaisuuksille.
- Ei sovellu liuenneiden aineiden erottamiseen nesteistä, ainoastaan partikkeli-muodossa olevien.
- Sentrifugoinnissa vaikuttavien suurten voimien vuoksi laitteistoissa esiintyy usein vuotoja.
- Erilaisten kulumisten yms. vaurioiden seurauksena laitteistoa ei usein voida käyttää maksimikierrosluvulla.
- Laitteiden turbiinit on vaihdettava 2 500 käyttötunnin välein.
- Menetelmä soveltuu vain prosesseille, joiden virtaama on suhteellisen pieni.
- Energia- ja laitteistokustannukset ovat suuret.

4.4.4 Magneettiset menetelmät

Magneettiset erotusmenetelmät lienevät melko vähän tunnettuja teollisuusjätevesien puhdistusmenetelmiä sekä Suomessa että muualla maailmassa. Magneettisen suurgradienttimenetelmän soveltamista jätevesien käsittelyyn on maassamme kuitenkin tutkittu melko intensiivisesti. Magneettista erotusmenetelmää on Suomessa käytetty ainakin rautapitoisen kiintoaineen ja öljyn poistamiseksi erään terästehtaan jätevesistä /43/.

4.4.5 Haihdutus (tislauk)

Haihdutus on tehokas menetelmä veden ja haihtumattomien liuenneiden kuiva-aineiden erottamiseen toisistaan. Jätevedestä haihduttamalla erotettu vesi on yleensä hyvin puhdasta, ja se voidaan kierrättää takaisin prosessiin tai päästää turvallisesti luontoon. Haihdutusta voidaan käyttää mm. puhdistettavien jäte- tai huuhteluvesien konsentrointiin, jolloin käsiteltäväksi jää pienempi määrä vettä. Konsentraatti voidaan joissakin tapauksissa johtaa jopa suoraan takaisin kylpyyn, mikäli se ei sisällä haitallisia epäpuhtauksia. Lisäksi tisleenä syntyvä puhdas vesi voidaan hyödyntää esimerkiksi huuhteluissa. Kalvoerotusmenetelmiin verrattuna haihdutuksen erotuskyky on huomattavasti parempi eli syntyvä vesi on huomattavasti puhtaampaa. Haihdutuksella voidaan saavuttaa alle 10 $\mu\text{S}/\text{cm}$:n johtokyky, mikäli haihtuvia jakeita ei ole mukana /68/.

Haihdutuksen edut ja haitat /68/:

- + Haihdutuksella saadaan huomattavasti puhtaampaa vettä kuin kalvosuodatusmenetelmillä.
- + Haihdutus ei edellytä toimiakseen tasalaatuista syöttöä eikä tehokasta esisuodatusta, kuten kalvoerotusmenetelmät.
- + Haihdutusprosessi ei ole herkkä jäteveden laadun vaihteluille ja sietää kalvoprosesseja paremmin liukenemattomia ja konsentroinnin seurauksena saostuvia kiintoaineita.
- Perinteisillä haihdutuslaitteistoilla laitteisto- ja asennuskustannukset ovat melko korkeat.
- Korroosio-ongelmat käytettäessä halpoja rakennemateriaaleja.
- Suuri lämmityshöyryn ja jäähdytysveden tarve käytettäessä normaalipaineessa toimivaa haihdutinta.

4.4.5.1 Haihdutus normaalipaineessa

Haihdutettaessa vesiä normaalipaineessa käytettävän lämpötilan tulee olla suhteellisen korkea (n. 100 °C), jotta haihtuminen olisi riittävän nopeaa. Korkean lämpötilan vuoksi menetelmän energiakustannukset ovat melko suuret. Toisaalta tällainen haihdutuslaitteisto on melko yksinkertainen ja halpa. Menetelmän kannattavuutta parantaa, jos käytettävissä on esimerkiksi jossain toisessa prosessissa syntyvää jätelämpöä.

4.4.5.2 Haihdutus alennetussa paineessa

Alennetussa paineessa saadaan käsiteltävä jätevesi kiehumaan jo hyvinkin alhaisissa lämpötiloissa (esimerkiksi 30 - 35 °C/n. 0,04 - 0,06 bar, puhtaalle vedelle), jolloin energiankulutus pienenee. Toisaalta menetelmä vaatii monimutkaisemman laitteiston, jotta paine saadaan alennettua halutulle tasolle. Eräs alennetussa paineessa tapahtuvan haihdutuksen eduista on, että tällöin voidaan välttyä korkeissa lämpötiloissa tapahtuvasta kemikaalien hajoamiselta. Kun hajoamista ei tapahdu, voidaan konsentraatti palauttaa suoraan takaisin kylpyyn ja tisle huuhtelukylpyyn. Tällä on suuri merkitys etenkin syanidipitoisten kylpyjen kohdalla /33/.

Erään kaupallisen haihdutuslaitteiston teknisistä tiedoista käy ilmi seuraavaa:

Energiankulutus 0,15 - 0,20 kWh/tislattu vesilitra, haihdutuskapasiteetti 70 - 5 500 litraa päivässä, haihdutuslämpötila + 30 - 35 °C alipaineessa 900 - 940 mbar. Laitteisto on

täysin automaattinen ja valmistettu haponkestävästä teräksestä tai PVDF-muovista. Muiden laitteiston osien materiaali vaihtelee käyttösovelluksen mukaan. Laitteistoa ei voida käyttää helposti haihtuvien happojen (HCl, HNO₃, HF) puhdistamiseen, eikä sen käyttö ole kovin taloudellista käsiteltäessä suuria määriä laimeita vesiä /33/.

Erään toisen kaupallisen haihdutuslaitteiston ominaisuuksista mainitaan seuraavaa:

Tekniikka perustuu höyryn mekaaniseen komprimointiin (MVR) ja valuvakalvo (FF-) lämmönsiirtoon sekä ohuiden polymeeri- tai muovikalvojen käyttöön lämmönsiirto-pintana. Haihduttimen käyttämä energiamäärä on tyypillisesti 8,5 kWh/-kuutiometri haihdutettua vettä. Laitteisto voidaan koota tarvittavan kapasiteetin mukaan asettamalla valmiita moduuleita tarvittava määrä rinnan. Mainittakoon lisäksi, että tämä haihdutus-teknikka on voittanut Euroopan teollisuuden ympäristökilpailun Suomen palkinnon vuonna 1998 /68/.

4.4.6 Jäädytys

Jäätymisessä tapahtuu faasimuutos, jossa vesi pyrkii jäätymään puhtaana. Puhdistusmenetelmänä jäädytys perustuu jääkiteiden muodostumiseen ja erottamiseen. Kiteet erotetaan, pestään ja sulatetaan. Sulamislämpö käytetään hyödyksi. Systeemissä käytetään yksinkertaisia menetelmiä, kuten lämpöpumppua ja lämmönvaihtimia, jolloin systeemin kokonaisenergian käyttö saadaan pieneksi /44/.

Menetelmää on mm. Kanadassa sovellettu puunjalostusteollisuuden käyttöön pyrittäessä suljettuun vesikiertoon. Laitteistolla on kuitenkin ollut suuria käynnistysvaikeuksia, eikä käsitelty vesi ole ollut riittävän puhdasta, joten menetelmän käyttökelpoisuus pinta-käsittelylaitosten jätevesien puhdistuksessa on vähintäänkin kyseenalainen /44/.

4.4.7 UV-säteilytys

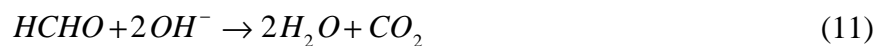
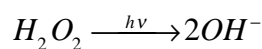
Säteilytystä ultraviolettivalolla (hv) voidaan käyttää yhdessä vetyperoksidin (H₂O₂) kanssa puhdistettaessa esim. autokatalyyttisen kuparointiprosessin jätevesiä. Vetyperoksidilla voidaan hajottaa jätevesien orgaaniset aineet, mutta vetyperoksidikäsittely yksin ei riitä alentamaan pitoisuuksia hyväksyttävälle tasolle. Sen sijaan menetelmällä, jossa vetyperoksidikäsittely yhdistetään UV-säteilytykseen, jolloin syntyy otsonia, voidaan raja-arvot alittaa. Menetelmä on osoittautunut tehokkaaksi vaikkakin toistaiseksi melko kalliiksi /47/.

Erään sovelluksen mukaan em. menetelmän kulku on seuraavanlainen /47/:

Puhdistettavan elektrolyytin tyypillinen koostumus

1,7 g/l NaOH,
2,4 g/l formaldehydiä,
0,9 g/l Cu,
42 g/l EDTA ja
15 g/l formiaattia (muurahaishapon, HCOOH, suola),
pH n. 12,0.

1. Likaantunut pinnoituskylpy poistetaan altaasta tietyllä nopeudella, esim. 250 ml/min.
2. Kupari saostetaan elektrolyytistä esim. lisäämällä natriumhydroksidia ja formaldehydiä.
3. Pääosa EDTA:sta saostetaan lisäämällä liuokseen rikkihappoa. Kiteytynyt EDTA otetaan talteen ja palautetaan kylpyyn. Tässä vaiheessa liuos sisältää tyypillisesti < 1 ppm kuparia, 300 - 800 ppm formaldehydiä, 150 - 300 ppm EDTA:ta ja 15 000 - 20 000 ppm formiaattia, pH 1,8.
4. Laimennetaan liuos (suhteessa 1 osa kylpyä ja 0,5 - 1,5 osaa vettä) käyttämällä huuhtelualtaasta johdettua vettä.
5. Säädetään pH NaOH:lla arvoon n. 6,4. Arvoa tarkkailtava ja pidettävä välillä 6 - 8.
6. Lisätään vetyperoksidia (35 % vesiliuos) liuokseen siten, että sen pitoisuus on 2 000 ppm (oltava välillä 1 500 - 2 500 ppm). Pitoisuutta tarkkailtava.
7. Liuos johdetaan laitteistoon, joka koostuu hapetuskammioista, kolmesta peräkkäin olevasta n. 10 litran säiliöstä, joista kukin on varustettu 10 kW:n suurteho UV-lampulla, lämmönvaihtimesta ja tarvittavasta putkistosta. Liuos kulkee systeemin läpi kerran noin 16 minuutissa. UV-lamput kytketään päälle 96 minuutiksi, jolloin liuos ehtii kiertää laitteiston läpi 6 kertaa. UV-valo katalysoi vetyperoksidin aiheuttamaa kemiallista reaktiota, jossa orgaaniset yhdisteet hapettuvat. Tämä johtuu orgaanisten molekyylien taipumuksesta absorboida UV-valoa. Lisäksi UV-valo hajottaa vetyperoksidin hydroksidiradikaaleiksi, joilla on suuri hapetus-potentiaali. Esim. formaldehydin (HCHO) ja muurahaishapon (HCOOH) osalta reaktio on seuraava:



8. Laitteistosta liuos johdetaan lämmönvaihtimeen, jossa se jäädytetään 16 - 20 °C:seen ja johdetaan varastosäiliöön, josta uudelleen kierto on jos tarpeen. Yleensä vaadittu puhdistusaste saavutetaan 2 - 6 kierrätyskerralla /47/.

Menetelmän kustannuksiin vaikuttavat lähinnä laimennussuhde, pH ja lisätyn vetyperoksidin määrä. Optimiarvot em. parametreille ovat kokeiden mukaan 1:1, 7 ja 2 000 ppm /47/.

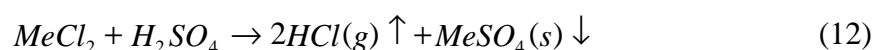
4.4.8 Peittaushappojen regenerointi (vrt. myös 4.2.8)

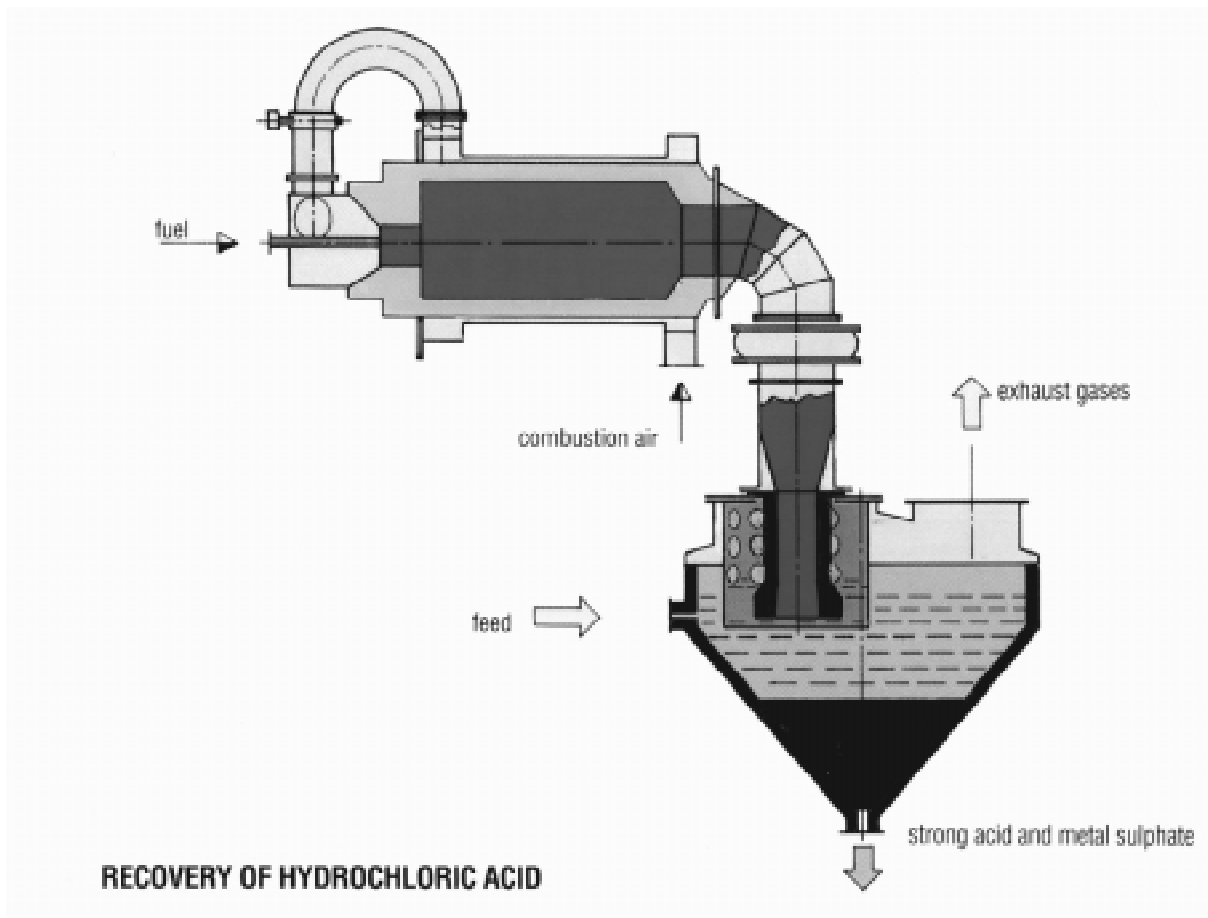
Rautametallien peittauksessa käytetään yleensä happoja, jotka ovat hankintahinnaltaan halpoja. Peittaushappojen regenerointia puoltaa kuitenkin hävitettävän happojätteen määrän pieneneminen sekä peittaushapon tasalaatuisuudesta johtuva tasaisempi ja laadukkaampi peittaustulos /48/.

Eräissä suomalaisissa kuumasinkityslaitoksissa on jo lähes kymmenen vuoden ajan sovellettu menetelmää, jossa käytetty peittaushappo on regeneroitu ja palautettu takaisin käyttöön. Regeneroinnin sivutuotteena syntyvä sakka on toimitettu eteenpäin hyötykäyttöä varten.

Menetelmän periaate on seuraava /49/:

Käytetty peittaushappo (HCl) sekoitetaan haihdutuskammiossa olevaan 70 - 75 painoprosentin rikkihappoon (H₂SO₄), joka on esilämmitetty 130 - 140 °C:seen (kuva 9). Käytetyn peittaushapon sisältämät metallit reagoivat rikkihapon kanssa reaktioyhtälön (12) mukaisesti muodostaen metallisulfaattikiteitä siksi, että metallien liukoisuus kuumaan, väkevöityyn rikkihappoon on pieni. Lopuksi vesipitoinen happohöyry johdetaan jäädyttimeen, jossa se tiivistyy ja väkevöityy hieman. Metallisulfaattikiteet erotetaan suotopuristimella /49/.





Kuva 9. Periaatekuva happojen regenerointilaitteistosta /49/.

Peittaushappoja voidaan regeneroida myöskin ns. retardaatiolaitteistolla, joka toimii tavallaan käänteisenä ioninvaihtona. Menetelmässä puhdistettava happo pumpataan ioninvaihtokolonnin läpi, jolloin happo sitoutuu hartsiin ja metalliset epäpuhtaudet läpäisevät kolonnin. Happo voidaan vapauttaa ja palauttaa edelleen käyttöön regeneroimalla kolonni vedellä /48/.

4.5 Jätevesien biologinen puhdistus

Anaerobisia biologisia jätevesien puhdistusmenetelmiä on käytetty etenkin ns. harmaiden jätevesien (asumajätevedestä poistettu käymälöiden ns. mustat jätevedet) käsittelyssä, jossa ne ovat hyvinkin tunnettuja. Yhdysvalloissa nämä menetelmät ovat suosittuja myös teollisuusjätevesien puhdistuksessa /43/.

Kirjallisuudessa mainitaan useita viitteitä eri puolilla maailmaa suoritettuihin kokeisiin, joissa myös teollisuuden jätevesissä olevia epäpuhtauksia on puhdistettu biologisin menetelmin. Esimerkiksi Caccavo et al. /50/ ovat tutkineet kromille immuunin bakteerikannan kykyä saostaa jätevesistä kromia anaerobisissa olosuhteissa. Kokeissa on todettu

bakteerien kykenevän pelkistämään kuusiarvoista kromia kolmiarvoiseksi liuoksista, joiden kaliumkromaattipitoisuus (K_2CrO_4) on luokkaa 1 - 2 mmol (millimoolia). Menetelmän käyttökelpoisuutta muutoin kuin laboratoriomittakaavassa saattaa rajoittaa kuitenkin se, että jo 5 mmol:n ($\approx 1g/l$) kaliumkromaattipitoisuudet riittävät tappamaan bakteerikannan /50/.

Vaikka jotkin bakteerit selvästi käyttävät kuusiarvoista kromia elektronien vastaanottajana, ei ole selvää, tuottaako kromin pelkistyminen kylliksi energiaa bakteerien anaerobiseen lisääntymiseen, sillä todisteita kuusiarvoisesta kromista riippuvaisen bakteerikannan olemassaolosta ei ole saatu /50/.

Atkinson et al. /51/ ovat tutkineet jätevesipuhdistamon aktiivilietteen kykyä sitoa itseensä (= biosorptio) pintakäsittelylaitosten jätevesien sisältämiä raskasmetalleja. Kokeissa todettiin teollisuuslietteen biosorption Zn^{2+} -ionin suhteen olevan 90 minuutin jälkeen noin 60 %, kun taas asumajätevesilietteen biosorptio oli 45 minuutin jälkeen 97 % (alkukonsentraatioiden ollessa 277 ja 246 mg/l). Lietteen kyky sitoa raskasmetalleja vaihteli eri metallien osalta ja osoitti selvää riippuvuutta reaktioajasta ja alkukonsentraatiosta sekä lietteen tyypistä /51/.

Krauter et al. /52/ ovat tutkineet kuusiarvoisen kromin poistamista pohjavesistä erään hiivalajin avulla. Kokeissa havaittiin pH-arvon vaikuttavan poistoprosenttiin siten, että 100-prosenttinen poistuma saatiin aikaan hyvin kapealla pH-alueella 6,5 - 7,0. Lisäksi havaittiin elävän hiivakannan olevan lähes kaikissa tapauksissa kuollutta kantaa tehokkaampi kromin pelkistäjä. Optimilämpötilan havaittiin olevan 25 - 35 °C:ssa. Todettiin myös, että 100 mmol:n glukoosipitoisuus näytteissä johti parhaaseen koetulokseen 340 minuutin pituisen koejakson aikana. Menetelmän tehokkuuden havaittiin bioreaktori-kokeissa olevan kohtuullinen, 227 mg/h kuusiarvoista kromia pelkistyi kolmiarvoiseksi per gramma kuivattua biomassaa /52/.

Biologista prosessia voidaan käyttää hyödyksi myös muutoin kuin jätevesien puhdistuksessa. Mm. Ruotsissa on patentoitu biologinen rasvanpoistokylpy, jonka toiminta perustuu emulgaattoreiden tai tensidien ja bakteerien yhteistoimintaan /53/.

Emulgaattoreiden ja tensidien irrotettua rasvat ja öljyt metallin pinnasta bakteerit alkavat pilkkoa niitä ravinnokseen, jolloin lopputuloksena syntyy vettä ja hiilidioksidia. Biologista rasvanpoistokylpyä ei näin ollen tarvitse vaihtaa ajoittain, kuten perinteistä rasvanpoistokylpyä, jolloin laitoksessa syntyvä jätevesimäärä pienenee /53/.

4.6 Kierrätyksestä aiheutuvia ongelmia

Prosessivesien kierrätyksestä saattaa olla seurauksena epätoivottavaa pitoisuuksien kasvua. Eräässä yrityksessä suoritettujen kokeiden mukaan raskasmetallipitoisuudet kasvoivat puhdistuksesta huolimatta noin 15-kertaisiksi kuuden kuukauden koejakson aikana, jolloin jätevettä ei viemäroity lainkaan. Ainepitoisuuksien kasvusta ei kuitenkaan tässä tapauksessa aiheutunut käsiteltävien kappaleiden laadun heikkenemistä. Kokeilu osoitti, että puhdistetun veden uusiokäyttö on tarvittaessa mahdollista /39/.

Gavaskar et al. /54/ tutkivat kromatointiprosessin huuhteluvesien puhdistusta ja uusiokäyttöä eräässä pintakäsittelylaitoksessa, jossa käytettiin sini-, kelta- ja kirkaskromatointia sinkityksen jälkikäsitteilynä. Puhdistusmenetelmänä käytettiin haihdutusta alipaineessa. Suoritettujen sääkokeiden tulosten perusteella huuhteluvesien kierrätys ei vaikuttanut kromatoinnin laatuun. Väkevöidyn kromaattipitoisen liuoksen palautus prosessiin ei tässä tapauksessa ollut mahdollista, koska konsentraatti koostui kolmen eri kylvyn seoksesta. Näin ollen kierrätyksessä on muistettava, että eri metalleja sisältävät vedet on pääsääntöisesti pidettävä erillään toisistaan /54/.

5. Paras käytössä oleva tekniikka (BAT)

5.1 BAT (paras käyttökelpoinen tekniikka)

Vesilain mukaan paras käyttökelpoinen tekniikka (Best Available Techniques) tarkoittaa ympäristön kannalta sellaisia mahdollisimman tehokkaita ja kehittyneitä, *teknisesti ja taloudellisesti toteuttamiskelpoisia* tuotanto- ja puhdistusmenetelmiä, niiden hallinta- ja seurantamenetelmiä sekä muita toimintatapoja, joilla voidaan ehkäistä ympäristön pilaantumisen aiheuttamat päästöt ja tehokkaimmin vähentää niitä. Tiivistettynä BAT tarkoittaa kehityksen viimeisintä tasoa prosesseissa, laitteissa ja toimintatavoissa, jotka osoittavat tietyn toimenpiteen käytännön sopivuuden päästöjen rajoittamiseen /9/.

5.2 BATNEEC (paras käyttökelpoinen tekniikka, joka ei sisällä kohtuuttomia kustannuksia)

Määritelmän mukaan BATNEEC (Best Available Techniques Not Entailing Excessive Costs) tarkoittaa sellaisia menetelmiä yms., joiden avulla päästään hyväksyttävälle päästötasolle *kohtuullisin kustannuksin*. Tällaisia tekniikoita voi olla useita, ts. usealla eri tavalla voidaan saavuttaa sama tehokkuus. Menetelmien tulee lisäksi olla yleisesti saatavilla ja testattuja pilottimittakaavassa. Talouden kannalta menetelmien soveltamisesta aiheutuvia kustannuksia verrataan teollisuuden luonteeseen ja saavutettavaan ympäristöhyötyyn /9/.

5.3 BEP (ympäristön kannalta paras käytäntö)

Pilaantumisen ehkäisemiseksi ja lopettamiseksi kaikkien päästölähteiden osalta tulisi lisäksi ottaa huomioon ympäristön kannalta paras käytäntö (Best Environmental Practise) /9/.

5.4 BPEO (ympäristön kannalta paras vaihtoehto)

Best Practicable Environmental Option tarkoittaa BAT-tekniikoiden yhdistelmää, joka on tietylle prosessille paras ottaen huomioon kaikki päästöt. Näin ollen siis jotain yksittäistä menetelmää ei voida tähän kategoriaan hyväksyä, vaikka se antaisi parhaan puhdistustuloksen, jos ko. menetelmä esimerkiksi kuluttaa niin paljon energiaa, että sen tuottaminen aiheuttaa muita päästöjä vastaavasti enemmän /9/.

5.5 Nollapäästötaso

Nykyään puhutaan usein ns. nollapäästötasosta jonkin prosessin yhteydessä. Tällaisen tason saavuttaminen on kuitenkin käytännössä mahdotonta. Tämä tarkoittaa sitä, että jos vaaditaan nollapäästöjä esimerkiksi jonkin metallin osalta, täytyy kyseisen metallin käytöstä luopua. Muita keinoja ei nollapäästöjen saavuttamiseen ole. Toisaalta vaikei absoluuttista nollatasoa voidakaan saavuttaa, pidetään usein käytännön nollatasona 0,01 mg/l (10 ppb) luokkaa olevia arvoja.

Pohdittaessa raja-arvoja päästöille on syytä muistaa ja ottaa huomioon luonnossa esiintyvät, ns. tasapainoarvot. Ei ole järkevää vaatia yrityksiä puhdistamaan jätevesiään tasolle, joka on luonnossa normaalisti esiintyvää tasoa alhaisempi. Myös kemiallisten yhdisteiden liukoisuustulo on otettava huomioon, koska esim. kemikaalisäostyksellä ei mitenkään voida päästä alle kyseisen yhdisteen liukoisuustulon määräämään minimiarvon.

5.6 Syntyvän jätevesikuormituksen vähentäminen

5.6.1 Prosessiautomaatio

Prosessin automatisoinnin ja instrumentoinnin avulla voidaan pintakäsittelylaitoksissa saavuttaa huomattavia säästöjä esim. vedenkulutuksessa. Siirryttäessä jatkuvatoimisesta huuhteluveden lisäyksestä johtokykymittaukseen perustuvaan veden lisäykseen voidaan huuhteluveden kulutus jopa puolittaa. Tällä on suuri merkitys varsinkin niille laitoksille, jotka ovat liittyneet kunnalliseen viemäriverkkoon ja joutuvat näin ollen maksamaan myös jätevesimaksun.

Monet pintakäsittelyprosesseissa käytettävät kemikaalit ovat enemmän tai vähemmän myrkyllisiä tai haitallisia (vrt. liite 2) ja aiheuttavat näin ollen työntekijöille vaaroja annosteltaessa niitä manuaalisesti kylpyihin. Lisäksi manuaalinen annostelu on huomattavasti epätarkempaa, jolloin kemikaaleja usein käytetään tarpeettoman suuria määriä kerrallaan ikään kuin varmuuden vuoksi. Käytettäessä automaattista annostelua eivät kemikaalien konsentraatioerot muodostu yhtä suuriksi kuin manuaalisessa annostelussa, millä on merkitystä esim. kiiltolisien kohdalla /55/.

5.6.2 Prosessin jatkuva seuranta

Seuraamalla prosessiparametrejä, kuten kemikaalikonsentraatiota, pH:ta, kylvyn pintajännitystä ja tiheyttä, elektrolyytin sähkönjohtokykyä, käytettyä sähkömäärää sekä käsiteltyä pinta-alaa tai ainakin joitakin edellä mainituista, saadaan tietoa siitä, milloin

kemikaalilisäyksiä tulisi suorittaa. Automaattinen kemikaalien konsentraation mittaaminen voidaan myös suorittaa mm. automaattisen titrauksen, ioniselektiivisen elektrodin tai kolorimetrin avulla /55/.

5.6.3 Kylpyjen hoito

Kylpyjen käyttöikä voidaan pidentää oikealla hoitotekniikalla lähes rajattomasti lukuun ottamatta joitakin poikkeuksia. Hoitotoimenpiteitä ovat mm. kiinteiden epäpuhtauksien poisto suodatuksella, liuenneiden epäpuhtauksien poisto kemiallisella tai elektrolyyttisellä saostuksella sekä rasvan ja öljyn tms. poisto aktiivihieillä tai esim. hapetuksella /21/.

Kylpyjen hoito vaikuttaa myös virtahyötysuhteeseen ja sitä kautta myöskin käytettävään sähkömäärään. Esimerkiksi kromauskylvyn osalta on todettu, että uuden ja puhtaan kylvyn läpi voidaan johtaa 1 000 ampeerin virta 6 voltin jännitteellä. Epäpuhtauspitoisuuden noustua tasolle 7,5 g/l tarvitaan saman virran johtamiseksi 7,5 voltin jännite /56/.

Paitsi varsinaisia pinnoituskylpyjä myös esikäsitteilykylpyjä kannattaa joissakin tapauksissa hoitaa suodattamalla. Käytäntö on osoittanut, että rasvanpoistokylvyn käyttöikä voidaan pidentää jopa kahdesta kuukaudesta kuuteen kuukauteen pelkän yksinkertaisen suodatuksen avulla. Käyttöikä pidentäessä on kuitenkin ainakin aluksi seurattava pinnoitteen laadussa tapahtuvia mahdollisia muutoksia erittäin tarkasti.

5.6.4 Laitteiden kunnan seuranta ja kunnossapito

Rumpulaitoksissa tulisi riittävän usein tarkistaa, etteivät rumpujen reiät ole tukkeutuneet. Jos reiät ovat tukossa, siirtyy rumpun mukana suuria määriä kylpyliuosta huuhdelukylpyyn, jolloin jätevesikuormitus kasvaa.

Myös kemikaalien siirtoon ja annosteluun liittyvien laitteiden ja putkituksien kuntoa ja tiiviyyttä on syytä tarkkailla. Lähes pahin mahdollinen ajateltavissa oleva vahinko on, että jonkin happoa sisältävän putken liitos peittää siten, että suuria määriä happoa pääsee syanidipohjaiseen pinnoituskylpyyn. Myös suodattimista, pumpuista jne. lattioille valuvat ja lattioiden pesussa edelleen jätevesilaitokselle joutuvat kemikaalit ja kylpyliuokset aiheuttavat puhdistamolle turhaa kuormitusta.

5.7 Vaihtoehtoisia ja korvaavia aineita

Nykyään on monia haitallisia kemikaaleja mahdollista ainakin teoriassa korvata vähemmän haitallisilla vaihtoehdoilla. Korvaavista aineista tutuimpia lienevät syanidivapaat kylvyt ja ns. kromivapaat eli kolmiarvoiset kiiltokromikylvyt (ks. kohta 5.8.5). Käytäntö on kuitenkin osoittanut, ettei ainakaan kolmiarvoisen kromin korroosionestokyky ole yhdenvertainen perinteisen kuusiarvoisen kylvyn kanssa. Tästä syystä asiakkaat (esim. petrokemianteollisuus) eivät aina hyväksy korvaavaa menetelmää vaan vaativat esim. kromatoinnissa käytettäväksi kuusiarvoisia prosesseja paremman korroosionkestävyyden vuoksi. Niinpä kolmiarvoiset prosessit soveltuvatkin parhaiten sellaisten kappaleiden pinnoittamiseen, jotka eivät joudu alttiiksi kaikkein ankarimmille ilmasto- yms. rasituksille.

Ympäristö- ja käyttäjäystävällisten kolmiarvoisten kromikylpyjen tullessa markkinoille olivat monet pintakäsittelijät innokkaasti vaihtamassa vanhaa ja hyvin toimivaa prosessiaan uuteen ja vähemmän tunnettuun. Uusi prosessi ei kuitenkaan esim. käytön helpouden osalta vastannut vanhaa, minkä seurauksena se helposti "tuomittiin" toimimattomaksi ja palattiin vanhaan ja hyväksi havaittuun. Kolmiarvoiset kylvyt ovat kuitenkin alkuajoistaan kehittyneet ja käyttökin lienee helpottunut. Näyttää kuitenkin siltä, että niistä saadut negatiiviset kokemukset ovat vielä tuoreessa muistissa, sillä Suomessa niiden käyttö on vielä hyvin marginaalista.

Ruotsissa seitsemän kymmenestä kolmiarvoiseen kromatointikylpyyn siirtyneestä on tyytyväisiä uuteen prosessiin. Kuitenkin vain 5 % yrityksistä on voinut korvata kuusiarvoisen kromatoinnin kokonaan kolmiarvoisella /70/.

Perinteinen alumiinin ja sinkin kromatointi voidaan kolmiarvoisten prosessien lisäksi korvata ainakin eräissä sovelluksissa fluorititaanihappo- tai fluorizirkoniumhappopohjaisilla, kokonaan kromittomilla esikäsittelyillä. Esimerkkinä mainittakoon fluorititaanihapossa tapahtuva esikäsittely, jolloin alumiini reagoi hapon kanssa seuraavan yhtälön mukaisesti /61/:



Suoritettujen kokeiden mukaan fluorititaanihappoesikäsittelyn avulla saatu korroosionkestävyys oli lähes samaa luokkaa verrattuna kromatoinnilla saavutettuun ja fluorizirkonihapolla suoritettu eräissä kokeissa jopa hieman tätä parempi. Maalikalvon tartunta alustaan ei kaikissa tapauksissa ollut yhtä hyvä verrattuna kromaattikalvon päällä. Alusta, koetyyppi sekä käytetty maalityyppi vaikuttivat kuitenkin saavutettuihin tuloksiin, joten suuria eroja perinteisen kromatoinnin avulla saavutettuihin tuloksiin ei saatu. Verrattuna perinteiseen kromatointiin on joissakin kromivapaissa

käsittelyissä etuna se, että ne ovat ns. “no-rinse-käsittelyjä” eli kappaleita ei käsittelyn jälkeen tarvitse huuhdella /61/.

Seuraavaan taulukkoon on koottu Yhdysvalloissa käytössä olevia vaihtoehtoisia kemikaaleja.

Taulukko 10. Vaihtoehtoisia kemikaaleja erälle syanidi- ja kromi(VI)kylvyille /57/.

Haitallinen aine	Korvaava aine	Kommentteja
Natriumsyanidi, NaCN	Suolahappo + lisäaineet	Hitaampi prosessi kuin perinteinen NaCN + H ₂ O ₂ .
Väkevä kupari-syanidipinnoituskylpy	Kuparisulfaatti, CuSO ₄	Erinomainen levityskyky, kirkas ja tasainen, nopeasti saostuva pinnoite. Ei välttämättä toimi hyvin, jos perusaineena on teräs, sinkki ja tina-lyijy. Vaatii hyvän esipuhdistuksen. Eliminoi karbonaatin muodostumisen säiliöissä.
Kromihappopitoiset peittäus- ja kromatointikylvyt	Rikkihappo ja vetyperoksidi	Kromiton ja sumuamaton vaihtoehto.
Kromipohjainen tummumisenestoaine	Bentsotriatsoli (0,1 - 1,0 % metanoliliuos) tai vesipohjaiset sovellukset	Kromiton vaihtoehto. Erittäin reaktiivinen, vaatii tuuletus- ja ilmanvaihtolaitteet.
Syanidipesu	Trinatriumfosfaatti tai ammoniakki	Syaniditon pesu. Hyvä rasvanpoistokyky kuumana ja ultraäänen kanssa. Hyvin emäksinen. Saattaa muodostaa metallikomplekseja, jos käytetään pinnoituskylpyjen välisissä huuhteluissa.
Tinasyanidi	Hapan tinakloridi	Toimii nopeammin ja paremmin kuin syanidipohjainen kylpy.

Alan lehdissä (Metal Finishing, Galvanotechnik, Ytforum jne.) on mainoksia esim. biologisista pesu-, rasvanpoisto- ja vahanpoistokylvyistä, mutta kokemuksia niiden toimivuudesta ei ainakaan Suomessa vielä liene.

Biologinen rasvanpoisto on kuitenkin saanut käyttäjiä muualla maailmassa. Esimerkiksi Ruotsissa biologinen rasvanpoistokylpy on käytössä 12 yrityksessä, Saksassa seitsemässä yrityksessä ja Yhdysvalloissa kahdeksassa yrityksessä /71/.

5.8 Käytännön toimenpiteitä päästöjen vähentämiseksi

Pintakäsittelijä voi monilla käytännön toimenpiteillä, jotka eivät vaadi minkäänlaisia investointeja tai prosessimuutoksia, vaikuttaa syntyvien jätevesipäästöjen ja käsittelykustannusten määrään. Yksittäisten toimien vaikutukset saattavat sinänsä olla vähäisiä, mutta yhdessä niidenkin vaikutus saattaa olla merkittävä.

5.8.1 Päästöjen vähentäminen - prosessikylvyt

- * Myrkylliset kemikaalit kannattaa mahdollisuuksien mukaan korvata sellaisilla, jotka voidaan ongelmajätelaitokselle toimittamisen sijasta käsitellä tai kierrättää paikan päällä /40/.
- * Kelatoivat aineet (kompleksinmuodostajat) haittaavat jätevedenkäsittelyssä tapahtuvaa kemiallista saostusta, joten ne kannattaa korvata vähemmän haitallisilla kemikaaleilla jos mahdollista. Mahdollisia EDTA:n korvikkeita ovat mm. sitruuna-, viini- ja glukonihappo. Niiden soveltuvuus on aina kuitenkin varmistettava tapauskohtaisesti /57, 58/.
- * Syanidipitoisissa jätevesissä syanidit pitää hapettaa, ennen kuin ne voidaan käsitellä yhdessä muiden jätevesien kanssa. Tämä johtaa syntyvän lietemäärän kasvuun. Siirtyminen syanidivapaitten kylpyjen käyttöön poistaa yhden käsittelyvaiheen ja vähentää syntyvän lietteen määrää /57/.
- * Telineiden optimaalisen nostonopeuden ja valutusajan määrittäminen vähentää kylpysiirtymää altaasta toiseen samoin kuin kappaleiden oikean ripustustekniikan kouluttaminen henkilöstölle /57/.
- * Kylpylämpötilan kohottaminen vähentää kylpyliuosten viskositeettia ja siten myös nestesiirtymää. Varoituksena todettakoon, että lämpötilan liiallinen kohottaminen saattaa aiheuttaa syanidien ja kuusiarvoisen kromin haihtumista kylvystä ja siten vaarantaa henkilöstön terveyden /57/.
- * Kemikaalien valmistajat suosittelevat usein käytettäväksi turhankin väkeviä kylpypitoisuuksia. Kannattaa etsiä kokeellisesti pienin konsentraatio, jolla kylpy toimii kunnollisesti. Näin saadaan jätevesiin kulkeutuvien metallien määrää vähennettyä. Tuoreet, puhtaat kylvyt toimivat yleensä pienemmillä konsentraatioilla kuin vanhat ja likaantuneet /57/.
- * Prosessialtaat kannattaa sijoittaa niin, ettei kappaleista tippuva kylpyelektrolyytti joudu lattialle ja lattioiden pesussa edelleen jäteveden käsittelyyn. Jos altaiden välillä on välttämättä oltava tyhjää tilaa, on syytä käyttää ns. valumatasoja /57/.
- * Säännöllinen näytteidenotto ja analysointi (pH, metallipitoisuus, yms.) omalla toimipaikalla antaa tietoa siitä, milloin tulee lisätä kemikaaleja, poistaa ei-toivottuja metalleja, suodattaa kylpyä jne. Mikäli analysointi omalla toimipaikalla ei tule kysymykseen, voi analyysit teettää ulkopuolisella laboratoriolle /57/.
- * Kun kylvyn tehokkuus laskee tietyllä tasolla, ei koko kylpyä kannata heti vaihtaa, vaan ainoastaan osa siitä. Kylpyjen vaihtovälin tulee olla riittävän pitkä /26, 57/.

5.8.2 Päästöjen vähentäminen - huuhtelutekniikka

Huuhtelu on erittäin tärkeä työvaihe pintakäsittelylaitoksissa. Huuhteluita suoritetaan yleensä sekä ennen varsinaista käsittelyvaihetta että sen jälkeen, jolloin syntyy laimeita metallipitoisia vesiä. Huuhteluprosessi on sinänsä yksinkertainen, mutta sen vaikutus prosessin kokonaisvedenkulutukseen ja sen kautta jätevesikäsittelyyn tai kemikaalien talteenottoon on erittäin suuri /41/.

Huuhtelun päätavoitteena on estää

- * käsittelykylpyjä sekoittumasta toisiinsa siirtyvän kappaleen nestekalvon välityksellä
- * suoloja aiheuttamasta tahroja kappaleen pintaan sen kuivuessa
- * jäännöskalvoa aiheuttamasta kappaleen pintaan väri vaihteluita tai kemiallisia vaurioita perusmetallille tai aluspinnoitteelle /41/.

5.8.2.1 Huuhteluteknisiä käsitteitä ja laskukaavoja /25/

Siirtyvä nestemäärä (siirre) on kappaleen mukana kylvystä kulkeutuva tilavuus kylpy-elektrolyyttiä, huuhteluvettä tms. /25/.

Karkeana arviona voidaan pitää, että vuosittain kylpyä siirtyy kappaleiden mukana huuhteluveteen suunnilleen kylpyaltaan tilavuuden verran tai vaihtoehtoisesti 5 - 10 % kuukausittain /26/.

Huuhtelukerroin ilmaisee pinnoituskylvyn väkevyyden ja viimeisen huuhtelukylvyn sallitun väkevyyden suhteen eli huuhtelun tehokkuuden.

Virtausnopeus on nopeus, jolla huuhteluvesi johdetaan altaaseen ja sieltä ulos.

Yksivaihehuuhtelu

Yksivaihehuuhtelu on yksinkertaisin huuhtelujärjestelmä. Siinä vesi juoksee koko ajan (tai johtokykymittarin säätelemän magneettiventtiilin ohjaamana) altaan läpi niin, että huuhteluveden epäpuhtauspitoisuus ei ylitä suurinta sallittua pitoisuutta c_n . Tämä prosessi tuhlaa vettä, sillä sen veden epäpuhtausaste on niin alhainen, ettei sitä voida taloudellisesti regeneroidakaan /21, 41/.

Kun tiedetään pinnoituskylvyn väkevyys ja suurin hyväksytty huuhteluveden epäpuhtauspitoisuus viimeisessä huuhteluvedessä, voidaan huuhtelukerroin, R , laskea seuraavasta yhtälöstä:

$$R = \frac{C_o}{C_n} \quad (14)$$

missä C_o on pinnoituskylvyn väkevyys ja

C_n on viimeisen huuhteluveden sallittu väkevyys /25/.

Huuhtelusysteemin laskemisessa tarvitaan tavallisesti seitsemän muuttujaa:

1. peräkkäisten huuhteluvaiheiden lukumäärä = N
2. huuhtelujen sijoitus - vastavirta vai erilliset vaiheet, kaikki reunaylijouksulla
3. virtausnopeus = Q (l/min)
4. huuhtelun tehokkuus eli huuhtelukerroin = R
5. siirtyvä nestemäärä = D
6. huuhteluaika = t (min)
7. lisätty vesimäärä tavaraerien välillä = W (l) /25/.

Jos vesi johdetaan huuhtelualtaaseen nopeudella Q (l/min) ja ulos samalla nopeudella, voidaan huuhteluveden suolapitoisuuden muodostuminen laskea yhtälön 15 mukaan, jos merkitään pitoisuus tasapainotilassa = C_R (g/l) /25/.

$$C_R = \frac{D}{W} \times C_o \quad (15)$$

Lisätty vesimäärä tavaraerien välillä, W , voidaan ilmoittaa myös yhtälön (16) mukaisesti /25/:

$$W = t \times Q \quad (16)$$

Huuhtelukertoimen määritelmän mukaisesti huuhtelun tehokkuus voidaan esittää seuraavasti /25/:

$$R = \frac{W}{D} \quad (17)$$

Esimerkki: Kromikylpyä, jossa on 350 g/l kromihappoa, seuraa yksi huuhtelu. Kirjallisuudessa on mainittu suurimmaksi hyväksytyksi väkevyydeksi (TDS) viimei-

sessä kromikylvyn jälkeisessä huuhteluvudessa arvo 0,015 g/l. Lisäksi on mainittu tyypilliseksi huuhtelukertoimeksi kromikylvylle 24 000. Jos otaksutaan kylpyelektrolyyttiä siirtyvän 0,05 l (50 ml) telineitä kohti, saadaan sijoittamalla yhtälöön (17) /25/

$$24\,000 = \frac{W}{0,05} \quad \Leftrightarrow \quad W = 0,05 \times 24\,000 = 1\,200 \text{ l}$$

Telineiden välisenä aikana on siis lisättävä uutta huuhteluvettä 1 200 litraa, jos telineiden välinen aika on yksi minuutti. Vastaavasti jos $t = 2$ min, täytyy vettä lisätä 600 l/min. Tästä ilmenee selvästi, että yhden ainoan huuhtelun käyttäminen on suurta melkein puhtaan veden tuhlausta, joka lisäksi täytyy käsitellä jäteveden puhdistamossa /25/.

Monivaihehuuhtelu

Huuhteluveden tuhlausta voidaan välttää käyttämällä vesi paremmin hyödyksi lisäämällä huuhtelukylpyjen lukumäärää. Monivaihehuuhtelussa vastavirtaperiaatteella (kuva 10) päästään murto-osalla yksivaihehuuhtelun vesimäärästä yhtä hyvään huuhtelutehoon (ks. liite 4). HELCOM-suosituksen mukaan monivaihehuuhtelun tulisi olla vähintään kolmivaiheinen. Jos huuhteluvaiheiden lukumäärää kasvatetaan, voidaan huuhteluveden kulutus laskea yhtälön (15) mukaan, kun C_n tarkoittaa viimeisen huuhtelukylvyn väkevyyttä /25, 41, 58/

$$C_n = \left(\frac{D}{W}\right)^N \times C_o \quad (18)$$

Yhtälön (13) mukaan $R = \left(\frac{C_o}{C_n}\right)$, josta saadaan

$$R = \left(\frac{W}{D}\right)^N \quad (19)$$

Tarvittava vesimäärä, kun huuhteluvaiheita on N kappaletta, saadaan yhtälöstä (20) /25/

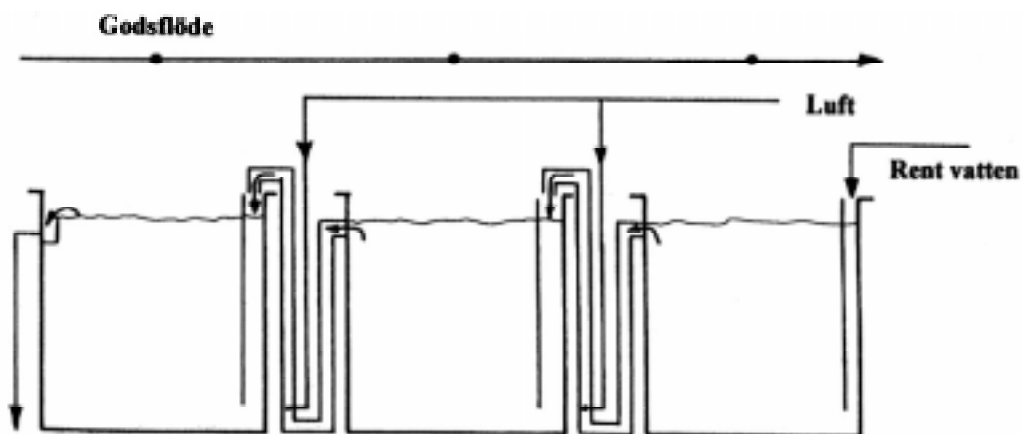
$$W = D \times R^{1/N} \quad (20)$$

Jos huuhtelualtaita on esimerkiksi kolme peräkkäin (vastavirtaperiaatteella), saadaan yhtälöstä (20) esimerkin arvoja käyttäen /25/

$$W = 0,05 \times \sqrt[3]{24\,000} = 1,5 \text{ l}$$

Uutta huuhteluvettä siis tarvitaan vain 1,5 l/min, jos telineiden välinen aika on 1 min. /25/.

Edellä mainittujen säästöjen ansiosta monivaihehuuhtelun soveltamisen vastavirtaperiaatteella pitäisi olla itsestään selvää. Huuhtelutekniikkaan on kuitenkin kiinnitetty liian vähän huomiota, ja sitä on pidetty pintakäsittelyn vaiheena, jota kyllä tarvitaan mutta johon ei voida vaikuttaa /25/.



Kuva 10. Vastavirtamonivaihehuuhtelun toimintaperiaate /35/.

“Kompaktihuuhtelu”

Usein huuhteluprosessin “järkeistämistä” haittaavat olemassa olevien tilojen asettamat rajoitukset. Jos linja ulottuu seinästä seinään, ei altaiden väliin voi lisätä huuhteluportaita. Joissakin tapauksissa saattaa kuitenkin olla mahdollista järjestää monivaihehuuhtelu olemassa olevaan linjaan melko pienillä järjestelyillä. Erään sovelluksen mukaan yksivaihehuuhtelusta on tehty monivaihehuuhtelu siten, että huuhteluvesien varastosäiliöt on sijoitettu laitoksen kellariin pinnoituslinjan alapuolelle. Varastosäiliöistä pumpataan huuhteluvesi linjassa olevaan huuhtelualtaaseen, huuhdellaan kappaleet ja pumpataan vesi takaisin varastosäiliöön. Tämä vaihe toistetaan vaihtaen vesi huuhtelualtaaseen aina eri varastosäiliöstä, jolloin saadaan monivaihehuuhtelu, jonka huuhteluvaiheiden lukumäärä riippuu varastosäiliöiden lukumäärästä. Johtamalla viimeiseen säiliöön puhdasta vettä ja vetämällä altaasta toiseen putket saadaan monivaiheinen huuhteluprosessi toimimaan lisäksi vastavirtaperiaatteella. Esimerkkitapauksessa vastavirtahuuhtelu on kuusivaiheinen (ks. liite 5) /59/.

Ratkaisu ei vaadi vanhaan linjaan suuria muutoksia, vaan ainoastaan putkituksen asentamista, sopivia pumppuja jne. Tosin tällainenkin sovellus vaatii, että tilaa huuhteluveden varastosäiliöille on olemassa.

Säästöhuuhtelu

Tehokkain tapa pienentää käsittelykylvyn kemikaalitappioita ja säästää huuhteluvettä on käyttää säästöhuuhtelua. Säästöhuuhteluallas sijoitetaan heti pääkylvyn jälkeen. Kun käsitellyt kappaleet kastetaan säästöhuuhteluveteen ennen varsinaista huuhtelua, saadaan osa kappaleiden pinnalla olevasta väkevästä nesteestä jäämään säästöhuuhtelualtaan veteen. Tämän kylvyn metallisuolapitoisuus voi olla jopa puolet käsittelykylvyn konsentraatiosta. Säästöhuuhtelukylvyn vettä palautetaan yleensä takaisin pääkylpyyn korvaamaan siellä tapahtuvaa haihtumista /41/.

Suihkuhuuhtelu

Vaikka vastavirta- ja säästöhuuhtelun avulla päästään huomattaviin säästöihin vedenkulutuksessa, on kuitenkin olemassa tilanteita, joissa niitä ei voida käyttää. Käyttö ei tule kysymykseen /21, 41/

- * vanhoissa laitoksissa, kun useampia huuhteluvaiheita vaativia laajennuksia ei voida toteuttaa
- * kun huuhtelualtaat ovat niin suuria, että 2- tai 3-vaihehuuhtelun toteuttaminen aiheuttaisi kohtuuttoman korkeat allas- ja tilakustannukset.

Näissä tapauksissa suihkuhuuhtelu on lähes ihanteellinen huuhtelumuoto. Siinä vesi iskeytyy jatkuvana suihkuna kappaleen pintaan, nestekalvo kasvaa, pisaroituu ja putoaa pois vieden epäpuhtauksia mennessään. Vesisuihku kytketään päälle esim. valokennon avulla /41, 21/.

Höyryhuuhtelu

Höyryhuuhtelu perustuu menetelmänä siihen, että lämmin vesihöyry tiivistyy kylmien kappaleiden pinnalle. Höyryhuuhtelulla on mahdollista saavuttaa lämpimien käsittelykylpyjen jälkeen hyvä huuhtelutehokkuus pienilläkin lämpötilaeroilla. Höyryhuuhtelu voidaan sijoittaa välittömästi käsittelykylpyjen tai säästöhuuhtelun jälkeen, jolloin monissa tapauksissa ei tarvita enää muita huuhteluja. Rumpulinjassa voidaan myös käyttää edullisesti höyryhuuhtelua. Menetelmä on tehokas ja kuluttaa vähän vettä, mutta höyryn hinta määrää menetelmän lopullisten kustannuksien määrän /25/.

Muita huuhteluprosesseissa huomioitavia seikkoja:

- * Määrittämällä optimaalinen huuhteluveden virtausnopeus saadaan syntyviä jätevesiä, vedenkulutusta ja lietemäärää vähennettyä /57/.
- * Suihku- ja säästöhuuhteluiden käyttö on järkevää ja niiden vesimäärä kannattaa säätää siten, että suihkuhuuhtelun vedet voidaan johtaa takaisin kylpyyn korvaamaan haihtunutta nestemäärää. Säästöhuuhteluiden käytön tulisi olla itsestään selvää ainakin kaikissa lämpimissä kylvyissä /26, 57/.
- * Jos laitoksessa on vapaata tilaa, kannattaa yksivaihehuuhtelut vaihtaa vastavirtaperiaatteella toimiviin monivaihehuuhteluihin. Tällöin voidaan huuhteluveden kulutusta vähentää jopa 90 % /57/.
- * Prosessikaavion muuttaminen ja linjojen uudelleenjärjestely saattavat vapauttaa tilaa esim. monivaiheista huuhtelua varten, jos tilankäyttö on alun perin ollut tehotonta. Samoin jos vanhat huuhtelualtaat ovat suurikoisia, voidaan niiden pienentämisen myötä saada lisätilaa uutta huuhtelujärjestelmää varten /57/.
- * Suihkuhuuhtelua kannattaa käyttää ensimmäisenä huuhteluvaiheena ennen upotushuuhteluita nestesiirtymän vähentämiseksi. Upotushuuhteluissa huuhteluveden sekoitus esim. ilmakuplilla tai mekaanisella sekoittimella tehostaa ja nopeuttaa huuhtelua. Myös ripustustelineiden liikuttelu upotusvaiheen aikana tehostaa huuhtelua /57/.
- * Kaikkien huuhteluvaiheiden käyttämän vesimäärän ja käsiteltävän jätevesimäärän tulisi suunnilleen täsmätä. Jos näin ei ole, saattaa se olla merkki siitä, että vettä juoksetetaan jopa silloin, kun linjat eivät ole käytössä. Käyttöhenkilökunnalle kannattaa korostaa vedensäästön tärkeyttä. Vesihanat kannattaa sulkea jopa pienten tuotannossa olevien taukojen ajaksi /57/.
- * Huuhteluvesien ns. monikäytöllä veden käyttöä voidaan huomattavasti tehostaa. Monikäyttö tarkoittaa sitä, että vesi käytetään ensin kaikkein kriittisimmässä huuhtelussa (esim. nikkelikylvyn jälkeinen monivaihehuuhtelu). Seuraavaksi vesi johdetaan edelleen vähemmän vaativaan huuhteluun (esim. dekapointia edeltävä huuhtelu), josta se voidaan vielä johtaa vaikkapa sähköpesua edeltävään huuhteluun. Monikäyttöön liittyy kuitenkin tiettyjä vaaroja vedessä mahdollisesti tapahtuvien kemiallisten tai fysikaalisten muutosten muodossa /21/.
- * Veden virtauksen altaasta toiseen tulee tapahtua säännönmukaisesti siten, että vesi virtaa altaaseen sen yläosasta ja altaan alaosaan seuraavaan altaaseen /21/.
- * Riittävän pitkillä valutusajoilla saadaan nestesiirtymää altaasta toiseen vähennettyä. Tällöin on kuitenkin varottava, ettei kappaleiden pintaan kiteydy suolatahroja tai pinnoite passivoidu. Samoin nestesiirtymää voidaan vähentää oikealla ripustustekniikalla, mekaanisella liikuttelulla, ravistelulla tms.

- * Rumpukäsittelyssä kannattaa rumpua pyörittää altaan yläpuolella siirteen vähentämiseksi.

5.8.3 Materiaalien talteenotto ja uusiokäyttö

Kierrätystä ja taloudellisesti arvokkaiden metallien ja kemikaalien talteenottoa on mahdollisuuksien mukaan käytetty jo pitkän aikaa. Vähemmän arvokkaiden, kuten esim. sinkin, talteenotto ei ole ollut taloudellisesti kannattavaa eikä usein ole sitä vieläkään. On kuitenkin huomioitava, että jonakin päivänä siihen on uusien lakien ja asetusten johdosta pakko ryhtyä, oli se sitten kuinka epätaloudellista hyvänsä. Tätä seikkaa kannattaisi laajemminkin pohtia päätettäessä uusien laitteistojen hankinnasta.

- * Materiaalien kierrätyksellä ja uusiokäytöllä voidaan merkittävästi vaikuttaa syntyviin jätemääriin ja tätä kautta myöskin jätteidenkäsittelykustannuksiin /57/.
- * Happamia ja alkaalisia huuhteluvesiä kannattaa käyttää pH:n säätöön ja neutralointiin. Toisaalta jos ne sisältävät eri metalleja, voi sekoituksesta aiheutua haittaa jätevesien käsittelylle /57/.
- * Kierrätykseen ja talteenottoon soveltuvia menetelmiä ovat mm. haihdutus, käänteis-osmoosi, ioninvaihto, elektrolyysi ja elektrodialyysi. Useimpia menetelmiä voidaan käyttää myös suljetun kierron prosesseissa /57/.

5.8.4 Käsittelyvaihtoehdot

- * Poistamalla esikäsittelyillä raakaveden sisältämät fosfaatit, karbonaatit yms. voidaan vähentää jätevesilaitoksessa syntyvän, ongelmajätteen luokiteltavan lietteen määrää. Tällä ei useimmiten ole Suomessa juuri merkitystä, sillä vesilaitosten toimittama raakavesi on hyvälaatuista eikä sisällä kovin runsaasti em. epäpuhtauksia liuenneina. Jos yritys ottaa prosessivetensä suoraan vesistöstä, saattaa tilanne olla toinen /57/.
- * Vaihtoehtoisten saostuskemikaalien käyttö vähentää syntyvän lietteen määrää. Kalkki voidaan korvata natriumhydroksidilla ja aluminiumsulfaatti tai ferrikloridi polyelektrolyteillä /57/.
- * Kelaatteja sisältävien jätevesien erottaminen muista ja erillinen panoskäsittely säästää metallikompleksien hajottamiseen tarvittavaa kemikaalimäärää ja vähentää syntyvän lietteen määrää /57/.
- * Yli 1 % syanideja sisältävistä jätevesikonsentraateista syanidit kannattaa hapettaa elektrolyysillä tai otsonilla kemiallisen käsittelyn asemesta /57/.

- * Poikkeavia erilliskäsittelyitä vaativat jätevedet kannattaa pitää erillään muista jätevesistä. Tällöin ei koko jätevesimäärää tarvitse käsitellä samalla tavalla ja saavutetaan kemikaalisäästöjä. Tämän periaatteen mukaisesti esimerkiksi happamat ja alkaliset vedet, jotka eivät sisällä metalleja, kannattaa käsitellä erillään, koska ne tarvitsee ainoastaan neutraloida ennen viemäriin tai vesistöön johtamista /57/.
- * Lietteen vesipitoisuudella on erittäin suuri vaikutus sen tilavuuteen. Jos lietteen kiintoainepitoisuutta nostetaan 3 %:sta 35 %:iin, pienenee sen tilavuus yhteen kahdeksasosaan. Vesipitoisuuden ja tilavuuden välinen riippuvuus ei kuitenkaan ole lineaarinen. Kiintoainepitoisuuden kasvaessa 20 %:sta 35 %:iin pienenee tilavuus enää suhteessa 2:1 ja 35 %:sta 90 %:iin suhteessa 3:1 /57/.

5.8.5 Kolmiarvoinen kromi

5.8.5.1 Kolmiarvoinen kiiltokromauskylpy

Viimeksi kuluneiden 40 vuoden aikana eri puolilla maailmaa on pyritty kehittämään ympäristölle vähemmän haitallisia ja työturvallisuuden kannalta parempia kaupallisia kolmiarvoisia kromikylpyjä. Maailman patenttikirjallisuus on täynnä viittauksia kolmiarvoisiin kromikylpyihin, mutta toistaiseksi teollisuuskäyttöön soveltuvia kylpyjä on saatavissa vain muutamia kylpytyyppejä /60/.

Kylpyvalmistajien tietojen mukaan kolmiarvoisten kylpyjen käyttö Euroopassa, Aasiassa ja muissa maanosissa on vähäistä verrattuna käyttöön Yhdysvalloissa. Kolmiarvoisten kiiltokromikylpyjen käyttökelpoisuutta ei myöskään riittävästi tunneta Suomessa, minkä vuoksi näitä kylpyjä on otettu maassamme käyttöön vain kahdessa pinnoituslaitoksessa 1980-luvulla ja tällä hetkellä käyttöä on vain yhdessä laitoksessa /60/.

Verrattuna kuusiarvoisiin kromikylpyihin kolmiarvoiset kylvyt ovat toimintaperiaateiltaan aivan erilaisia. Lähinnä niitä voitaisiin käytön ja ylläpidon vaikeuden johdosta verrata kemiallisiin nikkelikylpyihin. Kuusi- ja kolmiarvoisten pinnoitteiden korroosionkestävyys on samanarvoinen erityisesti, kun kappale on esipinnoitettu kuparilla ja kun kappaleella on tasainen pinta tai kun kaksikerrospinnoite on laadultaan puolikiiltävä tai himmeä tai kun yleensä esipinnoitteen laatu on hyvä. Kun kappaleissa on pinnoittamattomia kohtia, reikiä tai kulmia, on pinnoitteen korroosionestokyky heikompi kuin kuusiarvoisella prosessilla saavutettu. Kolmiarvoisilla kiiltokromikylvyillä on kuitenkin epäilemättä monia etuja kuusiarvoisiin verrattuna lähinnä työterveyden ja ympäristönsuojelun kannalta /60/.

5.8.5.2 Kolmiarvoinen kovakromauskylpy

Tällä hetkellä maailmalla tutkitaan ja yritetään kehittää *kolmiarvoista kovakromausprosessia* useissa eri tutkimuslaitoksissa. Suurin osa tutkimuksesta tapahtuu Yhdysvalloissa seuraavissa tutkimuslaitoksissa: NIST (National Institute of Standards and Technology/Washington D.C), University of Portland (Oregon), Faraday Technology (Dayton, Ohio) ja Eaton Corporation (Cleveland, Ohio). Yhteistyötä tehdään myös mm. Venäjän, Moskovassa toimivan Mendelejevin yliopiston kanssa. Muista eurooppalaisista kolmiarvoista kovakromatointiprosessia tutkivista laitoksista mainittakoon mm. ranskalainen Ecole Nationale Supérieure des Mines ja skotlantilainen Caledonian yliopisto /89/.

Parhailtaan on meneillään EU:n CRAFT-projekti (Development of a Workplace Friendly and Environmentally Acceptable Hard Chromium Plating Process), jossa pyritään kehittämään kolmiarvoiseen kromiin perustuva pilottiprosessi.

5.8.5.3 Kolmiarvoinen sinikromatointikylpy

Kromatoinnissa eli kromipassivoinnissa on myös mahdollista ottaa käyttöön kolmiarvoiseen kromiin perustuva prosessi. Esim. eräessä eestiläisessä autoteollisuuden alihankintapainnoituksiin erikoistuneessa yrityksessä, jonka pääasiakkaat ovat suuria länsimaisia autotehtaita, on käytössä kolmiarvoinen sinikromatointi sinkityille kappaleille. Siirtyminen haitattomampiin prosesseihin tulee luultavasti eteen ainakin niillä yrityksillä, jotka hakevat (tai joiden asiakkaat hakevat) toiminnalleen ISO 14001:n kaltaista ympäristölaatujärjestelmää.

Eräs espanjalainen yritys on kehittänyt menetelmän, jolla voidaan passivoida alumiini-, rauta- tai sinkkipintoja esim. maalauksen tartuntakäsittelynä. Menetelmässä sekoitetaan veteen kahta eri komponenttia, kuivataan > 90 °C:n lämpötilassa, jolloin kromi pelkistyy kolmiarvoiseksi ja kappaleen pintaan muodostuu kromin ja siihen liittyneiden orgaanisten ryhmien muodostama kerros. Komponentti A on polymeeriliuos, johon on lisätty orgaanista lisäainetta. Komponentti B on kuusiarvoista kromia sisältävä fosforikromaattiliuos. Menetelmä on ns. "no-rinse"-tyyppinen eli kappaleita ei huuhdella käsittelyn mukaan /73/.

Kokeiden mukaan käsittely antaa yleensä hyvän tartuntapohjan maalaukselle tms. orgaaniselle pinnoitteelle sekä täydentää sen antamaa korroosiosuojaa. Referensseinä yritys mainitsee 30 eri laitosta ympäri maailmaa, jotka käyttävät ko. esikäsitteilymenetelmää /73/.

5.8.6 Syanidivapaat kylvyt

Syanidivapaita kylpyjä on kehitetty lähinnä ympäristönsuojelullisista syistä korvaamaan perinteisiä syanidipitoisia kylpyjä. Käytettävän kylvyn pH:n mukaan puhutaan neutraali-kylvystä, heikosti happamasta kylvystä tai emäksisestä kylvystä. Ne sisältävät sinkin ohella mm. klorideja ja kompleksinmuodostajia (esim. boraatteja ja glukonaatteja) /3/.

Esimerkiksi sinkki-syanidikylpyjä voidaan korvata joko happamilla tai alkaalisilla syanidivapailla kylvyillä. Yhdysvalloissa jopa 70 % syanidipohjaisista kylvyistä on korvattu vaarattomammilla kylvyillä. Kupari-syanidikylpyjen korvaaminen vastaavilla kylvyillä ei ole saavuttanut yhtä suurta suosiota /86/.

5.8.7 Syanidien hapetus otsonilla, vetyperoksidilla, saostusmenetelmällä, elektrolyyttisesti tai katalyyttisesti

Otsoni (O₃) on hapen allotrooppinen muoto, väritön ja pistävän hajuinen kaasu. Otsonille tyypillinen pistävä haju on havaittavissa ilmassa jo 0,01 - 0,001 ppm:n pitoisuudessa. Otsoni hajoaa suhteellisen nopeasti takaisin hapeksi. Puoliintumisaika ilmassa on n. 12 tuntia ja tislatussa vedessä (25 °C) 165 min /62/.

Jätevesien ja käytettyjen prosessikylpyjen sisältämä syanidi voidaan hapettaa kemikaalien lisäksi myös esimerkiksi otsonilla. Otsoni on vahva hapetin (ks. taulukko 11), jolla voidaan korvata esim. natriumhypokloriitti (NaClO) syanidien hapetuksessa. Sitä on käytetty jo vuosisadan alusta mm. juomaveden desinfiointiin, mutta sillä on myös teollisia sovelluskohteita, joilla pyritään korvaamaan kloorikemikaalien käyttöä. Otsoni hapettaa syanidin reaktioyhtälön 21 mukaisesti ensin syanaatiksi, joka hajoaa edelleen typeksi ja hiilidioksidiksi /62/:



Otsonin käytöllä on myös muita etuja vesien puhdistuksessa, sillä se hapettaa mm. rauta- ja mangaaniyhdisteitä sekä fenolisia yhdisteitä ja orgaanista materiaalia niukka-liukoisiksi yhdisteiksi /62/.

Taulukko 11. Hapetuspotentiaali sekä suhteellinen hapetusteho eri hapettimilla /85/.

Hapetin	Hapetuspotentiaali, voltia	Suhteellinen hapetusteho
Fluori (F ₂)	3,06	2,25
Hydroksyyliiradikaalit (OH)	2,80	2,05
Happiatomi (O)	2,42	1,78
Otsoni (O ₃)	2,07	1,52
Vetyperoksidi (H ₂ O ₂)	1,77	1,30
Peroksidiradikaalit (HClO)	1,70	1,25
Hypokloriitti (ClO ₂)	1,49	1,10
Kloori (Cl ₂)	1,36	1,00
Klooridioksidi (ClO ₂)	1,27	0,93
Happi (O ₂)	1,23	0,90

Tyypillinen esimerkki syanidipitoisesta jätevedestä on sähköpinnoituslaitoksen huuhteluvesi. Jos halutaan hapettaa 1 kg CN⁻(syanidi)-ioneja syanaatiksi (CNO⁻) tarvitaan esimerkiksi /84/

- a) 21 litraa hypokloriittia (sisältäen 150 g/l aktiivista klooria) tai
- b) 1,85 kiloa otsonia.

Suhteelliset käyttökustannukset (vuoden 1982 hintatason mukaan) ovat 2:1, mutta otsonointimenetelmä vaatii otsonigeneraattorin, jonka hankkiminen vaatii investointeja. Erään kaupallisen laitteiston edustajan antamien tietojen mukaan 1 g O₃/h kehittävän laitteiston hinta on n. 20 000 mk ja 10 g O₃/h hinta n. 90 000 mk. Laitteiston hinta ei kasva lineaarisesti otsonintuottokapasiteetin kasvaessa, vaan kapasiteetiltaan suuremmat laitteet ovat suhteessa pieniä laitteita halvempia.

Edellä mainitut otsonimäärät ovat kuitenkin melko pieniä teollisuusmittakaavassa tapahtuvaa otsonointia ajatellen. Erään teollisuuslaitoksen antamien tietojen mukaan ko. yrityksessä käytetään vuositasolla n. 20 000 kg natriumhypokloriittia syanidin hapetukseen, joka vastaa hapetettavan syanidin määränä n. 1 000 kilogrammaa. Kyseisen syanidimäärän hapettaminen otsonilla vaatisi n. 2 000 kiloa otsonia vuodessa eli n. 10 kg O₃/päivä, kun tuotantoa on 200 päivänä vuodessa. Oletetaan tällaisen laitteiston hinnan olevan esimerkiksi 500 000 markkaa. Laskettaessa laitteiston takaisinmaksuaikaa edellä mainitun esimerkin mukaan (NaOCl n. 3 mk/kg) saadaan vuotuisiksi kemikaalikustannuksiksi n. 60 000 mk. Jos käytetään otsonointia ja kustannukset suhteessa natriumhypokloriitin käyttöön ovat 1:2, saadaan kustannussäästöksi noin

30 mk/kg hapetettua syanidia eli 30 000 mk/vuosi. Kun edellä mainitut arvot sijoitetaan takaisinmaksuajan kaavaan (yhtälö 33), saadaan takaisinmaksuajaksi vuosina:

$$t = \frac{50\,000}{30\,000} = 17 \text{ vuotta}$$

Reaktioissa reagoimatta jäävä ns. hukkaotsoni on jollakin tavalla hävitettävä tai saatettava vaarattomaksi ennen kontaktialtaan ilman johtamista ulkoilmaan. Hukkaotsonin hävittämiseen käytettyjä menetelmiä ovat mm. jäännösilman /83/

- aktiivihiilisuodatus
- kuumentaminen
- kuumentaminen ja katalyyttinen suodatus sekä
- kierrätys ja laimennus.

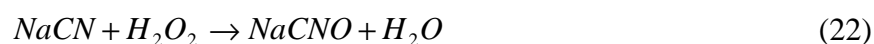
Otsonin hajukynnys on 0,02 ppm (= 0,04 mg/m³). Otsonin sallittu enimmäispitoisuus työpaikan ilmassa (HTP 8h) on 0,05 ppm (0,2 ppm hetkellinen, max. 15 min) eli kymmenkertainen hajukynnykseen nähden. Hajuaisti kuitenkin turtuu nopeasti niin, että viiden minuutin altistuksen jälkeen ei väkevämpiäkään pitoisuuksia pysty haistamaan. Jos otsonipitoisuus ilmassa nousee yli 0,5 ppm:n, seuraa tästä silmien ja hengityselinten huomattavaa ärtymistä, suun kuivumista ja päänsärkyä. Otsonin hengittäminen pitoisuuden ollessa yli 5 000 ppm johtaa kuolemaan muutaman minuutin kuluessa /83/.

Otsonaattorista tulevan otsonoidun ilman väkevyys on normaalisti, kuivaa ilmaa lähtöaineena käytettäessä, noin 20 g/m³ O₃, mikä vastaa väkevyyttä 10 000 ppm (= 1,0 tilavuusprosenttia). Kontaktialtaan yläosasta poistuvassa veteen liukenemattomassa jäännösilmassa on otsonia 500 - 1 500 ppm eli siis lyhyessäkin vaikutusajassa hengenvaarallisia pitoisuuksia /83/.

Vaaratilanteiden välttämiseksi onkin huomioitava mm. seuraavaa /83/:

- Otsonin kanssa kosketuksiin joutuvien materiaalien on oltava otsoninkestäviä.
- Tilat, joihin otsonia voi vuotaa, on varustettava riittävällä tuuletuksella (10-kertainen ilmanvaihto tunnissa).
- Otsoniylijäämä on hävitettävä ennen ulkoilmaan puhaltamista.

Vetyperoksidi (H₂O₂) hapettaa syanidin seuraavan reaktioyhtälön mukaisesti /35/:



Vetyperoksidin käytön etuna on, että hapetusreaktio tapahtuu, vaikka käsiteltävä liuos sisältää suhteellisen paljon raskasmetalleja. Haittapuolena on reaktion suhteellisen hidas eteneminen ja vetyperoksidin lisäyksessä vaadittava tarkka annostus. Jos käsiteltävien liuosten syanidikonsentraatio on hyvin suuri, voidaan käyttää vetyperoksidin ja kaliumperoksomopersulfaatin yhdistelmää ($2\text{KHSO}_5 \times \text{KHSO}_4 \times \text{K}_2\text{SO}_4$). Menetelmä on kuitenkin kallis /85/.

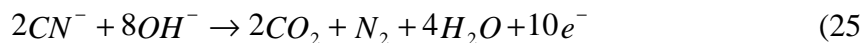
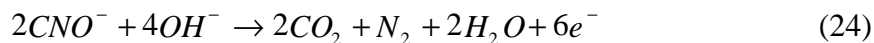
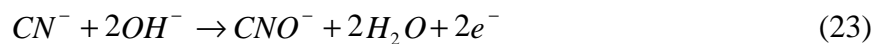
Uusinta teknologiaa edustaa menetelmä, jossa yhdistetään vetyperoksidikäsitely ja UV-säteilytys sekä ultraääni. Menetelmästä voidaan todeta, että se soveltuu erityisesti sellaisten liuosten käsittelyyn, jotka sisältävät erittäin vaikeasti hajotettavia raskasmetallikomplekseja (esim. heksasyanoferraatti). Vastaavasti on käytetty menetelmää, jossa yhdistetään otsoni, UV-säteily, vetyperoksidi ja ultraääni /85/.

Myös persulfiittihappoa (H_2SO_5) tai ammoniumpersulfaattia ($(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$) voidaan käyttää syanidin hapettamiseen. Myös tällöin on pH-arvon oltava $\geq 9,5$, jotta välttyään syaanivedyn (HCN) muodostumiselta /88/.

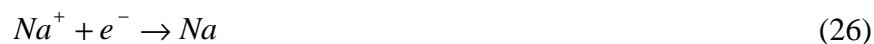
Syanidit voidaan hapettaa myös elektrolyttisesti anodilla samaan aikaan, kun jäteveden sisältämä metalli saadaan saostettua katodilla. Jos ko. kylvyn kloridipitoisuus on matala, täytyy puhdistusprosessiin lisätä ruokasuolaa (NaCl). Elektrolyysissä vapautuu klooria, joka hapettaa syanidin typeksi ja hiilidioksidiksi. Syanidia elektrolyttisesti hapetettaessa päästään syanidipitoisuuksiin 10 - 100 mg/l, jolloin loppu on hapetettava esim. natriumhypokloriitilla tai vetyperoksidilla. Tarvittava kemikaalimäärä on tällöin kuitenkin vain murto-osa siitä, mitä pelkästään kemikaaleilla tapahtuvassa hapetuksessa tarvitaan /35/.

Seuraavat kuusi reaktioyhtälöä kuvaavat anodi- ja katodireaktioita elektrolyttisessä syanidien hapetuksessa /35/:

Anodireaktiot:



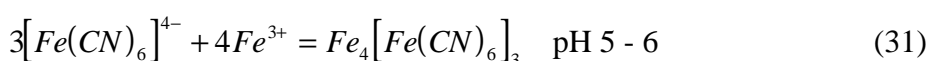
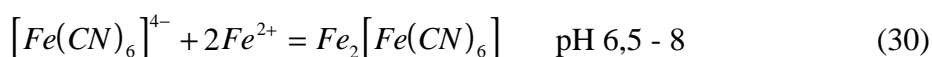
Katodireaktiot:





Yhtälössä (28) Me tarkoittaa ko. elektrolyytin sisältämää metallia.

Kirjallisuudesta löytyy mainintoja myös muista menetelmistä syanidien hapettamiseksi. Hapettaminen voidaan suorittaa mm. rauta(II)-suoloilla (esim. $FeSO_4 \cdot 7H_2O$) seuraavien reaktioyhtälöiden mukaisesti /85/:



Em. menetelmä toimii teoreettisesti hyvin, mutta käytännössä muodostuu runsaasti sakkaa ja käsittelyn aikana voi syntyä myrkyllistä syaanikloridia ($CNCl$) tai orgaanisia halogenideja (AOX), minkä vuoksi menetelmä on ainakin Saksassa melko vähän käytetty /85/.

Syanidipitoisia konsentraatteja ja puolikonsentraatteja voidaan tehdä vaarattomaksi myös katalyyttisen polttomenetelmän avulla. Menetelmän periaate on, että syanidit muutetaan ensin syaanivedyksi, joka sitten katalyyttisesti poltetaan hiilidioksidiksi ja typeksi seuraavan reaktioyhtälön mukaisesti /25/:



Syaanivety vapautetaan lisäämällä syanidipitoiseen liuokseen happoa (esim. rikkihappoa). Menetelmä on kuitenkin varsin kallis, koska se vaatii hajoitustornin, jossa reaktiot tapahtuvat /85/.

Teknisesti on myös mahdollista hävittää syanidi pelkistämällä käyttäen formaldehydiä ($HCHO$). Menetelmän käyttö on kuitenkin erittäin harvinaista formaldehydin myrkyllisyyden vuoksi /88/.

5.9 Lietteen käsittely

5.9.1 Metallilietteet ja sakat

Metallilietteitä ja -sakkoja syntyy jätevesien ja kylpyjen käsittelyssä. Suomalaisissa pintakäsittelylaitoksissa syntyvät lietemäärät vaihtelevat laitoksen koon ja käytettävän puhdistustekniikan mukaan muutamasta tonnista muutama sataan tonniin vuosittain.

Suurin osa pintakäsittelylaitosten metallilietteestä syntyy tavanomaisen puhdistusprosessin, kromaattien pelkistyksen, syanidien hapetuksen, neutraloinnin ja metallihydroksidien ja -sulfidien saostuksen, seurauksena. Pintakäsittelylaitosten metallilietteet ja -sakat ovat ongelmajätteitä eräitä poikkeuksia lukuun ottamatta. Esimerkiksi sinkityksestä, nikkeloinnista ja kromauksesta syntyvät sakat ja lietteet ovat *aina* ongelmajätettä. Erityyppisistä pintakäsittelyprosesseista syntyvistä lietteistä ja sakoista ongelmajätteisiin kuulumattomia ovat lähinnä yksinomaan rautaa tai alumiinia sisältävät. Tärkeimmät sakkujen sisältämät metallit ovat rauta, sinkki, kromi, nikkeli ja kupari, jotka muodostavat n. 95 % metallien kokonaismäärästä /2, 22, 26, 27/.

Taulukko 12. Eri metallien prosentuaalinen jakauma pintakäsittelylaitoksilla syntyvän metallihydroksidisakan kokonaismäärästä /27/.

Metalli	Prosenttiosuus
Rauta	35
Sinkki	30
Kromi	15
Nikkeli	10
Kupari	5
Alumiini	5

Vedessä olevien stabiilien kolloidien, jotka eivät itsestään erotu sedimentaatiolla eivätkä flotaatiolla, saattaminen helpommin erotettaviksi hiukkasiksi tapahtuu koaguloimalla ja flokkaamalla. Lisäämällä saostuskemikaalia stabiiliin kolloidiseen dispersioon saadaan aikaan hiukkasten sähköisen kaksoiskerroksen kokoonpuristuminen, jolloin hiukkasten väliset repulsiivoimat pienenevät, hiukkaset stabiloituvat ja liittyvät yhteen suuremmiksi hiukkasiksi. Koaguloitumisreaktiot ovat hyvin nopeita ja niiden tuloksena syntyy ns. mikroflokki, josta seuraavassa vaiheessa eli flokkulaatiossa muodostuu suurempia, yksinkertaisilla fysikaalisilla keinoilla erotettavissa olevia hiukkasia, makroflokkeja. Koaguloinnissa on tärkeää, että käytetään riittävää sekoitusta kemikaalien tasaisen jakautumisen ja hiukkasten välisten kontaktien aikaansaamiseksi /62/.

Laskeutettu liete saattaa metallihydroksidien ja -oksihydraattien lisäksi sisältää metallifosfaatteja ja -silikaatteja, kipsiä (sulfaattipitoisissa vesissä käytettäessä neutraloinnissa kalkkia), kalsiumfluoridia (fluoripitoisissa vesissä) jne. Hydroksidiflokin aktiivisella pinnalla saattaa lisäksi olla absorboituneena öljyä, rasvaa ja muita kylpyjen orgaanisia lisäaineita. Myös liukenemattomien syanidien esiintyminen saattaa olla mahdollista /26/.

Omassa toiminnassa syntyviä raskasmetallilietteitä saa eräin edellytyksin käsitellä myös itse. Lisäksi käsittely omalla kaatopaikalla edellyttää hyväksyttyä jätehuoltosuunnitelmaa /2/.

Raskasmetallilietteelle tarkoitetun erityiskaatopaikan ja sinne toimitettavan lietteen tulee täyttää ainakin seuraavat vaatimukset /2/:

- * Lietteiden kuiva-ainepitoisuuden on oltava vähintään 30 %.
- * Kaatopaikka-alueen on oltava tasainen, kuiva, tiivis ja kantava. Soveltuvuus erityiskaatopaikaksi on todettava geoteknisin tutkimuksin.
- * Kaatopaikan ja sillä olevan jätteen on oltava eristetty pohja- ja pintavesistä sekä sadevesistä ja pintavalumista.
- * Kaatopaikan purkuvesiä on voitava tarkkailla, vedet on tarvittaessa voitava puhdistaa ja mahdollinen liete on palautettava kaatopaikalle.
- * Kaatopaikka-alueen tulee olla valvottu, aidattu ja varustettu lukollisin portein.

Kaatopaikalle varastoinnin asemasta ympäristön säilymisen kannalta oikea ja kokonaisuudellisesti ajatellen *paras vaihtoehto olisi, jos vähänkin metalleja sisältävä pintakäsittelyjäte voitaisiin hyödyntää metallinvalmistuksen raaka-aineena* /26/.

5.9.2 Selkeytymismenetelmät

5.9.2.1 Sedimentaatio eli laskeutus

Yleisin flokin erotusmenetelmä on perinteisesti ollut sedimentaatio, jossa saostuksessa muodostuneen flokin annetaan yksinkertaisesti laskeutua saostusaltaan pohjalle. Sedimentaatio perustuu gravitaatioon eli flokin ja veden erilaiseen tiheyteen. Hydroksidien tiheys on hyvin lähellä veden tiheyttä, joten lietteen erottaminen sedimentaatiolla on hidasta ja tuottaa usein vaikeuksia. Sedimentaatiota voivat häiritä monet eri tekijät, kuten esim. hauras flokki, kaasun muodostuminen tai saostusaltaan väärä mitoitus tai muotoilu /26, 62/.

Selkeytysaltaan suunnittelussa on huomioitava seuraavat seikat /26/:

- * Veden viipymisajan altaassa on oltava riittävä. Pienimpänä laskeutumisaikana on mainittu neljä tuntia.
- * Altaan pintakuormitusarvon on oltava oikealla tasolla. Pintakuormituksen (= altaan kautta tunnissa kulkeva vesimäärä, m^3/h , jaettuna altaan selkeytyspinta-alalla, m^2) arvoksi eli V/A -suhteeksi suositellaan 0,3 - 0,5 m/h.

- * Altaan syvyyden mitoitukseen vaikuttavat pintakuormitus ja vaadittava minimilaskeutumisaika. Jos laskeutumisaikana pidetään neljää tuntia ja pintakuormana 0,3 - 0,5 m/h, täytyy oikein mitoitettuna altaan syvyyden olla 1,2 - 2 metriä.
- * Saostunut liete on lisäksi kyettävä ajoittain poistamaan altaasta sen puhdistuksen toimivuuden varmistamiseksi. Jatkuva toimiva lietteenpoisto saattaa häiritä lietteen laskeutumista, joten on kannattavaa pumpata liete ajoittain sopivasti sijoitetusta lietealasta erilliseen lietealastaan.

Puhdistuksen suoritustapa ratkaisee, kuinka suuri osa laitoksella syntyvästä myrkyllisestä metalli-ionijätteestä muuttuu vähemmän vaaralliseksi hydroksidiksi. Se, paljonko muodostuneesta hydroksidista lopulta jää laitokselle, riippuu edelleen flokkauksen ja selkeytyksen onnistumisasteesta ja saostusaltan hoidosta /26/.

5.9.2.2 Flokkaus

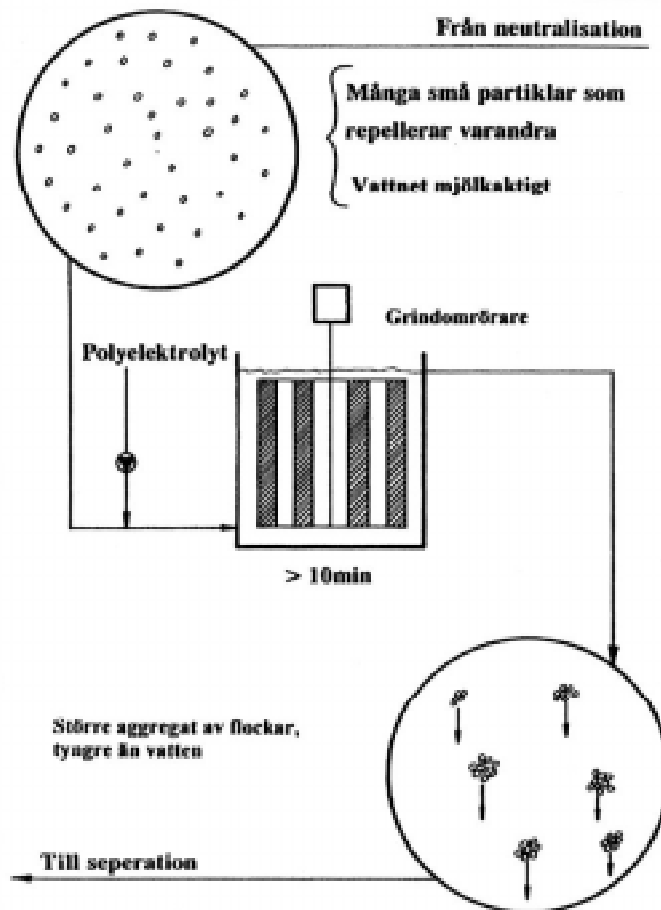
Flokkauksessa vesi saatetaan pyörteiseen liikkeeseen, jotta saostuneet pienet hiukkaset osuvat toisiinsa ja muodostavat suurempia hiutaleita eli flokkeja, jotka ovat kyllin raskaita laskeutumaan selkeytykseltään pohjalle (kuva 11) /33/.

Flokkauksessa käytetään yleisesti erilaisia polyelektrolyyttejä, jotka liittävät siltamuodostuksen avulla destabiloidut mikroflokkit makroskooppiseksi flokiksi. Polyelektrolyytit ovat ketjumaisia, suurimolekyylisiä orgaanisia yhdisteitä (molekyylipaino $10^6 - 10^7$). Niiden toimintaa voidaan havainnollistaa esim. ajattelemalla, että polyelektrolyytin pitkä ketju vastaa ongensiimaa ja siinä olevat varaukselliset ryhmät koukkuja, joihin flokit tarttuvat. Flokkauksenvaiheessa on olennaista, ettei muodostuvaa saostumaa rikota liian voimakkaalla mekaanisella sekoituksella /45, 62/.

Polyelektrolyytit käyttäytyvät vesiliuoksissa elektrolyyttien tavoin muodostaen ionisuutensa perusteella positiivisesti (kationinen polyelektrolyytti) tai negatiivisesti (anioninen polyelektrolyytti) varautuneita suurimolekyylisiä ioneja veteen. Non-ioninen (eli ioniton) polyelektrolyytti ei nimensä mukaisesti ionisoidu vedessä /62/.

Polyelektrolyytin valintaan vaikuttaa pääsääntöisesti kolloidin tai flokin pintavaraus. Kationisia polyelektrolyyttejä käytetään yleensä silloin, kun kolloidin pintavaraus on negatiivinen ja päinvastoin. Käytännössä asia ei ole näin yksinkertainen, sillä poikkeuksiakin löytyy. Polyelektrolyytin lopullinen valinta tapahtuu hyvin pitkälti laboratoriomittakaavan kokeilla, joissa parhaan tuloksen antava polyelektrolyytti valitaan tapauskohtaisesti. Saatavilla on suuri joukko kaupallisia flokkauksen apuaineita ja niiden tuotekehitys on ollut erittäin voimakasta /62/.

Eniten käytettyjä saostuskemikaaleja ovat raudan ja alumiinin erilaiset suolat, kuten alumiinisulfaatti, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \times 18 \text{H}_2\text{O}$ tai $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \times 14 \text{H}_2\text{O}$, natriumaluminaatti, NaAlO_2 , ferrosulfaatti, $\text{FeSO}_4 \times 7 \text{H}_2\text{O}$ ja ferrikloridi, $\text{FeCl}_3 \times 6 \text{H}_2\text{O}$. Näiden perinteisten saostuskemikaalien lisäksi on uusia liuosmaisia polymeroituja tuotteita, kuten polyalumiinikloridi, $\text{Al}_n(\text{OH})_m\text{Cl}_{3n-m}$. Eri kaupanimillä myytävät saostuskemikaalit ovat pääosin edellä mainittuja kemikaaleja ja niiden seoksia /62/.



Kuva 11. Flokkauksen periaatekuva /35/.

5.9.2.3 Flotaatio

Flotaatio on erittäin tehokas erotusmenetelmä, jossa flokki saadaan nousemaan pintaan pienten flokkiin tarttuvien kaasukuplien avulla. Flotaatiossa pienet ilmakuplat nostavat likahiukkaset altaan pinnalle, josta ne poistetaan esim. pintakaapimilla. Kaasujen liukoisuus veteen lisääntyy paineen kasvaessa, joten paineistamalla (4 - 5 bar) ja johtamalla ilmaa puhdasveteen tai kirkasteeseen saadaan veteen liukenemaan runsaasti ilmaa, joka sekoitettaessa muodostaa flokkeihin tarttuvia ilmakuplia. Flotaatiota käytetään, jos lika-

partikkelit nousevat ilmakuplien tuomina helpommin pintaan kuin laskeutuvat altaan pohjalle /28, 62/.

Flotaation etuina sedimentaatioon ovat mm. pienempi tilantarve, tehokkaampi hieno-aineksen erotuskyky ja sen vuoksi puhtaampi vesi, suurempi erotusnopeus ja lietteen korkeampi kuiva-ainepitoisuus /62/.

5.9.2.4 Elektrolyttinen flotaatio

Elektrolyttinen flotaatio on menetelmä, jolla erotetaan vähän kiintoainetta sisältävästä liuksesta liete ja nestekomponentti toisistaan. Elektrolyttisesti synnytyt happikuplat tarttuvat lietehiukkasiin ja kohottavat ne nesteen pinnalle, josta ne edelleen erotetaan /40/.

Elektrolyttistä flotaatiota on sovellettu mm. terästehtailla öljyisten jätevesien käsittelyyn. Isossa-Britanniassa on elektrolyttinen flotaatio tulossa suositukseksi menetelmäksi teollisuudessa syntyvien lietteiden käsittelyssä ja kiintoaineiden erotuksessa /43/.

5.9.3 Lietteen kuivaus

Jäteveden käsittelyssä syntyvän ohutlietteen kiintoainepitoisuus on noin 1 - 3 %. Vedensekainen liete sisältää runsaasti liuenneita raskasmetalleja. Lietteen tiivistäminen vähentää huomattavasti sen vesipitoisuutta ja samalla lietteen tilavuus pienenee merkittävästi /2/.

Lietteen kuivaaminen on taloudellisista syistä välttämätöntä, jos lietettä on kuljetettava sen syntypaikalta esim. ongelmajätelaitokselle tai metallinvalmistuksen raaka-aineeksi /26/.

Lietteen kuivaamiseen voidaan käyttää esimerkiksi kammiosuotopuristinta tai suotonauhapuristinta, joiden avulla lietteen kuiva-ainepitoisuus saadaan nousemaan noin 30 %:iin, eräissä tapauksissa jopa 50 %:iin. Menetelmän valintaan vaikuttaa mm. syntyvän lietteen määrä /2, 26/.

Lietettä on myös mahdollista kuivata ilman puristinta tms. laitteistoa. Eräs suomalainen yritys on patentoinut menetelmän (pat. 93428), jossa selkeyttimen pohjalle laskeutuva ohutliete pumpataan pienihuokoisesta muovista valmistettuun, vettä läpäisevään säkkiin. Tällöin liete kuivuu itsestään veden valuessa painovoiman vaikutuksesta alaspäin ja säkin seinämien läpi säkkiä ympäröivään astiaan lietteen jäädessä säkkiin. Erottuva vesi johdetaan takaisin puhdistusprosessiin. Tällaisen lietteenkuivausmenetelmän vaati-

mat investointikustannukset ovat hyvin alhaiset. Menetelmän kehittäneen yrityksen antamien tietojen mukaan tällä menetelmällä saavutetaan nopeasti n. 15 %:n kuiva-ainepitoisuus. Lopullinen kuivuminen tapahtuu varastoinnin aikana haihtumalla. Varastoitamalla säkkejä pidempään kuivassa paikassa päästään jopa 50 %:n kuiva-ainepitoisuuteen. Lietteiden kuivuminen nopeutuu, jos varastointitilan ilmanvaihto on hyvä. Lietettä voidaan myös lämmittää tai tuulettaa kuivumisen nopeuttamiseksi /79/.

5.9.4 Lietteiden jatkokäsittely

Metallipitoisten sakkujen ja lietteiden hyötykäyttö metalleja jalostavissa laitoksissa on toistaiseksi ollut vähäistä. Hyötykäytön tulisi kuitenkin olla metallilietteiden käsittelyn ensisijainen vaihtoehto. Pintakäsittelylaitosten tulisi selvittää mahdollisuutensa toimittaa metallijätteet hyödynnettäviksi metallien valmistusprosessissa /2/.

Laskettuna 100 %:n kuiva-ainepitoisuudella muodostuu pintakäsittelyalalla noin 2 000 tonnia metallipitoisia lietteitä. Pintakäsittelyteollisuuden jätevesimäärät Pohjoismaissa vuonna 1985 olivat yhteensä n. 12 000 000 m³, josta 150 mg:n/l keskimääräisellä metallipitoisuudella laskettuna saadaan jätevesien sisältämäksi kokonaismetallipitoisuudeksi n. 1 800 tonnia/vuosi /27/.

5.10 Uusia, potentiaalisia menetelmiä

Pajusen /56/ mukaan on olemassa ioninvaihtoon perustuva menetelmä, jolla voidaan jatkuvatoimisesti puhdistaa kromikylpyä ja joka samalla mahdollistaa huuhteluvesien sekä niiden sisältämän kromihapon talteenoton ja uudelleenikäytön. Menetelmän etuja ovat mm. kromihapon talteenotto ja palautus prosessiin, syntyvän ongelmajäte- ja jätevesimäärän väheneminen, kylvyn metallisten epäpuhtauspitoisuuksien hallinta, laitteiston pieni koko ja automaattisuus. Pajusen mukaan kylvyn virtahyötysuhde paranee epäpuhtauksien poistuessa, jolloin tarvittava sähkömäärä pienenee /56/.

Kromihappo on hapettava happo, joka hajottaa ioninvaihtimen sisältämää hartsiä, jos happo ja hartsi ovat pitkään kosketuksissa toisiinsa. Kromihappo on lisäksi ns. konsentroitunut happo ja sen metallipitoisuus on yleensä hyvin korkea, minkä vuoksi hartsin ioninvaihtokapasiteetti tulee pian täyteen. Ongelmat on ratkaistu seuraavasti /56/:

- * Hartsipedin paksuus on kromihappoa puhdistettaessa vain 24 tuumaa (noin 61 cm). Ioninvaihto tapahtuu kapeilla vyöhykkeillä, jotka etenevät pulssimaisesti hartsin läpi. Tällöin hartsi on vain lyhyen aikaa kerrallaan kosketuksissa kromihapon kanssa ja kromihapon häviöt pienenevät.

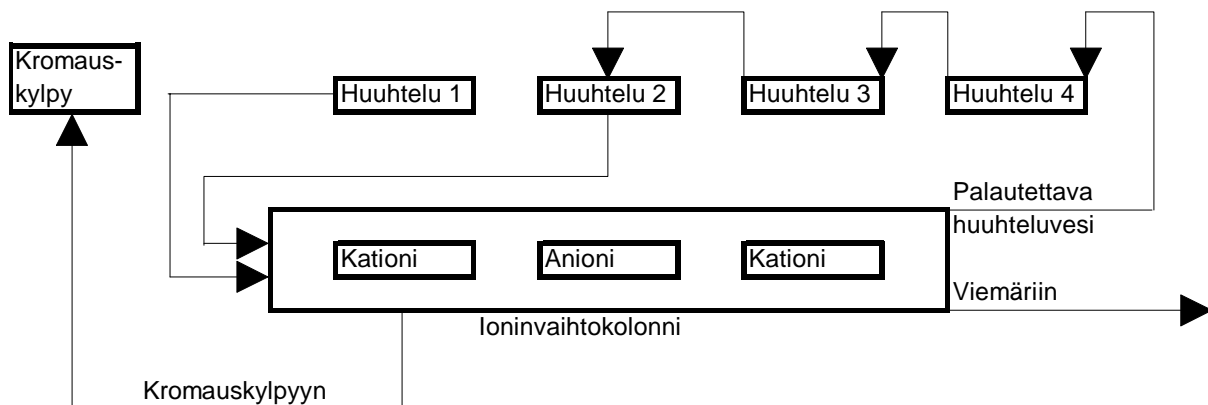
- * Tavallista ioninvaihtohartsia paljon hienojakoisempi hartsi parantaa ioninvaihtoprosessin kinetiikkaa, pienentää tarvittavaa hartsipedin paksuutta ja mahdollistaa suuremman virtauksen ioninvaihtimen läpi.
- * Vastavirtaan tapahtuva regenerointi parantaa merkittävästi regeneroinnin tehokkuutta ja nopeutta.
- * Ioninvaihtimen vähäinen kuormitus parantaa myös reaktiokinetiikkaa. Hartsin kapasiteetista käytetään yleensä vain alle 25 % sykliä kohden.
- * Suuren virtauksen, vähäisen kuormituksen ja kolonnien pienen koon vuoksi sykliajat ovat lyhyitä sekä ioninvaihdossa että regeneroinnissa. Kromihapon puhdistuksessa kokonaissyklijat ovat alle 30 minuuttia.

Kromauskylvyn puhdistuslaitteiston toimintaa voidaan lyhyesti kuvata kolmella eri vaiheella /56/:

1. Esisuodatettu ja laimennettu kromihappo virtaa ylöspäin hartsipedin läpi. Kaikki metalliset epäpuhtaudet jäävät ioninvaihtohartsiin, jolloin syntyy puhdasta kromihappoa.
2. Hartsijyvien välissä oleva kontaminoitunut kromihappo huuhdellaan pedistä vastavirtaan ja palautetaan varastosäiliöön uutta puhdistussykliä varten.
3. Regenerointi suoritetaan laimealla rikkihapolla pedin läpi ylhäältä alas, jolloin hartsin pidättämät metalliset epäpuhtaudet poistuvat. Lopuksi hartsi huuhdellaan, jotta siihen mahdollisesti jäänyt regenerantti poistuu.

Kromihapon palauttaminen huuhteluvesistä takaisin kylpyyn vaatii epäpuhtauksien poiston lisäksi myös hapon konsentroitua. Kuva 12 esittää periaatteen, jolla kromihappo saadaan talteen huuhteluvesistä ja palautettua edelleen hyötykäyttöön. Ensimmäisen huuhtelun vedet johdetaan ioninvaihtimeen, josta konsentroitua kromihappoa palautetaan pinnoituskylpyyn. Huuhtelut 2, 3 ja 4 ovat vastavirtahuuhteluita, joiden avulla saadaan viimeiseen huuhteluun lisättävän veden määrä kohtuullisen pieneksi ja vastaavasti huuhtelun 2 kromihappokonsentraatio melko suureksi. Huuhtelusta 2 vesi johdetaan ioninvaihtimeen ja väkevöity kromihappo pinnoituskylpyyn. Ioninvaihtokolonnista ulos tuleva vesi voidaan johtaa takaisin huuhtelukiertoon ja regeneroinnista syntyneet, metallisia epäpuhtauksia sisältävät vedet edelleen jatkokäsittelyyn /56/.

Prosessi eroaa kromauskylvyn puhdistuksesta siten, että siinä käytetään sekä anioninettä kationinvaihtohartseja. Anioninvaihtohartsi erottaa käsiteltävästä vedestä kromihapon ja kationinvaihtohartsi muut metalliset epäpuhtaudet /56/.



Kuva 12. Kromihappopitoisen huuhteluveden talteenotto prosessi /56/.

Benaben /72/ kertoi esitelmässään menetelmästä, jolla voidaan kemiallisesti puhdistaa käytettyjä, likaantuneita kromauskylpyjä. Menetelmä toimii lyhyesti kuvattuna seuraavalla tavalla: Kromaatit esiintyvät vesiliuoksissa anioneina, (lähes) kaikki muut metallit kationeina. Nostettaessa kromikylvyn pH-arvoa alkaa kromi(III) saostua kromihydroksidina, ja pH-arvolla 9 on kromi(III) saostunut käytännöllisesti katsoen kokonaan. pH:ta on kuitenkin varottava nostamasta liikaa, koska muutoin saostunut kromihydroksidi voi liueta uudelleen. Neutraalilla pH-alueella on Fe^{3+} -, Ni^{2+} - ja Cu^{2+} -ionien liukoisuus alle 200 mg/l. Nostettaessa pH:ta 5 arvoon 7 voidaan em. ionit sekä myöskin perinteisissä kromauskylvyissä epäpuhtaudeksi luokiteltava Cr^{3+} -ioni saostaa. Saostumista tai pelkistymistä ei kuitenkaan tapahdu Cr^{6+} -ionin kohdalla, minkä seurauksena kylpy puhdistuu. Käytettäessä pH:n säätöön NaOH:a, KOH:a, NH_4OH :a tai R-OH:a (R = orgaaninen radikaali) kylvyssä olevat metallikationit saostuvat hydroksideina lukuun ottamatta Cr^{6+} -ionia, jolloin ne voidaan erottaa esim. suodattamalla tai sentrifugoimalla. Metallisten epäpuhtauksien poistamisen jälkeen pH-arvo lasketaan takaisin noltaan, lisätään kemikaalia, joka tuhoaa R-OH:n, sekä säädetään muut käytössä kuluneet lisäaineet takaisin oikeaan pitoisuuteensa /72/.

Puhdistusmenetelmä on patentoitu Ranskassa. Puhdistamisen aiheuttamista kustannuksista on arvioitu seuraavaa: Tuhannen kylpylitran ($[\text{CrO}_3] = 250 \text{ g/l}$) käsittelykustannukset ovat n. 24 F/kg (1F \approx 0,9 mk). Puhdistuslaitteiston (kapasiteetti $\cdot 200 \text{ m}^3/\text{a}$) investointikustannukset ovat tämän kokoiselle laitokselle n. 2,4 MF. Kromihapon hävittämisestä ongelmajätelaitoksella veloitetaan Ranskassa 29 F/kg, joten puhdistusmenetelmällä arvioidaan saatavan n. 20 %:n kustannussäästöt /72/.

Laskelmissa ei kuitenkaan huomioida hydroksidisakkojen hävittämisestä aiheutuvia kustannuksia, joten arvio saattaa olla liian optimistinen. Lisäksi kromauskylvyt ovat hyvin pitkäikäisiä, joten edellä mainitun kaltaisia puhdistuslaitoksia kannattaisi perustaa ehkä yksi kuhunkin maahan.

6. Menetelmien kustannustehokkuuden ja takaisinmaksuajan vertailu

Kustannustehokkuus ja takaisinmaksuaika ovat tärkeimpiä määritettäviä tekijöitä investointeja suunniteltaessa. Investointikustannuksiltaan kalliskin laitteisto kannattaa hankkia, jos se maksaa itsensä nopeasti takaisin aiheutuneiden säästöjen muodossa ja päinvastoin. Pelkkien taloudellisten näkökohtien lisäksi on hyvä muistaa, että monet asiakkaat varsinkin ulkomailla ovat hyvin ympäristötietoisia ja antavat suurta arvoa ns. "ekoajattelulle" tai jopa suorastaan vaativat sitä. Tällöin vapaaehtoisuus ja edistyksellisyys ympäristöasioissa voi olla tehokas markkinointikeino.

Laitteiston tms. takaisinmaksuaika saadaan jakamalla investointikustannukset vuotuisilla kustannussäästöillä. Menetelmässä lasketaan aika, jonka kuluessa lisäinvestoinnilla saatavat säästöt maksavat lisäinvestoinnin takaisin. Takaisinmaksuaika voidaan laskea esim. yhtälön 33 mukaan /63/:

$$t = \frac{\Delta C}{\Delta K}, \text{ jossa} \quad (33)$$

- t on takaisinmaksuaika vuosina
- ΔC on lisäinvestoinnin erotus (kalliimpi laite - halvempi laite) markkoina
- ΔK on lisäinvestoinnilla saatava vuotuinen säästö, markkaa/vuosi
 - on halvemman laitteen käyttökustannus - kallimman laitteen käyttökustannus
 - on laitteiden käyttökustannuksien erotus.

Lisäinvestointia voidaan pitää kannattavana, jos takaisinmaksuaika on 3 - 5 vuotta /63/.

Kimmerl et al. esittävät takaisinmaksuajan laskemiseen seuraavanlaisia yhtälöitä:

$$A = \frac{IS}{E - KZ} \quad E = BK_{Ist} - BK_{Soll} \quad KZ = \frac{IS}{2} \times \frac{P}{100} \quad (34 - 36)$$

- joissa A on takaisinmaksuaika [vuotta]
- IS on uuden laitteiston vuotuiset investointikustannukset [mk/a]
- E on investoinnista aiheutuvat vuotuiset säästöt [mk/a]
- BK_{Ist} on vanhan menetelmän vuotuiset käyttökustannukset [mk/a]
- BK_{Soll} on uuden menetelmän vuotuiset käyttökustannukset [mk/a]
- KZ on vuotuiset korkokustannukset [mk/a] ja
- p on laskentakorko, esim. 8 %.

Gavaskar et al. tutkivat alipaineella toimivan haihdutuslaitteiston käyttöä kromatointiprosessin huuhteluvesien käsittelyssä ja kierrätyksessä. Verrattuna perinteiseen käsittelyyn saavutettiin talteenottolaitteiston avulla n. 50 %:n vuotuiset kustannussäästöt. Säästöt aiheutuivat lähinnä alentuneesta veden ja kemikaalien kulutuksesta. Laitteiston hankintahinnan (\$ 87 000) ja vuotuisten käyttökustannussäästöjen (\$ 22 000) mukaan saatiin ko. laitteiston takaisinmaksuajaksi neljä vuotta (lähteessä ei mainittu, miten takaisinmaksuaika oli laskettu) /54/.

Saqa et al. tutkivat erään kaupallisen puhdistusjärjestelmän toimintaa käytännön olosuhteissa pintakäsittelylaitoksella. Järjestelmän toimintaperiaate on pääpiirteiltään seuraavanlainen: prosessista tulevat jätevedet johdetaan vuorotellen kahteen erilliseen keräyssäiliöön, joihin kumpaankin mahtuvat suunnilleen kolmen viikon aikana syntyvät jätevedet (n. 100 m³). Säiliön täytyttyä sen sisältö käsitellään kemiallisesti panoskäsittelynä ja sen annetaan selkeytyä rauhassa. Liete erotetaan ja toimitetaan esim. metallin valmistusprosessiin ja kirkaste johdetaan seuraavaan säiliöön (n. 200 m³). Kirkastesäiliöstä n. 30 % käsitellystä vedestä johdetaan höyrystettäväksi ja saatava tisle edelleen kriittisiin kohteisiin, kuten viimeisiin huuhtelualtaisiin. Pääosa kirkastesäiliön sisällöstä johdetaan takaisin muihin prosessivaiheisiin /65/.

Järjestelmän hyvistä ja huonoista puolista koottiin seuraava lista /65/:

- + Suurten keräyssäiliöiden vuoksi hetkelliset konsentraatiohuiput eivät vaikuta järjestelmän suorituskykyyn.
- + Järjestelmän avulla saadaan 80 - 83 % prosessivesistä kierrätettyä.
- + Järjestelmä (boileria lukuun ottamatta) on pitkäikäinen, sen käyttö- ja kunnossapitokustannukset ovat matalat ja sen käyttöön riittää yksi koulutettu henkilö.
- + Syntyvä liete voidaan hyötykäyttää.
- Laitteiston investointikustannukset ovat melko korkeat.
- Energiankulutus on kohtuullisen suuri.
- Boilerin käyttö asettaa tiettyjä rajoituksia höyrystettävän veden laadulle (TDS, kovuus, vaahtoamattomuus).
- Klooriyhdisteitä ei voida käyttää syanidien hapetukseen.

Laitteiston takaisinmaksuajaksi saatiin tutkimuksen kohteena olleessa laitoksessa 5,3 vuotta, mitä voitaneen pitää vielä hyväksyttävänä /65/.

Mikäli eri menetelmien asettaminen paremmuusjärjestykseen taloudellisin kriteerein on vaikeaa, kannattaa huomioida seuraavat tekijät /63/:

- * Yksinkertainen on “kaunista”.
- * Laitteiston joustavuudesta saattaa myöhemmin olla hyötyä.
- * Eri toimittajien luotettavuus ja referenssit ko. sovelluksista.

Yhdysvalloissa 1 250 pintakäsittelylaitokselle tehdyn kyselyn perusteella kootusta taulukosta (taulukko 13) ilmenevät käytössä olevat talteenottotekniikat pintakäsittelyprosesseittain /66/.

Taulukko 13. Yhdysvalloissa käytössä olevia kierrätys- ja talteenottotekniikoita pinnoitusprosesseittain jaoteltuna /66/.

	AE %	DD %	ED %	EW %	IX %	MF %	RO %	VE %	CO %
Cr VI	31				31			15	23
Cr III	36		7		50				7
CN - Cu	44			6	18	13		6	13
Hapan Cu	20	7		26	33	7			7
Kulta	12			29	35				24
Kem. Ni	10		10		40		10		30
Sulfamaatti Ni	39		6		22		11	6	16
Wattsin Ni	59			5	27			9	
Hopea	19		6	31	6				38
Hapan Zn	77								23
Kromatointi	27				27	9	9	9	19

AE = haihdutus normaalipaineessa

ED = elektrodialyysi

IX = ioninvaihto

RO = käänteisosmoosi

CO = eri menetelmien yhdistelmät

DD = diffuusiodialyysi

EW = elektrolyysi

MF = mikro-suodatus

VE = alipainehaihdutus

7. Yhteenveto

Tässä kirjallisuusselvityksessä selvitettiin Suomessa toimivien metallipinnoituslaitosten määrää ja laitoksia koskevaa kansallista sekä EU:n direktiivien mukaista lainsäädäntöä (mm. IPPC ja SEVESO II). Todettiin, että Suomessa toimii noin 200 edellä mainitun tyyppistä laitosta. Lisäksi pyrittiin löytämään syitä sille, miksi jätevesipäästöjä koskevat määräykset Suomessa ovat epäyhtenäisiä ja vaihtelevat alueittain. Vertailtiin suomalaisia raja-arvoja eräiden muiden maiden raja-arvoihin ja todettiin niiden olevan eurooppalaisella (HELCOM, PARCOM) tasolla melko tiukat joitakin poikkeuksia lukuun ottamatta. Havaittiin Suomessa olevien kansallisten raja-arvojen vaihtelevan kohtalaisen runsaasti, mikä tuntuu aiheuttavan närkästyttä pintakäsittelijöiden parissa.

Kirjallisuustutkimuksessa käsiteltiin myös jätevesien syntyä ja luokittelua sekä selvitettiin olemassa olevia puhdistusmenetelmiä, joiden etuja ja haittoja pyrittiin arvioimaan. Materiaalien sekä kemikaalien kierrätys- ja talteenottomenetelmistä sekä niiden soveltuvuudesta käytännön prosesseihin koottiin tietoa. Perehdyttiin myös parhaaseen käytettävissä olevaan teknologiaan sekä selvitettiin siihen liittyviä termejä, etsittiin erilaisia vaihtoehtoisia, korvaavia ja vähemmän haitallisia menetelmiä sekä selostettiin huuhtelutekniikkaan ja lietteen käsittelyyn liittyviä asioita. Koottiin lista käytännön toimenpiteistä ja järjestelyistä joilla pintakäsittelijät voivat mahdollisesti alentaa päästöjään jonkin verran ilman mitään erityisiä investointeja. Selvitykseen koottiin myös kaavoja takaisinmaksuajan laskemiseksi menetelmien ja laitteistojen investointeja varten.

Selvityksessä todettiin, että uusista pintakäsittelymenetelmistä, puhdistustekniikoista ja laitteista huolimatta on edelleenkin tehtävä paljon työtä, ennen kuin päästään parhaan käytettävissä olevan tekniikan edellyttämälle tasolle. Ongelmien ratkaisemiseksi viranomaisten ja teollisuusyritysten sekä alan asiantuntijoiden pitäisi olla tiiviissä kansallisessa ja kansainvälisessä yhteistyössä.

Lisäksi ongelmina voidaan mainita niin kutsuttujen korvaavien menetelmien mukanaan tuomat, mahdollisesti vielä tuntemattomat haittavaikutukset esim. laatuun tai työhygieniaan.

Säilyttääkseen nykyisen asemansa markkinoilla myös tulevaisuudessa pintakäsittelyyritysten tulisi laatia toiminnalleen laatu- ja ympäristöjärjestelmät ja mahdollisuuksien mukaan myös hakea sertifiointia niille. Monet suuret yritykset, erityisesti ulkomailla, vaativat jo nyt alihankkijoiltaan sertifioituja laatu- ja ympäristöjärjestelmiä.

Lähdeluettelo

1. Pintakäsittelylaitosten jätevedet ja jätteet - johtaminen yleiseen viemärlaitokseen. Suomen kunnallisliitto, ympäristöjulkaisut nro 13. Helsinki 1990.
2. Pintakäsittelyteollisuuden jätehuolto. Suomen Kunnallisliitto, ympäristöjulkaisut nro 6. Helsinki 1989. S. 8 - 19.
3. Tunturi, P. J. & Kaunisto, P. Metallien pinnoitteet ja pintakäsittelyt, Suomen Metalliteollisuuden Keskusliitto/Metalliteollisuuden Kustannus Oy 1983.
4. Helsingin viemärintialueen jäteveden raja-arvot 1.8.1995 alkaen. Helsingin Vesi.
5. Viemäriin johdettavien teollisuusjätevesien sallitut raskasmetalli- ym. pitoisuudet Espoossa. Espoon kaupunki/Vesi- ja viemärlaitos 1997.
6. Kangasmäki, J. Jätevesien käsittely Uudenmaan ja Itä-Uudenmaan pintakäsittelylaitoksilla. Uudenmaan ympäristökeskus. Moniste nro 33. Helsinki 1998.
7. Juomaveden laatukriteerit valmisteilla olevan, uuden EU:n juomavesidirektiivin mukaan. Vesi- ja viemärlaitosyhdistys.
8. Limits for waste water in Europe. Comité Européen des Traitements de Surfaces 1993.
9. Seitsonen, K. Paras käyttökelpoinen tekniikka ympäristönsuojelussa - taustaselvitys. Teollisuuden ja Työnantajain Keskusliitto 1996.
10. Ilomäki, A.-M. Keski-Suomen pintakäsittelylaitosten jätteet ja jätevedet. Insinööriyö Turun teknillisen ammattikorkeakoulun biotekniikan koulutus-ohjelmassa. Keski-Suomen ympäristökeskuksen monistesarja, Jyväskylä 1997.
11. Lameranta, J. Ympäristönsuojelusäädökset pintakäsittelyalalla, Suomen Galvanoteknisen Yhdistyksen koulutuspäivät 14. - 15.10.1994, Vantaa.
12. Jätelaki 9.12.1993.
13. Vesilaki 19.5.1961.
14. Kemikaalilaki 14.8.1989.
15. Asetus (n:o 59/99) vaarallisten kemikaalien teollisesta käsittelystä ja varastoinnista, 29.1.1999.
16. Jäteasetus, Suomen Säädoskokoelma N:o 1390, Helsinki 22.12.1993.
17. Valtioneuvoston päätös (N:o 363) eräiden ympäristölle tai terveydelle vaarallisten aineiden johtamisesta vesiin, 19.5.1994.
18. Asumajätevesistä poikkeavien jätevesien johtaminen viemäriin. Ympäristöministeriö/Ympäristönsuojeluosasto. Työryhmän mietintö 71/1992.

19. Puolamaa, M. & Määttä, P. Teollisuuden jätevedet, Jätevesitilasto. Yleiseen viemärlaitokseen johdettujen teollisuuden jätevesien laatu. Muistio 2. Ympäristöministeriö/Ympäristönsuojeluosasto. Helsinki 1995.
20. Wahlström, E., Hallanaho, E.-L. & Manninen, S. Suomen ympäristön tulevaisuus, Suomen Ympäristökeskus, Edita Oy, Helsinki 1996. S. 157, 177.
21. Pintakäsittelykemikaalien uudelleenkäyttö, osa III: Pintakäsittelykylpyjen hoitotekniikka. Tekninen tiedotus 18/86. Suomen Metalliteollisuuden Keskusliitto/-Metalliteollisuuden Kustannus Oy. Lahti 1986.
22. Lohtari L. Pintakäsittelylaitosten ympäristönsuojelu, P514-opintojakson luentomateriaali, Espoon-Vantaan teknillinen ammattikorkeakoulu, pintakäsittely- ja materiaalitekniikan koulutusohjelma, Vantaa 1995.
23. Rossiter, A. P. Waste Minimization through Process Design. McGraw-Hill Environmental Engineering Books Inc. 1995. S. 93 - 96, 152 - 156.
24. Valvontaohje nro 7. Pintakäsittelylaitosten jätevedet. Vesi- ja ympäristöhallitus. Helsinki 1992.
25. Pintakäsittelylaitosten jätevesien käsittely. Suomen Galvanotekninen Yhdistys: Forssa 1972.
26. Savisalo, H. Metallien talteenotto pintakäsittelylaitosten liuoksista. Suomen itsenäisyyden juhluvuoden 1967 rahasto, Sarja B, n:o 28, Helsinki 1976.
27. Anttalainen, M. et al. Möjligheter att minska miljöbelastningen från ytbehandlingsindustrin, Nordiske Seminar- og Arbejdsrapporter 1993:561.
28. Laukkarinen, T. et al. Teollisuusjätevesien esikäsittelytarve sekä muut huomioon otettavat tekijät ennen laitoksen vesien johtamista yleiseen viemärlaitokseen. Suomen itsenäisyyden juhluvuoden 1967 rahasto. Helsinki 1979. S. 16 - 23, 47 - 54, 121 - 140.
29. Huoltoasemien jätevedet - käytettävät pesuaineet, pesumenetelmät sekä jätevesien puhdistusmenetelmät. Öljyalan keskusliitto. Öljyalan kustannus. Helsinki 1994. S. 27 - 28.
30. Chin, K. K. et al. Industrial Water Technology: Treatment, Reuse and Recycling. Water Science and Technology. Vol 18, No 3, 1986. Review Journals. Oxford 1986. S. 63 - 66.
31. Kaunismaa, P., Kustula, V. & Witick, A. Teollisuuden raskasmetallit asumajätevedessä. RAME-projektin loppuraportti. Osa 1: Tutkimukset asumajäteveden puhdistamoilla. Jyväskylän yliopisto, Ympäristöntutkimuskeskus. Tutkimusraportti 124/1997. Jyväskylä 1997.
32. Kemiallinen ja sähkökemiallinen pintakäsittely, osa 1. Suomen Galvanoteknisen Yhdistyksen julkaisu No 5. Vantaa 1996.

33. Helanterä, A. & Lammi, U. Wastewater Treatment in Surface Treatment Plants. Oy Galvatek Ab. Lahti 1994.
34. Chang, Li-Yang. An Industrial Wastewater Pollution Prevention Study: Evaluation of Precipitation and Separation Processes. Environmental Progress. Vol 15, No 1, Spring 1996. S. 28 - 36.
35. Lärobok I elektrolytisk och kemisk ytbehandling, band III, Ytforum Förlag, Linköping 1995.
36. Manahan, S. E., Environmental Chemistry. Lewis Publishers, CRC Press Inc. USA 1994. S. 189.
37. Laitinen, R. & Toivonen, J. Yleinen ja epäorgaaninen kemia. Otatieto 477. 7. painos. Espoo 1993. S. 147, 229 - 234, 317 - 319.
38. Backman, T. Alkalisen pesuliuoksen johtaminen viemäriverkostoon. Insinööriyö Espoon - Vantaan teknillisen ammattikorkeakoulun pintakäsittely- ja materiaali-tekniikan koulutusohjelmassa. Vantaa 1997.
39. Kaunismaa, P., Kustula, V. & Witick, A. Teollisuuden raskasmetallit asuma-jätevedessä. RAME-projektin loppuraportti. Osa 2: Puhdistustekniikan kehittäminen. Jyväskylän yliopisto, Ympäristöntutkimuskeskus. Tutkimusraportti 125/1997. Jyväskylä 1997.
40. Cheremisinoff, N. P. Water Treatment and Waste Recovery. Advanced Technology and Applications. WordCrafters Editorial Services Inc. 1993. S. 1 - 30.
41. Pintakäsittelykemikaalien uudelleenkäyttö, osa I: Galvanotekniset kylvyt. Tekninen tiedotus 10/80. Suomen Metalliteollisuuden Keskusliitto/Metalliteollisuuden Kustannus Oy. Hanko 1980.
42. Guess, R. G. Recycle Process for Removing Dissolved Heavy Metals from Water with Iron Particles. United States Patent No 5,545,331. August 13, 1996.
43. Honkanen, R. & Polvinen, E. Uudet teollisuusjätevesien puhdistusmenetelmät. Suomen itsenäisyyden juhluvuoden 1967 rahasto. Helsinki 1980. S. 4 - 16.
44. Jantunen E. Liuenneiden, kolloidisten sekä kiinteiden aineiden erotus. Prosessivesijärjestelmät: Prosessiveden käsittely ja kierrätys, Inskon koulutuspäivät 30.11 - 1.12.1994, Tikkurila.
45. Peltokangas, J. et al. Vesihuoltotekniikan yksikköoperaatiot ja yksikköprosessit osa 1. TTKK, Tampere 1991. S. 61 - 72.
46. Marzal, P. et al. Cadmium and Zinc Adsorption onto Activated Carbon: Influence of Temperature, pH and Metal/Carbon Ratio, Journal of Chemical Technology & Biotechnology, Vol 66, No 3, July 1996. S. 279 - 284.

47. Foeckler, E.P. Jr. et al. Treatment of Electroless Plating Waste Streams. United States Patent No 5,523,001. June 4, 1996.
48. Lammi, U. Prosessikemian kierrätyslaitteet, Suomen Galvanoteknisen Yhdistyksen koulutuspäivät 14. - 15.05.1998, Helsinki.
49. Submerged Evaporation, tuote-esite. Outokumpu Wenmec Oy.
50. Caccavo, F. Jr. et al. Method for Bacterial Reduction of Chromium (VI). United States Patent No 5,569,596. October 29, 1996.
51. Atkinson, B. W. et al. Bioremediation of Metal-Contaminated Industrial Effluents Using Waste Sludges. Water Science & Technology. Vol 34, No 9, 1996. S. 9 - 14.
52. Krauter, P. et al. Removal of Cr(VI) from ground water by *Saccharomyces cerevisiae*. Biodegradation, Vol 7, No 4, 1996. S. 277 - 286.
53. Ruottinen, J.-P. Biologinen rasvanpoistokylpy galvanoteollisuudelle. Suomen Galvanoteknisen Yhdistyksen koulutuspäivät 14. - 15.05.1998, Helsinki.
54. Gavaskar, A.R. et al. Chromate Recovery from Chromating Rinsewater in the Metal - Finishing Industry., Report No: PB95-243044, Battelle, Columbus, Ohio, July 1995. S. 1 - 19.
55. Kemikaalien annostelu pintakäsittelykylpyihin. Tekninen tiedotus 27/83. Suomen Metalliteollisuuden Keskusliitto/Metalliteollisuuden Kustannus Oy. Hanko 1983.
56. Pajunen, P. Chrome bath purification and rinsewater recovery using reciprocating flow ion exchange., A presentation in IInd International Colloquium in Hard & Decorative Chromium Plating: New Trends & New Applications, 22. - 24.04.1998, Ecole Nationale Supérieure des Mines, Saint-Etienne - France.
57. Garza, D. Q. Hazardous Waste Reduction Checklist & Assessment Manual for the Metal Finishing Industry. California Department of Health Services, Toxic Substances Control Program, Alternative Technology Division, Technology Clearinghouse Unit., Report No: PB95-237988, Sacramento, CA 1995. S. 7 - 18.
58. HELCOM RECOMMENDATION 16/6, 15 March 1995, Helsinki.
59. Czeska, B. 100 % Effluent Recycle in German Zink Plating Facility. Galvatek GmbH.
60. Mahiout, A. & Hirvonen, J.-P. Kolmiarvoisten kromikylpyjen käyttö kiilto-kromauksessa. VTT Tiedotteita 1606. Espoo 1994. S. 8 - 14.
61. Deck, P. D. & Reichgott, D. W. Characterization of Chromium-Free No-Rinse Prepaint Coatings on Aluminium and Galvanized Steel. Metal Finishing, September 1992. S. 29 - 35.

62. Savolainen M. Kemialliset menetelmät raakaveden/tuoreveden ja kierto-veden käsittelyssä. Prosessivesijärjestelmät: Prosessiveden käsittely ja kierrätys, Inskon koulutuspäivät 30.11. - 1.12.1994, Tikkurila.
63. Jaakkola H. Haihdutinvalinnan taloudellisia perusteita. Haihdutustekniikka prosessiteollisuudessa. Inskon julkaisu 99-89. 1989.
64. Kimmerl, P., Schade, H., Blatt, W. und Schneider, L. Wirtschaftliche Lösungen auf dem Weg zur schadstoffarmen und abwasserfreien Galvanik. Galvanotechnik - Sonderdruck aus Heft Nr. 12, Band 85, 1994.
65. Saqa, H.J. et al. Field Testing and Evaluation of ZERPOL™ Technology at Pioneer Metal Finishing. Report No: PB95-260238, August 1995.
66. Schachameyer, S. et al. Industrial methodologies for metals recovery in metal finishing operations. A presentation in IInd International Colloquium in Hard & Decorative Chromium Plating: New Trends & New Applications, 22. - 24.04.1998, Ecole Nationale Supérieure des Mines, Saint-Etienne - France.
67. Blom, A. Kaarinan jätevedenpuhdistamon raskasmetallikuormittajat - selvitystyö. Hämeen ammattikorkeakoulu, Ympäristötekniikan koulutusohjelma, 16.8.1996.
68. Koistinen, P. & Ramm-Schmidt, L. Haihdutustekniikalla kohti suljettuja prosesseja. Kemia-Kemi, Vol. 23 (1996), No. 5.
69. Läser, L. Rückgewinnung von Wertstoffen. Galvanotechnik 2/98, 52. Jahrgang, Heft 2/1998. S. 104 - 105.
70. Trevärd kromatering vinner terräng. Ytforum 3/1994. S. 80.
71. Atotech satsar på biologisk avfettning. Ytforum 2/1998. S. 21.
72. Benaben, P. L'épuration et le recyclage de solutions d'acide chromique à forte teneur par un procédé chimique à faible coût. A presentation in IInd International Colloquium in Hard & Decorative Chromium Plating: New Trends & New Applications, 22. - 24.04.1998, Ecole Nationale Supérieure des Mines, Saint-Etienne - France.
73. Hänel, V. Neue Möglichkeiten in der Vorbehandlung von metallischen Oberflächen vor der Pulverbeschichtung durch die No-Rinse Alficoat Brugal Systeme Brugal. Powder - Coat - News - Symposium, Berlin / Zeuthen 26. - 27.03.1998.
74. Heinonen, T. Lausunto Ekokem Oy Ab:lle pintakäsittelylaitoksilta vuonna 1997 toimitetuista jätteistä.
75. Backman, N.-E. & Kuuppo, P. Typpikuormitus kiihdyttää selvästi levien kasvua. Helsingin Sanomat 8.7.1998.

76. Ympäristösanasto - Ympäristöalan keskeiset käsitteet ja termit. Tekniikan sanastokeskus, TSK 27, Gummerus Kirjapaino Oy, Jyväskylä 1998.
77. Käyttöturvallisuustiedote. Galvaclean 49, Hencel-Nopco Oy, 10.5.1996.
78. Backman, T. Käytettyjen alkalisten pesuliuosten käsittely. Suomen Galvanoteknisen Yhdistyksen koulutuspäivät 24. - 25.10.1997, Lahti.
79. Siccotec Oy:n tiedote, 15.7.1998.
80. Lajunen, L. H. J. Atomispektrometria. WSOY, Juva 1986.
81. Betoniviemärit - suunnittelijan käsikirja. Toim. Juha Luhanka, Rakennustuotteollisuus RTT ry, Jyväskylä 1996.
82. Salparanta, L. Meriveden kemiallinen vaikutus betoniin, VTT Tiedotteita 783. Espoo 1987. 27 s.
83. Häikiö, E. Otsonin valmistus ja käyttö vedenpuhdistuksessa. Inskon julkaisu 24-81. 1981.
84. Masschelein, W. J. Ozonisation Manual for Water and Wastewater Treatment. Page Bros., Ltd, Norwich 1982
85. Winkel, P. Wasser und Abwasser. 2. Auflage, Eugen G. Leuze Verlag, D-7968 Saulgau/Württ. 1992. S. 157 - 167.
86. Metal Finishing Industry Market Survey 1996 - 1997. American Electroplaters and Surface Finishers Society, Inc., 1997.
87. Cushnie, G. Pollution Prevention and Control Technology for Platin Operations. National Center for Manufacturing Sciences, National Association of Metal Finishers, United States of America 1994.
88. SITS (Syndicat général des Industries de matériels et procédés pour les Traitements de Surfaces), Traitements de surfaces, Épuration des eaux, 1998.
89. Final report including a feasibility study on Development of a Workplace Friendly and Environmentally Acceptable Hard Chromium Plating Process. CRAFT project no BRST-CT96-0224.
90. Euroopan neuvoston direktiivi 96/82/EY (ns. SEVESO II -direktiivi) vaarallisista aineista aiheutuvien suuronnettomuusvaarojen torjunnasta. 9.12.1996.

LIITE 1: Termien selityksiä

Absorptio tarkoittaa kemiallisesti aktiivisen pinnan taipumusta vetää puoleensa sähköisesti varattuja hiukkasia absorboivan aineen *pintaan*.

Adsorptio tarkoittaa kemiallisesti aktiivisen pinnan tai ioninvaihtajan huokosten taipumusta vetää puoleensa varattuja hiukkasia ts. taipumusta adsorboida hiukkasia adsorbenttiin, esim. aktiivihiehen, *sisään*.

Aiheuttamisperiaate (pilaaja maksaa -periaate) tarkoittaa sitä, että ympäristöä pilaavan toiminnan harjoittaja vastaa niistä kustannuksista, jotka aiheutuvat haitallisten ympäristövaikutusten estämisestä ja vähentämisestä tai ennallistamisesta /1/.

Anioni on negatiivisesti varautunut ioni. /5/

BAT eli paras käyttökelpoinen / käytettävissä oleva / saatavilla oleva tekniikka tarkoittaa teknisesti ja taloudellisesti mahdollisimman tehokkaita ja kehittyneitä ratkaisuja huomioon ottavaa ympäristötekniikka /1/.

BOD (BHK₇) tarkoittaa biologista hapenkulutusta. Biologinen hapenkulutus on mittayksikkö sille happimäärälle (mg/dm³), jonka vesistön pieneliöt tarvitsevat hajottaessaan jäteveden kiintoainetta ja muita helposti hajoavia eloperäisiä yhdisteitä. Suomessa käytössä oleva mittausmenetelmä BHK₇ osoittaa, kuinka paljon happea tietty jätevesimäärä kuluttaa seitsemän vuorokauden aikana. /6/

BS 7750 on brittiläinen standardi, jonka sisältö vastaa pitkälti EMAS-asetuksen sisältöä. Erona on, ettei tämä standardi edellytä julkisen ympäristölausunnon laatimista eikä alkukatselmusta ja että se koskee toimipaikan asemasta organisaatiota. Myös BS 7750 tähtää ympäristöasioiden hoidon jatkuvaan parantamiseen. Yritys voi hakea järjestelmälleen kolmannen osapuolen vahvistusta eli sertifiointia /2/.

COD (KHK) tarkoittaa kemiallista hapenkulutusta. Kemiallinen hapenkulutus on mittayksikkö sille happimäärälle, joka tarvitaan jäteveden kemiallisessa hajottamisessa. Kuvastaa jäteveden hitaasti hajoavien orgaanisten yhdisteiden aiheuttamaa hapenkulutusta.

Dekantointi tarkoittaa selkeytystä. Annetaan esim. kylvyn epäpuhtauksien laskeutua altaan pohjalle pysäyttämällä sekoitus.

DTPA on eräs kompleksinmuodostaja.

EDTA eli etyleenidiamiinitetraetikkahappo on eräs kompleksinmuodostaja. /Laitinen & Toivonen/

Elektrolyytti on sähkön johtimena toimiva neste, esim. pinnoituskylpy, jota käytetään elektrolyyttisissä prosesseissa. /5/

Eluaatti eli uutosto, esim. ioninvaihtohartsin regeneroinnissa syntyvä liuos, joka sisältää hartsin pidättämät metalli-ionit /MOT Suomi-englanti-suomi/.

EMAS-järjestelmä (The Eco-Management and Audit Scheme) on teollisuusyrityksille tarkoitettu vapaaehtoinen ympäristöasioiden hallinta- ja auditointijärjestelmä, joka perustuu EU:n asetukseen. Järjestelmän tavoitteena on se, että yritykset tuntevat toimintansa ympäristövaikutukset ja asettavat tämän perusteella itse ympäristönsuojeluun liittyviä tavoitteita toiminnalleen sekä valitsevat itse keinot ja aikataulut tavoitteiden saavuttamiseksi /2/.

Ennallistaminen tarkoittaa toimia, joilla haitallisesti muuttunut ympäristö palautetaan kokonaan tai osittain entiselleen tai alkuperäisen kaltaiseksi /1/.

Flokki eli höytäle on liuoksessa olevien osasten yhteenliittymä. Esim. jätevesien kemiallisessa käsittelyssä muodostuva saostunut metallihydroksidi- tai -sulfidihukkasten yhteenliittymä. /5/

HC tarkoittaa hiilivetyjä, hydrocarbon /MOT Suomi-englanti-suomi/.

HEDP eli 1-hydroksietaani-1,1-difosfonihappo on kelaatinmuodostaja.

Hulevedet ovat toimipaikan alueelta viemäroityjä sade-, sulamis- yms. valumavesiä /MOT Suomi-englanti-suomi/.

IPPC-direktiivi on Euroopan neuvoston direktiivi (96/61/EY) ympäristön pilaantumisen ehkäisemisen ja vähentämisen yhtenäistämiseksi.

ISO 14001 on ympäristöasioiden hallintajärjestelmää koskeva standardi. Sen periaatteet ovat pitkälti yhtenevät EMAS-asetuksen ja BS 7750:n kanssa /2/.

Isoelektrinen piste tarkoittaa pH-arvoa, joka on saostumisreaktiolle optimaalinen.

Karsinogeenit ovat syöpää aiheuttavia aineita tai yhdisteitä /MOT Biologia/.

Kationi on positiivisesti varautunut ioni, esim. Cr^{3+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} jne. /5/.

Kelaattiyhdiste on rengasmainen, metalliatomin sisältävä atomiketju, jossa metalliatomi on osa rengasrakennetta, eikä dissosioidu helposti ioneiksi. Esim. etyleenidiamiini on tyypillinen kelaatinmuodostaja. /5/

Koagulantti on saostusaine eli koaguloiva aine /MOT Suomi-englanti-suomi/.

Kolloidit ovat kiinteitä, hienojakoisia aineita, jotka ovat jakautuneet tasaisesti veteen. Esim. yksi gramma kolloidista piihappoa (SiO_2) voi olla pinta-alaltaan yli 1 000 m^2 . Pinta-alan ja tilavuuden välinen valtava ero antaa kolloidille sen erikoispiirteet.

Kompleksinmuodostaja on aine, jonka tehtävänä on esim. pehmentää vettä sitomalla siihen liuennutta kalkkia ja magnesiumia tai sitoa muita kylvyssä olevia metalleja /3/.

Konsentraatti on ns. väkevöity liuos, jonka pitoisuudet ovat alkuperäisen liuoksen pitoisuuksia suuremmat. Esim. kalvoerotusmenetelmissä käsiteltävät liuokset jakautuvat kahteen fraktioon, konsentraattiin ja permeaattiin.

Kontaminoitua, likaantua.

Korrodoiva on korroosiota aiheuttava tai kiihdyttävä.

Kvalitatiivinen, laatua tai arvoa koskeva, laadullinen.

Kvantitatiivinen, paljoutta, määrää koskeva. Kvalitatiivisen vastakohta.

Membraani (diafragma, välikalvo) on esim. kalvosuodatuksessa käytetty huokoinen väliseinä.

Metallikompleksi on yhdistelmä, jossa on keskellä metalliatomi ja sen ympärillä sille elektroneja luovuttaneita molekyyliä tai ioneja /3/.

Nernstin jakaantumislain mukaan liukeneva aine jakautuu kahden toisiinsa sekoittumattoman, kosketuksissa olevan nesteen kesken siten, että pitoisuuksien suhde on vakio vakio- lämpötilassa . Laki on voimassa laimeissa liuksissa /4/.

NTA eli nitrilotrietikkahappo on eräs kompleksinmuodostaja.

Peptisoituminen tarkoittaa aineen jakautumista nesteeseen kolloiditilaan. Peptisoitumisen vastakohta on koaguloituminen.

Permeaatti on esim. käänteisosmoosissa syntyvä fraktio, jonka pitoisuudet ovat alkuperäistä tasoa alhaisemmat eli ns. puhdistettu liuos.

Poolinen (polaarinen) hiukkanen tai molekyyli (dipoli) omaa epätasaisesti jakautuneen sähkövarauksen. Esimerkiksi vesimolekyylin, H_2O , toinen pää on positiivisesti ja toinen negatiivisesti varautunut.

Pooliton tarkoittaa poolisen vastakohtaa, esim. vetymolekyyli H_2 , joka ei ole eri osiltaan erimerkkisesti varautunut.

Putkenpääteknikka (end-of-pipe-technology) tarkoittaa prosessin loppuun sijoitettua ympäristötekniikkaa. Piipunpääteknikka sisältää esim. erilaista puhdistustekniikkaa /1/.

Rodanidi, tiosyanaatti, SCN.

SEVESO II -direktiivi (96/82/EY) eli direktiivi vaarallisista aineista aiheutuvien suur-
onnettomuusvaarojen torjunnasta.

SI-järjestelmä (Système International d'Unités) eli kansainvälinen mittayksikköjärjestelmä käsittää standardoidut mittayksiköt eri suureille, kuten pituudelle, massalle, voimalle, ajalle, taajuudelle, resistanssille jne. Em, esimerkkien mukaiset SI-mittayksiköt ovat metri, kilogramma, newton, sekunti, hertsi ja ohmi.

Suljettu kierto on järjestelmä, jossa tuotantoprosessissa käytettävät ja syntyvät materiaalit pyritään ottamaan talteen ja palauttamaan takaisin prosessiin siten, että päästöjä ja jätteitä syntyy mahdollisimman vähän /1/.

TDS (Total Dissolved Solids) ilmaisee liuenneiden kiintoaineiden kokonaismäärän.

TEA eli trietanoliamiini on eräs kompleksinmuodostaja.

Tensidit ovat synteettisiä saippuonia.

VOX, haihtuvat orgaaniset halogeenit.

Å eli Ångström on pituuden yksikkö ($1 \text{ Å} = 10^{-10} \text{ m} = 0,1 \text{ nm}$), joka on käytössä eräillä aloilla, vaikkei olekaan SI-järjestelmän mukainen.

LÄHTEET:

1. Ympäristösanasto - Ympäristöalan keskeiset käsitteet ja termit. Tekniikan sanastokeskus, TSK 27, Gummerus Kirjapaino Oy, Jyväskylä 1998.
2. Ilomäki, A.-M. Keski-Suomen pintakäsittelylaitosten jätteet ja jätevedet. Insinööriyö Turun teknillisen ammattikorkeakoulun biotekniikan koulutus-ohjelmassa. Keski-Suomen ympäristöksekuksen monistesarja, Jyväskylä 1997.
3. Backman, T. Alkalisen pesuliuoksen johtaminen viemäriverkostoon. Insinööriyö Espoon - Vantaan teknillisen ammattikorkeakoulun pintakäsittely- ja materiaali-tekniikan koulutusohjelmassa. Vantaa 1997.
4. Pintakäsittelyteollisuuden jätehuolto. Suomen Kunnallisliitto, ympäristöjulkaisut nro 6. Helsinki 1989. S. 8 - 19.

5. SFS-ISO 2080. Sähköpinnoitus ja vastaavat menetelmät. Sanasto. Metalliteollisuuden Standardoimiskeskus TES. Helsinki 1984.
6. Laitinen, R. & Toivonen, J. Yleinen ja epäorgaaninen kemia. Otatieto 477. 7. Painos Espoo 1993.

LIITE 2: Yleisimmät metallien pintakäsittelyissä käytetyt (sekä syntyvät/vapautuvat) aineet ja kemikaalit prosesseittain jaoteltuina

Lähde: Anttalainen, M. et al. Möjligheter att minska miljöbelastningen från ytbehandlingsindustrin, Nordiske Seminar- og Arbejdsrapporter 1993:561.

Kemiallinen (eli autokatalyyttinen) nikkelointi

Nikkelisulfaatti, natriumhypofosfiitti, kompleksinmuodostajat ja puskurointiaineet (natriumasetaatti, -laktaatti, -sukkinaatti, -sitraatti), stabilisaattorit (esim. lyijy, arseeni, antimoni), dimetyyliamiiniboraani, katalysaattorit.

Kemiallinen kuparointi

Kuparisulfaatti, kompleksinmuodostajat (esim. ammoniakki, amiinit, viinihappo, sitruunahappo, EDTA), natriumhydroksidi, formaldehydi, stabilisaattorit (esim. antimoni, arseeni, vismutti, lyijy, elohopea ja tina tai nikkelisuolat).

Fosfatoi

Rautafosfatoi: natriumbifosfaatti, ammoniumbifosfaatti, kloraatit, bromaatit, nitraatit, nitriitit, molybdeenisuolat, kompleksinmuodostajat, polyfosforihapot, pinta-aktiiviset aineet.

Sinkkifosfatoi: fosforihappo, sinkkisuolat, typpihappo, fluorivetyhappo, nitraatit, nitriitit, kloraatit, bromaatit, nikkeli.

Kromatoi

Alumiinin kromatoi: natriumkarbonaatti, -kromaatti, kromihappo, natriumdikromaatti, natriumfluoridi, fosforihappo.

Magnesiumin kromatoi: kromihappo, typpihappo, fluorivetyhappo, natriumdikromaatti, kalsiumfluoridi.

Sinkin ja kadmiumin kromatoi: kromihappo, fluoridit, typpihappo.

Rasvan- ja vahanpoisto

Parafiiniöljyt, molybdeenidisulfidi, propaani, butaani, propeeni, grafiitti, asfaltti.

Rasvanpoisto orgaanisilla liuotteilla:

tri- ja perkloorieteeni, trikloorietaani, metyleenikloridi, trifluoritrikloorietaani, stabilisaattorit, paloöljy, petrooliakoholit, mineraalitärpätti eli lakkabensiini (sisältävät mm.

tolueenia, etyyliasettaattia, etanolia, ksyleeniä, trimetyylibentseeniä, isopropyli- ja metyyli-isopropylibentseeniä, etyyli- ja dietylibentseeniä).

Vesipohjainen rasvanpoisto:

natriumhydroksidi, -karbonaatti, -fosfaatti, -pyrofosfaatti, -metasilikaatti, -tetraboraatti, -glukonaatti, neutraaleja tensidejä (mm. glykolit ja etoksylaattit), anionisia tensidejä (mm. petroolisuulfonaatti), orgaanisia kompleksinmuodostajia (mm. NTA ja EDTA), rasvahappoja, alkoholeja, antioksidanteja eli hapettumisenestoaineita, biosideja eli eliöitä tappavia myrkyjä, korroosioinhibiittejä, kostutusaineita.

Ultraäänirasvanpoisto:

trifluoritrikloorietaania, metyleenikloridia, emulgaattoreita, tensidejä.

Emulsiorasvanpoisto:

liuotteita, emulgaattoreita.

Elektrolyyttinen rasvanpoisto (eli sähköpesu):

natriumhydroksidia, trinatriumfosfaattia, natriumkarbonaattia, kostutusaineita.

Peittaus

rikkihappo, suolahappo, typpihappo, fluorivetyhappo, kromihappo, natriumkarbonaatti, natriumkloridi, natriumfluoridi, vetyperoksidi.

Kovakromaus

kromihappo, rikkihappo, sokeri, strontiumsulfaatti, kaliumheksafluorosilikaatti.

Kiiltokromaus

kromihappo, rikkihappo, sokeri, strontiumsulfaatti, kaliumheksafluorosilikaatti.

Mustakromaus

kromihappo, ammoniummetavanadaatti, etikkahappo, bariumkarbonaatti.

Elektrolyyttinen kultaus

kultasyanidi, natriumsyanidi, natriumfosfaatti, natriumkarbonaatti, kulta, ammonium-nitraatti, kaliumfosfaatti, nikkeli, kobolttisulfaatti.

Elektrolyyttinen kiillotus

fosforihappo, rikkihappo, kromihappo, boorifluorivetyhappo, fluorivetyhappo.

Elektrolyyttinen sinkitys

sinkki, natriumsyanidi, natriumhydroksidi, glukonaatti, boraatti, ammoniumkloridi, sinkkikloridi, alumiinisulfaatti, boorihappo, kiiltolisiä (esim. polyvinyylialkoholeja, aromaattisia aldehydejä, polyepoksiamiineja, nikotiinihappojohdannaisia).

Elektrolyyttinen nikkelointi

nikkelisulfatti, nikkelikloridi, boorihappo, nikkelisulfamaatti, kiiltolisiä (mm. sakariini, kumariini, formaldehydi, sulfonoitu naftaliini, butaanidioli, propargyylialkoholi), kostutusaineita, pinta-aktiivisia aineita (mm. propargyylialkoholi), pinnan tasoitusaineita, nikkelifluoroboraattia, ammoniumkloridia.

Elektrolyyttinen tinaus

tina(II)sulfaatti, rikkihappo, kresolisulfonihappo, resorsinoli, fenolisulfonihappo, betanaftoli, fenoli, formaldehydi, tinafluoroboraatti, tina, boorifluorivetyhappo, natriumstannaatti, natriumhydroksidi, nikkelikloridi, tinakloridi, ammoniumvetyfluoridi, ammoniakki, ammoniumkloridi, kadmiumsulfaatti, sinkkisyanidi, natriumsyanidi.

Elektrolyyttinen kadmiointi

natriumsyanidi, kadmiumoksidi, natriumhydroksidi, kiiltolisiä (mm. gelatiinia, oksyetyyliselluloosaa, substituoituja aromaattisia tai heterosyklisiä aldehydejä, nikkeliä), kostutusaineita (sulfonaatteja), kadmium.

Elektrolyyttinen kuparointi

kuparisulfaatti, rikkihappo, kiiltolisiä (sulfonoituja bentseenijohdannaisia), kuparifluoroboraatti, boorifluorivetyhappo, kuparisyanidi, natriumsyanidi, natriumkarbonaatti, kaliumsyanidi, natriumhydroksidi, kupari.

Elektrolyyttinen messingöinti

kuparisyanidi, kaliumsinkkisyanidi, natriumsyanidi, natriumkarbonaatti, ammoniakki, kupari, sinkki.

Elektrolyyttinen hopeointi

hopeasyanidi, natriumsyanidi, natriumkarbonaatti, hopea, natriumhydroksidi.

Elektrolyyttinen lyijytys

lyijyfluoroboraatti, boorifluorivetyhappo, lyijy, natriumhydroksidi.

Emalointi

emalisulate (lasimainen emalin runkoaines), väriaineet.

Sivelypinnoitus

Kemikaaleja sekä metalleja, joita ko. pinnoituksessa tavanomaisessa sähkösaostuksessa käytetään (poikkeuksena kovakromaus).

Anodisointi

kromihappo, rikkihappo, fosforihappo, oksaalihappo, pigmenttejä, sulfosalisyylihappo, sulfoftaalihappo, maleiinihappo.

Kuumasinkitys

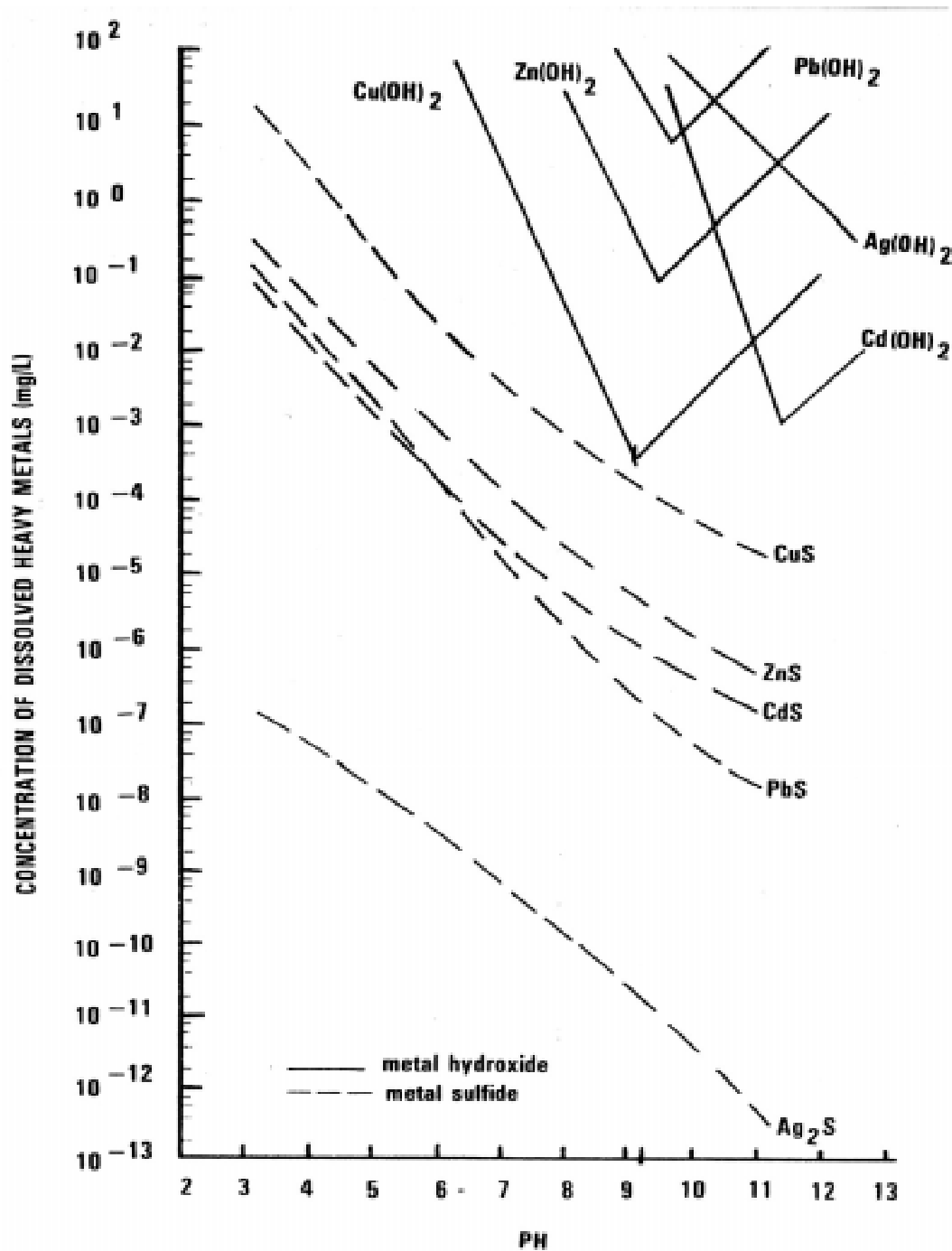
juoksute (sinkki- ja ammoniumkloridi), kostutusaineita, lyijy, alumiini-sinkkiseos, nikkeli, sinkki.

Teräksen hapettaminen

natriumhydroksidi, natriumnitraatti ja -nitriitti, kupari- ja sinkkisulfaatti, elohopeakloridi, rautanitraatti.

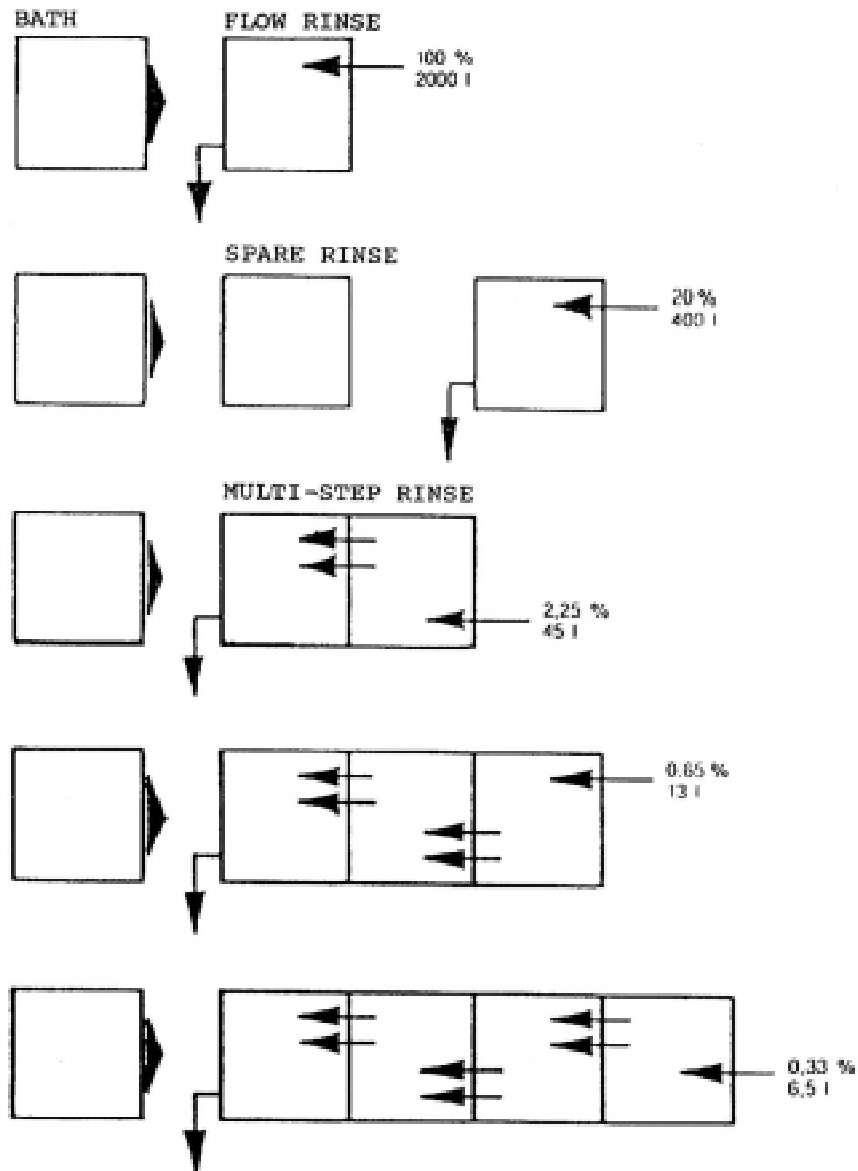
LIITE 3: Metallisulfidien ja -hydroksidien liukoisuus pH:n funktiona

Lähde: Cushnie, G. Pollution Prevention and Control Technology for Platin Operations. National Center for Manufacturing Sciences, National Association of Metal Finishers, United States of America 1994.



LIITE 4: Käytettävän huuhtelumenetelmän vaikutus vedenkulutukseen

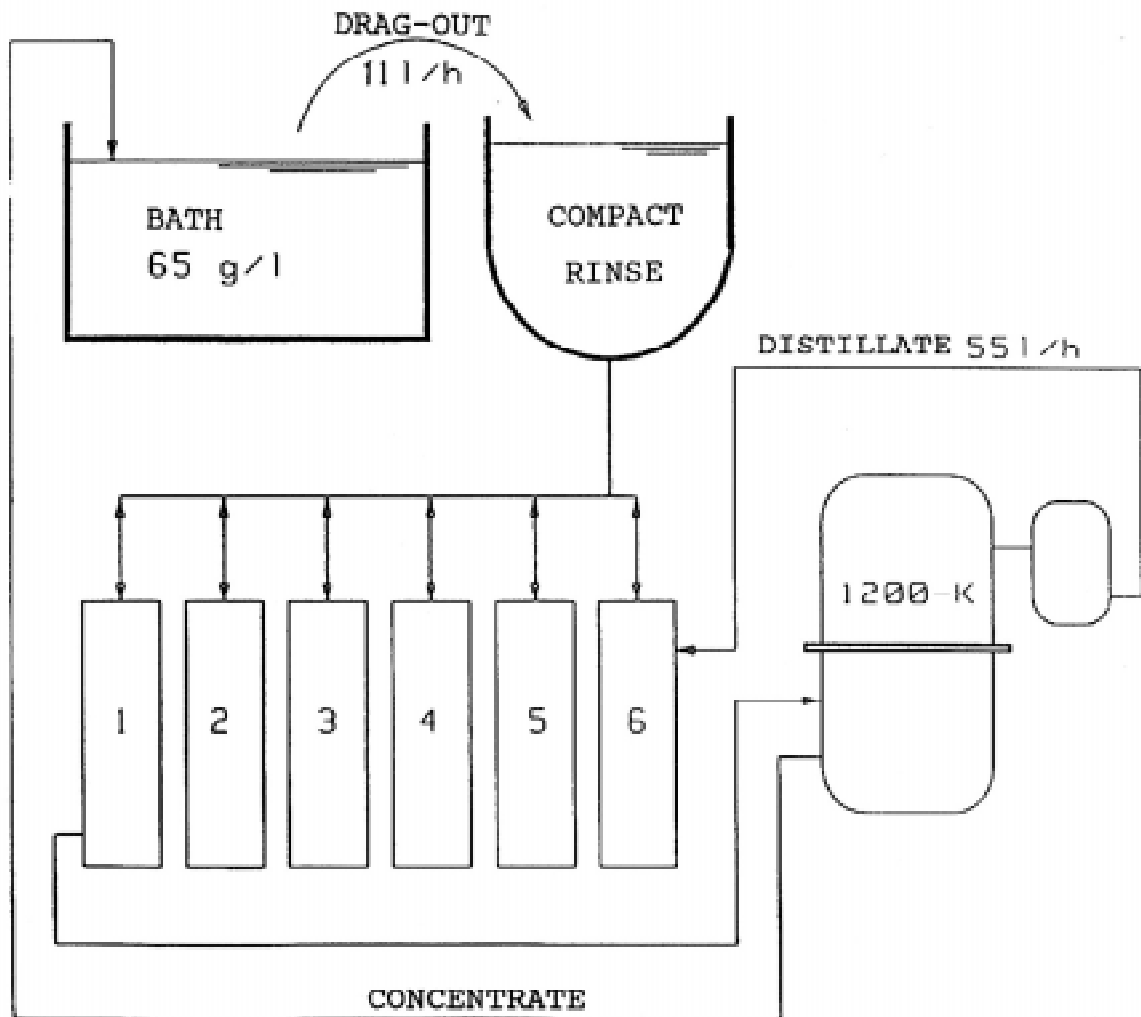
Lähde: Helanterä, A. & Lammi, U. Wastewater Treatment in Surface Treatment Plants. Oy Galvatek Ab. Lahti 1994.



RINSE WATER NEED WITH DIFFERENT TYPES
OF RINSE TECHNIQUES (R = 2000).

LIITE 5: Esimerkkikaavio ns. kompakti-huuhtelusta

Lähde: Helanterä, A. & Lammi, U. Wastewater Treatment in Surface Treatment Plants. Oy Galvatek Ab. Lahti 1994.



COMPACT RINSE