

Opinnäytetyö AMK

Bio- ja elintarviketekniikka

Laboratoriotekniikka

2018

Mikko Uusitalo

# RASKASMETALLIEN SAOSTUSMENETELMÄN pH- OPTIMOINTI

Mikko Uusitalo

## RASKASMETALLIEN SAOSTUSMENETELMÄN pH-OPTIMOINTI

Metallipinnoitusprosesseissa syntyvien jätevesien sisältämät raskasmetallit ovat vaarallisia ympäristölle ja terveydelle, minkä takia nämä teolliset jätevedet on käsiteltävä ennen niiden päästämistä jätevesiverkkoon tai vesistöön. Raskasmetalleille on annettu ohjeellisia suositeltuja pitoisuusraja-arvoja, jolloin jäteveden voidaan todeta olevan tarpeeksi vaaratonta viemäritäväksi. Kemiallinen saostaminen on yleisin menetelmä raskasmetallien talteenottamiseksi jätevesistä. Periaatteessa kemiallisessa saostamisessa raskasmetalli saostuu jätevedestä niukkaliukoisena suolana, joka voidaan erottaa mekaanisesti. Opinnäytetyön toimeksiantaja Kierto Ympäristöpalvelut OY toteuttaa käytännössä jätevedenpuhdistamallaan kemiallista saostamista hyödyntämällä itse nimeämänsä HeavyReg-tekniikkaa, jossa raskasmetallit saostuvat veteen liukenemattomiksi ja vaarattomiksi yhdisteiksi sekä mahdollisesti kierrätettävään muotoon. Opinnäytetyön teoriaosuudessa keskitytään kemiallisen saostamisen periaatteisiin sekä metallien pintakäsittelyteollisuuteen ja sieltä syntyvien jätevesien käsittelyyn.

Kierto Ympäristöpalvelut OY:n HeavyReg-tekniikkaa tutkittiin tässä opinnäytetyössä laboratoriopilotina. Työn tavoitteena oli selvittää raskasmetallien saostumisen pH riippuvuus ja etenkin ne pH-arvot, joissa tietyt raskasmetallit olivat saostuneet pitoisuusraja-arvon alapuolelle. Toimeksiantaja toimitti näytteet, joista erikseen saostettiin kupari, nikkeli, kromi ja sinkki. Laboratoriotutkimus tehtiin purkkitesteinä ja saostumasta eroteltu suodos mitattiin atomiabsorptiospektrofotometrillä liekkitekniikkaa käyttäen. Tuloksena saatiin selvitettyä ne pH-arvot, joissa raskasmetallit oli saatu saostettua ja niiden pitoisuus liuoksessa jäi alle raja-arvon.

Saostusmenetelmä toimii kaikille muille liuoksille, mutta ei nikkeliä sisältävän kemiallisen nikkelöinnin jätevedelle. Kemiallinen nikkelöintiliuos sisältää todennäköisesti kompleksoivaa ainetta, joka muodostaa nikkelin kanssa kompleksiyhdisteen, jolloin saostusmenetelmä ei tehoa. Kompleksi on kemiallisesti hajotettava ennen saostamista tai vaihtoehtoisesti on käytettävä jotain muuta raskasmetallin poistotekniikkaa, esimerkiksi ioninvaihtokolonna.

### ASIASANAT:

metallien pintakäsittely, jäteveden puhdistus, raskasmetalli, kemiallinen saostaminen, pH

Mikko Uusitalo

## OPTIMIZATION OF pH FOR HEAVY METAL PRECIPITATION PROCESS

Wastewaters generated from electroplating and metal surface treatment processes are hazardous for health and the environment. Therefore these industrial wastewaters must be purified before discharge into the sewage network or water systems. There are suggestive concentration limits for heavy metals which allow wastewater to be found to be sufficiently harmless to drain. Chemical precipitation is the prevalent technique for heavy metal removal from wastewaters. In principle heavy metals are precipitated as scarcely soluble salts which can be separated mechanically from the wastewater. The client of this thesis, Kierto Ympäristöpalvelut OY, executes chemical precipitation in practice in their wastewater purification plant exploiting the self-named HeavyReg technique, in which heavy metals are chemically precipitated as insoluble and harmless recyclable products. The focus of the theory part is on the principles of chemical precipitation, electroplating and metal surface treatment processes as well as the treatment of sewage from these processes.

Kierto Ympäristöpalvelut OY's HeavyReg technique was studied as a laboratory pilot. The aim of the study was to research the pH dependence of heavy metal precipitation and to determine pH values at which certain heavy metals were precipitated out of the wastewater below the concentration discharging limit. The Client provided metal plating wastewater samples, of which copper, nickel, chromium, and zinc were precipitated from different samples. Precipitation studies were carried out as jar tests and the filtrate separated from the precipitate was analyzed using the atomic absorption spectrophotometer flame technique. As a result pH values were discovered where heavy metals were removed below discharge concentration limits.

The Precipitation technique performed properly for all other waste water samples but failed with the sample containing nickel. Electroless nickel coating solution probably contains a complexing agent which forms complex compound with nickel and therefore nickel remains in the solution. The chemical complex must be disintegrated before precipitation can occur, or alternatively, nickel should be removed using some other removal technique, such as an ion exchange column.

### KEYWORDS:

metal surface treatment process, waste water treatment, chemical precipitation, heavy metal, pH

# SISÄLTÖ

<b>1 JOHDANTO</b>	<b>7</b>
<b>2 KEMIALLINEN SAOSTAMINEN</b>	<b>9</b>
2.1 Liukenemisen ja saostumisen teoriaa	9
2.1.1 Liukoisuus ja kylläisyys	9
2.1.2 Liukoisuustasapaino	10
2.1.3 Yhteisten ja muiden ionien vaikutus	12
2.1.4 Liukoisten kompleksien muodostuminen	13
2.1.5 pH:n vaikutus	14
2.1.6 Lämpötila	16
2.1.7 Ylikylläisyys ja metastabiilisuus	16
2.2 Metallien kemiallinen saostaminen jätevedenkäsittelyssä	18
<b>3 PINTAKÄSITTELYLAITOSTEN JÄTEVEDET JA NIIDEN KÄSITTELY</b>	<b>22</b>
3.1 Pintakäsittelyprosessit	22
3.2 Metallipinnoitusprosessien jätevedet	24
3.3 Kierto Ympäristöpalvelut OY:n HeavyReg-tekniikka	26
3.4 Muita menetelmiä metallien talteenottoon	27
3.4.1 Ioninvaihto	27
3.4.2 Adsorptio	28
3.4.3 Kalvosuodatus	28
<b>4 KOKEELLINEN OSA</b>	<b>30</b>
4.1 Yleistä	30
4.2 Materiaalit ja menetelmät	30
4.3 Työn suoritus	31
<b>5 TULOKSET</b>	<b>33</b>
<b>6 YHTEENVETO</b>	<b>39</b>
<b>LÄHTEET</b>	<b>41</b>

## KAAVAT

Kaava 1. Metallisuolan liukeneminen veteen. (Siivonen & Mahiout 1999, 39)	10
Kaava 2. Liukoisuustulon lauseke. (Siivonen & Mahiout 1999, 39)	11
Kaava 3. Hiukkasen aktiivisuuden laskukaava. (Wang ym. 2005, 149)	12
Kaava 4. Heksa-akva kupari(II)-ionin ja ammoniakkin välinen reaktio. (Mortimer 2001, 237)	14
Kaava 5. Metallikatioinin naamioituinen kelaatiksi. (Wang ym. 2005, 144)	14
Kaava 6. Sinkkihydroksidin reaktio hapon kanssa. (Mortimer 2001, 238)	15
Kaava 7. Sinkkihydroksidin reaktio emäksen kanssa. (Mortimer 2001, 238)	15
Kaava 8. Ylikylläisyysaste. (Wang ym. 2005, 153.)	17
Kaava 9. Metallihydroksidin muodostuminen. (Wang ym. 2005, 143)	19
Kaava 10. Natriumsulfidin ja metallisulfaatin välinen reaktio. (Wang ym. 2005, 144)	19
Kaava 12. Kuudenarvoisen kromin pelkistäminen natriummetabisulfiitilla. (Siivonen & Mahiout 1999, 38)	25

## KAAVIOT

Kaavio 1. Tyypillinen pinnoituslaitoksen prosessikaavio. (Mukaiillen Huang & Lou 2006, 6)	23
Kaavio 2. HeavyReg-tekniikan prosessikaavio.	27

## KUVAAJAT

Kuvaaja 1 Metastabiilialue kaliumkloridin vesiliuoksessa. (Mukaiillen Shwartz & Myerson 2002, 17)	17
Kuvaaja 2. Metallihydroksidien ja -sulfidien liukoisuuksia pH:n funktiona. (Wang ym. 2005, 143)	20
Kuvaaja 3. Kuparin saostuminen laajalla pH-alueella.	33
Kuvaaja 4. Kuparin saostusoptimointi.	34
Kuvaaja 5. Kromin saostustuminen laajemmalla pH-alueella.	35
Kuvaaja 6. Kromin saostusoptimointi.	35
Kuvaaja 7. Nikkelin saostuminen laajalla pH-alueella.	36
Kuvaaja 8. Nikkelin saostusoptimointi.	37
Kuvaaja 9. Sinkin saostuminen laajemmalla pH-alueella.	38
Kuvaaja 10. Sinkin saostusoptimointi.	38

## TAULUKOT

Taulukko 1. Liukoisuustulojen arvoja 25 °C. (Mukaiillen Atkins & Jones 1998, 528)	11
Taulukko 2. Metallihydroksidien saostumisen pH-riippuvuus. (Mukaiillen Siivonen & Mahiout 1999, 41)	16

Taulukko 3. Metallisuolojen teoreettisia liukoisuuksia puhtaassa vedessä. (Mukaillen Wang ym. 2005, 166)	21
Taulukko 4. Raskasmetallien pitoisuusraja-arvoja viemäritälvälle jätevedelle. Yksikkönä mg/L. (Vesi- ja viemärlaitosyhdistys 2002, 31)	25
Taulukko 5. Purkkitestien tulokset. pH-arvot, jolloin raskasmetallit saostuvat pitoisuusraja-avon alapuolelle.	40

# 1 JOHDANTO

Metallien pintakäsittelyteollisuuden jätevesien sisältämät raskasmetallit ovat vaarallisia ympäristölle niiden myrkyllisyyden ja hajoamattomuuden takia eikä näitä jätevesiä saa puhdistamattomina päästää vesistöön tai viemäriverkkoon. Pintakäsittelylaitosten jätevesien laatu on riippuvainen käytetystä pinnoitusmenetelmästä ja suurin osa jätevesistä koostuu erilaisista huuhteluvesistä ja loppuun kulutetuista prosessikylpyvesistä. Erilaisia yleisesti käytössä olevia metallipinnoituskäsittelyjä ovat sähkökemiallinen ja kemiallinen pinnoitus, sähkömuovaus ja anodisointi. Metallipinnoituksessa käytettäviä raskasmetalleja ovat erityisesti kadmium, kromi, kupari, lyijy, nikkeli, elohopea, tina ja sinkki. Raskasmetallit ovat hyvin liukenevia vedelliseen ympäristöön ja ne imeytyvät eläviin organismeihin. Ympäristöstä ne voivat päätyä ihmisen ravintoketjuun, jolloin suuriakin pitoisuuksia raskasmetalleja kerääntyy ihmisen elimistöön. Raskasmetallit aiheuttavat ihmisessä vakavia terveysongelmia kuten syöpää, elinvaurioita, hermostovaurioita, alentaa kasvua ja kehitystä sekä ääritapauksessa johtaa kuolemaan. (Barakat 2010, 361)

Kemiallinen saostaminen eli reaktiivinen kiteyttäminen on tehokas ja yleinen menetelmä jätevedenpuhdistuksessa raskasmetallien talteenottoon. Jäteveteen lisätään anioneja muodostamaan metallikationin kanssa niukkaliukoinen yhdiste. Kemiallinen saostuminen alkaa kideytymisen syntymisellä ja partikkelin kasvulla, joka jatkuu sekundäärimekanismeilla, sekasaostumisena ja adsorboitumisena. Saostunut kiintoaine voidaan helposti erottaa jätevedestä. Kemiallisen saostamisen käsittely perustuu yhdisteen liukoisuuden, kylläisyyden, ylikylläisyyden ja metastabiilisuuden tuntemiseen. Teolliset jätevedet sisältävät monenlaisia epäpuhtauksia, kuten suoloja ja orgaanisia molekyylejä, jotka muokkaavat tai estävät osaltaan yhdisteen saostumista. Saostusmenetelmä on tyypillisesti tutkittava laboratoriossa purkkitesteinä mieluummin kuin luottamalla teoreettisiin laskelmiin, koska teolliset jätevedet käyttäytyvät usein eri tavalla kuin teoreettisesti ennustetaan. Saostusprosessiin vaikuttavat käytännössä oleellisesti yhdisteen ylikylläisyys, käytetyt kemikaalit, lämpötila, pH, sekoitus ja jäteveden muut epäpuhtaudet.

Teollisten jätevesien raskasmetallien talteenottoon on käytettävä parasta mahdollista käyttökelpoista menetelmää, joka ei aiheuta uusia saasteita, on edullinen ja helposti toteutettavissa. Opinnäytetyön toimeksiantaja Kierto Ympäristöpalvelut OY käyttää

jätevedenpuhdistamollaan niin sanottua HeavyReg-tekniikkaa raskasmetallimetallien saostamiseksi pintakäsittelyteollisuuden jätevesistä. Menetelmä on yksinkertainen ja syntyvä saostuma on pysyvää, vaaratonta ja sitä on mahdollista käyttää hyödyksi.

Raskasmetallien talteenottoa varten on ohjeellisia suositeltuja pitoisuusraja-arvoja puhdistetulle jätevedelle, jolloin vesi voidaan viemäroidä. HeavyReg-saostusmenetelmän raskasmetallien saostuksen pH-riippuvuutta tutkittiin laboratoriossa yksinkertaisilla purkkitesteillä. Tutkimuksen tavoitteena oli selvittää pH-arvot, jolloin raskasmetallit olivat saostuneet viemäriraja-arvot alittavaan pitoisuuteen. Tutkittavat raskasmetallit olivat kupari, kromi, nikkeli ja sinkki, jotka saostettiin eri jätevesinäytteistä.

## 2 KEMIALLINEN SAOSTAMINEN

Kemiallisella saostamisella tarkoitetaan prosessia, jossa kemiallinen reaktio tuottaa fluidissa kiinteän faasin. Saostamisen toimintaperiaatteena on sekoittaa kaksi liuosta tai vaihtoehtoisesti kaasumainen seos ja liuos keskenään saostuman aikaansaamiseksi. Saostamisreaktion tavoitteena on muodostaa tuote, joka on niukkaliukoinen reaktioseokseen. Tästä voidaan myös käyttää nimitystä reaktiivinen kiteyttäminen. Teoreettisesti tapahtumaan kuuluu samanaikaista ja nopeaa kideydinten muodostumista ja kiteiden kasvua sekä ikääntymistä ja agglomeraatiota. Keskeisinä termeinä kemiallisessa saostamisessa käytetään liukoisuutta, kylläisyyttä, ylikylläisyyttä ja metastabiiliisuutta. Käytännössä on tunnettava yhdisteen luonne erilaisissa olosuhteissa saostumisen tuottamiseksi. Liukenemisen ja saostumisen termodynaaminen käsittely perustuu liukoisuustasapainojen hallintaan (Wang ym. 2005, 146–148). (Karpinsky & Wey 2002, 141; Kind 2002, 4287.)

Kemiallisilla saostusprosesseilla on suuri merkitys nimenomaan kemian- ja prosessiteollisuuden aloilla tuotteiden valmistuksessa ja epäpuhtauksien poistamisessa. Sen yksinkertaisuutta ja käyttökelpoisuutta hyödynnetään etenkin lääkkeiden, väriaineiden, pigmenttien, maalien, painomusteiden ja nanomateriaalien valmistuksessa. Lisäksi hydrometallurgiset sovellukset hyödyntävät paljon saostamista, esimerkiksi kaivannaisteollisuudessa malmien erottamiseen ja metallien talteenottoon. Kemiallinen saostaminen on tehokas ja käytetyin ympäristöteknologian menetelmä jätevedenkäsittelyssä. (Kind 2002, 4287; Tung ym. 2009, 206–207)

### 2.1 Liukenemisen ja saostumisen teoriaa

#### 2.1.1 Liukoisuus ja kylläisyys

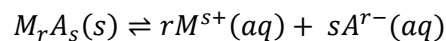
Tietyssä lämpötilassa aineella on enimmäismäärä, joka voi liueta tiettyyn määrään liuotinta. Kun tämä enimmäismäärä saavutetaan, liuosta sanotaan kylläiseksi. Kylläinen liuos on termodynaamisessa tasapainossa liuenneen kiinteän aineen kanssa. Täten liukoisuus kuvaa suurinta mahdollista määrää ainetta, joka liukenee tiettyyn liuottimen tilavuuteen. Epäorgaanisia yhdisteitä käsiteltäessä käytetään liuottimena yleensä vettä ja liukoisuudet vaihtelevat paljon myös toisiaan muistuttavien yhdisteiden välillä. Niuk-

kaliukaisen suolan liukoisuus on pienempi kuin 1 g/1000 g vettä (Antila ym 2010, 65). (Schwartz & Myerson 2002, 1–4.)

Aineiden osaset ovat yhdessä erilaisten vetovoimien takia ja liukenemistapahtumassa nämä vetovoimat vaihtuvat liuottimen ja aineiden osasten välisiksi vetovoimiksi. Yleissääntönä ajatellaan samankaltaisten aineiden liukenevan hyvin toisiinsa, esimerkiksi poolisen aineen liukenevan pooliseen liuottimeen. Liuetessaan ioniyhdiste dissosioituu liuottimen vaikutuksesta varaukselliseksi hiukkasiksi: kationiksi ja anioniksi. Toisaalta yhdiste ei välttämättä hajoa vaikka sen kiderakenne hajoaa vaan pysyy alkuperäisenä dissosioitumattomana molekyylinä tai ioniparina liuottimen molekyylien ympäröimänä. Lisäksi hiukkasten varauksellisuus riippuu liuoksen happamuudesta. On myös mahdollista, että liuksissa on hiukkaskooltaan 1–500 nm pieniä dispergoituneita partikkeleja ja tällaista hienojakoista heterogeenista seosta kutsutaan kolloidiksi (Antila ym. 2010, 72). Yhdisteiden liukoisuuteen ja kylläisyyteen vaikuttavat muun muassa lämpötila, hydratoituminen tai solvatoituminen, liuksessa olevat yhteiset ja muut ionit, liukoisten kompleksien muodostuminen, kilpailevat reaktiot ja pH. (Atkins & Jones 1998, 357–361; Mortimer 2001, 156–157)

### 2.1.2 Liukoisuustasapaino

Laskettaessa kemialliseen tasapainoon liittyviä laskuja, on huomioitava, että niitä käytetään termodynaamisten oletusten eikä niinkään kineettisten oletusten laskemiseen. Tasapainolaskuilla pyritään selvittämään, mitä systeemille täytyy tehdä tasapainon saavuttamiseksi eikä oteta kantaa aikaan, joka siihen vaaditaan. (Harris 2010, 121) Erilaisten aineiden saostumista voidaan tarkastella liukoisuustasapainojen perusteella. Kylläinen liuos on tasapainotilassa, jossa ainetta saostuu ja liukenee yhtä paljon. Niukaliukaisen yhdisteen liukenemista veteen kuvaa kaava 1.



Kaava 1. Metallisuolan liukeneminen veteen. (Siivinen & Mahiout 1999, 39)

Liukenemisreaktion tasapainovakiota kutsutaan liukoisuustuloksi, jossa kiinteä suola liukenee ioneikseen liukeseen. Kiinteä aine jätetään pois laskukaavasta sen ollessa perustilassa.

$$K_{sp} = [M^{s+}]^r [A^{r-}]^s$$

Kaava 2. Liukoisuustulon lauseke. (Siivonen & Mahiout 1999, 39)

Suolan liukoisuustulo,  $K_{sp}$ , on riippuvainen lämpötilasta. Liukoisuustulo osoittaa ionien tasapainokonsentraatiot, kun ionit ovat tasapainossa kiinteän faasin kanssa. Liukoisuustulon kanssa analoginen yhtälö, ionitulo, osoittaa liuoksessa tietyllä hetkellä olevat ionit. Liukoisuustuloa vertaamalla ionituloon voidaan laskea, tapahtuuko saostumista. Jos ionitulon arvo on suurempi kuin liukoisuustulon, voidaan todeta, että saostumista tapahtuu. (Atkins & Jones 1998, 527–533.) Taulukossa 1 on esillä eräiden niukka-liukoisten suolojen liukoisuustulojen arvoja.

Taulukko 1. Liukoisuustulojen arvoja 25 °C. (Mukaiillen Atkins & Jones 1998, 528)

Yhdiste	Kemiallinen kaava	$K_{sp}$
alumiinihydroksidi	Al(OH) <sub>3</sub>	1.0 x 10 <sup>-53</sup>
antimonisulfidi	Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	1.7 x 10 <sup>-93</sup>
bariumkarbonaatti	BaCO <sub>3</sub>	8.1 x 10 <sup>-9</sup>
bariumsulfaatti	BaSO <sub>4</sub>	1.1 x 10 <sup>-9</sup>
kalsiumkarbonaatti	CaCO <sub>3</sub>	8.7 x 10 <sup>-9</sup>
kalsiumhydroksidi	Ca(OH) <sub>2</sub>	5.5 x 10 <sup>-6</sup>
kalsiumsulfaatti	CaSO <sub>4</sub>	2.4 x 10 <sup>-5</sup>
kromi(III)hydroksidi	Cr(OH) <sub>3</sub>	5.0 x 10 <sup>-28</sup>
kupari(I)sulfidi	Cu <sub>2</sub> S	2.0 x 10 <sup>-47</sup>
kupari(II)hydroksidi	Cu(OH) <sub>2</sub>	2.9 x 10 <sup>-19</sup>
kupari(II)sulfidi	CuS	1.3 x 10 <sup>-36</sup>
rauta(II)hydroksidi	Fe(OH) <sub>2</sub>	1.6 x 10 <sup>-14</sup>
rauta(II)sulfidi	FeS	6.3 x 10 <sup>-18</sup>
rauta(III)hydroksidi	Fe(OH) <sub>3</sub>	2.0 x 10 <sup>-39</sup>
lyijy(II)kloridi	PbI <sub>2</sub>	1.4 x 10 <sup>-8</sup>
lyijy(II)sulfidi	PbS	8.8 x 10 <sup>-29</sup>
magnesiumkarbonaatti	MgCO <sub>3</sub>	1.0 x 10 <sup>-5</sup>
magnesiumhydroksidi	Mg(OH) <sub>2</sub>	1.1 x 10 <sup>-11</sup>
elohopeakloridi	Hg <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	1.3 x 10 <sup>-18</sup>
elohopeajodidi	Hg <sub>2</sub> I <sub>2</sub>	1.2 x 10 <sup>-28</sup>
elohopeasulfidi, musta	HgS	1.6 x 10 <sup>-52</sup>
nikkelihydroksidi	Ni(OH) <sub>2</sub>	6.5 x 10 <sup>-18</sup>
hopeabormidi	AgBr	7.7 x 10 <sup>-13</sup>
hopeahydroksidi	AgOH	1.5 x 10 <sup>-8</sup>
sinkkihydroksidi	Zn(OH) <sub>2</sub>	2.0 x 10 <sup>-17</sup>
sinkkisulfidi	ZnS	1.6 x 10 <sup>-24</sup>

Todellisuudessa suolan liukeneminen liuottimeen ei ole niin yksiselitteinen tapahtuma eli vaihtoehtoisia ja kilpailevia reaktioita ilmenee aina. Jos oletetaan liukenemisreaktion olevan yksinkertainen ja lasketaan liukoisuus käyttämällä liukoisuustuloa, päädytään virheelliseen tulokseen. Monimutkaisissa tapauksissa yhdisteen liukenemisen ja saostumisen tutkiminen on suoritettava kokeellisesti. Liukoisuustulon lausekkeessa otetaan huomioon vain yhden tasapainoreaktion yhtälö eikä tarkastella muita dissosiaatioreaktioita.

### 2.1.3 Yhteisten ja muiden ionien vaikutus

Liukoisuuteen vaikuttaa yhdisteelle yhteiset ja muut ionit. Liuoksissa esiintyvät suolalle yhteiset ionit vähentävät suolan liukoisuutta. Suolan liukoisuus veteen pienenee, kun joukkoon lisätään suolan anionia tai kationia, jolloin tasapaino siirtyy kiinteän yhdisteen muotoon. (Harris 2010, 122.)

Väkevämmissä suolaliuoksissa asia on monimutkaisempi. Liuoksessa hiukkasten väliset sähköiset vuorovaikutukset, kompleksien muodostuminen ja liuoksen epäideaalisuus muokkaavat yhdisteiden liukoisuusominaisuuksia. (Schwartz & Myerson 2002, 5-6) Niukkaliukoisien suolan liukoisuus voi kasvaa muiden inerttien elektrolyyttihiukkasten takia, sillä liuoksen ionivahvuus kasvaa. Ionivahvuuden vaikutus yhdisteen liukoisuuteen on selitettyä suolavaikutuksen avulla, jonka liuoksen muut ionit aiheuttavat. Kationin ympärille kerääntyy negatiivinen nettovaraus, joka hylkii yhdisteen anionia. Anionin ympärillä on puolestaan positiivinen nettovaraus. Mitä suurempi on liuoksen ionivahvuus sitä suurempi on ioniatmosfäärin varaus. Näin ollen yhdisteen ionit hylkivät toisiaan parantaen liukoisuutta. (Harris 2010, 143; Mortimer 2001, 234.)

Liuoksen ionivahvuuden määritelmä ottaa huomioon sekä yhteisten että muiden ionien konsentraatiot ioniaktiivisuuksina. Useimmissa tapauksissa ionivahvuuden nostaminen heikentää kaikkien ionien vaikutusta liuoksessa. Ioniset partikkelit käyttäytyvät liuoksessa niin kuin niiden konsentraatio olisi pienempi kuin oikeasti on, mikä johtuu liukoisten ainesosien aiheuttamasta häiriöstä. Hiukkasen aktiivisuus lasketaan aktiivisuuskerroimen  $\gamma$  ja konsentraation  $[A]$  tulona.

$$a_i = \gamma_i[A]_i$$

Kaava 3. Hiukkasen aktiivisuuden laskukaava. (Wang ym. 2005, 149)

Tuloksena on, että suolan liukoisuus kasvaa hieman ionivahvuuden mukana. Ionivahvuus ilmaistaan liukoisten hiukkasten aktiivisuuksina, joka ilmaisee varsinaisen konsentraation huomioimalla ionivahvuuden ja hiukkasen ionikoon sekä varauksen. (Wang ym. 2005, 148–149.)

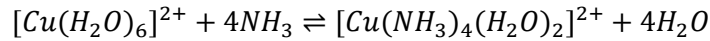
Asiaankuuluvien tasapainoreaktioiden tietämisen myötä on mahdollista laskea yhdisteen muodostamien tärkeimpien hiukkasten konsentraatiot. Nämä monimutkaiset tasapainolaskuongelmat voidaan ratkaista ottamalla huomioon olennaiset reaktioyhtälöt, elektroneutraalisuusehto ja massatasapaino, muodostamalla tasapainolausekkeet käyttämällä hiukkasten aktiivisuuksia konsentraation sijasta ja laskemalla tuntemattomat. (Schwartz & Myerson 2002, 9–10.)

#### 2.1.4 Liukoisten kompleksien muodostuminen

Epäorgaanisilla kiinteillä aineilla on yleinen ominaisuus muodostaa vedessä erilaisia hydraattikomplekseja vesimolekyylien kanssa. Hydraatteja muodostuu, kun vesimolekyylit ympäröivät yhdisteen kationeja tai anioneja suhteellisen suurten ioni-dipoli-vuorovaikutusten ansiosta. Tavallisesti vesimolekyylit sitoutuvat tiukasti vapaaseen metalli-ioniin. Esimerkkejä tällaisista liuoksessa olevista akvakomplekseista ovat  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  ja  $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$  (Antila ym. 2010, 65–66.) Yhdisteen kiteytyessä vedestä, vesimolekyylit jäävät usein näihin hydratoituneisiin ioneihin. Kiteytyneitä kiinteitä aineita ovat esimerkiksi  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  ja  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (Mortimer 2001, 157–158.) Olosuhteiden salliessa akvakompleksit voivat liittyä hydroksidien kanssa, jolloin muodostuu hydroksokomplekseja. Tapauksesta esimerkkinä ovat kadmiumin hiukkaset, jotka voivat esiintyä emäksisissä olosuhteissa muodossa  $\text{Cd}(\text{OH})_4^{2-}$ . Lisäksi korkeampien valenssi- en omaavat metallit voivat muodostaa anionisia oksokomplekseja, esimerkiksi kromaatti  $\text{CrO}_4^{2-}$  tai dikromaatti  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ . Edellä mainitut kompleksit muodostavat hydrofiilisiä systeemejä, joiden affiniteetti veteen on suuri suuren pinta-alan takia. (Wang ym. 2005, 149.)

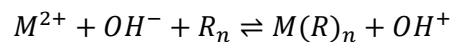
Ionit voivat muodostaa myös niin sanottuja kompleksioneja keskenään. Kompleksi syntyy Lewisin happo-emäs -teorian mukaisesti molekyylien tai ionien donori-akseptori -vuorovaikutuksista. Vesiliuoksissa tärkeimmät kompleksit muodostuvat metallikationin ja ligandien koordinoitumisesta. Ligandi on anioni tai neutraali molekyyli ja se toimii donorina syrjäyttäen yhden tai useamman vesimolekyylin metallikationin ensimmäiseltä

koordinaatiokehältä. Komplekseissa voi olla myös useampia ytimiä (Atkins & Jones 1998, 761–767; Cox 2004, 137.) Esimerkki kompleksin muodostumisesta vesiliuoksessa on kuparin ja ammoniakkin välinen kompleksi kaavan 4 mukaisesti.



Kaava 4. Heksa-akva kupari(II)–ionin ja ammoniakkin välinen reaktio. (Mortimer 2001, 237)

Orgaaniset kelaatteja muodostavat radikaalit voivat naamioida metalli-ioneja. Kelaatissa metalliatomin ympärille on koordinoitunut molekyyli, jolla on ainakin kaksi ligandia. Useimmat siirtymämetallit voivat sitoa kuusi ligandiatomia. Monihampaisesta kelaatteja muodostavasta molekyylistä on yleisenä esimerkkinä EDTA, joka on heksaproottinen systeemi. Esimerkinomainen kaava 5 kuvaa metallikationin kelatoitumista orgaanisen radikaalin kanssa.



Kaava 5. Metallikationin naamioituinen kelaatiksi. (Wang ym. 2005, 144)

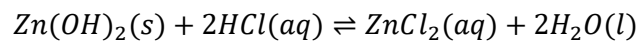
Kelaatti on pysyvämpi muodostelma kuin yksihampaiset kompleksit, jotka kiinnittyvät yhden ligandin voimin. Metalliatomien kelatoituminen monihampaiseen molekyyliin luo stabiilin systeemin, joka estää metallia kiinnittymästä muihin anioneihin. (Harris 2010, 237–240.) Niukkaliukoisen yhdisteen liukoisuus voi parantua kompleksinmuodostuksella. Yhdisteen metallikationin sitoutuessa ligandeihin ja pysyvän kompleksin asetuttua, alkuperäinen ioniyhdiste ei pääse saostumaan. (Mortimer 2001, 238.)

### 2.1.5 pH:n vaikutus

Yhdisteestä riippuen hapon tai emäksen lisääminen liuokseen voi parantaa tai heikentää liukoisuutta. Toisin sanoen liuoksen pH vaikuttaa yhdisteen liukoisuuteen. Tämä voidaan suoraan päätellä oksoniumionien,  $H_3O^+$ , ja hydroksidi-ionien,  $OH^-$ , konsentraatioista liuoksessa, sillä myös nämä hiukkaset vaikuttavat liuoksen ionikonsentraatioon ja voivat reagoida liuotettavien aineiden kanssa. (Schwartz & Myerson 2002, 5.)

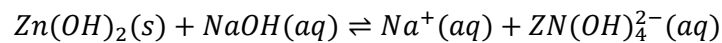
Yleisesti voidaan sanoa, että monen niukkaliukoisen suolan anioni on heikon hapon konjugoitunut emäs (esim.  $OH^-$ ,  $S^{2-}$  tai  $CO_3^{2-}$ ), joka voi protonoitua liuoksessa lisäten

suolan liukoisuutta etenkin happamissa olosuhteissa, kun taas pH:n nostaminen vähentää niukkaliukoisten emästen ja emäksisten suolojen liukoisuutta. Emäksiset ligandit protonoituvat alhaisessa pH:ssa, jolloin kompleksin muodostus tukahtuu. Metallikationit kilpailevat paikasta ligandissa vetyionien kanssa ja metalli voi vapautua. On olemassa amfoteerisia yhdisteitä, jotka liukenevat sekä happamiin että emäksisiin liuoksiin. Esimerkiksi sinkkihydroksidin amfoteerisuus kaavojen 6 ja 7 mukaan. (Cox 2004, 137;140–143.)



Kaava 6. Sinkkihydroksidin reaktio hapon kanssa. (Mortimer 2001, 238)

Sinkkihydroksidi liukenee happamissa olosuhteissa muodostaen vettä. Toisaalta sinkkihydroksidi liukenee myös emäksisissä olosuhteissa muodostamalla kompleksi-ionin.



Kaava 7. Sinkkihydroksidin reaktio emäksen kanssa. (Mortimer 2001, 238)

Yhdisteillä on pH-arvo, jolloin liukoisuus veteen tai elektrolyyttiliuokseen on kaikkein pienin. Siinä pH-arvossa yhdisteellä ei ole nettovarausta keskiarvillisesti ja yhdiste voi saostua liuksesta. Tämän isoelektrisen pisteen perusteella yhdisteet voivat saostua eri pH-arvoissa. (Siivonen & Mahiout 1999, 40.) Taulukossa 2 on esillä metallihydroksidien saostumisen pH-arvoja.

Taulukko 2. Metallihydroksidien saostumisen pH-riippuvuus. (Mukaillen Siivinen & Ma-  
hiout 1999, 41)

Metalli-ioni	pH-arvo		
	Saostuminen alkaa	Varsinainen saostumisalue	Uudelleen liukeneminen
Fe <sup>3+</sup>	2,8	3,5	-
Sn <sup>2+</sup>	3,9	kolloidinen	10,6
Al <sup>3+</sup>	4,3	4,8	8,5
Cr <sup>3+</sup>	5,5	6,3 - 6,5	9,2
Cu <sup>2+</sup>	5,8	7,5	-
Zn <sup>2+</sup>	7,6	8,3	>11
Ni <sup>2+</sup>	7,8	9,3	-
Cd <sup>2+</sup>	9,1	9,5 – 9,8	-

### 2.1.6 Lämpötila

Useimmissa tapauksissa yhdisteen liukoisuus kasvaa lämpötilan noustessa, mutta jotkut aineet voivat käyttäytyä niin, että niiden liukoisuus pienenee lämpötilan kohotessa. Veden kovuuden aiheuttajina eräiden kalsiumsuolojen, kuten kalsiumhydroksidin, liukoisuus vähenee lämpötilan kohotessa. Aineen liuetessa liuottimeen tapahtuu entalpiamuutos eli systeemi sitoo ( $\Delta H^\circ > 0$ ) tai vapauttaa ( $\Delta H^\circ < 0$ ) lämpöä. Vakiopaineessa tätä entalpiamuutosta kutsutaan liukenemisentalpiaksi. Energiaa kuluu liuotettavan aineen ja liuottimen kemiallisten sidosten rikkomiseen ja energiaa vapautuu uusien vetovoimien syntyessä. Lämpötilan nostaminen parantaa liukoisuutta tapauksessa, jossa liukeneminen sitoo lämpöä ja päinvastoin. (Mortimer 2001, 158–159.)

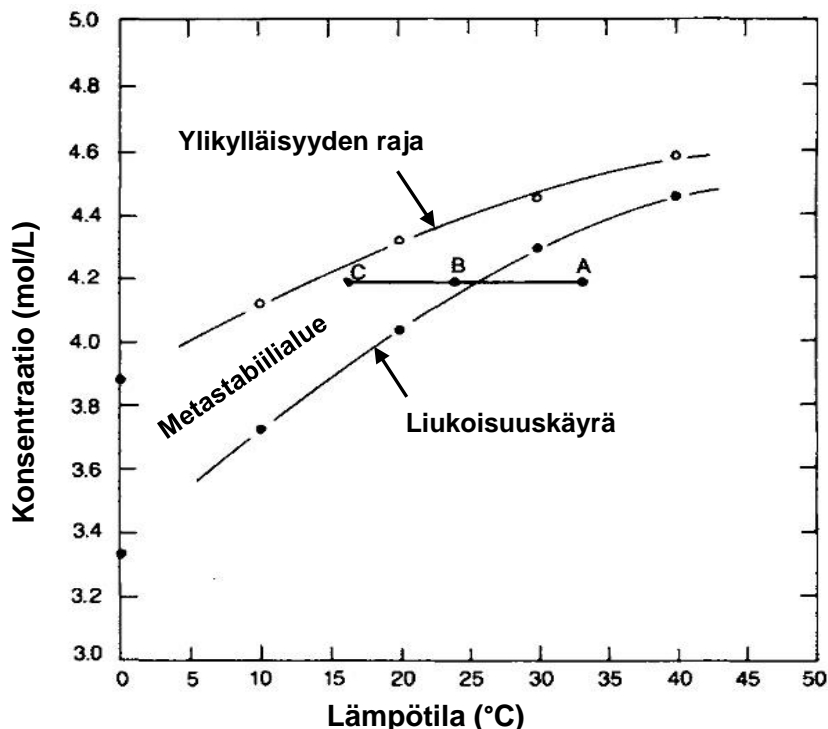
### 2.1.7 Ylikylläisyys ja metastabiilisuus

Kiteytymisen liikkeellepaneva voima on liuoksen ylikylläisyys. Liuosta, jossa liuennon kiinteään aineen konsentraatio ylittää kylläisessä tasapainossa olevan liuennon kiinteään aineen konsentraation tietyssä lämpötilassa, sanotaan ylikylläiseksi (Schwartz & Myerson 2002, 16). Ylikylläisyysaste voidaan ilmoittaa kaavan 8 mukaisesti:

$$DF = C/C_s$$

Kaava 8. Ylikylläisyysaste. (Wang ym. 2005, 153.)

jossa  $DF$  = kiteytymisen liikkeellepaneva voima (Engl. Driving force),  $C$  = liuksen konsentraatio ja  $C_s$  = kylläisyyden konsentraatio. Ylikylläisyysasteen ollessa 1 liuos on kyläläinen, kun  $DF$  on huomattavasti suurempi kuin 1 yhdiste saostuu liuksesta. (Wang ym. 2005, 153.) Pelkkä liuksen pieni ylikylläisyys ei välttämättä johda aineiden kiteytymiseen. Tämän selittää nukleaatio eli kiteytymisprosessin ensimmäinen vaihe, joka edellyttää tarpeeksi suuren hiukkasten rykelmän muodostumisen. Rykelmä ei välttämättä saavuta kriittistä kokoa faasien erottumiseksi vaan purkautuu takaisin liukseen. Metastabiilisuudella tarkoitetaan tässä yhteydessä konsentraatioeroa eli metastabiilia aluetta, joka on liukoisuuden ja ylikylläisyyden välillä. Metastabiililla alueella liuos voi säilyttää ylikylläisyyden ilman spontaania kiteytymistä, kunnes energian muutos tai ylikylläisyyden kasvaminen johtaa lopulta kiteytymiseen. (McCabe 1993, 894–895; Schwartz & Myerson 2002, 17.)



Kuvaaja 1 Metastabiilialue kaliumkloridin vesiliuoksessa. (Mukaihen Shwartz & Myerson 2002, 17)

Kuvassa 1 tarkastellaan suolan liukoisuusdiagrammia. Jäähdytettäessä liuosta pisteestä A päästään metastabiilille alueelle pisteeseen B, jossa kiteytymistä ei välttämättä tapahdu kovin nopeasti tai ollenkaan. Tästä edelleen liuksen jäähtyessä päästään pisteeseen C, jolloin melkein saavutetaan metastabiilin ja epästabiilin raja ja kiteytyminen on jo paljon nopeampaa. Sama tilanne tapahtuisi, jos lämpötila pysyisi vakiona, mutta konsentraatiota kasvatettaisiin. (Schwartz & Myerson 2002, 17.) Liuoksen metastabiilisuus pienenee ylikylläisyyden kasvaessa. Käytännössä luonnon vesissä on partikkeleja, jotka edistävät tietyn yhdisteen nukleaatiota adsorptio-vuorovaikutuksin ja näin vähentävät vaadittavaa ylikylläisyysastetta saostuman syntymiseksi. Metastabiilisuudella on tärkeä merkitys tuotteiden valmistuksen kannalta, jos halutaan muokata erilaisia kiderakenteita. Sovelluksissa voidaan saada aikaiseksi ominaisuuksiltaan, kuten partikkelikooltaan ja muodoltaan erilaisia kiteitä. (Schwartz & Myerson 2002, 43–46, 141; Wang ym. 2005, 153)

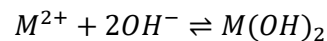
Ylikylläisyys johtaa kideytymien syntymiseen ja kiteiden kasvuun. Kemiallisessa saostamisessa ylikylläisyys saadaan aikaiseksi kemiallisen reaktion avulla. Liukoiset molekyylit, ionit tai atomit muodostavat kideytymen, joka on pienin hiukkasten muodostama liukenematon rykelmä. Kideydin voi kasvaa makroskooppiseksi kiteeksi liuksessa olevien saman yhdisteen tai muiden hiukkasten takertuessa sen pinnalle johtumisen ja diffuusion ansiosta. Liuokseen muodostunutta kemiallisen reaktion tuottamaa kiinteää faasia kutsutaan saostumaksi. Yleisesti saostumiseen sisältyy samanaikaista ja nopeaa sekä primääri- että sekundäärisaostumista. Primäärisaostumisella tarkoitetaan kemiallista reaktiota, nukleaatiota ja kiteen kasvua. Sekundäärisaostuminen puolestaan tarkoittaa kiteiden aggregaatiota ja kypsymistä. Kemialliseen saostumiseen vaikuttavat oleellisesti ylikylläisyys, lämpötila, pH, sekoitus ja liuksen epäpuhtaudet, jotka aiheuttavat muun muassa sulkeumia, sekakiteitä, pinta-adsorptiota ja jälkisaostumista. (McCabe 1993, 894–895; Kind 2002, 4287)

## 2.2 Metallien kemiallinen saostaminen jätevedenkäsittelyssä

Teollisuuden prosesseissa syntyvän jäteveden laatu on ympäristölle haitallista, joten sitä ei voi laskea sellaisenaan luontoon tai viemäriverkostoon. Runsaasti metalleja sisältäviä jätevesiä syntyy esimerkiksi teräksen valmistuksessa, lannoitteiden valmistuksessa, paperiteollisuudessa, kaivosteollisuudessa ja pintakäsittelyteollisuudessa. Metallipitoisiin jätevesiin on liuenneina suuret määrät myrkyllisiä raskasmetalleja, jotka

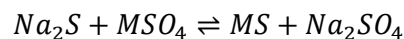
ovat vaarallisia ihmiselle, eliöille ja ympäristöllä. Metallipitoisista jätevesistä metallit on otettava talteen. Kemiallinen saostaminen on laajimmin käytetty menetelmä metallien talteenottoon jätevedenkäsittelyssä sen suhteellisen yksinkertaisuuden ja edullisuuden takia. Metallikationit otetaan talteen lisäämällä anionia jätevedeen muodostamaan niukaliukoisia suoloja, jotka saostuvat kiinteiksi partikkeleiksi. Tavallisesti metallien talteenotto tapahtuu yksikköprosesseina panosreaktoreissa ja prosesseissa käytetään saostuskemikaalien lisäksi saostusapuaineita. Saostumisen myötä muodostunut kiinteä metalleja sisältävä liete erotetaan mekaanisesti vedestä. (Wang ym. 2005, 141–142; Fu & Wang 2010, 407–408.)

Liuenneet raskasmetallit saostetaan tavallisesti hydroksidi-, sulfidi- ja karbonaattisaostamisella. Eniten käytetty sovellus on hydroksidisaostus, jossa raskasmetalleja sisältävään jätevedeen lisätään vahvaa emästä nostamaan jäteveden alkaliteettia. Emäksinä käytetään lähes aina kalkkia, CaO, sammutettua kalkkia, Ca(OH)<sub>2</sub>, tai lipeää, NaOH. Alkaliteetin noston tarkoituksena on vähentää raskasmetallien liukoisuutta ja optimaalisella pH alueella eri raskasmetallit saostuvat hydroksideina kaavan 9 mukaan.



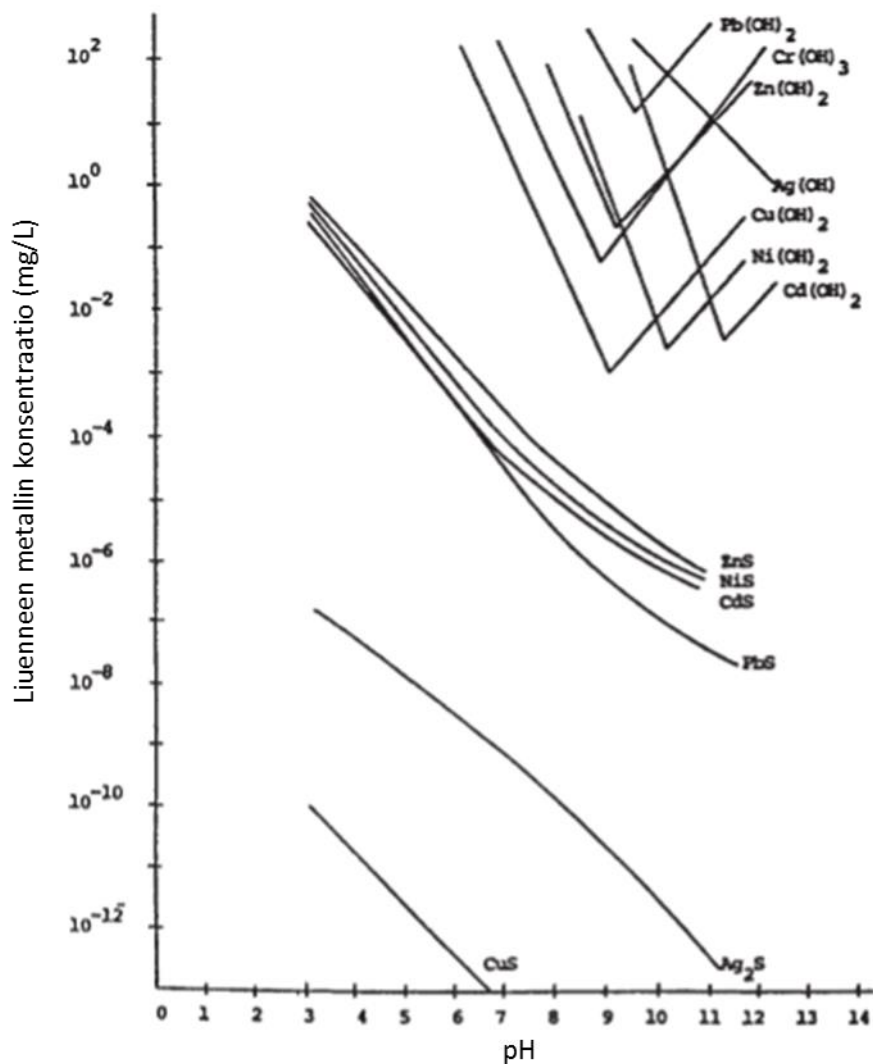
Kaava 9. Metallihydroksidin muodostuminen. (Wang ym. 2005, 143)

Koska metallihydroksidit ovat luonteeltaan kolloidisia, hydroksidisaostamisen ohessa voidaan käyttää saostusapuaineita saostuman syntymisen helpottamiseksi. Toinen tärkeä variaatio raskasmetallien talteenotossa on sulfidisaostus, jonka periaate on samanlainen hydroksidisaostamisen kanssa. Sulfidisaostamisessa käytetään vetysulfidia, H<sub>2</sub>S, natriumsulfidia, Na<sub>2</sub>S, ja rautasulfidia, FeS. Kaava 10 esittää metallin ja sulfidin reaktiota liukenemattomaksi metallisulfidiksi.



Kaava 10. Natriumsulfidin ja metallisulfaatin välinen reaktio. (Wang ym. 2005, 144)

Metallisulfideilla on huomattavasti pienempi liukoisuus kuin metallihydroksideilla ja ne saostuvat happamissakin olosuhteissa. Silti sulfidisaostus pyritetään suorittamaan neutraalilla tai emäksisellä pH-alueella. Sulfidisaostus vaatii esi- ja jälkikäsittelyitä sulfidien myrkyllisyyden vuoksi ja kuten hydroksidisaostumatkin, sulfidisaostumat ovat taipuvaisia kolloidisuuteen, mikä aiheuttaa ongelmia mekaanisessa erottamisessa. Kuva 2 havainnollistaa eri raskasmetallien saostumisen pH riippuvuutta.



Kuvaaja 2. Metallihydroksidien ja -sulfidien liukoisuuksia pH:n funktiona. (Wang ym. 2005, 143)

Karbonaattisaostusta voidaan käyttää suoraan metallien saostamiseen käyttämällä karbonaattireagenssia, esimerkiksi natriumkarbonaattia,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , tai muuttamalla hydroksidit karbonaateiksi käyttämällä hiilidioksidia. Karbonaattisaostamisessa lietteen muodostuminen on pienempää ja saostuman suodatus helpompaa kuin hydroksidi- ja sulfidisaostuksessa. Karbonaattisaostus ei ole yhtä pH riippuvainen kuin hydroksidi- ja sulfidisaostus, mutta edellytyksenä on reaktiivisten  $\text{CO}_3^{2-}$  -hiukkasten läsnäolo liuoksessa. Metallikarbonaattien liukoisuudet ovat suurin piirtein metallihydroksidi ja -sulfidien liukoisuuksien välissä. (Wang ym. 2005, 142–145, 158–161.) Taulukossa 3 on vertailtu metallien hydroksidi-, karbonaatti- ja sulfidihydrideiden liukoisuuksia.

Taulukko 3. Metallisuolojen teoreettisia liukoisuuksia puhtaassa vedessä. (Mukaiillen Wang ym. 2005, 166)

Metalli	Metalli-ionien liukoisuus (mg/L)		
	Hydroksidina	Karbonaattina	Sulfidina
Kadmium (Cd <sup>2+</sup> )	2.3 x 10 <sup>-5</sup>	1.0 x 10 <sup>-4</sup>	6.7 x 10 <sup>-10</sup>
Kromi (Cr <sup>3+</sup> )	8.4 x 10 <sup>-4</sup>		Ei saostumaa
Koboltti (Co <sup>2+</sup> )	2.2 x 10 <sup>-1</sup>		1.0 x 10 <sup>-8</sup>
Kupari (Cu <sup>2+</sup> )	2.2 x 10 <sup>-2</sup>		5.8 x 10 <sup>-13</sup>
Rauta (Fe <sup>2+</sup> )	8.9 x 10 <sup>-1</sup>		3.4 x 10 <sup>-5</sup>
Lyijy (Pb <sup>2+</sup> )	2.1	7.0 x 10 <sup>-3</sup>	3.8 x 10 <sup>-9</sup>
Mangaani (Mn <sup>2+</sup> )	1.2		2.1 x 10 <sup>-3</sup>
Elohopea (Hg <sup>2+</sup> )	3.9 x 10 <sup>-4</sup>	3.9 x 10 <sup>-2</sup>	9.0 x 10 <sup>-2</sup>
Nikkeli (Ni <sup>2+</sup> )	6.9 x 10 <sup>-3</sup>	1.9 x 10 <sup>-1</sup>	6.9 x 10 <sup>-8</sup>
Hopea (Ag <sup>2+</sup> )	13.3	2.1 x 10 <sup>-1</sup>	7.4 x 10 <sup>-12</sup>
Tina (Sn <sup>2+</sup> )	1.1 x 10 <sup>-4</sup>		3.8 x 10 <sup>-12</sup>
Sinkki (Zn <sup>2+</sup> )	1.1	7.0 x 10 <sup>-4</sup>	2.3 x 10 <sup>-7</sup>

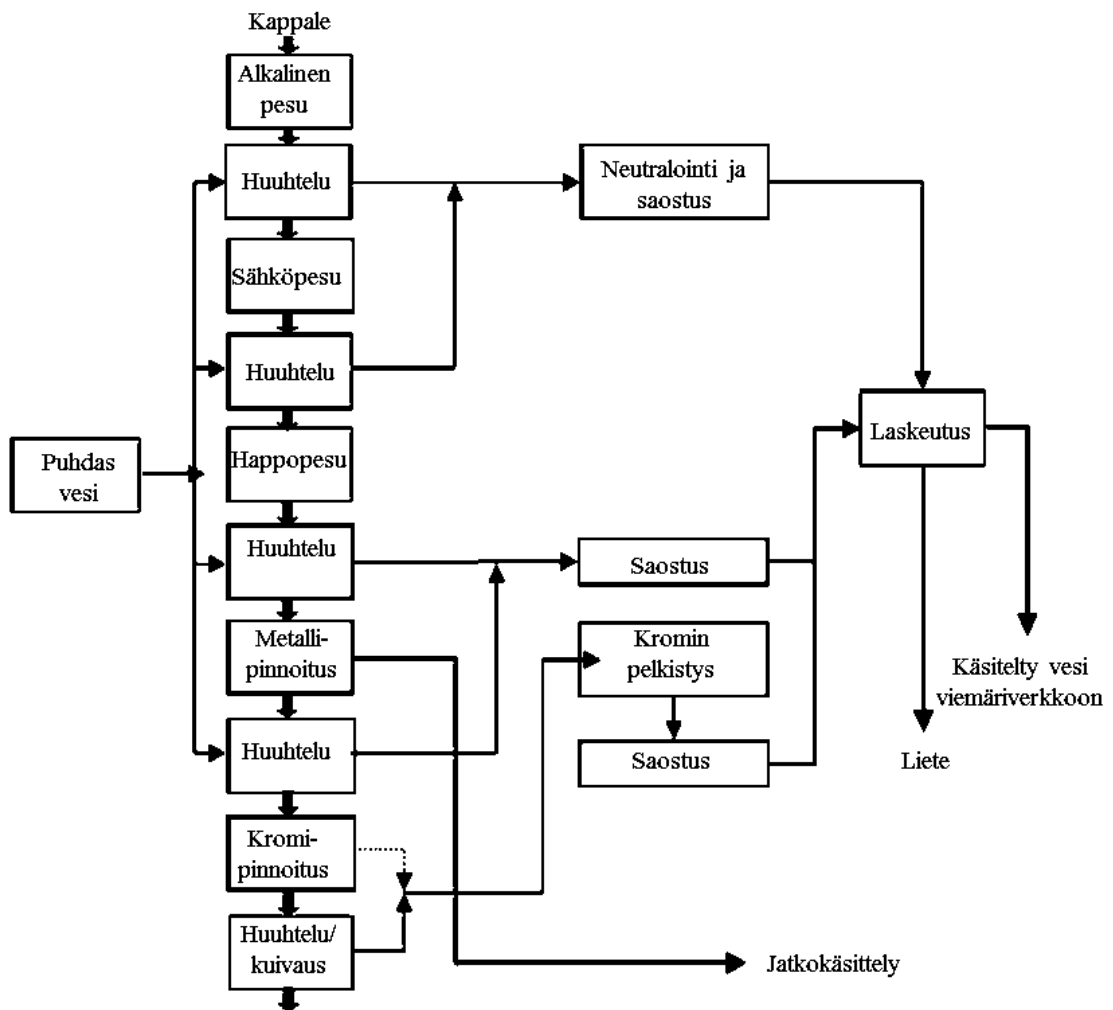
Koagulaatiota ja flokkulaatiota käytetään hyvinkin yleisesti raskasmetallien saostamisen yhteydessä, vaikka ne eivät tarkoita kemiallista saostamista. Koagulaatiolla tarkoitetaan kolloidisten partikkelien destabilointia käyttämällä hydrolysoivaa elektrolyyttiä, joka neutralisoi kolloidien toisiaan hylkivät voimat ja saa aikaan kiinteiden partikkelien aggregoitumisen suuremmiksi rykelmiksi. Flokkulaatio on vielä suurempien rykelmien muodostamista koaguloitujen partikkelien välillä. Koagulantteina käytetään epäorgaanisia rauta- tai alumiinipohjaisia suoloja ja synteettisiä orgaanisia polymeerejä. Koagulantit adsorboituvat kolloidisysteemin hiukkasten pinnalle muuttaen kolloidin varauksista. Näin kolloidi ei ole enää vesiliukoinen. Sen sijaan destabiloitu kolloidi kiinnittyy muiden hiukkasten kanssa metallien hydroksidisaostumien avulla. Flokkulaatiossa liuoksen hidas sekoittuminen saa aikaan koaguloitujen flokkien törmäämisen suuremmiksi flokeiksi. Tässä vaiheessa orgaaniset polyelektrolyytit kiinnittyvät suspendoituneisiin partikkeleihin, jolloin suuret flokit laskeutuvat liuoksessa. (Stendahl 1991, 86–92)

## 3 PINTAKÄSITTELYLAITOSTEN JÄTEVEDET JA NIIDEN KÄSITTELY

### 3.1 Pintakäsittelyprosessit

Metallipinnoittamisessa kappale päällystetään metallilla, joka muokkaa kappaleen pinnan ominaisuuksia. Pinnoittamisen tarkoituksena on monia. Kappaleita voidaan pinnoittaa muokkaamaan niiden ulkonäköä, päällystää ne suojaavalla kerroksella, tuottamaan erityisiä pintaominaisuuksia tai saada aikaan teknisiä tai mekaanisia laatuja. Näistä voidaan erityisesti nimetä korroosionsuojaus, koristepinnoitus, maalin tarttumisen parantaminen ja sähkönjohtokyvyn muokkaus. Metallipinnoitus voidaan pääasiassa tehdä joko elektrolyyttisesti galvanoimalla tai ilman sähkövirtaa kemiallisesti. Metallin päällystäminen on monivaiheinen prosessi. (Husain ym. 2014, 623.)

Pinnoitettavat kappaleet on aina esikäsiteltävä ennen varsinaista pinnoitusoperaatiota varmistamaan hyvä laatu. Kappaleiden pinta on muokattava pinnoitukselle sopivaksi puhdistamalla kemikaaleilla tai mekaanisesti kiillottamalla ja hiomalla. Esikäsitelyllä poistetaan kappaleen pinnalla olevat epäpuhtaudet. Näitä epäpuhtauksia voivat olla esimerkiksi edeltävien prosessien kontaminaatiot, orgaaniset jätteet, mineraalipöly tai pinnalla oleva oksidikerros. Epäpuhtaudet aiheuttavat huonon pinnoitustuloksen, koska pinnoite ei tartu tai kerrostu kappaleen pinnalle. Öljy, rasva, vaha ja muu orgaaninen epäpuhtaus poistetaan rasvanpoistoliuottimilla. Alkalisilla puhdistusliuksilla poistetaan likaa ja kiinteää maa-ainesta. Happopesulla ja peittauksella puhdistetaan epäorgaaninen lika ja oksidikerros. Kaaviossa 1 on esillä tyypillinen pintakäsittelylaitoksen prosessi. (Huang & Lou 2006, 5–6.)



Kaavio 1. Tyypillinen pinnoituslaitoksen prosessikaavio. (Mukaan Huang & Lou 2006, 6)

Pinnoitusprosessi tapahtuu vaiheittain ja jokaisen vaiheen välissä kappale on huuhdeltava puhtaalla vedellä. Huuhtelulla ehkäistään edellisessä vaiheessa käytettävien kemikaalien pääsy seuraavaan vaiheeseen. Huuhteluissa voidaan myös käyttää pesuliuoksia, jotka sisältävät tensidejä parantamaan huuhtelujen tehokkuutta. (Huang & Lou 2006, 5.)

Metallipinnoitus voidaan jakaa sähkökemialliseen ja kemialliseen pinnoittamiseen. Sähkökemiallisessa pinnoittamisessa sähkövirta johdetaan metalli-ioneja sisältävän suolaliuoksen läpi ja prosessissa pinnoitettava kappale toimii katodina vetäen metalli-ioneja puoleensa. Metallionit kerrostuvat pinnoitettavan kappaleen pinnalle ja pelkistyvät metalliseksi kerrokseksi. Metalliliuotetaan prosessiliuokseen suolan muodossa tai

annetaan hapettua anodilta, joka on valmistettu pinnoitusmetallista. (Atkins & Jones 1998, 585.) Kemiaallinen pinnoittaminen on puolestaan autokatalyyttinen eikä vaadi sähkövirtaa vaan pinnoitus tapahtuu kemiallisten reaktioiden kautta. Metallionit pelkistyvät, kun pinnoitusliuokseen lisätään pelkistävää suolaa. Prosessi tapahtuu katalyyttisellä pinnalla, jonne metallit kertyvät niin sanottuihin nukleaatiopaikkoihin. Perinteinen kemiallinen pinnoitusliuos koostuu liuenneesta metallisuolasta, pelkistäjästä, kompleksimuodostajasta, puskureista ja muista kemikaaleista, joiden tarkoitus on säilyttää liuoksen stabiilisuus ja pitkäikäisyys. (Schlesinger 2010, 447–452.)

Pinnoittaminen viimeistellään jälkipinnoitusmenetelmillä, jolloin kappaleen ulkonäköä tai pinnan ominaisuuksia parannetaan. Tavallisesti kappale jälkikäsitellään lämpökäsittelyllä lievittämään vedyn aiheuttamaa kappaleen haurastumista ja painetta. Lisäksi kappaleen korroosion kestävyyttä parannetaan yleisesti anodisoinnilla tai kromauksella.

### 3.2 Metallipinnoitusprosessien jätevedet

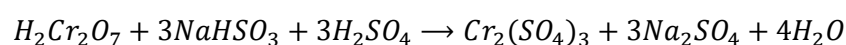
Mitään metallipinnoitusprosesseissa syntyvää jätevettä ei voi käsittelemättöminä päästää kunnalliseen jätevesiverkkoon tai vesistöön. Pintakäsittelylaitosten jätevesien laatu on riippuvainen käytetystä pinnoitusmenetelmästä ja suurin osa jätevesistä koostuu erilaisista huuhteluvesistä ja loppuun kulutetuista prosessikylpyvesistä. Suuren jätekuorman pinnoitusprosesseista muodostat raskasmetallit. Metallipinnoituksessa käytettäviä raskasmetalleja ovat erityisesti kadmium, kromi, kupari, lyijy, nikkeli, hopea, tina ja sinkki. (Siivinen & Mahiout 1999, 21,30.) Raskasmetalleille on ohjeellisia suositeltuja pitoisuusraja-arvoja, jotka saattavat vaihdella eri viemärlaitosten kesken. Taulukossa 4 on esillä eri raskasmetallien pitoisuusraja-arvojen suosituksia ympäristöministeriön, HELCOMin ja Helsingin seudun ympäristöpalvelun vesihuollon mukaan. (Abou-Elela ym. 2007, 223–229.)

Taulukko 4. Raskasmetallien pitoisuusraja-arvoja viemäritälvälle jätevedelle. Yksikköinä mg/L. (Vesi- ja viemärlaitosyhdistys 2002, 31)

Aine	YM	HELCOM	HSY
Elohopea Hg	0,01	0,05	0,01
Hopea Ag	0,1	0,2	0,2
Kadmium Cd	0,01	0,2	0,01
Kok. Kromi Cr	0,5	0,5	1,0
Kromi IV Cr <sup>6+</sup>	0,1	0,2	0,1
Kupari Cu	0,5	0,5	2,0
Lyijy Pb	0,5	0,5	0,5
Nikkeli Ni	0,5	1,0	0,5
Sinkki Zn	2,0	2,0	3,0

Raskasmetallien haitallisuuden ajatellaan ensisijaisesti riippuvan niiden kokonaismääristä, joten jätevesiverkkoon liittymissopimuksissa määritellään viemäritälvän jäteveden raskasmetallikuormitukset esimerkiksi grammoina vuorokaudessa tai kilogrammoina kuukaudessa. (Viemäri- ja vesilaitosyhdistys 2002, 30–35)

Metallipinnoittamisessa syntyvät raskasmetallipitoiset jätevedet saattavat vaatia esikäsitteilyä ennen metallien talteenottoa. Pintakäsittelyjen prosessikylpyihin lisätään usein metalleja kompleksoivia lisäaineita, jotka sitovat raskasmetallit liukoiseen kompleksimuotoon. Tavanomaisin metallipinnoittamisessa käytetty kompleksinmuodostaja on syanidi. Syanidien hapettamiseen voidaan käyttää natriumhypokloriittia, jolloin syanidit hapettuvat vähemmän myrkylliseksi syanaatiksi (Abou-Elala ym. 2007, 223). Muita pintakäsittelyteollisuudessa käytettäviä kompleksinmuodostajia ovat muun muassa ammoniakki, EDTA, natriumglukonaatti, sitruuna-, viini- ja glykolihapo. Metallikompleksit on hajotettava ennen metallien kemiallista saostamista. Lisäksi pintakäsittelyteollisuus käyttää kuudenarvoista kromia kromipinnoituksissa, josta muodostuvan jäteveden sisältävä karsinogeeninen kromi on pelkistettävä kolmenarvoiseksi kromiksi. (Siivinen & Mahiout 1999, 31–32.) Kuudenarvoisen kromin pelkistysreaktio on esillä kaavassa 12.



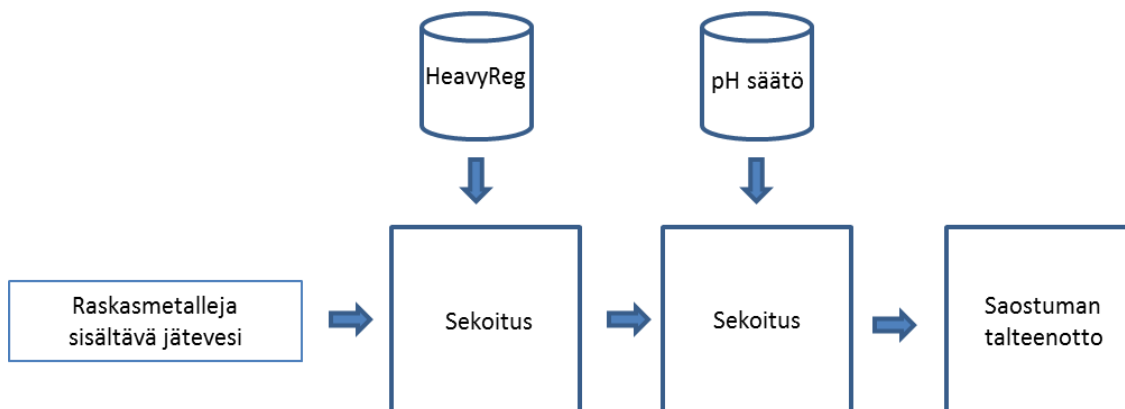
Kaava 11. Kuudenarvoisen kromin pelkistäminen natriummetabisulfiitilla. (Siivinen & Mahiout 1999, 38)

Raskasmetallien lisäksi muita ongelmajätteitä ovat öljyt, rasvat ja orgaaniset liuottimet, emäkset ja hapot, fosfaatit ja typpiyhdisteet sekä sulfaatit. Orgaanisten aineiden haitallisuus on arvioitava niiden haihtuvuuden, hajoavuuden, myrkyllisyyden ja kertyvyyden mukaan. Happamat tai hyvin emäksiset jätevedet on neutraloitava ennen viemärointiä. Fosfaatit ja typpiyhdisteet ovat ravintosuoloina haitallisia niiden luontoa rehevöittävän vaikutuksen vuoksi. Sulfaatit aiheuttavat viemäriveraatioita betonisissa putkistoissa. Nykyisissä jätevedenpuhdistamoissa pystytään käsittelemään edellä mainittuja kemiallisia aineita edellyttäen, että niiden pitoisuudet eivät ole liiallisia eivätkä aiheuta ongelmia. (Siivinen & Mahiout 1999, 30–33.)

### 3.3 Kierto Ympäristöpalvelut OY:n HeavyReg-tekniikka

Vuonna 2009 perustettu Kierto Ympäristöpalvelut OY harjoittaa ympäristöliiketoimintaa ja yritys on erikoistunut käsittelemään ja kierrättämään vaarallisia jätteitä. Kierron toimintatapaan kuuluu ensisijaisesti hyötykäyttöratkaisun keksiminen vaaralliselle jätteelle, esimerkiksi raaka-aineena tai tukipolttoaineena. Mikäli jäte ei sovellu takaisin kierrätettäväksi, Kierto toimittaa sen turvalliseen loppusijoitukseen. Yrityksellä on Vaasassa ja Järvenpäässä käsittelylaitokset. (KunnallisSuomi 2017.)

Järvenpään toimipisteessä käsitellään kiinteiden jätteiden lisäksi nestemäisiä jätteitä. Käsittelylaitokselle tuleva jätevesi voi olla peräisin metallien pintakäsittelyteollisuudesta ja näin ollen ne sisältävät suuret määrät vaarallisia raskasmetalleja. Kierto onkin ottanut käyttöönsä menetelmän, jolla poistetaan raskasmetallit jätevedestä yksinkertaisella saostusmenetelmällä. Yritys on nimennyt menetelmän HeavyReg-tekniikaksi. Menetelmä eroaa tavallisesta hydroksidisaostamisesta, koska prosessiin lisätään kyseistä HeavyReg-kemikaalia muodostamaan raskasmetallien kanssa vaarattomia ja veteen liukenemattomia saostustuotteita. Kuvassa 4 on esillä HeavyReg-tekniikan prosessi-kaavio.



Kaavio 2. HeavyReg-tekniikan prosessikaavio.

### 3.4 Muita menetelmiä metallien talteenottoon

#### 3.4.1 Ioninvaihto

Ioninvaihdossa jätevedessä vapaana olevat ionit vaihtavat paikkaa ioninvaihtomassassaan sitoutuneiden ionien kanssa. Ioninvaihtimina käytetään joko synteettisiä orgaanisia polymeerejä tai epäorgaanisia hartseja, jotka on pakattu kolonniin. Ioninvaihtomateriaalit ovat liukenemattomia ja niiden pinnalla on happamia tai emäksisiä ioninvaihtoryhmiä. Perinteisesti kationinvaihdossa metallit vaihtavat paikkaa vetyionien ( $H^+$ ) kanssa ja jätevedenpuhdistuksessa on käytössä synteettisiä kationinvaihtimia, joissa on funktionaalinen sulfonihappo-ryhmä ( $-SO_3H$ ) tai karboksyyliiryhmä ( $-COOH$ ). Synteettisten hartsiensa lisäksi luonnon zeoliitteja käytetään niiden edullisuuden ja runsauden vuoksi. Raskasmetallien poistamiseen on kehitetty myös spesifisiä kelatoivia kationinvaihtajia, jotka vaihtavat selektiivisesti raskasmetalleja. Kationinvaihtimet regeneroidaan hapolla, jolloin raskasmetallit irtoavat konsentraatiksi. Metallit voidaan regeneroinnin jälkeen esimerkiksi saostaa talteen. (Fu & Wang 2010, 409.)

Ioninvaihtotekniikkaa voidaan käyttää jätevesille, joissa metallin pitoisuus on suhteellisen alhainen, mutta ionivahvuus on suuri. Ioninvaihto on kätevä menetelmä, kun jätevedessä on saostamista estäviä kompleksoivia yhdisteitä. Ioninvaihtimien hyötynä ovat korkea käsittelykapasiteetti, hyvä metallien poistokyky ja nopea kinetiikka. Olosuhteet, kuten pH, lämpötila, metallien pitoisuudet ja kontaktiaika vaikuttavat metallien ioninvaihtoon. (Siivinen & Mahiout 1999, 46–47.)

### 3.4.2 Adsorptio

Adsorptiotekniikoista aktiivihiihisiuodatus on yleisimmin käytössä oleva tekniikka metallien talteenottamiseksi. Aktiivihiihi toimii sekä suodattimena että adsorptiomassana sen suuren pinta-alan ja mikrohuokoisuuden ansiosta. Raskasmetallien talteenotossa aktiivihiihisiuodatin on muokattava spesifiseksi, esimerkiksi hapettamalla, ammoniakkikäsitelyllä tai rautaionikyllästyksellä. Tavanomaisen aktiivihiihen lähteet ovat kalliita ja vaihtoehtoisten hiilinanotuubien käyttö on yleistynyt. Hiilinanotuubin adsorptiokyky on normaalisti pieni, mutta hapettamalla massa esimerkiksi typpihapolla, muuttuu sen adsorptiokyky raskasmetallia kohtaan voimakkaammaksi. (Fu & Wang 2010, 409–411.)

Bioadsorptio on suhteellisen uusi tekniikka verrattuna hiihisiuodatuksen ja etuna on sen tehokkuus pelkistää raskasmetalli-ioneja ja biosorbenttien lähteet ovat myös edullisia. Yleisimmät bioadsorptiomateriaalit ovat peräisin elottomasta luonnosta, levän biomassasta tai mikrobien biomassasta. Bioadsorptiotekniikoita ei vielä ole laajasti otettu käyttöön, koska niiden kehitys on vasta teoreettisella tasolla. (Hegazi 2013, 276)

### 3.4.3 Kalvosuodatus

Kalvosuodatusteknologiat ovat osoittautuneet lupaaviksi tekniikoiksi raskasmetallien talteenottoon korkean tehokkuuden, helppokäyttöisyyden ja tilan säästämisen vuoksi. Käytettyjä prosesseja raskasmetallien talteenottoon ovat ultrasuodatus (huokoskoko 100–2 nm), käänteisosmoosi (huokoskoko <1 nm), nanosuodatus (huokoskoko 2–1 nm) ja elektrodialyysi. Yhteistä kalvosuodatusmenetelmissä on suodattaa liuos puoliläpäisevän kalvon läpi paineen avulla jolloin suurimolekyyliset hiukkaset jäävät konsentraattiin ja pienimolekyylinen fraktio eli permeaatti läpäisee kalvon. Hiukkasten koko, paino ja muoto vaikuttavat erotuskykyyn. Metallionien hydraattimuodot ja pienimassaiset metallikompleksit läpäisevät tavalliset ultrasuodattimen, joten sovellusta on kehitetty tehostamalla ultrasuodattimia misellifaasilla ja polymeereillä. Käänteisosmoosin tarkoituksena on puhdistaa vesi puoliläpäisevän tiheän kalvon läpi paineistamalla vettä osmoosia vastakkaiseen suuntaan erottamalla epäpuhtaudet toiselle puolelle ja laimeamman veden toiselle puolelle kalvoa. Nanosuodatus on oikeastaan ultrasuodatuksen ja käänteisosmoosin välimuoto, jossa muutaman nanometrin kokoiset sylinterimäiset huokokset läpäisevät kalvon 90° kulmassa, jolloin divalentitiset ionit jäävät kalvolle. Elektrodialyysi eroaa edellisistä, sillä sen erotustehokkuus perustuu sähkökenttään.

Sähköisesti varattu ioniselektiivinen kalvo erottaa liuoksen kationit kulkeutuvat kohti negatiivista katodia. (Barakat 2010, 368–372; Fu & Wang 2010, 413)

## 4 KOKEELLINEN OSA

### 4.1 Yleistä

Tutkimuksen kokeellinen osa suoritettiin laboratoriopilottina tekemällä raskasmetallien saostus niin sanottuina purkkitesteinä (engl. Jar test) ja määrittämällä suodatetun veden raskasmetallipitoisuus. Tavoitteena oli selvittää eri pintakäsittelyjätteiden kohde­metallin saostumisen pH-riippuvuus ja tutkia, missä pH-arvossa nämä raskasmetallit saostuvat viemäri­raja-arvot alittavaan pitoisuuteen käyttämällä Kier­to Ympäristöpalvelut OY:n HeavyReg-tekniikkaa. Purkkite­stien periaatteena oli tehdä testisarja ja saostaa raskasmetalli erilaisissa pH-arvoissa, kunnes raskasmetalli oli saostunut raja-arvon alapuolelle. Tutkittavat raskasmetallit olivat kupari, kromi, nikkeli ja sinkki. Lähtökohta­na tutkimuksessa oli kirjallisuudesta selvitetty metallihydroksidien varsinaiset saostumi­sen pH-alueet. Tutkimus tehtiin Turun ammattikorkeakoulun Lemminkäisenkadun toi­mipisteen laboratoriossa. Saostusoptimointien pitoisuusraja-arvoiksi valittiin ympäris­töministeriön suosittamat tiukimmat arvot.

### 4.2 Materiaalit ja menetelmät

Näytteinä käytettiin pintakäsittelyjätteitä: kuparikylpyliuosta, peittaushappoliuosta, kromi (VI)-huuhteluli­uosta ja kemiallisen nikkelöinnin jäteliuosta. HeavyReg-saostuskemikaali oli kiinteää, joten se liuotettiin veteen ennen saostuskokeita. Lisäksi tutkimuksessa käytettiin Kier­to Ympäristöpalvelulta saatua 90 %:sta rikki­happoa, natriumaluminaattia ja PIX ferrisulfaattia. Käytettävissä oli myös natriummetabisulfiittia kuudenarvoisen kromin pelkistämiseen ja natriumhypokloriittia mahdollisen kompleksoivan yhdisteen hapettamiseen. Vertailuaineina käytettiin kaupallisia 1000 mg/L metallistandardeja ja liuosten tekemisessä käytettiin 65 % typpihappoa. Purkkite­stien pH-arvojen mittaami­seen käytettiin Orion 4200 pH-mittaria ja kokeissa muodostuneet lieteseokset suodatet­tiin paperisuodattimien läpi. Suodosten metallipitoisuudet mitattiin Shimadzu AA-6650 liekki-atomi­arbsorptiospektrofotometrillä.

### 4.3 Työn suoritus

Saostusastiaksi valittiin 250 ml dekantterilasi, johon punnittiin suoraan tarpeellinen määrä HeavyReg- kemikaalia, jota punnittiin hieman ylimäärin varmistamaan saostustuotteiden muodostuminen. Joukkoon kaadettiin mittalasilla mitattu 100 ml laboriorivettä ja sekoitettiin magneettisekoituksella. Kun saostuskemikaali oli liuennut silmämääräisesti veteen, lisättiin näytettä dekantterilasiin sopiva määrä (10–20 ml) täyspippillä. Näytteet laimennettiin, koska ne olivat liian väkeviä purkkitestin tekemiseksi. Liika näytteen määrä liuoksessa aiheutti seoksen haitallisen hiutaloitumisen ja sakkaantumisen, jolloin sekoitus ei enää tehonnut. Liuokseen asetettiin pH elektrodi ja tarpeen vaatiessa liuoksen pH säädettiin ensin rikkihapolla noin 2:een. Kun pH oli tasoittunut, lisättiin natriumaluminaattia, kunnes tavoiteltu pH arvo oli saavutettu. Seos otettiin pois sekoituksesta ja suodatettiin painovoimalla paperisuodattimen läpi. Suodokset joiden pitoisuus oli analyysin mitta-alueella, jatkokäsiteltiin sellaisenaan. Suodokset, joiden pitoisuus oli liian korkea suoraan analysoitavaksi, laimennettiin tarpeen mukaan ja laimennokseen lisättiin 2 % (v/v) 65 % typpihappoa.

Kromi(VI)huuhteluliuos vaati esikäsittelyä ennen kokeiden tekemistä. Kromiliuoksesta pelkistettiin kuudenarvoinen kromi kolmenarvoiseksi natriummetabisulfiitilla, jolloin kromi saatiin saostettua. Kromiliuosta otettiin 200 ml ja sekaan kaadettiin 5,2 g natriummetabisulfiittia. Liuoksen pH säädettiin 1,5:een rikkihapolla ja annettiin reagoida 10 minuuttia. Kromin pelkistämisen jälkeen testisarja tehtiin samalla tavalla kuin edellä kuvattiin. Purkkitestien tulokset osoittivat pelkistysreaktion onnistuneen.

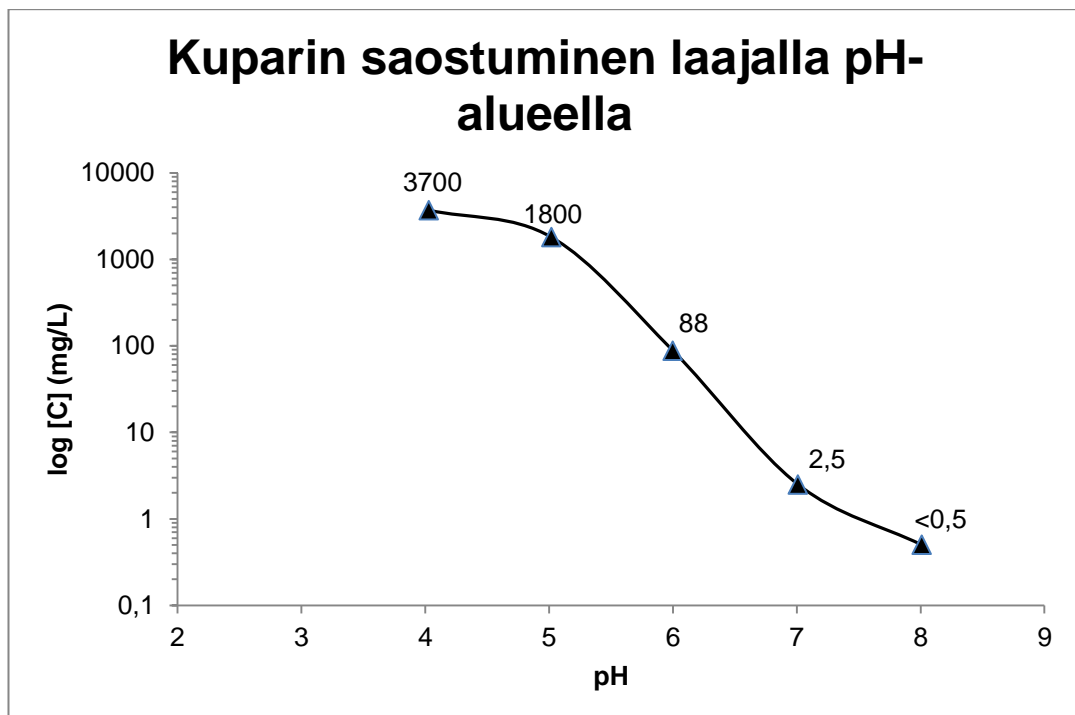
Saostaminen ei tehonnut nikkelin poistamiseksi kemiallisen nikkeloinnin jätevedestä. Todennäköisimpänä syynä saattaa olla, että kemiallisen nikkeloinnin jätevesi sisältää kompleksoivaa ainetta, joka estää nikkelin saostumisen. Koe yritettiin toistaa hapettamalla kompleksi natriumhypokloriitilla emäksisessä olosuhteessa, mutta koe ei onnistunut. Seuraavaksi kemiallisen nikkeloinnin jäteveden pH nostettiin natriumaluminaatilla ensin 11,5:een, jonka jälkeen alkoi muodostua nikkeliä sisältävää saostumaa. Saostuma otettiin talteen ja toistettiin testi käyttämällä huomattavasti laimeampaa nikkeli-liuosta. Valmistettu nikkeli-liuos käsiteltiin samalla tavoin kuin muutkin näytteet purkkitesteissä, mutta käsittelyssä käytettiin lisänä 1 ml ferrisulfaattia. Vertailun vuoksi tehtiin kokeet, joissa laimennetun nikkeli-liuoksen pH nostettiin 11:een ja lisättiin natriumhypokloriittia mahdollisen kompleksoivan aineen hapettamiseksi. Emäksisellä kloorauksella nikkelin pitoisuus suodoksessa saatiin pienemmäksi.

Analyysilaitteena raskasmetallipitoisuuksien mittaukseen käytettiin atomiabsorptiospektrofotometrillä liekkitekniikkaa. Analyysien mitta-alueet valittiin Shimadzun cook book -ohjekirjasta. Vertailusarjojen pienimmät pitoisuudet olivat käytetyssä menetelmässä 0,5 mg/L, paitsi sinkillä 0,2 mg/L. Vertailusarja tehtiin laimentamalla kantaliuosta täyspitoisuuksilla mittapulloihin ja liuokseen lisättiin 2 % (v/v) 65 % typpihappoa. Suodosten eli analyttien pitoisuudet laskettiin vertailusuoralta laitteen antaman signaalin perusteella. Suodoksien, jotka oli laimennettu, pitoisuudet laskettiin käyttämällä laimennoskertoimia. Tulokset muokattiin kuvaajiksi pH vs. pitoisuus (mg/L), josta voitiin todeta pH-arvo, jolloin purkkitestin perusteella raskasmetallin pitoisuus suodoksessa oli alle raja-arvon.

## 5 TULOKSET

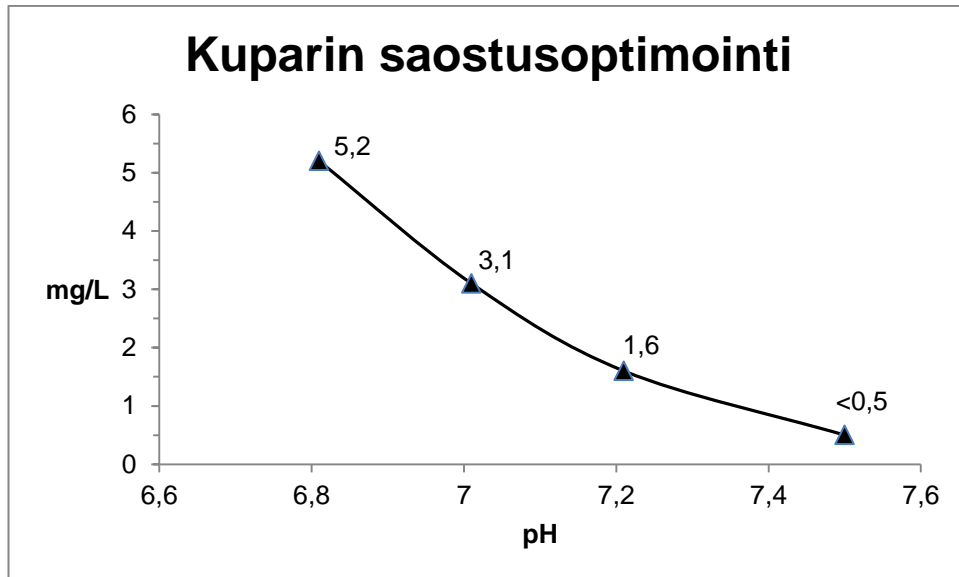
### Kupari

Kuparikylpyliuoksen pitoisuus purkkitestissä ennen saostamisen aloittamista oli 3700 mg/L. Kuparin pH-optimointi tehtiin ensin pH-alueelle 4–8 olettaen kuparin saostuvan raja-arvon alapuolelle pH alueella 7–8. Kuvaajassa 3 on kuparikylpyliuoksen purkkitestien tulokset laajalla pH-alueella.



Kuvaaja 3. Kuparin saostuminen laajalla pH-alueella.

Purkkitestien laajemman pH-alueen tuloksien mukaan saostuminen tapahtui pH alueella 7–8. Tarkemman optimoinnin tulos näkyy kuvaajasta 4.

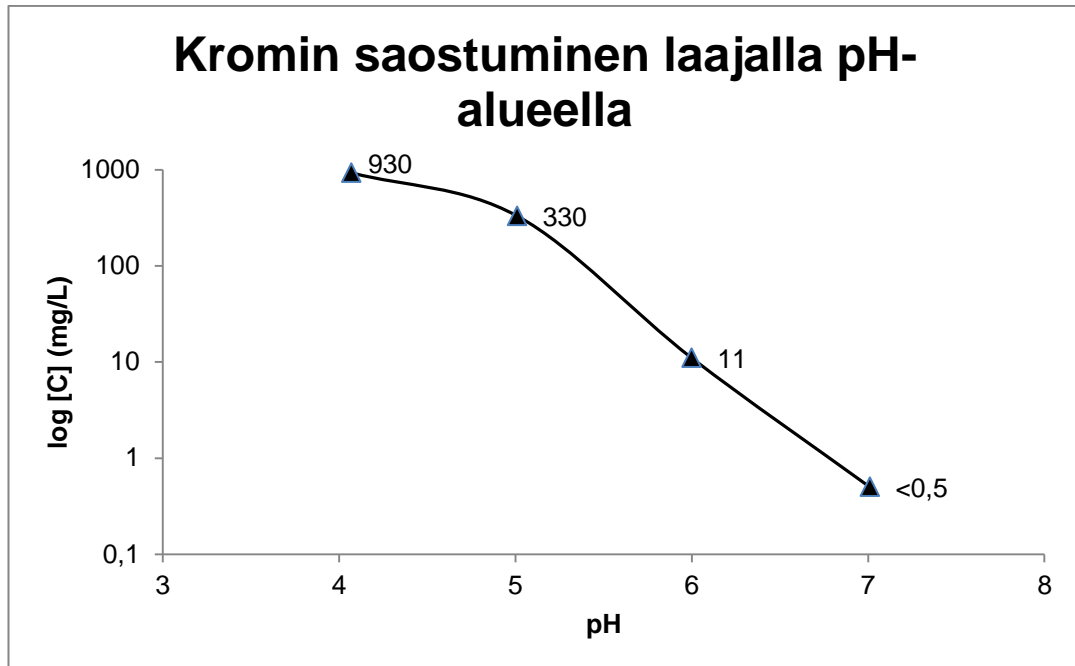


Kuvaaja 4. Kuparin saostusoptimointi.

Kuvaajan 4 mukaan käyrä laskeutuu pH-arvoon 7,5, jolloin kupari oli saostunut alimman mittauspisteen, 0,5 mg/L, alapuolelle, jolloin myös pitoisuusraja-arvo on saavutettu. Taulukon 2 mukaan hydroksidisaostuminen tapahtuu juuri pH-arvossa 7,5, joten selvä trendi on havaittavissa kuparin saostumisessa.

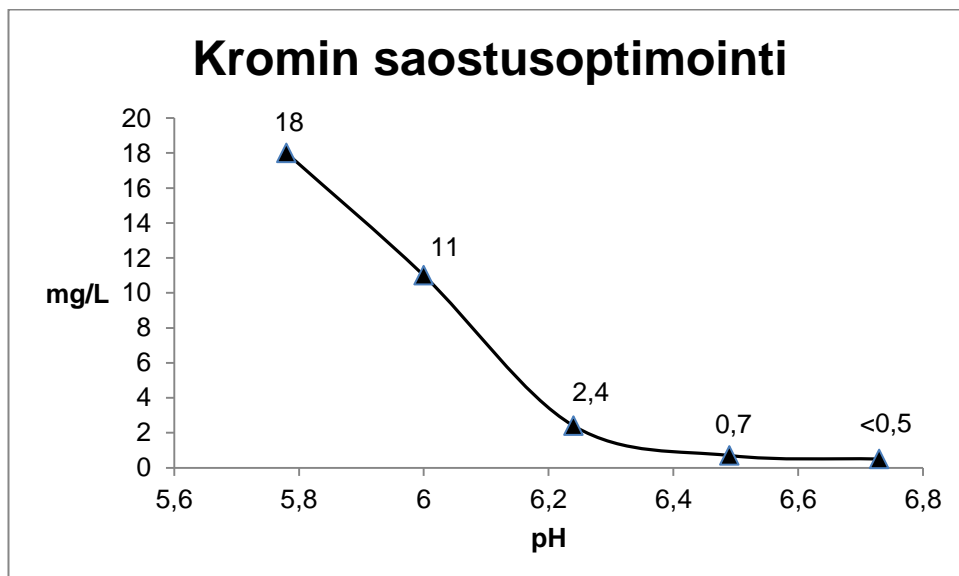
### Kromi

Kromin saostamiseen käytettiin natriummetabisulfiitilla pelkistettyä kromi(IV)-huuhteluliuosta. Purkkitesteissä mitatut pitoisuudet kertovat kokonaiskromin pitoisuuden. Kromin pitoisuus purkkitestissä ennen saostamisen aloittamista oli 950 mg/L. Kromin saostus tehtiin ensin pH-alueelle 4–7, olettaen saostumisen tapahtuvan pH välillä 6–7. Kuvaajassa 5 on laajemman kromin pH-alueen purkkitestien tulokset.



Kuvaaja 5. Kromin saostuminen laajemmalla pH-alueella.

Saostuminen todettiin tapahtuvan pH-alueella 6–7. Tarkemman optimoinnin tulos näkyy kuvaajasta 6, jonka mukaan viemäriaraja-arvo alittuu pH-arvossa 6,7.

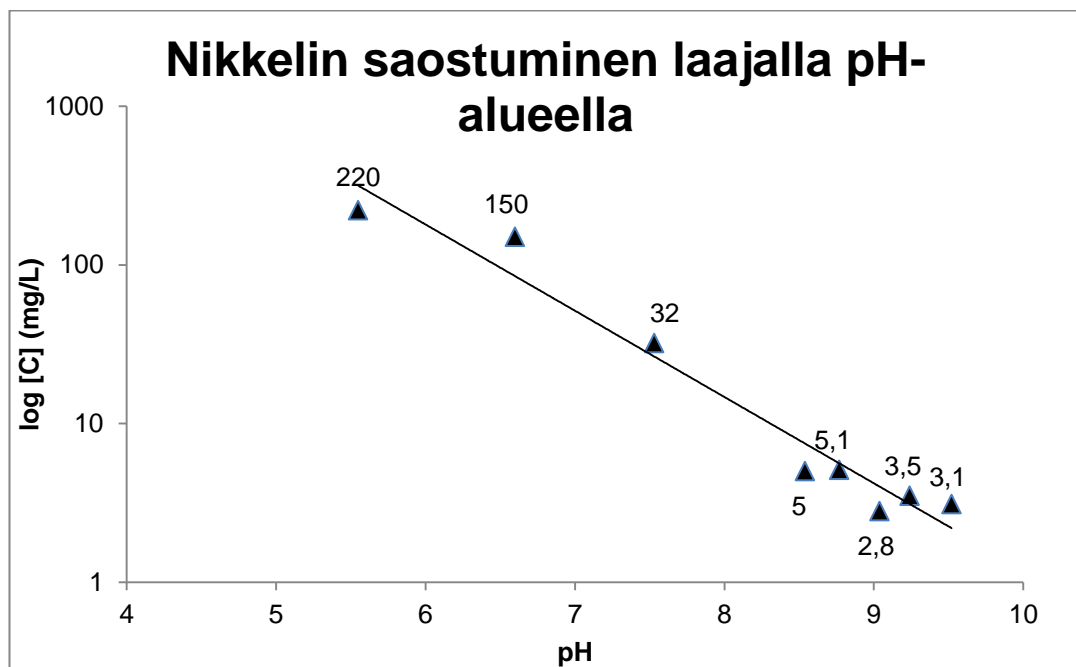


Kuvaaja 6. Kromin saostusoptimointi.

Tarkemman kromin saostusoptimoinnin kuvaajan käyrä putoaa selvästi pH 6,2 asti, minkä jälkeen saostuminen on purkkitestissä heikentynyt. Taulukon 2 mukaan vertailtava hydroksidisaostuminen tapahtuisi pH-arvossa 6,5.

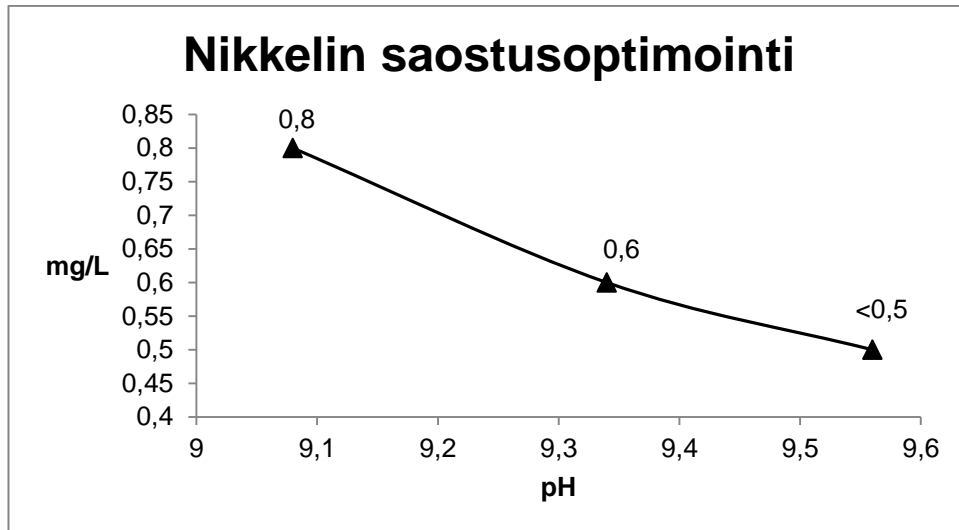
### Nikkeli

Nikkeliä ei saatu saostumaan alkuperäisestä kemiallisen nikkeloinnin jätevedestä sen sisältäessä nikkelin saostumista estävää kompleksoivaa ainetta. Tutkimus oli tehtävä kerran käsitellystä jäteliuksesta, jonka nikkelpitoisuus oli pienentynyt huomattavasti. Liuoksen nikkelpitoisuus oli 270 mg/L ennen saostamisen aloittamista. Kuvaajassa 7 on esillä nikkelin saostuminen laajalla pH-alueella.



Kuvaaja 7. Nikkelin saostuminen laajalla pH-alueella.

Nikkeli ei saostunut kerran käsitellystä, laimeammasta liuoksestaakaan pitoisuusraja-arvon alapuolelle. Emäksisen kloorauksen ja PIX ferrisulfaatin avulla nikkelin pitoisuus laski kuvaajan 8 mukaisesti.

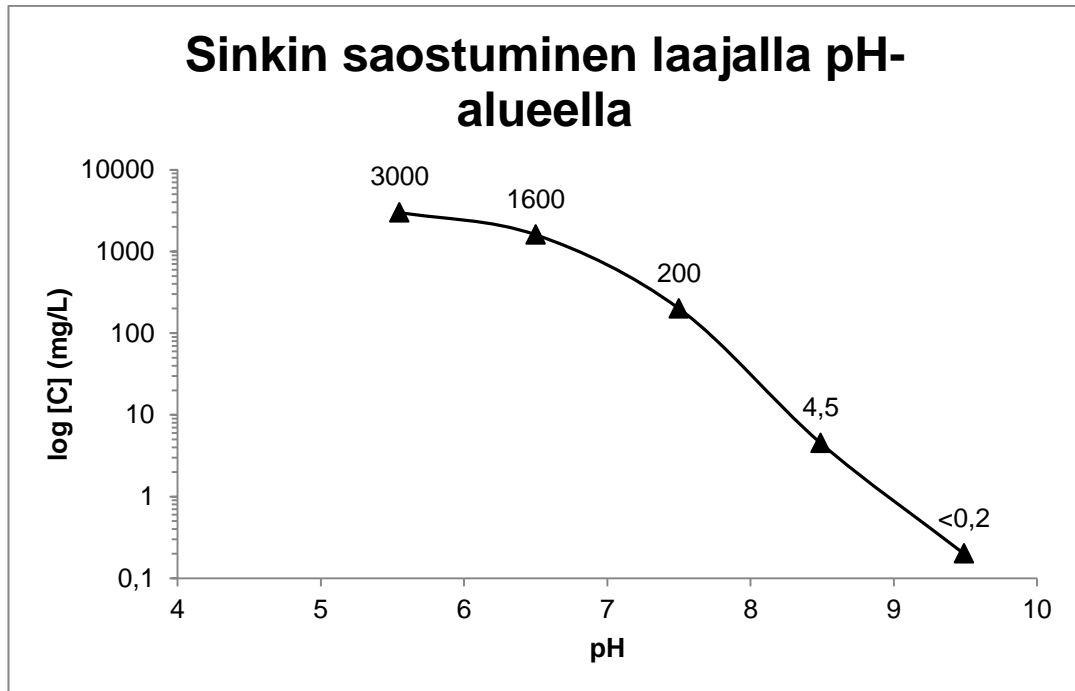


Kuvaaja 8. Nikkelin saostusoptimointi.

Nikkeliliuoksessa vallitsevan kompleksoivan aineen vaikutus saatiin pienennettyä emäksisen kloorauksen ja PIX ferrisulfaatin avulla, jolloin laimeamman liuoksen nikkelipitoisuus saatiin raja-arvon, 0,5 mg/L, alapuolelle pH-arvossa 9,5. Taulukon 2 mukaan nikkelin varsinainen saostuminen tapahtuisi pH arvossa 9,3. Emäksinen klooraus ei luultavasti toimi tehokkaasti väkevälle nikkeliliuokselle, jossa on suuri pitoisuus kompleksoivaa komponenttia.

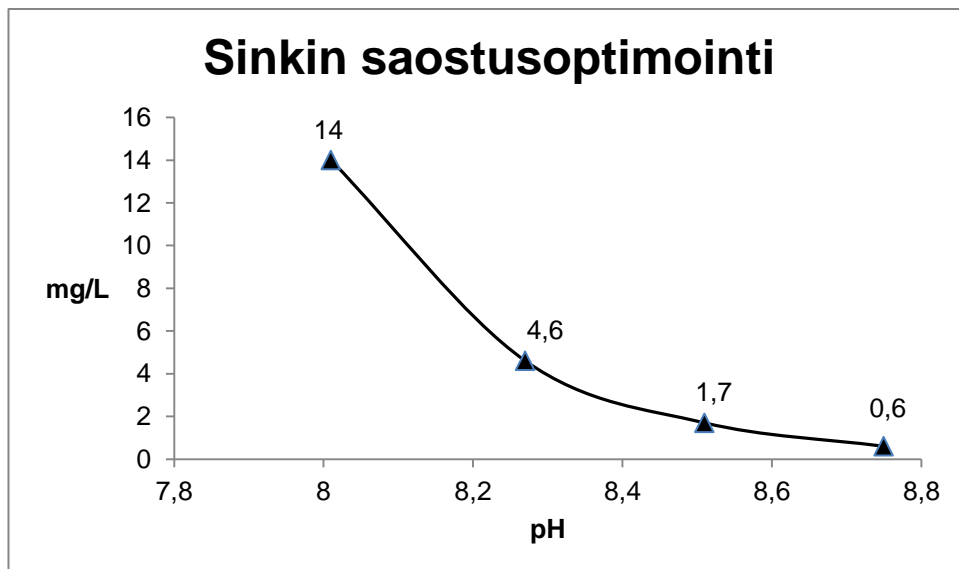
### Sinkki

Sinkki saostettiin peittaushappoliuoksesta ja sinkin pitoisuus purkkitestissä ennen saostamisen aloittamista oli 3600 mg/L. Sinkin alustava saostaminen tehtiin pH-alueella 5,5–9,5 olettaen sinkin saostuvan pH-arvojen 8–9 välillä. Kuvaajassa 9 on sinkin laajemman pH-alueen saostuksen tulokset.



Kuvaaja 9. Sinkin saostuminen laajemmalla pH-alueella.

Sinkki saostui pH-arvojen 8,5 ja 9,5 välillä. Tarkempi optimointi tehtiin pH välille 8–9 jonka tuloksena sinkki on saostunut kuvaajan 10 mukaisesti pH-arvossa 8,5. Sinkin pitoisuusraja-arvo on 2 mg/L eli suurempi verrattuna muihin raskasmetalleihin.



Kuvaaja 10. Sinkin saostusoptimointi.

## 6 YHTEENVETO

Kemiallisen saostamisen erona kiteyttämiseen on, että kiteytyvät aineet ovat yleensä liukoisia käytettävään liuottimeen. Saostaminen on yksinkertainen tapahtuma, jossa kemiallinen reaktio tuottaa niukkaliukoisen yhdisteen. Kemiallisen saostamiseen liittyvän teoria perustuu saostettavien aineiden liukoisuuden, kylläisyyden, metastabiilisyyden ja ylikylläisyyden tuntemiseen. Yhdisteiden saostumiseen vaikuttavat nesteessä olevat muut partikkelit, jotka voivat estää tai toisaalta edistää niukkaliukoisien tuotteiden muodostumista. Saostamista hyödynnetään monilla eri teollisuuden aloilla ja sitä käytetään hyvinkin laajasti metallien talteenotossa jätevesistä. Metallit saostuvat niukkaliukoisina suoloina, jotka voidaan erottaa jätevedestä suodattamalla tai laskeuttamalla.

Metallipinnoitusjätteet sisältävät suuret määrät myrkyllisiä raskasmetalleja ja muita haitallisia aineita, jotka on poistettava ennen niiden viemäröintiä kunnalliseen jätevesiverkostoon. Eri raskasmetalleille on merkitty raja-arvot, jotka määrittävät viemäröintikelpoisen jäteveden. Kemiallista saostamista on sovellettu perinteisesti metallien talteenottoon pintakäsittelylaitosten jätevesistä, mutta erilaisten jätevesien koostumus aiheuttaa hankaluuksia myös hyväksi todetulla saostusmenetelmällä. Kemiallisen saostamisen teoria on todettava käytännössä purkkiteisteillä laboratoriossa ennen niiden käyttämistä suuremmassa mittakaavassa. Metallien talteenottoon on muitakin erilaisia tekniikoita perinteisen saostamisen lisäksi. Kilpailukykyisimmät menetelmät ovat ioninvaihto, adsorptio, kalvosuodatus ja elektrolyyttiset menetelmät.

Kierto ymäristöpalvelut OY:n HeavyReg-saostusmenetelmässä jätevesien raskasmetallit saostetaan niukkaliukoisina yhdisteinä, jotka eivät liukene takaisin veteen. Syntyvä saostuma on vaaratonta, joten muodostunut sakka voidaan jatkosijoittaa. Heavy Reg-saostusmenetelmän raskasmetallien saostuksen pH-riippuvuutta tutkittiin laboratoriossa purkkiteisteillä. Tuloksena havaittiin teorian eli hydroksidisaostumisen ja kokeiden samankaltaisuus eli tutkitut raskasmetallit saostuvat metallihydroksidien kanssa samantyyppisissä pH-arvoissa. Menetelmä toimii siis tavanomaisen hydroksidisaostamisen tavoin. Taulukossa 5 on esillä työn tulokset.

Taulukko 5. Purkkitestien tulokset. pH-arvot, jolloin raskasmetallit saostuvat pitoisuusraja-avon alapuolelle.

Raskasmetalli	pH-arvo
Cu	7,5
Cr	6,7
Ni	9,5
Zn	8,5

Saostumisen toteuttaminen käytännössä mahdollistaa eri raskasmetallien saostumisen eri pH arvoissa, joten ne voidaan erottaa lähes selektiivisesti jätevedestä. Toisaalta saostaminen ei onnistunut kemiallisen nikkeloinnin jäteveteen sen sisältäessä kompleksoivaa ainetta, joka naamioi nikkelin liukoiseksi estäen sen saostumisen. Voidaan olettaa, että kemiallisen nikkeloinnin jätevedessä on ammoniakkia, joka muodostaa kompleksin nikkelin kanssa, estäen sen onnistuneen saostumisen. Kompleksi tulisi hajottaa kemikaaliella, jotka usein ovat myrkyllisiä. Tutkimuksia voisi laajentaa ammoniakin poistomenetelmiin tai ammoniakkikompleksin hajottamiseen kemikaaleilla. Tässä tapauksessa voitaisiin ottaa käyttöön esimerkiksi ioninvaitho-, käänteisosmoosi-, tai nanosuodatustekniikka.

## LÄHTEET

- Abou-Elela, S.I.; Ibrahim, H.S. Abou-Taleb, E. Heavy metal and cyanide destruction in the metal plating industry: an integrated approach from Egypt. *Environmentalist* 28(3) (2008) 223-229. Viitattu 10.5.2017: [https://www.researchgate.net/publication/225398593\\_Heavy\\_metal\\_removal\\_and\\_cyanide\\_destruction\\_in\\_the\\_metal\\_plating\\_industry\\_An\\_integrated\\_approach\\_from\\_egypt](https://www.researchgate.net/publication/225398593_Heavy_metal_removal_and_cyanide_destruction_in_the_metal_plating_industry_An_integrated_approach_from_egypt)
- Antila, A-M.; Karppinen, M.; Leskelä, M.; Mölsä, H. & Pohjakallio, M. 2008. *Tekniikan Kemia*. 10.-12. Painos. Helsinki 2010: Edita Prima O
- Atkins, P. & Jones, L. 1998. *Chemical principles: the quest for insight*. 1. Painos. W. H. Freeman and company. New York.
- Barakat, M.A. 2010. New trends in removing heavy metals from industrial wastewater. *Arabian journal of chemistry* vol. 4 (2011) 361-377. Viitattu 15.4.2017: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1878535210001334>
- Cox, P.A. 2004. *Inorganic chemistry*. 2. Painos. Garland Science/BIOS Scientific Publishers. New York.
- Fu, F. & Wang, Q. 2010. Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review. *Journal of environmental management* vol. 92 (2011) 407-418. Viitattu 28.3.2017: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0301479710004147>
- Harris, D. 2010. *Quantitative chemical analysis*. 8. Painos. New York. W.H. Freeman and company.
- Hegazi, H.A. 2013. Removal of heavy metals from wastewater using agricultural and industrial wastes as adsorbents. *HRBC journal* vol. 9 (2013) 276-282. Viitattu 28.3.2018: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1687404813000552>
- Husain, A. Javed, I. Khan, N.A. 2014. Characterization and treatment of electroplating industry wastewater using Fenton's reagent. *Journal of chemical and pharmaceutical research*, 2014, 6(1) 622-627. Viitattu 23.4.2017: <http://www.jocpr.com/articles/characterization-and-treatment-of-electroplating-industry-wastewater-using-fentons-reagent.pdf>
- Karpinsky, P. & Wey, J. 2002. *Precipitation processes*. Teoksessa: *Handbook of industrial crystallization*. 2. Painos. Toim. Myerson, A. Butterworth Heinemann, Boston.
- Kierto Ympäristöpalvelut OY, viitattu 25.5.2018: <http://www.kierto.fi/>
- Kind, M. 2002. Colloidal aspects of precipitation processes. *Chemical engineering science* 57 (2002) 4287-4293. Viitattu 16.3.2017: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0009250902003457>
- KunnallisSuomi 2017, viitattu 1.10.2018: <http://digilehdet.sanomapaino.fi/0a071881-3d40-41f7-a426-32f1b750e3a9/10>
- Lou, H. & Huang, Y. 2006. *Electroplating*. Teoksessa: *Encyclopedia of chemical processing*. Taylor and Francis. New York.
- McCabe, W.; Smith, J. & Harriot, P. 1993. *Unit operations of chemical engineering*. 5. Painos. McGraw-Hill Inc. New York.
- Mortimer, C. 2001. *Kemia*. Marjatta Hakkarainen. 3. Painos. Jyväskylä. Gummerus Kirjapaino Oy.

Myerson, A. & Ginde, R. 2002. Crystals, crystal growth and nucleation. Teoksessa handbook of industrial crystallization. 2. Painos. Toim. Myerson, A. Butterworth Heinemann.

Schlesinger, M. & Paunovic, M. 2010. Modern Electroplating. 5. Painos. John Wiley & Sons Inc. New Jersey.

Schwartz, A. & Myerson, A. 2002. Solutions and solution properties. Teoksessa: Handbook of industrial crystallization. 2. Painos. Toim. Myerson, A. Butterworth Heinemann. New York.

Siivinen, J. & Mahiout, A. 1999. Pintakäsittelylaitosten jätevesikuormitusten vähentäminen: Osa 1. Kirjallisuusselvitys. Valtion teknillinen tutkimuskeskus (VTT). Espoo. Viitattu 4.3.2017: [www.vtt.fi/inf/pdf/tiedotteet/1999/T1983.pdf](http://www.vtt.fi/inf/pdf/tiedotteet/1999/T1983.pdf)

Stendahl, K. 1991. Vedenkäsittelyn käsikirja. Kemira. Helsinki.

Tung, H.; Paul, E.; Midler, M. & McCauley, J. 2009. Crystallization of Organic compounds: An industrial perspective. John Wiley & Sons, Inc. New Jersey.

Vesi- ja viemärlaitosyhdistys. 2002. Viemäriin johdettavat teollisuusjätevedet. Vesi- ja viemärlaitosyhdistys. Helsinki.

Wang, L.; Hung, Y. & Shamma, N. 2005. Physicochemical treatment processes. 3. Painos. Humana Press Inc. New Jersey.

