

Amar Mahiout & Jarmo Siivinen

Pintakäsittelylaitosten jätevesikuormituksen vähentäminen

Osa 2. Kokeellinen tutkimus



Pintakäsittelylaitosten jätevesikuormituksen vähentäminen

Osa 2. Kokeellinen tutkimus

Amar Mahiout & Jarmo Siivinen

VTT Valmistustekniikka



ISBN 951-38-5627-5 (nid.)
ISSN 1235-0605 (nid.)

ISBN 951-38-5628-3 (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 Kerttu Tirronen

Libella Painopalvelu Oy, Espoo 1999

Mahiout, Amar & Siivinen, Jarmo. Pintakäsittelylaitosten jätevesikuormituksen vähentäminen. Osa 2. Kokeellinen tutkimus. [Reduction of the waste water discharge in the electroplating industry. Part 2. Experimental investigation]. Espoo 1999, Valtion teknillinen tutkimuskeskus, VTT Tiedotteita – Meddelanden – Research Notes 2010. 45 s. + liitt. 10 s.

Avainsanat waste water, reduction, electroplating industry, experimentation, pollution load, sewage treatment, waste water treatment, evaluation

Tiivistelmä

VESIPIN-projektin kuluessa kartoitettiin projektin osallistujayrityksissä nykyisin käytössä olevat pintakäsittelyprosessit ja käytettävät jätevedenkäsittelymenetelmät sekä niihin liittyviä ongelmia. Pahimmat todetut jätevesiin liittyvät epäkohdat tai ongelmat olivat käytettyjen esi- ja jälkikäsittelykylpyjen hävittäminen, liiallinen vedenkäyttö, kaikkien eri jätevesijakeiden sekoittaminen yhteen ennen saostusta, ongelmat asetettujen raja-arvojen saavuttamisessa, runsas sakanmuodostus ja sakan jatkokäsittely.

Muitakin ongelmia havaittiin liittyen mm. valvonta- ja säätölaitteiden toimimattomuuteen sekä liian ahtaisiin tai epäkäytännöllisiin toimitiloihin. Kuusiarvoisen kromin käyttöä pidettiin myös jossakin määrin ongelmana ja sen korvaamismahdollisuuksia pyrittiin etsimään projektin aikana. Jätevesien analysointiin liittyvissä asioissa, kuten näytteen otossa ja esikäsittelyssä sekä oikean analyysimenetelmän valinnassa havaittiin tiettyjä ongelmia. Yrityksissä syntyvän kierrätyskelpoisen jätteen hyödyntämismahdollisuuksia etsittiin mm. jauhemaalijätteelle sekä metallihydroksidisakoille ja käytetyille peittauskylvyille. Kirjallisuusselvityksessä koottujen tietojen perusteella sovellettiin erilaisia menetelmiä apuna ilmenneiden ongelmien ratkaisemiseksi.

Mahiout, Amar & Siivinen, Jarmo. Pintakäsittelylaitosten jätevesikuormituksen vähentäminen. Osa 2. Kokeellinen tutkimus. [Reduction of the waste water discharge in the electroplating industry. Part 2. Experimental investigation]. Espoo 1999, Valtion teknillinen tutkimuskeskus, VTT Tiedotteita – Meddelanden – Research Notes 2010. 45 p. + app. 10 p.

Avainsanat waste water, reduction, electroplating industry, experimentation, pollution load, sewage treatment, waste water treatment, evaluation

Abstract

The VESIPIN project mapped the existing coating processes and wastewater treatment methods and related problems of the firms taking part in the project. The worst drawbacks or problems concerning wastewater involved the disposal of pre- and post-treatment baths, excess use of water, mixing all types of wastewater together before settling, achieving the limit values imposed, abundant formation of sediment and sediment processing.

Problems were also noticed in control and regulating equipment function and in cramped or impractical operating premises. To some extent, the use of hexavalent chrome was also considered problematical and efforts were made during the project to find a substitute. Aspects relating wastewater analysis such as taking samples, pre-treatment and choice of the right method of analysis turned out in part to be problematical. Efforts were made to find ways of utilising recyclable waste arising in companies including paint powder waste, metal hydroxide sediments and pickling baths. Based on the information obtained in the literary study, various methods were applied to solve the problems arising.

Alkusanat

Tämä tutkimustyö (VESIPIN-projekti) toteutettiin osana Vesihuolto 2001 -teknologia-ohjelmaa yhteistyössä suomalaisten pintakäsittely-yritysten kanssa. Työtä rahoittivat Tekes, projektiin osallistuneet teollisuusyritykset ja VTT.

Lausumme parhaimmat kiitoksemme Tekesille, Vesi- ja viemärlaitosyhdistykselle ja erityisesti projektiin osallistuneille yrityksille, Abloy Oy:n Joensuun tehtaalle, Galvatek Oy:lle, JK-Sinkitys Oy:lle, Kova-Kromi Oy:lle, Kromipinta Oy:lle, Purso Oy Pintakäsittelylle, Sähkösinkityslaitos Reikko Oy:lle, Tampereen Teollisuusniklaamo Oy:lle sekä Vammass Defencetec Oy:lle jotka mahdollistivat projektin aikana suoritettujen teollisuuskokeiden suorittamisen.

Edelleen kiitämme WellRock Oy:tä otsonointikokeissa käytetystä laitteistosta, Metalcity Oy:tä ultrasuodatuslaitteella suoritetuista kokeista, Suomen Gutex Oy:tä sekä WTC AB:ta elektrolyysikennolla suoritetuista kokeista sekä Tuula Tuhkasta Tampereen teknillisen korkeakoulun Vesi- ja ympäristötekniikan laitoksesta hänen työpanoksestaan sekä tulosten luovuttamisesta projektin käyttöön. Kiitämme Pertti Niemi-Impolaa Kova-Kromi Oy:stä hänen kovakromauskylvyn regenerointikokeista kirjoittamansa muistion luovuttamisesta julkaisussa esitettäväksi. Kiitämme myös Hannu Revitzeriä Teknillisen korkeakoulun Kemian analyysikeskuksesta asiantuntevista neuvoista näytteiden käsittelyssä ja analysoinnissa ja kommentteista sekä VTT Valmistustekniikan henkilökuntaa avusta kokeiden tekemisessä ja julkaisun valmistelussa.

Amar Mahiout ja Jarmo Siivinen

Sisällysluettelo

Tiivistelmä	3
Abstract	4
Alkusanat	5
1. Johdanto	8
2. Pintakäsittelylaitosten jätevedenkäsittelyn nykytila.....	9
2.1 Taustatietoja.....	9
2.2 Jätevesien käsittelyssä ilmenneitä ongelmia.....	10
2.3 Ongelmien ratkaisuehdotuksia.....	12
2.3.1 Käytettyjen pesukylpyjen hävittäminen.....	12
2.3.2 Käytettyjen peittauskylpyjen hyödyntäminen.....	12
2.3.3 Huuhteluveden kulutuksen vähentäminen	13
2.3.4 Jätevesien erilliskäsittely.....	15
2.3.5 Kemikaalisaostuksessa syntyvän metallilietteen määrän vähentäminen sekä lietteen ja muiden kiinteiden teollisuusjätteiden hyötykäyttö.....	16
2.3.6 Kuusiarvoisen kromin korvaaminen	17
2.3.7 Tila- ja laiteongelmat	19
2.4 Näytteiden otto ja analysointi	20
2.4.1 Analysoinnin tarkoitus	20
2.4.2 Näytteenotto	20
2.4.3 Näytteiden käsittely.....	22
2.4.4 Analyysimenetelmän valinta.....	22
2.4.5 Analyysitulosten vertailukelpoisuus	23
3. Kokeellinen osa.....	24
3.1 Käytetyt jätevedenpuhdistusmenetelmät ja saavutetut tulokset.....	24
3.1.1 Kemiallinen saostus	24
3.1.2 Kalvosuodatus	28
3.1.3 Sähkökemialliset menetelmät	30
3.1.4 Otsonointi.....	33
3.2 Muut menetelmät	37
3.2.1 Pinnoituskylvyn regenerointi	37

4. Yhteenveto 43

Lähdeluettelo..... 45

LIITTEET:

LIITE A: Kyselylomake pintakäsittelylaitosten jätevesiselvitystä varten

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

1. Johdanto

Monet pinnoitusprosessit sisältävät ympäristön ja työntekijöiden kannalta vaarallisia kemikaaleja /1, liite B/, joiden käyttö tulevaisuudessa on kiristyvien ympäristömääräysten vuoksi hankalaa tai saattaa joissakin tapauksissa jopa olla mahdotonta. Pinnoitusprosessien kehityksen painopiste onkin viime vuosina ollut ympäristölle ystävällisempien menetelmien kehittämisessä. On huomattava, ettei materiaalien puhdistus, pinnoitus tai jälkikäsitteily erilaisilla kemikaaleilla ole nykyisin ympäristön kannalta haitatonta, koska käytettävät aineet ovat usein vaarallisia tai prosesseissa syntyy yhdisteitä, jotka vaativat jätteiden ja jätevesien käsittelyä ennen kuin ne viedään jatkokäsittelyyn tai lasketaan viemäriin.

Tämän projektin ensimmäisessä vaiheessa laadittiin kirjallisuusselvitys, jossa tarkasteltiin metallipinnoitusprosesseihin soveltuvia jätevesien puhdistusmenetelmiä sekä materiaalien ja kemikaalien talteenottoa, regenerointia ja kierrätystä. Lisäksi selvitettiin teknisiä ja taloudellisia mahdollisuuksia mm. korvaavien menetelmien ja prosessien sekä haitattomampien kemikaalien käyttöönotolle sekä syntyvien metallipitoisten lietteiden jatkokäsittelymahdollisuuksia /1/.

Projektin toisessa vaiheessa kartoitettiin projektiin osallistuvien pintakäsittelylaitosten nykyisin käyttämät pinnoitusprosessit ja käytössä olevat jätevesien käsittelymenetelmät sekä prosesseissa ilmenneet ongelmat. Näiden kyselyssä ilmoitettujen taustatietojen sekä kirjallisuusselvityksen ja suoritettujen laboratorio- ja teollisuuskokeiden perusteella tehtiin ehdotuksia vallitsevan tilanteen parantamiseksi ja pyrittiin luomaan projektiin osallistuville pintakäsittelylaitoksille tekniset valmiudet tiukentuvien työturvallisuus- ja ympäristömääräysten toteuttamiselle.

2. Pintakäsittelylaitosten jätevedenkäsittelyn nykytila

Projektiin osallistuvien yritysten jätevesienkäsittelyn nykytilanteen kartoitusta varten laadittiin kyselylomake (ks. liite A), joka lähetettiin yrityksiin täytettäväksi. Vastaukset käytiin ensin läpi ja etsittiin suurimmat epäkohdat jätevesien käsittelyssä, minkä jälkeen vierailtiin vuorotellen kaikissa osallistujayrityksissä. Yritysvierailuilla tutustuttiin tilanteeseen ja laitokseen itse paikalla sekä keskusteltiin yritysten edustajien kanssa suoritettavista jatkotoimista ja kuultiin heidän mielipiteitään. Kyselyn vastausten ja yritysvierailujen perusteella laadittiin kutakin yritystä koskeva luottamuksellinen raportti, jossa käytiin läpi yrityksen taustatiedot, jäteveden käsittelyssä ilmenneet ongelmat sekä niiden ratkaisuehdotukset. Projektin kuluessa raportteja päivitettiin aina, kun jotain uutta oli tehty, ja päivitetty versio lähetettiin yritykseen kommentoitavaksi.

2.1 Taustatietoja

Projektiin osallistuneita pintakäsittelijöitä oli kahdeksan yritystä. Suurin osa yrityksistä toimii ainoastaan alihankkijoina, ja vain muutamalla on lisäksi omaa tuotantoa. Yrityksissä käytössä olevia pintakäsittelyprosesseja olivat kiiltoonikkelointi, kiilto- ja kovakromaus, sähkösinkitys, -kuparointi, -messingointi, -kultaus, alumiinin anodisointi ja jauhemaalaus, alumiinin ja sinkin ja magnesiumin kromatointi (sini-, kelta-, viher- ja mustakromatointi) sekä teräksen rautafosfointi kaikkine esi- ja jälkikäsittelyineen. Kaikissa yrityksissä jätevedet käsitellään omassa jätevesilaitoksessa kemikaalisaostuksella ennen viemäriin tai vesistöön johtamista. Kemikaalisaostuksessa syntyvä sakka toimitetaan pääasiassa ongelmajätelaitokseen.

Vaikka projektiin osallistuvien yritysten osuus kaikista Suomessa toimivista samankaltaisista metallipinnoituslaitoksista oli vain noin 3 %, niin havaittiin lähes kaikkien Suomen sähköpinnoittajien käyttävän jätevesien käsittelyssä kemiallista saostusmenetelmää. Tämä johtuu pääasiassa seuraavista seikoista:

- a) Kemikaalisaostuksen laiteinvestoinnit ovat vähäisiä verrattuna uusiin puhdistusmenetelmiin, vaikka käyttökustannukset saattavatkin olla suuret.
- b) Hyvin hoidetulla kemikaalisaostuksella voidaan saavuttaa jätevesille määrättyt raja-arvot.

c) Kemikaalisaostuksella on voitu käsitellä kaikki syntyneet jätevedet yhdessä, vaikka se ei olekaan suositeltavaa parhaan puhdistustuloksen kannalta.

2.2 Jätevesien käsittelyssä ilmenneitä ongelmia

Sähkökemialliset pintakäsittelyprosessit ovat monivaiheisia (esikäsittelyt, pinnoitukset ja jälkikäsittelyt sekä niihin kaikkiin liittyvät huuhtelut) ja jokaisessa vaiheessa syntyy yleensä omantyyppisiä jätevesiä. Tärkeimmät pintakäsittelylaitoksissa syntyvät jätevesityypit ovat huuhteluvedet ja loppuun käytetyt prosessikylvyt sillä erolla, että huuhteluvedet ovat yleensä hyvin laimeita prosessikylpyihin verrattuna. Esikäsittelyissä käytetään erilaisia happoja ja emäksiä sisältäviä kylpyjä, joiden jäämiä kulkeutuu kappaleten mukana seuraaviin vaiheisiin ja huuhteluihin, jopa seuraaviin pinnoituskylpyihin, jolloin puhdistustulos on huono. Myös pinnoitus- ja mahdollisista jälkikäsittelykylvyistä kulkeutuu kemikaaleja seuraaviin huuhteluihin. Siten samassa linjassa peräkkäin olevat kylvyt sisältävät aina vaihtelevasti edellisten kylpyjen kemikaaleja.

Pintakäsittelylaitosten jätevedet voidaan jaotella eri ryhmiin seuraavasti:

- emäksiset huuhteluvedet
- happamat huuhteluvedet
- syanidipitoiset huuhteluvedet
- kromihappoa tai kromaatteja sisältävät huuhteluvedet
- muut metalleja sisältävät huuhteluvedet
- orgaanisia aineita sisältävät jätevedet.

Projektissa kartoitettiin sekä kyselylomakkeella että vierailujen aikana kunkin laitoksen yleisimmät ongelmat. Tavallisesti pahimpia jätevesiin liittyviä epäkohtia olivat käytettyjen esi- ja jälkikäsittelykylpyjen hävittäminen, liiallinen vedenkäyttö, kaikkien eri jätevesijakeiden sekoittaminen yhteen ennen saostusta, ongelmat asetettujen raja-arvojen saavuttamisessa, runsas sakanmuodostus, sakan jatkokäsittely sekä jauhemaalijätteen hyödyntäminen. Lisäksi havaittiin joitakin muita yksittäisiä seikkoja, kuten esim. valvonta- ja säätölaitteiden toimimattomuudesta tai liian ahtaista tai epäkäytännöllisistä tiloista johtuvia ongelmia. Kuusiarvoisen kromin käyttöä pidettiin myös jossain määrin ongelmana ja sen korvaamismahdollisuuksia sekä vaihtoehtoisia menetelmiä sen käytölle pyrittiin etsimään projektin aikana. Jätevesien analysoinnissa, kuten näytteen otossa ja esikäsittelyssä sekä oikean analyysimenetelmän valinnassa, havaittiin tiettyjä ongelmia.

Suurimmassa osassa laitoksia oli havaittu käytettyjen pesukylpyjen hävittämisessä, että pienenkin pesukylpymäärän sekoittaminen muihin jätevesiin aiheuttaa usein ongelmia jätevesilaitoksen toiminnassa. Kaupalliset pesukylvyt sisältävät usein erilaisia kompleksimuodostajia, jotka ovat niin voimakkaita, etteivät metallikompleksit hajoa jätevedenkäsittelyssä, vaan kulkeutuvat prosessin läpi ja aiheuttavat hetkellisiä kuormitushuipuja lähtevään jäteveteen.

Peittauskylpyjen hävittämistapoja oli myös mietitty eri yrityksissä. Pohdittiin mm. niiden sisältämien metallien talteenotto- ja hyötykäyttömahdollisuuksia sekä käyttöä pH-arvon säätämisessä pintakäsittely-yrityksen jätevesilaitoksella.

Huuhteluveden kulutus suhteessa pinnoitettuun pinta-alaan vaihteli runsaasti eri yrityksissä. Tämä johtui käytetyistä pinnoitusprosesseista, eroista käytetyssä huuhtelutekniikassa ja siihen liittyvästä valvontatekniikasta sekä paikkakuntaakohtaisista raaka- ja jäteveden hintaeroista.

Havaittiin, että osassa laitoksia sekoitettiin kaikki jätevesijakeet yhteen ennen kemikaalisaostusta. Kemikaalisaostus menetelmänä kyllä mahdollistaa sekoituksen, mutta mm. koska eri metallit saostuvat eri pH-arvoilla, niin ei saavuteta yhtä hyvää puhdistustulosta kuin jos jakeet saostettaisiin erillään. Lisäksi yhteissaostus vaikeuttaa sakkujen jatkojalostusta ja metallien talteenottoa.

Runsasta sakanmuodostusta havaittiin lähinnä rautasulfaattia ja kalkkia käytettäessä. Nämä kemikaalit ovat halpoja, toimivat yleensä hyvin ja johtavat hyvään puhdistustulokseen, mutta samalla niiden käyttö synnyttää runsaasti sakkaa ja lisää siten kustannuksia, kun sakka on toimitettava esim. ongelmajätelaitokseen. Toinen esille tullut seikka oli metallihydroksidi- yms. sakkujen hyödyntämismahdollisuus teollisuusprosesseissa.

Orgaanisten jätteiden osalta pohdittiin jauhemaalauksessa syntyvän maalijätteen hyödyntämismahdollisuuksia esim. raaka-aineena tai polttoaineena.

Tila- ja laiteongelmista tuli esille joitakin yksittäisiä tapauksia. Tilaongelmat olivat jo ennalta yritysten tiedossa, joten laajennuksia oli jo käynnissä tai suunnitteilla useassa yrityksessä. Tilaongelmien vuoksi ei esim. oltu voitu lisätä huuhteluportaita linjaan ja vähentää siten vedenkulutusta.

Kuusi-arvoisesta kromista on sen vaarallisten ominaisuuksien vuoksi keskusteltu ja kirjoitettu julkisuudessa usein ja osin täysin virheellisesti. Kuusi-arvoisen kromin käytön tulevaisuutta ei kokonaisuudessaan vielä tiedetä. Kuitenkin jo nyt on tiedossa, että

kulkuneuvojen valmistuksessa kuusiarvoisen kromin käyttöä kromatoinnissa todennäköisesti rajoitetaan EU:n alueella vuodesta 2003 alkaen.

Jätevesien analysointiin liittyviä epäkohtia havaittiin projektin aikana useassa tapauksessa, minkä vuoksi pidettiin tarpeellisena koota julkaisuun myös jätevesien analysointia koskevia seikkoja (kohta 2.4).

2.3 Ongelmien ratkaisuehdotuksia

2.3.1 Käytettyjen pesukylpyjen hävittäminen

Käytettyjen pesukylpyjen hävittämisessä havaittiin ongelmia useimmissa laitoksissa. Niissä käytetään yleisesti kaupallisia vahan- ja rasvanpoistokylpyjä, jotka sisältävät mm. alkalihydroksideja, tensidejä, fosfaatteja, silikaatteja, kompleksin muodostajia ja joskus myös orgaanisten happojen suoloja. Lisäksi käytetyt kylvyt sisältävät leikkuu- ja/tai suojaöljyinä käytettyjä öljyjä, kiillotuksessa käytettyä vahaa tms. Eräissä yrityksissä alkalista pesukylpyä käytetään myös ns. "strippaukseen" eli virheellisen pinnoitteen poistoon ja erään käytetyn pesukylvyn näytteen sinkkipitoisuudeksi analysoitiin > 80 g/l. Siten käytetty pesukylpy sisältää hyvin monenlaisia jätevedenpuhdistusta häiritseviä aineita ja yhdisteitä, ja sen johtaminen yrityksen jätevesilaitokseen saattaa aiheuttaa erilaisia ongelmia.

Ongelmien ratkaisuksi ehdotettiin erillisenä panoskäsittelynä toteutettavaa kemikaalisuostusta. Runsaan sakanmuodostuksen välttämiseksi valittiin kaksi erilaista saostusapukemikaalia, joita kokeiltiin ensin laboratorio- ja myöhemmin teollisuusmittakaavan saostuskokeissa.

2.3.2 Käytettyjen peittäuskylpyjen hyödyntäminen

Projektin aikana otettiin yhteyttä materiaalivalmistajiin ja kyseltiin mahdollisuuksia hyödyntää käytettyjä peittäushappoja esimerkiksi metallien valmistusprosesseissa. Keskusteluissa selvisi kuitenkin, että happojen sisältämällä metalleilla ei juurikaan ole taloudellista merkitystä ja että metallinvalmistajilla on omistakin prosesseista peräisin olevia happoliuoksia riittämiin. Lisäksi muista yrityksistä peräisin olevien happo- tai sakkajätteiden käyttöön suhtaudutaan varauksellisesti, koska jätteet saattavat sisältää aineita, joista on haittaa joko laitteille tai itse prosessille. Näin ollen päädyttiin kokeilemaan käytettyjen peittäushappojen hyödyntämistä pH:n säädössä hävitettävien pesukylpyjen panoskäsittelyssä. Tällöin tulee kuitenkin selvittää peittäuskylvyn koostumus

ja soveltuvuus pesukylvyn neutralointiin. Ennen käsittelyä on varmistettava, ettei reaktiossa synny myrkyllisiä tai räjähdysherkkiä kaasuja tai muita yhdisteitä ja ettei peittauskylpy sisällä esim. kompleksin muodostajia tai muita vastaavia jätevesilaitosta häiritseviä kemikaaleja. Kemian perustiedot ja kemikaalituntemus on siis oltava hallussa ennen kuin tällaiseen käsittelyyn ryhdytään. Käsittelyn tulee tapahtua siihen soveltuvassa paikassa. Lisäksi tulee varmistua mm. ilmanvaihdon riittävydestä, koska happoja ja emäksiä sekoitettaessa vapautuu usein runsaasti kaasuja. Ylipäätään kemikaali- ja työturvallisuuskohdat on huomioitava ennen käsittelyn aloittamista.

2.3.3 Huuhteluveden kulutuksen vähentäminen

Huuhtelu on erittäin tärkeä työvaihe pintakäsittelylaitoksissa. Huuhteluita suoritetaan yleensä sekä ennen varsinaista käsittelyvaihetta että sen jälkeen, jolloin syntyy laimeita metalli- ja kemikaalipitoisia vesiä. Huuhteluprosessi on sinänsä yksinkertainen, mutta sen vaikutus prosessin kokonaisvedenkulutukseen ja sen kautta jätevedenkäsittelyyn tai kemikaalien talteenottoon on erittäin suuri /2/.

Huuhtelun päätavoitteena on estää

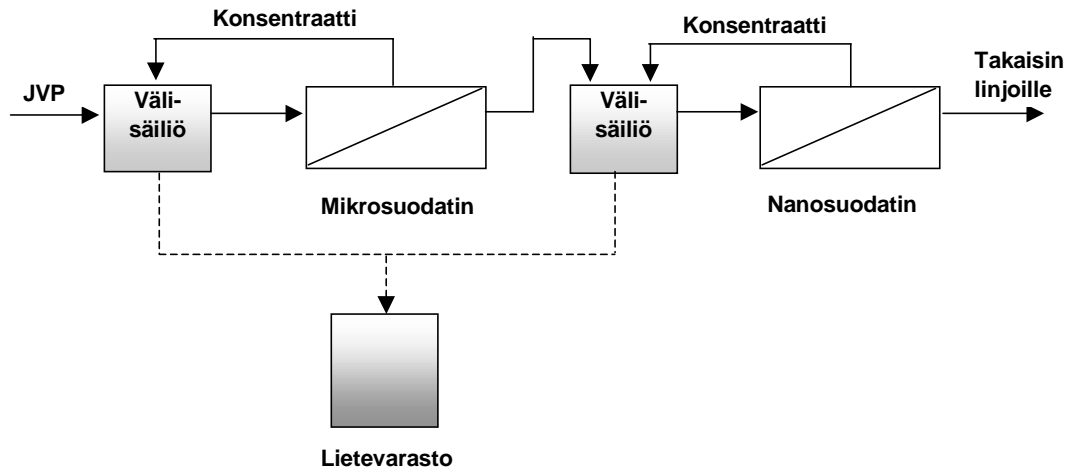
- * käsittelykylpyjä sekoittumasta toisiinsa siirtyvän kappaleen nestekalvon välityksellä
- * suojoja aiheuttamasta tahroja kappaleen pintaan sen kuivuessa
- * jäännöskalvoa aiheuttamasta kappaleen pintaan väri vaihteluita tai kemiallisia
- * vaurioita perusmetallille tai aluspinnoitteelle /2/.

Huuhteluveden tuhlausta voidaan välttää käyttämällä vesi paremmin hyödyksi lisäämällä huuhtelukylpyjen määrää. Monivaihehuuhtelussa vastavirtaperiaatteella päästään murto-osalla yksivaihehuuhtelun vesimäärästä yhtä hyvään huuhtelutehoon. HELCOM-suosituksen mukaan monivaihehuuhtelun tulisi olla vähintään kolmivaiheinen /1/.

Suomen viranomaistaho ei ole toistaiseksi asettanut rajoituksia pintakäsittelylaitosten vedenkulutukselle, vaan käyttöä on rajoittanut lähinnä raaka- ja jäteveden hinta sekä jäteveden käsittelyn kustannukset. Esimerkiksi Ranskassa vedenkäyttöä on rajoitettu siten, että pintakäsittelylaitosten vedenkulutus ei saa ylittää kahdeksaa litraa/neliometri/-huuhteluvaihe.

Projektiin osallistuneiden yritysten veden kulutuksessa esiintyi suuria vaihteluita. Osa vaihtelusta selittyi luonnollisesti erilaisilla pinnoitusprosesseilla, mutta parantamisen varaa löytyy selvästi osasta yrityksistä. Vedenkulutus vaihteli muutamasta kymmenestä litrasta muutamaankin tuhanteen litraan pinnoitettua neliometriä kohti.

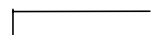
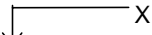
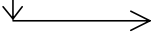

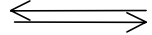
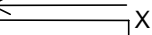
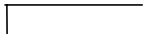
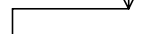
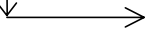

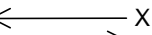
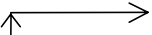
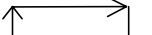

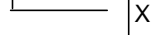

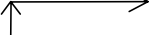

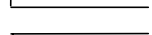


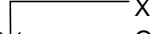
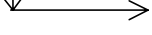

Mm. seuraavaa ratkaisua ehdotettiin erään yrityksen uudeksi huuhtelujärjestelyksi (kuva 1):



Kuva 1. Ehdotus erään yrityksen huuhteluvedenkulutuksen vähentämiseksi.

Vedenkulutusta voidaan alentaa esim. siirtymällä monivaiheiseen huuhteluun. Tehtaalla ei kuitenkaan ole mahdollista lisätä huuhtelualtaita jo olemassa oleville pintakäsittelylinjoille. Koska huuhtelualtaita ei voi lisätä linjalle tilan ahtauden takia, voidaan huuhteluvesimäärää pienentää ketjuttamalla huuhtelualtaita (kuva 2). Ennen huuhteluiden ketjutusta on syytä varmistaa kemikaalitoimittajalta, että osittainen laimea kemikaalien sekoittuminen huuhteluvesissä ei vaikuta pinnoitteen laatuun. Lisäksi kuumiin kylpyihin (asema no. 65 esipesu ja no. 68 alkaalipeittäus) voidaan rakentaa ns. Exit-spray-suihkuhuuhtelu. Tällöin kappaleet huuhdellaan suihkuhuuhtelulla, kun tankoa nostetaan ylös kylvystä. Samalla kylvyn haihtuma voidaan korvata suihkuista tulevalla vedellä eikä ylivuotoa (eli jätevetä) pääse syntymään. Suihkusuuttimet voidaan asentaa altaan sisäreunalle lähelle nestepintaa tai altaan reunukselle. Nämä huuhtelujärjestelyt mahdollistavat veden säästämisen linjalla ilman altaiden lisäämistä.

Jätevedenpuhdistamosta tuleva vesi voidaan jatkopuhdistaa mikro- ja nanosuodattimilla. Näin yli 90 % vedestä saadaan palautettua takaisin prosessiin. Tällöin vedenkulutus vähenisi laskelmien mukaan kyseisellä tehtaalla nykyisestä arvosta arvoon $< 1 \text{ m}^3/\text{h}$.

No	Nimi	Nykyinen	Ehdotus
51	LP		
52	LP		
53	Kuivaus		
54	Kuivaus		
55	Huuhtelu	 X	 X
56	Huuhtelu	 O	 O
57	Kromatointi		
58	Kromatointi		
59	Huuhtelu	 X O	 X
60	Passivointi		
61	Huuhtelu	 X	 X
62	Huuhtelu	 O	 O
63	Desmut		
64	HNO ₃		
65	Esipesu		 X
66	Huuhtelu	 O	 X
67	Huuhtelu	 X	 X
68	Alkaalipeittäys		 X
69	Huuhtelu	 O	 O
70	Huuhtelu	 X	 O
71	Huuhtelu	 X	 X
72	Huuhtelu	 O	 O
73	Desmut		
74	Huolto		

X = veden syöttö linjaan
O = vesi viemäriin

Kuva 2. Ehdotus veden käytön alentamiseksi huuhteluita ketjuttamalla.

2.3.4 Jätevesien erilliskäsittely

Kemikaalisaostus jätevesien puhdistusmenetelmänä mahdollistaa erilaisten jätevesijakeiden sekoittamisen ja saostuksen yhteiskäsittelyinä päinvastoin kuin esimerkiksi selektiivisten ioninvaihtimien käyttö. Yhteiskäsittelyllä on kuitenkin useita haittapuolia verrattuna erilliskäsittelyyn. Yhteiskäsittelyn suurimpia haittoja ovat mm. seuraavat seikat.

Eri metallit saostuvat eri pH-arvoilla. Kun metalli A on saostuneena, metalli B saattaa olla vielä liuenneena ja pH:n muuttuessa B alkaa saostua ja A liueta uudelleen. Tästä syystä yhteissaostuksella ei yleensä voida päästä yhtä hyvään puhdistustulokseen kuin erillissaostuksella, jos vedet sisältävät useampia eri metalleja.

Syanidia ja kuusiarvoista kromia sisältävät jätevedet on käsiteltävä ennen sekoittamista muihin jätevesiin. Syanidit on hapetettava emäksisissä olosuhteissa ($\text{pH} > 11,5$) ja kuusiarvoinen kromi pelkistettävä happamissa olosuhteissa ($\text{pH} \leq 2,5$).

Kemikaalien kulutus poikkeavia käsittelyitä vaativille jätevesille on yhteiskäsittelyssä suurempi kuin erilliskäsittelyssä. Esimerkiksi huuhteluvettä, joka on pelkästään emäkistä eikä sisällä liuenneita metalleja, ei kannata johtaa kemikaalisaostukseen koska pelkkä neutralointi riittää. Tämä edellyttää, että jätevesi ei sisällä muitakaan aineita, joille on asetettu raja-arvoja tai joiden johtaminen viemäriin on kielletty.

Runsaasti kompleksoituneet jätevedet, kuten käytetyt pesukylvyt, kannattaa käsitellä panoskäsittelynä ennen sekoittamista muihin jätevesiin.

2.3.5 Kemikaalisaostuksessa syntyvän metallilietteen määrän vähentäminen sekä lietteen ja muiden kiinteiden teollisuusjätteiden hyötykäyttö

Projektiin osallistuneissa yrityksissä vuosittain syntyvän metallilietteen määrä vaihteli 10 - 300 tonnia/vuosi. Tuotantomäärän lisäksi myös saostuksessa käytettävät kemikaalit vaikuttavat syntyvään lietemäärään. Esim. pelkästä hydroksidisaostuksesta syntyy paljon vähemmän sakkaa kuin, jos käytetään lisäksi esim. rautasulfaattia tai kalkkia. Pelkkä hydroksidisaostus ei kuitenkaan aina riitä, vaan on käytettävä jotain lisämenetelmää.

Projektin aikana kokeiltiin kahta erilaista kaupallista saostusapukemikaalia voimakkaasti kompleksoitujen pesukylpyjen (kemikaalit 1 ja 2) panoskäsittelyyn. Eräässä projektiin osallistuneessa yrityksessä on kokeiden tuloksena luovuttu rautasulfaatin käytöstä ja korvattu se saostusapukemikaalilla.

Projektin osanottajista muutama toimittaa syntyviä metallisakkoja hyötykäyttöön. Muiden yritysten metallisakat päätyvät ongelmajätelaitokseen tai yhdessä tapauksessa kaatopaikalle (alumiinisulfaattisakka).

Metallisakkojen hyötykäyttömahdollisuuksia on niin ikään tiedusteltu metallien valmistajilta, sementin valmistajilta, kunnallisilta jätevesipuhdistamoilta jne. Hyötykäytölle on kuitenkin esitetty muutamia esteitä tai rajoittavia tekijöitä:

- Yhteissaostuksessa syntyvä sakka sisältää eri metalleja sekoittuneena. Tämä rajoittaa hyötykäyttömahdollisuuksia, koska vieraat metallit, kuten kupari nikkelin valmistuksessa, ovat epätoivottavia. Erillisaostus parantaisi hyötykäyttömahdollisuuksia.

- Yleisimmät ja suurimpina pitoisuuksina sakoissa esiintyvät metallit, kuten sinkki, ovat niin halpoja (Zn ~ 5 mk/kg), ettei niiden talteenotto nykytekniikalla ole kannattavaa, koska yksittäisissä yrityksissä syntyvät sakkamäärät ovat niin pieniä, ettei niillä ole taloudellista merkitystä lukuun ottamatta joitakin jalometalleja. Jalometallit taas otetaan yleensä talteen jätevesistä esim. elektrolyysillä ennen kemikaalisäöstystä.
- Metallisakkojen mahdollisesti sisältämät muut yhdisteet, kuten kloridit saattavat aiheuttaa vahinkoa laitteistolle tai itse prosessille metallien tai muiden materiaalien valmistuksessa.

Esimerkiksi alumiinisulfaattisakan hyötykäyttöä tiedusteltiin eräältä sementin valmistajalta, joka olikin hyödyntämisen kannalla. Sakan analyysitulosten perusteella se sisälsi kuitenkin niin paljon rikkiä (5 - 10 % kuiva-aineesta), ettei hyödyntämistä voitu toteuttaa sementtitehtaalte asetettujen rikkiyhdisteiden raja-arvojen vuoksi. Keski-Euroopassa, esim. Ranskassa, anodisointilaitosten lietteitä kuitenkin käytetään sementin valmistuksessa raaka-aineena, jolloin saadaan samalla parannettua sementin ominaisuuksia.

Alumiinisulfaatin hyötykäyttöä harkittiin kunnallisessa jätevesipuhdistamossa, koska sitä on perinteisesti käytetty säöstusaineena. Kyseisessä puhdistamossa oli kuitenkin juuri korvattu alumiinisulfaatin käyttö rautasulfaatilla, joten ajatusta ei voitu toteuttaa.

Sekalaisen jauhemaalijätteen hyödyntämismahdollisuuksia tiedusteltiin maalaamoilta ja maalitehtailta, mutta maalitehtaiden mukaan jätettä syntyy omasta prosessistakin enemmän kuin pystytään käyttämään. Maalaamoyritysten edustajien mukaan käyttöä rajoittaa mm. pelko asiakkaiden menetyksestä, jos maalaus epäonnistuu esim. tällaisen kokeilun seurauksena. Projektin aikana ei jauhemaalijätteelle löytynyt muita hyödyntämismahdollisuuksia kuin käyttö kierrätyspolttoaineen valmistuksessa.

Jätteen käyttöön raaka-aineena tunnutaan vielä toistaiseksi suhtautuvan varauksella. Tiedon puute tai pelko tuotteen huonosta imagosta jarruttaa hyötykäyttömahdollisuuksia. Toisaalta myös syntyvän jätteen vähäinen taloudellinen arvo, pieni määrä ja sekalainen koostumus vaikeuttavat jätteen hyötykäyttöä.

2.3.6 Kuusiarvoisen kromin korvaaminen

Usein kuulee virheellisesti puhuttavan tai kirjoitettavan lehdissä kromin myrkyllisyydestä, karsinogeenisuudesta jne. Tällöin saa helposti kuvan, että kromi on haitallista kaikissa esiintymismuodoissaan, mikä ei pidä paikkaansa.

Työterveyslaitos onkin laatinut kirjelmän /3/ Ympäristöministeriölle, jossa todetaan seuraavaa:

"Kromin eri yhdisteet eroavat merkittävästi myrkyllisyydeltään: Kuusiarvoisten kromiyhdisteiden on todettu aiheuttavan syöpää (keuhkoissa ja nenän sivuonteloissa) niille altistuneissa ihmisissä ja useat kromin kuusiarvoiset yhdisteet ovatkin eurooppalaisissa samoin kuin suomalaisissa vaarallisten aineiden luettelossa luetteloitu syöpävaarallisina. Kuusiarvoiset kromiyhdisteet ovat myös allergeenisia ja aiheuttavat erityisesti ennusteeltaan huonoa kromi-ihottumaa, mutta hengitettynä myös astmaa. Toisaalta kromin kolmiarvoisista yhdisteistä ei ole mitään näyttöä siitä, että ne aiheuttaisivat syöpää ihmisessä tai koe-eläimissä ja aivan ilmeisesti niiden allergisoiva vaikutuskin on huomattavasti heikompi kuin kuusiarvoisten kromiyhdisteiden".

Metallisessa muodossaan (Cr^0) kromi ei ole myrkyllistä eikä edes haitallista tämän hetkisen tietämyksen mukaan päinvastoin kuin metallinen nikkeli, joka saattaa aiheuttaa mm. kosketusihottumaa.

Kuusiarvoisten kromiyhdisteiden (esim. kromaatti CrO_4^{2-} , dikromaatti $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) haitallisuus on kuitenkin tiedostettu jo pitkään, joten viimeksi kuluneiden 40 vuoden aikana eri puolilla maailmaa on pyritty kehittämään ympäristölle vähemmän haitallisia ja työturvallisuuden kannalta parempia kaupallisia kolmiarvoisia kiilto- ja kovakromauskylpyjä. Maailman patenttikirjallisuus on täynnä viittauksia kolmiarvoisiin kromikylpyihin, mutta toistaiseksi on saatavissa vain muutamia teollisuuden kiiltokromaukseen soveltuvia kylpytyyppejä. Teollisuuskäyttöön soveltuvia kolmiarvoisia kovakromauskylpyjä, jotka antaisivat samat tekniset ominaisuudet kuin kuusiarvoiset kylvyt, ei ole toistaiseksi onnistuttu kehittämään /1, 4/.

Parhaillaan on meneillä EU:n CRAFT-projekti, jossa ovat Suomesta mukana Kova-Kromi Oy ja VTT Valmistustekniikka (Development of a Workplace Friendly and Environmentally Acceptable Hard Chromium Plating Process). Projektissa pyritään kehittämään kolmiarvoiseen kromiin perustuva pilottiprosessi. Projektissa kehitettiin kolmiarvoinen kovakromauskylpy, jolla kyettiin saostamaan paksujakin kromipinnoitteita. Korroosiokeiden perusteella on havaittu, että kuusiarvoisesta prosessista saatavaan korroosionkestävyyteen verrattavaa korroosiosuojaa ei kolmiarvoisella prosessilla ainakaan toistaiseksi saavuteta.

Verrattuna kuusiarvoisiin kiiltokromikylpyihin kolmiarvoiset kiiltokromikylvyt ovat toimintaperiaatteiltaan aivan erilaisia. Niitä voitaisiin käytön ja ylläpidon vaikeuden vuoksi verrata lähinnä kemiallisiin nikkelikylpyihin. Kuusi- ja kolmiarvoisten kiiltokromipinnoitteiden korroosionkestävyys on samanarvoinen erityisesti, kun kappale on esipinnoitettu kuparilla ja kun kappaleella on tasainen pinta tai kun kaksikerros-

pinnoite on laadultaan puolikiiltävä tai himmeä tai kun esipinnoitteen laatu yleensä 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 /1, 4/.

Varsinaisen kromauksen lisäksi kromipitoisia kylpyjä käytetään myös esi- ja jälkikäsitelykylvyissä. Esim. kromatoinnissa eli kromipassivoinnissa on myös mahdollista ottaa käyttöön kolmiarvoiseen kromiin perustuva prosessi. Esim. eräässä virolaisessa auto-teollisuuden alihankintapinnoituksiin 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 ympäristöjärjestelmää. Erään kemikaalivalmistajan antamien tietojen mukaan yritetään parhaillaan kehittää myös kolmiarvoiseen kromiin perustuvaa prosessia, jonka muodostama pinnoite muistuttaa ulkonäöltään lähinnä nykyistä keltapassivointia.

Tällä hetkellä (11/1999) EU:n käsiteltävänä ovat direktiiviehdotukset, nk. "autonromu-direktiivi" ja "elektroniikkaromudirektiivi", joissa käsitellään mm. kuusiarvoisen kromin käyttöä ajoneuvo- ja elektroniikkateollisuudessa.

2.3.7 Tila- ja laiteongelmat

Monissa laitoksissa pintakäsittelyosasto sijaitsee epäkäytännöllisissä ja toimintaan nähden ahtaissa tiloissa. Lisäksi linjan muuttaminen on usein käytännössä mahdotonta tilanpuutteen vuoksi. Näin ei voida lisätä huuhtelualtaita vedenkulutuksen vähentämiseksi eikä ottaa käyttöön muita puhdistusmenetelmiä tai muutoinkaan muunnella olemassa olevaa linjaa.

Joissakin tapauksissa oli ollut hetkellisesti ongelmia saavuttaa vaadittuja raja-arvoja lähinnä raskasmetallien ja syanidin kohdalla. Tämä johtui osittain pesukylpyjen monimutkaisesta kemiasta, käytetystä yhteissaostuksesta sekä viallisista jätevesien valvontalaitteista. Laitehäiriöt aiheuttivat esim. kohonneita jätevesien syanidipitoisuuksia rikkinäisen redox-anturin takia, kohonneita metallipitoisuuksia väärän saostus-pH-arvon vuoksi jne. Todettiinkin, että laitteet vaativat paljon huolto- ja tarkastustoimia toimiakseen moitteetta.

Automaattivalvonta ja -kemikaaliannostus vaatii runsaasti kalibrointi- ja huoltotöitä pysyäkseen kunnossa ja toimiakseen moitteetta. Monimutkainen tekniikka edellyttää

myös työntekijöiltä asiaan perehtyneisyyttä sekä laitteistojen toiminnan ymmärtämistä. Jatkuvat toimiset mittaus- ja automaattiset annostuslaitteet helpottavat jätevesilaitoksen toimintaa, mutta vain silloin kun ne toimivat virheettömästi. Järjestelmän virheelliseen toimintaan ei tarvita muuta kuin esimerkiksi likaantunut ja sakkakerroksen peittämä pH-anturi.

2.4 Näytteiden otto ja analysointi

2.4.1 Analysoinnin tarkoitus

Suomessa toimiville pintakäsittelylaitoksille on asetettu mm. jätevesien raskasmetallipitoisuuksista yrityskohtaisia raja-arvoja, joiden noudattamista viranomaiset valvovat. Siksi myös yritykset ovat kiinnostuneita siitä, että analyysitulokset ovat oikeita eivätkä esim. näytä todellista suurempia arvoja.

VESIPIN-projektin aikana on havaittu näytteenotossa, jätevesien raskasmetallipitoisuuden analysoinnissa sekä analyysien toistettavuudessa erilaisia epävarmuustekijöitä. Vesianalyyseja tehdään myös eri paikoissa erilaisin menetelmin. Siksi tulosten luotettavuus ja vertailukelpoisuus on ajoittain kyseenalaista, ja eri laboratorioden analyysien tuloksissa on suurta hajontaa. Eri analyysimenetelmistä on laadittu standardeja, joissa on annettu analyysien suoritusohjeita, mutta niissä käsitellään asioita usein liian yleisesti.

Galvanotekniikan raskasmetallianalyysit ovat kuitenkin monimutkaisia ja vaativat tarkkuutta suorittajaltaan niin näytteenottovaiheessa, esikäsittelyssä kuin itse analyysimenetelmän valinnassa ja analysoinnissa. Jätevesinäytteessä saattaa olla sekä liuenneita että saostuneita metalleja, jolloin näytteen esikäsittely vaikuttaa ratkaisevasti saatavaan tulokseen. Myös näytteen sisältämät orgaaniset aineet saattavat häiritä analyysia ja vaikuttaa tulosten luotettavuuteen.

2.4.2 Näytteenotto

Kemiallinen analyysi voidaan jakaa neljään eri vaiheeseen: (1) näytteenotto ja säilytys, (2) näytteen esikäsittely ja valmistus, (3) näytteen mittaus, (4) tuloksen laskeminen ja sen luotettavuuden arviointi. Näytteenottoon ja säilytykseen on kiinnitettävä erityistä huomiota, sillä niissä tehtyjä virheitä ei voida korjata jälkeenpäin. Kalibroinnissa on otettava huomioon näytteen valmistusmenetelmä /5/.

Näytteenoton eri vaiheissa on erityisesti huomioitava seuraavia seikkoja:

- (1) Näytteenotossa ja säilytyksessä on muistettava, että vesinäytteet säilytetään aina tarkoitukseen soveltuvassa astiassa, esim. muovipullossa. Näytteenoton jälkeen vesinäytteet tehdään happamiksi (pH 1 - 2) sorption vähentämiseksi. Typpihapon käyttö suolahapon sijasta on suositeltavaa, koska esim. lyijy saattaa muodostaa suolahapon kanssa lyijyklorideja, mikä voi aiheuttaa virheitä tulokseen. Lisäksi typpihappo on vähemmän aggressiivista laitteistoille. Metallien saostuminen voidaan estää pH-arvon säätämisen ohella lisäämällä liuokseen kompleksoivia aineita /5/.
- (2) Mitä pienempiä pitoisuuksia pyritään määrittämään, sitä enemmän hankaluuksia on näytteen esikäsittelyssä ja -valmistuksessa ja sitä tarkempaa ja huolellisempaa täytyy työskentelyn olla. Kontaminaation minimoimiseksi tulisi pyrkiä mahdollisimman harvoin näytteenkäsittelyvaiheisiin, sillä kontaminaatiota voi tapahtua kaikissa vaiheissa. Käytetyn veden tulee olla ehdottoman puhdasta ja reagenssien vähintään pro analysis -laatua /5/.

Analyysivirhe tarkoittaa määrittämisessä saadun lukeman poikkeamaa todellisesta arvosta. Analyysivirheet voidaan jakaa tilastollisiin ja systemaattisiin virheisiin. Systemaattisille virheille on ominaista, että ne ovat aina samansuuntaisia oikeaan arvoon nähden. Ne voivat aiheutua missä tahansa analyysivaiheessa tehdystä työskentelyvirheestä tai määrittämisessä esiintyvistä fysikaalisista tai kemiallisista häiriöistä. Näytteen valmistuksessa saattaa tapahtua kontaminaatiota tai ainehäviöitä tai näyte ei ole edustava otos analysoitavasta liuoksesta jne. Systemaattisten virheiden havaitsemiseksi voidaan käyttää laboratorioiden välisiä testejä ja näytteen analysointia jollakin toisella analyysimenetelmällä /5/.

Jokaisessa määrittämisessä esiintyy aina tilastollisia virheitä. Kokonaisvirhe koostuu eri analyysivaiheissa (näytteenotto, näytteenvalmistus, mittaus) kerääntyvistä virheistä. Kun systemaattisia virheitä ei esiinny, mittaustulokset noudattavat normaalijakaumaa. Tuloksista saadaan Gaussin kellokäyrän mukainen jakauma, jonka huipun tulisi olla määrittämisarvon keskiarvon (todellisen arvon) kohdalla /5/.

Atomiabsorptio- ja plasma-atomiemissioanalytiikassa näyte on yleensä syötettävä liuoksena. Näytteen esikäsittely riippuu mm. näytetyypistä, määrittävästä alkuaineesta ja sen pitoisuudesta sekä määrittämismenetelmästä. Mitään yleistä kaikille näytteille soveltuvaa menetelmää ei voida esittää. Joskus näyte voidaan analysoida ilman esikäsittelyä, toisinaan tarvitaan useita esikäsittelyvaiheita /5/.

2.4.3 Näytteiden käsittely

Analysoitavaksi kerätyt näytteet on aina syytä kestävöidä lisäämällä typpihappoa niin paljon, että näytteen pH-arvo on < 2 , jotta voidaan eliminoida näytteissä näytteenoton ja analysoinnin välisenä aikana tapahtuvat saostumisreaktiot. Kestävöinti varmistaa sen, ettei näytteestä esim. absorboitu metallia näytepullon seinämille pitkän säilytysajan kuluessakaan. Kestävöinti typpihapon avulla on tehtävä heti näytteenoton jälkeen. Joissakin tapauksissa, esim. lähtevän jäteveden kokoomanäytteitä analysoitaessa, on näytteenoton ja analysoinnin välinen aika ollut jopa kaksi kuukautta.

2.4.4 Analyysimenetelmän valinta

Ennen näytteenottoa täytyy päättää, mitä näytteestä halutaan analysoida: liuenneen metallin määrää vai kokonaismetallipitoisuutta (= liennut metalli + saostuneena oleva kiinteä metallisakka). Analyysista saadaan varmasti eri tulokset, jos mitataan metallipitoisuutta näytteestä, jota seisotetaan yön yli ja otetaan näyte pinnasta, kuin jos näyte hapotetaan ja sekoitetaan.

Jos analysoidaan esim. käytettyä anodisointikylpyä, josta on panoskäsittelynä saostettu liuenneet metallit, on oikea tapa ottaa analysoitava näyte lietteen laskeuttamisen jälkeen kirkkaasta eluaatista. Kun liuosta on seisotettu esim. yön yli, pipetoidaan kirkkaasta osasta vaikkapa 20 ml mittapulloon, lisätään 10 ml typpihappoa (65 %) kaiken kiintoaineen liuottamiseksi sekä mahdollisten orgaanisten yhdisteiden hajottamiseksi, laimennetaan näyte 100 ml:aan ja analysoidaan metallit esim. AAS-menetelmällä. Vielä parempi tapa on pipetoida tutkittava liuos ja happo esim. "teflonpommiin" tms. astiaan, jossa näytteen sisältämät, määrittystä mahdollisesti häiritsevät orgaaniset aineet voidaan hajottaa kuumentamalla näytettä mikroaaltouunissa (esim. 170 °C, 1 h). Kuumennuksen jälkeen näyte jäähdytetään, laimennetaan vedellä ja analysoidaan. Kuumennuskäsittely vaatii kuitenkin erikoislaitteet.

Sakan erottamiseen laskeuttamisen lisäksi tai sen sijasta voidaan käyttää myös suodatusta. Tällöin näytteen valmistus voi olla esim. seuraavan ohjeen mukainen:

1. Suodata näyte kahteen kertaan suodatinpaperin läpi. Myös aktiivihiiltä voi käyttää orgaanisten aineiden poistamiseksi.
2. Pipetoi suodoksesta 20 ml 100 ml:n mittapulloon.
3. Lisää typpihappoa (65 %) 10 ml.

Täytä vedellä merkkiin. Muista huomioida näytteen valmistuksessa tehdyt laimennukset (laimennuskerroin) määrittäessä näytteen pitoisuutta.

Käytettäessä suodatusta on myös otettava huomioon, vastaako suodatettu näyte laskeutusta. Jos näyte suodatetaan huolellisesti, päästään todennäköisesti pienempiin metallipitoisuuksiin kuin pelkällä laskeutuksella.

Jos taas analysoidaan näytettä ennen kemikaalisaostusta tai muuta puhdistuskäsittelyä, näytettä ei pidä seisottaa, vaan se on hapotettava ja sekoitettava ennen analysointia.

2.4.5 Analyysitulosten vertailukelpoisuus

Eräissä yrityksissä on huomattu, että tehtäessä samoista näytteistä rinnakkaismäärittäksiä eri laboratorioissa, tulokset saattavat vaihdella melko paljon, vaikka analyyseissa on käytetty samanlaista laitteistoa ja menetelmää. Sama laitteisto ei kuitenkaan takaa samoja tuloksia, vaan erot johtuvat joko näytteen erilaisuudesta tai eroista näytteen käsittelyssä. Jos näytteen käsittely ja analyysin suoritus eroavat toisistaan, ei tuloksia voi verrata suoraan keskenään.

Kaikki analyysimenetelmät eivät myöskään sovellu kaikkien aineiden analysointiin. Esimerkiksi liekki-AAS:n herkkyys ei välttämättä riitä, jos näytteiden pitoisuudet ovat hyvin pieniä, kun taas grafiittiuunilla varustetulla AAS:lla voidaan vielä aivan mainiosti mitata kyseisiä pitoisuuksia. Kun toimitaan tällä tavoin määrittämissä rajoilla, tulokset voivat olla lähinnä suuntaa-antavia, koska analyysien suhteelliset virheet ovat suuria. Nyrkkisääntönä voidaan pitää, että liekki-AAS:lla voidaan mitata mg/l (ppm) -tasoa olevia pitoisuuksia ja grafiittiuuni-AAS:lla µg/l (ppb) -tasoisia pitoisuuksia.

3. Kokeellinen osa

3.1 Käytetyt jätevedenpuhdistusmenetelmät ja saavutetut tulokset

3.1.1 Kemiallinen saostus

Pintakäsittelylaitoksissa jätevesi esikäsitellään nykyisin lähes aina kemiallisella saostuksella. *Ohjearvot voidaan pintakäsittelyteollisuudessa joissakin tapauksissa saavuttaa hyvin hoidetulla kemiallisella saostuksella.* Toisaalta käsiteltävän jäteveden laadun perusteella kemiallisen saostuksen puhdistusteho ei ole riittävä huolellisestikaan valituissa olosuhteissa, vaan kirkasteen metallipitoisuudet saattavat jäädä viemäriin johtamista ajatellen liian suureksi. Käytännössä ohjearvot useissa teollisuuslaitoksissa vielä ylitetäänkin kemiallisesta saostuksesta huolimatta. Sen vuoksi on tarpeellista kehittää täydentäviä, ns. toisen portaan puhdistusmenetelmiä /1, 6, 7/.

Tavallisin menetelmä metallien saostamiseksi vesiliuoksista on hydroksidisaostus, jolloin liuoksessa olevat metallit saostuvat hydroksideina. Saostuskemikaalina käytetään emästä, usein sammutettua kalkkia ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) tai natriumhydroksidia (NaOH) eli lipeää. Kalkki on halpa saostuskemikaali, mutta synnyttää runsaasti lietettä. Lipeä on kalliimpaa, mutta sen käyttö vähentää syntyvää metallilietemäärää /6/.

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 vesi voidaan ensin saostaa hydroksidisaostuksella ja sen jälkeen sulfidisaostuksella. Liitteessä B on kuvaaja, joka esittää metallihydroksidi- ja metallisulfidisakkojen liukoisuuden pH:n funktiona. Kuvaajasta käy hyvin ilmi, miten kapealla pH-alueella varsinkin metallihydroksidien liukoisuus on pienimmillään /6/.

Raskasmetallien saostukseen on kehitetty myös uusia saostusapukemikaaleja, jotka saostavat erityisesti kompleksimuotoisia metalleja paremmin kuin perinteiset saostuskemikaalit. Uusien kemikaalien käytön haittapuolena ovat suuret 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 esim. väkevöimällä jätevedet haihdutuksella. Vaadittavat lisäinvestoinnit olisivat kolmilinjaisella laitoksella 6 - 25 % liikevaihdosta

teknisen ratkaisun tason ja laitoksen koon mukaan. Arviossa ei ole huomioitu mahdollisesti tarvittavia lisätiloja /7, 8/.

Natriumhydroksidin lisäksi kokeilimme projektin aikana saostuskokeissa kahta eri saostuskemikaalia. Toinen kokeiltu saostusapukemikaali (kemikaali 1) sisältää mm. 41 % natrium-dimetyyliditiokarbamaattia. Toisen kokeillun saostusapukemikaalin (kemikaali 2) tuoteselosteessa mainittiin tuotteen sisältävän mm. noin 35 % rautakloridia ja noin 2 % suolahappoa.

Suoritetut laboratoriokokeet käytettyjen pesukylpyjen hävittämiseksi

Laboratoriomittakaavan kokeet tehtiin vetokaapissa. Magneettisekoittimen päällä olevaan dekanterilasiin kaadettiin tutkittavaa kylpyä 500 ml. Dekanterilasin yläpuolelle kiinnitettiin statiiviin kaksi byrettiä, joista toinen sisälsi natriumhydroksidia ja toinen suolahappoa. Lisäksi käytettyyn välineistöön kuului pH-mittari. Tarvittava saostusapukemikaalin määrä laskettiin käytetystä pesukylvystä analysoidun metallipitoisuuden perusteella.

Kokeet suoritettiin vaihtelemalla pH-arvoa, kemikaalien annostusta, annostusjärjestystä ja -ajankohtaa. Niistä kokeista, joissa havaittiin silmämääräisesti runsasta sakan muodostusta, erotettiin pinnalle jäänyt kirkas osa ja suodatettiin se suodatinpaperin läpi, minkä jälkeen näyte lähetettiin uudelleen analysoitavaksi.

Saostusapukemikaalit annosteltiin mittapipetillä, pH-arvon säätökemikaalit byretillä ja muut nestemäiset kemikaalit injektioruiskulla. Kiinteät aineet punnittiin 0,1 g:n tarkkuudella. Taulukossa 1 on esitetty muutamien laboratoriokokeiden tuloksia.

Esimerkki erään laboratoriokokeen suorituksesta: Dekanterilasiin mitattiin 0,5 litraa käytettyä pesukylpyä, jonka pH-arvoksi mitattiin 7,9. Kylvyn pH-arvo oli lähellä neutraalia, koska kylpyä oli käytetty "strippauskylpynä" epäonnistuneen sinkkipinnoitteen poistoon. Lisättiin suolahappoa byretistä koko ajan sekoittaen. Kun pH-arvo oli laskenut 7,4:ään havaittiin liuoksen samenevan. pH:n arvolla 6,9 havaittiin hienon sakan muodostumista. Jatkettiin suolahapon lisäämistä, kunnes pH laski 2:een, jolloin liuos oli väriltään vaaleanharmaata. Suolahapon (väkevä HCl laimennettuna suhteessa 1:1) kulutus oli 37 ml. Lisättiin 5 ml saostusapukemikaalia 1. Lisäyksen jälkeen pH nousi arvoon 4,2 ja syntyi lisää sakkaa. pH nostettiin 35 p-% natriumhydroksidiliuoksella arvoon 8,1. Tämän jälkeen lisättiin 5 ml polyelektrolyyttiliuosta ja sakan annettiin laskeutua. Dekantoituneesta liuoksesta otettiin näyte analyysiä varten (ks. taulukko 1, yritys B).

Taulukko 1. Eräiden käytettyjen kaupallisten pesu- ja peittauskylpyjen analysoidut raskasmetallipitoisuudet ennen laboratoriokokeita ja niiden jälkeen.

Puhdistustuloksen analysointi						
Menetelmä: AAS (paitsi ICP - AES kokeissa B5 - B7)			Paikka: TKK / Kemian analyysikeskus (paitsi B5 - B7 GTK / Kemian laboratorio)			
Kokeen tunnus: A, B, C, E ja käytetyt saostusapukemikaalit: 1 ja 2						
Pvm: 27.5./8.6./24.7./6.8.98		Tekijä: Hannu Revitzer (M. Wiik)				
Analysoitava aine (mg/l)	Fe	Zn	Cu	Ni	Cr	Pb
Ennen kokeita						
Yritys A	16,3	10,4	11,1	5,1	19,5	2,9
Yritys B	16,7	1310	0,95	1,0	6,3	3,0
Yritys C	28	17,7	19,2	6,5	1,4	9,1
Kokeiden jälkeen						
Yritys A*	11,7	5,0	0,4	1,0	12,8	-
Yritys B*	2,9	33,9	0,2	<	5,0	<
Yritys C* ¹⁾	35 ¹⁾	0,3	0,2	1,1	0,1	2,8
* kemikaali 1, ¹⁾ käytetty FeSO ₄ :a kemikaalin 1 lisäksi, < alle määrittysrajan, - ei analysoitu						

Suoritettujen analyysien perusteella voidaan todeta, että käsiteltyjen kylpyjen raskasmetallipitoisuudet vähenivät vaihtelevasti lähinnä lähtöpitoisuuden ja kylvyn sisältämien metallien mukaan. Parhaimmillaan sinkki- ja kuparipitoisuus saatiin alenemaan jopa 99 %. Läheskään kaikissa tapauksissa ei päästy niin hyvään puhdistustulokseen, että pesukylvyn olisi voinut johtaa suoraan viemäriin panoskäsittelyn jälkeen. Tarkoituksena olikin, että panoskäsittelyn jälkeen pitoisuudet ovat sellaisella tasolla, että kylvyt voitaisiin johtaa ongelmitta jatkokäsittelyyn yrityksen jätevesilaitokseen.

Suoritetut teollisuusmittakaavan kokeet käytettyjen pesukylpyjen hävittämiseksi

Teollisuusmittakaavan kokeet suoritettiin yritysten tiloissa käyttäen hyväksi laboratorio- kokeista saatuja tuloksia. Tarvittavat kemikaalimäärät laskettiin raskasmetallianalyysien ja laboratorio- kokeista tehtyjen havaintojen perusteella. Koska kokeiden suoritus työ- ympäristön vuoksi oli huomattavasti suuripiirteisempää kuin laboratoriossa, turvau- duttiin pH-arvon säädössä viime kädessä pH-mittarin lukemiin ja saostusapukemikaalia lisättiin varmasti riittävä määrä laskennalliseen arvoon nähden.

Esimerkki erään teollisuusmittakaavan kokeen suorituksesta: Pumpattiin tyhjään altaaseen noin 800 litraa käytettyä pesukylpyä. Kylvyn pH laskettiin arvoon noin 2, lisättiin analyysien perusteella laskettu määrä saostuskemikaalia, yrityksen käyttämää polyelektrolyyttiä (flokkausapuainetta), nostettiin pH takaisin arvoon noin 7 ja annettiin selkeytyä yön yli. Seuraavana aamuna otettiin näyte pinnalla olevasta kirkkaasta liuksesta analyysia varten. Koska pesukylvyn metallipitoisuus oli erittäin suuri, päätettiin tehdä kaksoiskäsittely samalle panokselle. Sen jälkeen pumpattiin kirkas liuos toiseen altaaseen varoen sekoittamasta pohjalle laskeutunutta sakkaa tai pumppaamasta sitä liuksen mukana. Kun pääosa liuksesta oli siirretty, sama käsittely toistettiin sillä erotuksella, että polyelektrolyytti lisättiin viimeiseksi pH-arvon nostamisen jälkeen. Tämän jälkeen liuksen annettiin selkeytyä muutaman tunnin ajan ja otettiin näyte myös kahteen kertaan käsitelystä kylvystä.

Taulukko 2. Käytetystä pesukylvystä analysoidut raskasmetallipitoisuudet ennen teollisuusmittakaavan käsittelyä ja käsittelyn jälkeen.

Puhdistustuloksen analysointi						
Menetelmä: AAS (paitsi ICP - AES+ näytteissä B)			Paikka: TKK / Kemian analyysikeskus (paitsi +GTK / Kemian laboratorio)			
Kokeen tunnus: A, B, C, E ja käytetyt saostusapukemikaalit: 1 ja 2						
Pvm: 27.5./8.6./24.7./6.8.98		Tekijä: Hannu Revitzer (M. Wiik)				
Analysoitava aine (mg/l)	Fe	Zn (Al)	Cu	Ni	Cr	Pb
Ennen kokeita						
Yritys B ⁺	25,4	2510	1,5	0,5	8,1	<
Yritys H	1,7	(56)	2,6	2,1	16 400	56
Yritys H	30	(6)	8,8	7,1	1 700	2,6
Kokeiden jälkeen						
Yritys B ⁺ *	9,5	319	0,2	0,1	6,5	<
Yritys H *	1,4	(< 1)	0,4	1,7	82	4,9
Yritys H **	0,4	(< 4)	< 0,2	0,5	16	1,8
* kemikaali 1, ** kemikaali 2, < alle määritysrajan						

Tuloksista havaitaan pitoisuuksien pienentyneen vaihtelevasti panoskäsittelyn jälkeen. Pitoisuudet eivät ole vielä lähelläkään yrityksille asetettuja raja-arvoja, mutta raskas-

metallipitoisuuden prosentuaalinen alenema oli huomattava (jopa > 99 %), ja panoskäsittelyn jälkeen pitoisuudet olivat sellaisella tasolla, ettei jätevesilaitoksen toiminta enää häiriintynyt.

Lisäksi todettiin eräiden kokeiden perusteella, että teollisuusmittakaavan kokeiden tulokset saattavat olla odottamattomia ja poiketa täysin laboratoriomittakaavan kokeiden tuloksista. Joissakin kokeissa pitoisuudet näyttivät kasvaneen käsittelyn jälkeen. Tämä johtui kuitenkin mm. pH-arvon säätöön käytetyn hapon metallipitoisuudesta (strippauksessa käytetty happo), näytteen ottoon ja käsittelyyn liittyvistä seikoista jne. Teollisuusmittakaavan kokeita suoritettaessa ei ollut aina käytössä täysin puhtaita altaita, ja muutenkaan kokeet eivät tapahtuneet yhtä tarkoin valvotuissa olosuhteissa kuin laboratoriossa.

Pesukylpyjen saostuskokeiden yhteydessä kokeiltiin käytetyn peittaushapon hyödyntämistä pH-arvon säätämisessä. Analyysien mukaan eräässä kokeessa käytetty rikkihappopohjainen peittauskylpy sisälsi rautaa 1 650 mg/l, sinkkiä 76 300 mg/l ja kromia 210 mg/l (kokonaispitoisuus). Käsitellyn pesukylvyn metallipitoisuuksia ennen koetta ei analysoitu. Suoritettiin kaksi koetta. Kokeessa 1 otettiin 50 litraa pesukylpyä, jonka pH laskettiin arvosta 11,0 arvoon 7,9 kolmella litralla em. peittauskylpyä, annettiin selkeytyä ja otettiin näyte analyysia varten. Analyysien mukaan näytteen rautapitoisuus oli 1,7 mg/l, sinkkipitoisuus 48 mg/l ja kromipitoisuus 1,3 mg/l. Kokeessa 2 käsiteltiin 50 litraa pesukylpyä, jonka pH laskettiin arvoon 2,2 lisäämällä 10 litraa peittauskylpyä. Tämän jälkeen lisättiin 10 litraa saostusapukemikaalia 1, nostettiin pH arvoon 7,8, annettiin selkeytyä ja otettiin näyte analysoitavaksi. Analyysien mukaan näytteen rautapitoisuus oli 2,9 mg/l, sinkkipitoisuus 2,3 mg/l ja kromipitoisuus 51 mg/l.

Kokeiden tulosten perusteella todettiin, että ainakin kyseisessä yrityksessä voidaan käytettyä peittaushappoa hyödyntää pesukylpyjen panoskäsittelyssä ennen yrityksen jätevesilaitokseen johtamista. Tällä tavoin voidaan usein hyödyntää vain osa syntyvästä peittaushappojätteestä, ja tapauskohtaisesti on pohdittava työ- ja kemikaaliturvallisuutta.

3.1.2 Kalvosuodatus

Suoritetut teollisuusmittakaavan kokeet jäteveden käsittelemiseksi kemikaalisaostusta sekä ultrasuodatustekniikkaa käyttäen

Kokeiltiin jätevesien käsittelyä menetelmällä, jossa jätevedet kemikaalisaostuksen jälkeen suodatettiin ultrasuodatuksella. Kokeen tulokset on esitetty taulukossa 3. Koejärjestelyt olivat seuraavat: Erilliseen altaaseen pumpattiin noin 1 100 litraa jätevettä ns. normalisoinnista eli vaiheesta, jossa eri prosessien jätevedet on yhdistetty ja pH säädetty

rikkihapolla arvoon noin 4,2 - 4,5. Rikkihapon lisäksi veteen on lisätty hieman kalsiumkloridia. Kun käsiteltävä panos oli pumpattu altaaseensa, lisättiin veteen yksi litra saostuskemikaalia (sis. Fe^{2+} - ja Fe^{3+} - sekä Cl^-), jolloin pH laski arvoon 3,5. Sen jälkeen pH nostettiin arvoon 11,5 lisäämällä altaaseen noin 1,5 litraa 48 %:sta natriumhydroksidia ja otettiin näyte analyysiä varten (lähtötilanne).

Käynnistettiin suodatuslaite ja säädettiin suodatusnopeus arvoon 1 l/min, jonka jälkeen otettiin näyte (5 min jälkeen). Annettiin laitteeseen käydä yön yli (n. 14 h) ja seuraavana aamuna otettiin vielä näyte sekä suoraan suodattimesta ulostulevasta vedestä (lopputilanne) sekä altaasta (loppukokooma). Kokeen jälkeen altaaseen jäi noin 30 l puuromaista ruskeaa sakkua.

Taulukko 3. Yhdistetyllä kemikaali- ja kalvosuodatuksella puhdistettujen jätevesien AAS-analyysitulokset (mg/l).

Metalli	Lähtötilanne	5 min jälkeen	Loppukokooma	Lopputilanne
Cu	7,25	0,25	0,18	0,11
Cr	36,51	0,02	0,07	0,16
Fe	> 143	0,48	0,50	0,30
Ni	12,96	0,17	0,10	0,04
Zn	7,91	0,01	0	0



Kuva 3. Kokeissa käytetty ultrasuodatuslaitteisto.

Tietoja käytetystä suodatuslaitteesta (laitteen edustajan mukaan), (kuva 3):

suodatuspinta-ala:	0,85 m ²
kapasiteetti koeajossa:	50 - 100 l/h
koelaitteen valmistaja:	Oy MetalCity Ab Ltd
kalvot ja suodatusmoduuli:	PCI MEMBRANES
kalvotyypä:	ultrasuodatus, putkikalvo d = 1/2", materiaali PS/PVDF.

Suodatuslaitteeseen kuului pumppu, jonka tuotto laitteen edustajan mukaan oli noin 200 l/min. Suodatusnopeus oli kuitenkin vain noin 1 l/min, joten yli 99 % pumpun läpi kulkeneesta vedestä palautettiin suodattamattomana takaisin altaaseen. Pumpun läpi kulkiessaan vesi lämpeni hiljalleen ja kokeen loppuvaiheessa, kun suodattamatonta vettä oli jäljellä enää vähän, oli veden lämpötila arviolta noin 45 °C. Lämpötilan kohoamisesta aiheutunut liukoisuustulon muuttuminen aiheuttaa laitteen edustajan kokemuksen mukaan sen, että puhdistustulos huononee lämpötilan kohotessa. Analyysitulokset eivät kuitenkaan näytä tätä teoriaa tukevan, kromipitoisuuksia lukuun ottamatta.

Analyysitulosten perusteella kyseistä yhdistelmätekniikkaa käyttäen voidaan esim. HELCOMin mukaiset raja-arvot selvästi alittaa. Ongelmana onkin lähinnä tarvittavan laitteiston vaatimien investointien suuruus. Uuden laitoksen suunnittelussa on mahdollista tehdä ratkaisuja, jotka pienentävät käytettävää vesimäärää selvästi nykyisestä, jolloin myös tarvittavan kalvosuodatuslaitteiston koko on helpompi arvioida.

3.1.3 Sähkökemialliset menetelmät

Laboratoriokoe syanidien hapettamiseksi elektrolyysikennolla

Elektrolyysikennon (kuva 4) tekniset tiedot: Tilavuus 12 litraa, laitteen ulkomitat 40 x 51 x 55 cm, käytettävien katodien / anodien maksimimäärä 7/8, katodin mitat 23 x 18 cm, yhden katodin pinta-ala 4,1 dm², katodien maksimi yhteenlaskettu pinta-ala 29 dm².

Virtalähde 220 V, 1,5 A, yksivaihevirta, vakiovirta- tai vakiojännitesäädöllä, maksimivirta 20A, -jännite 10 V, varustettu virta- ja jännitemittarilla. Lisäksi laitteistoon kuuluu 40 W -tehoinen pumppu, jonka tuottoa voidaan säätää 0...320 dm³/h. Laitteiston esitteessä kerrotaan laitteen talteenottokyvyksi 100 %:n hyötysuhteella 147 g/h kultaa tai 80 g/h hopeaa.



Kuva 4. Kokeissa käytetty elektrolyysikkenno.

Laitteiston anodit olivat iridiumoksidilla pinnoitettua titaania, katodeina käytettiin sekä kuparoituja että nikkeloityjä huokoisia polymeeriverkkoja. Anodejen lukumäärä oli 5 ja yhteenlaskettu pinta-ala n. 40 dm^2 , jolloin anodiseksi virrantiheydeksi saatiin $0,5 \text{ A/dm}^2$ kokonaisvirralla 20 A.

Syanidien hapettamista elektrolyttisesti kokeiltiin laboratoriomittakaavassa. Kokeissa käytetyt liuokset olivat peräisin erään projektiin osallistuneen yrityksen prosessista. Toinen käsitellyistä liuoksista pinnoituskylvyn jälkeisestä ns. myrkynpoistokylvystä ja toinen oli otettu huuhtelualtaasta. Kolorimetrisen pika-analyysin perusteella ensin mainitun liuoksen syanidipitoisuus oli $> 300 \text{ mg/l}$ ja jälkimmäisen noin 1 mg/l . Syanidin lisäksi myrkynpoistokylpy sisälsi paperitestin mukaan $30\text{...}100 \text{ mg/l}$ kuparia ja $> 250 \text{ mg/l}$ sinkkiä ja oli väriltään vaaleansinistä. Mainittakoon lisäksi, että elektrolyysikennolla voidaan ottaa myös metalleja talteen jätevesistä tms. liuoksista ja se onkin yleisesti käytetty jalometallien talteenotto menetelmä esim. elektroniikkateollisuudessa.

Myrkynpoistokylpyä hapetettiin laitteistossa kahden tunnin ajan, ennen koetta, 15 min jälkeen, 30 min jälkeen, 60 min kokeen jälkeen sekä kokeen lopussa otettiin näytteet analyysiä varten. Jo ensimmäisten minuuttien jälkeen nikkeloity katodi oli peittynyt kuparilla ja 15 minuutin jälkeen otetussa näytteessä myrkynpoistokylvyn sininen väri oli selvästi vaalentunut.

Huuhteluvien käsittelyssä käytettiin edellisestä kokeesta poiketen anodeja, joiden yhteenlaskettu pinta-ala oli vain n. $2,1 \text{ dm}^2$, jolloin anodiseksi virrantiheydeksi saadaan 21 A virralla 10 A/dm^2 . Pienempiä anodeja käytettiin nopeuttamaan hapetusreaktiota, koska huuhteluvien sisältämän syanidin lähtöpitoisuus oli vain muutamia milligrammoja litrassa. Kytkettäessä laitteisto päälle havaittiin jännitemittarin näyttävän maksii-

mia ja virtamittarin nollaa, koska huuhteluveden johtokyky oli liian pieni. Johtokykyä kasvatettiin lisäämällä huuhteluveteen natriumhydroksidiliuosta, jolloin saatiin jännitteeksi 6 V ja virraksi 6 A. Näytteistä analysoidut syanidi- ja metallipitoisuudet ennen ja jälkeen elektrolyysikokeita on esitetty taulukossa 4.

Taulukko 4. Näytteistä analysoidut syanidi- ja metallipitoisuudet ennen elektrolyysikokeita sekä kokeiden jälkeen.

Puhdistustuloksen analysointi			
Menetelmät: SFS 5747, SFS 3044, SFS 3047		Paikka: Vesihydro Oy	
Kokeen numero:			
Pvm: 22.9.1999		Tekijä:	
Analysoitava aine	CN ⁻	Zn	Cu
Näyte, ennen käsittelyä	320	3,5	360
Näyte, 15 min jälkeen	290	-	-
Näyte, 30 min jälkeen	250	-	-
Näyte, 60 min jälkeen	190	-	-
Näyte, 120 min jälkeen	120	2,4	28
Huuhteluvesi, ennen käsittelyä	4,4	-	-
Huuhteluvesi, 30 min jälkeen	*	-	-
- ei analysoitu, * ei saatu tulosta liian pienen näytemäärän vuoksi			

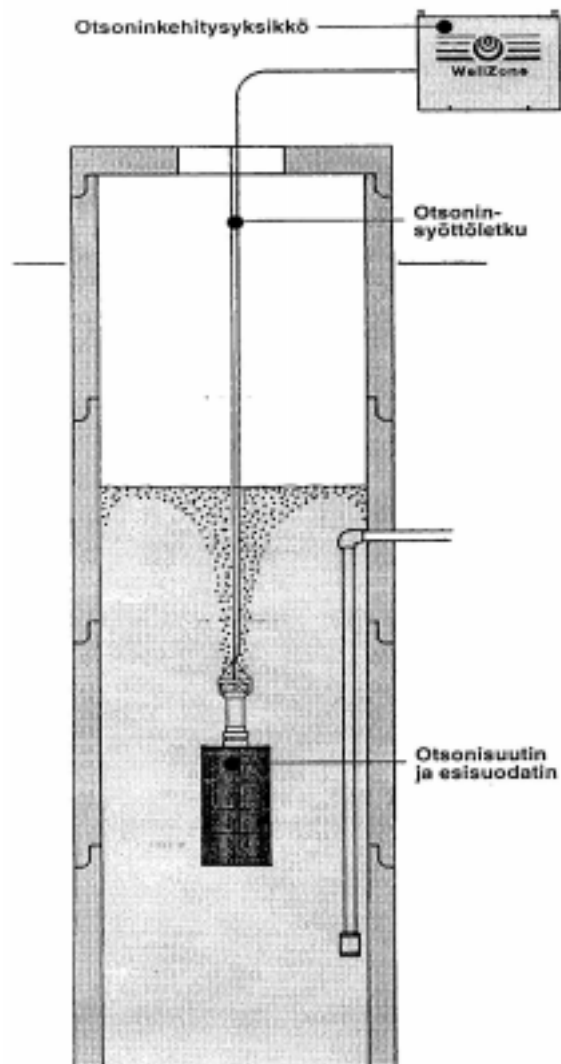
Tulosten mukaan myrkyntokylvyn syanidipitoisuus laski noin 60 %:n lähtötasosta kahden tunnin aikana ja pitoisuus aleni jokseenkin vakionopeudella. Käsittely panos oli kuitenkin vain noin 10 litraa, joten teollisessa prosessissa tapahtuvaan syanidien hapetukseen tämän kokoinen laite saattaa olla liian hidas, jos käsiteltävää liuosta on paljon. Syanidin lähtöpitoisuudella lienee kuitenkin vaikutusta hapetusreaktion nopeuteen ja menetelmän taloudellisuuteen, joten esim. syanidien poistoon käytetyistä pinnoituskylvyistä menetelmä saattaisi soveltua paremmin kuin näissä kokeissa käsiteltyjen laimeampien liuosten käsittelyyn.

Huuhtelukylvyn syanidipitoisuutta käsittelyn jälkeen ei saatu analysoitua liian pienen näytemäärän vuoksi. Pikatestin mukaan näytteessä ei kuitenkaan ollut syanidia.

Kuparipitoisuuden alenema oli yli 90 %, joten (arvo)metallien talteenottoon menetelmä soveltuukin ilmeisesti syanidien hapettamista paremmin. Sinkkipitoisuus ei juurikaan alentunut, koska kupari saostuu jalompana metallina ennen sinkkiä ja toisaalta käsitelty liuos oli niin emäksistä, että saostunut sinkki on mahdollisesti liuennut uudelleen kato-
din pinnalta.

3.1.4 Otsonointi

Pesukylpyjen hävittämiskokeiden lisäksi kokeiltiin otsonin käyttöä syanidin hapettamiseen syanidipohjaisen messingöintipinnoituskylvyn jälkeisen huuhtelukylvyn (ns. syanidin hapetuskylpy, joka sisälsi tuntemattoman määrän natriumhypokloriittia sekä syanidia) vedestä. Otsonigeneraattori (kuva 5) (malli Wellzone) saatiin WellRock Oy:stä, josta oli mukana myös henkilökuntaa opastamassa laitteen asennukseen ja käyttöön liittyvissä asioissa.



Kuva 5. Otsonointilaitteiston periaatekuva.

Ennen koetta otettiin näyte syanidin hapetuskylvystä ja tutkittiin kolorimetrisesti ns. pikatesterillä, kuinka paljon kylvyssä oli syanidia. Samoin otettiin sekoitetusta kylvystä näyte pulloon tarkempaa analysointia varten (näyte 1). Määritys paikan päällä oli

kuitenkin melko vaikeaa, koska tutkittava liuos oli väriltään sinistä, mikä häiritsi näytteessä tapahtuvien värisävyn muutosten havainnointia.

Otsonointikokeita varten oli valmistettu noin 2 metriä korkea ja 0,5 metriä halkaisijaltaan oleva allas, johon pumpattiin noin 350 litraa käsiteltävää kylpyä. Toinen näyte (näyte 2) otettiin käsittelyaltaasta ennen otsonoinnin aloittamista. Otsonaattorin putki laskettiin lähelle altaan pohjaa ja laite käynnistettiin.

Näyte 3 otettiin otsonointialtaasta noin 2,5 tunnin käsittelyn jälkeen. Otsonaattori sammutettiin ja annettiin kylvyn tasaantua noin minuutin ajan ennen näytteenottoa. Näyte 4 otettiin seuraavana päivänä, kun otsonointi oli ollut käynnissä noin 24 tuntia. Tämän jälkeen koe myös keskeytettiin, koska otsonaattorin painemittarin mukaan paine alkoi nousta, mikä viittasi laitteen edustajan mukaan mahdollisesti otsonointisuuttimen tukkeutumiseen.

Otsonoinnin lähtötilanteessa huuhteluvesi oli jo käsitelty natriumhypokloriitilla, joten tältä osin menetelmän käyttökelpoisuus ja teho olisi tullut paremmin esiin, jos oltaisiin otsonoitu käsittelemätöntä vettä.

Taulukko 5. Syanidipitoisuudet ennen otsonointia ja otsonoinnin jälkeen.

Hapetustuloksen analysointi	
Menetelmä: SFS 5747	Paikka: Vesihydro Oy
Kokeen numero: 1, 2, 4	
Pvm: 30.10.1998	Tekijä: FM Hannele Tirronen
Analysoitava aine	Syanidi, kokonaispitoisuus (mg/l)
Näyte 1	328
Näyte 2	333
Näyte 4 (O ₃ /24h)	318

Suoritettujen analyysien (taulukko 5) mukaan syanidipitoisuudessa tapahtui otsonoinnin seurauksena vain hyvin vähäisiä muutoksia otsonigeneraattorin pienen tuotantokapasiteetin takia. Yrityksen edustaja arvioi syanidin määrän ennen koetta olevan 10 mg/l, jonka mukaan arvioitiin syanidin hapettamiseen kuuluvan kyseisellä laitteella noin 2 vuorokautta. Analysoitu pitoisuus oli kuitenkin arvioituun nähden noin 30-kertainen, jolloin hapetus lähelle nollapitoisuutta olisikin tällä laitteella kestänyt parisen kuukautta.

Kirjallisuudesta saatujen arvojen mukaan 10 g/h -tehoisella laitteella syanidipitoisuus olisi 24 tunnissa laskenut lähelle nollaa.

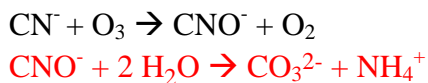
Teorian mukaan yhden syanidigramman hapettamiseen typeksi ja hiilidioksidiksi kuluu 3,6 g otsonia. WellRock Oy:n otsonaattorille ilmoitettu kapasiteetti on 2,5 g/vuorokausi. Jos käsittelemättömän kylvyn otsonipitoisuus on ollut analyysin mukainen 328 mg/l, olisi teorian mukaan (100 %:n hyötysuhteella) syanidipitoisuuden pitänyt 24 tunnin käsittelyn jälkeen olla 326 mg/l eli vähentynyt 2 mg/l alkuperäisestä pitoisuudesta. Analyysin mukaan syanidipitoisuus on vähentynyt 10 mg/l (hyötysuhde 500 %), minkä on kuitenkin katsottava johtuvan analyysien epätarkkuudesta, tai sitten laite tuottaa ilmoitettua enemmän otsonia /9/.

Koska viimeksi suoritettujen otsonointikokeiden puhdistustulokset mainituista syistä olivat niin heikkoja, päätimme suorittaa vielä toisen koesarjan tehokkaammalla otsonointilaitteistolla. Otimme yhteyttä Tampereen teknillisen korkeakoulun (TTKK) vesi- ja ympäristötekniikan laitokseen ja keskustelimme otsonointikokeiden järjestämisestä heidän kanssaan. TTKK:ssa on kaksi eritehoista otsonigeneraattoria, joista toista käytettiin suoritetuissa kokeissa.

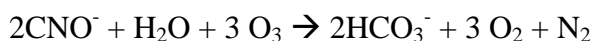
Toimitimme pienen määrän käsiteltävää kylpyä prof. Tuula Tuhkaselle. Hän hoiti koejärjestelyt Tampereella, lähetti kokeiden aikana otetut näytteet edelleen analysoitavaksi ja raportin kokeiden suorituksesta ja saatujen tulosten arvioinnista VTT:hen.

Jätevesinäytteen syanidin alkupitoisuudeksi oletettiin aiemmin suoritettuna analyysin perusteella 320 mg/l. Käsittelyä varten otsoniannos mitoitettiin käyttäen tätä lähtöarvoa. Tavoitteena oli saavuttaa otsonointiannos, jolla kaikki syanidi olisi hapetettu stökiometrisesti:

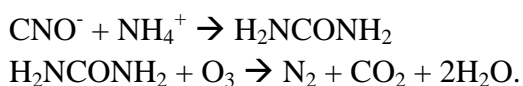
Teoreettinen otsonitarve:



tai



sivureaktiot:



Kirjallisuuden mukaan otsonitarve syanidikilon hävittämiseksi on teoriassa 3,6 kg otsonia (3,6 kg O₃/kg CN) /10/.

Otsonointi tapahtui laboratoriomittakaavassa yhden litran kaasunpesupullossa. Otsonigeneraattori oli Sander Ozoniser Model 200 ja otsoni tehtiin paineilmasta. Otsonin tuotto ja läpimenneen otsonin määrä kalibroitiin jodometrisella titrauksella (IOA 001/87). (Kokeen aikana ei tosin havaittu yhtään reagoimatonta otsonia läpimenneestä kaasuvirrasta).

Ennen kokeen aloittamista otettiin nollanäyte. Näytepisteiden lukumääräksi oli sovittu noin 3 eri otsonin annostasoa. Näytteen pH-arvo oli noin 9,6 ja se säilyi yhtä emäksisenä koko käsittelyn ajan. Taulukossa 6 on esitetty eri otsoniannosten aikaansaamat syanidipitoisuuksien reduktiot.

Kirjallisuuden mukaan tarvittava otsoniannos 300 mg:n otsonoimiseksi kokonaan olisi n. 1 080 mg. Siihen nähden korkeinkin annos jäi riittämättömäksi. Taulukosta 6 voidaan nähdä, että kasvatettaessa otsoniannosta CN-pitoisuuden alenema tapahtuu suurinpiirtein lineaarisesti. Todennäköisesti 100 %:n reduktio olisi saavutettu annoksella, joka vastaa kirjallisuuden antamaa teoreettista tarvetta.

Tavallisesti otsonoinnissa ylenmäärin otsonia kuluttavaksi reaktioksi osoittautuu otsonin reagoiminen jäteveden matriisin kanssa. Siitä huolimatta, että näyte sisälsi myös muita hapettuvia aineita kuin syanidia, (COD oli 720 mg/l) ei syanidin hävittämiseen tarvittava annos lisääntynyt teoreettisesta. Koska otsoni on erittäin selektiivinen hapetin, on mahdollista, että muu jäteveden sisältämä happea kuluttava aines ei ehdi reagoida otsonin kanssa yhtä nopeasti kuin syanidi.

Taulukko 6. Syanidipitoisuuden muutos otsonointikokeen aikana.

Hapetustuloksen analysointi			
Menetelmä: CN ⁻ SFS 5747, COD _{Cr} SFS 5504		Paikka: Vesihydro Oy	
Kokeen numero: 1, 2, 3, 4			
Pvm: 28.10.1999		Tekijä: FM Hannele Tirronen	
Analysoitava aine	Syanidi, kokonaispitoisuus (mg/l)	O ₃ -lisäys (mg)	Reduktio-%
Näyte 1 (käsittelemätön)	300 (COD _{Cr} 720)	0	
Näyte 2	250	100	16 %
Näyte 3	170	300	43 %
Näyte 4	68	600	77 %

3.2 Muut menetelmät

3.2.1 Pinnoituskylvyn regenerointi

Erään tutkijan raportin /10/ mukaan on kehitetty menetelmä, 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. Kuitenkin on varottava nostamasta pH-arvoa liikaa, koska muuten saostunut kromihydroksidi voi liueta uudelleen. Neutraalilla pH-alueella on Fe^{3+} -, Ni^{2+} - ja Cu^{2+} -ionien liukoisuus alle 200 mg/l. Nostettaessa pH 5:stä arvoon 7 saostuu em. ionit sekä perinteisissä kromauskylvyissä epäpuhtaudeksi luokiteltava Cr^{3+} -ioni. Saostumista tai pelkistymistä ei kuitenkaan tapahdu Cr(VI)-anionin kohdalla, minkä seurauksena kylpy puhdistuu. Käytettäessä pH-arvon 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 nolnaan, lisätään kemikaalia, joka samalla saostaa pH:n nostossa tulleen ylimääräisen aineen pois. Kylvyn koostumus säädetään takaisin oikeaan arvoonsa lisäämällä puhdistuksessa ja käytössä kuluneet lisäaineet /10/.

Puhdistusmenetelmä on patentoitu Ranskassa. Puhdistamisen aiheuttamista kustannuksista on arvioitu seuraavaa: tuhannen kylpylitran ($[\text{CrO}_3] = 250 \text{ g/l}$) käsittelykustannukset ovat noin 24 F/kg (1F \approx 0,9 mk). Puhdistuslaitteiston (kapasiteetti \cdot 200 m³/a) investointikustannukset ovat tämän kokoiselle laitokselle noin 2,4 MF. Kromihapon hävittämisestä ongelmajätelaitoksella veloitetaan Ranskassa 29 F/kg, joten puhdistusmenetelmällä arvioidaan saatavan noin 20 %:n kustannussäästöt /10/. 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.

Edellä mainitun kromauskylvyn regenerointi suoritettiin seuraavasti:

Laboratoriomittaisessa puhdistuskokeessa oli tarkoitus selvittää, kuinka kromikylvyn kemiallinen puhdistusmenetelmä toimii käytännössä. Pyrimme selvittämään menetelmän käyttökelpoisuuden ja menetelmällä saavutettavan puhtausasteen. Kokeessa puhdistettiin kolme litraa käytettyä likaista kovakromauskylpyä Ecole des Minesin laboratoriossa Ranskassa.

Tällä kemiallisella puhdistusmenetelmällä poistetaan kovakromauskylvystä raskasmetallikationit. Kationit saostetaan kylvystä hydroksideina. Hydroksidisaostuksessa kylpyyn joutuvat ylimääräiset kationit erotetaan kylvystä saostamalla hapotuksen ja konsentroidin aikana. Puhdistusprosessiin kuuluvat seuraavat vaiheet:

a) Sulfaatin saostus

- jos kylvyssä on liikaa sulfaattia, voidaan ylimäärä saostaa tässä vaiheessa bariumhydroksidilla
- kylpyyn saostuksessa jäävä ylimääräinen barium saostuu pois seuraavissa vaiheissa.

b) Raskasmetallien saostus

- lisätään emästä, kunnes kylvyn pH-arvo on 6 - 6,5
- raskasmetallit saostuvat hydroksideina
- lämpötila max 50 °C
- kylvyn tilavuus n. 130 % alkuperäisestä.

c) Suodatus

- hydroksidisakan annetaan laskeutua normaalisti noin 1 vrk ennen suodatusta
- suodatus alipaineella tai teollisessa mitassa esim. suotopuristimella
- sakka on jätettä, suodos käsitellään edelleen.

d) Hapotus

- suodokseen lisätään happoa, kunnes liuoksen pH \cong 0
- hydroksidisaostuksessa lisätty kationi saostuu hapon anionin kanssa
- kylvyn tilavuus on n. 200 % alkuperäisestä.

e) Suodatus

- suodatus alipaineella tai teollisessa mitassa esim. suotopuristimella
- sakka on jätettä ja suodos käsitellään edelleen.

f) Väkeväinti

- suodoksesta haihdutetaan vettä, kunnes liuoksen CrO₃-pitoisuus on 700 - 800 g/l
- haihdutus lämmittämällä kylpyä tai teollisessa mitassa esim. alipainehaihdutuksella
- tällöin saostuu lisää emäksen kationia + hapon anionia
- kylvyn tilavuus n. 30 % alkuperäisestä.

g) Suodatus

- liuos jäädytetään ennen suodatusta (suodattimen keston takia)
- suodattimen kestettävä erittäin väkevää kromikylpyä
- suodatus alipaineella tms.

h) Laimennus + pitoisuuksien korjaus

- kylpy laimennetaan alkuperäiseen tilavuuteen vedellä
- korvataan puhdistusprosessissa hukkaan joutunut kromihappo (noin 10 -20 % alkuperäisestä kromihapon määrästä) uudella kiinteällä kromi(VI)-oksidilla
- kyvyn laimentaminen ja sen jälkeinen kromi(VI)oksidilisäys hajottavat väkevöinnin yhteydessä muodostuvat $\text{Cr}_5\text{O}_{16}^{2-}$ ja $\text{Cr}_6\text{O}_{19}^{2-}$ -yhdisteet, jotka estävät kovakromausta
- säädetään sulfaatin ym. katalyyttien pitoisuus oikeaksi.

Puhdistuskokeet suoritettiin seuraavasti:

- puhdistukseen otettiin 2 700 ml kovakromauskylpyä
- lähdössä pH < 0
- lisättiin emästä 675 ml
- pH > 6
- liuoksen kokonaistilavuus 3 400 ml
- suodatettiin sintterisuodattimen läpi alipaineella
- sakka oli vaikeasti suodatettavaa, kaikkea liuosta ei ehditty suodattaa 1 tunnin aikana
- sakka oli suklaanruskeaa ja sisälsi kromaattia
- suodoksesta otettiin näyte analysointia varten, näyte "Precipitation"
- hapotukseen otettiin 2 400 ml suodosta
- lisättiin noin 1 000 ml happoa
- saostui valkoista sakkaa
- liuoksen kokonaismääräksi tuli 3 400 ml
- suodatettiin sintterisuodattimen läpi alipaineella
- sakka oli helposti suodatettavaa
- sakka oli valkoista ja sisälsi kromaattia
- suodosta tuli 2 925 ml
- suodoksesta otettiin näyte analysointia varten, näyte "Acidification"

- väkevöintiin otettiin 2 900 ml suodosta
- liuksesta haihdutettiin vettä laakeassa astiassa lämmittämällä keittolevyllä $T \cong 80 \text{ }^\circ\text{C}$
- haihdutus kesti noin 14 h
- vettä haihtui liikaa, mutta kromihappo saatiin liukenemaan lisäämällä vettä siten, että seoksen kokonaistilavuudeksi tuli noin 500 ml
- liuos jäädytettiin
- suodatettiin sintterisuodattimen läpi alipaineella
- sakka oli melko vaikeasti suodatettavaa
- tuli noin 50 ml valkoista sakkaa, joka sisälsi kromaattia
- suodos laimennettiin vedellä 1 000 ml:aan
- titrauksen perusteella laimennettu liuos sisälsi 385 g/l CrO_3
- laimennettiin vielä 540 ml:lla vettä (tarkoituksena oli saada 250 g/l CrO_3 :a sisältävä kylpy)
- titrauksen perusteella liuos sisälsi 262 g/l CrO_3
- sulfaatin määräksi saatiin saostamalla 2,7 g/l SO_4^{2-}
- tässä liuoksessa suoritettiin kokeita HULLin kennolla b)
- näyte analysointia varten ("Valmis").

Puhdistusmenetelmän vaikutusta käsiteltävän kylvyn toimintaan tutkittiin HULLin kennolla. Kennon tilavuus oli 250 ml ja katodina käytettiin kuparilevyä. Kokeissa a) - e) käytettiin teräsvillalla hiottuja levyjä. Kokeessa f) käytettiin hienolla hiomapaperilla kiillotettua levyä.

a) alkuperäinen kylpy

- puhdistamaton kovakromauskylpy
- tulos: 8 mm kovakromia

b) puhdistettu kylpy ilman kromihappolisäystä

- puhdistuksen jälkeinen kylpy
- tulos: 10 mm kovakromia

c) puhdistettu kylpy + kromihappoliuosta

- edellisestä puhdistetusta kylvystä otettiin pois 60 ml
- lisättiin 60 ml puhtaasta kromi(VI)oksidista tehtyä vesiliuosta, jonka CrO_3 -pitoisuus oli 250 g/l
- tulos: 30 mm kromia + ylimääräinen kromiläikkä n. 40 mm:n kohdalla

d) sama kuin edellinen

- käytettiin samaa kylpyä uudestaan
- tulos: sama kuin edellä

e) puhdistettu kylpy + kromihappoliuosta + rikkihappoa

- edelliseen kylpyyn lisättiin rikkihappoa siten, että sulfaattipitoisuudeksi saatiin 2,5 g/l (sulfaattia poistui kohdassa c), kun kylpyä otettiin pois, mutta lisättiin sulfaattitonta kromihappoliuosta)
- tulos: 40 mm kromia

f) sama kuin edellinen, kiillotettu levy

- käytettiin samaa kylpyä kuin edellä
- kuparilevy oli kiillotettu selvästi aikaisempia kertoja sileämmäksi
- tulos: 73 mm kromia.

Kylvyn toimivuus parani selvästi puhdistuksen vaikutuksesta. Puhdistuksen, kromihapon lisäyksen ja sulfaattipitoisuuden säädön jälkeen testilevyyn tuli kromia 40 mm leveä suikale, kun suikaleen leveys alkuperäisessä kylvyssä pinnoitettuna oli vain 8 mm. Näissä kokeissa levy oli käsitelty samalla tavalla eli oli pinnaltaan melko karhea. Kun levy kiillotettiin sileäksi, jollainen sen tulisikin olla, saatiin 73 mm leveä suikale kromia. Tämä on sama tulos, kuin uudella puhtaalla sulfaattikylvyllä on normaalisti.

Kylvyn johtokyky mitattiin ennen puhdistusta kylvystä a) ja puhdistuksen sekä säätötoimenpiteiden jälkeen kylvystä f).

kylpy	johtokyky (mS/cm)
puhdistamaton a)	446
puhdistettu f)	647

Johtokyky parani merkittävästi puhdistuksen johdosta. Uuden puhtaan sulfaattikylvyn johtokyky on noin 720 mS/cm, joten puhdistetun kylvyn arvo on melko hyvä.

Tällä kovakromauskylvyn kemiallisella puhdistusmenetelmällä saadaan aikaan menetelmän kehittäjän mukaan riittävän puhtas kromikylpy. Raskasmetallien pitoisuudet ovat puhdistuksen jälkeen saatujen tietojen mukaan alle 0,3 g/l.

Suurimmat epäilyt puhdistusmenetelmän käyttökelpoisuudesta tulevat suurista sakka-
määristä. Raskasmetallisakan tilavuus oli melko suuri, joten se sitoo runsaasti kromaat-
tiliuosta itseensä. Emäksen kationin ja hapon anionin muodostama sakka sitoo vähän

kromaattiliuosta, mutta sakkaa muodostuu paljon. Sakkojen suodattaminen ja jatkokäsittely vaatii omat laitteensa, joista kertyy helposti kallis investointi.

Sakat ovat ongelmajätteitä, jotka täytyy käsitellä jollain tavalla. Menetelmän kehittäjän ajatuksena on, että sakat saataisiin hyötykäyttöön. Hydroksidisakasta valmistettaisiin metalleja raaka-aineeksi. Emäs-happo-sakka puhdistettaisiin ja myytäisiin sellaisenaan raaka-aineena.

Toinen asia, mikä vaikuttaa merkittävästi puhdistusmenetelmän kannattavuuteen ja tarvittavan laitteiston hintaan, on kylvyn väkevöinti. Kylvystä täytyy haihduttaa väkevöintivaiheessa vettä määrää, joka on noin 1,5 - 1,7 -kertainen kylvyn alkuperäiseen tilavuuteen nähden. Laskelmien mukaan 1 m³ vesimäärän haihduttaminen vuorokaudessa vaatii n. 30 kW:n lämmitystehon, kun haihdutuslämpötila on 100 °C. Menetelmän kehittäjän ajatuksena on käyttää alipainehaihdutinta, jolloin tarvittava energiamäärä on pienempi ja kylvyn lämpötila pysyy alhaisempana. Haihdutin on joka tapauksessa kallis investointi, joten puhdistusmenetelmää ei ehkä kannata käyttää pienien kylpymäärien käsittelyyn. Edullisimmaksi menetelmä tulee, jos yhdellä laitteistolla voidaan puhdistaa useiden pintakäsittelylaitosten kylvyt.

Menetelmän kehittäjän mukaan puhdistusmenetelmä ei poista kylvystä orgaanisia katalyyttejä. Menetelmää on kokeiltu Atotechin Heef 25 -kovakromauskylvyillä ja Atotechin mukaan se toimii hyvin. Nyt tehtyjen Hullin kennokokeiden perusteella näyttää siltä, että puhdistuksessa häviää kostutusainetta.

Menetelmä ei tunnu oikein soveltuvan jatkuvatoimiseen puhdistukseen. Koko kylpyerä täytyisi puhdistaa kerralla ja tuoda vasta sen jälkeen takaisin pinnoitusaltaaseen. Menetelmä ei myöskään sovellu epäpuhtauksien pitoisuuksien pitämiseen jatkuvasti hyvin alhaisina, koska puhdistuskustannukset ovat aina samaa luokkaa riippumatta epäpuhtauksien määrästä. Tämän vuoksi usein tapahtuva puhdistaminen tulee hyvin kalliiksi.

4. Yhteenveto

VESIPIN-projektin pohjalta laaditun julkaisun toisessa osassa on esitetty projektin osallistujayrityksissä havaittuja ongelmia jätevesien käsittelyssä sekä ongelmien ratkaisuehdotuksia kirjallisuusselvityksen pohjalta. Lisäksi julkaisussa on kuvattu projektissa tehtyjä laboratorio- ja teollisuusmittakaavan kokeita ja niiden tuloksia.

Käytettyjen pesukylpyjen aiheuttamien ongelmien ratkaisuksi ehdotettiin käytettäväksi erillistä panoskäsittelyä toteutettavaa kemikaalisaostusta, jonka avulla saavutettiin joissakin tapauksissa > 99 %:n reduktio raskasmetallipitoisuuksissa. Käytettyjä peittäuskylpyjä pystyttiin osittain hyödyntämään pH-arvon säätämisessä em. panoskäsittelyissä. Vedenkulutuksen alentamiseksi tehtiin joitakin muutosehdotuksia olemassa oleviin prosesseihin. Kemikaalisaostuksen aiheuttaman työn ja siinä syntyvän sakan määrää voitiin vähentää korvaamalla aiemmin käytettyjä kemikaaleja uusilla, vähemmän sakkaa muodostavilla saostusapukemikaaleilla. Erään yrityksen edustajan mukaan ko. kemikaalin käytön myötä syntyvät sakkamäärät ovat vähentyneet, käytettyjen pesukylpyjen käsittely helpottunut, pesukylpyjen sisältämän rasvan ja öljyn jätevesilaitokselle aiheuttamat ongelmat vähentyneet sekä jätevesien raskasmetallipitoisuudet alentuneet.

Kemikaalisaostuksen lisäksi jätevesiä käsiteltiin mm. ultrasuodatuksella, elektrolyysillä ja otsonoinnilla. Havaittiin, että ultrasuodatus yhdistettynä kemikaalisaostukseen antoi hyvän puhdistustuloksen, jolloin voitiin alittaa jopa tiukimmat nykyisin käytettävät raja-arvot selvästi. Ultrasuodatuslaitteisto vaatii pelkkään kemikaalisaostukseen verrattuna huomattavasti suurempia investointeja, mutta tulevaisuudessa pelkällä kemikaalisaostuksella on vaikeaa saavuttaa vaadittavaa puhdistustulosta. Syanidin hapettamisesta otsonilla saatiin erittäin lupaavia tuloksia. Jos nykyisin yleisesti käytetyn natriumhypokloriitin käyttö kielletään, on otsonin käyttö varteenotettava vaihtoehto. Menetelmä vaatii vielä lisätutkimuksia ja tuo mukanaan omat työturvallisuuskäsitteensä otsonin myrkyllisyyden vuoksi. Kokeissa tutkittu jätevesi osoittautui kuitenkin erittäin sopivaksi otsonointikäsittelyyn, mutta pitäisi vielä selvittää, missä määrin syanidi jää syanaatiksi, ja mikä osuus siitä hapettuu pidemmälle. Teolliseen käyttöön soveltuvan otsonointilaitteiston investointikustannukset lienevät joka tapauksessa useita satoja tuhansia markkoja. Otsonoinnin ohella myös elektrolyysikennolla on mahdollista hapettaa syanidia. Samanaikaisesti voidaan myös saostaa liuenneita metalleja ja ottaa ne talteen esim. jätevesistä tai käytetyistä pinnoituskylvyistä. Myös elektrolyysin käyttö aiheuttaa huomattavasti kemikaalisaostusta suurempia laiteinvestointeja, mutta tällöin on mahdollista ottaa talteen haluttuja metalleja, jotka kemikaalisaostuksessa yleensä päätyvät jätteeksi.

Projektin aikana havaittiin, että yrityksissä käytettävän kuusiarvoisen kromin määrän vähentäminen on vaikeaa, koska korvaavia prosesseja kromauksille tai kromatoinneille

on vähän tai ei lainkaan ja siten kromin käyttö vääjäämättä lisääntyy tuotantomäärien kasvaessa. Kuusiarvoiseen kromiin perustuva sinipassivointiprosessi voidaan mahdollisesti osittain toteuttaa korvaamalla se kolmiarvoisella sinipassivoinnilla. Sinipassivoinnin osuus kaikista kromatoinneista on kuitenkin niin pieni, etteivät vaikutukset ole käytännössä merkittäviä. Keltapassivointia ei vielä toistaiseksi voida korvata kolmiarvoiseen kromiin perustuvalla prosessilla, eikä muitakaan vastaavia ominaisuuksia omaavia ympäristöystävällisiä prosesseja tällä hetkellä ole Suomessa saatavilla, vaikka maailmalla kehitystyötä asian parantamiseksi tehdäänkin. EU:n käsiteltävänä on tällä hetkellä (11/1999) ainakin kaksi eri direktiiviehdotusta (nk. autonromu- ja elektroniikkaromudirektiivi), joissa käsitellään mm. kuusiarvoisen kromin käyttöä.

Metallipitoisen sakan hyötykäyttömahdollisuudet eivät ole kovin hyvät, koska sakkaa on näillä näkymin mahdotonta hyötykäyttää taloudellisesti lähinnä syntyvän sakan vähäisen määrän vuoksi. Metallihydroksidisakka päätynee jatkossakin pääasiassa ongelmajätelaitokseen. Kromia ja nikkeliä sisältävien sakkojen hyötykäyttöä kannattanee kuitenkin vielä tutkia lisää. Orgaanisten jätteiden, kuten jauhemaalijätteen, hyötykäyttö vaatii myös lisäselvityksiä, mutta on mahdollista, että ainoa taloudellisesti kannattava hyödyntämismahdollisuus on jätteen käyttö jätteidenpoltoon soveltuvien laitosten polttoaineena.

Projektin kuluessa havaittiin tiettyjä epäkohtia näytteiden otossa ja käsittelyssä ennen kemiallisia analyysseja. Jonkin verran havaittiin myös analyysitulosten vaihtelua eri analyysimenetelmien ja laboratorioiden välillä. Siksi julkaisuun päätettiin kirjoittaa myös lyhyt kappale näytteiden otosta, käsittelystä ja analytiikasta yleensä. Galvanotekniikassa raskasmetallianalyysit ovat monimutkaisia ja vaativat tarkkuutta suorittajaltaan niin näytteenottovaiheessa, esikäsittelyssä kuin itse analyysimenetelmän valinnassa ja analysoinnissakin. Jätevesinäytteessä saattaa olla sekä liuennetta että saostuneita metalleja, jolloin näytteen esikäsittely vaikuttaa ratkaisevasti saatavaan tulokseen. Myös näytteen sisältämät orgaaniset aineet saattavat häiritä analyysiä ja vaikuttaa tulosten luotettavuuteen.

Lähdeluettelo

1. Siivinen, J. & Mahiout, A. Pintakäsittelylaitosten jätevesikuormituksen vähentäminen. Osa 1. Kirjallisuusselvitys. Espoo: 1999. Valtion teknillinen tutkimuskeskus, VTT Tiedotteita 1983. 104 s.
2. Pintakäsittelykemikaalien uudelleenkäyttö, osa I: Galvanotekniset kylvyt. Suomen Metalliteollisuuden Keskusliitto/Metalliteollisuuden Kustannus Oy. Hanko: 1980. (Tekninen tiedotus 10/80).
3. Aitio, Antero & Rantanen, Jorma. Ympäristöministeriölle 2.5.1997 osoitettu kirje koskien Ympäristöministeriön päätöstä (867/96) yleisimpien jätteiden sekä ongelmajätteiden luettelosta.
4. Mahiout, A. & Hirvonen, J.-P. Kolmiarvoisten kromikylpyjen käyttö kiilto-kromauksessa. Espoo: Valtion teknillinen tutkimuskeskus, VTT Tiedotteita 1606. 1994. 42 s. + liitt. 37 s.
5. Lajunen, L. H. J. Atomispektrometria. Juva: WSOY, 1986.
6. Kaunismaa, P., Kustula, V. & Witick, A. Teollisuuden raskasmetallit asumajätevedessä. RAME-projektin loppuraportti. Osa 2: Puhdistustekniikan kehittäminen. Jyväskylä: Jyväskylän yliopisto Ympäristöntutkimuskeskus, 1997. 28 s. (Tutkimusraportti 125/1997).
7. Laukkarinen, T. et al. Teollisuusjätevesien esikäsittelytarve sekä muut huomioon otettavat tekijät ennen laitoksen vesien johtamista yleiseen viemärilaitokseen. Helsinki: Suomen itsenäisyyden juhluvuoden 1967 rahasto, 1979.
8. Asumajätevesistä poikkeavien jätevesien johtaminen viemäriin. Helsinki: Ympäristöministeriö, Ympäristönsuojeluosasto, 1992. 52 s. (Työryhmän mietintö 71/1992).
9. Grekor, Karl Heinz. Cyanide Detoxification with Peroxides. In Chemical Oxidation, edited by W. Eckenfelder, A. R. Bowers ja J. A. Roth. Proceedings of the First International Symposium Chemical oxidation: Technology for the Nineties. Vanderbilt University Nashville, Tennessee February 20-22 1991. S. 96-97
10. 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. 10 s.

LIITE A: Kyselylomake pintakäsittelylaitosten jätevesiselvitystä varten

1. YRITYKSEN YHTEYSTIEDOT

Yritys
Osoite
Puhelin
Fax
Yhteyshenkilö
Asema yrityksessä
Muut

2. PINTAKÄSITTELYLAITOS / -OSASTO

Pinnoitettavat metallit ja käytettävät pinnoitus- sekä esikäsittelymenetelmät
1.
2.
3.
4.
5.
Tuotantomäärä (esim. m ² /a)
Henkilöstön määrä
Henkilöstön koulutustaso (esim. kork.koulu, opisto, ammattikoulu, oppisopimus, käytännön kokemus jne.)

3. PROSESSIVAIHEET

1.
2.
3.
4.
5.
6.
7.
8.
9.
10.
11.
12.
13.
14.
15.

4. KÄYTETTÄVÄ HUUHTELUTEKNIikka

4.1 Käytetyt huuhtelumenetelmät

Yksivaihe	(huuhtelussa nro)
Kaksivaihe	(huuhtelussa nro)
Monivaihe	(huuhtelussa nro)
Vastavirta	(huuhtelussa nro)
Upotus	(huuhtelussa nro)
Suihku	(huuhtelussa nro)
Säästö	(huuhtelussa nro)

4.2 Huuhtelualtaiden veden vaihto (jatkuva, johtokykymittaukseen perustuva, automaattinen, manuaalinen)

1.
2.
3.
4.
5.
6.

4.3 Monivaiheinen vastavirtahuuhtelu (kylpy ja vaiheiden lukumäärä)

1.
2.
3.
4.
5.
6.

4.4 Käytettävien huuhteluvesien määrät kunkin kylvyn jälkeen

1.
2.
3.
4.
5.
6.

4.5 Vedenkulutus (m³/a)

Laitoksen käyttämä raakavesi (kokonaismäärä)
Kylpyvedet

5. KÄYTETTÄVÄT ESIKÄSITTELYT (kylpytyypit sekä sisältääkö kompleksinmuodostajia tms.)

5.1 Vahanpoisto

1.
2.
3.

5.2 Rasvanpoisto

1.
2.
3.

5.3 Peittäus

1.
2.
3.

5.4 Dekapointi

1.
2.
3.

6. KÄYTETTÄVÄT PINNOITUSKYLVIJÄT JA NIIDEN KÄSITTELY

6.1 Käytettävät pinnoitusmetallit (kiinteät)

1.
2.
3.

6.2 Käytettävät metallisuolat

1.
2.
3.
4.
5.
6.

6.3 Kylpyjen hoito ja regenerointi (esim. suodatus, ioninvaihto, elektrolyysi, haidutus, lämpöprosessi, konsentraattien palautus kylpyyn jne.)

1.
2.
3.
4.
5.
6.

6.4 Käytöstä poistettavien kylpyjen käsittely ja vaihtotiheys vk, kk, a (esim. vahan- ja rasvanpoistokylvyt sekä peittäus- ja dekapointikylvyt, pinnoituskylvyt)

1.
2.
3.
4.
5.
6.

6.5 Nestesiirtymää vähentävät toimenpiteet kylvyn (nro) jälkeen (esim. telineiden nostonopeus, valutusajan pidennys, kallistus, ravistus, puhallus, lämpötilan nosto, viskositeetin pienentäminen jne.)

1.
2.
3.
4.
5.
6.

6.6 Vaihtoehtoisten tuotantoprosessien käyttömahdollisuus esim.

1. Vaarallisten aineiden korvaaminen (esim. CN, Cd, Hg, Cr ⁶⁺)
2. EDTA:n korvaaminen esikäsittely- ja kem. nikkelikylvyssä
3. Syanidin hapettaminen otsonilla hypokloriitin sijaan
4. Muut

7. JÄTEVESIEN KÄSITTELY

7.1 Erilaisten jätevesien käsittely

Emäksiset jätevedet
Happamat jätevedet
Kromipitoiset jätevedet
Lattiakaivojen, ilmastoinnin tms. jätevedet
Muut jätevedet
Yhteis- / erillissaostus
Saostuskemikaalit (lipeä, sulfidi, polyelektrolyytit)
Panos- / jatkuvatoiminen prosessi, panosprosessin käsittelyväli
Automaattinen / manuaalinen (esim. kemikaalien annostelu)
Muut

7.2 Jätevesien käsittelyyn liittyvät mittaukset (pH, johtokyky jne.)

1.
2.
3.

7.3 Laitokselta lähtevä jätevesi

Jätevesimäärät ja -laadut (huuhtelut, lattiakaivot jne.)
Suoritettavat omat mittaukset ja analyysit
Ympäristöviranomaisten mittaukset
Viemärlaitoksen mittaukset
Noudatettavat raja-arvot, lupaehdot ja viranomaisohjeet (kaupungin / kunnan yleiset, yrityskohtaiset)
Muut

7.4 Laitteiden huolto ja kunnonseuranta

Kalibroinnit
Huoltoväli
Altaiden kunnonseuranta
Hälytysjärjestelmät
Muut kommentit

7.5 Lietteen käsittely ja mahdollinen hyötykäyttö

Lietteen erotus
Lietteen kuivaus
Metallien erotus lietteistä
Loppusijoitus
Muut

8. TURVALLISUUTTA EDISTÄVÄT TOIMENPITEET

Vuotoaltaat
Turvatoimenpiteet
Työsuojelu (työsuojelupäällikkö / -vastuhenkilö)
Työsuojelukoulutus ja harjoitukset vaaratilanteiden varalle
Kemikaalien varastointi (kemikaalilaki ja -asetus)
Muut

9. LAATUJÄRJESTELMÄT

Onko yrityksellä laatu järjestelmää?
Muut

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

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

