

**Anni Niemistö**

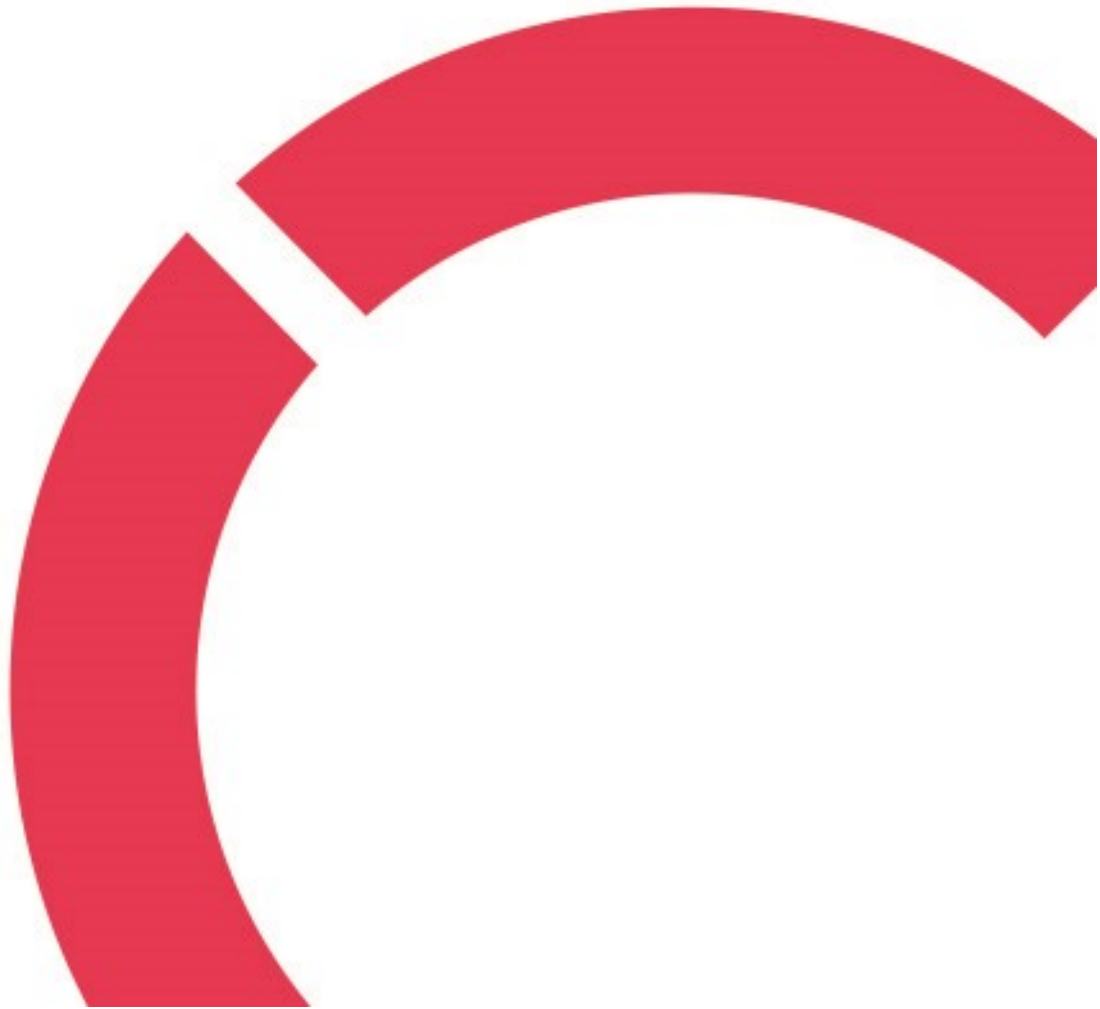
# **METALLIEN TALTEENOTTO JÄTEVEDESTÄ**

**Opinnäytetyö**

**CENTRIA-AMMATTIKORKEAKOULU**

**Prosessi- ja materiaalitekniikka, Kemianteeniikka**

**Toukokuu 2023**



<b>Centria-ammattikorkeakoulu</b>	<b>Aika</b> Toukokuu 2023	<b>Tekijä/tekijät</b> Anni Niemistö
<b>Koulutus</b> Prosessi- ja materiaalitekniikka, Kemianteekniikka		<input checked="" type="checkbox"/> AMK <input type="checkbox"/> YAMK
<b>Työn nimi</b> METALLIEN TALTEENOTTO JÄTEVEDESTÄ		
<b>Työn ohjaaja</b> Einar Nystedt		<b>Sivumäärä</b> 33 + 1

Kemiallinen saostaminen on yksi yleisimmistä menetelmistä metallien talteenottamiseksi jätevedestä. Saostaminen on prosessi, jonka tarkoituksena on saada muodostettua vähintään kahden nesteen tai nesteen ja kaasun sekaan kiinteä faasi eli saostuma, joka on niukkaliukoinen ja vaatii muodostuakseen ylikylläiset olosuhteet. Saostamista hyödynnetään teollisuudessa laajasti muun muassa tuotteiden valmistuksessa ja jätevedenkäsittelyssä. Teollisuuden jätevedet on käsiteltävä ennen niiden laskemista viemäriverkostoon tai päästämistä takaisin ympäristöön, sillä jätevesien tulee sisältää mahdollisimman vähän ylimääräisiä aineita esimerkiksi metalleja tai orgaanisia aineita, jotta ne aiheuttaisivat mahdollisimman vähän haitallisia ympäristövaikutuksia. Käsittelyn tavoitteena on minimoida ihmisten ja ympäristön altistumista vaarallisille aineille.

Työn teoriaosuudessa käytiin läpi jäteveden kemiallista saostamista, jota tutkittiin myös kokeellisessa osuudessa kahden muuttujan avulla. Muuttujina olivat kalsiumhydroksidi ja kiertosakka, joiden määriä muuttamalla saatiin muutettua jäteveden metallipitoisuuksia. Kalsiumhydroksidin tarkoituksena oli muodostaa kipsiä, joka poistatti jäteliuksesta sulfaatteja ja samalla helpotti saostuman laskeutumista. Kiertosakan tarkoituksena oli puolestaan helpottaa saostuksessa saostuman syntymistä liuoksessa valmiina olevien ytimien avulla. Kokeelliseen osuuteen sisältyivät laboratoriomittakaavan saostuskokeet ja ulkopuolisessa laboratoriossa tehdyt metallianalyysit. Saostuskokeiden tuloksia arvioitiin analyysistä saatujen tuloksien perusteella. Tuloksien mukaan kiertosakka vaikutti parhaiten koboltin, mangaanin ja sinkin metallipitoisuuksien laskuun, kun taas magnesiumin ja nikkelin osalta vaikutus oli päinvastainen. Kalsiumhydroksidi vaikutti positiivisesti sakan laskeutumisessa ja liuoksen suodattamisessa.

**Asiasanat**

Hydroksidisaostus, jäteveden käsittely, kemiallinen saostus, kiertosakka, metallit, raskasmetallit

**ABSTRACT**

<b>Centria University of Applied Sciences</b>	<b>Date</b> May 2023	<b>Author</b> Anni Niemistö
<b>Degree programme</b> Process and material engineering, Chemical engineering		
<b>Name of thesis</b> THE RECOVERY OF METALS FROM WASTEWATER		
<b>Centria supervisor</b> Einar Nystedt	<b>Pages</b> 33 + 1	
<p>Chemical precipitation is one of the most common methods for the recovery of metals from wastewater. Precipitation is a process that aims to form a solid phase, or precipitate, which is sparingly soluble and requires supersaturated conditions, between at least two liquids or a liquid and a gas. The process of precipitation is widely used in industry, for example in product preparation and wastewater treatment. Industrial wastewater must be treated before discharged into the sewage network or released back into the environment, as wastewater must contain as few additional substances as possible, such as metals or organic substances, to minimise harmful environmental effects. The aim of the treatment is to minimize the exposure of hazardous substances to humans and the environment.</p> <p>The theoretical part of the work investigated chemical precipitation of wastewater, which was also studied in the experimental part using two variables. The variables were slaked lime and recycled sludge, the amounts of which changed the metal concentrations of the wastewater. Slaked lime was intended to form a gypsum that removed sulphates from the wastewater while at the same time facilitating the deposition of the precipitate. The recycled sludge was intended to facilitate the formation of precipitation on the surface of particles in the solution. The experimental part included the laboratory scale precipitation experiments and metal analyses conducted in the external laboratory. The results of the precipitation experiments were evaluated based on the results of the analyses. According to the results, the fall in cobalt, manganese and zinc metal concentrations were the most affected by the recycled sludge, while the effect on magnesium and nickel was the opposite. Slaked lime had a positive effect on the deposition of the precipitate and the filtration of the solution.</p>		

<p><b>Key words</b></p> <p>Chemical precipitation, hydroxide precipitation, heavy metals, metals, recycled sludge, wastewater treatment</p>
---

**TIIVISTELMÄ**  
**ABSTRACT**  
**SISÄLLYS**

<b>1 JOHDANTO</b> .....	<b>1</b>
<b>2 JÄTEVEDET YMPÄRISTÖSSÄ</b> .....	<b>2</b>
<b>3 KEMIALLINEN SAOSTUS</b> .....	<b>4</b>
3.1 Liukoisuus.....	4
3.2 Liukoisuus- ja ionitulo.....	5
3.3 Ylikylläisyys ja metastabiilisuus.....	6
3.4 Lämpötila ja pH.....	7
3.5 Primääriset ja sekundääriset prosessit.....	7
<b>4 JÄTEVEDEN PUHDISTUS SAOSTAMALLA</b> .....	<b>10</b>
4.1 Koagulaatio ja flokkulaatio.....	10
4.2 Hydroksidisaostus.....	10
4.3 Korkean tiheyden liete-prosessi.....	14
<b>5 KOKEELLINEN OSUUS</b> .....	<b>15</b>
5.1 Koesarjat ja niiden muuttuvat tekijät.....	15
5.2 Käytetyt reagenssit.....	16
5.3 Työn suoritus.....	16
<b>6 KOKEELLISEN OSUUDEN TULOKSET</b> .....	<b>18</b>
<b>7 JOHTOPÄÄTÖKSET</b> .....	<b>25</b>
<b>8 YHTEENVETO JA PÄÄTELMÄT</b> .....	<b>30</b>
<b>LÄHTEET</b> .....	<b>32</b>
<b>LIITTEET</b>	

**KAAVAT**

KAAVA 1. Elektrolyytin liukeneminen.....	4
KAAVA 2. Liukoisuustulon lauseke.....	5
KAAVA 3. Ionitulon lauseke.....	5
KAAVA 4. Kalsiumhydroksidin muodostuminen.....	12
KAAVA 5. Kalsiumhydroksidin liukeneminen.....	12
KAAVA 6. Metallihydroksidin muodostuminen.....	12
KAAVA 7. Kipsin muodostuminen.....	14

**KUVIOT**

KUVIO 1. Metastabiilinen alue: liuoksen konsentraatio lämpötilan funktiona.....	6
KUVIO 2. Partikkelin koon, kiteen kasvun ja nukleaation nopeudet ylikylläisyyden funktiona.....	8
KUVIO 3. Metallien liukoisuuksia pH:n funktiona.....	11
KUVIO 4. Metallihydroksidien ja -sulfidien liukoisuuksia pH:n funktiona.....	13

## KUVAT

KUVA 1. Saostuksen jälkeen reaktioastian pohjalle muodostunut sakka .....	25
KUVA 2. Saostettu jätevesi flokkulaation jälkeen .....	26
KUVA 3. Kokeiden 2–12 märät sakat .....	27
KUVA 4. Kokeiden 1–12 kuivatut ja pakatut sakat.....	27

## TAULUKOT

TAULUKKO 1. Kokeiden järjestys koesarjoissa .....	15
TAULUKKO 2. Kalsiumhydroksidin ja kiertosakan osuudet kokeissa .....	16
TAULUKKO 3. Kokeista otetut näytteet .....	18
TAULUKKO 4. Näytteestä 1 mitatut metallipitoisuudet .....	19
TAULUKKO 5. Näytteestä 2 mitatut metallipitoisuudet .....	20
TAULUKKO 6. Näytteestä 3 mitatut metallipitoisuudet .....	21
TAULUKKO 7. Näytteestä 4 mitatut metallipitoisuudet .....	22
TAULUKKO 8. Näytteestä 5 mitatut metallipitoisuudet .....	23
TAULUKKO 9. Sakan ominaisuudet .....	23

## 1 JOHDANTO

Metallien talteenotto tai poistaminen jätevesistä on prosessi, joka vaatii jatkuvaa huomiota ja seuranta, sillä metallit ovat suuri saaste jätevesissä. Metallit eivät ole biohajoavia, minkä vuoksi ne kerääntyvät ekosysteemiin. Erityisesti raskasmetallien hajoamattomuus, myrkyllisyys ja niiden kertyminen ihmiskehoon ovat vaikuttaneet uusien ja tehokkaampien vedenkäsittelytekniikoiden etsimiseen metallipitoisuuksien vähentämiseksi. Kemiallista saostamista hyödynnetään teollisuudessa laajasti muun muassa tuotteiden valmistuksessa ja vedenkäsittelyssä esimerkiksi metalleja, epäorgaanisia ja orgaanisia yhdisteitä käsiteltäessä. Saostamista hyödynnetään eri teollisuuden aloilla muun muassa kemikaalien, akkujen, metallien, lääkkeiden, väriaineiden, pigmenttien, maalien ja muovien valmistuksessa (Kind 2002, 4287; Li, Shammam, Vaccari & Wang 2005, 159). Saostusprosessiin vaikuttavat oleellisesti yhdisteen ylikylläisyys, käytetyt kemikaalit, lämpötila, pH, jäteveden epäpuhtaudet ja sekoitus. Teolliset jätevedet käyttäytyvät usein eri tavalla kuin on teoreettisesti laskettu, joten tästä syystä saostamista on tutkittu ja tullaan tutkimaan laajasti vielä pitkään.

Saostus on tunnettu menetelmä, jota on käytetty vuosikymmeniä sen tehokkuuden vuoksi esimerkiksi erittäin happamien jätevesien käsittelyssä, prosessin suhteellisen yksinkertaisuuden vuoksi. Happamien jätevesien saostuksessa käytetään emäksistä kemikaalia esimerkiksi kalkkia, joka nostaa jäteveden pH-arvoa, jonka tarkoituksena on laskea jäteveden metallipitoisuuksia eli saada metallit poistettua liuoksesta muuttamalla liuenneet metallit liukenemattomaan muotoon. Saostaminen on todettu toimivaksi siinä, mutta sen haittapuolina ovat muun muassa suuret kemikaalimäärät, lietteen huono laskeutuminen, lietteen vesipitoisuus, lietteen korkeat hävittämiskustannukset ja rajalliset käyttökohteet (Barakat 2010, 363).

Tämän opinnäytetyön tavoitteena on tutkia jäteveden metallipitoisuuksia, kun veteen lisätään eri määriä kalkkia ja kiertosakkaa. Työn teorian ja koeosuuden avulla tutustutaan ja perehdytään tarkemmin kemialliseen saostukseen. Teoriaosuudessa käydään läpi saostaminen, sen peruskäsitteistö ja siihen liittyvät haasteet. Koeosuudessa tutkitaan jätevetä koesarjojen avulla kahden eri tekijän eli kalsiumhydroksidin ja kiersakan vaikutuksella, joiden tarkoituksena on vähentää jäteveden metallipitoisuuksia.

## 2 JÄTEVEDET YMPÄRISTÖSSÄ

Metalleja esiintyy luonnossa alkuaineina ja yhdisteinä, esimerkiksi kallioperässä, maaperässä, kasveissa ja eläimissä. Metallit voivat esiintyä eri muodoissa: mineraaleina, veteen liuenneina ioneina, suoloina sekä kaasuina. (Ympäristö 2023) Metalleista erityisesti raskasmetallit ovat terveydelle ja ympäristölle haitallisia, koska kertyessään ihmisiin, eläimiin tai kasveihin ne eivät lähde pois. Mikäli metalleja kertyy yli sallitun pitoisuuden, ne voivat aiheuttaa vakavia terveysvaikutuksia, esimerkiksi elin- ja hermostovaurioita sekä syöpää. (Barakat 2010, 362.) Näiden metallien määritelmä vaihtelee eri valtioissa. Suomen valtioneuvoston asetuksessa jäteluettelossa luetteloidaan seuraavat alkuaineet raskasmetalleiksi: antimoni, arseeni, kadmium, kromi, kupari, lyijy, elohopea, nikkeli, seleeni, telluuri, tallium ja tina. Samassa valtioneuvoston asetuksessa seuraavat alkuaineet luetteloidaan siirtymämetalleiksi: skandium, vanadiini, mangaani, koboltti, kupari, yttrium, niobium, hafnium, volfram, titaani, kromi, rauta, nikkeli, sinkki, zirkonium, molybdeeni ja tantaali. (Valtioneuvoston asetus jätteistä 18.11.2021/978, 4 §.) Osa näistä edellä mainituista metalleista esiintyy kokeellisen osuuden jätevedessä.

Kolmen viime vuosikymmenen aikana ympäristömääräykset ovat tiukentuneet niin maailmalla kuin Suomessakin, joka on edellyttänyt esimerkiksi jätevedenkäsittelyn laadun parantamista. Suomessa tätä asiaa ajaa eteenpäin ympäristönsuojelulaki, jonka tarkoituksena on ehkäistä ympäristön pilaantumista esimerkiksi torjua ilmastonmuutosta ja vähentää jätteiden määrää sekä niiden haitallisuutta, ja säädellä lakiin liittyviä velvoitteita ja määräyksiä (Ympäristönsuojelulaki 27.6.2014/527, 1 §). Raskasmetalleja sisältävien jätevesien käsittelyssä voidaan käyttää monia tekniikoita. Sopivimman prosessin valinta riippuu jäteveden perusparametreista, kuten pH:sta, metallien alkuperäisestä pitoisuudesta, kokonaiskäsittelykyvystä muihin tekniikoihin verrattuna, ympäristövaikutuksista sekä taloudellisista muutuksista, kuten pääomainvestoinneista ja käyttökustannuksista. Lopuksi tekninen sovellettavuus, laitoksen yksinkertaisuus ja kustannustehokkuus ovat avaintekijöitä sopivimman prosessin löytämisessä. Kaikki edellä mainitut tekijät olisi otettava huomioon lopullista prosessia valittaessa, koska ympäristömääräykset eivät ole laadittu turhaan, vaan niiden tavoite on minimoida ihmisten ja ympäristön altistumista vaarallisille kemikaaleille. (Barakat 2010, 362, 374.) Ympäristömääräykset ovat ohjanneet muun muassa teollisuuden käyttäytymistapoja saastuttamisen vähentämiseksi, kuten yritysten päästöraja-arvot, jotka keskittyvät nykyään “putken päästä” tulevien päästöjen hallintaan. Edistyksiä ohjaavat ensisijaisesti kehittyvä teknologia, lainsäädäntö, taloustiede, vastuukysymykset ja lisääntyneet tutkimukset. Esimerkiksi ympäristövirastot määrittävät myrkyllisten metallien raja-arvoja ja arvioivat niitä aika

ajoin uudelleen kiristyvien kriteerien vuoksi. Veden laatuksiteereissa metallipitoisuudet ilmaistaan yleensä talteen otettavien metallien kokonaismääränä ja niiden myrkyllisyys riippuu metallien fysikaalisesta ja kemiallisesta muodosta, jotka puolestaan riippuvat ympäröivän veden kemiallisista ominaisuuksista. Metallin liunneen muodon eli ionisoituneen metalli-ionin katsotaan olevan biosaatavampi ja siten myrkyllisempi kuin yhdisteenä esiintyvä hiukkasmainen muoto. (Green & Perry 2008, 22–16, 22–18, 22–19.) Suomessa biosaatavuuteen perustuvia raja-arvoja ei ole vielä määritetty kaikille metalleille, mutta muun muassa nikkelille, lyijylle, kuparille ja sinkille niitä on jo olemassa (Ympäristö 2023).

Useimmat teollisuusjätevedet voivat sisältää orgaanisia ja epäorgaanisia epäpuhtauksia sekä niiden seoksia. Epäpuhtauksia voivat olla esimerkiksi pigmentit, metallit, typpi- ja fosforyhdisteet, öljyt, rasvat, proteiinit, bakteerit, levät, hiekka ja kuidut. Metalleja sisältäviä teollisuusjätevirtoja tulee teollisuuden eri toimialoilta erityisesti massa-, paperi-, pintakäsittely- ja kemianteollisuudesta, kaivostuominnasta ja metallien valmistuksesta. Suomessa niiden aiheuttama kuormitus vesistöön on vähentynyt erittäin merkittävästi 1970-luvulta 2000-luvun alkuun tultaessa, jonka jälkeen se on pysynyt samalla tasolla. (Ympäristö 2023) Teollisuudessa eri prosessien jälkeen syntyneet jätevedet ovat usein joko happamia tai emäksisiä. Jätevesien pH-arvo tulee neutraloida 6–11 välille ja veden tulee sisältää mahdollisimman vähän ylimääräisiä aineita, ennen niiden laskemista viemäriverkostoon tai päästämistä takaisin ympäristöön (Vesilaitosyhdistys 2018, 40–41). Viemäriverkostoon tai ympäristöön laskettavien jätevesien parametrien raja-arvot, esimerkiksi pH-arvot, ovat kuitenkin aina tapauskohtaisia. Ne voidaan määrittää vesihuoltolaitoksen ja toiminnanharjoittajan välisessä teollisuusjätevesisopimuksessa tai toiminnanharjoittajalle annetussa ympäristöluvassa ja ilmoituspäätöksessä (Valtioneuvoston asetus ympäristönsuojelusta 4.9.2014/713, 15 a §, 41–42 §). Jätevedet tulee siis esikäsitellä, jotta ne aiheuttaisivat mahdollisimman vähän haitallisia ympäristövaikutuksia. Jätevesien esikäsitely voi sisältää yhden tai useamman yksikköprosessin, joilla pyritään vähentämään jätevirran kokonaismyrkyllisyyttä. Teollisuudessa käytetään erilaisia menetelmiä metallien talteenottoon ja jätevesien puhdistamiseen. Tavantomaisimmat prosessit metallien poistamiseksi jätevedestä ovat muun muassa kemiallinen saostus, adsorptio, ioninvaihto, membraanisudatus ja sähkökemiallinen saostus. (Barakat 2010, 363; Lassi, Luukkonen, Runtti, Tolonen & Tuomikoski 2018, 207.) Tässä opinnäytetyössä perehdytään tarkemmin kemialliseen saostukseen.

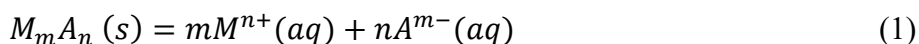
### 3 KEMIALLINEN SAOSTUS

Kemiallisessa saostamisessa fluidin eli nesteen tai kaasun sekaan muodostuu uusi kiinteä faasi. Reaktiossa käytetyt lähtöaineet kaksi nestettä tai neste ja kaasu tulee sekoittaa keskenään, jolloin saadaan muodostettua kiinteä faasi eli saostuma, joka on niukkaliukoinen. (Karpinsky & Wey 2001, 141.) Kemiallinen saostaminen on prosessi, jolla on pitkä historia ja kauas kantava tulevaisuus. Se on erittäin suosittu tekniikka laboratoriossa, erityisesti analyttisen kemian puolella, koska saostamalla saadaan poistettua häiritsevät aineet analysoitavasta näytteestä.

Terminä saostaminen viittaa usein vain nopeaan kiteyttämiseen, vaikka se voi tarkoittaa myös peruuttamatonta prosessia. Esimerkiksi kiteyttämisprosesseissa muodostuneet tuotteet voidaan yleensä liuottaa liuottimeen uudelleen, jos alkuperäiset olosuhteet palautetaan, kun taas kemiallisessa reaktiossa muodostuneet sakat ovat niukkaliukoisia, käytännössä katsoen liukenemattomia aineita. (Mullin 2001, 315.) Saostuman aikaansaamiseksi on tunnettava lähtöaineiden ja muodostuvan yhdisteen luonteet erilaisissa olosuhteissa, vaikuttavimpia tekijöitä saostettavassa lioksessa ovat muun muassa pH ja lämpötila. Saostaminen ei siis ole yksiselitteinen prosessi, mutta selvennettävissä kylläkin. Sen peruskäsitteinä käytetään liukoisuutta, kylläisyyttä, ylikylläisyyttä ja metastabiilisuutta. Saostamisessa kiteen kasvua on haastava tutkia, koska samanaikaisesti saostumisen aikana tapahtuu primäärisiä ja sekundäärisiä prosesseja. Saostamisen primäärisiä prosesseja ovat kideytymisen muodostuminen ja kiteen kasvu, sekundäärisiä prosesseja puolestaan ovat kiteen ikääntyminen ja kypsyminen sekä agglomeraatio. (Kind 2002, 4288.)

#### 3.1 Liukoisuus

Liukoisuus tarkoittaa aineen maksimimääräistä liukenevuutta tiettyyn liuottimeen tiettyssä lämpötilassa (Mortimer 1997, 155). Tällöin liuksesta tulee kylläinen ja se on siten termodynaamisessa tasapainossa liuenneen kiinteän aineen kanssa. Kun kiinteän aineen partikkelikoko on pieni, sen kokonaispinta-ala on suuri, jolloin sen liukoisuus liuottimeen on suurimmillaan. (Lajunen & Saarinen 1992, 74–75.) Niukkaliukoisten suolojen liukoisuus veteen on pienempää kuin yksi gramma litraa kohden (Lehtiniemi & Turpeenoja 2003, 116). Elektrolyytin  $M_m A_n$  liukeneminen tapahtuu reaktioyhtälön 1 mukaisesti:



missä  $M_m A_n$  on elektrolyytti,  $M^{n+}$  ja  $A^{m-}$  ovat elektrolyytin ioneja (Lajunen & Saarinen 1992, 74).

Aineiden liukoisuusominaisuuteen vaikuttavat esimerkiksi liuoksessa esiintyvät epäpuhtaudet, ionien väliset sähkövaraukset, kilpailevat reaktiot ja liuoksen lämpötila. Tekijöiden vaikutukset voivat olla joko parantavia tai huonontavia riippuen itse liuotettavasta aineesta ja käytettävästä liuottimesta. (Mullin 2001, 108–112; Mortimer 1997, 156–160.) Esimerkiksi kalsiumkarbonaatin liukoisuus veteen huononee lämpötilaa nostettaessa, mikä huomataan kalkkisaostumien kertymisessä esimerkiksi kahvinkeittimeen (Kolehmainen 2013, 3).

### 3.2 Liukoisuus- ja ionitulo

Liukoisuustulo kuvaa tasapainoa, joka on muodostunut kiinteän aineen ja kylläisen liuoksen välille. Sen arvo riippuu lämpötilasta, koska lämpötila vaikuttaa suolojen liukoisuuteen. (Mortimer 1997, 233.) Liukoisuustulon arvo voidaan laskea kylläisen liuoksen ionien tasapainokonsentraatioista. Ionien konsentraatioiden tulo kylläisessä liuoksessa on siis liukoisuustulo, jolloin ionit ovat tasapainossa kiinteän faasin kanssa. (Lehtiniemi & Turpeenoja 2003, 115.) Yleisesti mille tahansa suolalle voidaan kirjoittaa liukoisuustulon reaktioyhtälö 2:

$$K_s = [M^{n+}]^m [A^{m-}]^n \quad (2)$$

missä  $M^{n+}$  ja  $A^{m-}$  kuvaavat ensimmäisen reaktioyhtälön elektrolyytin liuenneiden ionien konsentraatioita liuoksessa (Lehtiniemi & Turpeenoja 2003, 115).

Ionitulo ilmoittaa ionien alkukonsentraatiot. Sen arvo saadaan laskettua, kun liuoksessa olevien ionien konsentraatiot tunnetaan. Ionitulo ilmaistaan samassa muodossa kuin liukoisuustulo, ionitulon reaktioyhtälö 3: (Lehtiniemi & Turpeenoja 2003, 119.)

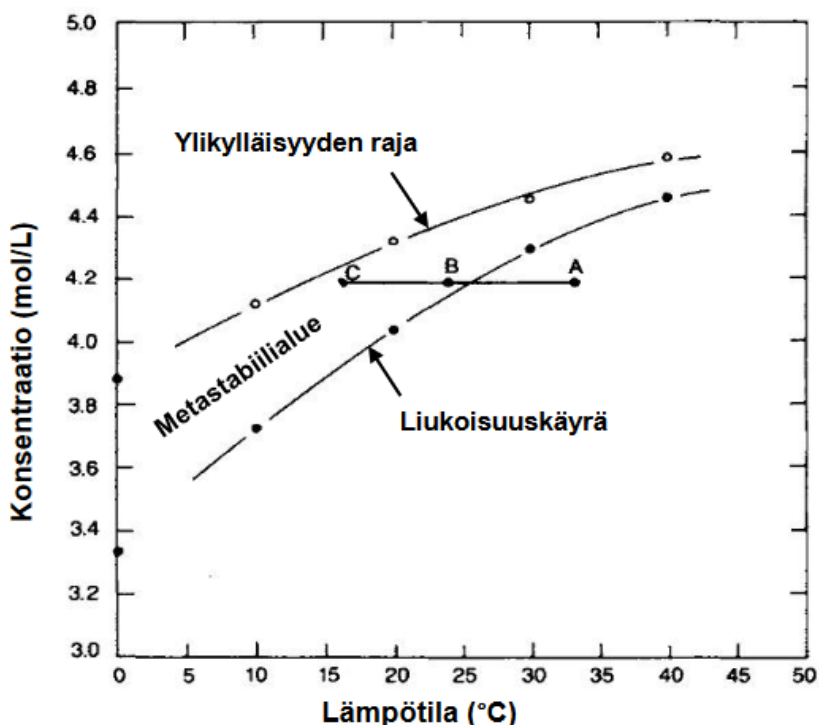
$$Q = [M^{n+}]^m [A^{m-}]^n \quad (3)$$

missä  $M^{n+}$  ja  $A^{m-}$  kuvaavat ensimmäisen reaktioyhtälön elektrolyytin liuenneiden ionien alkukonsentraatioita liuoksessa (Lehtiniemi & Turpeenoja 2003, 119.)

Saatua liuoksen ionitulon arvoa voidaan vertailla suolan liukoisuustulon arvoon. Niistä voidaan päätellä, millainen liuos on kyseessä. Liukoisuustulon arvon ollessa suurempi ionitulon arvoon verrattuna, kyseessä on alikylläinen liuos, jossa saostumista ei tapahdu. Silloin liuoksen sekaan voidaan vielä lisätä suolaa. Liukoisuustulon arvon ollessa puolestaan pienempi ionitulon arvoon verrattuna, kyseessä on ylikylläinen liuos, jossa saostumista tapahtuu. Liukoisuustulon ja ionitulon arvojen ollessa yhtä suuret, liuos on juuri kylläinen ja saostumista alkaa tapahtumaan. (Lehtiniemi & Turpeenoja 2003, 119.)

### 3.3 Ylikylläisyys ja metastabiilisuus

Kylläisessä liuoksessa liennut aine on termodynaamisessa tasapainossa sen kiinteän faasin kanssa tietyssä lämpötilassa. Tällöin ainetta liukenee sama määrä kuin sitä muodostuu takaisin kiinteäksi. Ylikylläisessä liuoksessa liukenevaa ainetta on ylimäärin, jolloin sitä ei liukene enempää liuottimeen, vaan sitä saostuu. Ainakin paikallisesti liuoksen ylikylläisyys on ehdoton vaatimus ytimien muodostumiselle ja myös kiteiden kasvun edistämiseksi. (McCauley, Midler, Paul & Tung 2009, 78.) Ylikylläiset liukokset ovat metastabiileja. Metastabiilisuudella tarkoitetaan konsentraatioeroa eli metastabiilia aluetta, joka on liukoisuuden ja ylikylläisyyden välillä (KUVIOSSA 1). Sen leveys riippuu liuoksen konsentraatiosta ja lämpötilasta. (Schwartz & Myerson 2001, 17.)



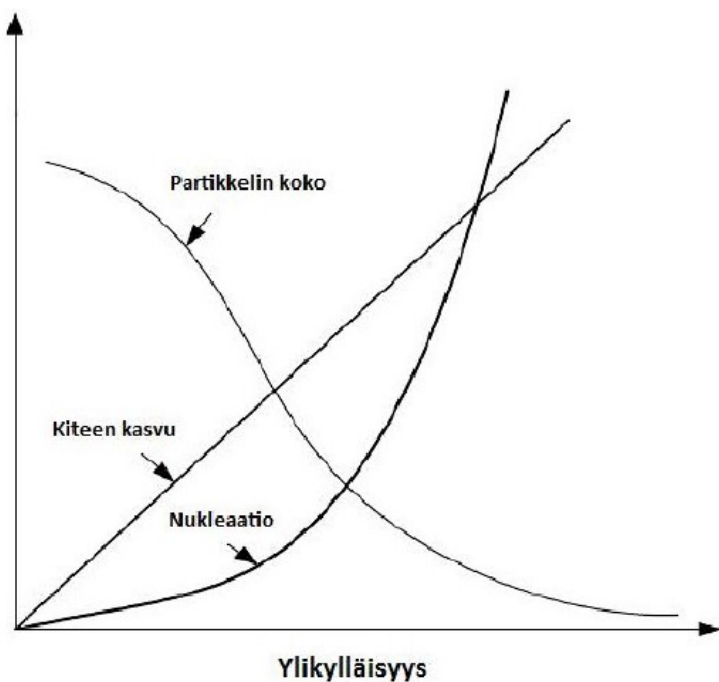
KUVIO 1. Metastabiilinen alue: liuoksen konsentraatio lämpötilan funktiona (mukailten Schwartz & Myerson 2001, 17)

### 3.4 Lämpötila ja pH

Saostamisessa liuoksen tärkeitä tekijöitä ovat lämpötila ja pH. Lämpötilan noustessa yhdisteiden liukoisuus kasvaa, lukuun ottamatta poikkeuksia, joissa yhdisteiden liukoisuudelle käy päinvastoin. Aineiden liuetessa tapahtuu entalpiamuutosta, jolloin energiaa sitoutuu tai vapautuu yhdisteiden sidosten rikkoutumisessa ja uusien muodostamisessa. Lämpötilan nostaminen parantaa yhdisteiden liukoisuutta, mikäli kyseessä on endoterminen eli energiaa sitova reaktio ja huonontaa, mikäli kyseessä on eksoterminen eli energiaa vapauttava reaktio. (Mortimer 1997, 158–159.) Liuoksessa esiintyvät oksonium- tai hydroksidi-ionit kertovat liuoksen pH:n, joka puolestaan vaikuttaa huomattavasti yhdisteiden liukoisuuteen, koska edellä mainitut ionit reagoivat liuotettavien aineiden esimerkiksi metalli-ionien kanssa, kun olosuhteet ovat sopivat. Happamissa olosuhteissa aineiden liukoisuus kasvaa ja emäksisissä olosuhteissa aineiden liukoisuus pienenee. Tämän selittää Le Châtelierin periaate, jossa lähtöaineiden lisäys siirtää reaktion tasapainoa tuotteiden suuntaan, kun esimerkiksi kylläiseen metallihydroksidi-liuokseen lisätään happoa. Siinä tilanteessa oksoniumionien määrää kasvatetaan, jolloin ne reagoivat liuoksessa esiintyvien hydroksidi-ionien kanssa muodostaen vettä ja tästä syystä reaktiossa olevan metallihydroksidin liukoisuus kasvaa.

### 3.5 Primääriset ja sekundääriset prosessit

Saostamisen primäärisinä prosesseina ovat kideytymisen muodostuminen ja muodostuneen kiteen kasvu, jotka tarvitsevat muodostuakseen ylikylläisen liuoksen. Ellei liuos ole ylikylläinen, kiteet eivät voi muodostua eivätkä kasvaa. (Green & Perry 2008, 18–42.) Kuviossa 2 on esitetty kiteen koko, kiteen kasvu ja nukleaation nopeus ylikylläisyyden funktiona.



KUVIO 2. Partikkelin koon, kiteen kasvun ja nukleaation nopeudet ylikylläisyyden funktiona (mukailen Kolehmainen 2013, 9 [McCauley ym. 2009, 103])

Nukleaatio tarkoittaa kidealkion muodostumista, jossa liuokseen liuenneet molekyylit tiivistyvät hyvin pieniksi hiukkasiksi eli klustereiksi. Niistä tulee stabiileja, kunnes ne ovat kasvaneet tarpeeksi ja niiden ympärillä olevat olosuhteet ovat oikeanlaiset esimerkiksi lämpötila ja ylikylläisyys. Alikylläisessä liuoksessa voi myös muodostua klustereita, mutta silloin ne ovat epästabiileja ja hajoavat. (McCauley ym. 2009, 101–102.) Kidealkioiden syntyminen ylikylläisessä liuoksessa ei tapahdu välittömästi, vaan prosessiin liittyy induktioperiodi. Induktioperiodi  $\tau$  on monimutkainen suure, joka muodostuu nukleaatio- ja kasvuelementeistä. Sen kesto ja pituus riippuvat saostuvasta yhdisteestä. Kun stabiili kidealkio on muodostunut liuokseen, se voi kasvaa kiteeksi. Ydinten muodostuminen lakkaa, kun jo aiemmin muodostuneet kiteet kuluttavat ylikylläisyyden. Kiteet kasvavat, kunnes liuoksen konsentraatio on saavuttanut tasapainokonsentraation. (Kolehmainen 2013, 12.)

Partikkelien kasvunopeus on suurimmillaan hieman ylikylläisessä liuoksessa. Tästä syystä reaktioseoksen ei tulisi olla liian ylikylläinen, jotta kiteen kasvamisesta tapahtuisi enemmän kuin uusien kidealkioiden muodostumista. Liuokseen syntyvää ylikylläisyyttä voi yrittää kontrolloida hidastamalla kemiallista reaktiota, mutta tämä vaikeuttaa partikkelikoon säätelyä. Reaktion hidastaminen on haasteellista ja yleensä sitä vältetään. Kiteitä on useita erimuotoisia muun muassa neulamaisia, lautasmaisia, sauvmaisia ja kuutiomaisia. Niiden muodoista voidaan päätellä kiteiden pinta-ala ja eri pintojen suhteelliset kasvunopeudet. Neulamaiset kiteet kasvavat pääasiassa kahdesta päästä, lautasmaiset kiteet kasvavat

pääasiassa reunoista ja kuutiomaiset sekä sauvamaiset kiteet kasvavat lähes yhtä nopeasti kaikilla pinoillaan. (Kolehmainen 2013, 16–17.)

Saostamisen sekundäärisiä prosesseja puolestaan ovat kiteen ikääntyminen ja kypsyminen sekä agglomeraatio. Ajan kuluessa saostamisessa muodostunut lopullinen sakka voi muuttua, mikä johtuu niin sanotusti ikääntymisestä tai kypsymisestä. Ikääntyminen viittaa ajan myötä tapahtuviin hitaisiin muutoksiin kristallirakenteessa (Li ym. 2005, 154). Kiteiden muodon ja koon vaikutuksesta saostuman muodostumisesta voidaan käyttää nimeä Ostwaldin vaiheittaisefekti, joka kuvaa kiteen muutosta epästabiilista tilasta stabiiliin tilaan. Tämän ilmiön yhteydessä pienet kiteet häviävät ja kasvavat suuremmiksi eli kypsyvät. Kypsyminen johtuu kiteen pinnan alikoordinoituneista molekyyleistä, joiden molekyyli­pinnan jännitys aiheuttaa kiteen sisällä jännitystä, joka puolestaan lisää pienempien kiteiden liukoisuutta. Ostwaldin kypsymisen nopeus riippuu kiteiden koosta ja liukoisuudesta, ja sen seurauksena saostumien partikkelikokojakauma pienenee ja partikkeleiden kiteisyys paranee. Saostuman kypsyminen voi tapahtua myös faasin muutoksen avulla, jolloin alkuperäinen faasi on metastabiili. Saostumisessa reaktio­seokseen muodostuva faasi voi olla esimerkiksi kiteinen, amorfainen tai öljymäinen. (Kolehmainen 2013, 20.)

Agglomeroituminen on kasvavien ytimien yhteentörmäys, jossa kiteet kerääntyvät yhteen. Agglomeroitumisessa kaksi partikkelia törmäävät ja tarttuvat toisiinsa muodostaen uuden, isomman partikkelin. Se on siis tärkeä kasvumeکانismi saostamisessa. (McCauley ym. 2009, 109.) Partikkelien agglomeraatio vaikuttaa lopullisen tuotteen partikkelikokojakaumaan ja muihin ominaisuuksiin, kuten suodatus­ominaisuuksiin ja epäpuhtauspitoisuuksiin (Kolehmainen 2013, 22).

## 4 JÄTEVEDEN PUHDISTUS SAOSTAMALLA

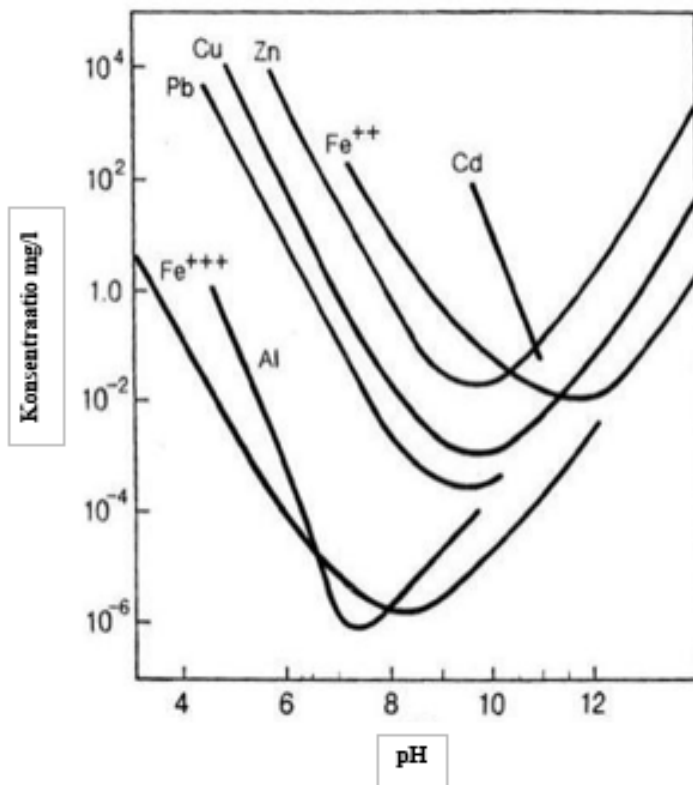
Saostamista voidaan käyttää epäpuhtauksien poistamiseen, erityisesti runsaasti metalleja sisältävien jätevesien puhdistuksessa. Metalleja sisältäviä jätevesiä muodostuu esimerkiksi massa-, paperi-, pintakäsittely- ja kemianteollisuudessa, kaivostoiminnassa ja metallien valmistuksessa. Metallipitoisiin jätevesiin on usein liuenneina liian suuria pitoisuuksia myrkyllisiä metalleja, yleensä raskasmetalleja, jotka ovat vaarallisia niin ihmisille, eläimille, eliöille kuin ympäristöllekin. Kemiallinen saostaminen on suosittu menetelmä jätevedenkäsittelyssä metallien talteen ottamiseen sen suhteellisen yksinkertaisuuden ja edullisuuden takia. Sen haittapuolina ovat esimerkiksi prosessissa muodostuneen saostuman hävittämisestä ja kemikaaleista aiheutuvat kustannukset. (Barakat 2010, 362–363; Li ym. 2005, 141–142; Aubé & Lee 2015, 2.)

### 4.1 Koagulaatio ja flokkulaatio

Usein saostamisen yhteydessä puhutaan myös koagulaatiosta ja flokkulaatiosta, vaikka ne eivät tarkoita kemiallista saostamista, niiden merkitys on hyvä selventää. Koagulaatiossa pienemmät hiukkaset saadaan muodostamaan isompia hiukkasia koaguloivan aineen eli koagulantin avulla, joka vähentää hiukkasten samanmerkkisiä varauksia eli neutralisoi hiukkasten toisiaan hylkivät voimat saaden hiukkaset törmäilemään toisiinsa. Näin hiukkaset muodostavat suurempia rykelmiä ja tätä ilmiötä kutsutaan agglomeroitumiseksi. Flokkulaatiossa muodostuu vielä suurempia hiukkasrykelmiä niin sanottuja flokkeja, kun koaguloitujen hiukkasten välille muodostuu uusia suurempia sidoksia flokkulointiaineiden eli flokkulantin avulla. Muodostuneet flokit ovat löysiä ryhmittymiä, jotka vajoavat ja laskeutuvat alas liuoksessa painovoiman avulla. (Li ym. 2005, 142.) Koagulaatiossa ja flokkulaatiossa käytetään orgaanisia tai epäorgaanisia kemikaaleja, joiden valinta ja sitä kautta vaikutukset määräytyvät käyttökohteen olosuhteiden ja ominaisuuksien mukaan (Pihkala 2018, 51). Edellä mainitut prosessit ovat välttämätön osa veden puhdistusta, sillä liuenneita aineita ei pystytä poistamaan pelkästään suodatuksen avulla.

### 4.2 Hydroksidisaostus

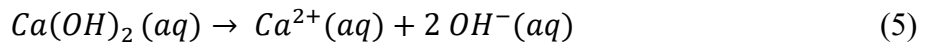
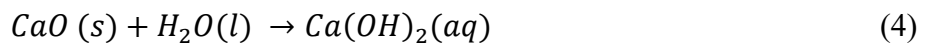
Yksinkertaisimmillaan saostamisprosessissa metallit saadaan poistettua liuoksesta muuttamalla liuenneet metallit liukenemattomaan muotoon eli kiinteiksi hiukkasiksi. Suurin osa metalleista saostuu hydroksideina, mutta metalleja voidaan ottaa talteen myös sulfidi- ja karbonaattisaostuksella. Hydroksidisaostuksessa liuoksen joukkoon lisätään kemikaalia, joka nostaa sen pH:ta, joten pH:n nousu saa metalli-ionien liukoisuuden pienemään ja siten saostumaan pois liuoksesta. Käytetyimpiä kemikaaleja tässä tapauksessa ovat natriumhydroksidi (NaOH), kalsiumoksidi (CaO) ja kalsiumhydroksidi ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ). Prosessiin tarvittava kemikaalien määrä voidaan määrittää titraamalla tai laskemalla tasapainotettuun reaktioyhtälöön perustuen. (Li ym. 2005, 142–143, 158.) Kalkkisaostuksen periaatteena on saada metallit liukenemattomaan muotoon emäksisissä olosuhteissa. Kun pH:ta kontrolloidaan tyyppillisesti 9,5:een, metalleista esimerkiksi rauta, sinkki ja kupari saostuvat, kuten kuvioista 3 huomataan. Toisten metallien esimerkiksi nikkelin ja kadmiumin tehokas saostuminen edellyttää korkeampaa pH-arvoa noin 10,5–11 välillä. (Aubé & Lee 2015, 2.)



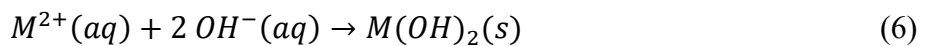
KUVIO 3. Metallien liukoisuuksia pH:n funktiona (mukaillen Aubé & Lee 2015, 3)

Ensimmäinen askel kalkkisaostuksessa on kalkkilietteen valmistaminen, joka aloitetaan poltetun kalkin sammuttamisella. Poltettu kalkki eli kalsiumoksidi lisätään veteen, jolloin kalsiumoksidista muodostuu sammutettua kalkkia eli kalsiumhydroksidia. Prosessiin syötettynä muodostettu kalsiumhydroksidiliete

liukenee kalsium- ja hydroksidi-ioneiksi, joista hydroksidi-ionit nostavat prosessissa olevan liuoksen pH:ta. Seuraavat yhtälöt 4 ja 5 havainnollistavat näitä reaktioita:

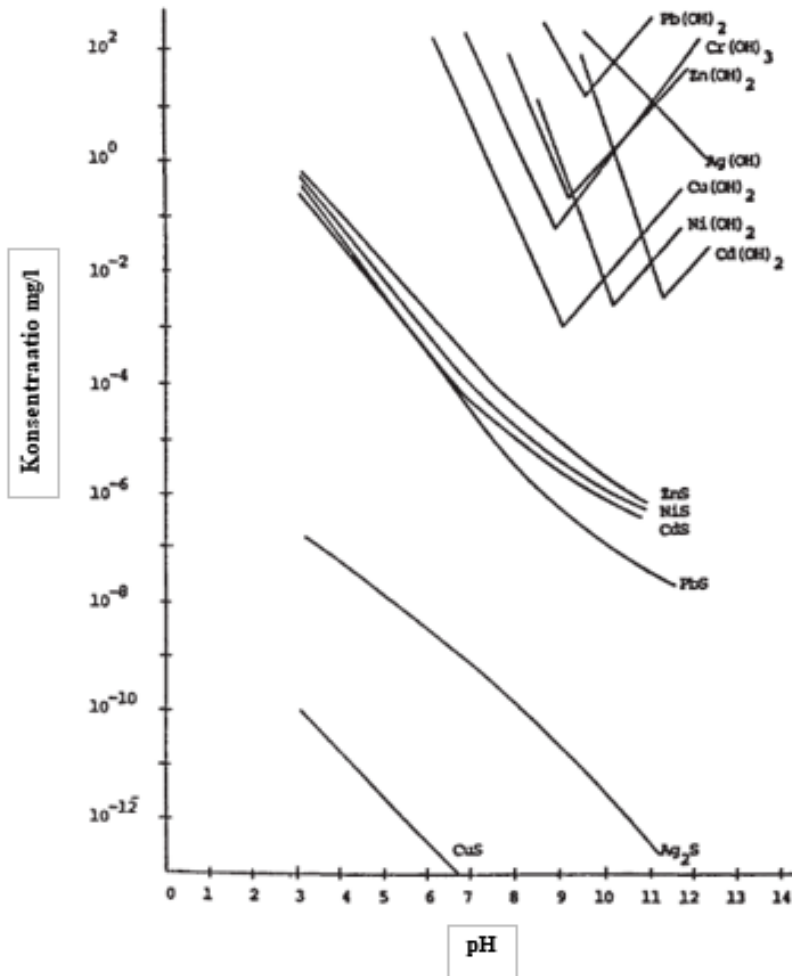


missä kalsiumoksidi reagoi veden kanssa muodostaen kalsiumhydroksidia, joka puolestaan liuetessaan veteen muodostaa liuokseen kalsium- ja hydroksidi-ioneja. (Aubé & Lee 2015, 3.) Kohonneen pH:n omaavassa liuoksessa on vapaita hydroksidi-ioneja, jotka yhdistyvät liuenneisiin metalli-ioneihin muodostaen saostuman. Optimaalisella pH alueella metallit saostuvat hydroksideina reaktioyhtälön 6 mukaisesti:



missä liuenneet  $\text{M}^{2+}$  ja  $\text{OH}^{-}$  ionit reagoivat keskenään liukenemattomaksi metallihydroksidiksi. (Li ym. 2005, 143.)

Prosessin optimaalinen pH, jossa metallihydroksidit liukenevat vähiten, vaihtelee metalli-ionin tyyppin mukaan, kuten kuviossa 4 esitetään.



KUVIO 4. Metallihydroksidien ja -sulfidien liukoisuuksia pH:n funktiona (mukaillen Li ym. 2005, 143)

Saostamisessa ongelmia aiheuttavat eri metalliseoksia sisältävät jätevedet, koska kaikkien seoksien optimaalista poistoa vastaava pH ei välttämättä ole sama kuin taulukoissa on esitetty. Tässä tapauksessa eri metallien poistojen välillä on tehtävä niin sanottua vaihtokauppaa tai jäteveden käsittely on tehtävä vaiheittain siten, että jätevesi optimoidaan tietyn metallin tai metalliryhmän poistamiseksi. (Li ym. 2005, 158.) On tärkeää huomata, että saostumisreaktiot ja niistä muodostuneet saostumat esitetään ja käsitellään teorian mukaan. Todellisuudessa lähes kaikki saostumat ovat kuitenkin liuoksen sisältämien monien metallien, hydroksidien, sulfaattien ja muiden ionien amorfisia seoksia, joissa on useita adsorboituneita ioneja. Tästä syystä ne eivät saostu niistä esitetyn teorian mukaisessa muodossa vaan niiden seoksina. Ainoat varsinaiset kiteet, jotka usein tunnistetaan tuoreessa lietteessä ovat kalsiitti ja kipsi. Kipsi eli kalsiumsulfaatti erottuu metallihydroksideista sillä, että metallit saostuvat hyvin nopeasti, kun taas kipsi saostuu hitaasti. Kalkkisaostuksessa vapaat kalsiumionit reagoivat liuoksesta löyty-

vien sulfaatti-ionien kanssa muodostaen kipsiä. (Aubé & Lee 2015, 2, 4.) Kipsisaostuksessa teoreettisesti saavutettavissa oleva vähimmäispitoisuus sulfaatti-ionille on 1500 mg lämpötilassa 20 astetta, kipsin liukoisuuden vuoksi (Lassi 2018, 207). Kipsi muodostuu seuraavan reaktioyhtälön 7 mukaisesti:



missä kalsium- ja sulfaatti-ionit reagoivat muodostaen kidevedellistä kalsiumsulfaattia eli kipsiä (Aubé & Lee 2015, 4).

### 4.3 Korkean tiheyden liete-prosessi

Korkean tiheyden liete-prosessissa (HDS) saostuminen tapahtuu prosessin aikana kierrätettyihin jo valmiiksi olemassa oleviin hiukkasiin. Keskeistä tässä prosessissa on, että kiertosakka ja reagenssi esim. kalsiumhydroksidi lisätään ja sekoitetaan happamaan lähtöliuokseen ennen sen neutralointia ja lopullista pH:n nostoa. Muodostuneet hiukkaset laskeutuvat ja tiivistyvät paremmin kuin pelkästään suoralla kalkkilisäyksellä luotuihin saostumiin, koska yhdistelmän käyttö saa liuoksessa saostumisreaktiot aikaan pääasiassa kiertosakkaan eli olemassa olevien hiukkasten pinnalle. Tämä prosessi lisää hiukkasten kokoa ja tiheyttä muodostuvassa lietteessä eli sakassa. Hiukkaset ovat siis erilaisia kuin niissä prosesseissa, joissa tätä kiertosakan lisäystä ei esiinny. Prosessin on osoitettu tuovan merkittäviä etuja käyttökustannuksissa verrattuna perinteiseen kalkkisaostamiseen. Tilanne johtuu esimerkiksi lietteen tiheyden lisääntymisestä, kalkin kulutuksen vähenemisestä, metallien poiston ja kiinteä-neste-erotuksen paranemisesta. Tässä tapauksessa suurempi liete-tiheys tarkoittaa, että jätettä syntyy vähemmän, mutta vastaavasti vettä kulutetaan enemmän. (Aubé & Lee 2015, 2, 6.) Tätä edellä mainittua prosessia tutkitaan ja kokeillaan kokeellisessa osuudessa.

## 5 KOKEELLINEN OSUUS

Työn kokeellisessa osuudessa saostettiin itse tehtyä jätevedettä. Työn tavoitteena oli selvittää kalsiumhydroksidin ja kiertosakan vaikutuksia jäteveden metallipitoisuuksiin. Kokeellisen osuuden tarkoituksena oli tehdä kolme koesarjaa, joiden sisällä kalsiumhydroksidin ja kiertosakan määrät vaihtelivat. Työ suoritettiin Centria-ammattikorkeakoulun Kokkolan toimipisteen kemian laboratoriossa. Seuraavaksi käydään tarkemmin kokeellisen osuuteen kuuluvat koesarjat, käytetyt reagenssit ja itse työn suoritus.

### 5.1 Koesarjat ja niiden muuttuvat tekijät

Työn kokeellinen osuus piti sisällään 12 koetta, jotka oli jaettu kolmeen koesarjaan (TAULUKKO 1). Koesarjassa 1 oli kokeet 1–4, koesarjassa 2 oli kokeet 5–8 ja koesarjassa 3 oli kokeet 9–12. Koesarjojen välillä tutkittiin kahden eri tekijän eli kalsiumhydroksidin ja kiertosakan vaikutusta. Kalsiumhydroksidin tarkoituksena oli muodostaa kipsiä, joka poisti jäteliuoksesta sulfaatteja ja samalla helpotti saostuman laskeutumista sekä liuoksen suodattumista. Kiertosakan tarkoituksena oli puolestaan helpottaa saostuksessa saostuman syntymistä liuoksessa valmiina olevien ytimien avulla. Kummankin tekijän määrät vaihtelivat kokeittain.

TAULUKKO 1. Kokeiden järjestys koesarjoissa

KOESARJA	KOE			
1	1	2	3	4
2	5	6	7	8
3	9	10	11	12

Koesarjoja tehtiin kolme, joiden sisällä oli neljä koetta. Kipsin eli kalsiumsulfaatin tavoiteltu määrä oli ensimmäisen koesarjan aikana 25 %, toisen koesarjan aikana 35,5 % ja kolmannen koesarjan aikana 58,13 %. Tästä syystä kalsiumhydroksidin määrä täytyi määrittää laskennallisesti, jonka jälkeen sitä otettiin tuloksia vastaava määrä kokeisiin. Ensimmäisessä koesarjassa kalsiumhydroksidia otettiin kaikkiin kokeisiin 6,89 ml, toisessa koesarjassa kaikkiin kokeisiin 11,38 ml ja kolmannessa koesarjassa kaikkiin kokeisiin 28,71 ml. Näiden kolmen koesarjan sisällä vaihdeltiin kiertosakan määrää, jotka olivat ensimmäisessä kokeessa 0 %, koska tämä oli juuri se koe, josta seuraaviin kokeisiin saatiin

tarvittava kiertosakka. Toisessa kokeessa kiertosakan määrä oli 10 %, kolmannessa 20 % ja neljännessä 30 %. Nämä kiertosakan prosenttiosuudet olivat jokaisen koesarjan ensimmäisen kokeen punnitusta kuivatusta sakasta. Koeosuudessa käytetyt kalsiumhydroksidin ja kiertosakan prosentuaaliset osuudet (TAULUKKO 2). Kaikki tarkemmat tiedot koeosuudessa käytetyistä muun muassa määristä ja painoista löytyvät liitteestä 1.

TAULUKKO 2. Kalsiumhydroksidin ja kiertosakan osuudet kokeissa

KOESARJA	KOE							
1	1	25,0 % & 0%	2	25,0 % & 10%	3	25,0 % & 20%	4	25,0 % & 30%
2	5	35,5 % & 0%	6	35,5 % & 10%	7	35,5 % & 20%	8	35,5 % & 30%
3	9	58,13 % & 0%	10	58,13 % & 10%	11	58,13 % & 20%	12	58,13 % & 30%

## 5.2 Käytetyt reagenssit

Kokeissa käytetty alkuliuos eli synteettinen jäteliuos valmistettiin talousveteen liuottamalla kemikaaleja, jotka olivat joko jauhe- tai kidemuodossa. Käytetyt kemikaalit olivat: koboltti-, magnesium-, mangaani-, nikkeli-, natrium-, ja sinkkisulfaatti, sekä kalsium- ja magnesiumkloridi. Valmistusta jäteliuosta tehtiin yhteensä 15 litraa, ja sen joukkoon lisättiin vahvaa 37 % suolahappoa ja 95 % rikkihappoa. Itse varsinaisessa saostamisessa käytetyt kemikaalit olivat jauhemuotoinen kalsiumhydroksidi ja kidemuotoinen natriumhydroksidi, joista valmistettiin kokeisiin tarvittava 20 % kalsiumhydroksidiliete ja 30 % natriumhydroksidiliuos. Lisäksi kokeissa tarvittiin 0,2 % anionista flokkulanttia AN 934, jota käytettiin saostuksen jälkeisessä flokkulaatiossa.

## 5.3 Työn suoritus

Synteettistä liuosta mitattiin yksi litra kahden litran dekanterilasiin, joka upotettiin puoliksi vesihautteeseen, jotta liuoksen lämpötila saatiin vakioitua 30 asteeseen. Ennen liuoksen lämmitystä lähtöliuoksesta otettiin näyte (Näyte 1). Dekanterilasin yhteyteen tuotiin sekoittaja, pH- ja lämpömittari, jotka laitettiin asennuksen yhteydessä päälle mittaustuloksia varten. Kun liuos oli saavuttanut halutun lämpötilan eli 30 astetta, otettiin mittaustulokset ylös lähtöliuoksen alkutilanteesta. (Tässä vaiheessa lähtö-

liuoksen sekaan lisättiin tarvittava määrä kuivattua kiertosakkaa. Tämä tapahtui kaikissa muissa kokeissa paitsi Koe 1, Koe 5 ja Koe 9, koska nämä kokeet olivat koesarjojen ensimmäiset kokeet, joiden kuivatuista sakoista saatiin seuraaviin kokeisiin punnittua tarvittava määrä kiertosakkaa. Kiertosakan annettiin vaikuttaa lämmitetyn liuoksen seassa noin 15 minuuttia, ennen seuraavaa työvaihetta.)

Lähtöliuoksen saostaminen aloitettiin lietetyllä kalsiumhydroksidilla. Lähtöliuoksen joukkoon lisättiin kalsiumhydroksidia tiipoittain laskennallinen määrä. Sen annettiin vaikuttaa 1–1,5 tuntia sekoituksen ollessa koko ajan käynnissä. Arvioitu aika perustui teoriasta poimittuun tietoon. Vaikutusajan lopussa saostuneesta liuksesta otettiin näyte (Näyte 2). Näytteenoton jälkeen kalsiumhydroksidilla saostetun liuoksen pH:ta alettiin nostamaan natriumhydroksidilla puolen pH-askelluksen välein, kunnes liuoksen pH oli noin 10,5. Jokaiselle natriumhydroksidin lisäyksille annettiin oma vaikutusaika, joka oli noin 20–30 minuuttia. Arvioitu aika perustui teoriasta poimittuun tietoon. Saostamisen aikana sekoitus oli koko ajan käynnissä. Kun liuos saavutti viimeisen halutun pH:n ja vaikutusaika oli loppu, saostaminen lopetettiin. Siirryttiin seuraavaan työvaiheeseen.

Seuraavaksi saostettu liuos sakeutettiin flokkulaation avulla, sen apuaineena käytettiin anionista flokkulanttia AN 934. Lisäyksen jälkeen seosta sekoitettiin käsivoimin lasisauvan avulla muutaman kerran, jonka jälkeen odotettiin flokkien muodostumista sekä sakan laskeutumista. Siirryttiin seuraavaan työvaiheeseen.

Seuraavaksi flokkulaatiossa muodostuneelle seokselle suoritettiin imusuodatus, jossa kiintoaine erotettiin nesteestä. Suodatus suoritettiin büchnersuppilon kautta suodatinpaperin lävitse suodatuspulloon. Ennen suodatuksen aloittamista suodatinpaperi täytyi punnita, asettaa büchnersuppilon pohjalle ja kiinnittää se tislattun veden avulla pohjaan kiinni. Tämän jälkeen imu voitiin pistää päälle. Flokkuloitu liuos kaadettiin büchnersuppiloon, jonka lävitse suodos valui suodatuspulloon jättäen kiinteän kakun suodatinpaperille. Suodattumisesta mitattiin suodinaika. Suodatuspulloon kerääntynyt suodos otettiin talteen, samalla tämä oli näyte (Näyte 3). Suodatuksen jälkeen suppilon suodatinpaperin päälle jäänyt kiintoaine eli suodinkakku pestiin lämpimällä talousvedellä kolme kertaa, jokaisella pesukerralla vettä kaadettiin 1000 ml. Pesujen yhteydessä suodattumisesta mitataan suodinajat. Ensimmäisen pesukerran jälkeen suodos otettiin talteen, samalla tämä oli näyte (Näyte 4). Pesujen jälkeen suodinkakku punnittiin märkänä ja vietiin lämpökaappiin kuivumaan. Kuivumisen jälkeen suodinkakku punnittiin uudelleen ja jauhettiin huumareessa jauheeksi. Kuivatusta ja jauhetusta sakasta otettiin näyte (Näyte 5). Kaikki tarkemmat tiedot määristä, painoista, lämpötiloista ja vaikutusajoista löytyvät liitteestä 1.

## 6 KOKEELLISEN OSUUDEN TULOKSET

Koeosuudessa jokaisesta kokeesta (TAULUKKO 1) kerättiin viisi näytettä, joista näytteet 1–4 olivat liuosnäytteitä ja näyte 5 oli kuivattu sakkanäyte (TAULUKKO 3). Kaikki liuosnäytteet oli suodatettu suodatinpaperin lävitse ennen näyteastian siirtämistä. Näyte 1 oli alunäyte liuksesta ennen minkään aineen lisäystä otettu näyte. Näyte 2 oli kuivatun kiertosakan ja kalkkimaidon lisäyksien sekä 1,5 h vaikutusajan jälkeen otettu näyte. Näyte 3 oli natriumhydroksidin lisäyksien, 20–30 min vaikutusaikojen, flokkulantin lisäyksen ja imusuodatuksen jälkeen otettu näyte. Näyte 4 oli ensimmäisen talousvedellä suoritettun pesun ja imusuodatuksen jälkeen otettu näyte. Näyte 5 oli uunissa käydyn kuivauksen ja huhmaressa suoritettun jauhatuksen jälkeen otettu näyte.

TAULUKKO 3. Kokeista otetut näytteet

NÄYTE	MISTÄ KOHTAA KOETTA
1	Alkunäyte liuksesta ennen minkään aineen lisäystä
2	Kuivatun kiertosakan + kalkkimaidon lisäyksien + vaikutusajan jälkeen
3	Natriumhydroksidin lisäyksien + vaikutusaikojen + flokkulantin lisäyksen + imusuodatuksen jälkeen
4	Ensimmäisen talousvedellä suoritettun pesun + imusuodatuksen jälkeen
5	Uunissa käydyn kuivauksen + huhmaressa suoritettun jauhatuksen jälkeen

Näyte 1 pysyi koko koeosuuden ajan homogeenisenä ja kirkkaana liuksena. Näyte 2 oli heti näytteen ottamisen jälkeen kirkas liuos, mutta parin päivän jälkeen näyteastian pohjalle muodostui ruskeanoranssin värinen saostuma, joka oli selkeästi jotain jälkisaostumaa. Se ei näkynyt heti näytteessä, mutta tuli esiin ajan kuluessa. Näyte 3 ja Näyte 4 olivat kummatkin kirkkaita liuosnäytteitä, jotka pysyivät muuttumattomina koko koeosuuden ajan. Näyte 5 puolestaan oli värin ja koostumuksen puolesta joka kokeen jälkeen erilainen.

Kokeellisesta osuudesta otettujen näytteiden metallipitoisuudet ovat esitetty taulukoissa 4–8. Taulukoissa 4–7 on taulukoituna liuosnäytteiden metallipitoisuudet milligrammoina litraa kohden. Taulukossa 8 on puolestaan taulukoituna sakkanäytteiden metallipitoisuudet prosenttiosuuksina. Ulkopuolisessa laboratoriossa teetetyistä analyyseistä saadut tulokset kertovat, että kokeet toimivat haluttuun

suuntaan. Metalleja saostui alkuliuoksesta pois, mikä oli ennalta arvattu ja toivottu reaktio. Metallianalyysien perusteella jätevedestä saostui kalsiumia, kobolttia, magnesiumia, mangaania, nikkeliä, rikkiä ja sinkkiä.

TAULUKKO 4. Näytteestä 1 mitatut metallipitoisuudet

NÄYTE 1	Ca	Co	Mg	Mn	Ni	S	Zn
	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l
<b>Koesarja 1</b>							
Koe 1	244,8	27,71	2940	1311,3	2,2	25720	57,79
Koe 2	244,7	27,35	2920	1303,7	2,51	25550	57,68
Koe 3	243,2	27,54	2930	1301,7	2,61	25800	58,01
Koe 4	244	27,6	2930	1306,8	1,64	25480	57,66
<b>Koesarja 2</b>							
Koe 5	243,1	27,4	2930	1310,7	2,16	25600	57,97
Koe 6	243,6	27,45	2920	1305,5	3	25740	58,27
Koe 7	242,4	27,33	2920	1305,7	1,89	25640	57,69
Koe 8	244,6	27,44	2930	1311	2,21	25490	57,86
<b>Koesarja 3</b>							
Koe 9	244,5	27,46	2930	1308,2	2,31	25720	57,96
Koe 10	243,2	27,34	2930	1312,2	1,58	25590	57,99
Koe 11	241,7	27,33	2910	1301	2,3	25530	57,68
Koe 12	239,5	27,13	2890	1293,8	1,79	25300	57,48

Taulukosta 4 nähdään metallien metallipitoisuuksien lähtötilanne alkuliuoksessa. Metallipitoisuudet pysyvät kaikissa kokeissa melko samana ilman suurempia vaihteluita.

TAULUKKO 5. Näytteestä 2 mitatut metallipitoisuudet

NÄYTE 2	Ca	Co	Mg	Mn	Ni	S	Zn
	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l
<b>Koesarja 1</b>							
Koe 1	504	0,52	2830	685,2	1,82	24970	0,45
Koe 2	527,9	0,48	2960	618	1,55	25490	0,34
Koe 3	524,1	0,22	2910	517,2	1,4	25100	0,4
Koe 4	543,3	0,13	2940	496,8	0,98	25250	0,43
<b>Koesarja 2</b>							
Koe 5	561,2	0,14	2750	367,9	0,36	24850	0,45
Koe 6	555,5	0,18	2750	313,4	1,27	24710	0,4
Koe 7	554,3	0	2720	293,5	0,92	24470	0,4
Koe 8	543,2	0,01	2800	296,8	1,09	24760	0,4
<b>Koesarja 3</b>							
Koe 9	516,9	0,03	1790	29,4	1,45	22210	0,46
Koe 10	516,7	0	1790	21,3	1,81	21920	0,34
Koe 11	505,9	0	1760	22,8	1,77	21800	0,5
Koe 12	517,6	0	1800	22,7	1,32	22280	0,41

Taulukosta 5 nähdään metallipitoisuudet saostamisen aikana, kun kokeiden joukossa oli kiertosakkaa ja kalsiumhydroksidia. Koe 1, Koe 5 ja Koe 9 ovat poikkeuksia, niihin kokeisiin lisättiin vain kalsiumhydroksidia. Taulukosta 5 huomataan, että parhaiten metallipitoisuus laski nikkelin ja sinkin osalta koesarjassa 2, puolestaan koboltin, magnesiumin ja mangaanin osalta koesarjassa 3.

TAULUKKO 6. Näytteestä 3 mitatut metallipitoisuudet

NÄYTE 3	Ca	Co	Mg	Mn	Ni	S	Zn
	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l
<b>Koesarja 1</b>							
Koe 1	547,8	0	18,53	0,1	0,62	23970	0,53
Koe 2	538,4	0	10,8	0,08	0,52	23720	0,54
Koe 3	529	0,10	11,62	0,06	1,72	23000	0,52
Koe 4	520,9	0	8,85	0,05	1,3	23300	0,49
<b>Koesarja 2</b>							
Koe 5	512	0	7,93	0,01	0,71	23080	0,45
Koe 6	529,3	0	8,72	0,01	1,2	23620	0,54
Koe 7	522,2	0,01	8,4	0	1,59	22840	0,46
Koe 8	518,6	0	6,8	0,02	0,68	22950	0,5
<b>Koesarja 3</b>							
Koe 9	505,7	0,15	6,42	0,02	1,27	21400	0,56
Koe 10	513,1	0	7,63	0,11	1,44	21410	0,54
Koe 11	515,2	0	6,77	0,07	1,63	21290	0,5
Koe 12	508,6	0	7,33	0,03	0,85	20910	0,51

Taulukosta 6 nähdään metallipitoisuudet saostamisen päätteeksi, kun liuoksen pH oli nostettu 10,5 paikkeille natriumhydroksidilla. Taulukosta huomataan, että metallipitoisuudet laskivat huomattavasti koboltin, magnesiumin, mangaanin, nikkelin ja sinkin osalta saostuksen avulla verrattuna taulukossa 4 esitettyihin lähtöarvoihin. Parhaiten metallipitoisuus laski koboltin, mangaanin, nikkelin ja sinkin osalta koesarjassa 2 ja magnesiumin osalta ainoastaan koesarjassa 3.

TAULUKKO 7. Näytteestä 4 mitatut metallipitoisuudet

NÄYTE 4	Ca	Co	Mg	Mn	Ni	S	Zn
	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l
<b>Koesarja 1</b>							
Koe 1	69,3	0	9,03	0,2	0,05	1096	0,06
Koe 2	56,8	0	8,41	0,18	0,14	592,1	0,06
Koe 3	127	0,01	10,02	0,14	0,21	1535	0,05
Koe 4	59	0,01	7,91	0,15	0,16	850,8	0,06
<b>Koesarja 2</b>							
Koe 5	148,2	0	9,45	0,9	0,17	1562	0,06
Koe 6	126	0	9,69	0,26	0,1	1220	0,06
Koe 7	116,7	0,02	8,77	0,1301	0,16	1327	0,08
Koe 8	152,8	0,01	9,41	0,14	0,11	1430	0,07
<b>Koesarja 3</b>							
Koe 9	120,4	0,01	8,33	0,15	0,15	1340	0,07
Koe 10	165	0,01	9,58	0,14	0,12	1492	0,06
Koe 11	242,4	0	10,98	0,28	0,17	1737	0,05
Koe 12	134,7	0	8,8	0,2	0,17	1340	0,05

Taulukosta 7 nähdään pesuveteen liuenneiden metallien metallipitoisuudet. Pesuveteen liuenneet metallit ovat peräisin sakan joukosta, pienimmät metallipitoisuudet ovat koesarjassa 1 ja suurimmat puolestaan koesarjassa 3.

TAULUKKO 8. Näytteestä 5 mitatut metallipitoisuudet

NÄYTE 5	Ca	Co	Mg	Mn	Ni	S	Zn
	%	%	%	%	%	%	%
<b>Koesarja 1</b>							
Koe 1	2,16	0,21	25,46	11,09	0,01	3,40	0,45
Koe 2	1,92	0,22	25,55	11,48	0,01	3,37	0,46
Koe 3	1,75	0,23	26,95	12,14	0,01	2,39	0,48
Koe 4	2,19	0,22	25,88	11,28	0,01	3,34	0,46
<b>Koesarja 2</b>							
Koe 5	4,75	0,20	22,89	10,55	0,01	4,89	0,42
Koe 6	4,58	0,20	24,05	10,71	0,01	4,63	0,43
Koe 7	4,75	0,21	23,83	11,04	0,01	4,65	0,43
Koe 8	4,47	0,21	24,08	10,80	0,01	4,38	0,43
<b>Koesarja 3</b>							
Koe 9	11,67	0,14	8,55	7,04	0,01	10,35	0,28
Koe 10	11,79	0,14	8,78	7,14	0,01	10,31	0,29
Koe 11	11,23	0,14	9,01	7,28	0,01	9,91	0,30
Koe 12	11,61	0,14	8,75	7,08	0,01	10,61	0,29

Taulukosta 8 puolestaan nähdään kuivattujen sakkujen metallipitoisuudet. Taulukosta huomataan, että metallien prosentuaaliset osuudet laskevat koboltin, magnesiumin, mangaanin ja sinkin osalta koesarjoja eteenpäin mentäessä.

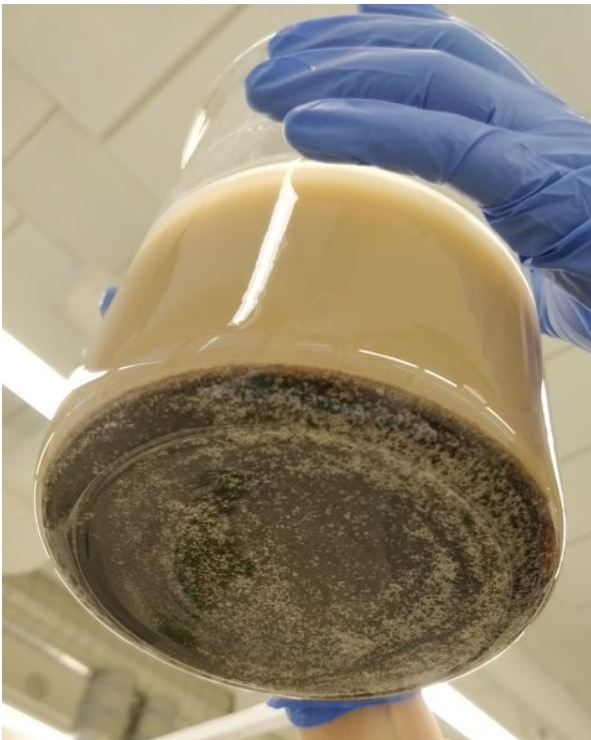
#### TAULUKKO 9. Sakan ominaisuudet

KOE	SUODOSAIKA	PESUAIKA 1	PESUAIKA 2	PESUAIKA 3	MÄRKÄ SAKKA	KUIVA SAKKA	VESIPITOISUUS
	min	min	min	min	g	g	%
<b>Koesarja 1</b>							
Koe 1	20	8	5	4,5	69,62	11,41	83,61
Koe 2	20	5,5	4	3,5	67,37	12,64	81,24
Koe 3	17,5	9,5	6	4	71,61	12,35	82,75
Koe 4	20,5	4	4	4,5	82,65	14,45	82,51
<b>Koesarja 2</b>							
Koe 5	17,5	9,5	4,5	5,5	71,16	11,60	83,70
Koe 6	17,5	10	6	4,5	68,49	12,86	81,23
Koe 7	17	9	8	6,5	71,76	13,66	80,96
Koe 8	18	11,5	4,5	3,5	73,08	14,99	79,49
<b>Koesarja 3</b>							
Koe 9	15	6	6	6,5	75,55	17,25	77,17
Koe 10	16,5	8	5	5	85,72	18,69	78,20
Koe 11	13	11,5	10	8,5	75,86	19,76	73,95
Koe 12	12	6	5,5	5	85,59	22,70	73,48

Taulukosta 9 nähdään, märän sakan suodosaika, kolme pesuaikaa, märän ja kuivan sakan painot sekä märän sakan vesipitoisuus kuivan sakan painoon verrattuna. Taulukosta huomataan, että suodosaika pienenee lineaarisesti koesarjojen edetessä, samalla kokeiden pesuajat pienenevät pesukertojen edetessä kokeen aikana. Kuivan sakan paino nousee myös lineaarisesti koesarjojen edetessä.

## 7 JOHTOPÄÄTÖKSET

Alkuliuos oli koeosuuden alussa homogeeninen, läpinäkyvä ja hieman punertava liuos, kunnes noin puolessa välissä koeosuutta sen joukkoon muodostui vaaleita neulamaisia ja hiutalemaisia kiteitä. Jokin tai jotkin liuokseen liuotetut aineet alkoivat ajan kuluessa kiteytymään takaisin kiinteiksi aineiksi. Joka kokeessa saostuksen aikana muodostunut seos oli erivärinen, ensin oranssinruskea, seuraavaksi kermatoffee ja lopuksi haalea keltainen. Seoksen väriä voi havainnoida kuvasta 1, jossa koeosuudessa käytetty dekanterilasi on kuvattuna heti saostuksen päätteeksi. Koeosuuden viimeisessä kokeessa dekanterilasin pohjalle laskeutui saostuksen aikana muodostunut vaalean ja tumman värejä sekaisin oleva sakkakerros (KUVA 1).



KUVA 1. Saostuksen jälkeen reaktioastian pohjalle muodostunut sakka

Samanlainen sakkakerros laskeutui jokaisen kokeen reaktioastian pohjalle, kun kokeen alussa liuoksen joukkoon oli lisätty kuivaa kiertosakkaa. Ilman kiertosakan lisäystä eli Kokeessa 1, Kokeessa 5 ja Kokeessa 9 saostuksen jälkeen astian pohjalle muodostui ainoastaan vaalea sakkakerros. Kokeisiin kiertosakka lisättiin kuivana sakkajauheena, jotta punnitustulos kiertosakalle saatiin tehtyä. Teoriassa ja muiden tekemissä tutkimuksissa kiertosakan lisäys on tehty märkänä lietteenä, ja näin olisi pitänyt tehdä

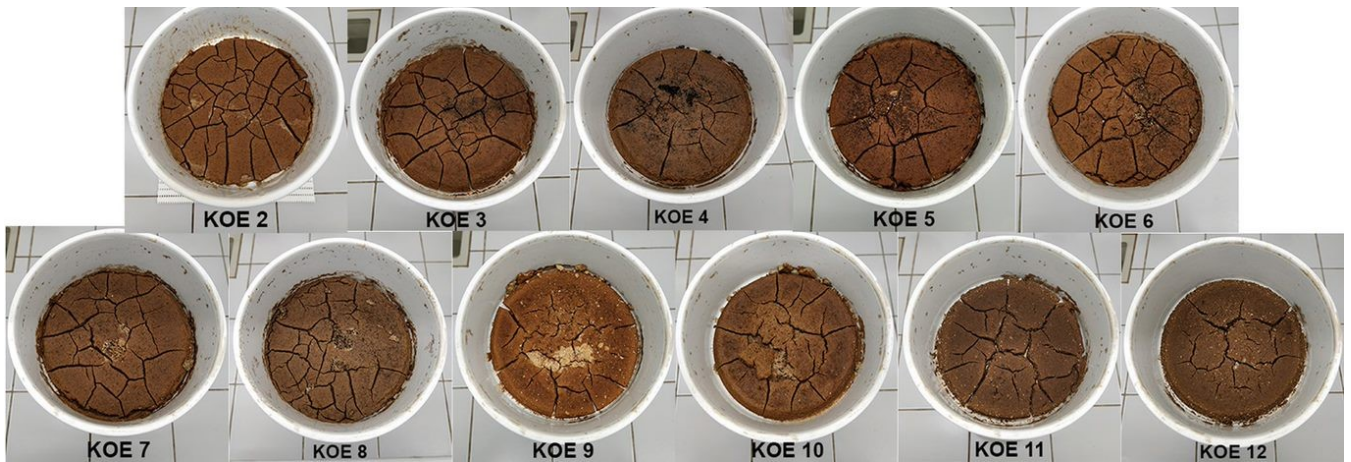
työn kokeellisessa osuudessakin, sillä kiertosakan vaikutus olisi luultavasti ollut erilainen ja siten kokeelliset tulokset olisivat olleet erilaiset verrattuna nykyisiin tuloksiin.

Saostuksen jälkeen jätevedelle suoritettiin flokkulointi, jossa dekanterilasissa olevaan seokseen lisättiin flokkulanttia, jonka jälkeen seosta sekoitettiin muutaman kerran ja flokkulantin annettiin reagoida saostetun seoksen kanssa. Flokkulantin ansiosta saostuneet hiukkaset muodostivat suurempia ”höttömäisiä” hiukkasrykelmiä eli sakkakerroksen, joka laskeutui dekanterilasin pohjalle, jonka päälle jäi haalean läpikuultava ja melko kirkas liuoskerros (KUVA 2). Tällainen samanlainen reaktio ja ilmiö tapahtui joka kokeessa. Taulukoista 4–7 nähdään, että koesarjojen sisällä eri metallien välillä on hajontaa. Jokaiselle metallille on omat parhaimmat olosuhteensa, jossa ne saostuvat. Tämä näkyy esimerkiksi analyyseissä mahdollisimman pieninä metallipitoisuuksina. Saostamisen aikana metallien metallipitoisuudet laskivat, joten siitä näkökulmasta kokeet onnistuivat. Oettaessa saostamisessa huomioon kalsiumhydroksidi ja kiertosakan lisäykset, niin voidaan todeta, että yhtä ja parasta koetta ei löytynyt, missä nämä koesarjojen muuttavat tekijät olisivat muodostaneet halutut olosuhteet jokaiselle metallille täysin kohdilleen.



KUVA 2. Saostettu jätevesi flokkulaation jälkeen

Märkinä sakkanäytteet olivat päältä päin eri ruskean sävyisiä ja kuivattuna ne muuttuivat oikein tummanruskeiksi jopa lähelle mustaa, jonka seassa oli eri kokoisia vaaleita ja tummia kiteitä. Jokaisesta kokeesta muodostuneet sakat vaihtelivat määrältään, väriltään ja koostumukseltaan, kun ne olivat märkinä (KUVA 3) ja kuivattuina (KUVA 4).



KUVA 3. Kokeiden 2–12 märät sakat

Kuivista sakoista voitiin huomata, että niiden väri vaaleni koesarjojen edetessä. Tämän todettiin johtuvan kipsin määrän lisääntymisestä.



#### KUVA 4. Kokeiden 1–12 kuivatut ja pakatut sakat

Taulukosta 5 huomattiin, että mitä enemmän kiertosakkaa ja kalsiumhydroksidia liuokseen lisättiin, sitä paremmin koboltin, magnesiumin, mangaanin ja sinkin metallipitoisuudet laskivat koesarjojen edetessä. Kiertosakan määrän kasvu vaikutti positiivisesti koboltin, mangaanin ja sinkin metallipitoisuuksien laskuun jokaisessa koesarjassa, kun nikkelin osalta kiertosakan positiivinen vaikutus nähtiin ainoastaan koesarjassa 1. Magnesiumin ja nikkelin osalta kiertosakan määrän kasvu vaikutti päinvastaisesti metallipitoisuuksien laskuun, sillä sen läsnäolo liuoksessa lähti nostamaan niiden metallien metallipitoisuuksia. Tästä voidaan todeta, että magnesiumin, mangaanin ja nikkelin osalta metallipitoisuuksien pienentymisessä kalsiumhydroksidin lisäys oli toimivampi tekijä kuin kiertosakka.

Taulukosta 6 nähtiin, että natriumhydroksidilla koboltin, mangaanin, nikkelin ja sinkin metallipitoisuudet saatiin laskettua pienimmälle tasolle koesarjassa 2 ja magnesiumin osalta koesarjassa 3. Teorian mukaan natriumhydroksidin avulla metalli-ioneista on saatu muodostettua metallihydroksideja. Sinkin metallipitoisuudet eivät pienentyneet natriumhydroksidilisäyksen myötä, vaan ne nousivat verratessa taulukon 5 arvoihin. Muiden metallien metallipitoisuudet laskivat nätisti, mutta ei niin hyvin kuin oli odotettu. Pitoisuuksien olisi pitänyt pienentyä lineaarisesti, mutta näin ei kuitenkaan käynyt kuin magnesiumin kohdalla.

Taulukosta 7 huomattiin kalsiumhydroksidin ja kiertosakan lisäykset, sillä kalsiumin metallipitoisuus nousi koesarjojen edetessä. Teorian mukaan kipsisaostuksessa käytettävä kalsiumhydroksidi muodosti jäteveten liuetessaan runsaasti kalsium- ja hydroksidi-ioneja. Kalsiumioni reagoi sulfaatti-ionin kanssa muodostaen kipsiä, mutta suuren liukoisuuden vuoksi osa kalsiumioneista peseytyi pesuveden joukkoon nostaen sen metallipitoisuutta.

Taulukosta 8 nähtiin, että koboltin, magnesiumin, mangaanin ja sinkin metallipitoisuudet laskivat koesarjojen edetessä. Reaktio ei ole hyvä juttu ja se kertoo siitä, että silloin metalleja ei ole saatu saostettua enemmän kiertosakan ja kalsiumhydroksidin lisäyksen avulla. Teorian mukaan jokaisen metallin pitäisi saostua hydroksideina ja kalsiumin kipsinä, mutta todellisuudessa ne esiintyvät eri aineiden seoksina. Teoreettisiin tavoitteisiin ei päästy metallihydroksidien osalta, mikä puolestaan näkyi suoraan analyysituloksissa sakkojen metallipitoisuuksien laskuna.

Taulukosta 9 huomattiin, että kuivan sakan määrän noustessa sakkojen vesipitoisuus laski. Teorian mukaan tämän selittää sakan kipsipitoisuuden kasvu koesarjojen edetessä. Pesukertojen välisiä pesuajankoja vertailtaessa huomattiin, että pesuajat nopeutuivat suurimmassa osassa kokeita, koska sakan seassa olleet mahdollisesti saostumattomat aineet liukenivat pesuveden joukkoon.

## 8 YHTEENVETO JA PÄÄTELMÄT

Tämän opinnäytetyön tavoitteena oli selvittää kahden tekijän eli kalsiumhydroksidin ja kiertosakan eri määrien vaikutuksia jäteveden metallipitoisuuksiin. Tätä tutkittiin kokeellisessa osuudessa kemiallisen saostuksen avulla, johon perehdyttiin tarkemmin myös teoriaosuudessa. Kemiallisen saostamisen teoria perustuu saostettavien aineiden liukoisuuden, kylläisyyden, metastabiilisuuden ja ylikylläisyyden tuntemiseen. Kemiallinen saostaminen on prosessi, jonka tarkoituksena on saada muodostettua vähintään kahden nesteen tai nesteen ja kaasun sekaan kiinteä faasi eli saostuma, joka on niukkaliukoinen ja vaatii muodostuakseen ylikylläiset olosuhteet. Saostamista hyödynnetään teollisuudessa laajasti muun muassa tuotteiden valmistuksessa ja jätevedenkäsittelyssä. Useimmat teollisuuden jätevedet voivat sisältää orgaanisia ja epäorgaanisia epäpuhtauksia sekä niiden seoksia esimerkiksi metalleja, leviä ja kuituja, jotka tulee poistaa tai niiden pitoisuus tulee ainakin vähentää ennen jätevesien päästämistä takaisin ympäristöön. Metalleja esiintyy luonnossa alkuaineina ja yhdisteinä. Niistä erityisesti raskasmetallit ovat terveydelle ja ympäristölle haitallisia, koska ne kerääntyvät ekosysteemiin. Jätevedet käsitellään eli puhdistetaan metalleista ja epäpuhtauksista siis ihmisten ja ympäristön hyvinvoinnin vuoksi.

Kemiallista saostamista on sovellettu perinteisesti metallien talteenotossa teollisuuden jätevesistä, joiden ominaisuudet ja sisältö vaihtelevat eri tuotantojen mukaan. Saostaminen ei siis ole yksiselitteinen prosessi, joka toimii kaikilla jätevesillä samalla tavalla, vaan sen teoria ja toimivuus on todettava yksilöllisesti käytännössä laboratoriomittakaavan kokeilla tai suuremmilla pilottihankkeilla, koska jätevesien koostumus on jokaisessa tapauksessa omanlainen. Metallien talteenotossa tulee ottaa huomioon puhdistettavan jäteveden määrä ja laatu, käytettävissä olevat resurssit sekä menetelmän kustannukset. Valintaan vaikuttaa myös puhdistuksen tavoite, joka oli tässä tapauksessa jäteveden metallipitoisuuksien vähentäminen. Tähän tavoitteeseen päästiin työn kokeellisessa osuudessa, jossa selvitettiin myös kalsiumhydroksidin ja kiertosakan eri määrien vaikutukset jäteveden metallipitoisuuksiin. Kokeellisen osuuden tuloksista selvisi, ettei yhtä ja parasta koetta löytynyt, missä jokainen metalli olisi saostunut täysin. Kalsiumhydroksidia lisätessä kokeisiin laskettu suurin määrä, metallien saostuminen onnistui parhaiten viimeisessä koesarjassa koboltille, magnesiumille ja mangaanille. Analyyseistä selvisi myös, että puolestaan kiertosakan vaikutus toimi hyvin ainoastaan koboltille, mangaanille ja sinkille, sillä magnesiumille ja nikkelielle kiertosakan vaikutus oli päinvastainen.

Opinnäytetyö toimi hyvänä motivaation lähteenä, kun päätin lähteä tutustumaan kemiallisen saostuksen maailmaan. Työ jakaantui selkeästi kahteen osaan eli teoriaan ja kokeelliseen osuuteen, joissa

kummassakin oli ne omat helppoutensa ja haasteensa. Oli hienoa päästä tutustumaan aiheeseen niin teorian kuin käytännön kautta, koska molemmissa osioissa asian oppi toisenlaisesta näkökulmasta. Teoriassa pääsin lukemaan ja tutustumaan maailmalla jo tutkittuihin sekä kokeiltuihin tutkimuksiin, joiden kautta sain paljon tietoa, jota pääsin hyödyntämään omassa työssäni. Käytännön osuudessa sain rakentaa oman kokeellisen osuuden, jossa pääsin kokeilemaan kahden eri tekijän vaikutuksia hyödyntäen teoriasta opittuja asioita. Ilman haasteita tämäkään työ ei valmistunut, mutta silti ajoittaisista vastoinkäymisistä huolimatta lopputulos saavutettiin.

## LÄHTEET

- Aubé, B. & Lee, D. 2015. *The High Density Sludge (HDS) Process and Sulphate Control*. 10th International Conference on Acid Rock Drainage & IMWA Annual Conference. Saatavissa: [https://www.imwa.info/docs/imwa\\_2015/IMWA2015\\_Aube\\_188.pdf](https://www.imwa.info/docs/imwa_2015/IMWA2015_Aube_188.pdf). Viitattu 14.4.2023.
- Barakat, M. A. 2010. New trends in removing heavy metals from industrial wastewater. *Arabian Journal of Chemistry* 4(4), 361–377. Saatavissa: <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2010.07.019>. Viitattu 11.4.2023.
- Green, D. W. & Perry, R. H. 2008. *Perry's chemical engineers' handbook*. 8th ed. New York: McGraw-Hill.
- Karpinsky, P. H. & Wey, J. S. 2001. Precipitation processes. Teoksessa: A. Myerson (Ed.) *Handbook of industrial crystallization*. 2nd ed. Boston: Butterworth-Heinemann, 141–160.
- Kind, M. 2002. Colloidal aspects of precipitation processes. *Chemical engineering science* 57(20), 4287–4293. Saatavissa: [https://doi.org/10.1016/S0009-2509\(02\)00345-7](https://doi.org/10.1016/S0009-2509(02)00345-7). Viitattu 5.4.2023.
- Kolehmainen, T. 2013. *Kemiallinen saostus metallien talteenotossa ja vedenpuhdistuksessa*. Oulu: Oulun yliopisto, Kemian laitos. Pro gradu -tutkielma. Saatavissa: <http://urn.fi/URN:NBN:fi:oulu-201405201430>. Viitattu 12.4.2023.
- Lajunen, L.H.J. & Saarinen, H. 1992. *Analyttisen kemian perusteet*. Helsinki: Kemian Kustannus Oy.
- Lassi, U., Luukkonen, T., Runtti, H., Tolonen, E. T. & Tuomikoski, S. 2018. How to tackle the stringent sulfate removal requirements in mine treatment: a review of potential methods. *Environmental Research* 167, 207–222. Saatavissa: <https://doi.org/10.1016/j.envres.2018.07.018>. Viitattu 14.4.2023.
- Lehtiniemi, K. & Turpeenoja, L. 2003. *Kemiallinen reaktio*. Helsinki: Otava.
- Li, Y., Shammam, N. K., Vaccari, D. A. & Wang, L. K. 2005. Chemical Precipitation. Y. Hung, N. K. Shammam & L. K. Wang (Eds.) *Physicochemical Treatment Processes*. New Jersey: Humana Totowa, 141–197. Saatavissa: <https://doi.org/10.1385/159259820x>. Viitattu: 12.4.2023.
- McCauley, J. A., Midler, M., Paul, E. L. & Tung, H. 2009. *Crystallization of Organic Compounds: An Industrial Perspective*. New Jersey: John Wiley & Sons, Inc.
- Mortimer, C. 1997. *Kemia*. Helsinki: Opetushallitus.
- Mullin, J. W. 2001. *Crystallization*. 4th ed. Oxford: Butterworth-Heinemann.
- Pihkala, J. 2018. *Prosessitekniikka, Prosessiteollisuuden yksikkö- ja tuotantoprosessit*. 3. painos. Helsinki: Opetushallitus.

Schwartz, A. M. & Myerson, A. S. 2001. Solutions and solution properties. Teoksessa: A. Myerson (Ed.) *Handbook of Industrial Crystallization*. 2nd ed. Boston: Butterworth-Heinemann, 1–31.

*Valtioneuvoston asetus jätteistä*. 18.11.2021/978. Saatavissa: <https://finlex.fi/fi/laki/alkup/2021/20210978#Pidm45053758314512>. Viitattu 6.4.2023.

*Valtioneuvoston asetus ympäristönsuojelusta*. 4.9.2014/713. Saatavissa: <https://www.finlex.fi/fi/laki/ajantasa/2014/20140713#L3P15>. Viitattu 20.4.2023.

Vesilaitosyhdistys. 2018. *Finnish Industrial Wastewater Guide – conveying non-domestic wastewater to sewers*. Helsinki: Suomen Vesilaitosyhdistys ry. Saatavissa: [https://www.vvy.fi/site/assets/files/4829/finnish\\_industrial\\_wastewater\\_guide.pdf](https://www.vvy.fi/site/assets/files/4829/finnish_industrial_wastewater_guide.pdf). Viitattu 20.4.2023.

Ympäristö. 2023. *Elohopea ja muut metallit*. Saatavissa: <https://www.ymparisto.fi/fi/saasteettomuus-ja-ymparistoriskit/kemikaalien-ymparistoriskit/elohopea-ja-muut-metallit#Julkaisuja>. Viitattu 5.4.2023.

*Ympäristönsuojelulaki*. 27.6.2014/527. Saatavissa: <https://www.finlex.fi/fi/laki/ajantasa/2014/20140527#L5P41>. Viitattu 20.4.2023.















KOE 8																			
10.3.2023																			
Centrian kemian labra																			
				<b>Kello</b>	<b>pH</b>	<b>Lämpötila</b>	<b>Kierrokse</b>	<b>Määrä</b>	<b>Aika</b>	<b>Paino</b>	<b>Aikaa mennyt</b>								
							rpm	ml	min	g									
Aloitus	Näyte 1		<b>Alkuliuos</b>	8:45	3,09	29,2	200												
			<b>Kiertosakka</b>	8:45	3,09	29,2	200			15	3,4798								
		Alussa	<b>Ca(OH)2 (20 %)</b>	9:00	7,49	29,9	200												
				9:15	9,09	30	200	11,38	15		15								
				9:30	9,08	29,9	200		15		30								
				9:45	9,04	29,9	200		15		45								
				10:00	9	30	200		15		60								
				10:15	8,97	29,9	200		15		75								
	Näyte 2	Lopussa		10:30	8,95	29,9	200		15		90								
			1. lisäys	10:57	9,52	30	200	12											
		Lopussa	<b>NaOH (30 %)</b>	11:17	9,45	30	200		20										
			2. lisäys	11:43	10,08	30	200	10,5											
		Lopussa		12:03	10,03	29,9	200		20										
			3. lisäys	12:13	10,57	30	200	1											
		Lopussa		12:33	10,53	30	200		20										
			Yht.						23,5										
			<b>AN 934 (0,2 %)</b>	12:45				5											
			Suodinpaperi																2,2928
			Kellolasi																354,8
	Näyte 3		<b>Suodatus</b>	12:50						18									
	Näyte 4		<b>Pesu 1</b>	13:12			52			11,5									
			<b>Pesu 2</b>	13:25			52			4,5									
			<b>Pesu 3</b>	13:32			52			3,5									
		Alussa	<b>Kuivaus</b>	13:45			103				73,0772								
Lopetus	Näyte 5	Lopussa	13.3.2023	8:45							14,9872								





KOE 11																			
15.3.2023																			
Centrian kemian labra																			
				<b>Kello</b>	<b>pH</b>	<b>Lämpötila</b>	<b>Kierrokse</b>	<b>Määrä</b>	<b>Aika</b>	<b>Paino</b>	<b>Aikaa mennyt</b>								
							rpm	ml	min	g									
Aloitus	Näyte 1		<b>Alkuliuos</b>	9:30	3,08	29,1	200												
			<b>Kiertosakka</b>	9:30	3,08	29,1	200			15	3,4495								
		Alussa	<b>Ca(OH)2 (20 %)</b>	9:45	7,52	29,8	200												
				10:00	9,48	30	200	28,71	15		15								
				10:15	9,41	29,9	200		15		30								
				10:30	9,38	29,9	200		15		45								
				10:45	9,36	29,9	200		15		60								
				11:00	9,34	29,9	200		15		75								
	Näyte 2	Lopussa		11:15	9,32	29,9	200		15		90								
		1. lisäys	<b>NaOH (30 %)</b>	11:30	9,53	30	200	2,5											
		Lopussa		11:50	9,44	29,9	200		20										
		2. lisäys		12:11	10,05	30	200	11,5											
		Lopussa		12:33	10	30	200		20										
		3. lisäys		12:39	10,53	30	200	1											
		Lopussa		13:01	10,48	30	200		20										
		Yht.							15										
			<b>AN 934 (0,2 %)</b>	13:08				5											
		Suodinpaperi									2,2875								
		Kellolasi									354,8								
	Näyte 3		<b>Suodatus</b>	13:10						13									
	Näyte 4		<b>Pesu 1</b>	13:26			52			11,5									
			<b>Pesu 2</b>	13:40			52			10									
			<b>Pesu 3</b>	13:51			52			8,5									
		Alussa	<b>Kuivaus</b>	14:05			103				75,8625								
Lopetus	Näyte 5	Lopussa	16.3.2023	9:20							19,7625								

