

Misa Sarajärvi

## **TERÄSTEOLLISUUDEN JÄTEVIRRRAN HYÖDYNTÄMINEN**

# **TERÄSTEOLLISUUDEN JÄTEVIRRRAN HYÖDYNTÄMINEN**

Misa Sarajärvi  
Opinnäytetyö  
Syksy 2016  
Energia- ja ympäristötekniikan koulutusoh-  
jelma  
Oulun ammattikorkeakoulu

# TIIVISTELMÄ

Oulun ammattikorkeakoulu  
Energia- ja ympäristötekniikka

---

Tekijä: Misa Sarajärvi

Opinnäytetyön nimi: Terästeollisuuden jätevirran hyödyntäminen

Työn ohjaajat: Jaakko Pellinen, Eija Hakala

Työn valmistumislukukausi ja -vuosi: 2016

Sivumäärä: 36 + 1 liite

---

Sekundääriset raaka-aineet eli esimerkiksi terästeollisuuden jätteet ja sivuvirrat sisältävät monesti sellaisia määriä arvokkaita metalleja, että niiden talteenotto on taloudellisesti kannattavaa. Kyseessä on myös ympäristön kannalta merkittävä asia, sillä esimerkiksi raskasmetallit voivat olla hyvinkin haitallisia ympäristöön joutuessaan. Hyvä esimerkki tällaisesta terästeollisuuden jätteestä on ruostumattomaan teräkseen ja galvanointiin käytetyt peittausliuokset. Euroopan metallitehtaissa syntyy käytettyä peittausliuosta (*spent pickling solution/liquor*) 300 000 kuutiota vuosittain. Peittausjätteen kierrättämiseen parhaita saatavissa olevia tekniikoita ovat elektrodialyysi, diffuusiodialyysi ja kiteytys. Käytännössä yleisimpiä menetelmiä peittausjätteen regenerointiin ovat spray roasting ja ioninvaihto.

Tässä työssä jatkettiin jo aiemmin alkanutta projektia, jossa saostetaan kolmea eri metallia talteen ruostumattoman teräksen peittausjätteestä ja katsastettiin aiheeseen liittyviä uusia julkaisuja laboratoriovaiheessa ja jo käytössä olevista kiertäysmenetelmistä. Aikaisempien kokeiden perusteella metallien saantoa testattiin kahdessa vaiheessa pH-alueilla 6 - 6,5 ja 9,1 - 10,7 käyttäen kahta erilaista hydroksidiyhdistettä. Prosessin nestemäiset faasit sekä saostettujen sakkujen veteen liukenevat materiaalit analysoitiin IC ja ICP-OES-laitteistolla. Tulosten perusteella voitiin todeta, että metallit saatiin saostettua talteen syötteestä.

---

Asiasanat: hydrometallurgia, saostaminen, regenerointi, peittausliuos, ruostumaton teräs

## ABSTRACT

Oulu University of Applied Sciences  
Bachelor of Applied Science in Energy Technology, Environmental Engineering

---

Author(s): Misa Sarajärvi

Title of thesis: Utilization of the steel industry waste stream

Supervisor(s): Eija Hakala, Jaakko Pellinen

Term and year when the thesis was submitted: Fall 2016      Pages: 36 + 1 appendix

---

The topic and the aim of this thesis was to precipitate three different metals from spent pickling solution. In this thesis I also examined recent researches to analyze how spent pickling solution is regenerated today.

Secondary raw materials, such as steel industry waste and side streams often contain valuable metals such quantities that their recovery is economically viable. This is also environmentally significant issue because for example heavy metals can be very harmful to the environment. A good example of steel industry waste is spent pickling solution from stainless steel pickling and galvanizing. Steelwork plants in European Union produce 300,000 m<sup>3</sup>/year of spent pickling solutions. Best available techniques for SPS regeneration are electro dialysis, diffusion dialysis and crystallization. However, in practice, the most common methods for regenerating spent pickling solution are spray roasting and ion exchange.

On the basis of previous experiments, the yield of metals was tested in two phases of pH: 6 – 6,5 and 9,1 – 10,7 using two kinds of hydroxide compounds, KOH and NaOH. Liquid phases of the process and the water-soluble materials were analyzed by IC and ICP-OES.

---

Keywords: hydrometallurgy, pickling, spent pickling solution, regeneration, precipitation.

# SISÄLLYS

|  |    |
|--|----|
| 1 JOHDANTO                             | 5  |
| 2 METALLITEOLLISUUDEN JÄTTEET SUOMESSA | 6  |
| 3 HYDROMETALLURGIA                     | 7  |
| 4 PEITTAUSLIUOKSEN KIERRÄTYS           | 9  |
| 4.1 Koostumus                          | 9  |
| 4.2 Haitallisuus                       | 10 |
| 4.3 Kierrätysmenetelmät                | 10 |
| 4.3.1 Kalvotekniikat                   | 11 |
| 4.3.1.1 Diffuusiodialyysi              | 12 |
| 4.3.1.2 Kalvotislaus                   | 12 |
| 4.3.1.3 Elektrodialyysi                | 12 |
| 4.3.2 Kalvoelektrolyysi                | 13 |
| 4.3.3 Pyrohydrolyysi                   | 13 |
| 4.3.4 Haihdutus                        | 14 |
| 4.3.5 Ioninvaihtohartsit               | 14 |
| 4.3.6 Kiteytys                         | 16 |
| 4.3.7 Liuotinuutto                     | 17 |
| 4.3.8 Prosessien yhteenveto            | 17 |
| 4.4 Peittausjäte raaka-aineena         | 18 |
| 5 PLASMAEMISSIOSPEKTROMETRI            | 20 |
| 5.1 Periaate                           | 20 |
| 5.2 Detektorit                         | 21 |
| 6 IONIKROMATOGRAFI                     | 22 |
| 7 SAOSTAMINEN                          | 23 |
| 7.1 Hydroksidisaostukset               | 23 |
| 7.2 Esivalmistelut                     | 24 |
| 7.2.1 Hydroksidiliuosten valmistus     | 24 |
| 7.2.2 pH-mittarin kalibrointi          | 24 |

|   |    |
|---|----|
| 7.2.3 Käytetyt reagenssit ja välineet         | 25 |
| 7.3 Näytteiden valmistaminen                  | 25 |
| 8 ICP-OES JA IC-AJOT                          | 28 |
| 8.1 Käytetyt laitteet, välineet ja reagenssit | 28 |
| 8.2 Esivalmistelut                            | 29 |
| 8.3 Näytteet                                  | 30 |
| 8.4 Saannot                                   | 30 |
| 8.5 Tulosten tarkastelu                       | 32 |
| 9 YHTEENVETO                                  | 33 |
| LÄHTEET                                       | 35 |
| LIITTEET                                      | 37 |
| Liite 1. Ajojen tulokset                      |    |

# 1 JOHDANTO

Terästeollisuus tuottaa maailmanlaajuisesti merkittävät määrät teollisuusjätettä. Euroopassa tämän jätteen määrää pyritään kohtuullistamaan esimerkiksi BAT-direktiivillä (*best available technology*). Teollisuusjäte otetaan huomioon tehtaan suunnitteluvaiheesta käytöstä poistamiseen. Tällä hetkellä maailmalla pyritään säästämään neitseellisiä luonnonvaroja kierrättämällä jätteet ja sivuvirrat sekundäärisiksi raaka-aineiksi. Tässä työssä keskitytään erityisesti ruostumattoman teräksen käytettyjen peittausliuosten kierrätysmenetelmiin.

Valmistuksen aikana teräksen pinnasta poistetaan kuonaa ja hilsettä upottamalla teräs kuumaan happokylpyyn. Kun happojen konsentraatio laskee ja metallien konsentraatio vastaavasti nousee liikaa, happokylpy tulee vaihtaa uuteen. On arvioitu, että Euroopassa syntyy käytettyä peittausliuosta  $3 \times 10^5$  m<sup>3</sup>/vuosi ja siinä on metalleja keskimäärin 40 - 45 kg/m<sup>3</sup> (1). Metallilejeerinkien kasvava kulutus ruostumattoman teräksen tuotannossa on johtanut nikkelin hinnan nousuun ja rajattuun saantoon, minkä vuoksi nikkeliä pidetään strategisena metallina. Euroopassa menetetään kaatopaikalle vuosittain 2500 tonnia nikkeliä, joka vastaa arvoltaan 40 miljoonaa euroa. (2.)

Työosuutena jatkettiin jo alulle laitettua projektia, jossa saostetaan terästeollisuuden peittausjätteestä kolmea taloudellisesti hyödynnettävää metallia hydroksidiyhdisteiksi. Työosuuden tavoitteena oli tarkistaa aiemmin selvitettyjen saostamisen pH-alueiden optimaalisuutta. ICP-OES-analyysin perusteella metallit saostuvat talteen.

ICP-OES- ja IC-analyysit suoritettiin Oulun ammattikorkeakoulun Kotkantien kampuksen laboratoriossa. Laboratoriotyöt suoritettiin toimeksiantajan, Oulu Water Alliance Ltd:n, toimitiloissa Oulun Linnanmaalla. Näytteen alkuperä ja tarkempi koostumus on jätetty mainitsematta työn tilaajan pyynnöstä.

## 2 METALLITEOLLISUUDEN JÄTTEET SUOMESSA

Tällä hetkellä Suomessa päätyy kaatopaikalle suuria määriä teollisuuden jäljiltä luonnonvaroja, joita voisi kierrättää sellaisenaan tai prosessoinnin jälkeen. Näillä voitaisiin vähentää neitseellisten luonnonvarojen käyttämistä. Optimaalisimmassa tilanteessa sekundääristen jättemateriaalien käytöllä voidaan vähentää muiden raaka-aineiden ja energian kulutusta erilaisissa tuotantoprosesseissa. (3.)

Metalliteollisuus ja kemikaalien valmistus ovat merkittävien metalleja sisältäviä jätevirtoja tuottavat teollisuuden toimialat. Ehtyvien luonnonvarojen hukkaaminen kaatopaikalle kierrättämisen sijaan ei ole järkevää pitkällä tähtäimellä. Taulukosta 1 nähdään esimerkkejä yli 1000 tonnia vuodessa synnyttävistä teollisuustoimialoista vuodelta 2003. (3.)

*TAULUKKO 1. Esimerkkejä metallijätteiden määrästä teollisuustoimialoittain*

| Toimiala                     | Peruskemikaalien valmistus | Raudan ja teräksen valmistus | Muu metallinjalostus | Yhteensä      |
|------------------------------|----------------------------|------------------------------|----------------------|---------------|
| Kaatopaikalle tonnia / vuosi | 720 000                    | 290 000                      | 612 000              | 1,62 milj. t. |

Suomen merkittävimpiä yhden toimipaikan metallipitoisten jätteiden tuottajista on Kemira Pigmentsin ferrosulfaatti, 297 000 tonnia vuodessa. Tästä määrästä arviolta jopa 37 % on metalleja. Nykyisellään noin neljännes ferrosulfaatin kokonaistuotannosta päätyy myyntiin raaka-aineeksi, joko sellaisenaan tai jatkojalostettuna. Kemiran tavoitteena on lopettaa täysin ferrosulfaatin kaatopaikkasijoittaminen. Toinen esimerkki on Kokkola Zinc Oy:n jarosiittijäte, 125 245 tonnia vuodessa. Amerikkalaisten tutkimusten mukaan jarosiitti, eli rautasulfiittimineraali, sisältää rautaa 30,95 p-% ja sulfiittia 35,85 p-%. (3.)



### 3 HYDROMETALLURGIA

Metallurgia on materiaalitieteiden yksi osa-alue, joka keskittyy metallien ja metalliseosten ominaisuuksiin sekä metallien jalostamiseen liittyviin prosesseihin. Hydrometallurgia yhtenä metallurgian alalajeista keskittyy metallien vesiliuosten prosessointiin ja erottelumenetelmiin. 1800-luvun loppupuolella kehitetyt syanidi- ja Bayer-prosessit aloittivat niin kutsutun modernin hydrometallurgian. (4.)

Tyypillisin esimerkki hydrometallurgisesta liuksesta valmistetaan liuottamalla metalleja raaka-aineesta emäksellä tai hapolla. Metalleja voidaan erotella jo liuotusvaiheessa, kun yksi tai useampi raaka-aineen metalli ei liukene käytettyyn liuottimeen. Saostaminen on liuottamisen päinvastainen prosessi ja myös laajalti käytetty erottelumenetelmä. Muita, vähemmän käytettyjä, hydrometallurgisia erotusmenetelmiä on esimerkiksi neste-nesteutto, ioninvaihto, kalvomenetelmät tai adsorbtiio. Aluksi näitä menetelmiä käytettiin harvinaisten maametallien ja aktinidien erottamiseen, mutta myöhemmin niiden sovellus levisi kaikenlaisiin metalleihin. Metallien erottelun jälkeen metallit monesti puhdistetaan ja se onnistuu esimerkiksi saostamalla, sementoimalla tai elektrolyyttisesti. (4.)

Alun perin primäärisiä malmiesiintymiä hoidettiin pyrometallurgisin prosessein, mutta 1950-luvulta lähtien hydrometallurgia on kasvattanut merkitystään malmien köyhtymisen vuoksi. Hydrometallurgia on pyrometallurgiaan verrattuna halvempi, kuluttaa vähemmän energiaa, tuottaa vähemmän haitallisia kaasuja, on spesifisempi ja tuottaa puhtaampia lopputuotteita. Pyrometallurgiset menetelmät eivät tuota juuri jätevettä, soveltuvat paremmin rikkaisiin raaka-aineisiin ja ovat halvempia käytönaikaisilta kustannuksiltaan. (4.)

Bioliuotusta on hyödynnetty teollisuudessa jo 1950-luvulta lähtien ja biohydrometallurgia on tällä hetkellä laajasti tutkittu hydrometallurgian osa-alue. Biohydrometallurgiaa voidaan käyttää metallien talteenottoon sekundäärisistä raaka-aineista sekä kaivosten ja tehtaiden jäteliuosten käsittelyyn. Mikro-organismien kykyä vaikuttaa kivien rakenteisiin hyödynnetään esimerkiksi Talvivaaran biokasaliuotuksissa, jossa tuotetaan nikkeliä, sinkkiä, kuparia ja kobolttia. Niissä bakteerit

hapettavat rautaa  $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ , joka sitten hapettuu mineraaleiksi. Bioliuotuksen odotetaan vähentävän investointi- ja operointikustannuksia perinteisiin liuotusprosesseihin nähden ja on menetelmänä ympäristöystävällisempi, koska käytössä ei ole vahvoja kemikaaleja, energian kulutus on pienempää ja olosuhteet ovat vähemmän aggressiivia. (4.)

## 4 PEITTAUSLIUKOKSEN KIERRÄTYS

Peittauksella tarkoitetaan teräksen pintakäsittelyä, jolla poistetaan hilsettä, kuo-  
naa, ruostetta ja pölyä teräksen pinnasta upottamalla teräs kuumaan happoliu-  
okseen. Käytetyt peittauskylvyt täytyy poistaa käytöstä, sillä näiden kylpyjen teho  
laskee nousevan metallikonsentraation myötä. Euroopan metallitehtaissa syntyy  
käytettyä peittausliuosta (*spent pickling solution/liquor*) 300 000 kuutiota vuosit-  
tain, joista 150 000 tonnia vuodessa varastoidaan. Peittausvaihe on tärkeä paitsi  
teräksen laadun kannalta myös jatkokäsittelyä varten. Peittausliuoksen koostu-  
mus riippuu tehtaasta ja käytetystä peittausmenetelmästä. (5; 6.)

Sinkin kierrättäminen on hyvä esimerkki sekundääristen lähteiden käytöstä. Sin-  
killä galvanointi eli kuumasinkitys tarkoittaa metallien suojaamista korroosiolta.  
Galvanointi käyttää vuosittain 70 % maailmanlaajuisesta sinkkituotannosta, josta  
30 % sinkkiä saadaan sekundäärisistä lähteistä, kuten uunien tuhkasta, käyte-  
tyistä peittausliuoksista ja akuista. (5.)

Euroopassa teollisuuden ympäristövaikutuksia pyritään minimoimaan EU-direk-  
tiivin 2010/75/EU perusteella. Direktiivi tunnetaan nimellä Paras käytettävissä  
oleva tekniikka (*BAT, best available technology*). Määritelmänä "paras" tarkoittaa  
tehokkainta menetelmää ympäristön suojelun korkean tason saavuttamiseksi.  
"Käytettävissä oleva" tarkoittaa tarpeeksi kehittyneitä tekniikoita, että niitä voi-  
daan käyttää kyseisellä teollisuudenalalla, taloudellisesti ja teknisesti kannatta-  
vasti. Tekniikan tulee olla kohtuudellisesti toiminnanharjoittajan käytettävissä.  
"Tekniikka" tarkoittaa kaikkea käytettyä teknologiaa laitoksen suunnittelusta lai-  
toksen käytöstä poistoon. (7.)

### 4.1 Koostumus

Käytetyt peittausliuokset voidaan yleisesti ottaen jakaa kahteen ryhmään: kuu-  
masinkityksen jälkeiset liuokset ja ruostumattoman teräksen valssaamon jälkei-  
set peittausliuokset. Ensimmäinen ryhmä sisältää suolahapot sekä rauta- ja

sinkki-ionit. Toinen ryhmä sisältää enemmän haitallisia happoja: fluorivety- ja typpihapon sekoituksia tai rikkihappoa ja sen sekoituksia fluorivetyhapon ja vetyperoksidin kanssa, rautaa ja muita metallisia ioneja. Joskus myös rikkihappoa käytetään typpihapon sijaan, jotta peittauskylpy olisi vähemmän aggressiivinen. (5.)

## 4.2 Haitallisuus

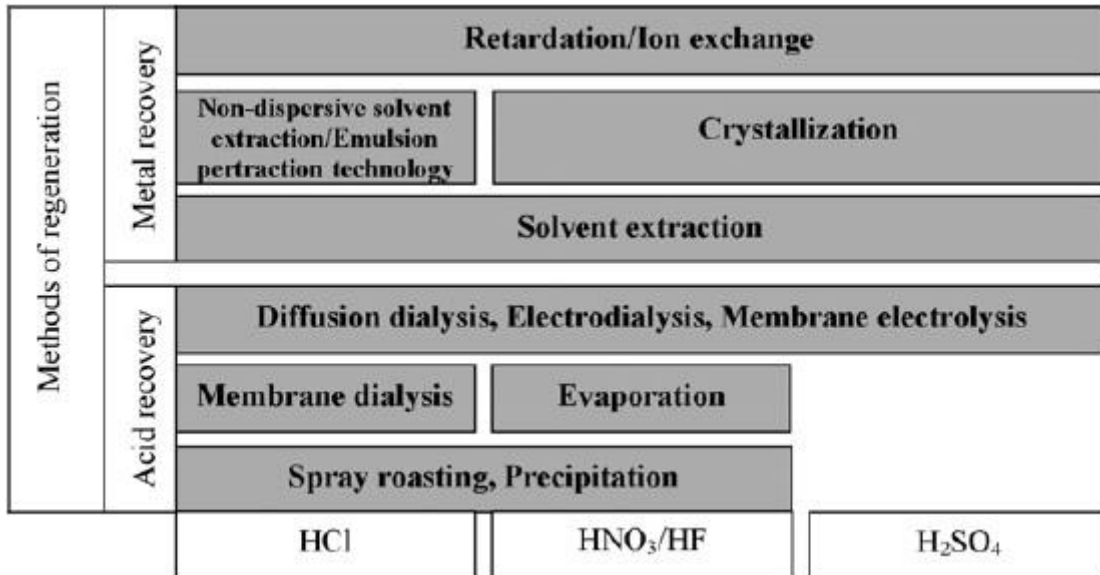
Käytetyn peittausliuoksen regenerointi on tärkeää ympäristön ja talouden kannalta koska peittausjäte on yksi merkittävimmistä terästeollisuuden ympäristöongelmista. Sekä Euroopassa että Yhdysvalloissa pyritään lainsäädännön avulla pienentämään metalliteollisuuden jätteiden ympäristöhaittoja rajoittamalla metallien konsentraatioita hapoissa ja jätevesissä. Eurooppalainen ja kansainvälinen standardi sallivat seuraavanlaiset konsentraatiot metalli ja kloori-ioneille jäteveden neutralisoinnin jälkeen: 2 mg/L Zn, 10 mg/L Fe, 1 g/L Cl<sup>-</sup>, pH 6–9. EPA-määräykset rajoittavat teräksen peittauslinjoille suolahapon konsentraation ilmassa kuuteen ppm:iin jatkuvatoimisille linjastoille ja 18 ppm:iin kylpypeittauslinjastoille. (5.)

Taloudelliselta näkökannalta katsottuna tehtaiden kannattaisi kierrättää mahdollisimman paljon käytettyjä kemikaaleja, koska käyttämätön tai vapaa happo käytetyissä kylvyissä tarkoittaa samalla kemikaalien menettämistä ja potentiaalista ympäristöriskiä. Ideaalinen ratkaisu jäteongelmaan onkin ”lähes nolla päästö”-teknologia. Kaikki prosessien käytetyt virrat kierrätetään ja hyödynnetään ettei jätteitä pääse syntymään. Tällä tavoin käytettäisiin myös mahdollisimman vähän puhdasta vettä ja kemikaaleja. (5.)

## 4.3 Kierrätysmenetelmät

Yleensä typpi- ja fluorivetyhapon sekoitusten kierrättäminen onnistuu helpommin ja on paljon kehittyneempää kuin suola- ja rikkihapon, ruostumattoman teräksen SPS-liuosten suurien määrien takia. Maailmalla on käytössä useampia prosesseja HNO<sub>3</sub>/HF-seoksille kuin vain suolahappoa sisältävän peittausjätteen kierrättämiselle kuumasinkityksessä. Rikkihapon regenerointimenetelmät ovat

vähemmistöissä, koska nykyisin suurimmassa osassa kylvyistä rikkihappo korvataan suolahapolla. Kierrätysmenetelmät on jaoteltu kuvan 1 mukaisesti sen perusteella, otetaanko talteen käytetyt hapot vai metallit. (5.)



KUVA 1. Regenerointimenetelmät (5)

#### 4.3.1 Kalvotekniikat

Yleisesti ottaen kalvotekniikoita pidetään yksinkertaisina, toimivina ja kestävinä. Membraani eli kalvo on fyysinen este, jonka läpi vain tietynlaiset yhdisteet pääsevät. Läpikäisy riippuu kalvon fysikaalisista ja/tai kemiallisista ominaisuuksista. Kalvotekniikoita käytetään yleensä veden ja jäteveden käsittelyssä, sillä kalvoja käytettäessä ei tarvitse käyttää lisää kemikaaleja eikä lopputuotteena ole paljoa kiinteää jätettä. Asennukset ovat myös yleensä hyvin vähän tilaa vieviä, ne on helppo automatisoida ja lisäksi kalvojen käyttö on halpaa muihin menetelmiin verrattuna. [6] Erilaisia kalvotekniikoita suolahapon ja happoseosten regenerointiin ovat diffuusiodialyysi (DD, diffusion dialysis), kalvotislaus (MD, membrane distillation) sekä elektrodialyysi (ED, electrodialysis) bipolaarisilla sekä kationinvaihto, neosepta- ja anioninvaihtokalvoilla. (5.)

#### **4.3.1.1 Diffuusiodialyysi**

DD on halpa menetelmä käytön aikana sekä ylläpitokustannuksiltaan. Siihen kuuluu vähän energiaa, kemikaaleja ja se vähentää jäteveden määrää huomattavasti. SPS-jätteen esisuodatus pidentää kalvojen elinikää 3 - 5 vuodella. Tällä menetelmällä regeneroidaan ruostumattoman teräksen peittäusliuoksia Ruotsissa. (5.)

Dialyysissä molekyylit erottuvat, koska ne kulkevat eri nopeuksia puoliläpäisevän kalvon lävitse. Happojen takaisinsaannossa anioninvaihtokalvo toimii tällaisena puoliläpäisevänä kalvona, joka on asetettu virtaavien veden ja SPS:n väliin. Menetelmää voidaan käyttää laajasti happo-metallisulayhdisteille, mutta joissain tapauksissa haittana on metallien ja anionien muodostamat kompleksit liuoksessa. (6.)

#### **4.3.1.2 Kalvotislaus**

Kalvotislaus on erittäin selektiivinen haihtumattomille liuoksille ja suolahapolle, mutta kuluttaa enemmän energiaa kuin diffuusiodialyysi. Suolahapon saanto tuo kuitenkin säästöjä vähentäen emästen käyttöä jäteveden neutralisoinnissa ja haitallisten metallien erottelussa. Menetelmä on erittäin lupaava, mutta sitä on testattu lähinnä laboratoriomittakaavassa. (6.)

#### **4.3.1.3 Elektrodialyysi**

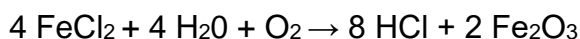
Elektrodialyysi on tehokas keino happoregeneroinnille ja jäteveden puhdistamiselle. Kyseinen menetelmä kierrättää hapon tarpeeksi hyvin, jotta se voidaan käyttää uudelleen peittaukseen. Tällä hetkellä tutkitaan elektrodialyysin käyttöä jatkuvatoimiseksi menetelmäksi sellaisten liuosten käsittelyyn, joista löytyy suola- ja rikkihappoa, sekä rauta ja sinkki-ioneita. Ongelmana näissä on kloorikaasun muodostuminen, sillä kalvot eivät kestä sitä. Elektrodialyysin jälkeinen vesi voidaan käyttää uudestaan. Menetelmä on käytössä Outokummun Nybyn tehtaalla. (6.)

### 4.3.2 Kalvoelektrolyysi

Kalvoelektrolyysia on tutkittu Saksassa, Betriebsforschungin instituutissa tehdyssä tutkimuksessa, koska kalvoelektrolyysi vaikuttaa olevan käyttökelpoinen teknologia nikkelin saannolle. Menetelmällä pystytään ottamaan talteen rauta, kromi ja nikkeli ruostumattoman teräksen peittausjätteistä. Rauta häiritsee nikkelin saantoa, joten se täytyy poistaa jäteliuksesta. Laskujen mukaan minimissään 30 % nikkelistä voidaan ottaa talteen peittausjäte-erästä. Nikkelin vuoden 2011 hintaan ja peittausjätteen määrien keskiarvoihin perustuvien laskujen mukaan menetelmä voisi maksaa itsensä takaisin jopa alle neljässä vuodessa. Jäljelle jääneen liuoksen metallit täytyy saostaa esimerkiksi kalsiumhydroksidilla. Teoriassa yhden nikkelikilon saostamiseen tarvitaan 1,26 kg kalsiumhydroksidia. Talteen otetun nikkelin määrä vähentää saostamiseen käytetyn kalsiumhydroksidin käyttöä ja tuo säästöjä. (8.)

### 4.3.3 Pyrohydrolyysi

Nestemäisissä happokylvyissä käytetty peittausliuos hajotetaan termallisesti korkeassa lämmössä vesihöyryn ja hapon läsnä ollessa. Näin käytetty happo muuttuu suolahapoksi ja rautaoksideiksi reaktioyhtälön 1 mukaan.



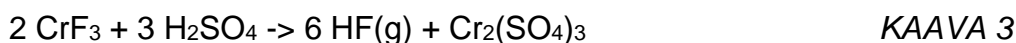
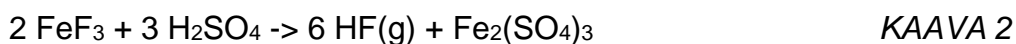
KAAVA 1

SPS pumpataan nestekylpyreaktorin erotusastiaan ja konsentroidaan venturiputkessa reaktorin kuumilla kaasuilla. Osa konsentroituneesta peittausliuksesta syötetään reaktorin kylpyyn. Kylpy koostuu rautaoksidirakeista hapossa ja vedessä, jotka haihdutetaan 850 °C:ssa, mikä johtaa rauta(II)kloridin muuttumiseksi rauta(III)oksidiksi ja suolahapoksi. (9.)

Yleisesti pyrometallurgisien menetelmien iso haittapuoli on suuri energian kulutus ja sivutuotteena esiintyvät pölyt sekä kaasut. Pölyssä esiintyvät kloridi- ja fluori-disuolat aiheuttavat korroosiota, minkä vuoksi rakennusmateriaaleina tulee käyttää kalliita metalliseoksia. Menetelmä on siis kallis sekä asennus- että ylläpito-kustannuksiltaan. (9.)

#### 4.3.4 Haihdutus

Vaikka haihduttamalla saadaan hapot regeneroitua niin kustannukset säilyvät korkeina. Korroosioriskin vuoksi tarvitaan laadukasta terästä ja fluorohiilipolymeerejä. Pienet muutokset fluoridin ja nitraatin määrässä talteen otetussa hapossa ovat eduksi prosessille. Prosessin reaktioyhtälöt ovat kaavoissa 2, 3 ja 4.



SPS, varsinkin  $\text{HNO}_3/\text{HF}$  konsentroidaan rikkihapolla (jopa 60 %:iin) 80 °C:ssa alipaineessa. Haihtunut  $\text{HNO}_3$  ja HF kondensoidaan ja käytetään uudelleen peittauksessa, kun taas saostuneet metallisulfaatit neutralisoidaan lipeällä ja käsitellään haitallisena jätteenä. Haihdutus on käytössä Outokumpu Steelwork tehtaalla ja prosessia kutsutaan Outokumpu Pickling Acid Recoveryksi (OPAR). (5.)

L'Aquilan yliopistossa vuonna 2015 tehdyssä tutkimuksessa regeneroitiin käytettyä peittausliuosta tuottaen suolahappoa rauta- ja sinkkisulfaatti-heptahydraatiksi haihduttamalla ja kiteyttämällä. Suolahappo voitiin käyttää uudelleen peittaamisessa ja suolot sellaisenaan tai lisäaineena muissa lannoitteissa maanviljelyyn. Prosessissa käytettiin myös kahta lämpöpumppua hukkalämmön hyödyntämiseen. Lämpöpumppujen käyttö normaalin haihdutus/kiteytys asennuksien sijaan vähentää primäärienergian käyttöä, operointikustannuksia ja hiilidioksidipäästöjä. Prosessi on hyvä esimerkki sellaisesta jätteen käsittelystä, joka vastaa sekä teräs-, että lannoiteteollisuuden tarpeisiin käyttäen ympäristön kannalta parasta teknologiaa. (10.)

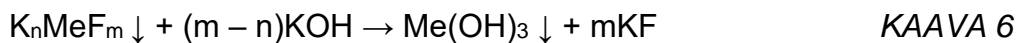
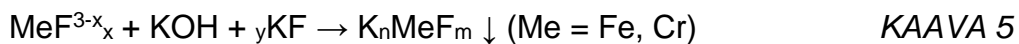
#### 4.3.5 Ioninvaihtohartsit

Yksi yksinkertaisimmista kierrätysmenetelmiä SPS:n käsittelyyn on ioninvaihtohartsin käyttö vapaan suolahapon, rikkihapon ja  $\text{HNO}_3/\text{HF}$ -seoksen kierrättämi-

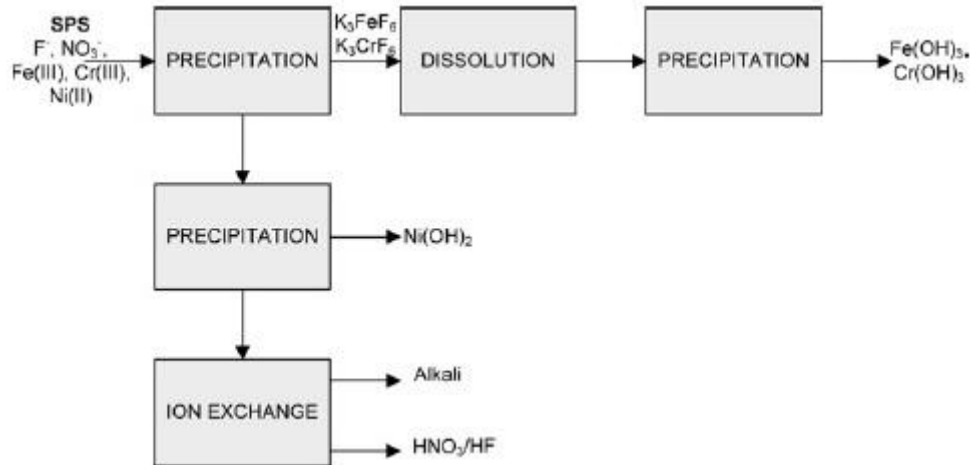


seen. Kyseinen prosessi on yleisesti käytössä teollisuudessa, mutta tuottaa paljon laimennettuja liuoksia. Ioninvaihtohartseja käytetään puhtaiden suolojen takaisin saamiseksi. Vahvoja emäksisiä anioninvaihtajia käytetään metallisten kloorikompleksien säilyttämiseksi ennen vedellä eluointia. Tämä menetelmä mahdollistaa rautaionien erottamisen Zn(II):sta ja suolahaposta. Tällöin saadaan tuotteena kolmea nestettä: sinkkikloridia, rautakloridia ja suolahappoa. Menetelmää rajoittaa SPS:n metallikonsentraatio, joka ei voi ylittää 1 g/dm<sup>3</sup> sinkillä ja 5 g/dm<sup>3</sup> raudalla. Myöhemmin sinkkiliuos täytyy vielä konsentroida uudelleenkäyttöä varten. Mitä enemmän SPS:ssä on sinkkiä, sitä enemmän tarvitaan ioninvaihtohartsia, jolloin kustannukset nousevat. Menetelmällä kierrätetään enemmän kuumasinkityksen peittausliuoksia. (6.)

Kiteytymisen/saostumisen ja ioninvaihdon yhdistelmää on tutkittu Madridin yliopistossa ruostumattoman teräksen peittausliuosten käsittelyssä. Kyseinen prosessi sisältää modifioidun saostuksen molekyyleille K<sub>3</sub>FeF<sub>6</sub> ja K<sub>3</sub>CrF<sub>6</sub>, jotka myöhemmässä vaiheessa saostuvat korkeammassa pH lukemissa hydroksideina reaktioyhtälöiden mukaan:



Nikkeli saostuu hydroksidina samaan aikaan kun laimentuneet hapot ja emäkset muodostuvat ioninvaihdon jälkeen effluentista sisältäen lähinnä kaliumia, nitraattia ja fluoridia. Tämä prosessi mahdollistaa täyden saannon metalleista kierrätettävässä muodossa sekä HNO<sub>3</sub>/HF seoksen uudelleenkäytettäväksi peittauksessa. Kuvassa 2 on yksinkertaistettu prosessikaavio.



## KUVA 2. Prosessikaavio

Tutkimuksen tekijät toivovat prosessistaan kilpailukykyistä vaihtoehtoa jo käytössä oleviin prosesseihin. Menetelmä on halpa ja siinä minimoidaan jätteen määrä, koska talteen saadaan sekä metallit että hapot. (5.)

### 4.3.6 Kiteytys

Kiteyttämistä käytetään sekä rikkihapon että typpihappo/fluorivetyhapon seoksille ja se perustuu veteen liukenevuuden eroille hapoissa ja rautasuoloissa. Rikkihappopeittausliuosta käytettäessä rauta(II)sulfaattiheptahydraatti kiteytyy epäsuoralla jäähdytys-, sykloni- tai vakuumijäähdytyskiteytyksellä. Vapaahapon tai raudan neutraloinnille ei ole tarvetta, kun puhtaita suoloja saadaan tuotteena. Lähi-idän teknisen yliopiston tutkimuksen mukaan kiteyttäminen on tehokas menetelmä ferrokloridin poistoon rikkihappopohjaisista peittausliuoksista [9]. Heidän tutkimuksensa perustuu kuitenkin tietokonesimulaatioihin, eikä niitä oltu testattu käytännössä vielä vuoteen 2009 mennessä. (5.)

Ruotsissa on testattu nanosuodattamisen ja kiteyttämisen yhdistävää prosessia HNO<sub>3</sub>/HF-SPS:n regenerointiin kahdella eri terästehtaalla. Metallit on kiteytetty fluoridisuoloina, lähinnä FeF<sub>3</sub> + 3 H<sub>2</sub>O, jotka voivat muodostaa metallioksidgeja pyrometallurgisen käsittelyn jälkeen. Pilottikoon tutkimuksissa on todettu hyviksi

puoliksi jätteenkäsittelyn väheneminen, pienempi kemikaalien kulutus, vähäisempi ympäristövaikutus kaatopaikoilla ja alavirran veden käsittely. Huonoina puolina on havaittu paljon nikkeliä sisältävän hapon vuotoa ja kiteyttimeen muodostuvat hilseet. Prosessi on kuitenkin kuluja säästävä ja vaikuttaa kiinnostavalta ruotsalaiselle terästeollisuudelle. (5.)

Alhaisen lämpötilan kiteyttämisen prosessi vaatii paljon vähemmän energiaa haihduttamiseen verrattuna, mutta prosessin olosuhteita ei ole helppoa saada aikaiseksi, sillä siihen tarvitaan hyvin alhaiset lämpötilat, jos halutaan vähäinen rautakloridin ja rautasulfaattiheptahydraatin liukenevuus. Haittapuolena voi olla korkea energian kulutus, jos happo haihdutetaan, tai kuonan pitoisuus sekä vaikeudet happojen erotuksessa ja lopputuotteiden pesussa. (6.)

#### **4.3.7 Liotinuutto**

Neste-nesteuutossa metallinen yhdiste siirtyy nestefaasista toiseen. Yleensä toisiinsa sekoittumattomina faaseina käytetään vettä ja jotain orgaanista yhdistettä. Liotinuuton vahvuuksia on se, että menetelmä mahdollistaa laajan skaalan metallien ionien pitoisuuden sisältävän jäteliuoksen prosessoinnin sekä on joustava käytännössä. Heikkouksia taas ovat emulsion muodostuminen, pieni hyötysuhde sekä yhdisteiden menetys ja on menetelmänä työläs. (6.)

#### **4.3.8 Prosessien yhteenveto**

Poznan teknillisen yliopiston tekemän katsauksen mukaan typpihappo/vetyfluorihappojen seosten kierrättäminen ovat paljon kehittyneempää kuin suola- ja rikkihapon, mikä johtuu ruostumattoman teräksen SPS:n suuremmasta tuotannosta. Käytössä jo olevat menetelmät täyttävät ja kehitteillä olevat prosessit pyrkivät täyttämään BAT-kriteerit. Termi saattaa kuitenkin kehittyä aikaa myöten, kun parempia tekniikoita kehitellään ympäristöystävällisemmiksi. (5.)

Tällä hetkellä parhaina käytössä olevina tekniikoina on elektrodialyysi, diffuusiodialyysi ja kiteytys. Käytännössä yleisimpiä menetelmiä SPS:n regenerointiin ovat spray roasting ja ioninvaihto. Tulevaisuudessa mahdollisesti yleistyvät

neeste-nesteuutot ja kalvotislaukset, koska menetelmät on hyvin tutkittu ja kehitetty, mutta niiden käyttöä rajoittaa prosessoitavana olevan SPS:n määrä. Nollapäätöinen teknologia on vaikea saavuttaa. Ei riitä, että regenerointimenetelmä on oikeanlainen vaan myös peittausvaiheet tulee optimoida metalli-ionien konsentraatioiden pienentämiseksi. SPS:n esikäsitteily, kuten ristivirtauksellinen mikro-suodatus, voi tehokkaasti parantaa kierrättämistä parempilaatuisten metallioksidien ja lyhyemmän laitteiston puhdistusajan vuoksi. (5.)

Haihdutus/kiteytys ja spray roasting ovat erittäin kalliita asentaa ja kuluttavat paljon energiaa, eivätkä ole siksi mahdollisia pienille tehtaille. Muut menetelmät, kuten kalvoerottelu tai pienen lämpötilan kiteyttäminen, ovat kalliita ja vaativat paljon energiaa. (6.)

#### **4.4 Peittausjäte raaka-aineena**

Prosessit joissa kierrätetään hapot ja metallit vähentävät ympäristöön menevän jätteen määrää, mutta tuottavat samalla myytävää raaka-ainetta. Esimerkiksi rautasuoloja voidaan käyttää koagulantteina, rautaoksideja pigmentteinä tai sinkki-suoloja juoksuotteina sekä sinkkioksidin sivutuotteina (5). Myös metallisuoloja voi käyttää sellaisenaan tai lisäaineena muissa lannoitteissa maanviljelyyn (10). Mikro-rossa ja ultrasonikoinnilla, hydrotermisellä menetelmällä, tuotetut magneettiset yhdisteet ovat vielä hyvin varhaisessa vaiheessa ja vaativat paljon tutkimusta. Tutkijat ovat kehitelleet useita eri tapoja käyttää peittausliuosta ja sähkökemiallisen päällystykseen effluenttia raaka-aineena muiden hyödyllisten tuotteiden valmistamisessa:

- 1) öljypohjaisen, magneettisen rauta-kupariliuoksen valmistus hapettamalla SPS:n Fe(II):sta
- 2) Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ZnCr päällyste kaksoishydroksidiadsorbentti tehtynä kahden vaiheen mikroaaltohydrotermisellä menetelmällä yhdistäen sähkökemiallisen päällystykseen jätevetä ja käytettyä peittausliuosta raskaiden metallien poistamiseksi väriaineiden jäteliuoksista

- 3) Mn-Zn ferriitipulverin valmistus käyttäen mangaanin ja sinkin oksideja, jotka on otettu talteen kuivista akuista ja SPS:n ferroklooriliuoksista
- 4) Ni-Cu-Zn ferriitti pulveri, joka on syntetisoitu SPS:n ja sähkökemiallisen peittauksen jäteliuoksista
- 5) ferriitti, joka on tärkeä elektroninen materiaali
- 6) ferroferriittiset nanopartikkelit, joilla on superparamagneettisia ominaisuuksia
- 7) mangaanisinkkiferriitin syntetisointi hyödyntäen suolahappopohjaista peittausliuosta ja keskitason pyrolusiittimalmia saostusmenetelmällä

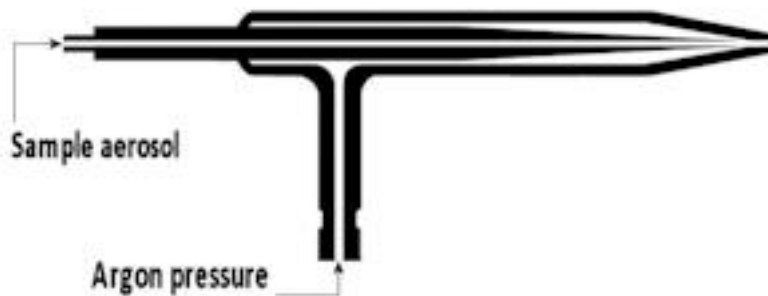
Kyseiset menetelmät ovat kalliita ja niitä voidaan soveltaa pieniin määriin käytettyä effluenttia. Menetelmiä on testattu tähän mennessä lähinnä laboratoriomittakaavassa. (6.)

## 5 PLASMAEMISSIOSPEKTROMETRI

ICP-OES (induktiivisesti kytketty plasmaemissiospektrometri) on yleinen, metallien analysointiin käytetty, moderneista laboratorioista löytyvä laite. Se perustuu atomiemissiospektrometriaan, jossa näytteen ionit virittyvät erittäin kuumassa plasmassa. Virittyneet atomit emittoivat säteilyä palautuessaan normaaliin tilaan. Emittoitunut yksilöllinen säteily ja intensiteetti mitataan optisilla detektoreilla. (11.)

### 5.1 Periaate

ICP:ssa näytteet analysoidaan nestemäisinä, joten kaikki kiinteät näytteet tulee liuottaa ennen analysointia. Ensimmäinen prosessi on näytteen sumutus. Sumuttimia on useita erilaisia, joista yleisin malli on kuvan 3 konsentroitumisumutin. Näyte imetään keskellä olevaan kapillaariputkeen korkeapaineisen argon-kaasun virrassa putken kärjessä. Tämä paine rikkoo nesteen pieniksi pisaroiksi sumutinkammiossa. Siellä aerosolin erottuminen tapahtuu, isojen pisaroiden mennessä jätteisiin ja pienten plasmaan. Alle 1 % näytteestä menee plasmalle. (11.)



KUVA 3. Sumutin (11)

Plasma on erittäin korkeaenerginen aineen olomuoto, jossa atomit ovat kaasuuntuneet ioneiksi ja näiden elektroneiksi. Plasman lähde, soihtu, koostuu kolmesta kvartsiputkesta, joiden läpi argonkaasu virtaa. Riippuen plasmasoihdun rakenteesta argonin kulutus on 5 - 20 litraa minuutissa. Suurimman putken halkaisija on yleensä noin 2,5 cm. Putken päätä ympäröi vesijäädysteinen induktiokerä, joka

saa virtansa voimakkaasta radiotaajuusgeneraattorista. Virtaavan argonin ionisointi saa alkunsa teslakäämin kipinästä. Syntyneet ionit ja niiden elektronit ovat vuorovaikutuksessa induktiokerän tuottaman heilahtelevan magneettikentän kanssa. Tämä vuorovaikutus saa ionit ja elektronit käämissä virtaamaan suljettua rengasmaista reittiä. Ohminen lämpö syntyy ionien ja elektronien vastustuksesta tähän virtaukseen. Mekaanisen energian lisääminen elektroneihin/ioneihin käyttämällä indusoivaa kenttää plasman ytimessä kutsutaan induktiivisesti kytketyksi. Plasman lämpötila vaihtelee 2000 ja 9000 K:n välillä, mutta sen ajatellaan olevan suhteellisen yhtenäistä. Plasma virittää atomit, mikä johtaa fotoniemissioon ja ionisaatioon. Sillä on korkea stabiilisuus ja sitä pidetään inerttinä ympäristönä ja tämän vuoksi ICP-OES tuottaa parempaa kvalitatiivista ja kvantitatiivista analyytistä dataa. Plasmasta emittoitunut säteily analysoidaan detektoreilla. Kaksi yleisintä detektoria ovat sekvenssinen ja simultaaninen. (11.)

## **5.2 Detektorit**

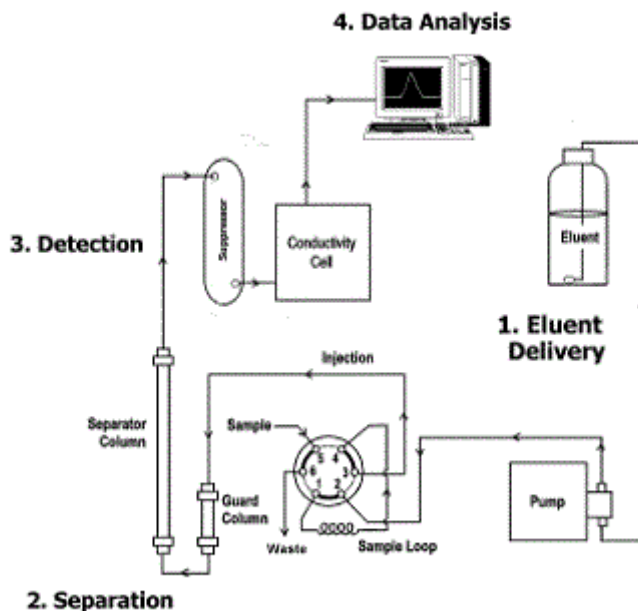
Sekvenssinen detektori analysoi spektriviivat yksitellen. Säteily kulkee monokromaattorin lävitse ja vain tietyt aallonpituudet pääsevät läpi valonvahvistindetektorille. (11.)

Simultaanisessa detektorissa spektriviivat analysoidaan samanaikaisesti. Säteily kulkee erottelevan polykromaattorin lävitse ja heijastuu eri aukoista aallonpituuksien mukaan. Yhtäaikaisesti voidaan parhaimmillaan määrittää jopa kuuttakymmentä erilaista alkuainetta. (11.)

## 6 IONIKROMATOGRAFI

Ionikromatografisessa prosessissa erotellaan ionit ja polaariset molekyylit varauksen perusteella. Sitä voidaan käyttää melkein mihin tahansa varaukselliseen molekyyliin proteiineista pieniin nukleotideihin. Injektoitua nestettä kutsutaan näytteeksi ja erottuneita komponentteja analyyteiksi. (12.)

Termi ionikromatografia sisältää kaikki nestekromatografian menetelmät ja analyysit epäorgaanisille anioneille, kationeille ja vesiliukoisille orgaanisille hapoille ja emäksille. Ionikromatografi määrittellään neste-kiinteäkromatografiseksi menetelmäksi, jossa eluentti kulkee kiinteän stationäärifaasin lävitse detektorille. Stationäärifaasi on yleensä halkaisijaltaan pieniä, yhdenmukaisia partikkeleja pakattuna sylinterin muotoiseen kolonniin. Kolonnit valmistetaan yleensä ruostumattomasta teräksestä tai vastaavasta reagoimattomasta materiaalista. Korkeapaineinen pumppu tarvitaan pakottamaan eluentti kolonnin läpi. Tyypillinen virtausnopeus on 1 mL/min. Näyte injektoidaan eluenttiin ennen kolonnia, jossa sen partikkelit erottuvat ennen detektorille menoa. Yleensä tulokset analysoidaan tietokoneella. Kuvassa 4 on perinteisen kromatografilaitteen kaavio. (13.)



Kuva 4. Kromatografian komponenttikaavio (14)



## 7 SAOSTAMINEN

Saostuminen tarkoittaa kiinteän aineen muodostumista liuoksessa. Saostusreaktiot ovat tavanomainen ilmiö luonnossa ja yleisesti hyödynnetty menetelmä teollisuudessa. Saostumalla muodostuu monia geologisia muodostelmia, kuten koralliriuttoja. Myös jalokivet ja mineraalit sekä syvänmeren rakenteet muodostuvat ainakin osittain saostumalla. Kemian teollisuus hyödyntää saostamismenetelmiä tuottaakseen useita tärkeitä epäorgaanisia yhdisteitä. (15.)

Saostusreaktioissa kaksi liukenevaa ioniyhdistettä reagoivat muodostaakseen liukenemattoman sakan. Sakka muodostuu samasta syystä miksi monet ioniyhdisteet eivät liukene. Elektrostaattinen vetovoima ionien kesken on suurempi kuin ionin pyrkimys olla liuenneena ja liikkua sattumanvaraisesti liuoksessa. Saostumista voidaan tarkastella hopeanitraatin ja natriumkromaatin välisessä reaktiossa reaktioyhtälöstä 7, jossa vesiliukoiset ioniyhdisteet reagoivat keskenään muodostaen kiinteää hopeakromaattia ja natriumnitraattiliuosta. (15.)



### 7.1 Hydroksidisaostukset

Työosuutena saostettiin peittausjätteestä talteen rautaa, nikkeliä ja kromia. Saostuksia tehtiin kaikkiaan neljä, joista kolmessa oli kaksi rinnakkaisnäytettä. Saostukset on numeroitu 8—11, sillä ne ovat jatkoa jo aikaisemmin aloitetulle projektille. Kahdeksas saostus oli testi, muista näytteistä mitattiin metallien määrää eri vaiheiden vesiliuoksista ja sulfaatin määrä lopuksi. Saostuksien aikana seurattiin pH:ta lämpötilaa ja kuluneen hydroksidin määrää. Saostukset suoritettiin jokaisen näytteen osalta kahdessa osassa, koska rauta häiritsee nikkelin saostumista.

## 7.2 Esivalmistelut

### 7.2.1 Hydroksidiliuosten valmistus

Metallit saostettiin ensin 10 M ja 1 M natriumhydroksidilla ja 11. kokeessa 5 M ja 1 M kaliumhydroksidilla. Laimeammat liuokset valmistettiin kantaliuoksesta laimentamalla. Ainemäärän ja konsentraation kaavojen 8 ja 9 avulla voidaan laskea punnittavien hydroksidiyhdisteiden määrät.

$n = m/M$ , jossa:

KAAVA 8

$n$  = ainemäärä mooleina (mol)

$m$  = punnittavan aineen massa (g)

$M$  = moolimassa (g/mol)

$c = n/V$ , jossa:

KAAVA 9

$c$  = konsentraatio (M)

$n$  = ainemäärä (mol)

$V$  = liuostilavuus (L)

Natriumhydroksidin moolimassa on 40,0 M ja kaliumhydroksin 56,1 M. Molempia kantaliuoksia valmistettiin 1L, jolloin punnitava määrä oli:

$$m(\text{NaOH}) = c(\text{NaOH}) * M(\text{NaOH}) * V(\text{NaOH})$$

$$m(\text{NaOH}) = 10 \text{ M} * 40,0 \text{ g/mol} * 1 \text{ L} = 400,0 \text{ g, punnittu määrä oli } 400,1 \text{ g.}$$

ja kaliumhydroksidi

$$m(\text{KOH}) = 5 \text{ M} * 56,1 \text{ g/mol} * 1 \text{ L} = 280,5 \text{ g, punnittu määrä oli } 280,63 \text{ g.}$$

### 7.2.2 pH-mittarin kalibrointi

Hach HQ 30d -pH-mittari kalibroidiin puskuriliuoksilla pH 4,00 ja pH 7,00 ennen jokaista saostusta.

### 7.2.3 Käytetyt reagenssit ja välineet

Saostukset tehtiin 1 litran dekanttereissa ja liuoksia sekoitettiin Kemira Flocculator 2000:lla. Kokeissa 8-10 näytteet lämmitettiin haluttuun lämpötilaan lämpölevyllä ja kokeessa 11 Grant-vesihauteella. Käytetty sentrifugi oli Thermo Scientific Hareus MEGAFUGE 40. Näytteet kuivattiin Pol-Eko Apatura -lämpökaapissa. Vetenä käytettiin aina Millipore Essential Elix 10 -puhdistuslaitteiston tuottamaa vettä. Taulukosta 2 näkee käytetyt reagenssit.

TAULUKKO 2. Käytetyt reagenssit

| Reagenssi                | M     | Valmistaja         | Lot.        | Viim. kp. |
|--------------------------|-------|--------------------|-------------|-----------|
| NaOH                     | 40    | VWR                | 14H190021   | 1.8.2019  |
| KOH                      | 56,11 | Merck              | S6516153232 |           |
| Fosfaattipuskuri pH 7,00 |       | Oy-FF-Chemicals Ab | 0.20215     | 1.1.2017  |
| Sitraattipuskuri pH 4,00 |       | Oy-FF-Chemicals Ab | 0.30215     | 1.1.2017  |

### 7.3 Näytteiden valmistaminen

Näytteiden valmistusta vertaillaan taulukossa 3. Kahdeksannessa saostuksessa 86,02 g syötettä liuotettiin 800 ml:an deionisoitua vettä ja sekoitettiin. Syötteen sekoituttua veteen näyte nostettiin lämpölevylle, sekoitus laitettiin käyntiin (Kemira Flocculator 2000) ja pH:n säätö aloitettiin 10 M NaOH-liuoksella. pH nostettiin 6,38:aan ja lipeää kului 120,4 ml. Sekoitus otettiin päältä ja liuokseen lisättiin 0,970 ml 0,1-prosenttista fennopol A305 -flokkuulanttia ja annettiin seisoa yön yli. Yön aikana näytteeseen oli muodostunut kaksi selkeästi toisistaan erottuvaa faasia. Ruskea sakka oli laskeutunut dekanterin pohjalle ja yläpuolella oli kirkkaampi nestefaasi. Nestefaasi pipetoitiin 50 ml:n lasipipetillä varovasti toiseen dekantteriin jatkokäsittelyä varten ja kiinteä faasi jaettiin 50 ml:n falconputkiin sentrifugoitavaksi. Sentrifuugia ajettiin 1000 rpm:lla 10 minuutin ajan. Falconputkien sisältö kaadettiin kahvisuodattimen läpi ja suodattunut neste lisättiin takaisin aikaisemmin pipetoituun nestefaasiin. Kiinteä sakka laitettiin alumiinivuoissa vuorokaudeksi uuniin 105 °C:seen. Nestefaasin pH:n nostoa jatkettiin samoin kuin

aikaisemmin pH 10,87 asti. Saavutetussa pH:ssa sekoitus käännettiin pois päältä ja liuokseen lisättiin 0,650 ml flokkulanttia. Saosteen laskeutumisen jälkeen näyte siirrettiin falconputkiin ja sentrifugoitiin, kuten edellä. Kiinteä näyte laitettiin alumiinivuoissa uuniin 24 tunniksi.

9. saostuksessa syötettä punnittiin 86,00 g ja 86,03 g ja vettä lisättiin 800 ml:aan asti. Näytteet nostettiin valmiiksi 50 °C:seen lämmitetyille lämpölevyille saostusta varten. Näytteet tehtiin muuten samoin kuin edellä, mutta lopuksi lisätyn flokkulantin määrä oli 0,916 ml ja sentrifugoinnin kierrosmäärä nostettiin 1500 rpm:iin. Saostuksen toisessa osassa käytettiin 1 M lipeää, ettei pH muuttuisi liian nopeasti.

10. saostuksessa punnittiin 172,004 g syötettä 2 litran mittapulloon ja liuottamalla punnittu syöte 1500 ml:aan vettä. Näytettä sekoitettiin useita tunteja magneettisekoittajalla ja myöhemmin liuos jaettiin tasaisesti kahteen dekantteriin. Saostuksien jälkeen jäljelle jääneet nestefaasit yhdistettiin yhdeksi litraksi suolan kiteytystä varten. Kiteytys tapahtui lämpölevyllä haihduttamalla nesteet pois. Haihdutus kesti useita päiviä. Nestemäärän ollessa 100 ml:a neste siirrettiin uuniin alumiinivuoissa. Kuivan kiteytetyn suolan paino oli 100,7 g.

11. saostuksessa pH säädettiin kaliumhydroksidilla. Määrät ja tilavuudet pidettiin 75 %:ssa, koska käytössä on 5 M KOH-liuos, jota kuluu enemmän, eikä 1 litran dekantterin tilavuus riittäisi. Syötettä punnittiin 129,06 g ja liuotettiin mittapullossa 1125 ml:aan vettä. Lämmönsäätely hoidettiin Grant-lämpöhauteella.

Uunikuivauksen jälkeiset näytteiden 10.1 ja 11.2 rauta-kromisakat ja näytteiden 10 ja 11 nikkelisakat pestiin vedellä kahvisuodattimen lävitse. Rautakromisakkojen pesuun kului vettä 300 ml vettä ja nikkelisakkojen pesuun 56 ml. Pesuvedestä analysoitiin metallit ja sulfaatit. Näytteen 10.1 kuivan sakan paino väheni pestäessä 8,018 g:n, joka on 30,7 % kuivan sakan massasta. Pesussa sakkaa huuhtoutui pois 69,3 %. Osuus olisi pienempi, jos sakat olisivat olleet kuivamassa pidempään. Kuivunut natrium- tai kaliumsulfaatti muodostaa kannen vuoan päälle,

mikä hidastaa haihtumista. Pesun jälkeen jäljelle jäänyt sakka oli visuaalisesti tarkasteltuna homogeenisempää.

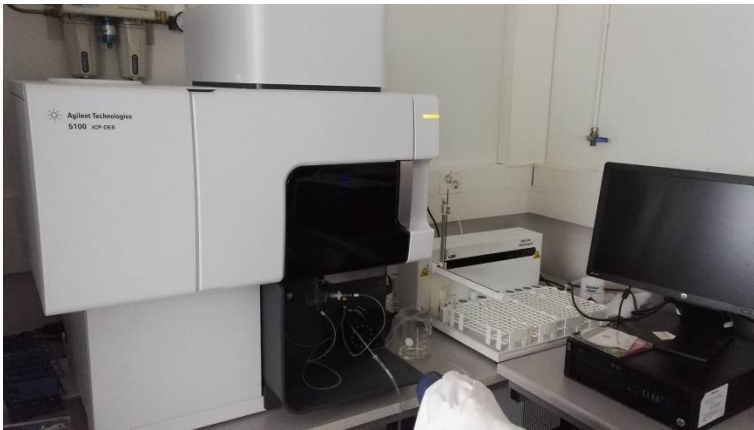
TAULUKKO 3. Näytteiden saostukset

|                  |            |            |            |            |            |        |        | 5M ja 1M KOH |        |
|------------------|------------|------------|------------|------------|------------|--------|--------|--------------|--------|
| Alkutilanne      | Tavoitteet | Näyte 8    | Näyte 9.1  | Näyte 9.2  | Tavoitteet | N 10.1 | N 10.2 | N 11.1       | N 11.2 |
| Massa [g]        | 86         | 86,02      | 86         | 86,03      |            | 86,02  | 86,02  | 64,53        | 64,53  |
| pH               | -          | 0,67       | 0,83       | 0,79       |            | 0,57   | 0,62   | 0,52         | 0,56   |
| Lämpötila °C     | 50         | 37,7       | 31,3       | 30,8       |            | 29     | 19,9   | 42           | 50     |
| sekoitusaika     | -          | 1 h        | 30 min     | 30 min     |            |        |        | 2h           | 2h     |
| 1. sakkaus       |            |            |            |            |            |        |        |              |        |
| pH               | 6,4        | 6,38       | 6,38       | 6,6        | 6,1        | 6,1    | 6,08   | 6,08         | 6,1    |
| kulunut NaOH 10M | -          | 120,4 ml   | 118,2 ml   | 116 ml     |            | 122 ml | 123 ml | 197,9 ml     | 199 ml |
| sekoitusaika     | n. 30 min  | -          | 28         | 28         |            | 20     | 20     | 30 min       | 30 min |
| lämpötila        | 50         | 49,2       | 52,4       | 52         |            | 44,9   | 61,3   | 49,6         | 49,7   |
| kuiva sakka [g]  |            | 12,136     | 16,566     | 17,032     |            | 24,834 | 26,103 | 22,618       | 20,347 |
| 2. sakkaus       |            |            |            |            |            |        |        |              |        |
| pH               | 9          | 10,87      | 9,07       | 9          | 9,5        | 9,46   | 9,52   | 9,52         | 9,5    |
| kulunut NaOH 1M  |            | tipoittain | tipoittain | tipoittain |            | 3,22   | 5,3    | 2,8 ml       | 3,5 ml |
| sekoitusaika     |            |            |            |            |            | 55 min | 55 min | 10 min       | 10 min |
| lämpötila        | 50         | 19,9       | 51,5       | 48,4       |            | 48,2   | 46,7   | 47,4         | 45,5   |
| kuiva sakka [g]  |            | 0,231      | 0,68       | 0          |            | 1,907  | 3,029  | 1,557        | 1,743  |

## 8 ICP-OES- JA IC-AJOT

### 8.1 Käytetyt laitteet, välineet ja reagenssit

Liuksissa käytettiin Millipore synergy -UV-laitteen tuottamaa ultrapuhdasta vettä. Näytteet suodatettiin 50 ml:n falcon-putkiin CHROMAFIL GF/PET-45/25, pore-size 0,45 µm, mikrofilttereillä. Näytteistä analysoitiin rautaa, kromia ja nikeliä Agilent technologies 5100 ICP-OES -laitteella (kuva 5) ja sulfaattia ICS-1100 -ionikromatografilla (kuva 6). Käytetyt reagenssit ovat taulukossa 4.



*KUVA 5. Agilent technologies 5100*



*Kuva 6. ICS-1100*

#### TAULUKKO 4. Analyysieihin käytetyt reagenssit

| Reagenssi                | c         | Valmistaja    | Lot.         | Viim. kp. |
|--------------------------|-----------|---------------|--------------|-----------|
| Calibration Mix 2        | 100 mg/L  | Agilent       | 0,000687931  | 28.5.2016 |
| Calibration Mix Major    | 500 mg/L  | Agilent       | 0,040800861  | 18.8.2016 |
| Multi anion std 3 for IC | 1000 mg/L | Sigma-aldrich | BCBQ6055V    | 1.10.2019 |
| Suprapur Nitric Acid 65% |           | Merck         | 1.00441.1000 | 10.1.2017 |

### 8.2 Esivalmistelut

Typpihaposta valmistettiin 1 M liuosta laimentamalla 137,21 ml typpihappoa kahdeksi litraksi vedellä. ICP-OES ajoja varten valmistettiin kolme standardiliuosta: 10 mg/L, 25 mg/L ja 50 mg/L. 50 ml:n mittapulloon mitattiin 25 ml Calibration mix 2, 10 ml Calibration mix majoria ja täytettiin merkkiin vedellä. Tästä liuksesta tehtiin 1/2 ja 1/5 laimennokset. Standardiliuksissa oli useita eri metalli-ioneja, mutta tuloksissa oltiin kiinnostuneita vain raudasta, kromista ja nikkelistä. ICP-OES näytteet suodatettiin ensin 50 ml:n falcon-putkiin. Suodatettua näytettä pipetoitiin 10 ml 25 ml:n mittapulloihin ja täytettiin merkkiin 1 M typpihapolla. IC-ajojia varten tehtiin viisi standardiliuosta: 20 ppm, 40 ppm, 60 ppm, 80 ppm ja 100 ppm. Standardiliuosta pipetoitiin 2, 4, 6, 8 ja 10 ml:a 100 ml:n mittapulloon ja täytettiin merkkiin vedellä. IC-ajoilla määritettiin sulfaatin määrää näytteissä. IC-näytteet valmistettiin pipetoimalla aikaisemmin suodatettua näytettä 0,1 ml 100 ml:n muoviseen mittapulloon ja täyttämällä merkkiin vedellä.

### 8.3 Näytteet

Kaikki alla luetellut näytteet analysoitiin molemmilla laitteilla samassa järjestyksessä. Ensimmäisen saostuksen jälkeistä kokonaistilavuutta on mahdoton sanoa, koska nestefaaseja ei mitattu erikseen tarkasti ennen nikkelin saostamista. 1 g/L näytteen tarkka konsentraatio on 1,03 g/L.

1. 1 g/L syöte
2. 9.1, toisen saostuksen nestefaasi
3. 9.2 toisen saostuksen nestefaasi
4. 10.1 ensimmäisen saostuksen nestefaasi
5. 10.2 ensimmäisen saostuksen nestefaasi
6. 10.1 toisen saostuksen jälkeinen nestefaasi
7. 10.2 toisen saostuksen jälkeinen nestefaasi
8. 11.1 ensimmäisen saostuksen nestefaasi
9. 11.2 ensimmäisen saostuksen nestefaasi
10. 11.1 toisen saostuksen nestefaasi
11. 11.2 toisen saostuksen nestefaasi
12. 10.1 ensimmäisen saosteen pesuvesi
13. 10 molempien nikkelisakkojen pesuvesi
14. 11.2 ensimmäisen saosteen pesuvesi
15. 11 molempien nikkelisakkojen pesuvesi

### 8.4 Saannot

Taulukon 5 tulosten perusteella kaikki haetut metallit saostuvat pois. Ensimmäisen näytteen (1 g/L syötettä) perusteella muodostettiin arvio siitä, kuinka paljon näytteissä on lähtötilanteessa metalleja ja analyysitulosten perusteella muodostettiin taulukko 6. Nikkelin saantoprosentti on vähäisempi, koska osa siitä lähtee ensimmäisen vaiheen sakkojen mukana pois. Taulukosta 7 nähdään sulfaattien määrä näytteissä.



*TAULUKKO 5. Saantoprosentit*

| Saanto %    |       |        |        |
|-------------|-------|--------|--------|
|             | Cr    | Fe     | Ni     |
| 1 g/L syöte | -     | -      | -      |
| 9.1 NaOH    | 99,99 | 100,00 | 99,96  |
| 9.2 NaOH    | 99,99 | 100,00 | 100,00 |
| 10.1 NaOH   | 99,98 | 99,95  | 91,23  |
| 10.2 NaOH   | 99,99 | 100,00 | 91,24  |
| 11.1 KOH    | 99,99 | 99,99  | 86,81  |
| 11.2 KOH    | 99,97 | 99,99  | 86,82  |

*TAULUKKO 6. Saostuneen metallin määrä*

| Saostuneen metallin määrä |       |       |       |
|---------------------------|-------|-------|-------|
|                           | Cr mg | Fe mg | Ni mg |
| 9.1 NaOH                  | 3557  | 1451  | 1893  |
| 9.2 NaOH                  | 3557  | 1451  | 1893  |
| 10.1 NaOH                 | 3556  | 1450  | 1727  |
| 10.2 NaOH                 | 3556  | 1451  | 1727  |
| 11.1 KOH                  | 2669  | 1088  | 1233  |
| 11.2 KOH                  | 2668  | 1088  | 1233  |

TAULUKKO 7. IC-ajon tulokset

| #  | Näyte                      | Sulfaatti mg/L | Sulfaattia mg |
|----|----------------------------|----------------|---------------|
| 1  | 1 g/L syöte                | 8147           | 8147          |
| 2  | 9.1 II-saostus NaOH        | 45405          | -             |
| 3  | 9.2 II-saostus NaOH        | 39064          | -             |
| 4  | 10.1 I-saostus NaOH        | 41888          | 40556         |
| 5  | 10.2 I-saostus NaOH        | 57070          | 52676         |
| 6  | 10.1 II-saostus NaOH       | 47184          | -             |
| 7  | 10.2 II-saostus NaOH       | 52490          | -             |
| 8  | 11.1 I-saostus KOH         | 36863          | 29413         |
| 9  | 11.2 I-saostus KOH         | 29905          | 23894         |
| 10 | 11.1 II-saostus KOH        | 46677          | -             |
| 11 | 11.2 II-saostus KOH        | 40687          | -             |
| 12 | 10.1 I-saostuksen pesuvesi | 26277          | 7883          |
| 13 | 10 II-saostuksen pesuvesi  | 46634          | 2612          |
| 14 | 11.2 I-saostuksen pesuvesi | 19522          | 5857          |
| 15 | 11 II-saostuksen pesuvesi  | 20431          | 1144          |

### 8.5 Tulosten tarkastelu

Syöte, josta näytteet valmistettiin, ei ole täysin homogeenistä, joten useampia analyysyjä 1 g/L näytteillä tarvittaisiin metallien määrän selvittämiseksi ennen saostamista. Saannot ja saantoprosentit laskettiin ensimmäiseen näytteeseen perustuen, mutta koska näitä oli vain yksi kappale, tuloksia voidaan pitää lähinnä suuntaa antavina. Lähtötilanne sulfaattien ja metallien osalta olisi siis pitänyt selvittää paremmin useammalla näytteellä. Näytteitä analyysyjä varten olisi pitänyt ottaa jokaisesta näytteestä ennen saostamista. Sakkojen pesuvesistä nähdään, että osa näytteen nikkelisulfaatista poistuu rautakromisakan mukana.

## 9 YHTEENVETO

Työn kirjallisen osion tavoitteena oli tehdä katsaus nykyaikaisiin, käytetyn ruostumattoman teräksen peittausliuoksien, käsittelymenetelmiin. Työosion tavoitteena oli tarkistaa aiemmin aloitetun menetelmän toimivuutta tarkennetulla pH-alueella.

SPS:n käsittely riippuu käsiteltävän peittausjätteen määrästä, laadusta ja koostumuksesta. Metalliyhdisteiden talteenotto riippuu niiden potentiaalista markkinoilla, sillä käsittelymenetelmät ovat yleisesti ottaen kalliita. Esimerkiksi nikkelin talteenotolle on kuitenkin jo olemassa taloudellisesti kannattava menetelmä. Neutralisointi on taloudellisin tapa käsitellä peittausjäte pienillä tehtailla, mutta se tuottaa suuret määrät kuonaa, eikä kuitenkaan täytä parhaimman saatavilla olevan tekniikan kriteereitä. Yleensä nykyisin käytössä olevilla menetelmillä saadaan kierrätettyä joko hapot tai metallit, muttei molempia. Jos halutaan ottaa talteen sekä hapot, että metallit, niin silloin käytössä on monesti eri tekniikoita yhdistelevä prosessi. Teollisuusmittakaavassa tällaisia menetelmiä ei ole montaa vielä käytössä.

Jokaisella tehtaalla on löydettävä oma paras tapansa toteuttaa jätteiden kierrättäminen. Asennuksen, kuten lämpöpumpun tai mikrosuodattimien täytyy sopia yhteen jo olemassa oleviin laitteistoihin, eivätkä asennus- tai operointikustannukset saa kasvaa liian suuriksi. Kierrättäminen houkuttelee vasta, kun myyty raaka-aine voi maksaa itsensä takaisin. Nollapäästöteknologia on tavoitteena hyvä, mutta realistisesti vaikea saavuttaa, sillä aikaisempien syiden lisäksi monet sopivat tekniikat on kokeiltu vasta laboratoriomittakaavassa.

Työosuutena tutkittiin metallien saostamista ruostumattoman teräksen peittausjätteestä. Projekti on osa aikaisemmin aloitettua työtä. Näytteen tarkemmat tiedot on salattu toimeksiantajan pyynnöstä. Saostuksien nestefaasien analysoinnin perusteella voidaan sanoa, että haetut metallit saostuvat talteen kokonaan, joten saostusolosuhteet ovat optimaaliset. Sakkojen pesujen jälkeen lopputuote vaikuttaa puhtaalta. Ensimmäisen vaiheen sakka on hyvä pestä, jotta nikkelin

saanto kasvasi. Nestefaaseista ei löydy metalleja, koska kaikki metallit ovat saostuneet pois. Metallien saannot laskettiin yhden näytteen perusteella, joten saannot ja saanto-% ovat vain arvioita. Näytteistä olisi pitänyt ottaa metallien analyysija varten yksi näyte ennen saostamista tai tehdä useampia rinnakkaisnäytteitä 1 g/L näytteestä. Kiteyttämällä 1 litra saostuksen jälkeistä nestefaasia saatiin kiteytettyä 100,7 g suoloja, josta oletettavasti suurin osa on natriumsulfaattia. Tämän vuoksi sulfaatin määrää haluttiin myös selvittää ionikromatografiilla. Aikaisemmin tehdyissä näytteissä (1–7) uunissa kuivatut näytteet analysoitiin kiinteiden saosteiden osalta, kun taas saostuksien 9–11 nestefaasien osalta. Tämä johtui siitä, ettei käytettävissä ollut tarvittavia laitteita kiinteiden näytteiden liuottamiseksi. Kolmannen osapuolen suorittamana analyysit olisivat olleet liian kalliita budjettiin nähden ja käytössä ollut aika loppui kesken lisäanalyysien suorittamiseksi.

## LÄHTEET

1. Leonzio, Grazia 2016. Recovery of metal sulphates and hydrochloric acid from spent pickling liquors. *Journal of Cleaner Production* 129. S. 417-426.
2. Rögener, Frank – Sartor, Miriam – Bán, Andreas – Buchloh, Dirk – Reichardt, Tilo 2011. Metal recovery from spent stainless steel pickling solutions. *Resources, Conservation and Recycling* 60. S. 72-77.
3. Isomäki, Eija – Dahlbo, Helena 2007. Kaatopaikalle sijoitettujen teollisuuden jätteiden ympäristövaikutusten tunnistaminen ja arviointi. Valtakunnallinen jätesuunnitelma vuoteen 2016 taustaselvitys osa IV. Suomen ympäristökeskuksen raportteja 2. Helsinki.
4. Virolainen, Sami 2013. Hydrometallurgical recovery of valuable metals from secondary raw materials. Lappeenranta: Lappeenrannan teknillinen yliopisto. Väitöskirja.
5. Regel-Rosocka, Magdalena 2009. A review on methods of regeneration of spent pickling solutions from steel processing. Review article in *Journal of Hazardous Materials* 177. S. 57 - 69.
6. Anuradha, Devi – Anupam, Singfal – Rajiv, Gupta - Prasad, Panzade 2014. A study on treatment methods of spent picklin liquor generated by picklin process of steel. Review article on *Clean Techn Environ Policy*. S. 1515 - 1527.
7. Paras käytettävissä oleva tekniikka. 2015. Wikipedia. Saatavissa: [https://fi.wikipedia.org/wiki/Paras\\_k%C3%A4ytett%C3%A4viss%C3%A4\\_oleva\\_tekniikka](https://fi.wikipedia.org/wiki/Paras_k%C3%A4ytett%C3%A4viss%C3%A4_oleva_tekniikka). Hakupäivä 22.09.2016.

8. Agrawal, Archana - Sahu K.K 2008. An overview of the recovery of acid from spent acidic solutions from steel and electroplating industries. Review article on Journal of Hazardous Materials 171. S. 61-75.
9. Dufour, Javier - Negro, Carlos – Heras, Francisco - López-Mateos, Federico 2001. Recovery of the metals from pickling liquors of stainless steel by precipitation methods. ISIJ International, Vol. 41 (2001), No. 7, pp. 801–806.
10. Özdemir, Tonguç – Öztin, C. – Kincal, N. Suzan 2007. Treatment of waste pickling liquors: process synthesis and economic analysis. Chemical Engineering Communications. Volume 193 2006 – Issue 5.
11. Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry (ICP-OES). 2014. Chemiasoft. Saatavissa: <http://www.chemiasoft.com/chemd/node/52>. Hakupäivä 8.9.2016.
12. The History of Ion Exchange Chromatography. 2011. Ion Chromatography. Saatavissa: <http://ionchromatography.co.uk/2011/12/25/the-history-of-ion-exchange-chromatography/>. Hakupäivä 8.9.2016.
13. Seiler, Hans G. - Sigel, Astrid - Sigel Helmut 1994. Handbook on metals in clinical and analytical chemistry. Marcel Dekker Inc. New York. Saatavissa: [https://books.google.fi/books?hl=fi&lr=&id=txPv-DOg0XmcC&oi=fnd&pg=PA135&dq=ion+chromatography&ots=9pP5KYNo81&sig=UKXeF\\_jzNmW-KNgql9kQYJYMtrk&redir\\_esc=y#v=onepage&q=ion%20chromatography&f=false](https://books.google.fi/books?hl=fi&lr=&id=txPv-DOg0XmcC&oi=fnd&pg=PA135&dq=ion+chromatography&ots=9pP5KYNo81&sig=UKXeF_jzNmW-KNgql9kQYJYMtrk&redir_esc=y#v=onepage&q=ion%20chromatography&f=false). Hakupäivä 8.9.2016.
14. Ioninvaihtokromatografian komponenttikaavio 2014. Thematic unit of excellence. Saatavissa: [https://tue.iitm.ac.in/Infrastructure/Analytical\\_Facility/ion\\_chromatography.php](https://tue.iitm.ac.in/Infrastructure/Analytical_Facility/ion_chromatography.php). Hakupäivä 7.10.2016.
15. Silberberg, Martin S. 2006. Chemistry: the molecular nature of matter and change 4th edition. New York. McGraw-Hill. S. 140-142.

| #  | Näyte                      | Cr mg/L | Fe mg/L | Ni mg/L |
|----|----------------------------|---------|---------|---------|
| 1  | 1 g/L syöte                | -       | -       | -       |
| 2  | 9.1 II-saostus NaOH        | 0,250   | 0,000   | 0,675   |
| 3  | 9.2 II-saostus NaOH        | 0,400   | 0,000   | 0,075   |
| 4  | 10.1 I-saostus NaOH        | 0,675   | 0,625   | 128,700 |
| 5  | 10.2 I-saostus NaOH        | 0,450   | 0,000   | 224,125 |
| 6  | 10.1 II-saostus NaOH       | 0,200   | 0,050   | 0,175   |
| 7  | 10.2 II-saostus NaOH       | 0,200   | 0,100   | 0,725   |
| 8  | 11.1 I-saostus KOH         | 0,200   | 0,100   | 134,025 |
| 9  | 11.2 I-saostus KOH         | 0,550   | 0,050   | 177,400 |
| 10 | 11.1 II-saostus KOH        | 0,150   | 0,125   | 0,250   |
| 11 | 11.2 II-saostus KOH        | 0,300   | 0,100   | 0,500   |
|    |                            | mg/L    | mg/L    | mg/L    |
| 12 | 10.1 I-saostuksen pesuvesi | 0,425   | 0,250   | 152,975 |
| 13 | 10 II-saostuksen pesuvesi  | 0,150   | 0,200   | 0,150   |
| 14 | 11.2 I-saostuksen pesuvesi | 0,550   | 0,150   | 149,450 |
| 15 | 11 II-saostuksen pesuvesi  | 0,000   | 0,025   | 0,225   |

Taulukko 8. ICP-OES tulokset

| #  | Näyte                      | Sulfaatti mg/L |
|----|----------------------------|----------------|
| 1  | 1 g/L syöte                | 8,147          |
| 2  | 9.1 II-saostus NaOH        | 45,405         |
| 3  | 9.2 II-saostus NaOH        | 39,064         |
| 4  | 10.1 I-saostus NaOH        | 41,888         |
| 5  | 10.2 I-saostus NaOH        | 57,07          |
| 6  | 10.1 II-saostus NaOH       | 47,184         |
| 7  | 10.2 II-saostus NaOH       | 52,49          |
| 8  | 11.1 I-saostus KOH         | 36,863         |
| 9  | 11.2 I-saostus KOH         | 29,905         |
| 10 | 11.1 II-saostus KOH        | 46,677         |
| 11 | 11.2 II-saostus KOH        | 40,687         |
| 12 | 10.1 I-saostuksen pesuvesi | 26,277         |
| 13 | 10 II-saostuksen pesuvesi  | 46,634         |
| 14 | 11.2 I-saostuksen pesuvesi | 19,522         |
| 15 | 11 II-saostuksen pesuvesi  | 20,431         |

Taulukko 9. IC tulokset