

TAMPEREEN AMMATTIKORKEAKOULU
Kemiantekniikan koulutusohjelma
Kemiantekniikka ja ympäristötekniikka

Tutkintotyö

Riikka Järvenpää

PROSESSIVESIEN PUHDISTAMINEN KUPARISTA ELEKTROLYYTTISESTI

Työn ohjaaja
Työn teettäjä
Pori 2007

Anne Ojala
Luvata Pori Oy, valvojana Ulla Raustela

TAMPEREEN AMMATTIKORKEAKOULU

Kemiantekniikka

Kemiantekniikka ja ympäristötekniikka

Järvenpää, Riikka

Prosessivesien puhdistaminen kuparista elektrolyyttisesti

Tutkintotyö

44 sivua + 6 liitesivua

Työn ohjaaja

DI Anne Ojala

Työn teettäjä

Luvata Pori Oy, valvojana DI Ulla Raustela

Huhtikuu 2007

Hakusanat

elektrolyysi, hapettuminen, kupari, pelkistyminen, spektroskopia

TIIVISTELMÄ

Luvata Pori Oy:n prosessivesien likaantumisen suurin syy on vesiin kerääntynyt kupari. Veden mukana kuparia pääsee viemäreihin ja sallitut kuparipäästörajat saattavat ylittyä. Prosessivesien puhdistamisesta on tullut erittäin tärkeää, sillä päästörajoja pienennetään koko ajan ja prosessivesien vaihto on kallista.

Tässä työssä suoritettiin alustavaa tutkimusta jo olemassa olevan elektrolyyttisen puhdistuslaitteen toimivuutta prosessivesien puhdistamiseen. Elektrolyysin puhdistusmahdollisuuksia tutkittiin erityisesti Luvata Pori Oy:n Valssaamon tehtaassa kolmeen prosessiin: Nordic Brown -käsittelyyn, läpivetouuniin ja peittäuskoneeseen. Prosessivesien puhdistumista selvitettiin pienen mittakaavan kennoa apuna käyttäen.

Työssä on tutkittu elektrolyyttisen puhdistuslaitteen soveltuvuutta prosesseihin laboratoriossa. Käytössä on ollut atomiabsorptiospektrometri ja elektrolyyttistä puhdistuslaitetta muistuttava Hullin kenno. Työn lopussa on esitetty laboratoriokokeiden tulokset ja päätelmät puhdistuksen tehokkuudesta. Tulosten perusteella elektrolyyttinen puhdistaminen toimii parhaiten happamissa prosessiliuoksissa. Tutkituista prosesseista parhaita puhdistustuloksia saatiin läpivetouunin prosessiliuoksen kanssa.

Työn tulosten avulla Valssaamon henkilökunta päättää elektrolyyttisen puhdistuslaitteen sijoittamisesta.

TAMPERE POLYTECHNIC

Chemical Engineering

Chemical and Environmental Engineering

Järvenpää, Riikka

Cleaning the process waters of copper electrolytical

Engineering Thesis

44 pages, 6 appendices

Thesis Supervisor

Anne Ojala (MSc)

Commissioning Company

Luvata Pori Oy. Supervisor: Ulla Raustela (MSc)

April 2007

Keyword

electrolysis, oxidation, copper, reduction, spectrometry

ABSTRACT

Copper is the biggest reason why the process waters of Luvata Pori Oy get dirty and that is why it would be very important to find out the way to remove the copper. Electrolytic cleaning is one method to do that. In this study, it has been researched how the electrolytic cleaning device can remove the copper from three process waters. The process waters that have been researched came from the rolling mill of Luvata Pori Oy. The ability to remove copper was measured with the help of an atomic absorption spectrophotometer (AAS) and the electrolysis cell called Hull Cell. The cleaning results were best in acid process waters. In alkaline process waters the cleaning did not succeed. With the assistance of the results of this study the personnel of Luvata Pori Oy decides where to place the cleaning device.

ALKUSANAT

Olen opiskeluissani suorittanut sekä kemianteekniikan että ympäristötekniikan kurseja. Toiveenani olikin, että saisin molempia suuntauksia koskevan tutkintotyöaiheen. Tutkintotyötä edeltävinä kolmena kesänä olen ollut töissä Luvata Pori Oy:ssä. Ensimmäiset kaksi kesää työskentelin Valssaamossa koneella ja kolmantena kesänä pääsin kesälomittamaan yrityksen ympäristötekniikkaa.

Syksyllä Luvata Pori Oy:n Valssaamosta minulle tarjottiin tutkittavaksi aihetta, jossa voisin käyttää hyväkseni sekä opintojani että kaikkien kesätöiden tuomia kokemuksia. Aloituspalaveri pidettiin tammikuun puolivälissä, ja sen jälkeen aika onkin kulunut tietoa etsiessä ja tietokoneella kirjoittaessa. Maaliskuun puolivälissä suoritin laboratoriotutkimukset Tampereen ammattikorkeakoulun laboratoriossa.

Aiheen saamisesta, avusta ja hyvistä neuvoista erityiskiitos kuuluu Luvata Pori Oy:n Valssaamon Ulla Raustelalle. Suurkiitokset kuuluvat myös Teppo Korhoselle, joka toi ideoita tutkimusten suorittamiseen ja auttoi aina tarvittaessa. Lisäksi kiitän Tampereen ammattikorkeakoulun laboratoriomestaria Marja-Liisa Laaksosta avusta ja ajan löytymisestä laboratoriotutkimuksiini.

Kiitos opinnäytetyöni ohjaamisesta kuuluu Tampereen ammattikorkeakoulun lehtorille Anne Ojalalle. Suoritin kirjoitusprosessin Porissa, joten erityinen kiitos aktiivisesta auttamisesta sähköpostitse jopa lomamatkalta.

Porissa huhtikuussa 2007

Riikka Järvenpää

SISÄLLYSLUETTELO

TIIVISTELMÄ

ABSTRACT

ALKUSANAT

SISÄLLYSLUETTELO	5
KÄYTETYT TERMIT	7
1 JOHDANTO	8
2 ELEKTROLYYSIN TEORIAA	9
2.1 Hapettuminen ja pelkistyminen	9
2.1.1 Hapetusluku	10
2.1.2 Metalli pelkistimenä	11
2.1.3 Elektrodipotentiaalit	11
2.2 Elektrolyysi	13
2.3 Elektrolyysi puhdistusmenetelmänä	14
2.4 Kupari elektrolyyttisenä metallina	16
3 TEKNINEN KUVAUS PROSESSEISTA	Error! Bookmark not defined.
3.1 Läpivetouuni /15/	Error! Bookmark not defined.
3.2 Peittauskone /15/	Error! Bookmark not defined.
3.3 Nordic Brown -käsittely /15/	Error! Bookmark not defined.
4 HULLIN KENNON TOIMINTA /14/	22
5 ATOMIABSORPTIOSPEKTROMETRI	23
5.1 AAS:n käyttökohteet	23
5.2 AAS-laitteen säteilylähde	24
5.3 AAS:n toimintaperiaate	25
5.4 Lambert-Beerin laki	26
6 TUTKIMUKSET LABORATORIOSSA	27
6.1 Tutkimusten rakenne	27
6.2 Näytteiden otto	29
6.3 Standardien valmistus	30
6.4 Näytteiden valmistus	32
6.4.1 Ensimmäisen tutkimuksen näytteet	32
6.4.2 Toisen tutkimuksen näytteet	35

6.5 Elektrolyysi Hullin kennolla.....	36
6.6 AAS-ajot.....	38
7 TULOKSET	40
8 PÄÄTELMÄT	41
LÄHDELUETTELO	43
LIITTEET	

KÄYTETYT TERMIT

AAS

Atomiabsorptiospektrometri

Elektrolyytti

Elektrolyysissä oleva suolan vesiliuos, joka johtaa sähköä.

Elektroniaffiniteetti

Atomien kyky vetää elektroneja puoleensa.

Diffuusio

Voima, jonka ansiosta molekyylit pyrkivät siirtymään väkevämmästä pitoisuudesta laimeampaan tasoittaen mahdolliset pitoisuuserot.

Dehydraatio

Eliminaatioreaktio, jossa vesimolekyyli lohkeaa.

Konvektio

Yksi lämmönsiirtymisen muodoista, jossa lämpöenergiaa siirtyy joko kaasun tai nesteen virtauksen mukana riippuen lämpötilaeroista.

Monokromaattori

Laite, joka päästää lävitseen vain halutun aallonpituuden omaavaa valoa. Tärkeä laite spektrofotometriassa.

PMMA

Polymetyylimetakrylaatti

PVC

Polyvinyylikloridi

1 JOHDANTO

Työn tilaajana oli Luvata Pori Oy:n Valssaamo. Luvata on maailmanlaajuinen metallin valmistaja. Yrityksellä on 27 valmistusyksikköä, jotka työllistävät 6500 työntekijää. Luvatan liikevaihto on 2,8 miljardia euroa vuodessa. Yksi Luvata Pori Oy:n valmistusyksiköistä on Valssaamo, jossa valmistetaan kuparituotteita muun muassa rakennus-, sähkö-, teleliikenne- ja elektroniikkateollisuudelle. Tehtaan vuotuinen tuotanto on noin 60 000 tonnia. Valssaamossa kupari käy läpi monenlaisia vaiheita. Jokaisen tuotteen valmistus alkaa kuumavalssauksesta, jossa kuparilaattaa hehkutetaan, ja sen jälkeen sitä voidaan muokata ohuemmaksi. Kuumavalssauksesta kuparirulla menee jyrstävaksi ja karkeavalssaukseen. Tämän jälkeen rulla käy läpi erilaisia muokkausvaiheita valmistettavan tuotteen mukaan. Liitteessä 1 on Valssaamon prosessikaavio. /16./

Työn aiheena oli tutkia jo olemassa olevan elektrolyyttisen puhdistuslaitteen tehokasta sijoittamista prosessiin. Valssaamosta valittiin kolme konetta, joiden prosessivesien puhdistaminen kuparista olisi tärkeintä. Koneet olivat läpivetouuni, peit-tauskone ja Nordic Brown -käsittely.

Näillä koneilla elektrolyyttisestä puhdistuksesta olisi hyötyä sekä talouden että ympäristön kannalta. Prosessivedet vaihdetaan, kun niiden kuparipitoisuus ylittää tietyn rajan. Jätevedet puhdistetaan ulkopuolisessa yrityksessä. Mikäli kuparia saataisiin poistettua vesistä elektrolyyttisesti, vesien vaihtoväli pidentyisi ja rahaa säästyisi. Joiltakin koneilta prosessivesiä menee ylivuotona viemäriin. Mikäli elektrolyttinen puhdistus toimisi, myös viemäriin menevä kuparimäärä vähenisi.

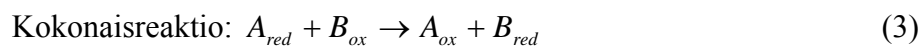
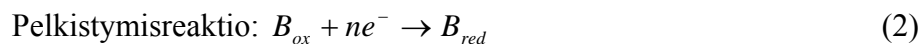
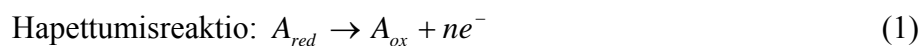
Tutkimuskohteiden prosessivesistä otettiin näytteet, joiden kuparipitoisuus tutkittiin atomiabsorptiospektrometrillä. Tämän jälkeen prosessivedet sijoitettiin Hullin kennoon elektrolyysiin. Kuparipitoisuus mitattiin uudelleen AAS:llä elektrolyysin jälkeen. Tulosten perusteella voitiin päätellä, miten tehokkaasti elektrolyysi puhdistaa prosessivesiä kuparista.

Tutkimustyön toisessa luvussa käsitellään elektrolyysin teoriaa, hapettumisesta ja pelkistymisestä aina elektrolyysin toimintaperiaatteeseen. Luvussa 3 kuvataan Valssaamon kolmea prosessia, joihin elektrolyyttisen puhdistuslaitteen soveltuvuutta tutkitaan. Luku 3 on luottamuksellinen, kuten myös siihen liittyvät liitteet 2, 3 ja 4. Neljännessä luvussa kerrotaan tutkimuksissa käytetyn elektrolyysikennon, Hullin kennon, toiminnasta. Luvussa 5 käsitellään myös tutkimuksissa käytettyä atomiabsorptiospektrometriä, sen toimintaa ja rakennetta. Luku 6 pitää sisällään laboratoriossa tapahtuvat tutkimukset, näytteiden valmistelut, AAS-ajot ja elektrolyysit. Seitsemännessä luvussa kerrotaan tutkimuksissa saadut tulokset, ja luvussa 8 on tutkimuksesta tehdyt päätelmät.

2 ELEKTROLYYSIN TEORIAA

2.1 Hapettuminen ja pelkistyminen

Hapettuessaan aine luovuttaa elektroneja, ja pelkistyessään aine vastaanottaa niitä. Hapettumis- ja pelkistymisreaktiot ovat siis reaktioita, joissa siirtyy elektroneja. /5, s. 120 - 121;4, s. 25./



Red ja *ox* viittaavat englanninkielisiin sanoihin ”reduction” ja ”oxidation”, jotka tarkoittavat pelkistymistä ja hapettumista. Hapettuminen ja pelkistyminen ovat riippuvaisia toisistaan; ilman hapettumista ei voi tapahtua pelkistymistä, ja päinvastoin. Näin tapahtuvaa reaktiota kutsutaan usein redoksireaktioksi. Tässä reaktiossa hapettava aine toimii pelkistimenä luovuttaen elektronit, jotka pelkistyyvä aine, joka toimii hapettimena, ottaa vastaan. /5, s. 120 - 121;4, s. 25./

2.1.1 Hapetusluku

Redox-reaktioiden tapahtumista on helppo seurata hapetuslukujen avulla. Hapetusluvut kertovat reaktiossa liikkuvien elektronien määrän. Hapetusluvusta siis näkee, kuinka monta elektronia neutraali atomi luovuttaa tai ottaa vastaan muodostaessaan yhdistettä. Hapetusluvut ilmoitetaan roomalaisilla numeroilla.

On olemassa muutamia perussääntöjä, jotka auttavat hapetuslukujen määrittämisessä. Alkuaineen hapetusluku on aina nolla, myös molekyylin hapetuslukujen summa on nolla. Ionien hapetusluku on aina sama kuin sen varaus. Vedyn hapetusluku on melkein aina +I, paitsi metallihydridien yhteydessä -I. Hapen hapetusluku on vastaavasti lähes aina -II, joitakin poikkeuksia esiintyy peroksidoissa. Lisäksi säännöissä mainitaan, että alkalimetallien (Li, Na, K, Rb, Cs, Fr) hapetusluku on yleensä +I, maa-alkalimetallit (Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra) ovat hapetusluvultaan yleensä +II, ja halogeeneilla hapetusluku on yleensä -I. /2, s. 558./

Kun yhdisteen hapetusluku reaktiossa kasvaa, se luovuttaa elektroneita ja hapettuu. Vastaavasti taas hapetusluvun pienentyessä yhdiste ottaa reaktiossa vastaan elektroneja ja pelkistyy. Esimerkkinä seuraava reaktio:



Tässä reaktiossa kupari pelkistyy hapetusluvun pienentyessä, ja alumiini vastaavasti hapettuu hapetusluvun kasvaessa. Reaktiossa siis alumiini luovuttaa kolme elektronia, joka nähdään hapetusluvusta. Kupari ottaa vastaan kaksi elektronia. Jotta luovutettujen ja vastaanotettujen elektronien lukumäärä saataisiin samaksi, on reaktiolle määritetty reaktiokertoimet. Kun alumiiniatomeja on kaksi, saadaan luovutettujen elektronien lukumääräksi kuusi. Vastaavasti kolmella kupariatomilla vastaanotettujen elektronien lukumäärä on myös kuusi. /4, s. 25; 2, s. 558./

2.1.2 Metallin pelkistimenä

Metallit voivat toimia pelkistiminä. Niiden tehokkuus riippuu metallin jaloudesta. Sähkökemiassa on olemassa metallien jännitesarja, jossa metallit on sijoitettu nousevan elektroniaffiniteetin mukaiseen järjestykseen. Elektroniaffiniteetti tarkoittaa atomien kykyä vetää puoleensa elektroneja. Metallien jännitesarja näyttää seuraavalta:

K, Ba, Ca, Na, Mg, Al, Zn, Fe, Sn, Pb, H, Cu, Hg, Ag, Au, Pt. /5, s. 257./

Sarjassa vasemmalla ovat epäjaloisimmat metallit, jotka ottavat heikoimmin vastaan elektroneja, eli ne toimivat pelkistiminä. Oikealle mentäessä metallien jalous ja kyky pelkistyä kasvaa. Metallien jännitesarjaan on sisällytetty myös vety. Tämän sarjan avulla voidaan siis todeta myös, mitkä metallit kykenevät pelkistämään vetyioneja vetykaasuksi. Tähän pystyvät sarjassa vasemmalla ennen vetyä olevat metallit. /4, s. 25; 5, s. 257./

Sarja kertoo myös, mitkä metallit pelkistävät mitäkin metalleja. Epäjaloisimmat metallit kykenevät pelkistämään jalompien metallien ioneja metalliksi. Tästä esimerkkinä on, että alumiinin pinnalle saostuu kuparisulfaattiliuoksesta metallista kuparia ilman ulkopuolista virtalähdettä. /4, s. 25; 5, s. 257./

2.1.3 Elektrodipotentiaalit

Kemiallisissa reaktioissa tapahtuu aina energiansiirtoa. Hapettumis- ja pelkistymisilmiöissä siirtyvä energia on sähköenergiaa. Kun nämä reaktiot tapahtuvat toisistaan erillään mutta ovat sähköisesti toisiinsa yhteydessä, havaitaan usein muodostuvan sähköenergiaa. Tällaista virtapiiriä, jossa syntyy tai kuluu energia on sähköistä, nimitetään sähkökemialliseksi kennoksi. Kemiallisissa reaktioissa sähköä kuljettajina ovat elektronit tai ionit. /5, s. 243./

Hapetus- ja pelkistymisreaktiot voivat pareittain muodostaa elektrodin. Tavallisin yhdistelmä on metalli, joka on yhteydessä metallin omia ioneja sisältävään liuokseen. Tällöin elektrodin reaktioita on kaksi: joko hapettuminen vapaasta metallista positiiviseksi metalli-ioniksi eli kationiksi tai pelkistyminen kationista vapaaksi metalliksi. Anodielektrodilla tapahtuu hapettuminen ja katodielektrodilla pelkistyminen. Elektrodipotentiaali on eräänlainen mitta sähkökennon kyvyllä siirtää elektroneja virtapiirin läpi. Mitä helpommin hapettuminen ja pelkistyminen tapahtuvat, sitä suurempi on elektrodipotentiaali. Elektrodipotentiaalin mittayksikkö on voltti, V. /5, s. 244 - 245; 1, s. 633 - 634./

Elektrodipotentiaalin arvoja ei pystytä määrittämään, sillä jännitettä mittaavat laitteet kykenevät havaitsemaan vain kennossa olevien elektrodien välisen potentiaalieron, ei niiden yksilöllisiä arvoja. Jotta nämä arvot saataisiin selville, käytetään tiettyä samaa vertailuelektrodia, normaalivetyelektrodia, jonka potentiaaliksi kaikissa lämpötiloissa sovitaan tasan 0,00 V. Tätä kutsutaan kyseisen elektrodin normaalipotentiaaliksi, se merkitään seuraavasti: $E^\circ(H^+ / H_2) = 0,00 V$. Vetyelektrodia käytetään muiden elektrodien normaalipotentiaalien selvittämiseen. Tällöin elektrodin normaalipotentiaali on perustilassa olevan elektrodin ja normaalivetyelektrodin välinen potentiaaliero. Elektrodien normaalipotentiaaleja on taulukoitu paljon. Sopimuksen mukaan normaalipotentiaalit esitetään aina pelkistymisreaktioina, kuten reaktio 5.

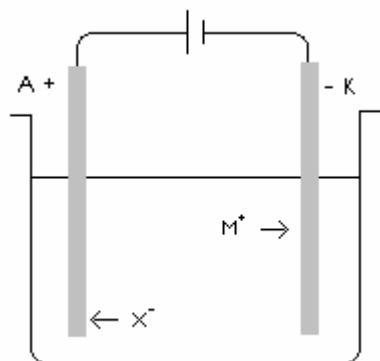


Tässä reaktiossa aineen hapettunut muoto on vasemmalla ja pelkistynyt oikealla. Normaalipotentiaali kertoo siis kyseisen elektrodireaktion hapettuneen muodon pyrkimyksen ottaa vastaan elektroneja. Mikäli normaalipotentiaali on positiivinen, reaktio kulkee yleensä vasemmalta oikealle. Normaalipotentiaalin ollessa negatiivinen reaktio kulkee yleensä oikealta vasemmalle, eli reaktiolle on tavallisempaa hapettuminen kuin pelkistyminen. Tällöin hapettumisen normaalipotentiaali saadaan, kun pelkistymisreaktiolle määritetystä normaalipotentiaalista vaihdetaan etumerkki. /5, s. 246 - 247; 1, s. 636 - 637./

Normaalipotentialien avulla saadaan helposti selville eri aineiden hapettumis-pelkistymiskykyjä. Esimerkkinä on edellä mainittu metallien jännitesarja. Siinä metallit on järjestetty kasvavan normaalipotentialin mukaisesti. Ne metallit, jotka sijaitsevat vedyn oikealla puolella jännitesarjassa, kerääntyvät elektrolyysissä suolaliuoksesta katodille metalliksi. Mikäli liuos sisältääkin metalleja vedyn vasemmalta puolelta, vapautuu elektrolyysissä katodilla vetyä. /5, s. 257; 1, s.637 – 638./

2.2 Elektrolyysi

Elektrolyysi on prosessi, jossa reaktio ajetaan ei-spontaanisti tapahtuvaan suuntaan. Toisin sanoen elektrolyysissä tapahtuu hapettumis-pelkistymisreaktioita, jotka eivät tapahdu vapaaehtoisesti, vaan tarvitsevat toteutuakseen energiaa. Elektrolyysissä tämä energia on sähköenergiaa. Elektrolyysikennoon johdetaan sähkövirtaa ulkopuolisesta lähteestä, jolloin kennossa tapahtuu hapettumista ja pelkistymistä. Kuvassa 1 on esitetty tyypillinen elektrolyysikenno.



Kuva 1 Elektrolyysikenno

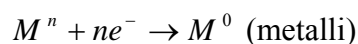
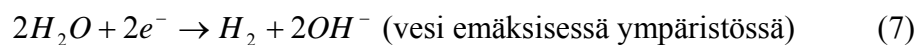
Elektrolyysin toteuttamiseen tarvitaan siis virtalähde, ja sen lisäksi myös anodi, katodi ja elektrolyytti. Anodi on merkitty kuvassa 1 A+:lla. Tämä tarkoittaa, että anodi on elektrodi, joka on kytketty virtalähteen positiiviseen napaan. Katodi on kuvassa 1 merkitty K-:lla. Katodi on siis elektrodi, joka on kytketty virtalähteen negatiiviseen napaan. /1, s. 654; 4, s. 25./

Kationit, M^+ , eli positiivisesti varautuneet ionit, liikkuvat elektrolyytissä kohti kato-
todia, jossa ne pelkistyvät (kuva 1). Anionit, X^- , eli negatiivisesti varautuneet ionit,
vaeltavat taas anodille, jossa tapahtuu hapettuminen (kuva 1). Jotta ei-spontaani re-
aktio saadaan toteutettua elektrolyysissä, ulkopuolisen virtalähteen pitää synnyttää
suurempi potentiaali kuin spontaani vastareaktio tuottaa. /1, s. 655; 4 s. 25./

2.3 Elektrolyysi puhdistusmenetelmänä

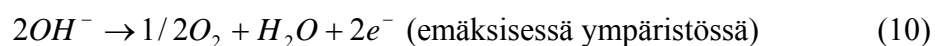
Elektrolyysiä käytetään monenlaiseen puhdistukseen. Tässä käsitellään lähinnä
liuennneiden metallien erottamista liuksesta. Esimerkiksi huuhteluvesiin liuenneet
metallit voidaan saada elektrolyysin avulla kerättyä talteen, jolloin kiertävä huuhte-
luvesi puhdistuu. Näin saadaan säästettyä kustannuksia, joita tiheä veden vaihto ja
käytetyn veden hävittäminen aiheuttavat. /9, s. 102./

Elektrolyysin periaate puhdistuksessa perustuu seuraavanlaisiin reaktioihin. Kato-
dilla tapahtuu metallikationien pelkistyminen, ja näin katodille muodostuu metal-
lisaostumia. Samalla ympäröivän liuoksen pH:n mukaisesti syntyy joko vetykaasua
tai veden pelkistymistä.



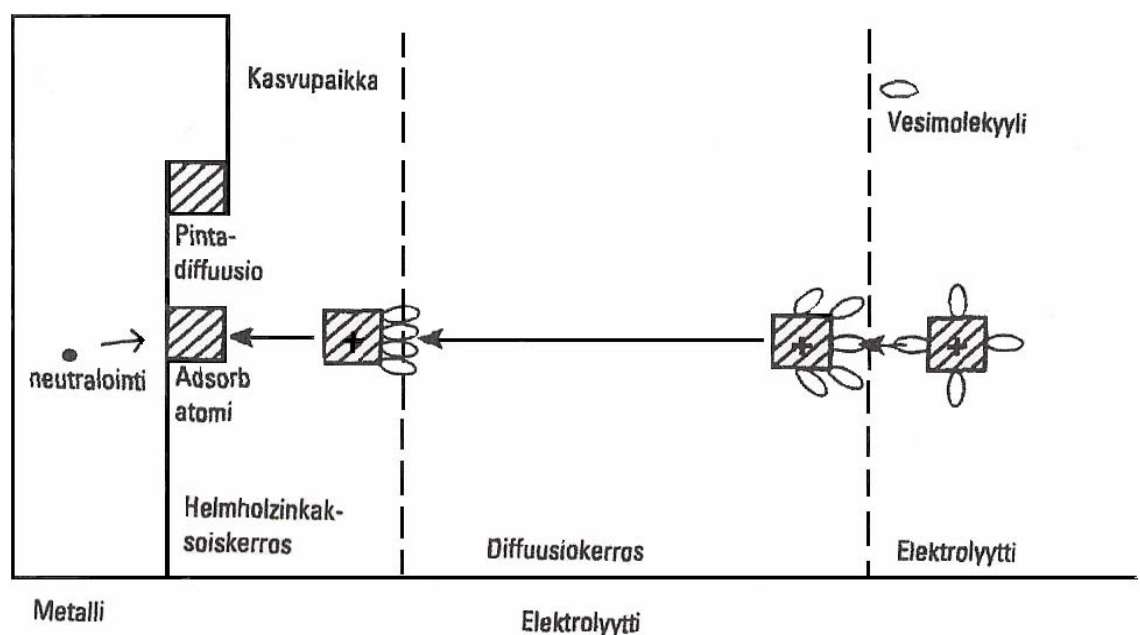
(8)

Anodilla taas, elektrolyytin pH:n mukaisesti, vesi hapettuu tai hydroksidi-ionit ha-
pettuvat ja samalla vapautuu happea.



/9, s. 102./

Puhdistuksessa on siis tärkeintä saada metalli kerääntymään tehokkaasti katodille. Tämä reaktio tapahtuu useassa, toisistaan riippuvassa vaiheessa. Useimmissa happamissa liuoksissa liuenneet metallikationit on ympäröity vesimolekyyleillä, esimerkiksi kupari esiintyy vesiliuoksissa $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_5^{2+}$ -kationina. Tällaisissa liuoksissa metalli-ionin pitoisuus on erittäin suuri. Elektrolyysin alussa metallikationi on tärkeää saada siirtymään elektrolyytin läpi katodifilmiin. Tämä tapahtuu yleensä sekoittamalla tai luonnollisesti nestevirtauksien avulla. Myös sähkökentällä on vaikutusta ionien liuoksessa liikkumiseen. Kun metallikationi on päässyt katodin läheisyyteen, se joutuu katodikalvoon, joka sijaitsee lähinnä katodia ja on noin 10 - 100 μm paksu. Tätä kutsutaan myös diffuusiokerrokseksi, sillä siinä ionit liikkuvat diffuusion avulla (kuva 2).



Kuva 2 Metallioni kulku katodille samalla, kun hydratoitumiskerros lohkeaa ionin ympäriltä /4, s. 26/.

Samalla kun metalli-ioni kulkee diffuusiokerroksessa metallipintaa kohti, se menettää sähkökentän ansiosta hydratoitumiskerroksensa (kuva 2). Vesimolekyylin lohjettua ionin ympäriltä ioni pelkistyy katodin luovuttamien elektronien avulla metalliatomiksi ja samalla adsorboituu katodin pinnalle. Pintadiffuusion avulla atomi siirtyy sopivaan kasvupaikkaan, ja näin se liittyy osaksi metallihilaa. Puhdistuksen

lopputulokseen vaikuttavat siis konvektio, sekoitus, diffuusio, sähköinen kulkeutuminen, dehydraatio, sähkökemiallinen pelkistyminen ja atomidiffuusio. /4, s. 26./

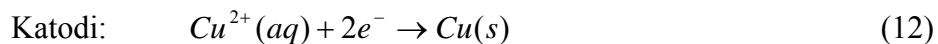
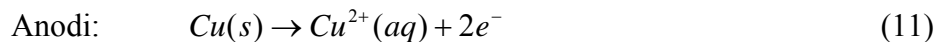
Katodikalvolla eli diffuusiokerroksella, joka näkyy kuvassa 2, on erittäin tärkeä osa metallin saostuksessa. Tämä kalvo syntyy, kun sähköinen jännite kytketään anodin ja katodin välille. Ennen jännitettä metalli-ionien pitoisuus koko liuoksessa on sama, mutta virran käynnistyessä metalli-ionien pitoisuus katodin läheisyydessä laskee tasapainopitoisuuteen. Tämän diffuusiokalvon paksuuteen vaikuttaa ennen kaikkea katodin pinnan ja elektrolyytin metalli-ionipitoisuus. Mitä suurempi elektrolyytin pitoisuus on, sitä helpommin metalli-ionit siirtyvät katodikalvon läpi ja edistävät saostumista. /4, s. 26./

Anodien tapahtumat riippuvat käytössä olevasta anodista. Elektrolyyseissä, joissa käytetään liukenevia anodeja, anodeilla tapahtuu yleensä metallien liukenemista. Lisäksi anodilla voi syntyä happea. Toisissa elektrolyyseissä käytetään anodeja, jotka ovat täysin tai osaksi liukenemattomia. Täysin liukenemattoman anodin tapauksessa anodia kutsutaan inertiksi. Sen päätehtävänä elektrolyysissä on tällöin vain virran johtaminen liuokseen. /4, s. 26./

2.4 Kupari elektrolyyttisenä metallina

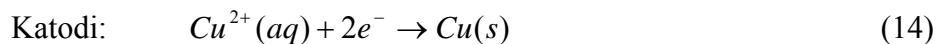
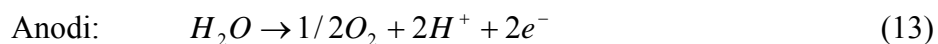
Kupari muodostaa yhdisteitä, joiden hapetusluku on +I. Kuitenkin vedessä kupari(I)suolat muuttuvat metalliseksi kupariksi ja kupari(II)ioneiksi. Tällöin hapetuslukuna on +II. Nämä kupari(II)ionit esiintyvät vedessä väriltään vaaleansinisinä $[Cu(H_2O)_5]^{2+}$ -ioneina. Tämän vuoksi kuparia sisältävä vesiliuos on väriltään sinertävää. /1, s. 818./

Kupari on hyvin elektrolyyttinen metalli, ja sitä voidaan puhdistaa elektrolyysin avulla. Tällöin anodina toimii epäpuhdas kuparilevy ja katodina puhdas kuparilevy. Elektrolyysissä tapahtuvat seuraavat reaktiot:



Anodilla kupari liukenee liuokseen kupari(II)ioneiksi. Nämä ionit siirtyvät katodille, jossa ne pelkistyvät kupariksi saostuen katodilevyn pintaan. /5, s. 257 - 258; 1, s.657 - 658./

Elektrolyysiä voidaan käyttää myös pelkästään kuparin keräämiseen vesiliuoksesta. Tällöin anodi voi olla inertti ja katodina puhdas kuparilevy. Elektrolyysikennoon johdetaan hapanta vesiliuosta, joka sisältää runsaasti kupari(II)ioneja. Tällaisessa elektrolyysissä elektrodireaktiot ovat seuraavat:



Anodilla vapautuu ainoastaan happea ja elektroneja, joita katodilla käytetään kuparin pelkistykseen. /5, s. 257 - 258; 1, s. 657 - 658./

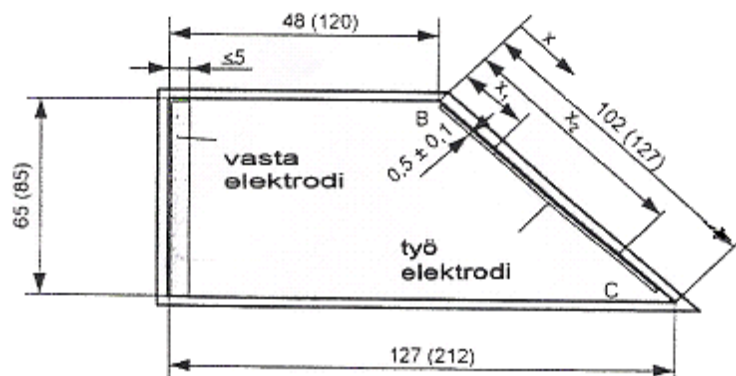
TAMPEREEN AMMATTIKORKEAKOULU
Kemiantekniikan koulutusohjelma
Riikka Järvenpää

TUTKINTOTYÖ 19(44)
Luottamuksellinen

4 HULLIN KENNON TOIMINTA /14/

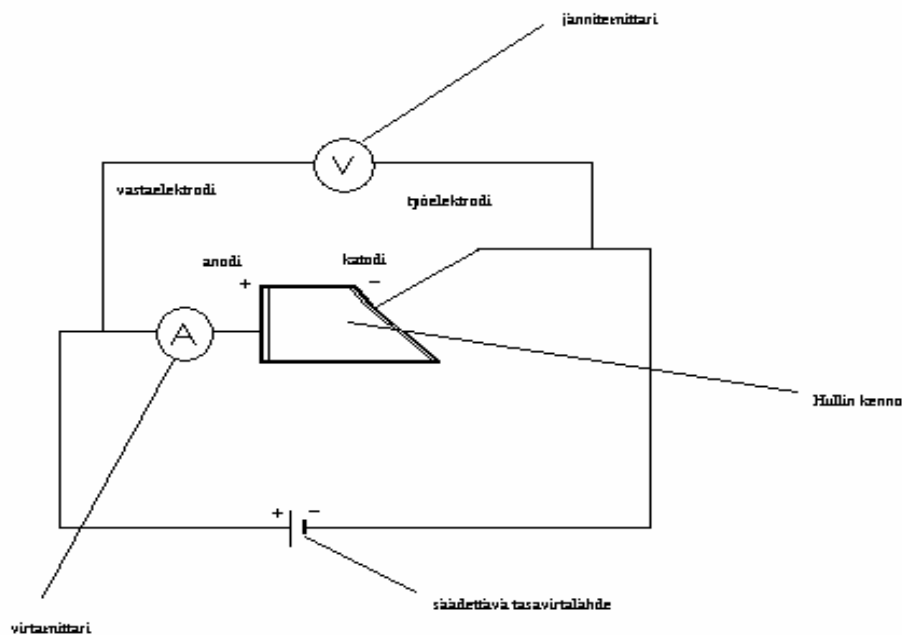
Hullin kenno on amerikkalaisen Robert Hullin keksintö apuvälineeksi pinnoitustekniikkaan. Kennoa käytetään pinnoituksissa apuna muun muassa selvitetessä pinnoituksiin sopivaa virrantiheysaluetta. Testiin tarvittava laitteisto on halpa ja erittäin yksinkertainen käyttää.

Hullin kennon materiaalina käytetään usein PMMA:ta ja PVC:tä. Kuvassa 3 on esitetty Hullin kennon muoto ja standardin mukaiset mitat. Vastaelektrodina toimii anodi. Anodista voi liueta liuokseen ioneja, tai anodi voi olla inertti. Jälkimmäisessä tapauksessa anodimateriaaleina voivat olla esimerkiksi platina, grafiitti ja rauta. Tällöin on kyseessä liuokseen liuenneen pinnoitteen siirto työelektrodin eli katodin pinnalle. Katodilevyinä käytetään yleensä kiillotettuja messinki- tai teräslevyjä. Kaupallisesti myytävät katodilevyt on yleensä suojattu muovikalvolla, joka poistetaan ennen käyttöä. Muovin tarkoituksena on estää esimerkiksi levyn naarmuuntuminen. Katodille on ennen käyttöä tehtävä puhdistus, joka voi olla esimerkiksi liuotipesu tai alkalinen puhdistus. (Kuva 3.)



Kuva 3 Hullin kennon muoto ja mitat

Yleensä Hullin kennolla elektrolyysi kestää kymmenen minuuttia. Elektrolyysin aikana on tärkeää, että ulkopuolinen virtalähde kykenee antamaan vakiovirtaa. Kuvassa 4 näkyy Hullin kennon ja virtalähteen väliset sähköliitännät.



Kuva 4 Hullin kennon sähköliitännät

5 ATOMIABSORPTIOSPEKTROMETRI

5.1 AAS:n käyttökohteet

Atomiabsorptiospektrometriä eli AAS:ää käytetään alkuaineiden määrittämiseen. Se perustuu atomien kykyyn absorboida valon säteilyenergiaa. AAS on erittäin herkkä ja selektiivinen, ja tämän vuoksi usein käytetty kvantitatiivisen analyysin menetelmä. Sen avulla voidaan määrittää suunnilleen 70 alkuaineen olemassaoloa. AAS:llä ei kyetä havaitsemaan yhdisteitä, vaan näyte kuumennetaan 2000 - 3000 °C:een, jolloin kemialliset sidokset katkeavat ja alkuaineet vapautuvat atomimuotoonsa. Lisäksi tutkittavan alkuaineen on absorboitava 190 - 900 nm aallonpituusalueella, jotta se voidaan tunnistaa AAS:n avulla. Tällaisia alkuaineita ovat lähes kaikki metallit ja jotkin epämetallit, kuten arseeni ja seleeni. /3, s. 68; 7, s. 222; 11, s. 253./

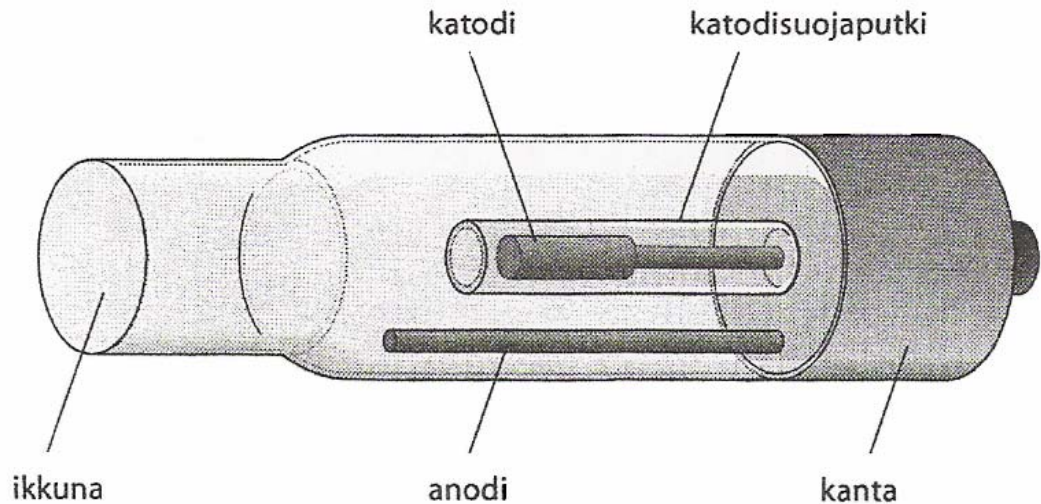
Atomiabsorptiotekniikoita on erilaisia ja ne jaetaan ryhmiin sen perusteella, miten kyseisessä tekniikassa tutkittava aine saadaan atomimuotoon. Erilaisia tekniikoita ovat esimerkiksi liekkitekniikka, liekittömät tekniikat eli uunitekniikat, kylmä-

höyrytekniikka ja hydriditekniikka. Tässä työssä käytetään, ja sen vuoksi myös käsitellään liekkitekniikan ominaisuuksia ja käyttöä. Liekkitekniikka on eniten käytetty atomispektroskopian muoto. /3, s. 69, 71 - 79; 7, s. 223./

5.2 AAS-laitteen säteilylähde

Säteilyn lähteenä toimii yleensä onttokatodilamppu. Kussakin tutkimuksessa käytettävän lampun määrää tutkittava alkuaine, sillä lampun on lähetettävä valoa sillä kapealla aallonpituusalueella, jolla kyseinen alkuaine absorboi. Tähän syynä on se, että alkuaineiden absorptiospektri esiintyy viivaspektrinä, jonka leveydet ovat suuruudeltaan noin 0,001 nm. Tämä on huomattavasti pienempi kuin parhaidenkaan monokromaattorien resoluutio. Lampun ohuet emissioviivat ovat kuitenkin tarpeeksi kaukana toisistaan, jotta haluttu viiva voidaan valita erikseen monokromaattorilla. Näin saadaan muut alkuaineet olemaan absorboitumatta, kun lampun emissio on valittu juuri tutkittavan alkuaineen mukaan. Tämä vuoksi AAS on tutkimusmenetelmänä selektiivinen. Lampun valinta on tehty helpoksi, sillä lähes kaikilla alkuaineilla, joita AAS:n avulla määritetään, on oma lamppunsa. Nämä lamput sisältävät aina kyseistä alkuainetta. /3, s. 69 - 71./

Onttokatodilamppu on tehty lasiputkesta, johon on liimattu tai sulatettu ikkuna. Lasiputken sisällä on ontton sylinterin muotoinen katodi, joka on valmistettu tutkittavasta metallista tai täytetty sillä. Katodin välittömässä läheisyydessä on tantaali-, zirkonium-, volframi- tai nikkeli-anodi (kuva 5). Lampussa on myös täyttökaasuna pienessä paineessa joko argonia tai neonia. Täyttökaasu ionisoituu, kun katodin ja anodin välille kytketään 100 - 400 V jännite. Tässä syntyneet ionit lentävät katodille (kuva 5), josta ne irrottavat tutkittavan alkuaineen atomeja ja virittävät atomit korkeammalle elektronitasolle.



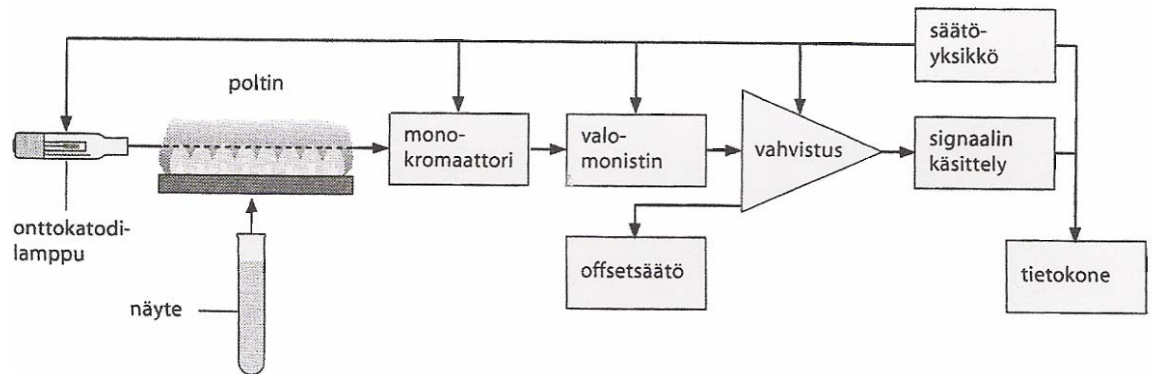
Kuva 5 Onttokatodilampun rakenne /7, s. 222/

Näiden atomien virittyessä ne emittoivat niille tyypillistä valoa. Kun emissio johtaa perustilalle, saadaan valoa sillä aallonpituudella, jota näytteessä olevat tutkittavat perustilaiset atomit voivat absorboida. /3, s. 69 - 71; 8, s. 18 - 19./

5.3 AAS:n toimintaperiaate

Atomiabsorptiospektrometrin perusosat näkyvät kuvassa 6. Tutkittavaa alkuainetta sisältävä, liuotettu näyte atomisoidaan johtamalla se kantajakaasun avustuksella liekkiin. Yleisimmin käytetään ilma-asetyleen liekkiä, koska se sopii monien alkuaineiden määrittämiseen. Onttokatodilampun valo ohjataan näytteeseen eli, kun on kyseessä liekkitekniikka, liekkiin. Tämä lamppu lähettää säteilyä tutkittavalle alkuaineelle tyypillisillä aallonpituuksilla, jolloin näytteessä olevat alkuaineen atomit absorboivat osan säteilystä. Monokromaattori valitsee tietyn spektriviivan, ja tämä yksittäinen viiva osuu detektorille eli valomonistimelle, jossa se muutetaan sähköiseksi signaaliksi. Muutettu signaali vahvistetaan selektiivisellä vahvistimella, jonka jälkeen signaali lopulta tallennetaan luettavalle laitteelle, kuten tietokoneelle. Tallennetusta signaalista voidaan tapahtuneen absorptioisuuden suuruuden perusteella määrittää näytteen sisältämä tutkittavan alkuaineen pitoisuus vertaamalla sitä tunnetun pitoisuuden absorboimaan määrään. Tämä vertaaminen tapahtuu Lambert-Beerin

lain avulla, sillä liekissä tapahtuva absorptio eli säteilyn intensiteetin pieneneminen tapahtuu Lambert-Beerin lain mukaisesti. /3, s. 69; 7, s. 222 - 223; 6, s. 78./



Kuva 6 Atomiabsorptiospektrometrin perusrakenne /7, s. 222/

5.4 Lambert-Beerin laki

Lambert-Beerin laki on yleensä johdettu seuraavasti. Monokromaattisen säteilyn intensiteetti, joka lähtee säteilylähteestä, on I_0 . Kuljettuaan matkan, b , polttimen ohi, säteilyn intensiteetti laskee arvoon I . Säteilyn intensiteetin lasku matkalla db on $-dI$, joka on suoraan verrannollinen säteilyn intensiteettiin I , matkaan db sekä absorboivien atomien lukumäärään N . Atomien lukumäärä on kääntäen verrannollinen tutkittavan alkuaineen konsentraatioon c näyteliuoksessa.

$$-dI = kIcdb \quad (15)$$

Yhtälössä 15 k on suhteellinen kerroin. Nyt Lambert-Beerin laki saadaan integroimalla polttimen pituudella b :

$$-\int_{I_0}^I \frac{dI}{I} = kc \int_0^b db \quad (16)$$

tai logaritmin kautta:

$$\log\left(\frac{I_0}{I}\right) = k'cb \quad (17)$$

Lambert-Beerin laki kirjoitetaan normaalisti:

$$A = abc \quad (18)$$

jossa A on absorbanssi [$\log(I_0/I)$] ja a on absorptiokerroin. Mittausten sarjassa b on vakio, joka määrittää yhdessä absorptiokertoimen kanssa kalibrointikäyrän kulmakertoimen eli toisin sanoen menetelmän herkkyyden. Usein yhtälöä 18 näkee kirjoitettuna myös seuraavassa muodossa:

$$A = kC \quad (19)$$

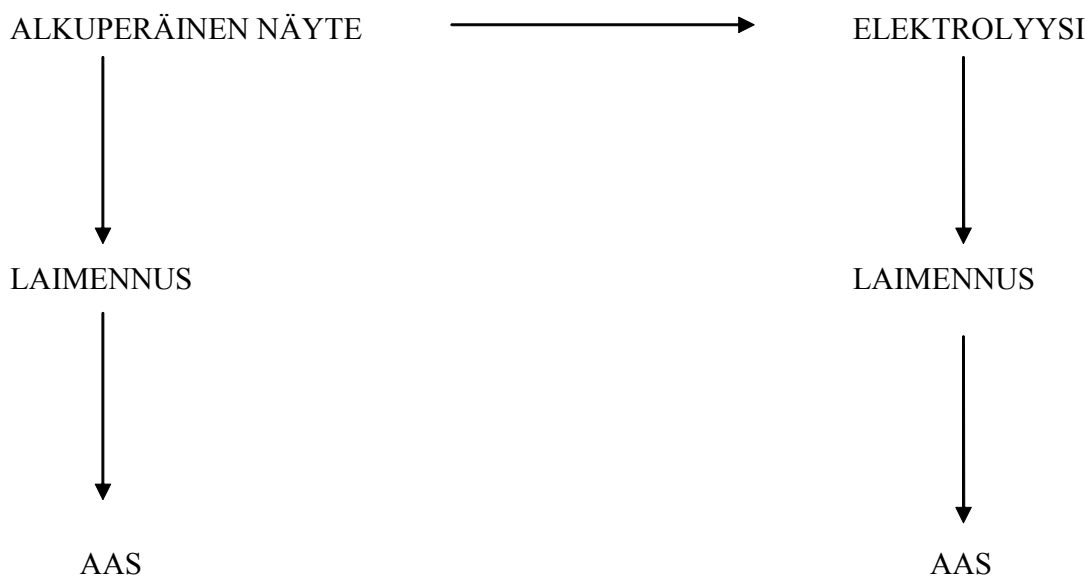
jossa termi b on jätetty pois, koska mittaussarjoissa se pysyy vakiona ja jäljellä ovat alkuaineen konsentraatio C sekä kerroin k , joka on yksilöllinen jokaiselle alkuaineelle tietyllä aallonpituudella. /6, s. 78 - 79; 11, s. 257./

6 TUTKIMUKSET LABORATORIOSSA

6.1 Tutkimusten rakenne

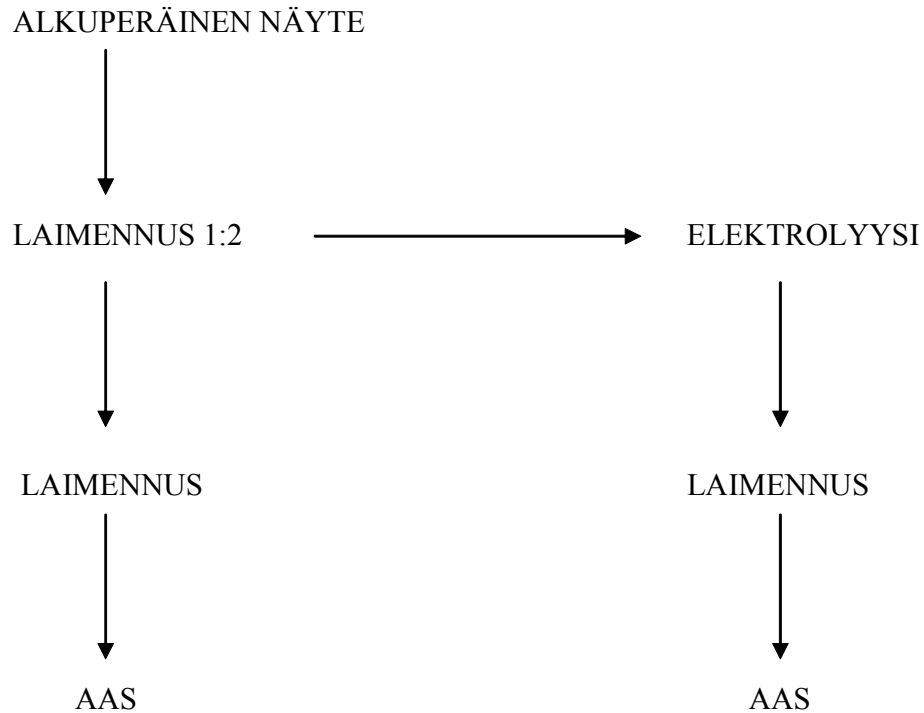
Laboratoriossa suoritettiin kaksi tutkimusta. Ensimmäinen tehtiin maanantaina 19.3.2007 ja toinen tiistaina 20.3.2007. Maanantaina suoritettussa tutkimuksessa tutkittiin alkuperäisiä prosessiliuoksia, ja tiistaina prosessiliuosten laimennuksia. Näin voitiin selvittää elektrolyysin puhdistuksen tehokkuutta prosessivesien eri pitoisuuksissa. Laboratoriossa tapahtuneiden tutkimusten rakenteet ovat kuvien 7 ja 8 mukaiset.

Ensimmäisessä tutkimuksessa (kuva 7) osa alkuperäisistä näytteistä laimennettiin sopiviksi AAS-ajoon, jossa niiden kuparipitoisuudet tutkittiin. Osaa alkuperäisistä näytteistä taas pyrittiin puhdistamaan elektrolyysin avulla. Elektrolyysin jälkeen myös nämä näytteet laimennettiin sopiviksi AAS-ajoa varten. Elektrolyysin puhdistuksen tehokkuutta voitiin tutkia vertailemalla näiden kahden AAS-ajon antamien kuparipitoisuuksien eroja.



Kuva 7 Laboratorion ensimmäisen tutkimuksen rakenne

Toisessa tutkimuksessa (kuva 8) alkuperäisiä näytteitä laimennettiin 1:2. Näistä laimennuksista osaa laimennettiin vielä lisää AAS-ajoa varten ja toista osaa pyrittiin puhdistamaan elektrolyysillä. Elektrolyysin jälkeen myös nämä näytteet laimennettiin sopiviksi AAS-ajoon. Atomiabsorptiospektrometrin antamien tulosten avulla voitiin tutkia elektrolyysin puhdistuksen tehokkuutta.



Kuva 8 Laboratorion toisen tutkimuksen rakenne

6.2 Näytteiden otto

Näytteitä otettiin kolmen laitteen prosessiliuoksista. Taulukossa 1 on esitetty, mistä prosessista kukin näyte on ja kuinka paljon sitä on otettu.

Taulukko 1 Tutkimuksessa otetut näytteet

	Laite	Näyte	Näytteen tilavuus
Näyte 1	Nordic Brown-käsittely	hapetusliuos	3 l
Näyte 2	läpiveto-uuni	peittauksen jälkeinen esihuuhtelu	2 l
Näyte 3	peittauskone	pesuvesi	3 l

Näytteiden oton suoritti Luvata Pori Oy:n laadunvalvoja maanantaina 19.3.2007 klo 7.30. SFS 3044 -standardin mukaisesti näytteet otettiin muovipulloihin. Pullojen tilavuus oli 1 litra. Taulukon 1 mukaan näytettä 1 otettiin kolme pulloa, näytettä 2 kaksi pulloa ja näytettä 3 kolme pulloa. Näytteet kuljetettiin Porista Tampereelle henkilöautossa niin, että ne eivät päässeet jäätymään. Tutkimukset Tampereen ammattikorkeakoulun laboratoriossa aloitettiin samana päivänä klo 10.30. /12./

SFS standardi 3044:n mukaan happoliukoisia metalleja määritettäessä näyte tulisi kestäväidä typpihapolla. Näytteiden säilyvyys ilman kestävointiä on kuitenkin 24 - 48 h. Koska näytteet tutkittiin tällä aikavälillä näytteenotosta, ei kestävointiä tässä tutkimuksessa tehty. /12./

6.3 Standardien valmistus

Atomiabsorptiospektrometriassa sekä laitteisto kalibroidaan että näyte analysoidaan standardiliuosten avulla. Kalibroinnissa selvitetään tunnetun ainemäärän aiheuttama absorptio. AAS:n antama signaali A (absorbanssi) on suoraan verrannollinen mitattavan aineen pitoisuuteen tutkittavassa liuoksessa. Laite vertaa siis standardien absorbanssiarvoja näytteiden vastaaviin arvoihin ja määrittää näin Lambert-Beerin yhtälön avulla näytteen pitoisuuden. /7, s. 39./

Standardien valmistuksessa käytettävien kemikaalien tulee olla analyysipuhtaita eli vähintään pro analyysi -luokkaa. Tässä tutkimuksessa standardien valmistukseen käytettiin kupari-standardiliuosta, jossa kuparia oli 1000 mg litrassa ionivaihdettua vettä. Liuoksen valmistaja oli Merck, sen tuotenumero oli 1.09987, ja eränumero oli 00440898. Standardit valmistettiin mittapulloihin, jotka on kalibroitu mittaamaan sisältöä. Ne soveltuvat siis erittäin hyvin mittaliuosten valmistukseen. /7, s. 39; 12./

Kuparin mittausta AAS:llä suoritetaan yleensä aallonpituudella 324,75 nm /13/. Tällöin paras mitta-alue on 2-8 ppm /8, s. 243/. Standardeja tulisi olla 4 - 5 kappaletta, ja niiden pitoisuuksien pitäisi kattaa tasaisesti mitta-alue. AAS piirtää standardien avulla suoran, jolle mitattavien näytteiden tulisi osua. Liitteessä 5 on esimerkkinä standardien muodostama suora, jolle mitattu näyte on sijoitettu.

Taulukossa 2 on esitetty tutkimuksessa valmistetut standardit. Ne kattavat tasaisesti parhaan mitta-alueen.

Taulukko 2 Tutkimuksessa valmistetut standardit.

Standardi	Standardin pitoisuus, ppm
std 1	2
std 2	4
std 3	6
std 4	8
std 5 (=kantaliuos)	10

Alkuperäisen Cu-liuoksen pitoisuus oli 1000 ppm eli 1000 mg/l. Tästä valmistettiin kantaliuos 1:100. 1000 ml:n mittapulloon mitattiin 10 ml:n täyspipetillä alkuperäistä Cu-liuosta, ja pullo täytettiin merkkiviivaan asti tislattulla vedellä. Kantaliuoksen pitoisuus laskettiin seuraavasti:

$$c_{alkul.} \cdot V_{alkul.} = c_{laim.} \cdot V_{laim.} \quad (15)$$

$$\Leftrightarrow c_{laim.} = \frac{c_{alkul.} \cdot V_{alkul.}}{V_{laim.}} \quad (16)$$

$$c_{laim.} = \frac{1000 \text{ ppm} \cdot 0,01 \text{ l}}{1 \text{ l}} = 10 \text{ ppm} \quad (17)$$

Kantaliuoksen pitoisuudeksi saatiin 10 ppm. Yhtälön 15 symbolit tarkoittavat seuraavaa:

$c_{alkul.}$ = alkuperäisen liuoksen pitoisuus, 1000 ppm

$V_{alkul.}$ = alkuperäisen liuoksen tilavuus, 10 ml = 0,01 l

$c_{laim.}$ = laimennetun liuoksen pitoisuus

$V_{laim.}$ = laimennetun liuoksen tilavuus, 1000 ml.

Std 1 -liuos valmistettiin seuraavasti:

$$c_{kant.} \cdot V_{kant.} = c_{laim.} \cdot V_{laim.} \quad (18)$$

$$\Leftrightarrow V_{kant.} = \frac{c_{laim.} \cdot V_{laim.}}{c_{kant.}} \quad (19)$$

$$V_{kant.} = \frac{2 \text{ ppm} \cdot 0,1 \text{ l}}{10 \text{ ppm}} = 0,02 \text{ l} = 20 \text{ ml} \quad (20)$$

Yhtälössä 18 olevat merkinnät tarkoittavat seuraavaa:

$c_{kant.}$ = kantaliuoksen pitoisuus, 10 ppm

$V_{kant.}$ = kantaliuoksen tilavuus

$c_{\text{laim.}}$ = laimennetun liuoksen pitoisuus, 2 ppm

$V_{\text{laim.}}$ = laimennetun liuoksen tilavuus, 100 ml = 0,1 l.

Taulukossa 3 on koottu laskujen tulokset yhteen. Jokaisen standardin valmistukseen tarvittava kantaliuoksen määrä pipetoitiin täyspipetillä 100 ml:n mittapulloon, ja sen jälkeen pullo täytettiin merkkiviivaan asti tislattulla vedellä.

Taulukko 3 Standardien valmistukseen tarvittava kantaliuoksen tilavuus

Standardit	Kantaliuoksen tilavuus, ml
std 1	20
std 2	40
std 3	60
std 4	80
std 5	100

Kaikki standardit sekoitettiin valmistuksen jälkeen huolellisesti. Kalibroinnin alussa atomiabsorptiospektrometrin tietokoneelle kirjoitettiin muistiin standardien tarkat pitoisuudet, jonka jälkeen ne ajettiin liekin läpi vuorotellen laimeimmasta standardista väkevimpään. Sokeana näytteenä kalibroinnissa käytettiin tislattua vettä. Laite kalibroitiin ennen molempia tutkimuksia.

6.4 Näytteiden valmistus

6.4.1 Ensimmäisen tutkimuksen näytteet

Ensimmäiseksi näytettä suodatettiin noin litra sininauhapaperilla, MN 616 (kuva 9). Näytteistä määritettiin myös pH:t indikaattoripaperilla, jonka mittausalue oli 0 - 14. Tulokset on kuvattu taulukossa 4. Suodatetut näytteet jaettiin suoraan AAS-ajoon meneviin ja elektrolyysin kautta AAS-ajoon meneviin.



Kuva 9 Näytteiden suodatus sininauhapaperilla

Taulukko 4 Näytteiden pH:t

Näyte	pH
1	14
2	2
3	1

Alkuperäisen liuoksen kuparipitoisuudeksi arvioitiin 0,6 - 3,7 g/l eli 600 - 3700 ppm. Tämä pitoisuus oli aivan liian suuri AAS:llä mitattavaksi, joten oli mietittävä suoraan AAS-ajoon meneville näytteille sopivat laimennukset, jotta niiden pitoisuudet osuisivat valmistettujen standardien kanssa samalle alueelle.

1:100-laimennuksella näytteen pitoisuus olisi seuraava:

$$c_{\text{näyte}} \cdot V_{\text{näyte}} = c_{\text{laim.}} \cdot V_{\text{laim.}} \quad (21)$$

$$\Leftrightarrow c_{\text{laim.}} = \frac{c_{\text{näyte}} \cdot V_{\text{näyte}}}{V_{\text{laim.}}} \quad (22)$$

$$c_{\text{laim.}} = \frac{600 \text{ ppm} \cdot 0,001 \text{ l}}{0,1 \text{ l}} = 6 \text{ ppm} \quad (23)$$

, jossa

$c_{\text{näyte}}$ = alkuperäisen näytteen pitoisuus, 600 ppm

$V_{\text{näyte}}$ = alkuperäisen näytteen tilavuus, 1 ml = 0,001 l

$c_{\text{laim.}}$ = laimennetun näytteen pitoisuus

$V_{\text{laim.}}$ = laimennetun näytteen tilavuus, 100 ml = 0,1 l.

$$c_{\text{laim.}} = \frac{3700 \text{ ppm} \cdot 0,001 \text{ l}}{0,1 \text{ l}} = 37 \text{ ppm} \quad (24)$$

, jossa

$c_{\text{näyte}}$ = alkuperäisen näytteen pitoisuus, 3700 ppm

$V_{\text{näyte}}$ = alkuperäisen näytteen tilavuus, 1 ml = 0,001 l

$c_{\text{laim.}}$ = laimennetun näytteen pitoisuus

$V_{\text{laim.}}$ = laimennetun näytteen tilavuus, 100 ml = 0,1 l.

Taulukosta 5 voidaan nähdä näytteiden pitoisuudet laimennuksilla 1:100 ja 1:1000.

Taulukko 5 Näytteiden pitoisuudet eri laimennuksilla

Laimennukset		
Näyte, ppm	1:100, ppm	1:1000, ppm
600	6	0,6
3700	37	3,7

Alueen 6 - 37 ppm alkupää sopii hyvin valmistettujen standardien joukkoon. Alueen 0,6 - 3,7 ppm alkupään pitoisuus on liian matala ja loppupääkin osuu juuri ja juuri standardien alueelle (taulukko 5). Ensimmäinen laimennus päätettiin tämän vuoksi tehdä 1:100, vaikka pitoisuudet voivatkin jäädä suuriksi.

Laimennukset tehtiin mittaamalla 1 ml:n täyspipetillä suodatettuja näytteitä 100 ml:n mittapulloihin. Pullot täytettiin tislatulla vedellä. AAS-ajon aikana huomattiin, että näytteiden 2 ja 3 kuparipitoisuudet olivat vielä liian korkeat, joten niitä oli laimennettava lisää (taulukko 6). Laimennukset tehtiin 1:2 mittaamalla 25 ml:n täyspipetillä jo laimennettuja näytteitä 50 ml:n mittapulloihin. Pullot täytettiin tislatulla vedellä.

Taulukko 6 Ensimmäisen tutkimuksen näytteiden laimennukset

Näyte	1. laimennus	2. laimennus
1	1:100	-
2	1:100	1:2
3	1:100	1:2

Elektrolyysiin menevät näytteet laimennettiin elektrolyysin jälkeen ennen AAS-ajoa samalla tavalla kuin suoraan AAS-ajoon menneet vastaavat näytteet (taulukko 6).

6.4.2 Toisen tutkimuksen näytteet

Myös tässä tutkimuksessa näytteet suodatettiin. Suodatus tapahtui samalla tavalla kuin ensimmäisessä tutkimuksessa. Tämän jälkeen jokaisesta näytteestä tehtiin kaksi laimennusta 1:2. Näytteitä mitattiin täyspipeteillä 125 ml kuuteen 250 ml:n mittapulloon. Pullot täytettiin tislatulla vedellä. Nämä laimennetut näytteet jaettiin suoraan AAS-ajoon meneviin ja elektrolyysin kautta AAS-mittaukseen meneviin.

Lisälaimennukset päätettiin samalla tavalla kuin ensimmäisen tutkimuksen yhteydessä. Taulukossa 7 on esitetty näytteiden pitoisuudet 1. laimennuksen jälkeen. Lisäksi taulukossa 7 on pitoisuudet, jotka saataisiin 1:100 tai 1:1000 lisälaimennuksilla.

Taulukko 7 Näytteiden pitoisuudet laimennuksien jälkeen

Näyte, ppm	1. laimennus	Lisälaimennukset	
	1:2, ppm	1:100, ppm	1:1000, ppm
600	300	3	0,3
3700	1850	18,5	1,85

1:100-lisälaimennuksella saadut pitoisuudet osuvat melko hyvin standardien alueelle, joten lisälaimennus päätettiin tehdä 1:100. 1:1000-lisälaimennuksella pitoisuudet olisivat menneet aivan liian pieniksi. (Taulukko 7.)

Suoraan AAS:n käsiteltäväksi meneviä näytteitä laimennettiin siis vielä 1:100. Ajon aikana huomattiin, että näytteen 1 kuparipitoisuus oli laimennuksien myötä mennyt liian alhaiseksi, joten siitä tehtiin uusi laimennus 5:100 (taulukko 8). Näytteen 3 kuparipitoisuus taas oli vieläkin liian korkea, joten sitä laimennettiin lisää 1:2 (taulukko 8).

Taulukko 8 Toisen tutkimuksen näytteiden laimennukset

Näyte	1. laimennus	2. laimennus	3. laimennus
1	1:2	5:100	-
2	1:2	1:100	-
3	1:2	1:100	1:2

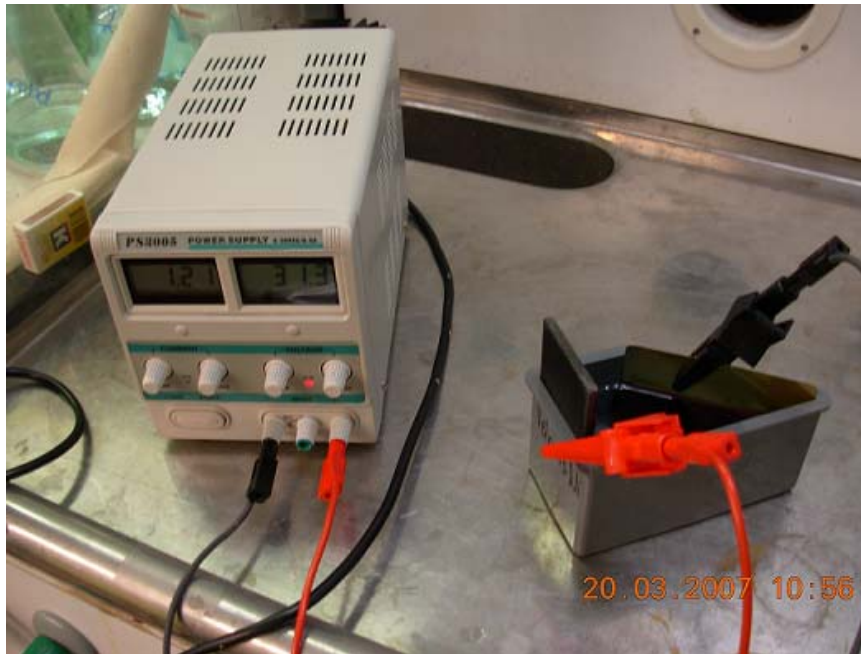
Elektrolyysistä tulleet näytteet laimennettiin elektrolyysin jälkeen, ennen AAS-ajoa, taulukon 9 mukaisesti.

Taulukko 9 Elektrolyysin jälkeen tehdyt laimennukset

Näyte	Laimennus
1	5:100
2	1:100
3	1:100

6.5 Elektrolyysi Hullin kennolla

Molemmissa tutkimuksissa näytteistä yritettiin poistaa kuparia elektrolyysillä. Elektrolyysi toteutettiin Hullin kennon avulla. Lisäksi tarvittiin myös sähkövirtalähde. (Kuva 10.)



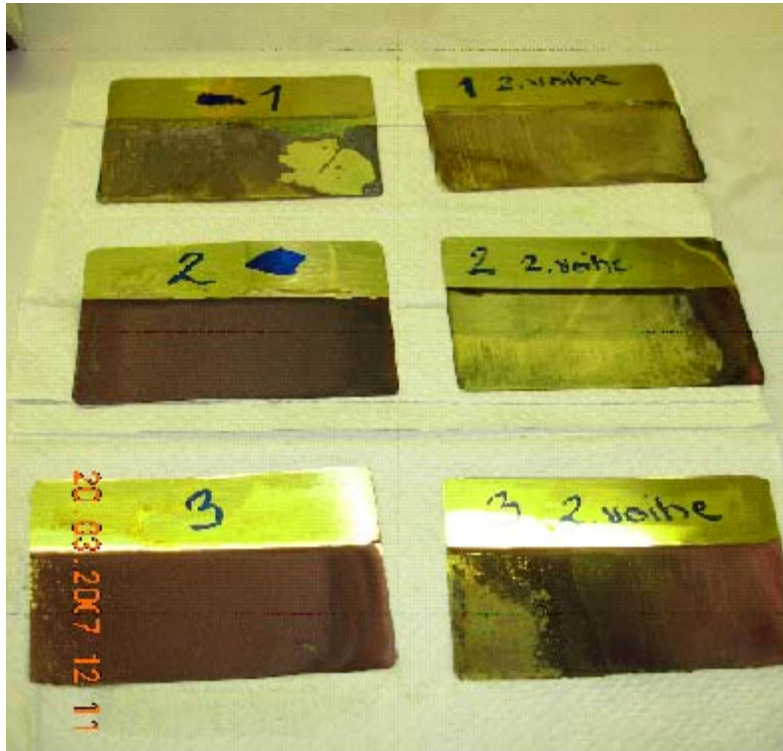
Kuva 10 Hullin kenno

Suodatetuista näytteistä mitattiin mittalasin avulla 250 ml liuosta, joka kaadettiin kennoon. Lisäksi kennon toiselle reunalle sijoitettiin inertti grafiittilevy, ja toiselle reunalle 0,1 M natriumhydroksidilla pesty messinkilevy. Virtalähteen - -napa kiinnitettiin messinkilevyyn, joka toimi elektrolyysissä katodina. + -napa kiinnitettiin anodina toimivaan grafiittilevyyn. Tämän jälkeen virtalähde kytkettiin päälle ja säädettiin haluttu virta. Happaman kuparin pinnoitusprosessin virrantiheydeksi suositellaan $0,5 - 5 \text{ A/dm}^2 / 10$, s. 46/. Messinkilevyn pinnoittuva ala on noin $0,48 \text{ dm}^2$, joten mittauksiin sopiva virta olisi noin $0,24 - 2,4 \text{ A}$. Mittauksissa käytetyt virrat ja jännitteet näkyvät taulukosta 10. Jännite määräytyi virran mukaan. Kaikissa mittauksissa käytetyt virrat olivat lähes suurimpia mitä virtalähde antoi.

Taulukko 10 Elektrolyyseissä käytetyt virrat ja jännitteet

		virta I/A	jännite U/V
1. tutkimus	näyte 1	2,02	3,3
	näyte 2	1,46	31,3
	näyte 3	1,71	31,2
2. tutkimus	näyte 1	2,71	5,3
	näyte 2	0,37	31,3
	näyte 3	0,91	31,3

Jokaisen näytteen annettiin reagoida kennossa 10 minuuttia. Tämän jälkeen messinkilevy poistettiin kennosta ennen kuin virta sammutettiin, sillä muuten kuparia alkaisi liuota takaisin näytteeseen. Kenno ja grafiittilevy pestiin ja huuhdeltiin tislattulla vedellä jokaisen kokeen jälkeen. Messinkilevy vaihdettiin aina uuteen. Kuvas-
ta 11 voidaan nähdä messinkilevyihin elektrolyysissä kertyneen kuparin.



Kuva 11 Messinkilevyt elektrolyysin jälkeen

Molemmissa tutkimuksissa näytteet 2 ja 3 jouduttiin suodattamaan elektrolyysin jälkeen, ennen kuin näytteitä alettiin laimentaa AAS-ajoon sopiviksi.

6.6 AAS-ajot

AAS-ajoissa käytettiin siis 324,8 nm aallonpituutta ja ilma-asetyleeniseosliekkiä. Lamppuna oli kuparin ja raudan mittaukseen tarkoitettu Cu-Fe-onttokatodilamppu. Käytössä oli myös deuteriumlamppu, joka poistaa automaattisesta laitteesta laskuista taustakohinan. AAS mittasi jokaisen näytteen kolmeen kertaan. Lopullinen tulos oli

näiden mittausten keskiarvo. Kuvassa 12 on tutkimuksissa käytetty atomiabsorptiospektrometri.



Kuva 12 Tutkimuksissa käytetty atomiabsorptiospektrometri

Näytteet mitattiin vuorotellen. Aina näytteiden välissä liekkiin ajettiin jonkin aikaa tislattua vettä, jotta edellisen näytteen jäänteet saatiin poistettua. Molemmissa mitauksissa näytteitä oli kuusi: kolme alkuperäistä näytettä ja kolme elektrolyysissä ollutta näytettä. Taulukoissa 11 ja 12 on atomiabsorptiospektrometrin laskemat tulokset näytteiden sisältämästä kuparista.

Taulukko 11 Ensimmäisen tutkimuksen AAS-ajon tulokset

Näyte	Kuparipitoisuus, ppm	
	ennen elektrolyysiä	elektrolyysin jälkeen
1	1,5385	1,4537
2	5,7552	2,4878
3	8,3765	6,4814

Taulukko 12 Toisen tutkimuksen AAS-ajon tulokset

Näyte	Kuparipitoisuus, ppm	
	ennen elektrolyysiä	elektrolyysin jälkeen
1	4,8551	4,6979
2	2,8201	2,7720
3	4,4221	7,4645

7 TULOKSET

Kaavan

$$c_{alkup.} \cdot V_{alkup.} = c_{laim.} \cdot V_{laim.} \quad (25)$$

avulla saatiin laskettua AAS:n antamista tuloksista alkuperäisten näytteiden sisältämät kuparimäärät. Esimerkkinä on laskettu ensimmäisen tutkimuksen näyte 2. Näyte laimennettiin siis ensin 1:100 ja sen jälkeen vielä 1:2.

$$c_{alkup.} = \frac{c_{laim.} \cdot V_{laim.}}{V_{alkup.}} = \frac{5,7552 \text{ ppm} \cdot 0,05 \text{ l}}{0,025 \text{ l}} = 11,5104 \text{ ppm} \quad (26)$$

, jossa

$c_{alkup.}$ = 1:100 laimennuksen pitoisuus, 11,5104 ppm

$V_{alkup.}$ = 1:100 laimennuksen määrä laimennuksessa 1:2, 25 ml = 0,025 l

$c_{laim.}$ = 1:2 laimennetun näytteen pitoisuus, atomiabsorptiospektrometrin antama kuparipitoisuus, 5,7552 ppm

$V_{laim.}$ = 1:2 laimennetun näytteen kokonaismäärä, 50 ml = 0,05 l

$$c_{alkup.} = \frac{c_{laim.} \cdot V_{laim.}}{V_{alkup.}} = \frac{11,5104 \text{ ppm} \cdot 0,1 \text{ l}}{0,001 \text{ l}} = 1151,04 \text{ ppm} \quad (27)$$

, jossa

$c_{alkup.}$ = alkuperäisen näytteen kuparipitoisuus, 1151,04 ppm

$V_{alkup.}$ = alkuperäisen liuoksen määrä laimennuksessa, 1 ml = 0,001 l

$c_{\text{laim.}} = 1:100$ laimennetun näytteen pitoisuus, 575,52 ppm

$V_{\text{laim.}} = 1:100$ laimennetun näytteen kokonaismäärä, 100 ml = 0,1 l

Näin ollen näytteen 2 kuparipitoisuus oli 1151,04 ppm.

Kaikkien näytteiden kuparipitoisuudet laskettiin samalla menetelmällä näytteille tehtyjen laimennuksien mukaan. Taulukoissa 13 ja 14 on laskettu ensimmäisen ja toisen tutkimuksen näytteiden kuparipitoisuudet ennen elektrolyysiä ja elektrolyysin jälkeen.

Taulukko 13 Ensimmäisen tutkimuksen tulokset

kuparipitoisuus, ppm		
Näyte	ennen elektrolyysiä	elektrolyysin jälkeen
1	153,85	145,37
2	1151,04	497,56
3	1675,3	1296,28

Taulukko 14 Toisen tutkimuksen tulokset

kuparipitoisuus, ppm		
Näyte	ennen elektrolyysiä	elektrolyysin jälkeen
1	97,102	93,958
2	282,01	277,2
3	884,42	746,45

8 PÄÄTELMÄT

Taulukossa 13 on ensimmäisen tutkimuksen tulokset. Taulukosta voidaan nähdä, että näytteistä 2 ja 3 on elektrolyysillä saatu poistettua kuparia paljon enemmän kuin näytteestä 1. Tämä johtuu luultavasti näytteiden pH-arvoista, jotka näkyvät taulukossa 4. Näyte 1 oli erittäin emäksinen, pH oli 14, kun taas näytteet 2 ja 3 olivat erittäin happamia, pH:t olivat 1 ja 2. Kuparia kerääntyy katodille paremmin happamassa elektrolyysiliuoksessa, koska kuparin normaalipotentiali on suurempi kuin vedyn.

Taulukossa 14 näkyy toisen tutkimuksen tulokset. Kuparin poistuminen oli paljon vähäisempää kuin ensimmäisessä tutkimuksessa. Tämä johtuu näytteisiin tehdyistä laimennuksista. Näytteiden kuparimäärät olivat paljon alkuperäisiä pienemmät. Tämän perusteella voidaan päätellä, että elektrolyyttisestä puhdistuksesta on eniten hyötyä liuksissa, joissa kuparipitoisuudet ovat suurempia.

Tutkimuksen tuloksista voidaan päätellä, että tehokkainta elektrolyyttinen puhdistus oli näytteessä 2, jossa kuparimäärä väheni yli puolella. Tutkimuksen perusteella elektrolyyttinen puhdistuslaite olisi järkevintä sijoittaa läpivetouunille peittauksen jälkeisen esihuuhtelun yhteyteen. Toisaalta myös näytteessä 3 kuparia saatiin poistettua erittäin hyvin. Kupari väheni elektrolyysissä lähes 25 % alkuperäisestä peittauskoneelta otetun näytteen kuparimäärästä.

Elektrolyyttisen puhdistuslaitteen sijoituksessa on järkevää ottaa huomioon tutkimustulosten lisäksi myös se, mitä muita hyötyjä kuparimäärän vähenemisestä molemmilla prosesseissa on prosessivesien vaihtovälin pidentymisen lisäksi. Esimerkiksi peittauskoneella elektrolyyttisellä puhdistuksella saataisiin vähennettyä viemäriin menevän kuparin määrää. Läpivetouunilla elektrolyyttisellä puhdistuksella saataisiin mahdollisesti vähennettyä Dynasand-hiekkasuodattimeen huuhteluvesien mukana menevän kuparin määrää.

LÄHDELUETTELO

Painetut lähteet

- 1 Atkins, Peter–Jones, Loretta, Chemistry: Molecules, Matter and Change, Third edition. W. H. Freeman and Company. United States of America 1997. 886 s.
- 2 Harri , Daniel C., Exploring chemical analysis, Second edition. W. H. Freeman and Company. United States of America 2000. 607 s.
- 3 Jaarinen, Soili–Niiranen, Jukka, Laboratorion analyysitekniikka: Laatu, Spektrometria, Kromatografia. Oy Edita Ab. Helsinki 2005. 223 s.
- 4 Kemiallinen ja sähkökemiallinen pintakäsittely osa I. Suomen Galvanoteknisen Yhdistyksen julkaisuja No 5. Suomen Galvanotekninen Yhdistys. Saarijärvi 2003. 286 s.
- 5 Laitinen, Risto–Toivonen, Jukka, Yleinen ja epäorgaaninen kemia, 14. painos. Otatieta Oy. Helsinki 2001. 339 s.
- 6 Lajunen, L.H.J.–Perämäki, P., Spectrochemical Analysis by Atomic Absorption and Emission, 2. painos. The Royal Society of Chemistry. Oulu 2004. 342 s.
- 7 Lehtonen, Pekka O.–Sihvonen, Marja-Liisa, Laboratorioalan analyytinen kemia, 1. painos. Opetushallitus 2004. 239 s.
- 8 Lindsjö, Olle - Riekkola Marja, Atomiabsorptiospektrometria. Teknillisten Tieteiden Akatemia. Vammalan kirjapaino Oy 1976. Vammala. 409 s.
- 9 Pintakäsittelylaitosten vesien käsittely, Suomen Galvanoteknisen Yhdistyksen julkaisuja No 8. Suomen Galvanotekninen Yhdistys. Jyväskylä 2003. 187 s.
- 10 Pintakäsittelijän taulukkokirja, Suomen Galvanoteknisen Yhdistyksen julkaisuja no 9. Suomen Galvanotekninen Yhdistys. Jyväskylä 2005. 64 s.
- 11 Rouessac, Francis–Rouessac, Annick, Chemical Analysis: Modern Instrumentation Methods and Techniques, English Edition. John Wiley & Sons, LTD. England 2000. 445 s.
- 12 SFS 3044. Veden, lietteen ja sedimentin metallipitoisuudet. Määrittäminen atomiabsorptiospektrometrisesti liekkimenetelmällä. Yleisiä periaatteita ja ohjeita. Suomen standardisoimisliitto 1980. 8 s.

- 13 SFS 3047. Veden, lietteen ja sedimentin metallipitoisuudet. Määrittäminen atomiabsorptiospektrometrisesti liekkimenetelmällä. Erityisohjeita kadmiumille, koboltille, kuparille, lyijylle, nikkelille, raudalle ja sinkille. Suomen standardoimisliitto 1980. 6 s.

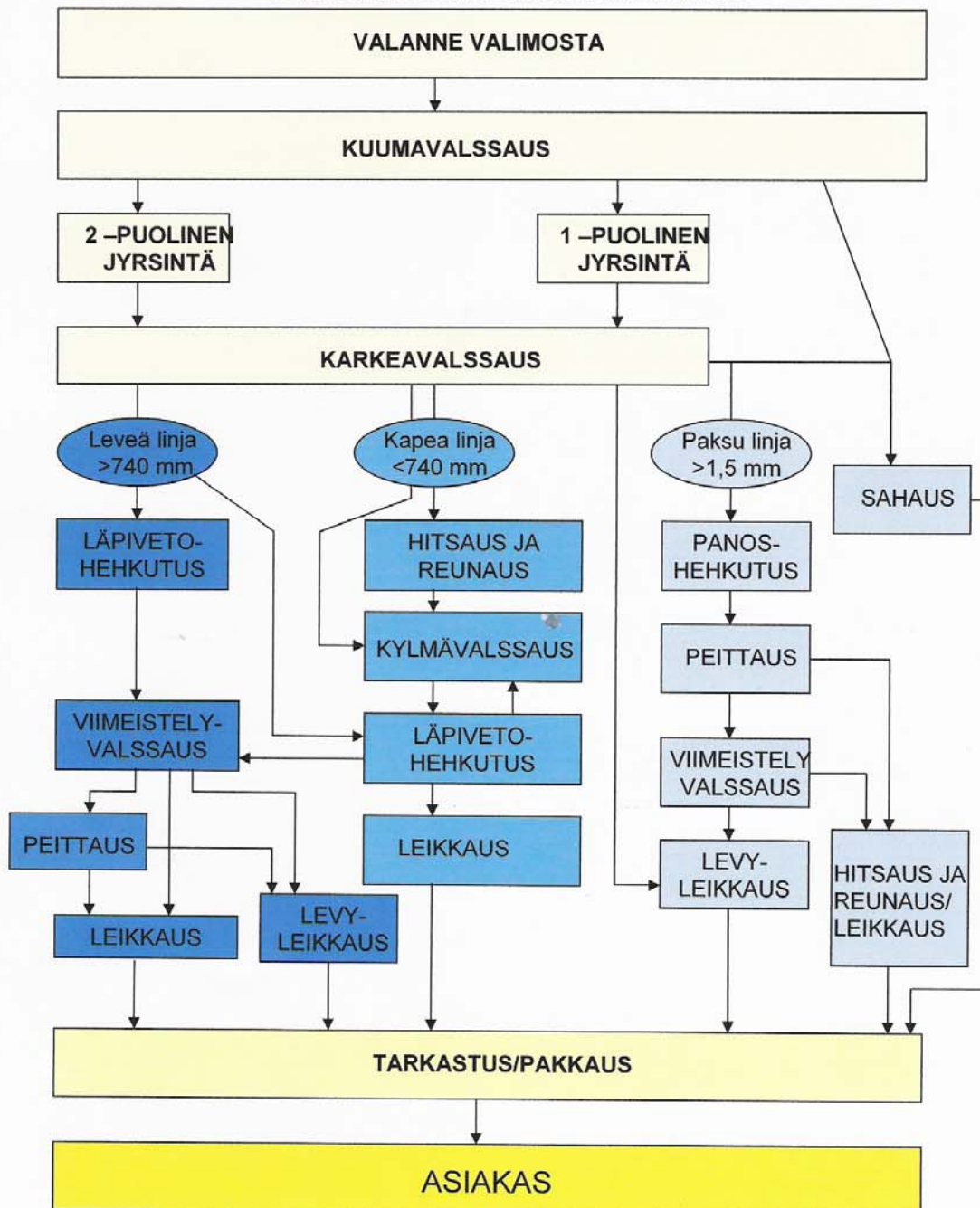
Painamattomat lähteet

- 14 Korhonen, Teppo. Haastattelu 2.4.2007. T Control Oy.
- 15 Raustela, Ulla, DI. Haastattelu 8.3.2007. Luvata Pori Oy, Valssaamo.

Sähköiset lähteet

- 16 Luvata Oy. [www.luvata.com]. [viitattu 4.4.2007]
Saatavissa: <http://www.luvata.com/About-Luvata/Luvata-in-Brief>

VALSSAAMON PROSESSIKAAVIO



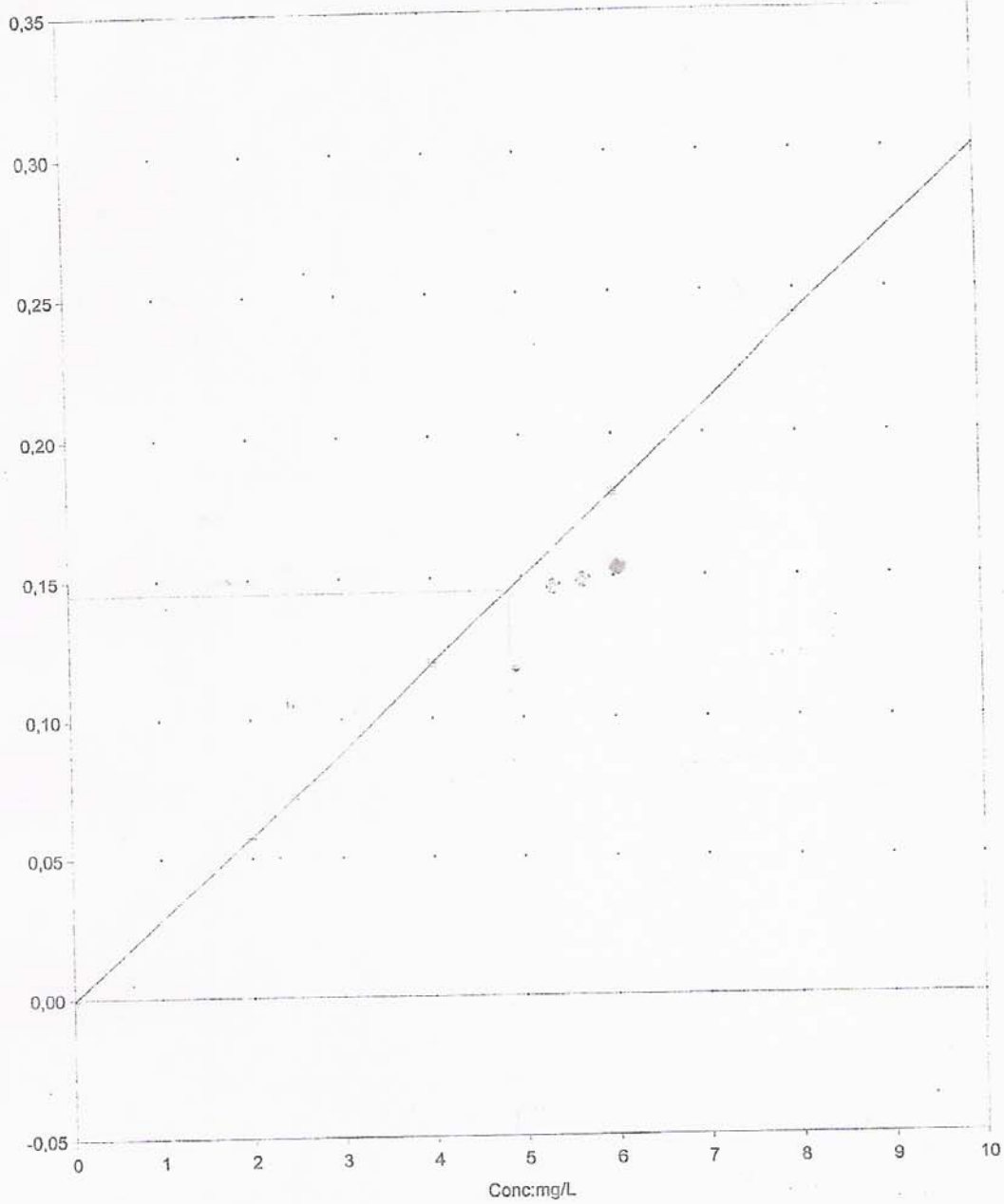
Calibration test

Operator Name: kemia
Results File: C:\SOLAAR\DATA\RESULTS.SLR
Analysis Name: Luvela Cu laimennatt 9:25:05 20.3.2007

LIITE 5

Calibration - Cu

Normal: Segmented Fit



Calibration Details

Conc	Signal
0,0000	-0,001
2,0000	0,057
4,0000	0,119
6,0000	0,179
8,0000	0,241
10,0000	0,300

Min Curvature: -3%
Max Curvature: 1%
Characteristic Conc: 0,1518