

Opinnäytetyö (AMK / TUAMK)

Prosessi- ja materiaalitekniikka

2018

Ville Salminen

# FOSFORIPÄÄSTÖJEN HALLINTA

Ville Salminen

## FOSFORIPÄÄSTÖJEN HALLINTA

Työn tarkoituksena oli kartoittaa Wallac Oy:n reagenssivalmistuksen synnyttämiä fosforipitoisia jätevirtoja, sekä pohtia vaihtoehtoja niiden puhdistamiselle ja hallinnalle. Työ tehtiin yrityksen HSE-organisaation toimeksi antamana osana kestävän kehityksen toimintamallia.

Työssä kartoitettiin Wallac Oy:n fosforipäästöjä kyselyllä, jonka jälkeen kartoitus kohdennettiin levyvalmistukseen, sen ollessa fosforipäästöjen suurin lähde. Levyvalmistuksen fosforipäästöt taulukoitiin. Taulukoinnissa huomioitiin erävalmistuksessa vuonna 2017 tehdyt erät, niissä käytettyjen liuosten reseptiikka sekä viemäriin joutuva jäteliuosmäärä. Tuloksista tehtiin johtopäätöksiä eri linjojen rooleista jätteen synnyssä sekä pohdittiin mahdollisia kehityskkeinoja.

Kartoituksen ja kehitysehdotusten lisäksi työssä selvitettiin yrityksen sinkkipitoisen jätteen sopivuutta fosforipitoisen jäteliuoksen saostamiseen. Määritettiin sinkkipitoisen jätteen sinkkipitoisuus sekä fosforipitoisuus linjajätteestä. Pitoisuuksista laskettiin tarvittava teoreettinen sinkin määrä saostukseen ja tehtiin saostuskokeita Turun Ammattikorkeakoulun laboratoriotiloissa.

Työssä esitetään fosforipitoisen jätteen vähentämiseksi liuosylimäärien optimointia, sekä mahdollista jäteliuoksen keräilyä linjoilta. Jätteen saostus sinkkipitoisella jätteellä havaittiin olevan epäkäytännöllistä suurien liuosmäärien vuoksi. Jäteliuoksen keräilyn suhteen tulokset osoittivat, että liuoksen keräily olisi hankalaa ja logistisesti epäkäytännöllistä, eikä se olisi tällä hetkellä yritykselle kannattavaa.

### ASIASANAT:

fosfori, prosessi, jätevesi, hallinta, saostus, optimointi

BACHELOR'S THESIS | ABSTRACT

TURKU UNIVERSITY OF APPLIED SCIENCES

Chemical and Materials Engineering

2018 | 46 of pages, 12 pages in appendices

Ville Salminen

## MANAGEMENT OF PHOSPHOROUS WASTE

The objective of this thesis was to research phosphorous waste flows at Wallac Inc. and to consider different approaches to purification and management. The project was commissioned by the HSE organization representatives at Wallac Inc. as a part of the company's sustainable development procedure.

The phosphorus waste flows were surveyed, and the coated plate manufacturing was focused on as the highest source for phosphorus-containing waste. Phosphorus wastes from coated plate manufacturing were tabulated. The manufactured batches, the recipes of the solutions used, and the amount of waste solutions drained down to the sewer were taken into account. Conclusions about the roles of the different manufacturing lines were drawn from the acquired data, and possible improvements were discussed.

In addition to mapping the phosphorus waste and discussing improvements, an experiment was performed to research the possible use of a zinc-containing waste in precipitating the phosphorous waste solutions. Zinc and phosphorus concentrations were determined from the respective wastes. The theoretical amount of zinc needed to precipitate the phosphorus was calculated and a small-scale precipitation experiment was conducted in the Turku University of Applied Sciences laboratory facilities.

This thesis proposes optimizing the excess amounts of solution to reduce phosphorus-containing waste, as well as collecting said solutions from the production lines. Precipitating these solutions with zinc-containing waste solution was deemed impractical, due to the large volumes of solutions. As for the possible collection of solutions from production lines, it was deemed too impractical, logistically inconvenient and not cost-effective.

### KEYWORDS:

phosphorus, process, wastewater, management, precipitation, optimization

# SISÄLTÖ

<b>1 JOHDANTO</b>	<b>7</b>
<b>2 YRITYS</b>	<b>8</b>
2.1 Yrityksen jätevesihuolto ja seuranta	8
<b>3 WALLAC OY: N HSE-POLITIIKKA</b>	<b>10</b>
<b>4 FOSFORI</b>	<b>12</b>
4.1 Fosfori jätevesissä	13
<b>5 KEMIALLINEN SAOSTAMINEN</b>	<b>14</b>
5.1 Kylläisyys ja ylikylläisyys	14
5.2 Liukoisuus	15
5.3 Liukoisuustulo	16
2.3 Ionitulo	16
<b>6 YRITYKSEN JÄTEVIRTOJEN KARTOITTAMINEN</b>	<b>18</b>
6.1 Fosforipitoisen jätteen syntyminen	18
6.2 Levyvalmistus	19
6.3 Levyvalmistuksen liuokset	20
6.4 Levyvalmistusprosessi ja sen vaikutus jätevirtaan	23
<b>7 LIUOSMÄÄRIEN OPTIMOINTI</b>	<b>26</b>
<b>8 LIUOSTEN KERÄILY</b>	<b>29</b>
<b>9 ANALYYSIMENETELMÄT</b>	<b>31</b>
9.1 Spektrometria	31
9.2 UV/Vis-Spektrofotometria	31
9.3 Liekkiatomiabsorptiospektrofotometria	33
9.4 Ammoniummolybdaattimenetelmä	33
<b>10 KOKEELLINEN OSA</b>	<b>34</b>
10.1 Sinkkisulfaattireagentin sinkkipitoisuus	34
10.1.1 Sinkkimäärityksen tulokset	35
10.2 Jäteliuoksen fosforipitoisuus	36

10.2.1 Fosforimäärityksen tulokset	37
10.3 Saostuskokeet	38
10.3.1 Saostuskokeiden fosforimittausten tulokset	41
<b>11 JOHTOPÄÄTÖKSET</b>	<b>43</b>
<b>LÄHTEET</b>	<b>45</b>

## LIITTEET

- Liite 1. Kolme viimeisintä Wallac Oy:n jätevesianalyysi-raporttia.
- Liite 2. Yleisimpien fosfaattiyhdisteiden  $K_{sp}$ -arvoja. (Chul-Min S., Jeong-Sik P., Sook Hyon P., Jae-Gon K., In-Hyum N., 2012)
- Liite 3. Fosfaattianionien ja kalsiumionien tasapainoyhtälöitä. (Ferguson J. F., Jenkins D., Menar A. B., 1971)
- Liite 4. Esimerkkierä prosessivaiheen vaikutuksesta jäteliuoksen määrään. (Luottamuksellinen)
- Liite 5. Laskutavan muutoksella säästettävät fosfori sekä raaka-ainekustannukset. (Luottamuksellinen)
- Liite 6. Nimikkeen 13806176 kyllästysliuoksen raaka-aineiden kilohintoja. (Luottamuksellinen)
- Liite 7. Vuoden 2017 kymmenen nimikkeen 13806176 8000 eräkoon erien ylimäärien raaka-ainekustannukset sekä fosforimäärä. (Luottamuksellinen)
- Liite 8. Vuoden aikana valmistettujen 13806176 8000 eräkoon erien raaka-ainekustannukset ja fosforimäärät. (Luottamuksellinen)
- Liite 9. Fosforimäärityksen absorbanssimittausten tulokset sekä pitoisuuden esimerkkilasku
- Liite 10. Saostuskokeiden fosforimäärityksen tarkat tulokset

## KAAVAT

Kaava 1. Ylikylläisyyden aste. (Mullin J.W. 2003, 583)	15
Kaava 2. Elektrolyytin liukeneminen veteen. (Saarinen H. & Lajunen L. 2000, 76)	15
Kaava 3. Liukoisuus. (Saarinen H. & Lajunen L. 2000, 76)	16
Kaava 4. Liukoisuustulo. (Saarinen H. & Lajunen L. 2000, 74)	16
Kaava 5. Ionitulo. (Saarinen H. & Lajunen L. 2000, 76)	16
Kaava 6. Lambert-Beerin laki. (Jaarinen S., Niiranen J., 1995, 50)	31
Kaava 7. Sinkki-ionin reaktio fosfaatti-ionin kanssa	38

## KUVIOT

Kuvio 1. Fosforin sykli luonnossa.	12
Kuvio 2. Metastabiilin alueen kuvaaja, mukaillen Mullin J.W. 2012, 584.	15
Kuvio 3. Vuonna 2017 sisään ostettujen reagenssien sisältämät fosforimäärät.	20
Kuvio 4. Vuoden 2017 kouttausliuosten kokonais-, levyllä menevä- sekä ylimäärä.	21
Kuvio 5. Vuoden 2017 kyllästysliuosten kokonais-, levyllä menevä sekä ylimäärä.	22
Kuvio 6. Levyvalmistusprosessin prosessikaavio, jossa esitetään fosforipitoisen liuoksen kulku prosessissa.	24
Kuvio 7. ZnSO <sub>4</sub> -reagentin sinkkipitoisuusmäärityksen standardisuora.	35
Kuvio 8. Fosforimäärityksessä käytetty standardisuora.	37
Kuvio 9. Saostuskokeiden analysoinnissa käytetty fosforin standardisuora.	41

## TAULUKOT

Taulukko 1. Wallac Oy:n jätevesinäytteiden raja-arvoja.	9
Taulukko 2. Wallac Oy:n ympäristöindikaattoreita, HSE-käsikirjaa mukaillen.	11
Taulukko 3. Fosforipitoisen jätteen lähteet Wallac Oy:ssä.	18
Taulukko 4. Levyvalmistuksen vuosina 2012-2017 sisään ostetut fosfaattireagenssit.	19
Taulukko 5. Vuonna 2017 käytetyt reagenssimäärät erien mukaan laskettuna.	20
Taulukko 6. Vuonna 2017 tehtyjen erien kouttausliuos sekä fosfaattireagenssien määrät liuoksissa tuotantolinjoittain.	21
Taulukko 7. Vuonna 2017 tehtyjen erien kyllästysliuos sekä fosfaattireagenssien määrät liuoksissa tuotantolinjoittain.	22
Taulukko 8. ZnSO <sub>4</sub> -reagentin näytteiden absorbanssitulokset.	35
Taulukko 9. Saostuskokeiden fosforimäärityksen pitoisuudet sekä fosforin väheneminen prosentteina.	42

# 1 JOHDANTO

Fosforia pidetään yhtenä tärkeimmistä alkuaineista ja elämän ehtona maapallolla. Sen tärkeä rooli organismien solutoiminnassa tekee siitä korvaamattoman luonnonvaran. Fosforin käyttö on lisääntynyt lannoitteiden käytön yleistyessä ja se on yksi avaintekijöistä maanviljelyn kannalta. Fosforin käytön haittapuolena on kuitenkin sen päätyminen vesistöihin, jossa se aiheuttaa rehevöitymistä ja liikakasvua. Kasvava ympäristötietous on herättänyt globaalisti huolta fosforin riittävyydestä, sillä se on ehtyvä alkuaine ja sen kierrätystä pohditaan laajalti.

Opinnäytetyö tehtiin Wallac Oy:lle. Yrityksessä syntyy reagenssivalmistuksessa fosforipitoisia jäteliuoksia, joiden määrän pienentäminen on osa Wallac Oy:n ympäristöpolitiikkaa. Tavoitteena oli kartoittaa yrityksen fosforipäästöjä sekä pohtia ja esittää eri vaihtoehtoja fosforipäästöjen tai niiden viemäriin ajamisen pienentämiselle.

Opinnäytetyössä on kartoitettu yrityksen merkittävimpiä fosforipäästöjä sekä prosesseja ja valmistuslinjoja, joissa jätteitä syntyy. Lisäksi työssä on pohdittu mahdollisia kehitysehdotuksia ja niiden kannattavuutta, sekä suoritettu yrityksen levyvalmistusprosessin jäteliuoksesta saostuskoe. Työssä on käsitelty aiheeseen liittyviä teorian osioita sekä analyyseissä käytettyjen metodien teoriaa.

Liitteinä työssä on taulukoituna kolme viimeisintä yrityksen jäteveden analyysiseurannan raporttia sekä työn teoriaan liittyviä arvoja ja kemiallisia tasapainoyhtälöitä.

## 2 YRITYS

Perkin Elmer Inc. -konserniin kuuluva turkulainen Wallac Oy kehittää ja valmistaa tuotteita kliinisen seulonnan, bioanalyttisen tutkimuksen, lääkekehityksen sekä kliinisen diagnostiikan tarpeisiin. Yrityksen tärkeimpiin tuotteisiin kuuluvat vastasyntyneiden ja sikiön raskauden aikana ilmenevien sairauksien seulontaan tarkoitetut tuotteet. Wallac toimittaa reagensseja, laitteita ja ohjelmistoja vastasyntyneiden ja raskaudenaikaisen seulonnan parissa toimiville asiakkailleen. Näitä asiakkaat voivat käyttää niin itsenäisinä tuotteina kuin myös integroituina systeemeinä. <sup>[1,2]</sup>

Wallacin tuotteita käytetäänkin lukuisissa eri maissa ympäri maailmaa. Yrityksen suurin asiakaskunta on teollisuusmaiden laboratoriot ja sairaalat, mutta asiakkaina on myös pienemmän mittaluokan laboratorioita. Vastasyntyneiden ja raskaudenaikaisen seulonnan tuotteiden valmistamisessa Perkin Elmer Inc. on markkinajohtaja. Yrityksen valmistamilla tuotteilla seulotaan noin 50 miljoonaa vastasyntynyttä joka vuosi. Wallac Oy perustettiin vuonna 1950 ja se työllistää noin 530 ihmistä. <sup>[1,2]</sup>

### 2.1 Yrityksen jätevesihuolto ja seuranta

Wallac Oy:lla on sopimus Turun vesiliikelaitoksen kanssa Turun kaupungin viemäriverkostoon johdettavista prosessijätevesistä sekä muista vesistä. Sopimuksessa on säädetty, että jätevedet eivät viemäriin johdettaessa saa sisältää sopimuksessa liitteenä olevan tarkkailuohjelman tai lainsäädännössä asetettujen jätevesien raja-arvoja suurempia määriä tai pitoisuuksia. Sopimuksessa on määritelty, että teollisuusvedet tulee käsitellä parhaalla käyttökelpoisella tekniikalla ennen viemäriverkkoon johtamista. Lähtökohtana on, että raja-arvoja ei ylitetä, sekä viemäriverkon ja puhdistamon työntekijöiden terveyden suojeleminen. Vesilaitoksen vastuulla on johtaa jätevesi yleistä viemäriä pitkin puhdistettavaksi Turun seudun puhdistamo Oy:n Kakolan puhdistamolle. <sup>[3]</sup>

Sopimuksessa on määritelty tarkkailuohjelma, jonka analyyseista vastaa Lounais-Suomen Ympäristötutkimus. Näytteistä tehtävät määritykset tehdään julkisen valvonnan alai-



nessa tai akkreditoidussa laboratorioissa, josta laboratorio toimitta tulokset edelleen vesilaitokselle. Jätevesinäytteille tehdään BOD<sub>7ATU</sub>-, COD<sub>Cr</sub>-, kiintoaine-, fosfori- ja typpi- pitoisuusmääritykset, sekä pH-määritys. Raja-arvot on esitetty taulukossa 1:

Taulukko 1. Wallac Oy:n jätevesinäytteiden raja-arvoja.

Suure	Yk- sikkö	Keskimäärin [t=d]	Max [t=kk]	Max [t=d]	Max [t=h]
<b>Virtaama</b>	m <sup>3</sup> /t	80	4000	200	100
<b>Kemiallinen ha- penkulutus (COD<sub>Cr</sub>)</b>	kg/t	50	2200	110	55
<b>Biologinen ha- penkulutus (BOD<sub>7ATU</sub>)</b>	kg/t	15	700	40	20
<b>Fosfori</b>	kg/t	1,5	60	3	1,5
<b>Typpi</b>	kg/t	10	520	30	15
<b>Kiintoaine</b>	kg/t	25	1250	65	32
<b>Lämpötila</b>	°C	40			
<b>Rasva</b>	mg/l	150			
<b>pH</b>			Raja-arvot 6-11		

Teollisuusjäteveden määrä ja laatu tarkastetaan kaksi kertaa vuodessa, kolmen päivän ajan. Jätevedestä otetaan vuorokautinen kokoomanäyte virtaamapainotteisena jätevesien käsittelyn jälkeen sopivasta kaivosta. Tarkkailun aikana selvitetään viemäriverkkoon johdetun jäteveden määrä, tai se ilmoitetaan vedenkulutuksen perusteella. Tutkimustulosten perusteella lasketaan jäteveden käyttömaksun kerroin. Opinnäytetyön liitteinä on raja-arvot ylittäneitä tuloksia vuodelta 2017. <sup>[3]</sup>

### 3 WALLAC OY: N HSE-POLITIikka

HSE-lyhenne juontuu sanoista Health, Safety and Environmental, suomeksi siis terveys, turvallisuus ja ympäristö. HSE-politiikka on isona osana Wallac Oy:n toimintaa. Wallac toimii tavalla, joka suojelee ympäristöä, ympäröivää yhteisöä ja työntekijöiden fyysistä, henkistä sekä sosiaalista hyvinvointia. HSE-politiikassaan Wallac noudattaa ISO 14001:2015-standardin mukaista ympäristöpolitiikkaa. [4]

Toiminnassa huomioidaan ennakoivat menettelytavat onnettomuuksien ehkäisyksi sekä työturvallisuus- ja ympäristönäkökohtien huomioimiseksi kestävän kehityksen periaatteita silmällä pitäen. Wallac onkin sitoutunut jatkuvaan kehittämiseen, seurantaan, tarkkailuun sekä ympäristönsuojeluun työturvallisuuden sekä ympäristöjärjestelmänsä osalta. Wallac on sitoutunut noudattamaan kaikessa toiminnassaan ympäristöön, työturvallisuuteen sekä työterveyteen liittyviä lakeja ja viranomaismääräyksiä, kuten myös olennaisten sidosryhmien vaatimuksia. [4]

Wallacin ylin johto varmistaa, että organisaation liiketoimintastrategia sisältää HSE-politiikan linjaukset sekä asettaa strategiset HSE-tavoitteet ja arvioi niiden toteutumista. Yrityksen henkilöstö koulutetaan tunnistamaan sekä ymmärtämään oman roolinsa vaikutukset työpaikkaturvallisuuteen ja ympäristöön. Samalla opastetaan myös asiakkaita tuotteiden käytössä sekä hävittämisessä. [4]

Wallac Oy:n HSE-järjestelmän sovelluspiiriin kuuluvat kaikki prosessit sekä ja toiminnot, joita Wallac käyttää. Näiden toimintojen pitäminen vaatimusten tasoisina edellyttää henkilöstön perehdytystä, tiedotusta sekä jatkuvaa koulutusta toimenkuvasta ja sen vaikutuksesta riippuen. Lisäkoulutusta annetaan myös työturvallisuus- ja ympäristöriskien arvioinnin, liki liippasi -tapahtumien, tapaturmien sekä muiden havaittujen työturvallisuuden ja ympäristönsuojeluun liittyvien puutteiden osoittaman tarpeen mukaan. [4]

Työturvallisuuden sekä ympäristönsuojelun tasoa arvioidaan määräajoin Wallac Oy:n luomilla, toteuttamilla ja ylläpidetyillä menettelyillä. HSE-toiminnan ja ympäristönsuojelun tasoa mitataan reaktiivisilla sekä proaktiivisilla, toiminnallisilla työturvallisuus- ja ympäristöindikaattoreilla. Dataa kerätään koko vuoden läpi sekä kaksi kertaa vuodessa suoritettavalla työturvallisuuden- ja ympäristötavoitteiden arvioinnilla. Kun havaitaan esimerkiksi OHSAS 18001- tai ISO 14001-standardin poikkeama – havaitaan uusi työturvallisuus- tai ympäristö riski tai selkeästi lainsäädäntöä tai HSE-politiikkaa rikkova ongelma,

ryhdytään korjaaviin toimenpiteisiin. HSE-politiikan noudattamista valvotaan myös vuosittaisilla sisäisillä auditoinneilla. Sisäiset auditoinnit koostuvat HSE-järjestelmän vaikuttavuuden ja vaatimuksenmukaisuuden tarkastelusta, Safety Walk -havainnoinneista sekä teknisten tilojen tarkastuksista. [4]

Ylin johto on asettanut strategisiksi tavoitteikseen ympäristön suhteen energiatehokkuuden, kiertotalouden edistämisen sekä ympäristönsuojelun. Näistä opinnäytetyöhön liittyviä näkökohtia on esitetty taulukossa 2:

Taulukko 2. Wallac Oy:n ympäristöindikaattoreita, HSE-käsikirjaa mukaillen.

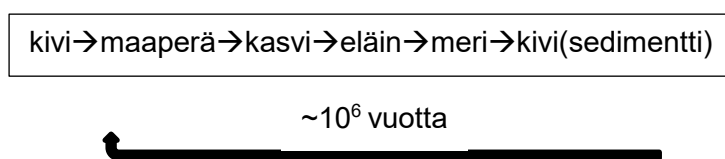
YLIMMÄN JOHDON STRATEGINEN TAVOITE	YMPÄRISTÖ-NÄKÖKOHTA	INDIKAATTORI	DATA	KRITEERI	TOIMENPITEET(ESIMERKKEJÄ)
<b>Kiertotalouden edistäminen</b>	Jätemäärä	Määrä/Tuotanto	t tai kg	Määritelty parannus alempaan tasoon	Jätemäärän vähentäminen
	Resurssitehokkuus	Energiajakeen pienentäminen/tuotanto	t tai kg	Määritelty parannus alempaan tasoon	Kertakäyttöisten osien vähentäminen, uusiutumattomien materiaalien vähentäminen, jätteenkäsittelyn tehostaminen, materiaalien tehokas hyödyntäminen
<b>Ympäristönsuojelu</b>	Päästöt	Ravinnekuormitus (BOD, COD, P, N, pH)	Raja-arvot	Raja-arvojen alitus	Päästöjen vähentäminen prosesseissa, P talteenotto, ravinnekuormitusta lisäävien raaka-aineiden korvaaminen

## 4 FOSFORI

Fosfori (P) on alkuaine, joka kuuluu epämetalleihin ja jonka oksidien hapetusluvut ovat +5 tai +3. Fosforia on kolmessa eri muodossa alkuaineena: valkoisena, punaisena ja mustana fosforina. Fosforin eri alkuainemuodot poikkeavat toisistaan kiderakenteeltaan sekä ominaisuuksiltaan, esimerkiksi reaktiivisuudeltaan. Valkoinen fosfori on muodoista reaktiivisin ja syttyy jo pelkästä kontaktista ilman kanssa. Luonnossa fosfori ei esiinny koskaan vapaana alkuaineena, vaan esimerkiksi fosfaatteina. <sup>[5]</sup>

Fosfori on välttämätöntä kasvien kasvua varten. Vaikkakin fosforia esiintyy suuressa osaa maaperää, se on kiinni liukenemattomissa mineraaleissa, jolloin kasvit eivät pysty hyödyntämään sitä. Tämän vuoksi vesiliukoisia fosforipitoisia lannoitteita kuten ammoniumdivetyfosfaattia  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  käytetään laajasti maanviljelyssä. <sup>[20]</sup> Fosfori on myös olennainen komponentti lannoitteissa sekä maatalouseläinten rehuissa. Fosforia ei tällä hetkellä pystytä korvaamaan muilla aineilla. Fosforivarannot ovat rajalliset ja suuria määriä fosforia päätyy jätteeseen, mikä on nostanut huolen tulevaisuuden fosforin hinnasta sekä saatavuudesta niin EU-alueilla kuin maailmanlaajuisesti. EU-komissio on pyrkinyt miettimään vaihtoehtoja, joilla fosforivarannot saataisiin turvattu tuleville sukupolville. <sup>[6]</sup>

Arviot fosforin taloudellisesti käytettävissä olevien ja nykyteknologialla hyödynnettävien varantojen riittävydestä vaihtelevat paljon. Varantojen kokoluokista ei ole täysin varmaa tietoa ja arviot riittävydestä ovat yleisesti 60 ja 1500 vuoden välillä, joista yleisimpänä arviona pidetään noin 100 vuotta. <sup>[7]</sup> Fosforin sykli luonnossa voi kestää jopa miljoonia vuosia, joten fosforin uusiutuminen ihmisten elinaikana on vähäistä.



Kuvio 1. Fosforin sykli luonnossa.

Fosforikeskittymät esiintyvät apatiittimineraalien muodossa. Käytettäviä fosforiesiintymiä on kuitenkin suhteellisen vähän. Viimeisen sadan vuoden aikana tapahtuneen ihmiskunnan kehityksen myötä maatalouden käyttämien lannoitteiden määrä on kasvanut. Fosforin keskeinen rooli fotosynteesissä ja kaikkien tunnettujen elinmuotojen metaboliassa tekevät siitä tärkeimpiä alkuaineita elämän mahdollisuuteen maapallolla. Maanviljelyn

lannoitteiden lisäksi fosforia ja sen eri muotoja käytetään myös esimerkiksi erilaisissa pesuaineissa, joissa se toimii veden pehmentimenä. [8]

#### 4.1 Fosfori jätevesissä

Fosfori esiintyy jätevesissä yleisesti viisiarvoisessa muodossa tetraedrisesti koordinoituneena happiatomeihin tai hydroksyyliyhmiin. Fosfaattiryhmä esiintyy ortofosfaattihappona, tiivistyneinä fosfaatteina, joissa kaksi tai useampi fosforiatomi on yhdistyneenä P-O-P-sidoksilla tai organofosfaatteina, joissa on P-O-C-sidoksia. Kaikki edellä mainituista fosfaatin muodoista voivat esiintyä liuoksessa sekä pienhiukkasina. [9]

Fosforihapon sekä yleisimpien fosfaattien, pyro- ja tripolyfosfaattien anionit dissosioivat protoneja ja käyttäytyvät polyproottisina happoina. Fosfaattien eri anionien esiintyminen liuoksessa on pH:sta riippuvainen: pH 7,5 alueella vallitsevat anionimuodot ovat  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ,  $\text{HPO}_4^{2-}$ ,  $\text{HP}_3\text{O}_{10}^{4-}$  ja  $\text{HP}_2\text{O}_7^{3-}$ . Jäteliuoksien fosfaattien arvioidaan olevan yleisesti orto-, pyro- ja tripolyfosfaatteja. Kaikki näistä fosfaattimuodoista muodostavat metallionien kanssa ioniparikomplekseja, esimerkkinä  $\text{Ca}^{2+}$ -ionin kanssa muodostuvat yhdisteet liitteessä 3. [9]

## 5 KEMIALLINEN SAOSTAMINEN

Kemiallinen saostaminen on prosessi, jolla pyritään aineiden erotteluun ja puhdistamiseen. Saostamista käytetään laajalti lääke- ja kemianteollisuuden eri tuotanto- ja erottelumenetelmissä ja sitä hyödynnetään esimerkiksi väriaineiden, pigmenttien, kasvinsuojeluaineiden sekä lääkeaineiden valmistuksessa. Kaivosteollisuudessa saostamista käytetään eri malmien erotteluun sekä puhdistamiseen. Saostamisella on myös erittäin tärkeä rooli jäteveden puhdistuksessa. <sup>[10]</sup>

Saostamisprosessin toimintaperiaatteena on sekoittaa kahta liuosta keskenään. Liuosten sekoittamisella pyritään kemialliseen reaktioon, joka tuottaa kiinteän faasin liuokseen. Tavoitteena on tuottaa saostuma, joka on niukkaliukoinen reaktioseokseen. Saostuksen voi suorittaa myös vaihtoehtoisesti kaasumaisella faasilla, mutta kaikissa tapauksissa on saavutettava hetkellinen ylikylläinen tila. <sup>[10,11]</sup>

Prosessin toimintaan vaikuttavat useat eri muuttujat. Saostaminen on samanaikaisesti lämmön- ja massansiirtoprosessi, ja se on vahvasti riippuvainen fluidien ja partikkelien mekaniikasta. Nukleaatio ja kiteiden kasvun kinetiikka ovat avainroolissa saostamisreaktiossa, jossa kiinteä aines on suspendoitunut fluidiin, jonka tila voi heilahdella metastabiiliin tasapainotilan molemmiin puolin. <sup>[12]</sup>

Epäpuhtaudet vaikuttavat prosessiin suuresti: jo muutama ppm epäpuhtauksia voi vaikuttaa lopputuotteeseen merkittävästi. Saostusprosessin suunnittelussa keskeisiä aiheita ovat liukoisuus ja faasit, metastabiilisuuden rajat, sekä nukleaation ominaisuudet. <sup>[12]</sup>

### 5.1 Kylläisyys ja ylikylläisyys

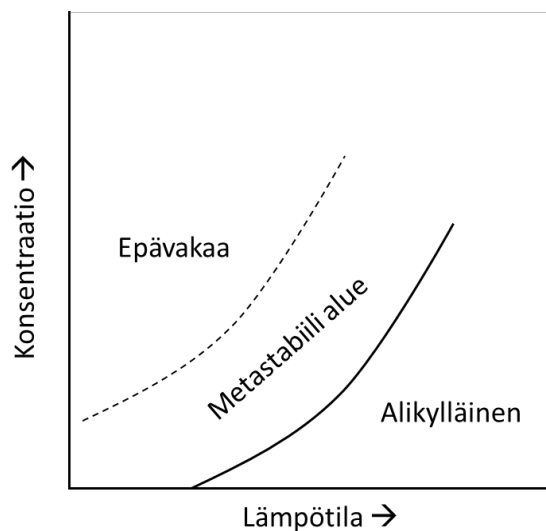
Kylläinen liuos tarkoittaa liuosta, joka on termodynaamisessa tasapainossa siihen liuenneen kiintoaineefaasin kanssa tietyssä lämpötilassa. Tämä tarkoittaa sitä, että kiinteä aine ei enää liukene liukoiseen faasiin. Kun liuos sisältää liukenematonta ainetta ylimäärin, sitä kutsutaan ylikylläiseksi liuokseksi. Ylikylläisyyden aste voidaan esittää konsentraatioerojen avulla <sup>[12]</sup>:

$$\Delta c = c - c^*$$

Kaava 1. Ylikylläisyyden aste. (Mullin J.W. 2003, 583)

Jossa  $c$  kuvaa liuoksen konsentraatiota ja  $c^*$  tasapainokonsentraation arvoa.

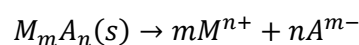
Hetkellinen ylikylläisyyden tila on saostusprosessissa tärkeää. Ylikylläinen tila pysyy liuoksessa tietyn konsentraatioalueen ajan. Tämän ajan jälkeen liuokseen alkaa muodostua toinen faasi. Konsentraatioeroa tuossa tilanteessa kutsutaan metastabiiliksi alueeksi. Kun ylikylläisyys ylittää tietyn pisteen, eli metastabiilin alueen rajan, faasi alkaa muodostua spontaanisti. Metastabiilin alueen leveys on riippuvainen liuoksen konsentraatiosta ja lämpötilasta kuvion 2 mukaisesti. <sup>[12]</sup>



Kuvio 2. Metastabiilin alueen kuvaaja, mukaillen Mullin J.W. 2012, 584.

## 5.2 Liukoisuus

Liukoisuus  $S$  tarkoittaa aineen pitoisuutta kylläisessä liuoksessa. Kun liukenevan aineen partikkelikoko on mahdollisimman pieni, on liukoisuus suurimmillaan. Kun liukoisuus on suurimmillaan, kiteiden kokonaispinta-ala on suuri. Elektrolyytin  $M_m A_n$  liukeneminen voidaan esittää kaavan 2 mukaisesti <sup>[13]</sup>:



Kaava 2. Elektrolyytin liukeneminen veteen. (Saarinen H. & Lajunen L. 2000, 76)

Kaavasta 2 voidaan johtaa yhtälö 3, joka kuvaa aineen liukoisuutta <sup>[13]</sup>:

$$S = \frac{[M^{n+}]}{m} = \frac{[A^{m-}]}{n}$$

Kaava 3. Liukoisuus. (Saarinen H. & Lajunen L. 2000, 76)

Yhtälössä  $[M^{n+}]$  ja  $[A^{m-}]$  kuvaavat liuenneiden aineiden konsentraatiota liuoksessa. Suoloja, joiden liukoisuus on alle yksi gramma liuotinlitraa kohti, sanotaan niukkaliukoiksi. Aineiden liukoisuuteen vaikuttavat partikkeleiden koon lisäksi myös liuoksen lämpötila, sekä siinä esiintyvät epäpuhtaudet. Aineen liukoisuus voi joko pienentyä tai kasvaa epäpuhtauksista ja lämpötilasta riippuen. <sup>[13,14]</sup>

## 5.3 Liukoisuustulo

Liukoisuustulo  $K_s$  kuvaa kiinteän aineen ja sen kylläisen liuoksen välistä tasapainoa. Liukoisuustulo on kylläisessä liuoksessa olevien ionien konsentraatioiden tulo. Liukoisuustulo on vakio lämpötilan pysyessä vakiona. Liukoisuustuloa kutsutaan myös termodynaamiseksi liukoisuustuloksi. Elektrolyytti  $M_m A_n$  liuetessa veteen kaavan 2 mukaisesti, sille voidaan määrittää liukoisuustulo (kaava 4) <sup>[13]</sup>:

$$K_s = [M^{n+}]^m [A^{m-}]^n$$

Kaava 4. Liukoisuustulo. (Saarinen H. & Lajunen L. 2000, 74)

## 2.3 Ionitulo

Siinä missä liukoisuustuloa käytetään kylläisiä liuoksia tarkasteltaessa, ionituloa  $Q$  voidaan käyttää kuvaamaan kaikkia  $M_m A_n$  -suolan liuoksia. Ionitulo suolan vesiliuokselle voidaan esittää seuraavasti <sup>[13]</sup>:

$$Q = [M^{n+}] [A^{m-}]$$

Kaava 5. Ionitulo. (Saarinen H. & Lajunen L. 2000, 76)

Ionitulon arvo voidaan laskea, kun liuoksessa olevien ionien konsentraatiot tunnetaan. Laskettua ionitulon arvoa voidaan tämän jälkeen verrata saman suolan liukoisuustuloon



ja päätellä minkälainen liuos on. Ionitulo  $Q$  ollessa pienempi kuin liukoisuustulo, kyseessä on alikylläinen liuos, jolloin siihen liukenee vielä lisää suolaa. Ionitulon ollessa suurempi kuin  $K_s$ , on liuos ylittänyt kylläisyyden rajan ja tapahtuu saostumista. Kun ionitulo on sama kuin liukoisuustulo, liuos on kylläinen. <sup>[13,14]</sup>

## 6 YRITYKSEN JÄTEVIRTOJEN KARTOITTAMINEN

Yrityksen fosforipäästöjä tutkiessa on jätevirtojen kartoittaminen oleellista, että mahdolliset toimenpiteet voidaan keskittää mahdollisimman tehokkaasti ongelmakohtiin. Jätteen määrä, laatu ja päätyykö se viemäriin vaikuttavat kaikki siihen, kannattaako toimenpiteitä suunnata tiettyyn jätevirtaan.

### 6.1 Fosforipitoisen jätteen syntyminen

Fosforijätettä syntyy yrityksessä jo pelkästään työntekijöistä ihmisperäisenä jätteenä. Yksi ihminen tuottaa vuorokaudessa n. 2,2 g fosforia <sup>[15]</sup>, joten Wallac Oy:n noin 600 työntekijää tuottavat keskimäärin työpäivän aikana noin 440 g fosforia jätevirtaan. Tämän päästön suhteen ei kuitenkaan ryhdytty pohtimaan toimenpiteitä.

Tuotannossa ja muissa yrityksen osastoilla syntyvä fosforipitoinen jäte kartoitettiin kyselyllä eri tuotantolinjojen ja osastojen esimiestehtävissä oleville henkilöille. Fosforivirtaan vaikuttavia linjoja ja osastoja havaittiin taulukon 3 mukaisesti:

Taulukko 3. Fosforipitoisen jätteen lähteet Wallac Oy:ssä.

Linja/osasto	Fosforipitoisen jätteen lähde
<b>Prosessituki</b>	Wallacin tuotteissa olevat pienet fosforimäärät
<b>Vasta-ainevalmistus</b>	Fosfaattipuskuroitu saliini ~ 500 ml/a Dinatriumvetyfosfaatti ~ 20 g/a Kaliumdivetyfosfaatti ~ 140 g/a
<b>Kalibraattorivalmistus</b>	Sitraattifosfaattidekstroosi-liuos, sisältää $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$
<b>Välinehuolto</b>	Konepesuaineet, < 5 % fosfonaatteja
<b>Levyvalmistus</b>	Dinatriumvetyfosfaatti dihydraatti ~ 160 Kg/a Natriumdivetyfosfaatti monohydraatti ~ 840 Kg/a

Prosessituessa fosforipitoista jätettä on Wallacin omista tuotteista pieninä jäänteinä ja eivätkä ne päädy viemäriin. Vasta-aine- ja kalibraattorivalmistuksissa jätteiden määrä on vuotuisesti pieni ja fosforipitoista jätettä päätyy viemäriin hyvin vähän. Välinehuollossa käytettävät konepesuaineet sisältävät alle 5 % fosfonaatteja, mutta välinehuollon jäteve-

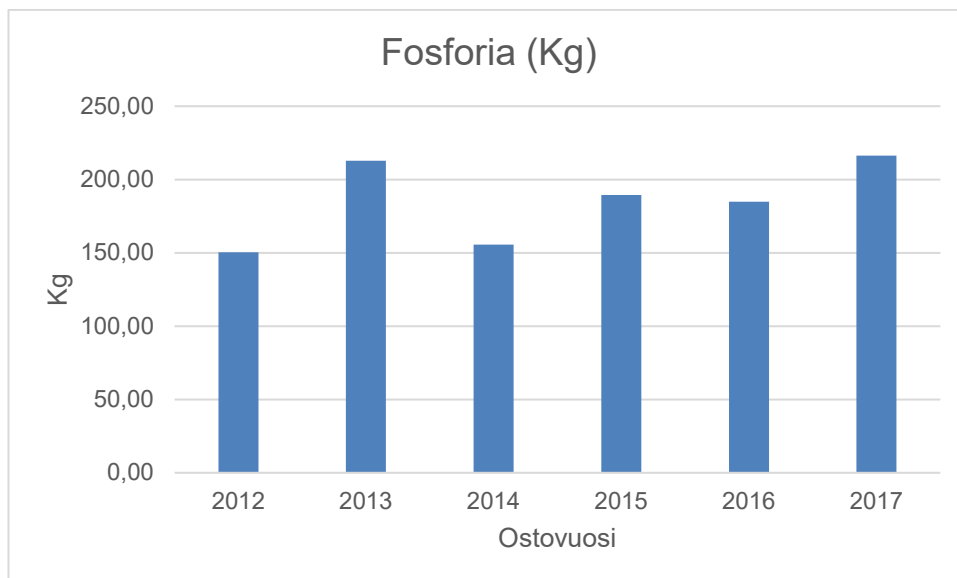
det voitiin luokitella pienehköksi jätevirraksi. Fosforipitoista jätevirtaa tuottavista osastoista vain levyvalmistus laskee huomattavia määriä fosforia viemäriin, joten kehitystoimenpiteiden pohdinta päätettiin keskittää siihen.

## 6.2 Levyvalmistus

Levyvalmistuksen jätevirtaa kartoittaessa selvitettiin aluksi sen kouttaus- sekä pesu- ja kyllästysprosessivaiheissa käytettävien liuosten sisältämien fosfaattireagenssien natriumvetyfosfaattidihydraatti ja natriumdivetyfosfaattimonohydraatin sisäänostomääriä ajanjaksolta 2012-2017. Lisäksi selvitettiin kyseisten reagenssien käyttömäärät vuoden 2017 ajalta antamaan tarkempaa kuvaa viemäriin päätyvän jätteen määrästä. Tarkastelussa oli myös levyvalmistuksen sisäisten levylinjojen jätevirrat eroteltuina.

Taulukko 4. Levyvalmistuksen vuosina 2012-2017 sisään ostetut fosfaattireagenssit.

Nimike		Reagenssi				
	<b>11101023</b>	<b>Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> · 2H<sub>2</sub>O</b>				
	<b>11101057</b>	<b>NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> · H<sub>2</sub>O</b>				
	<b>11101023 (Kg)</b>	<b>Fosforia (Kg)</b>	<b>11101057 (Kg)</b>	<b>Fosforia (Kg)</b>	<b>Yhteensä (Kg)</b>	<b>Fosforia (Kg)</b>
<b>2012</b>	90	15,7	600	134,7	690	150,3
<b>2013</b>	140	24,4	840	188,5	980	212,9
<b>2014</b>	120	20,9	600	134,7	720	155,5
<b>2015</b>	160	27,8	720	161,6	880	189,4
<b>2016</b>	160	27,8	700	157,1	860	184,9
<b>2017</b>	160	27,8	840	188,5	1000	216,4



Kuvio 3. Vuonna 2017 sisään ostettujen reagenssien sisältämät fosforimäärät.

Taulukko 5. Vuonna 2017 käytetyt reagenssimäärät erien mukaan laskettuna.

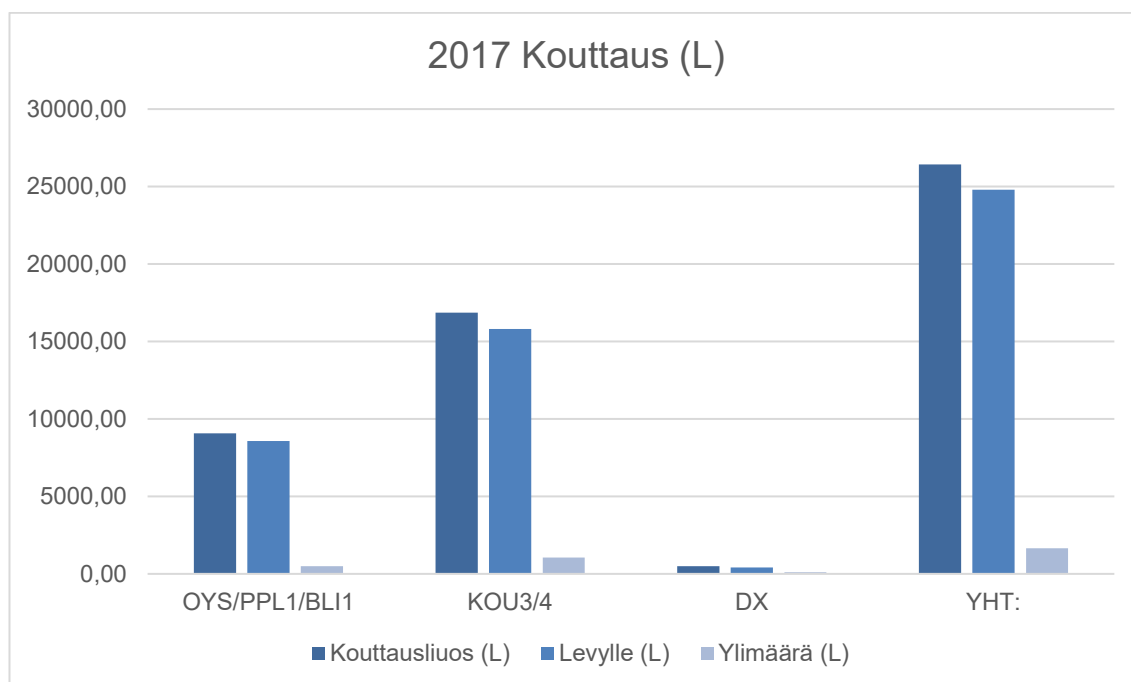
Käytetyt määrät 2017 (Kg)					
11101023	Fosforia	11101057	Fosforia	Yhteensä	Fosforia
165,0	28,7	799,5	179,4	964,5	208,1

Kuten taulukoista 3, 4 ja 5, sekä kuviosta 3 nähdään, levyvalmistusprosessin jätteenä fosforia päätyy viemäriin huomattavasti enemmän kuin muilla osastoilla. Samalla myös havaitaan kasvava trendi tuotannossa, mikä tarkoittaa fosforipitoisen jätteen lisääntymistä tulevaisuudessa. Tästä syystä onkin tärkeää pohtia mahdollisia keinoja fosforipäästöjen pienentämiseksi. Levyvalmistuksen fosforipäästöjen määrään vaikuttavat tekijät ovat vahvasti sidoksissa kasvavaan tuotantoon. Yö- ja iltavuorot sekä ylityöviikonloput vaikuttavat kaikki osaltaan valmistuserien suuruuteen sekä määrään, mikä johtaa kasvaviin päästöihin.

### 6.3 Levyvalmistuksen liuokset

Tässä osiossa kartoitetaan levyvalmistuksen käyttämien liuosten määriä sekä levyvalmistuksen sisäisten, OYS/PPL1/BLI-, KOU3/KOU4- ja DX-linjastojen käyttämät määrät.

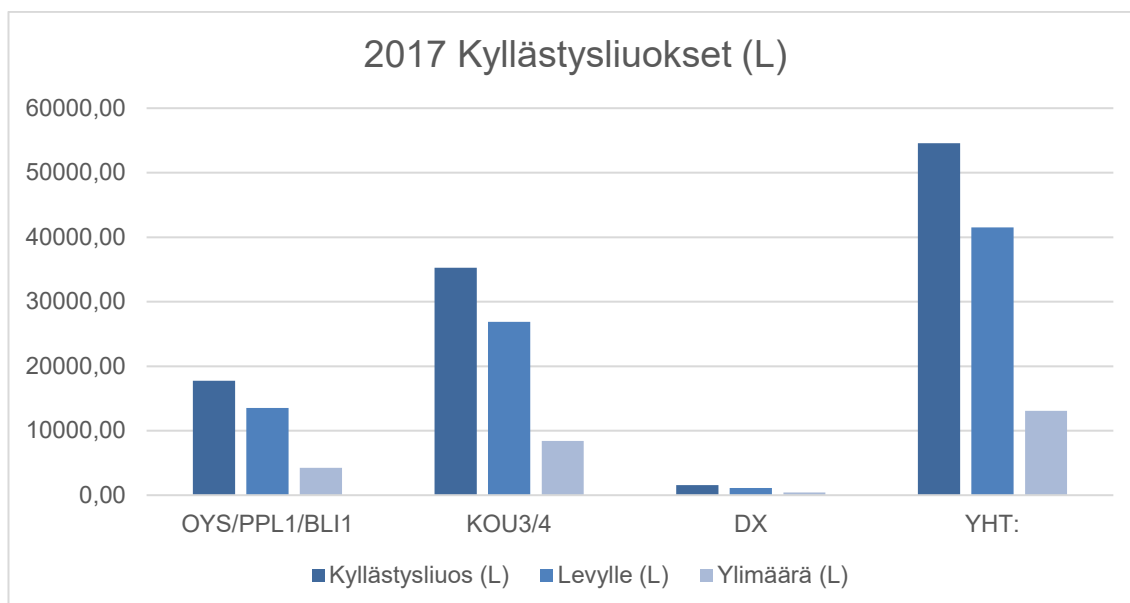
Osiossa on myös kartoitettu eriä varten tehdyt ylimäärät, jotka on laskettu liuosten lopputilavuuksiin mukaan ja joilla pyritään välttämään liuosten loppumista kesken.



Kuvio 4. Vuoden 2017 kouttausliuosten kokonais-, levylle menevä- sekä ylimäärä.

Taulukko 6. Vuonna 2017 tehtyjen erien kouttausliuos sekä fosfaattireagenssien määrät liuoksissa tuotantolinjoittain.

2017	OYS/PPL1/BLI1	KOU3/4	DX	YHT:
<b>Kouttausliuos (L)</b>	8932,92	16595,30	492,57	26020,78
<b>Levylle (L)</b>	8580,61	15802,66	407,29	24790,56
<b>Ylimäärä (L)</b>	352,30	792,64	85,28	1230,22
<b>NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> · H<sub>2</sub>O (kg)</b>	216,64	245,14	12,78	474,55
<b>Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> · 2H<sub>2</sub>O (kg)</b>	25,28	121,99	0,41	147,68
<b>Fosforia (kg)</b>	<b>53,02</b>	<b>76,25</b>	<b>2,94</b>	<b>132,220</b>



Kuvio 5. Vuoden 2017 kyllästysliuosten kokonais-, levylle menevä sekä ylimäärä.

Taulukko 7. Vuonna 2017 tehtyjen erien kyllästysliuos sekä fosfaattireagenssien määrät liuoksissa tuotantolinjoittain.

2017	OYS/PPL1/BLI1	KOU3/4	DX	YHT:
<b>Kyllästysliuos (L)</b>	17 775,06	33 915,95	1 482,56	52 473,56
<b>Levylle (L)</b>	13 641,23	26 876,49	1 127,85	41 645,57
<b>Ylimäärä (L)</b>	3 433,83	7 039,46	354,70	10 827,99
<b>NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> · H<sub>2</sub>O (kg)</b>	87,57	230,28	6,76	324,61
<b>Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> · 2H<sub>2</sub>O (kg)</b>	10,97	1,34	5,01	17,33
<b>KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> (kg)</b>	0	9,28		9,28
<b>EDTa-Puskuri (L)</b>	9,39	33,09	0,02	42,50
<b>Fosforia (kg)</b>	<b>21,58</b>	<b>51,97</b>	<b>2,39</b>	<b>75,88</b>

Kouttausliuoksia valmistettiin vähemmän kuin kyllästysliuoksia, mikä johtuu liuosten dispensointimääristä. On myös huomattava, että DX-linjan liuosmäärät ovat äärimmäisen pieniä verrattuna OYS/PPL1/BLI- ja KOU3/4-linjen liuosmääriin. Esimerkiksi DX-linjan suurin erä koko koutataan KOU3/4-linjalla DX-linjan kapasiteetin vuoksi. KOU3/4-linjan suurimmat määrät johtuvat linjan iltavuoroista, sekä automatisoidummista prosesseista, jotka mahdollistavat isompien erien valmistuksen. On myös huomattavissa, että kyllästysliuoksille valmistetaan enemmän ylimäärää kuin koutausliuosille. Tämä selittyy

kouttausliuksissa olevien vasta-aineiden hinnalla, sillä ne ovat kalliita verrattuna kyllästysliuksen raaka-aineisiin.

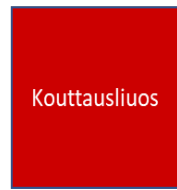
Näiden löydösten pohjalta päätettiin, ettei DX-linjaan tarvitse puuttua sen pienten fosforipäästöjen vuoksi ja kehitysehdotusten pohtiminen keskitetään OYS/PPL1/BLI- ja KOU3/4-linjoille.

#### 6.4 Levyvalmistusprosessi ja sen vaikutus jätevirtaan

Levyvalmistusprosessin eri vaiheet vaikuttavat prosessista tulevien fosforipäästöjen määrään ja laatuun. Levyvalmistuksessa tuotetaan vasta-aineilla pinnoitettuja mikrotiiterilevyjä. Mikrotiitterilevyjen vasta-ainepinnoitetut kuopat toimivat alustana, jossa immunologinen reaktio tapahtuu. Tuotteesta riippuen antigenei (IFMA-tuotteet) tai toinen vasta-aine (FIA-tuotteet) reagoi vasta-aineen kanssa, joka on immobilisoitu levyn kuoppien pintaan. Valmiin levyn pitää olla homogeeninen, sisältää riittävä määrä vasta-ainetta sekä olla riittävän vapaa häiritsevistä tekijöistä. <sup>[16]</sup>

Prosessi koostuu valmistuksesta, pakkauksesta ja etiketöinnistä sekä sisäisestä kontrollista. Levynvalmistusprosessiin kuuluu eri vaiheiden liuosten valmistelu, vasta-aineen esikäsittely, tyhjän levyn merkintä ja kouttausvaihe, pesu- ja kyllästysvaihe sekä aspirointi- ja pakkausvaihe. Kouttausvaiheessa annostellaan vasta-aineliuos levyille, kontrolloidaan kuoppakohtaista tilavuutta sekä inkuboidaan. Tämän jälkeen levyistä aspiroidaan kouttausliuos pois ja annostellaan pesuliuokset sekä kyllästysliuos, jonka jälkeen levy inkuboidaan. Viimeisessä prosessivaiheessa kyllästysliuos aspiroidaan mikrotiiterilevyiltä. Lopuksi levy paketoidaan, etiketöidään ja prosessikontrolloidaan. Oheisessa prosessikaaviossa kuvataan prosessivaiheiden liuosvirtoja:

## KOUTTAUSVAIHE



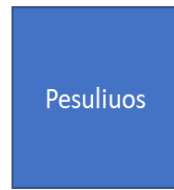
Kouttausliuos

PT

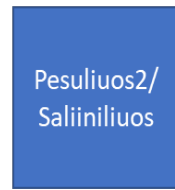
Levyn kulku linjalla

Inkubointi

## PESU- JA KYLLÄSTYSVAIHE



Pesuliuos

Pesuliuos2/  
Saliiniliuos

Kyllästysliuos

A1

D1

A2

D2

A3

D3

Levyn kulku linjalla

Inkubointi

## ASPIROINTI- JA PAKKAUSVAIHE

A4

A5

A6

A7

Levyn kulku linjalla

Pakkaus

Paineistettu  
jäteastiaJäteliuoksen  
poisto viemäriin  
letkupumpullaPaineistettu  
jäteastiaJäteliuoksen  
poisto viemäriin  
letkupumpulla

PT= Kouttausliuoksen annostelu  
 A1= Kouttausliuoksen aspirointi  
 D1= Pesuliuoksen annostelu  
 A2= Pesuliuoksen aspirointi  
 D2= Pesuliuos 2/saliiniliuos annostelu  
 A3= Pesuliuos 2/saliiniliuos aspirointi  
 D3= Kyllästysliuoksen annostelu  
 A4/5/6/7= Kyllästysliuoksen aspirointi

■ = Fosforipitoista liuosta

Kuvio 6. Levyvalmistusprosessin prosessikaavio, jossa esitetään fosforipitoisen liuoksen kulku prosessissa.



Prosessivaiheissa punaisella merkityt laatikot kuvaavat fosforipitoista liuosta. Nuolet osoittavat virran kulkusuunnan, ylhäältä prosessivaiheeseen, alaspäin prosessivaiheesta viemäriin. Prosessilinjoilla syntyvän liuosvirran kokonaismäärä määräytyy kaikkien prosessissa mikrotiitterilevyistä aspiroitavien liuosten määrästä sekä linjapesuissa käytettävien liuosten määrästä. Fosforipitoista jätettä päätyy viemäriin pesu- ja kyllästysvaiheessa sekä aspiointivaiheessa. Näissä vaiheissa erilliset aspiointipäät, joilla liuos imetään mikrotiitterilevyistä, ovat kytkettyinä paineastioihin, joihin liuokset imetään erän vaatimalla paineella. Paineastiasta liuokset siirretään letkupumpuilla viemäriin. Esimerkkinä on laskettu 4000 levyn eräkoon Anti-Rabbit nimike 13806176 nimikkeen pesu- ja kyllästysvaiheen sekä aspiointi- ja paketoituvaiheiden jätevirrat, jotka on esitetty liitteessä 4.

Pesu- ja kyllästysvaiheessa käytettäviä linjapesuliukuksia on useampia, mikä johtuu laitteiston määrästä. Vaiheeseen tarvitaan kolmea aspiointipäätä ja kolmea dispensointipäätä. Päät pestään useilla eri liuoksilla ja linjapesussa käytettävien liuosten kokonaismäärä on 187 L. Aspiointi- ja pakkausvaiheessa taas käytetään vain kahta aspiointipäätä eikä yhtään dispensointipäätä. Vaiheen linjapesuun käytettävien liuosten määrä on 60 L. Kyllästysvaiheessa mikrotiitterilevyihin hetkeksi dispensoitavat pesu- ja saliini-liuokset lisäävät myös jäteliuoksen määrää, aspiointivaiheessa taas levyille ei enää dispensoida mitään.

Pesu- ja kyllästysvaiheessa viemäriin päätyy n. 115,2 L Anti-Rabbit kouttausliuosta, jonka fosforipitoisuus on ■ g/L. Pitoisuus kuitenkin laimenee jäteliuosmäärän kasvaessa 474,2 L, laskien jäteliuoksen pitoisuuden arvoon ■ g/L. Pitoisuus siis laimenee tässä vaiheessa noin kuudesosaan.

Aspiointi- ja pakkausvaiheessa viemäriin aspiroidaan noin 103,68 L kyllästysliuosta, jonka pitoisuus on ■ g/L. Vähäisistä pesuliuoksista johtuen jäteliuoksen lopputilavuus kasvaa vain 163,68 L: aan. Laimentuneen kyllästysliuoksen pitoisuus on enää noin ■ g/L. Pitoisuus laimenee noin kolmasosan.

Pesu- ja kyllästysvaiheessa siis syntyy sivutuotteena paljon, mutta laimeaa jäteliuosta, verrattuna aspiointivaiheeseen, jossa syntyy vähän, mutta fosforipitoisempaa jätettä. Jäteliuosten määrät sekä pitoisuudet eri prosessivaiheissa vaikuttavat mahdollisten kehitystoimenpiteiden suunnitteluun esimerkiksi logistiikan kannalta.

## 7 LIUOSMÄÄRIEN OPTIMOINTI

Levyvalmistuksessa käytettävien kouttaus- ja kyllästysliuoksien kokonaismääriin on laskettu mukaan ylimäärää liuoksen kesken loppumisen välttämiseksi. Kouttausliuoksien ylimäärät ovat pieniä, joten niitä ei tarkastella liuosmäärien optimoinnin pohdinnassa. Samoin DX-linjalla valmistettavien liuosten ylimäärät ovat vähäisiä, joten myös ne jätetään pohdinnan ulkopuolelle. Kyllästysliuoksia taas tehdään PPL1- ja KOU3/4-linjoille eräkoosta riippuen isojakin ylimääriä.

Analyyttien reseptiikkaa tarkasteltaessa huomattiin, että pesuvaiheen pesu- ja saliiniliuoksiin valmistetaan vähemmän ylimäärää. Pesu- ja saliiniliuoksia annostellaan levyille lähes kaikissa erissä enemmän kuin kyllästysliuosta, jolloin niiden käyttömäärä on suurempi. Vaikka niitä tarvitaan prosessivaiheessa enemmän, pesu- ja saliiniliuoksiin valmistetaan pienemmät ylimäärät. Tämä huomattiin hieman oudoksi, sillä niiden loppuminen kesken erän olisi haitallisempaa, kuin kyllästysliuoksen loppuminen. Kyllästysliuoksen loppumisen huomaisi ultraäänilukija tai tuotantotyöntekijä. Kyllästysliuoksen loppuminen olisi myös helpompi jäljittää erän aikana. Pesu- ja saliiniliuosten kohdalla liuoksen loppuminen huomattaisiin todennäköisesti vasta tietyin väliajoin tehtävissä visuaalisissa tarkastuksissa tai linjaa tarkkailtaessa. Liuoksen loppumiskohtaa erän aikana ei kuitenkaan pystyittäisi määrittämään, sillä liuosten annostelun jälkeen on heti aspirointi. Herääkin kysymys, miksi pesu- ja saliiniliuoksia tehdään pienempiä ylimääriä kuin kyllästysliuosta.

Reseptiikassa huomattiin eroavaisuuksia. Työohjeiden alussa lasketaan eräkoon kerroin, jonka avulla lasketaan raaka-aineiden määriä, esimerkiksi nimikkeen 13806176 8000 levyn erän kyllästysliuos:

$$n = \frac{8000}{5000} = 1,6$$

n-kertoimella myös lasketaan kaikissa paitsi yhdessä löydetyssä ohjeessa kyllästysliuoksen loppumassa, esimerkiksi:

$$n \cdot 174 = 1,6 \cdot 174 = 278,4 \text{ kg}$$

Nimikkeen 13803597 eräohjeessa taas liuoksen loppumassa lasketaan eri tavoin:

$$\frac{\text{tilavuus (}\mu\text{l)}}{\text{kuoppa}}, \frac{\text{massa (g)}}{\text{levy}}$$

$$\text{levymäärä} \cdot \frac{\text{massa (g)}}{\text{levy}} = \text{käyttömäärä}$$

$$\text{käyttömäärä} + \text{ylimäärä (15 kg tai 23 kg)} = \text{valmistettava määrä}$$

Tätä laskutapaa käytetään pesu- ja saliniliuoksien laskemisessa ja ylimäärää lisätään 23 kg eräkoolle 1-5000 kpl ja 15 kg eräkoolle 5000-9000 kpl. Tällä tavalla laskettuna 13806176 erän loppumassaksi saadaan 235 kg.

Huomattiin että toisella laskutavalla nimikkeen 13806167 8000 levyn eräkoon kyllästysliuosta valmistuisi toisella loppumassan laskutavalla 43,4 kg eli 41,7 L vähemmän liuosta per erä.

Kyllästysliuoksien ylimääriä optimoimalla voitaisiin säästää raaka-ainekuluissa ja samalla vähentää fosforipäästöjä. Nimikkeen 13806176 8000 levyn erän kyllästysliuoksen laskutavalla tulevan 43,4 kg:n ylimäärän mahdollinen fosforisäästö oli ■ g. Tarkemmat laskut esitetty liitteessä 5.

Mahdollista raaka-aineen kuluissa säästämistä varten selvitettiin raaka-aineiden hintaa SAP-järjestelmästä. SAP-järjestelmän hinnoista laskettuna 13806176 nimikkeen 43,4 kg mahdollinen raaka-ainekulusäästö, joka on esitetty liitteessä 6.

Laskettiin kilohintojen perusteella 13806176:n työohjeen mukaisesti raaka-aineiden tarvittavat määrät 8000 levyn erän liuokselle, kaavalla:

$$n \cdot x$$

Jossa n=laskettu eräkerroin 1,6

Jossa x=raaka-aineelle työohjeeseen laskettu luku

13806176 nimikkeen kyllästysliuoksen 278,4 kg hinnaksi saatiin ■ €. Tästä laskettiin liuoksen kilohinta ■ €/kg.

Vuoden 2017 aikana tuotannossa aloitettua 8000 levyn 13806176 erää tehtiin 2017 aikana 10 erää. Näiden erien ylimäärien fosforin kokonaismäärä ja raaka-ainekustannukset ovat esitetty liitteessä 7.

Vuoden 2017 erien ylimäärät eivät aiheuta suuria fosforipäästöjä eivätkä ole kustannuksiltaan kovin suuret verrattuna valmiiden levyjen tuottoon. Pitää kuitenkin huomioida, että

nimikkeen 13806176 eräko 8000 tuli tuotantoon vasta 12.10.2017. Siitä lähtien nimikettä 13806176 on valmistettu pääasiallisesti 8000:n eräkoolla. Yhteensä kyseisen erän kaikkien ylimäärien fosforipäästöt ja raaka-ainekustannukset ovat esitetty liitteessä 8.

Noin vuoden aikavälillä noin 3,1 kg fosforipäästö sekä noin 2100 € kustannussäästöt eivät vaikuta paljoa, esimerkiksi verrattuna levyvalmistuksen vuonna 2017 käyttämään noin 208 kg fosforimäärään. Kustannussäästönä 2100 € on pieni verrattuna erien Perkin Elmerin internetsivuilla listattuun hintaan, jolla laskettuna myyntihinta olisi 19 246 400 €.

On myös pantava merkille, että kyseessä on vain yhden nimikkeen yhden eräkoon ylimäärät. Levyvalmistuksen OYS/PPL1/BLI- ja KOU3/4-linjojen eräohjeista löytyi vain yksi eräohje, jossa liuosylimäärä ei lasketa n-kertoimella.

Esimerkiksi nimikkeen 13806269 5000:n levyn erässä liuoksen loppumassa on 180,96 kg ja levyihin menevä liuoksen käyttömäärä 137,28 kg. Liuoksessa ylimäärää siis 43,68 kg tällä n-kerrointa käytävällä laskutavalla. Toisella laskutavalla ylimäärä olisi 15 kg, jolloin säästettäisiin 28,68 kg liuosta erää kohden. Vuoden 2017 aikana tehtiin näitä 5000:n levyn 13806269-eriä 31 kpl, jolloin ylimäärässä säästettävä kokonaisliuosmassa olisi 889,08 kg. Tässä liuosmäärässä fosforia olisi laskennallisesti █ g.

Voidaan päätellä, että ainakin suurimpia ylimääriä pienentämällä voitaisiin vähentää hie-man niin fosforipäästöjä kuin myös raaka-ainekustannuksia. Nimikkeen 13806176 8000:n levyn eriä myös tehdään yhä enemmän, joten ainakin kyseisen erän ylimäärään kannattaisi puuttua. Jos yleistetään, että kaikkien erien kyllästysliuosten kilohinta olisi █ €, koko vuoden 2017 ylimäärien hinta olisi siis 9892 kilolle noin █ €. Jos ylimääriä saataisiin optimoitua esimerkiksi neljännes, niin voitaisiin säästää █ € vuodessa. Samalla tavalla laskien fosforipäästöt vähentyisivät noin █ kilogrammalla.

## 8 LIUOSTEN KERÄILY

Kuten kartoituksesta huomaa, DX-linja tuottaa huomattavasti vähemmän fosfaattipitoista jätettä kuin PPL1/BLI- ja KOU3/4-linjat. Keräilyn tehokkuuden kannalta se olisiärkevin suunnata linjoihin, jotka tuottavat jätettä suurin määrin, eli tässä tapauksessa KOU3/4- ja PPL1- ja BLI- linjat.

On otettava huomioon myös prosessivaihe ja siinä suoritettavan keräilyn kannattavuus. Kouttausliuoksen aspiroinnissa keräily pitäisi kohdentaa pelkästään kouttausliuokseen tai koko prosessissa syntyvään jätteeseen. Tämä tuo esille ongelman: pelkkää kouttausliuosta keräiltäessä linjaan tarvitsee tehdä muutoksia niin aspiroinnissa kuin tyhjenyspumpeissa, sillä tämänhetkinen ratkaisu käyttää jokaiselle aspirointipäälle samaa paineastiaa. Kaikkien liuoksien keräilyssä taas keräiltävän jäteliuoksen määrä yli kolmenkertaistuu tuoden ongelmia logistiikkaan. Päätettiin, ettei itse linjastoihin ja niiden toimintoihin lähdetä tekemään muokkauksia, sillä tämä poistaisi koko linjan käytöstä testien ja linjan kvalifioinnin ajaksi, mikä ei olisi yritykselle kannattavaa. Myös rahallinen investointi uuteen linjastoon nähtiin liian suureksi.

Kun keräily kohdistuu kyllästysliuokseen, selviää pienemmillä muutoksilla. Aspirointivaiheessa, jossa kyllästysliuos imetään levyistä, ei synny muuta jäteliuosta aspiroinnista (pois lukien ajon alussa ja lopussa tulevat linjapesuliuokset). Tällöin saadaan helposti keskitettyä keräily fosforipitoiseen liuokseen. Kyllästysliuoksen kohdalla on otettava huomioon, että BLI-linjojen prosessissa tehtävissä nimikkeissä käytetään usein kyllästysliuoksia, jotka eivät sisällä lainkaan fosforia. Tällöinärkevintä olisi kohdistaa keräily KOU3/4-linjoille, sekä BLI-linjalla aspiroitaviin, fosforipitoisiin liuoksiin.

KOU3/4-linjoilla suoritettava keräily vaatisi keräilyastian, joka olisi helposti liikuteltavissa, mahtuisi tuotantolinjan suojaovien sisälle ja olisi tilavuudeltaan vähintään 200-250 litraa. Linjoilla on vähän tilaa ja kulkuväylät ahtaita, joten esimerkiksi pumppukärryillä liikuteltava säiliö ei tule KOU-linjoilla kysymykseen. 250 litran säiliö riittäisi 8000 kokoisen sarjan liuosten aspirointiin. Kyseinen sarja tehdään aamusta iltaan, mutta jos päivän työ koostuu esimerkiksi kahdesta 4000 levyn sarjasta olisi säiliö tyhjennettävä sarjojen välissä linjapesuliuosten takia. Käytännössä säiliö olisi tyhjennettävä jokaisen sarjan jälkeen. Keräily OYS/PPL1/BLI-linjojen erillä voitaisiin suorittaa samalla tavalla. Linjoilla on

kuitenkin enemmän tilaa verrattuna KOU3/4-linjoihin, joten pumppukärryllä siirrettävä isompi säilytysastia voisi mahtua linjalle.

Linjoilla kerättävä jäteliuos on toimitettava eteenpäin. Liuokset voitaisiin lähettää esimerkiksi Lassila & Tikanojalle käsiteltäväksi. Tässä vaihtoehdossa kuitenkin isojen liuosmäärien liikuttaminen ja säilyttäminen ovat ongelmallista. Jäteliuoksien pitkäaikaiseen säilyttämiseen ei yrityksessä ole tilaa, mutta jokapäiväinen jäteliuoksien kuljettaminen L&T:lle tulee kalliiksi. Kuljetuksen, jätteenkäsittelyn ja keräilyyn menevän työn hinta ei tule taloudellisesti kannattavaksi nykytilanteeseen verrattuna.

Yksi vaihtoehto liuosten keräilylle olisi johtaa jäteliuokset viemäriin hitaammin, jolloin taimitetaan fosforipiikejä viemärissä. Tämä vaatisi kuitenkin niin hitaan valutuksen, että se on käytännössä mahdotonta erämäärien vuoksi.

## 9 ANALYYSIMENETELMÄT

Seuraavassa osiossa käsitellään jäteliuoksen analysoinnissa käytettäviä määrittämissä menetelmiä sekä niiden periaatteita. Jäteliuosta analysoitiin mahdollisen sinkkisulfaattisaostuksen testaamista varten.

### 9.1 Spektrometria

Spektrometriassa analysoidaan sähkömagneettisen säteilyn ja aineen välistä vuorovaikutusta. Sähkömagneettinen säteily aiheuttaa tutkittavassa aineessa erilaisia prosesseja, muun muassa muutoksia elektroni-, vibraatio ja rotaatio-tiloissa.

Spektrofotometri on laite, jolla voidaan erottaa aallonpituudet toisistaan niiden vastavien intensiteettien mittaamiseksi. Aallonpituuksien erottamista kutsutaan dispersioksi ja se saadaan aikaan joko prismalla tai hilalla. Näkyvällä alueella oleva valo sisältää kaikkia näkyvän alueen aallonpituuksia ja spektrofotometria hyödyntämällä se voidaan hajottaa eri väreiksi eli spektriiksi. <sup>[13,17]</sup>

### 9.2 UV/Vis-Spektrofotometria

UV/Vis-spektrofotometrejä hyödynnetään kvantitatiivisessa analyysissä usein näytteen konsentraation määrittämiseen. Mittaukset perustuvat Lambert-Beerin lakiin, jonka perusteella näytteen konsentraatio voidaan laskea valon intensiteetin muutoksesta. Analysoitavan aineen absorptiokerroin on suoraan verrannollinen näyteaineen pitoisuuteen, kun tiedetään tietyt muuttujat: <sup>[17]</sup>

$$A(\lambda) = \varepsilon(\lambda) c b$$

Kaava 6. Lambert-Beerin laki. (Jaarinen S., Niiranen J., 1995, 50)

Jossa:  $A(\lambda)$ = Absorbanssi  
 $\varepsilon$ = molaarinen absorptiokerroin  
 $c$ = pitoisuus  
 $b$ = säteilyn näytteessä kulkema matka

Spektrofotometrin rakenne koostuu säteilylähteestä, monokromaattorista, näytetilasta ja valodetektorista. Rakenteensa puolesta spektrofotometrit voidaan jakaa yksisädespektrofotometreihin sekä kaksisädespektrofotometreihin. Yksisädelaitteessa mitataan ensin näytetausta, jonka jälkeen näytteen todellinen absorbanssi saadaan mitattua. Kaksisädelaitteella säteily hajotetaan ensin säteenjakajalla kahteen osaan, jotka ohjataan vuorotellen referenssikyvettä ja näytteen lävitse. Valonlähteenä spektrofotometreissa käytetään UV-alueella deuteriumlamppua, näkyvällä alueella joko volframi- tai volframi-halogenilamppua. <sup>[17]</sup>

Monokromaattori on spektrofotometrin oleellinen osa, jolla erotetaan kaikkia aallonpitoisuuksia sisältävästä valosta haluttu aallonpitoisuus. Säteilylähteen tuottama emissio ohjataan sisäänmenoraon kautta hilalle, jossa hila hajottaa säteilyn eri aallonpituuksiksi. Tämän jälkeen haluttu aallonpituus ohjataan monokromaattorin ulostulorakoon. Laitteen resoluutio eli kyky erottaa aallonpituudet toisistaan tarkasti, on riippuvainen hilan laadusta. Resoluutioon vaikuttavia tekijöitä ovat myös hilan kääntömekanismi sekä monokromaattorin sisään- ja ulostulorakojen leveydet. Kapeampi rako päästää monokromaattorista kapeamman aallonpituuskaistan, joka voi aiheuttaa säteilyn intensiteetin pienemistä sekä kohinaa. <sup>[17]</sup>

Jotta valoa voitaisiin analysoida, se on muutettava sähkösignaaliksi. Spektrofotometrissä sen tekee valodetektori. Hyvillä detektoreilla pystytään määrittämään pienetkin valomäärät tarkasti. Signaali on suoraan verrannollinen valointensiteettiin. Valomonistin on herkin valodetektorin, jonka toiminta perustuu valosähköiseen ilmiöön. Siinä valofotoni irrottaa valomonistinputken fotokatodin pinnasta elektronin fotonin energian ollessa tarpeeksi suuri. Elektroni kiihdytetään sähkökentän yli seuraavalle elektrodille, dynodille, jonka potentiaali on korkeampi kuin fotokatodilla. Kiihdytyksessä saadun lisäenergian takia elektronin törmätessä dynodiin, se irrottaa joukon uusia elektroneja, jotka kiihdytetään seuraavalle dynodille. Valomonistin detektorilla voidaankin monistaa suuria määriä elektroneja. <sup>[17]</sup>

Toinen yleinen valodetektorityyppi on puolijohdedetektorin eli diodirividetektorin. Se muodostuu rivissä olevista valodiodeista, jotka kaikki mittaavat itsenäisesti niihin tulevaa valoa. Diodirividetektorien aallonpituusalue on laajempi kuin valomonistimen ja se valodiodit havaitsevat säteilyä 1100 nm:iin saakka. Se on asemoitu kiinteästi hilan jälkeen niin, että jokainen eri diodi havaitsee eri aallonpituuden valoa. Tämä mahdollistaa kaikkien aallonpituuksien mittaamisen kerralla, sekä sen että aallonpituus ei muutu mittauksen aikana sillä hilaa ei tarvitse kääntää. <sup>[17]</sup>



### 9.3 Liekkiatomiabsorptiospektrofotometria

Atomiabsorptiospektrofotometria on herkkä ja selektiivinen tekniikka ja siksi yksi käytetyimmistä atomispektrometrian lajeista. Sitä käytetään alkuainemäärytyksiin eikä sillä havaita yhdisteitä, vaan niistä analyysin aikana hajotettuja atomeja. <sup>[14,17]</sup>

Liekkiatomiabsorptiospektrofotometrilaitteessa (FAAS) käytettävä onttokatodilamppu määräytyy tutkittavan alkuaineen mukaan. Lamppu lähettää valoa kapealla, alkuaineen absorboimalla aaltopituudella, koska alkuaineiden absorptiospektri on huomattavasti pienempi kuin monokromaattoreilla saavutettava resoluutio. Kun lampun emissio valitaan tutkittavan alkuaineen mukaan, vain tutkittava alkuaine absorboi. Lampulla viritetään atomit korkeammalle elektronitilalle, jolloin atomit emittoivat niille tyypillistä valoa, jota voidaan mitata. <sup>[17]</sup>

FAAS-tekniikassa näyte ohjataan sumuttimeen, jossa siitä muodostuu aerosoli. Aerosoli johdetaan sekoituskammioon missä palava kaasu ja hapetin ohjaavat sen polttimoon. Näyte tulee polttimon rakkoon, jossa se sytytetään palamaan. Liekki haihduttaa aerosolin-pisaroiden sisältämän liuottimen synnyttäen hiukkasia. Atomit absorboivat onttokatodilampun lähettämää valoa ja absorboituminen havaitaan detektorilla. <sup>[17]</sup>

### 9.4 Ammoniummolybdaattimenetelmä

Ammoniummolybdaattimenetelmä perustuu ortofosfaatti-ionien reaktioon happamassa molybdaatti- ja antimoni-ioneja sisältävässä liuoksessa ja siinä syntyvään antimoni fosfomolybdaattikompleksiin.

Kompleksi pelkistetään askorbiinihapolla vahvasti värjäytyneen molybdeenin sinisen kompleksin muodostumiseksi. Kompleksin absorbanssin mittaamisella saadaan määritettyä liuoksessa olevan ortofosfaatin määrä.

Polyfosfaatti ja jotkut organofosforiyhdisteet määritetään muuttamalla ne molybdaattireaktiivisiin ortofosfaateiksi rikkihappohydrolyysillä. Monet organofosforiyhdisteet muutetaan ortofosfaateiksi peroksidisulfaatilla mineralisoimalla. <sup>[18]</sup>

## 10 KOKEELLINEN OSA

### 10.1 Sinkkisulfaattireagentin sinkkipitoisuus

Sinkkisulfaatti ( $\text{ZnSO}_4$ ) -reagentin sopivuutta saostusta varten testattiin analysoimalla sen sinkkipitoisuus. Sinkkipitoisuuden tiedettiin olevan noin 2,5 prosentin luokkaa, mutta tarkkaa pitoisuutta ei ollut tiedossa. Analyysi suoritettiin Turun Ammattikorkeakoulun Lemminkäisenkadun toimipisteen laboratoriotiloissa. Analyysin suunnitteluun käytettiin analyysilaitteen mukana tullutta Shimadzu Corporationin Atomic Absorption Spectrophotometry Cook Book:ia. <sup>[19]</sup> Käytettävät astiat pestiin 1:1 suhteella valmistetulla  $\text{HNO}_3$  liuoksella.

Standardisuoraa varten käytettiin Wallac Oy:n tarjoamaa analyysilaatuista sinkkisulfaatti heptahydraattia. Valmistettiin Zn-perusliuos, jonka pitoisuus on 100 ppm:

*Tarvittava Zn määrä:*

$$M_{\text{Zn}} = 65,38 \text{ g}$$

$$m_{\text{Zn}} = 0,100 \text{ g}$$

$$n_{\text{Zn}} = 0,00152951 \text{ mol}$$

*Tarvittava  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$  määrä:*

$$M_{\text{ZnSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}} = 287,56 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$$

$$n_{\text{ZnSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}} = 0,00152952 \text{ mol}$$

$$m_{\text{ZnSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}} = 0,4398 \text{ g}$$

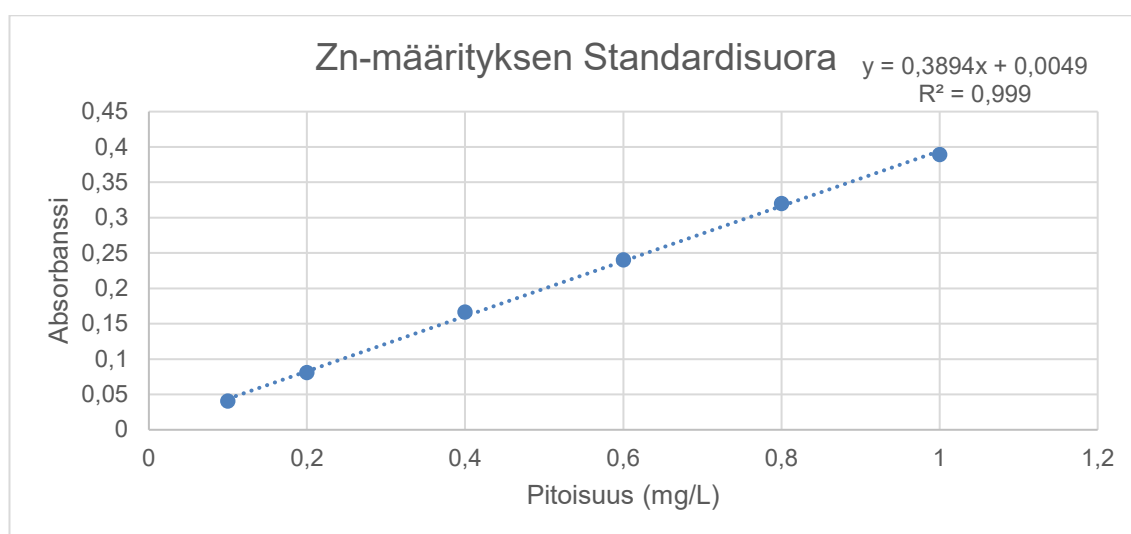
Liuotettiin 0,4398 g  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  30 ml: aan 1:1  $\text{HNO}_3$ -liuokseen. Liuoksen jäähtyttyä täytettiin merkkiin 1000 ml mittapullossa. Varastoliuoksesta valmistettiin standardit, joiden pitoisuudet olivat 0,1 ppm, 0,2 ppm, 0,4 ppm, 0,6 ppm, 0,8 ppm, 1 ppm, 2 ppm, 3 ppm, 4 ppm sekä 5 ppm. Kaikki standardit käsiteltiin 1+1 suhteen  $\text{HNO}_3$  liuoksella.

$\text{ZnSO}_4$ -reagent-näytteessä tiedettiin olevan noin 2,5 % sinkkiä, josta laskettiin 100 ml sisältävän noin 2500 ppm sinkkiä. Tehtiin laimennokset 1/500, 1/1000, 1/2000, 1/5000 sekä 1/10000. Näytteissä käytettiin liuottimena samaa typpihappoliuosta kuin standardeille. Analyysivaiheessa huomattiin laimennettujen näytteiden Zn-pitoisuuksien ylittävän väkevimmän standardin pitoisuuden, joten tehtiin laimennokset 1/50000 ja 1/100000.

Standardit ja näytteet analysoitiin Shimadzu AA6650 AAS- laitteella, aallonpituudella 213,9 nm.

### 10.1.1 Sinkkimäärityksen tulokset

Ennen sinkin määrittämistä tiedettiin  $ZnSO_4$ -reagentin sinkkipitoisuuden olevan noin 2,5 %. Sinkkisulfaattiheptahydraatista tehdyt standardit antoivat seuraavan standardisuoran:



Kuvio 7.  $ZnSO_4$ -reagentin sinkkipitoisuusmäärityksen standardisuora.

Standardisuoran avulla laskettiin näytteiden Zn-pitoisuus, hyödyntäen suoran yhtälöä  $y=0,3894x + 0,0049$ . Näytelaimennoksien 1/500-1/10000 absorbanssi alitti pienimmän standardin absorbanssin, joten niitä ei huomioitu:

Taulukko 8.  $ZnSO_4$ -reagentin näytteiden absorbanssitulokset.

Näytelaimennokset	
Laimennos	Abs(Ka)
1/500	1,5573
1/1000	1,4990
1/2000	1,4014
1/5000	1,1925
1/10000	0,7809
1/50000	0,2072
1/100000	0,1151

$$\frac{1}{50000} \text{ laimmenoksen pitoisuus:}$$

$$y = 0,2894x + 0,0049$$

$$x = \frac{y - 0,0049}{0,0394}$$

$$x = \frac{0,207267 - 0,0049}{0,03894}$$

$$x = 0,5196 \frac{\text{mg}}{\text{L}}$$

$$0,5196 \frac{\text{mg}}{\text{L}} \cdot 50000 = 25980 \frac{\text{mg}}{\text{L}}$$

ZnSO<sub>4</sub>-reagentin pitoisuus määritettiin olevan siis 2,598 g/L, mikä on lähellä noin 2,5 % arvioitua pitoisuutta.

## 10.2 Jäteliuoksen fosforipitoisuus

Jäteliuos keräiltiin aspirointi- ja pakkausvaiheen lopussa OYS/PPL1/BLI-linjaston BLI-aspirointilinjalta. Jäteliuos on suurimmaksi osaksi nimikkeen 13806469 Anti-IRT kyllästysliuosta sisältäen hieman linjapesuliuksia. Jäteliuoksen teoreettisen pitoisuuden laskettiin olevan noin 1100 mg/L. Työ suoritettiin ISO EN 6878:2004, Water quality – Determination of phosphorus – Ammonium molybdate spectrometric method- standardin pykälän 7 ohjeistuksen mukaan. Tarvittava lasitavara pestiin standardin ohjeistuksen mukaan. <sup>[18]</sup>

Valmistetusta ortofosfaatin varastoliuoksesta tehtiin laimennokset 0,04 – 0,4 mg/L standardin mukaan. Valmistettiin näytteet, joiden loppulaimennokset olivat 1/20000, 1/10000, 1/6666, 1/5000 ja 1/4000. Laimennokset ja standardit säädettiin rikkihapolla pH 1:een.

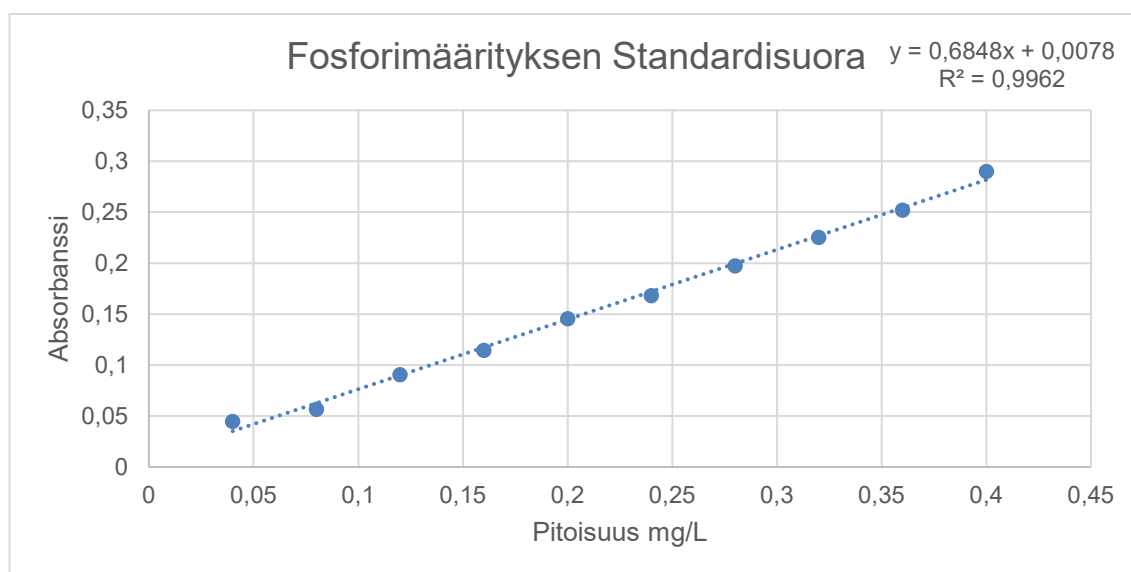
Pipetoitiin 40 ml näytteitä ja standardeja esipestyihin erlenmeyerkolveihin. Lisättiin 4 ml kaliumpersulfaattia ja mineralisoitiin näytteitä 30 minuuttia autoklaavissa 115 °C:ssa. Annettiin näytteiden ja standardien jäähtyä, säädettiin pH arvoksi 3-10 0,7 ml:lla 2 M NaOH liuosta. Siirrettiin liukset 50 ml:n mittapulloihin ja laimennettiin noin 40 ml: aan.

Lisättiin mittapulloihin sekoittaen 1 ml askorbiinihappoa ja 30 sekunnin kuluttua lisättiin 2 ml happomolybdaattiliuosta. Täytettiin merkkiin ja sekoitettiin.

Näytteet ja standardit analysoitiin Shimadzu ORDIOR-läpivirtaus spektrofotometrilla, TurkuAMK BIO 2035 serial no. A114547. Analysoitiin kaksi erää, aallonpituudella 880 nm.

### 10.2.1 Fosforimäärityksen tulokset

Nimikkeen 13806469 Anti-IRT analyytin kyllästysjäteliuoksen teoreettiseksi fosforipitoisuudeksi laskettiin noin 1,1 g/L. SFS-EN ISO 6878-standardin pykälän 7.4.3.1 mukaan valmistettu standardi suora antoi seuraavan tuloksen:

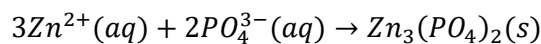


Kuvio 8. Fosforimäärityksessä käytetty standardisuora.

Standardisuoran avulla laskettiin näytteiden fosforipitoisuus, hyödyntäen suoran yhtälöä  $y=0,6848x + 0,0078$ . Näytteen N1 absorbanssi alle pienimmän standardin absorbanssin, joten sitä ei huomioitu. Näytteiden pitoisuuksien keskiarvoksi saatiin 1,09 g/L, mikä oli lähellä teoreettista arvoa 1,07 g/L. Tarkemmat tulokset ja laskutapa esitetty liitteessä 9.

### 10.3 Saostuskokeet

Saostuskokeilla tutkittiin  $ZnSO_4$ -reagent-jätteen sopivuutta linjajätteen fosforin saostamiseen. Tätä varten laskettiin aiemmin analysoitujen  $ZnSO_4$ -reagentin ja jäteliuoksen pitoisuuksista tarvittava määrä  $ZnSO_4$ -reagentia saostukseen sekä ionitulo. Ensin laskettiin tarvittava määrä  $ZnSO_4$ -reagentia:



Kaava 7. Sinkki-ionin reaktio fosfaatti-ionin kanssa

*Sinkkiä tarvitaan  $\frac{3}{2}$  suhteessa fosfaattiin*

*Saostettava jäteliuos määrä = 20 ml*

*Jäteliuoksen P pitoisuus =  $1107,573988 \frac{mg}{L}$*

$$\text{Lasketaan } PO_4^{3-} \text{ pitoisuus: } 1107,573988 \text{ mg} \cdot \left( \frac{94,9714 \frac{g}{mol}}{30,9737 \frac{g}{mol}} \right) = 3396,037679 \frac{g}{L}$$

*Tällöin 20 ml sisältää 67,92075358 mg fosfaattia, jonka ainemäärä on:*

$$M_{(PO_4^{3-})} = 94,9714 \frac{g}{mol}$$

$$n = \frac{0,0679207536 \text{ g}}{94,9714 \frac{g}{mol}} = 7,151706048 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

*Jolloin sinkkiä =  $\frac{3}{2} \cdot 7,151706048 \cdot 10^{-4} \text{ mol} = 0,0010727559 \text{ mol}$ , jonka massa:*

$$M_{(Zn)} = 65,38 \frac{g}{mol}$$

$$m_{(\text{Zn})} = 0,0010727559 \text{ mol} \cdot 65,38 \frac{\text{g}}{\text{mol}} = 0,0701367812 \text{ g} = 70,13678121 \text{ mg}$$

Tarvittava 70,1 mg sinkkiä saadaan tilavuudesta: 2,7 ml

$$\text{Saostukseen 10 kertainen ylimäärä} = 10 \cdot 2,699645156 \text{ ml} = 26,99645156 \text{ ml} \approx 27 \text{ ml}$$

Tämän jälkeen laskettiin ionitulo saostumisen varmistamiseksi:

$$\text{ZnSO}_4 - \text{reagent} - \text{liuoksen Zn pitoisuus: } 25,98 \frac{\text{g}}{\text{L}}$$

$$n = \frac{25,98 \text{ g}}{65,38 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} = 0,3973692261 \text{ mol}$$

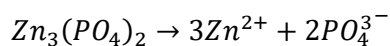
$$c = 0,3973692261 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

$$\text{Jäteliuoksen P - pitoisuus: } 1,107573988 \frac{\text{g}}{\text{L}}$$

$$\text{Tämän } \text{PO}_4^{3-} \text{ pitoisuus: } 1,107573988 \text{ g} \cdot \left( \frac{94,9714 \frac{\text{g}}{\text{mol}}}{30,9737 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} \right) = 3,396037679 \frac{\text{g}}{\text{L}}$$

$$n = \frac{3,396037679 \text{ g}}{94,9714 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} = 0,0357585302 \text{ mol}$$

$$c = 0,0357585302 \text{ mol/L}$$



$$K_{sp_{\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2}} = 5 \cdot 10^{-36} (\text{mol} \cdot \text{L})^3$$

Testiliuoksen lopputilavuus = 29 ml

$$[\text{Zn}^{2+}] = 0,397369226 \text{ M} \cdot \frac{9 \text{ ml}}{29 \text{ ml}} = 0,1233214839 \text{ M}$$

$$[\text{PO}_4^{3-}] = 0,0357585302 \text{ M} \cdot \frac{20 \text{ ml}}{29 \text{ ml}} = 0,246610553 \text{ M}$$

$$[Zn^{2+}]^3 \cdot [PO_4^{3-}]^2 = 0,1233214839^3 M^3 \cdot 0,246610553^2 M^2$$

$$= 1,14 \cdot 10^{-4} > K_{sp}^{[2]}$$

*Teoreettisesti saostumaa muodostuu*

ZnSO<sub>4</sub>-reagentin vähäisyyden vuoksi valmistettiin vielä sinkkisulfaattiheptahydraatista liuos, joka on pitoisuudeltaan saostukseen riittävä:

*Tarvittava määrä sinkkiä 20 ml jäteliuoksen saostamiseen = 70,1 mg*

*10 kertainen ylimäärä = 701 mg*

*Eli tehdään esim. 35068  $\frac{mg}{L}$  sinkkipitoista liuosta, josta 20 ml sisältää 701 mg Zn.*

$$M_{ZnSO_4 \cdot 7 H_2O} = 287,56 \frac{g}{mol}$$

$$M_{(Zn)} = 65,38 \frac{g}{mol}$$

$$m_{(Zn)} = 3,506839061 g$$

$$n_{(Zn)} = \frac{3,506839061 g}{65,38 \frac{g}{mol}} = 0,0536377954 mol$$

$$Josta\ tarvittava\ m_{ZnSO_4 \cdot 7 H_2O} = 0,0536377954 mol \cdot 287,56 \frac{g}{mol} = 15,42408445 g$$

Alkuperäinen suunnitelma oli testata pH alueet: säätämätön, 6, 7, 8, 9, 10 mutta jäteliuos loppui kesken. Tehtiin siis saostuskokeet kolmella eri pH:lla. pH-arvoiksi valittiin liuosten säätämätön pH, pH neutraali 7 sekä korkea pH 10. pH 10 testattiin vain sinkkisulfaattiheptahydraattiliuoksella jäteliuoksen loppumisen vuoksi.

Valmistettiin saostusnäytteet ZnSO<sub>4</sub>-reagentista ja jäteliuksesta seuraavasti: 27 ml ZnSO<sub>4</sub>-reagent ja 20 ml jäteliuosta. pH säätämättömän liuoksen pH oli 4,45. Valmistettiin vastaavat liukset ZnSO<sub>4</sub>·7 H<sub>2</sub>O-liuoksella: 20 ml ZnSO<sub>4</sub>·7 H<sub>2</sub>O-liuosta ja 20 ml jäteliuosta. Säätämätön pH oli 4,44.

Valmistettiin vastaavat liukset molemmilla saostusreagensseilla ja säädettiin pH 7: ään käyttäen 2 M NaOH: a. Valmistettiin lopuksi vastaava ZnSO<sub>4</sub>·7 H<sub>2</sub>O-saostus, säädettiin pH 10,25 käyttäen 1 ml 2 M NaOH.



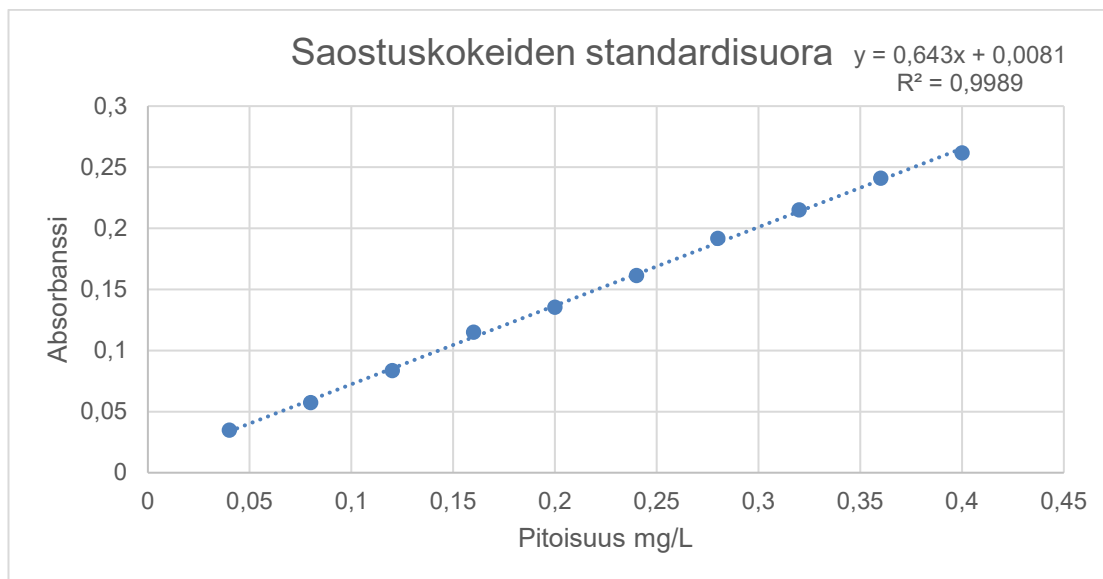
Saostusvaiheessa liuosta sekoitettiin 250 rpm nopeudella 5 minuuttia ja annettiin seistä yön yli. Seosta tarkastettiin ensin visuaalisesti ja tultiin siihen tulokseen, että yritykselle optimaalinen pH-säätämätön saostuskoe ei saostanut kunnolla. Saostumista oli tapahtunut erittäin pieni filmi dekanterilasin pohjalle.

pH 7:n saostuskokeissa esiintyi selvää saostumaa.  $ZnSO_4$ -reagent sai aikaan rakeisemman sakan. pH 10:n saostuksessa kolloidisakka, mikä johtui todennäköisimmin sinkkihydroksidin muodostumisesta.

Suoritettiin fosforianalyysi standardin ISO EN 6878:2004, Water quality – Determination of phosphorus – Ammonium molybdate spectrometric method- standardin pykälän 7 ohjeistuksen mukaan. Standardisuora ja näytteet valmistettiin samalla tavalla kuin aikaisemmassa fosforin määrittämisessä. Saostusnäytteet otettiin kirkkaasta faasista, joista tehtiin laimennokset.

### 10.3.1 Saostuskokeiden fosforimittausten tulokset

Standardisuora valmistettiin SFS-EN ISO 6878-standardin pykälän 7.4.3.1 tavalla. Saostusnäytteet otettiin kirkkaasta faasista, joista tehtiin laimennokset ja käsiteltiin saman standardin pykälän 7.4 menetelmän mukaisesti.



Kuvio 9. Saostuskokeiden analysoinnissa käytetty fosforin standardisuora.

Standardisuoran avulla laskettiin näytteiden fosforipitoisuus, hyödyntäen suoran yhtälöä  $y=0,643x + 0,0081$  samalla tavalla kuin muissakin analyseissä. pH 7,01 ZnSO<sub>4</sub>-reagentin 1/12000 laimennosta ei huomioitu sen absorbanssin ollessa pienempi kuin pienimmän standardin absorbanssi. Pitoisuudet ja fosforin väheneminen esitetty taulukossa 9. Tarkat tulokset laimennoskertoimiseen ja absorbansseineen esitetty liitteessä 10.

Taulukko 9. Saostuskokeiden fosforimäärityksen pitoisuudet sekä fosforin väheneminen prosentteina.

ZnSO <sub>4</sub> -reagent saostus pH 4,54	Pitoisuus (mg/L)	Fosforin väheneminen
<b>Näyte 1</b>	1102	0,51 %
<b>Näyte 2</b>	1218	-9,96 %
ZnSO <sub>4</sub> · 7 H <sub>2</sub> O saostus pH 4,44	Pitoisuus (mg/L)	Fosforin väheneminen
<b>Näyte 1</b>	1376	-24,24 %
<b>Näyte 2</b>	1428	-28,94 %
ZnSO <sub>4</sub> -reagent saostus pH 7,01	Pitoisuus (mg/L)	Fosforin väheneminen
<b>Näyte 1</b>	Ei huomioitu	Ei huomioitu
<b>Näyte 2</b>	507	54,24 %
ZnSO <sub>4</sub> · 7 H <sub>2</sub> O saostus pH 7,02	Pitoisuus (mg/L)	Fosforin väheneminen
<b>Näyte 1</b>	538	51,45 %
<b>Näyte 2</b>	521	52,98 %
ZnSO <sub>4</sub> · 7 H <sub>2</sub> O saostus pH 10,25	Pitoisuus (mg/L)	Fosforin väheneminen
<b>Näyte 1</b>	118	89,31 %
<b>Näyte 2</b>	415	62,51 %

Kuten jo visuaalisesti arvioitiin, pH-säätämätön saostus ei onnistunut. pH 7:n saostuksen noin 50 %:n saostustehokkuus on pienehkö. Myöskään pH 10:n saostuksen kolloidinen saostuma ei ole optimaalinen. Jatko testejä tulisi tehdä, jotta saataisiin täysi varmuus parhaasta pH-alueesta saostukselle.

## 11 JOHTOPÄÄTÖKSET

Fosfori on luonnonaineena ehtyvä, eikä sitä voida korvata. Fosforin kiertokulussa sitä päätyy jätevesien kautta vesistöihin, mikä aiheuttaa rehevöitymistä. Suurimpia fosforipäästöjen aiheuttajia ovat maatalous ja karjantuotanto, ei niinkään teollisuus. Wallac Oy:n fosforipäästöt tuottavat kuitenkin haittaa niin rahallisesti jätevesimaksujen muodossa kuin myös ympäristöajattelun kannalta. Ympäristötietous on koko ajan ajankohtaisempaa ja luonnonvarojen suojeleminen tärkeää. Opinnäytetyössä perehdyttiin ongelmaan ja sen alkulähteisiin ja esitettiin ratkaisuja.

Wallac Oy tuottaa vuosi vuodelta enemmän reagensseja ja laitteita. Valmistettavat levy määrät ja eräkoot ovat kasvaneet tasaisesti. Wallac Oy:n HSE-politiikka linjaa yrityksen pyrkivän ympäristönäkökohdissa kestävän kehityksen periaatteisiin.

ZnSO<sub>4</sub>-reagent-jätteen käyttö fosfaatin saostamiseen on testien valossa mahdollista, joskin vain pH-säädön jälkeen. Käytännössä kyseistä jätettä ei kuitenkaan voida hyödyntää, sillä ZnSO<sub>4</sub>-reagentia tulee jätteeksi epätasaisesti ja vain erittäin pieniä määriä verrattuna fosforipitoisiin jäteliuoksiin. Jos saostaminen haluttaisiin tehdä itse, olisi kannattavampaa ostaa kaupallista saostinta, esimerkiksi ferrisulfaattia. Yrityksellä on tällä hetkellä rajallisesti tilaa, joten uusia laitteistoja ja toimintavaiheita on hankala sijoittaa.

Jäteliuosten keräily valmistuslinjoilta olisi hyvä tapa vähentää fosforin pääsyä viemäriin, mutta tilanpuute on tässäkin ratkaisevia tekijöitä. Tuotantolinjoilla kaikki tila on jo käytössä. Ylimääräisten jättesäiliöiden paikalle tuominen vähentäisi liikkumatilaa, lisäten myös työskentelyn tapaturmariskiä. Jättesäiliöiden sijoittaminen linjalta muualle, esimerkiksi varastotiloihin, taas vie työaikaa lisääntyneinä työvaiheina. Logistiset kulut suurille liuosmäärille taas nousisivat esimerkiksi Lassila & Tikanojan kuljettamana suuriksi, jolloin jätevesimaksuissa saatu säästö menettää merkityksensä.

Fosforipäästöjen vähentämiseksi esitetään pääsääntöisesti liuosylimäärien optimointia. Vaikka se ei vielä itsessään vaikuta ongelmaan suuresti, säästää se pitkällä tähtäimellä materiaalikuluja, sekä vähentää fosforipitoisen jätteen päätymistä viemäriin. Käyttöliuosten ylimäärien optimoinnissa ainoa investointi olisi työohjeiden reseptiikan uudelleenlaskeminen, ja se helpottaisi myös tuotantotyöskentelyä.

Loppujen lopuksi tultiin siihen tulokseen, että liuosten kuljettaminen muualle puhdistettavaksi, yrityksen sisällä tehtävä puhdistus sekä liuosten saostaminen yrityksen sisällä

olisivat toimenpiteinä kalliita ja aikaa vieviä. Käyttöliuosten ylimäärien optimoinnilla saadaan vähennettyä fosforijätteen määrää hieman, mutta jatkossakin on todennäköisesti vain maksettava saatu lisäjätevesimaksu.

## LÄHTEET

- 1 PerkinElmer Turku Site 2016. [Verkkoaineisto]. [Viitattu 12.10.2018]. Saatavana PerkinElmer Wallac Oy -intranetistä. Vaatii käyttöoikeuden.
- 2 PerkinElmer Wallac Oy. 2018. Laatukäsikirja.
- 3 PerkinElmer Wallac Oy:n teollisuusjätevesisopimus
- 4 PerkinElmer Wallac Oy. 2018. HSE-käsikirja.
- 5 Zumdahl, S. & Zumdahl, S. 2014. Chemistry, 9th Edition. Brooks/Cole cop. 2014. 942-955
- 6 Euroopan komissio, lehdistötiedote tietokanta, Brysseli, 2013.  
[http://europa.eu/rapid/press-release\\_IP-13-658\\_en.html](http://europa.eu/rapid/press-release_IP-13-658_en.html) [Viitattu 2.11.2018]
- 7 Berninger, K.; Pihl, T.; Kasanen, P.; Mikkola, A.; Tynkkynen, O.; Vahala, R. (Valtioneuvoston kanslia, 2017-09-15) Jätevesien fosfori hyötykäyttöön – teknologioita ja ohjauskeinoja [http://julkaisut.valtioneuvosto.fi/bitstream/handle/10024/80670/62\\_Jatevesienfosforihyotykyttoon\\_30082017.pdf](http://julkaisut.valtioneuvosto.fi/bitstream/handle/10024/80670/62_Jatevesienfosforihyotykyttoon_30082017.pdf) [Viitattu 28.10.2018]
- 8 FitzSimons D. W. & Porter R. 2009. Phosphorus in the environment: Its Chemistry and Biochemistry. CIBA Foundation Symposium, John Wiley & Sons inc. 1-6
- 9 Ferguson J. F., Jenkins D., Menar A. B., 1971. Chemical processes for phosphate removal, Water Research Volume 5, Issue 7, 369-371  
<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/0043135471900017> [Viitattu 15.10.2018]
- 10 Karpinsky, P. & Wey, J. 2002. Precipitation processes: Handbook of industrial crystallization. 2<sup>nd</sup> edition. Myerson, A. Butterworth Heinemann, Boston, 141
- 11 Kind, M. 2002. Colloidal aspects of precipitation processes. Chemical engineering science 57 (2002) s.4287–4293. Viitattu 13.9.2018: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0009250902003457>
- 12 Mullin, J.W., 2012. Crystallization and Precipitation, Ullmann's Encyclopedia of industrial chemistry, University College London. 583,585
- 13 Saarinen H. & Lajunen L. 2000. Analyttisen kemian perusteet, 5.painos. Hakapaino Oy, Helsinki, 74-76, 194-19514 PerkinElmer Wallac Oy. 2018. HSE-käsikirja.
- 14 Lehtonen P. & Sihvonen M. 2004. Laboratorioalan analyttinen kemia. Edita Prima Oy, 51-53, 212,222
- 15 Kangas, A, 2017. Haja-asutuksen jätevedet – Lainsäädäntö ja käytännöt, Ympäristöministeriö [http://julkaisut.valtioneuvosto.fi/bitstream/handle/10024/80090/YO\\_2017\\_Haja\\_asutuksen\\_jatevedet\\_Final.pdf?sequence=3&isAllowed=y](http://julkaisut.valtioneuvosto.fi/bitstream/handle/10024/80090/YO_2017_Haja_asutuksen_jatevedet_Final.pdf?sequence=3&isAllowed=y) [Viitattu 28.10.2018], 18
- 16 PerkinElmer Wallac Oy. 2017. Levyvalmistuksen yleiset menettelyohjeet.
- 17 Jaarinen S., Niiranen J., 1995. Laboratorion Analyysitekniikka, Oy Edita Ab, 49-56, 69-73
- 18 SFS-EN ISO 6878. Water quality – Determination of phosphorous – ammonium molybdate spectometric method. Suomen standardoimisliitto. Vahvistettu 18.10.2004
- 19 Shimadzu Cook book -käyttökirja. Saatavana TUAMK optima intranetistä. Vaatii käyttöoikeuden.

20. Chul-Min S., Jeong-Sik P., Sook Hyon P., Jae-Gon K., In-Hyum N. 2012. Optimum Condition of Soil Dispersion for Remediating Heavy Metal-Contaminated Soils using Wet Magnetic Separation <https://www.researchgate.net/publication/269937507> Optimum Condition of Soil Dispersion for Remediating Heavy Metal-Contaminated Soils using Wet Magnetic Separation [Viitattu 5.11.2018]

## Liite 1. Kolme viimeisintä Wallac Oy:n jätevesianalyysi-raporttia

Määrittely	Yksikkö	ID/pvm			Velvoiteraja-arvot/d Keskim./max		Syy/huomio
		10439/17.7.2017 (ma)	10533/18.7.2017 (ti)	10642/19.7.2017 (ke)			
Vuorokausivirtaama	m <sup>3</sup> /d	49	49	55	80/200	OK	
pH (25 C)		7,2	6,1	7,1	6 - 11	OK	
COD (Cr)	mg/l	2200	2700	2000			
COD (Cr) kuorma	kg/d	<b>110</b>	<b>130</b>	<b>110</b>	50/110	<b>YLITYS!</b>	EtOH + WC
BOD7(ATU)	mg/l	1300	1700	1400			
BOD7(ATU) kuorma	kg/d	<b>65</b>	<b>83</b>	<b>75</b>	15/40	<b>YLITYS!</b>	Talousvesi (WC)
Kokonaisfosfori	mg/l	21	19	14			
Fosforikuorma	kg/d	1	0,94	0,78	1.5/3	OK	WC + ?
Kokonaistyyppi	mg/l	59	58	61			
Typpikuorma	kg/d	2,9	2,8	3,3	10/30	OK	
Kiintoaine	mg/l	410	310	220			
Kiintoainekuorma	kg/d	20	15	12	25/65	OK	
Rasva	mg/l	NA	NA	NA	150		Ei mitattu

Määrittely	Yksikkö	ID/pvm			Velvoiteraja-arvot/d Keskim./max		Syy/huomio
		19352/13.11.2017 (ma)	19433/14.11.2017 (ti)	19502/15.11.2017 (ke)			
Vuorokausivirtaama	m <sup>3</sup> /d	67	64	67	80/200	OK	
pH (25 C)		8,5	8,2	8,4	6 - 11	OK	
COD (Cr)	mg/l	2000	1300	2000			
COD (Cr) kuorma	kg/d	130	82	130	50/110	YLITYS!	EtOH + WC
BOD7(ATU)	mg/l	1200	940	1100			
BOD7(ATU) kuorma	kg/d	83	60	76	15/40	YLITYS!	Talousvesi (WC)
Kokonaisfosfori	mg/l	23	10	18			
Fosforikuorma	kg/d	1,5	0,66	1,2	1.5/3	OK	WC + ?
Kokonaistyyppi	mg/l	69	44	50			
Typpikuorma	kg/d	4,6	2,8	3,3	10/30	OK	
Kiintoaine	mg/l	710	350	270			
Kiintoainekuorma	kg/d	47	22	18	25/65	OK	
Rasva	mg/l	NA	NA	NA	150		Ei mitattu



Määrittely	Yksikkö	ID/pvm			Velvoiteraja-arvot/d Keskim./max		Syy/huomio
		9916/2.7.2018 (ma)	10116/3.7.2018 (ti)	10162/4.7.2018 (ke)			
Vuorokausivirtaama	m3/d	52	59	57	80/200	OK	
pH (25 C)		7,4	7,5	8,1	6 - 11	OK	
COD (Cr)	mg/l	2500	2700	1000			
COD (Cr) kuorma	kg/d	130	160	59	50/100	YLITYS!	EtOH + WC
BOD7(ATU)	mg/l	700	1600	700			
BOD7(ATU) kuorma	kg/d	36	93	40	15/40	YLITYS!	Talousvesi (WC)
Kokonaisfosfori	mg/l	8,8	19	11			
Fosforikuorma	kg/d	0,46	1,1	1,63	1.5/3	YLITYS!	WC + ?
Kokonaistyyppi	mg/l	56	60	56			
Typpikuorma	kg/d	2,9	3,5	3,2	10/30	OK	
Kiintoaine	mg/l	500	330	180			
Kiintoainekuorma	kg/d	26	20	10	25/65	Ok	
Rasva	mg/l						Ei mitattu

**Liite 2. Yleisimpien fosfaattiyhdisteiden K<sub>sp</sub>-arvoja.  
(Chul-Min S., Jeong-Sik P., Sook Hyon P., Jae-Gon K.,  
In-Hyum N., 2012)**

Formula	Compound	K <sub>sp</sub> (25°C)
Aluminium phosphate	AlPO <sub>4</sub>	9.84×10 <sup>-21</sup>
Cadmium phosphate	Cd <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	2.53×10 <sup>-33</sup>
Calcium phosphate	Ca <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	2.07×10 <sup>-33</sup>
Copper(II) phosphate	Cu <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	1.40×10 <sup>-37</sup>
Iron(III) phosphate	FePO <sub>4</sub>	1.30×10 <sup>-22</sup>
Magnesium phosphate	Mg <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	1.04×10 <sup>-24</sup>
Nickel(II) phosphate	Ni <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	4.74×10 <sup>-32</sup>
Zinc phosphate	Zn <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	9.0×10 <sup>-33</sup>

### Liite 3. Fosfaattianionien ja kalsiumionien tasapainoyhtälöitä. (Ferguson J. F., Jenkins D., Menar A. B., 1971)

Equilibrium	Log equilibrium*constant 298 K
$\text{H}_3\text{PO}_4 = \text{H}^+ + \text{H}_2\text{PO}_4^-$	-2.1
$\text{H}_2\text{PO}_4^- = \text{H}^+ + \text{HPO}_4^{2-}$	-7.2
$\text{HPO}_4^{2-} = \text{H}^+ + \text{PO}_4^{3-}$	-12.3
$\text{H}_3\text{P}_2\text{O}_7^- = \text{H}^+ + \text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7^{2-}$	-2.5
$\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7^{2-} = \text{H}^+ + \text{HP}_2\text{O}_7^{3-}$	-6.7
$\text{HP}_2\text{O}_7^{3-} = \text{H}^+ + \text{P}_2\text{O}_7^{4-}$	-9.4
$\text{H}_3\text{P}_3\text{O}_{10}^{2-} = \text{H}^+ + \text{H}_2\text{P}_3\text{O}_{10}^{3-}$	-2.3
$\text{H}_2\text{P}_3\text{O}_{10}^{3-} = \text{H}^+ + \text{HP}_3\text{O}_{10}^{4-}$	-6.5
$\text{HP}_3\text{O}_{10}^{4-} = \text{H}^+ + \text{P}_3\text{O}_{10}^{5-}$	-9.2
$\text{Ca}^{2+} + \text{PO}_4^{3-} = \text{CaPO}_4^-$	6.5
$\text{Ca}^{2+} + \text{HPO}_4^{2-} = \text{CaHPO}_4(\text{ag})$	2.7
$\text{Ca}^{2+} + \text{H}_2\text{PO}_4^{2-} = \text{CaH}_2\text{PO}_4^+$	1.4
$\text{Ca}^{2+} + \text{P}_2\text{O}_7^{4-} = \text{CaP}_2\text{O}_7^{2-}$	5.6
$\text{Ca}^{2+} + \text{HP}_2\text{O}_7^{3-} = \text{CaHP}_2\text{O}_7^-$	3.6
$\text{Ca}^{2+} + \text{P}_3\text{O}_{10}^{5-} = \text{CaP}_3\text{O}_{10}^{3-}$	8.1
$\text{Ca}^{2+} + \text{HP}_3\text{O}_{10}^{4-} = \text{CaHP}_3\text{O}_{10}^{2-}$	3.9
$\text{Ca}^{2+} + \text{H}_2\text{P}_3\text{O}_{10}^{3-} = \text{CaH}_2\text{P}_3\text{O}_{10}^-$	3.9

## **Liite 4. Esimerkkierä prosessivaiheen vaikutuksesta jäteliuoksen määrään.**

Taulukko 10. Esimerkkierä prosessivaiheen vaikutuksesta jäteliuoksen määrään.

Tiedot ovat luottamuksellisia.

## **Liite 5. Laskutavan muutoksella säästettävät fosfori sekä raaka-ainekustannukset**

Kaava 8. Laskutavan muutoksella säästettävät fosfori sekä raaka-ainekustannukset.

Tiedot ovat luottamuksellisia.

## **Liite 6. Nimikkeen 13806176 kyllästysluoksen raaka- aineiden kilohintoja.**

Taulukko 11. Nimikkeen 13806176 kyllästysluoksen raaka-aineiden kilohintoja.

Tiedot ovat luottamuksellisia.

**Liite 7. Vuoden 2017 kymmenen nimikkeen 13806176  
8000 eräkoon erien ylimäärien raaka-ainekustannukset  
sekä fosforimäärä.**

Taulukko 12. Vuoden 2017 kymmenen nimikkeen 13806176 8000 eräkoon erien ylimäärien raaka-ainekustannukset sekä fosforimäärä.

Tiedot ovat luottamuksellisia.

## **Liite 8. Vuoden aikana valmistettujen 13806176 8000 eräkoon erien raaka-ainekustannukset ja fosforimäärät.**

Taulukko 13. Vuoden aikana valmistettujen 13806176 8000 eräkoon erien raaka-ainekustannukset ja fosforimäärät.

Tiedot ovat luottamuksellisia.



## Liite 9. Fosforimäärityksen absorbanssimittausten tulokset sekä pitoisuuden esimerkkilasku

Taulukko 14. Jäteliuoksen fosforimäärityksen absorbanssimittaukset ja niistä lasketut fosforipitoisuudet.

1.erä		
Näyte	Abs (880) Keskiarvo	Pitoisuus (mg/L)
N1 (1/20000)	0,0435	
N2 (1/6666)	0,129	1179,91
N3(1/5000)	0,1655	1151,43
2.erä		
Näyte	Abs (880) Keskiarvo	Pitoisuus (mg/L)
N1 (1/10000)	0,0835	1105,43
N2 (1/5000)	0,1575	1093,02
N3(1/4000)	0,1915	1073,01
<b>Pitoisuuden keskiarvo:</b>		1107,57

Esimerkki 2. erän  $\frac{1}{5000}$  näytteen pitoisuuden laskemisesta

$$x = \frac{y - 0,0078}{0,6848}$$

$$x = \frac{0,1575 - 0,0078}{0,6848}$$

$$x = 0,21860 \frac{mg}{L}$$

Lasketaan laimennokset auki:

$$0,21860 \frac{mg}{L} \cdot 5000 = 1093,01986 \frac{mg}{L}$$

## Liite 10. Saostuskokeiden fosforimäärityksen tarkat tulokset

Taulukko 15. Saostuskokeiden fosforimäärityksen absorbanssit, pitoisuudet sekä fosforin väheneminen prosentteina.

ZnSO <sub>4</sub> -reagent saostus pH 4,54	Abs (880) Keskiarvo	Pitoisuus (mg/L)	Fosforin väheneminen
<b>Laimennos</b>			
1/11750	0,068415	1102	0,51 %
1/5875	0,141415	1218	-9,96 %
ZnSO <sub>4</sub> · 7 H <sub>2</sub> O saostus pH 4,44	Abs (880) Keskiarvo	Pitoisuus (mg/L)	Fosforin väheneminen
<b>Laimennos</b>			
1/11750	0,083415	1376	-24,24 %
1/5875	0,164415	1428	-28,94 %
ZnSO <sub>4</sub> -reagent saostus pH 7,01	Abs (880) Keskiarvo	Pitoisuus (mg/L)	Fosforin väheneminen
<b>Laimennos</b>			
1/12000	0,005	Ei huomioitu	Ei huomioitu
1/6000	0,062415	507	54,24 %
ZnSO <sub>4</sub> · 7 H <sub>2</sub> O saostus pH 7,02	Abs (880) Keskiarvo	Pitoisuus (mg/L)	Fosforin väheneminen
<b>Laimennos</b>			
1/12000	0,036915	538	51,45 %
1/6000	0,063915	521	52,98 %
ZnSO <sub>4</sub> · 7 H <sub>2</sub> O saostus pH 10,25	Abs (880) Keskiarvo	Pitoisuus (mg/L)	Fosforin väheneminen
<b>Laimennos</b>			
1/12050	0,014415	118	89,31 %
1/6025	0,052415	415	62,51 %