



TAMPEREEN
AMMATTIKORKEAKOULU

KUUDENARVOISEN KROMIN KORVAAMINEN KOLMENARVOISELLA KROMILLA ELEKTROLYYSISSÄ

Joonas Neuvonen

Opinnäytetyö
Toukokuu 2017
Paperi-, Tekstiili- ja Kemianteekniikka



TIIVISTELMÄ

Tampereen ammattikorkeakoulu
Paperi-, Tekstiili- ja Kemianteeniikka

Neuvonen Joonas
Kuudenarvoisen kromin korvaaminen kolmenarvoisella kromilla elektrolyysissä

Opinnäytetyö 43 sivua, joista liitteitä 16 sivua
Toukokuu 2017

Opinnäytetyön tarkoituksena on tarkastella Niklaamo Murtoniemi Oy:n pinnoitusprosessia ja suunnitella, kuinka kuudenarvoinen kromi voitaisiin korvata kolmenarvoisella. Niklaamossa käytetään kuudenarvoista kromia niin sanotussa kiiltokromauksessa, jossa nikkelipinnoitteen päälle muodostuu ohut kerros kromia. Laitoksessa toimii myös sinkityslinja, jonka kelta- ja mustapassivointi kylvyt sisältävät kuudenarvoista kromia. Tässä työssä käsitellään lähtökohtaisesti kiiltokromauksessa tarvittavan kuudenarvoisen kromin kylvyn vaihtoprosessia, sekä tarvittavia muutoksia kyseisessä pinnoituslinjassa.

Asiasanat: elektrolyyttinen pinnoitus, kolmenarvoinen kromi

ABSTRACT

Tampere University of Applied Sciences
Degree Programme in Paper, Textile and Chemical Engineering

Neuvonen Joonas
Six Worth Chromium Replaced with Three Worth Chromium at Electrolytic Coating

Bachelor's thesis 43 pages, appendices 16 pages
May 2017

Purpose of this thesis is to review Niklaamo Murtoniemi Ltd.'s coating process and make a plan how to replace six worth chromium with three worth chromium. Company uses six worth chromium in a process called decorative chromium coating, which means that only a thin layer of chromium is formed at the surface of a nickel layer. Facility also have zinc production line that have black and yellow passivating chromate finishing baths with content of six worth chromium. This work mainly concerns a decorative chromium coating process and changes that is needed to be done at the production line including bath and machinery.

Nowadays, most used three worth chromium baths can be divided roughly in two groups: sulfide and chloride containing.

Key words: electrolytic coating, three worth chromium

SISÄLLYS

1	JOHDANTO.....	8
2	KOLMENARVOINEN KROMIKYLPLY	9
	2.1. Kolmenarvoinen kromi	9
	2.2. Jaottelu	10
	2.3. Sulfaattipitoinen kylpy.....	10
	2.4. Kloridipitoinen kylpy.....	10
	2.5. Kolmenarvoisen kromin yleisiä ongelmia	11
	2.6. Kolmenarvoisen kromin etuja.....	11
	2.7. Coventya Finland	11
3	TRISTAR 300	12
	3.1. Kloridipohjaisen kylvyn kemiaa	12
	3.1.1 Katodireaktiot.....	12
	3.1.2 Anodireaktiot.....	12
	3.2. Kloridipohjaisen elektrolyytin ylläpito	13
	3.3. Kromauksessa esiintyviä virheitä	15
	3.4. Anodit	16
4	JÄTEVEDENKÄSITTELY	18
	4.1. Ominaisuuksia	18
	4.2. Kromaattien pelkistys	18
5	LAITEHANKINNAT	19
	5.1. Ioninvaihdin	19
	5.1.1 Tarve	19
	5.1.2 Toimintaperiaate	19
	5.1.3 Kationinvaihdin.....	20
	5.1.4 Anioninvaihdin.....	21
	5.2. Ampeerituntimittarit	21
	5.3. Tasasuuntaaja.....	21
	5.4. Huuhtelut	22
	5.4.1 Tehokkuus	22
	5.4.2 Vastavirtahuuhtelu	22
	5.5. Kromiallas.....	23
	5.6. Ilmasekoitus	24
6	NIKKELI.....	25
	6.1. Wattsin kylpy.....	25
	6.2. Lisäaineiden vaihto	25

7 PÄÄTELMÄT.....	27
LÄHTEET.....	28
LIITTEET	30
Liite 1. Komission delegoidut direktiivit	30
Liite 2. Liite XIV Luvanvaraisten aineiden luettelo.....	31
Liite 3. Cr3 +- ja Cr6 + -prosessien vertailu	32
Liite 3. KTT.....	35

ERITYISSANASTO

Katodi	Elektrodi joka pelkistyy, eli ottaa vastaan negatiiviset ionit (anionit) kun systeemiin kytketään jännite.
Anodi	Elektrodi, joka hapettuu eli luovuttaa ionit.
Kompleksinmuodostaja	Kemiallinen yhdiste, joka sitoutuu metalli-ioneihin.
Sulfaatti	(SO_4^{2-}) ioni on moniatominen anioni, joka koostuu yhdestä rikkiatomista ja tätä ympäröivistä neljästä happiatomista.
Kloridi	(Cl^-) on anioni, jossa klooriatomiin on yhdistynyt ylimääräinen elektroni, tai ioniyhdiste, jossa kloridi-ioni on anionina.
Elektrolyytti	Aine, joka on liuenneena nesteeseen ja joka johtaa sähköä. Kun elektrolyytin läpi johdetaan sähköä, sähkövirta hajottaa sen kemiallisesti.
Ligandi	Atomi, ioni tai funktionaalinen ryhmä, joka luovuttaa yhden tai useamman elektroneistaan koordinaatiosidoksella yhdelle tai useammalle keskusatomille tai -ionille.
Peptidi	Aminohappoketju, joka muodostuu yleensä alle viidestäkymmenestä aminohaposta.
Nukleiinihappo	Ryhmän muodostavat DNA (deoksiribonukleiinihappo), sekä RNA (ribonukleiinihappo).
Ioni	Atomi tai molekyyli, jolla on sähköinen varaus. Neutraali atomi muuttuu positiiviseksi tai negatiiviseksi ioniksi jos sen elektroniverho luovuttaa tai vastaanottaa yhden tai useamman elektronin.

Oligomeeri	Muodostuu monomeereistä ja se sisältää niitä tavallisesti 10. Oligomeerit valmistetaan, joko yhdistämällä tai erottamalla monomeerejä maaöljystä.
Kationi	Positiivinen ioni johon johdettaessa sähköä, sulan suolan tai suolaliuoksen kationit liikkuvat katodille.
Anioni	Negatiivinen ioni, jossa suolan anionit liikkuvat anodeille ja ne luovuttavat elektroninsa ja hapettuvat.
PMMA	Polymetyylimetakrylaatti (muovilaatu).
PVC	Polyvinyylidikloridi (muovilaatu).
Peptidit	Aminohappoketju, joka on proteiineja pienempi ja koostuu tavallisesti alle viidestäkymmenestä aminohaposta.
Nukleiinihappo	Sen perus rakennusyksikkö on nukleotidi ja ne taas koostuvat fosfaatti-, sokeri- ja emäsosasta.

1 JOHDANTO

Elektrolyyttisestä pinnoituksesta puhuttaessa kylvyllä tarkoitetaan liuosta, joka sisältää metallisuolojen lisäksi emäksiä, happoja, kompleksinmuodostajia, kostutusaineita ja erilaisia kiiltolisiä. Kylvyssä pinnoitettava kappale toimii katodina ja anodiksi valitaan halutun pinnoitteen vaatima materiaali. Kun kappaleita pinnoitetaan kromilla, halutaan yleensä parantaa kappaleen ulkonäköä, sekä kulutuksen- ja korroosionkestoa.

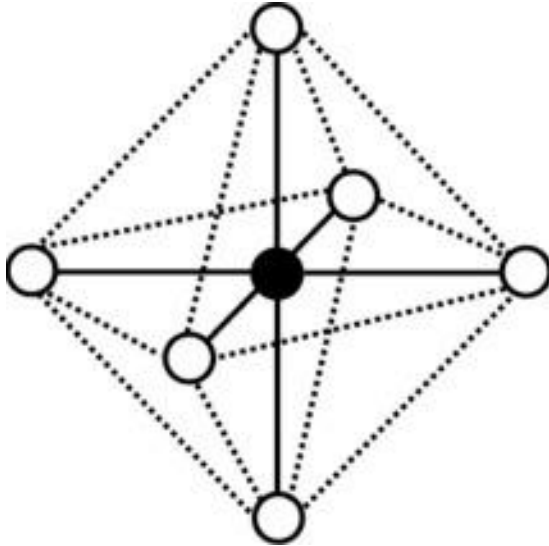
Tarve siirtyä kuudenarvoisesta kromista käyttämään kolmenarvoista perustuu liitteen 1 asetukseen, jossa kuudenarvoisen kromin käyttäminen siirtyy luvanvaraiseksi. Lupaa voi anoa aina viideksi vuodeksi kerrallaan ja näin ollen se on aina määräaikainen. Tämän pohjalta yrityksessä on käyty keskustelua ja päädytty lopputulokseen, jossa on taloudellisesti kannattavampaa siirtyä käyttämään kolmenarvoista kromia. REACH:n liitessä XIV (liite 2), jossa on esitetty luvanvaraisten aineiden luettelo, annetaan kromitrioksidista tuotetuille hapoille ja niiden oligomeereille käytön lopetuspäiväksi 21.9.2017. (Euroopan parlamentin ja neuvoston asetus. 2006.)

2 KOLMENARVOINEN KROMIKYLPPY

2.1. Kolmenarvoinen kromi

Kolmenarvoinen kromi on saavuttanut kromiyhdisteistä kaikkein vakaimman hapetustilan. Tässä hapetustilassa ollessaan se muodostaa ligandien kanssa koordinoituja sidoksia, jotka ovat yksinomaan kahdeksan tahkoa omaavia molekyyliä eli oktaedreja (kuva 1). Ligandeja ovat esimerkiksi vesi, urea, sulfaatit, ammoniakki ja orgaaniset hapot. Vakaa yhdiste voi näin ollen muodostuessaan sisältää anioneja, happoja, peptidejä, proteiineja, nukleiinihappoja ja muita makromolekyyliä. (ARB, 1985; Sax, 1989; Merck, 1989; Sax, 1987.)

Kromipinnoitteella estetään nikkelpinnan oksidoituminen, sekä lisätään pinnan kulumiskestävyyttä. Verrattuna nikkelpintaan kromipinta on ohut. Itsessään kromi ei ole kovinkaan kiiltävä. Kun se ylittää 0,5 μm paksuuden, alkaa se pikkuhiljaa tummentua. (Nummisalo, Coventya Finland.)



KUVA 1. Oktaedri (Taulukot.com)

2.2. Jaottelu

Tällä hetkellä käytetyimmät kolmenarvoiset kromikylvyt voidaan jakaa karkeasti kahteen ryhmään; sulfaatti- ja kloridipitoisiin. Kylvyn valintaan vaikuttaa erityisesti se, millaisia kappaleita kylvyssä on tarkoitus pinnoittaa, mutta myös esimerkiksi anodien hinnat eroavat huomattavasti toisistaan näiden kahden ryhmän välillä. Tästä johtuen valintaan kannattaakin käyttää aikaa ja punnita kummankin vaihtoehdon etuja ja mahdollisia haittoja.

2.3. Sulfaattipitoinen kylpy

Yksi sulfaattipitoisen kromikylvyn etu on se, että siellä ei muodostu klooria lainkaan. Tämä ei kuitenkaan poista mahdollisuutta, että kylvyn aineet hapettuisivat anodilla. Kattodi ja anoditila kannattaakin erottaa toisistaan ioniselektiivisellä kalvolla. Näin saadaan parannettua kylvyn toimintavarmuutta ja luultavasti saadaan pidennettyä sen huoltoväliä (Leman & Lohtari 1999, 87).

2.4. Kloridipitoinen kylpy

Kloridipitoisessa kolmenarvoisessa kylvyssä kompleksinmuodostajana käytetään yleisesti rasvahappoa eli muurahaishappoa (ammoniumformaatti). Tässä kylpytyypissä kromin hapettuminen kuudenarvoiseksi anodilla on estetty käyttämällä erikoislisäaineita, jotka vaikuttavat anodipotentiaaliin. (Leman & Lohtari 1999, 87.) Aina on olemassa mahdollisuus, että kloridipohjaisessa kylvyssä muodostuu kloorikaasuja, mutta pitämällä grafiittianodit nestepinnan alapuolella ja varmistamalla, että ne on kiinnitetty kunnolla, pystytään ennaltaehkäisemään vaaratilanteita. Kloridipohjaisella elektrolyytillä saavutetaan 43 % parempi virranjohtokyky suhteessa sulfaattipohjaiseen. (Nummisalo, Coventya Finland.)

2.5. Kolmenarvoisen kromin yleisiä ongelmia

Käytettäessä suuria virrantiheyksiä pinnoituksessa, on kolmenarvoisella kromilla taipumus muodostaa tumma ja hauras pinnoite. Kylvyn tehollista Cr^{3+} -pitoisuutta alentamalla pystytään kuitenkin parantamaan kylpyä. Tässä käytetään kompleksinmuodostajia samalla tavalla kuin esimerkiksi syanideja käytetään sinkkikylvyssä. Kolmenarvoinen kromikylpy on myös paljon herkempi kaikille metalliepäpuhtauksille kuin kuudenarvoinen kylpy ja sen takia sen ylläpito on työläämpää. (Leman & Lohtari 1999, 87.)

2.6. Kolmenarvoisen kromin etuja

Kolmenarvoisella kromikylvyllä on myös paljon etuja verrattuna kuudenarvoiseen kromikylpyyn. Vaikka se edelleen onkin erittäin haitallista ihmiselle ja ympäristölle, on sen hajoaminen kuitenkin merkittävästi nopeampaa kuin kuudenarvoisen. Tämä jo itsessään lisää työturvallisuutta, mutta lisäksi kylvystä höyrystyvistä erittäin haitallisesta kromisumusta päästään eroon. Myös jätevedenkäsittelyä voidaan yksinkertaistaa, koska kuudenarvoista kromia ei tarvitse pelkistää kolmenarvoiseksi. Suurimpana etuna kuitenkin mainittakoon, että pinnoituksessa tapahtuvat virheet pystytään minimoimaan. Kolmenarvoinen kromikylpy sietää paljon paremmin virtakatkoja, eikä niiden johdosta synny niin sanottua ”white washingia” eli valkoista mattapintaa. Koska pinnoitus tapahtuu matalammilla virrantiheyksillä, myös kappaleen palamisilta vältytään ja lisäksi kylpy sietää paremmin nikkelikylvyssä käytettäviä orgaanisia kiiltoaineita. (Nummisalo, Coventya Finland.)

2.7. Coventya Finland

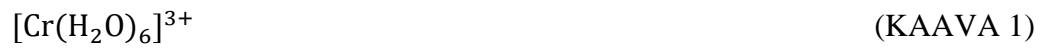
Tristar 300, on Coventyan markkinoima kloridipohjainen kolmenarvoinen kromikylpysovellus. Coventya markkinoi myös kahta Tristar 300:sta poikkeavaa kolmenarvoista kromikylpyä mutta näitä käytettäessä valmiin tuotteen pinta eroaa väriltään ja kiilloiltaan kuudenarvoisesta paljon enemmän. Näissä kahdessa sovelluksessa prosessin ylläpito on myös työläämpää kuin Tristar 300:ssa.

Koska Niklaamo Murtoniemi ostaa tällä hetkellä suurimman osan kemikaaleistaan Coventyan kautta, on järkevää ostaa myös uusi kolmenarvoinen kromikylpy heiltä. Yritys hoitaa myös nikkeli- ja sinkkikylpyjen analyysit.

3 TRISTAR 300

3.1. Kloridipohjaisen kylvyn kemiaa

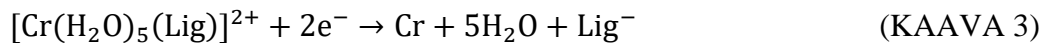
3.1.1 Katodireaktiot



- Stabiili ja reagoimaton yhdiste



- Tarvitsee heikon kompleksinmuodostajan

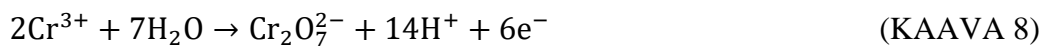


- Vedyn muodostuminen



3.1.2 Anodireaktiot

- Pääreaktio



3.2. Kloridipohjaisen elektrolyytin ylläpito

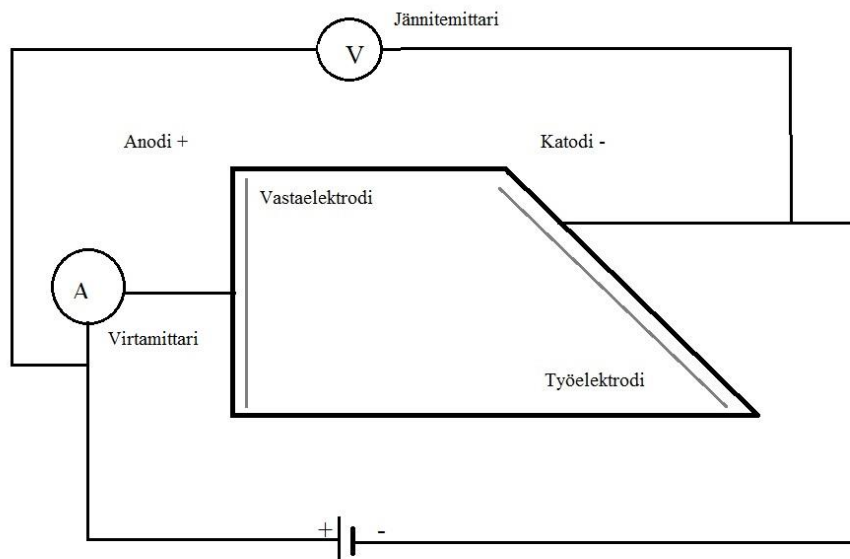
Tristar 300 -elektrolyytti vaatii toimiakseen jatkuvaa tarkkailua ja mittauksia, jotta lopputulos olisi mahdollisimman hyvä. Riittäväillä mittauksilla ja lisäyksillä varmistetaan myös, että mahdollisilta laadunvaihteluilta vältytään. Ohessa on esitetty (TAULUKKO 1.) kylpyparametrit, joihin tarkkailu erityisesti kohdistuu. Tarkoitus on alkuun mitata rauta-, nikkeli- ja kuparipitoisuudet useamman kerran viikossa, jotta prosessi saataisiin toimimaan mahdollisimman nopeasti tarvittavalla tehokkuudella. Mittauksia tullaan suorittamaan ominaispainomittarilla sekä Hullin kennolla, näistä saatava tieto pystytään analysoimaan yrityksessä. On kuitenkin muistettava, että myös kappaleen valmistelulla ennen varsinaiseen prosessiin päätymistä on oma vaikutuksensa lopputulokseen, suurimpina tekijöinä mainittakoon lämpötila ja varastointi.

TAULUKKO 1. Kylpyparametri ja niiden optimiarvot (Nummisalo, Coventya Finland)

Kylpyparametri	Raja-arvot	Optimi	Yksikkö
Tristar 300 salt	135 – 180	170	g/l
Kromi(III) -pitoisuus	18 – 25	20	g/l
Tristar 300 complex	65 – 75	68	g/l
Tristar 300 conduct	225 – 300	270	g/l
Tristar 300 surfact	10 – 12	11	ml/l
Rautapitoisuus	60 – 100	80	mg/l
Lämpötila	27 - 35	30	° C
pH	2,5 – 2,8	2,6	
Ominaispaino	24 – 28	24	° Bé
Tiheys	1,2 – 1,24	1,2	kg/l
Katodien virrantiheys	8 – 12	10	A/dm ²
Anodien virrantiheys	3,5 – 5,5	4	A/dm ²
Ilmapuhallus	12 - 20	15	m ³ /h

3.3. Kromauksessa esiintyviä virheitä

Kaikesta mittaamisesta ja seurannasta huolimatta, herkässä pinnoitusprosessissa voi ilmetä ongelmia kromipinnanlaadussa. Tätä varten tulisi yritykseen hankkia niin sanottu Hullin kenno, jolla pystytään suorittamaan koeajoja pienemmässä mittakaavassa. Kennon toimintaperiaate on sama, kuin varsinaisella kromialtaalla. Siinä ajettavien koelevyjen pinnanlaadusta pystytään tekemään nopeita johtopäätöksiä siitä, mikä kromialtaassa on vialla. Kenno valmistetaan yleensä joko PMMA:sta tai PVC:stä. Lisäksi kennon mitoitus tulee huomioida, jotta esimerkiksi oikeaa virrantiheysaluetta mitoittaessa sitä voidaan soveltaa itse varsinaiseen prosessialtaaseen. Ohessa on esitetty kuvio 1, joka havainnollistaa Hullin kennoa. Taulukossa 2 on kerrottu kolmenarvoisen kromipinnan yleisimmistä virheitä.



KUVIO 1. Hullin kenno

TAULUKKO 2. Kromipinnan virheet ja mahdolliset syyt (Ruotsalainen, 24)

Tumma pinnoite	Tummia läikkiä	Valkoisia läikkiä	Kromipinnoite irtoaa
Liian korkea lämpötila	Liian alhainen Cr ³⁺ -pitoisuus	Pb -epäpuhtauksia	Pb -epäpuhtauksia
Liian korkea pH	Liian korkea pH	Puutteellinen esikäsittely ennen nikkeliliä	Passivoituminen nikkelikylvystä noustessa
Metalliepäpuhtauksia kylvyssä	Alhainen kompleksinmuodostajan pitoisuus	Kuivunut pinta	Passivoituminen kromikylpyyn laskettaessa
	Alhainen kostutinaispitoisuus		

3.4. Anodit

Niin kuin jo aiemmin mainittiin, kloridipohjainen kylpy tarvitsee grafiittianodit toimiakseen. Grafiitti on suhteessa melko kallis anodimateriaali, verrattuna laitoksen muihin anodimateriaaleihin. Grafiittianodin yksi hyvistä puolista on se, että kertainvestoinnin jälkeen anodit ovat käytännössä ikuiset. Myös niiden huoltotarve on vähäinen. Tämä kuitenkin edellyttää, ettei anodeja kolhita tai isketä mihinkään. Grafiittianodit eivät tarvitse anodipusseja, vaan ne ripustetaan titaanipuristimiin ja varmistetaan, että ne saavat tiukan kontaktin. Halkaisijaltaan anodien tulisi olla noin 5 cm ja pituudelta 30 cm. Anodien tulee aina pinnoitettaessa olla kokonaan nestepinnan alla, ettei myrkyllisiä kloorikaasuja pääsisi muodostumaan.

Muodoltaan anodien tulee olla pyöreitä, jotta voidaan taata tasainen virrankulku. Kun anodipinta-ala on $0,05 \text{ m}^2$, saadaan kylpyyn johdettua 25 ampeerin virta. Jos tasasuuntaajalta saadaan 200 ampeeria virtaa, tarvitsee kylvyn anodipinta-alan olla $0,45 \text{ m}^2$. Hinta-arvio grafiittianodeille kokonaisuudessaan olisi noin 2000 euron paikkeilla. (Nummisalo, Coventya Finland.)

4 JÄTEVEDENKÄSITTELY

4.1. Ominaisuuksia

Yleisesti ottaen pintakäsittelylaitoksissa jätevedenkäsittely muodostaa merkittävän menoerän. Vuonna 1992 arvioitiin, että Suomessa jätevedenkäsittelyn vuosikustannukset olivat noin 13 – 15 % pintakäsittelylaitosten liikevaihdosta. Tästä johtuen onkin erittäin tärkeää pohtia, kuinka jäteveden muodostuminen saataisiin minimoitua ilman, että se vaikuttaa oleellisesti pinnoitusprosessin laatuun. Yrityksessä on pohdittu, että uuden kromiprosessin myötä siirryttäisiin monivaiheiseen porrastettuun huuhteluun, jossa huuhteluvesi siirtyy puhtaimmasta huuhtelualtaasta kohti prosessia, eli kemikaalipitoisinta huuhteluallasta. Näin pystytään minimoimaan jätevedenkäsittelyyn johdettavan veden määrää. Ennen kuin jätevesi johdetaan viemäriin, on sille tehtävä tiettyjä esikäsittelyitä. Esikäsittely sisältää tavallisesti ainakin kromaattipitoisten vesien pelkistyksen, happamien ja emäksisten vesien neutraloinnin, sekä metallien saostuksen vesistä. (Siivinen & Ma-
hiout 1999, 20.)

4.2. Kromaattien pelkistys

Tavallisesti kromihapossa sekä kromaateissa, kromi on saatu sidottua happeen negatiivisessa ionissa, anionissa (CrO_4^{2-}), missä kromin hapetusluku on + 6. Yleensä kromi tehdään vaarattomaksi pelkistämällä se kolmenarvoiseksi (Cr^{3+}). Nyt kuitenkin kromi on jo valmiiksi kolmenarvoisessa muodossaan, mutta se voidaan edelleen pelkistää niukkaliukoiseksi kolmenarvoiseksi kromihydroksidiksi. Tämä tarkoittaa sitä, että tällä hetkellä käytettävästä metabisulfidista jolla kromi on pelkistetty kolmenarvoiseksi, päästään eroon. Kolmenarvoisen kromin saostaminen hydroksidiksi tapahtuu lisäämällä siihen natriumhydroksidia, jonka jälkeen se kulkee flokkausaltaan läpi ja siihen lisätään polymeeriä, jotta saostumat saadaan koottua suuremmiksi partikkeleiksi. Lopulta saostuma pumpataan suotopuristimen läpi ja jäte voidaan kerätä talteen. (Siivinen & Ma-
hiout 1999, 37.)

5 LAITEHANKINNAT

5.1. Ioninvaihdin

5.1.1 Tarve

Tarve ioninvaihtimen hankintaan perustuu siihen, että kolmenarvoista kromia sisältävä Tristar 300 -sovellus on erittäin herkkä metalliepäpuhtauksille. Prosessi vaatii jatkuvatoimisen ioninvaihdon, jotta kylpyyn päätyvä nikkeli-, kupari-, sinkki- ja rautaionit saadaan poistettua kylvystä. Metalliepäpuhtauksien raja-arvot esitetty liitteessä 2 (sivu 2).

Lisäksi on tarkoitus hankkia yritykseen toinen ioninvaihdin, jolla tuotetaan ionivaihdetta vettä laitoksen muihin prosesseihin. Ionivaihdetta vettä tarvitaan erityisesti kiiltokromausta edeltävässä nikkeli-prosessissa. Tällä toimella pyritään parantamaan nikkelin laatua, joka vaikuttaa suoraan sen päälle muodostetun kromipinnan laatuun (Nummisalo, Coventya Finland).

5.1.2 Toimintaperiaate

Ioninvaihdolla tarkoitetaan prosessia, jossa halutaan liuoksessa olevia ioneja, kationeja tai anioneja, vaihtaa kiinteän matriisin sisältämiin anioneihin tai kationeihin. Ioninvaihtoa voi tapahtua vain samanmerkkisten ionien välillä, kationinvaihtajat siis vaihtavat kationeja (+) ja anioninvaihtajat anioneja (-). Ioninvaihtohartsit, eli ioninvaihtomassat ovat lähes poikkeuksetta synteettisiä. Tällöin niiden puhdistuskapasiteetin sekä kemiallisen luonteen määrää molekyyliyhymien määrä. Nesteen virtaus menee tavanomaisesti niin, että ioninvaihtokolonnin yläpäässä on syöttö sisään ja alapäässä on ulostulo. Yleensä ioninvaihtoprosessit ovat palautuvia prosesseja, eli ne täytyy määrääjain palauttaa alkupe- räiseen tilaan. Tätä prosessia kutsutaan regeneroimiseksi. Regeneroinnissa ioninvaihti- men hartsit puhdistetaan haitallisista suoloista, anioninvaihtimessa emäksellä ja kationin- vaihtimessa hapolla. Näin saadaan hartseista irti esimerkiksi eluaattia, joka sisältää pro- sessille haitallisia metalli-ioneja. Regenerointi tulisi suorittaa tasaisin väliajoin, jotta io- ninvaihdin toimisi täydellä potentiaalilla. Aika-ajoin on myös tärkeää korvata rikkoutu- neet hartsit uudella massalla. Tämä vaikuttaa myös ioninvaihdon tehokkuuteen. Välillä on tarpeen suorittaa myös pidempi regenerointi, jolloin saadaan myös mahdollisesti öl- jyyntyneet tai muutoin pahoin saastuneet hartsit elvytettyä. (Calonius 2001, 172 – 173.)

5.1.3 Kationinvaihdin

Kationinvaihtimissa yleisimmin käytetty ioninvaihtomateriaali on sekapolymeeri, joka korvaa liuksesta pois haluttavat metallisuolat vetyioneilla. Ioninvaihto toimii tällöin siten, että yhdenarvoiset kationit liuksessa korvaavat yhden vetyionin ja asettuvat sen tilalle hartsin molekyyliin. Kahdenarvoiset kationit taas korvaavat kaksi vetyionia ja niin edelleen. (Pihkala 1998, 112 – 115.)

Yrityksessä nimenomaan kationinvaihtimella tullaan suodattamaan uutta kolmenarvoista kromikylpyä. Koska mahdolliset metalliepäpuhtaudet kylvyssä esiintyvät muodoissa Cu^{2+} (kupari - II), Ni^{2+} (nikkeli - II), Fe^{2+} (rauta - II), sekä Zn^{2+} (sinkki - II) on ioninvaihtimen syytä olla sitä kokoluokkaa, että sinne mahtuu tarpeeksi ioninvaihtomassaa. Muutoin sitä joudutaan regeneroimaan useammin, joka taas vie aikaa. Ioninvaihtimelle voidaan laskea sen kapasiteetti suolanpoistossa käyttämällä kaavaa 9. Kapasiteetti riippuu myös massan volyyymistä, joka on yleensä 1 – 1,5 grammaa-ekvivalentti/1 ioninvaihtomassaa. (Calonius 2001, 172 – 173.)

Kromikylvylle riittävän kokoinen ioninvaihdin olisi noin 50 litraa ja sen sisällä tulisi olla noin 10 – 15 litraa ioninvaihtomassaa (Nummisalo, Coventya Finland).

Esimerkiksi nikkelille: 1 gramma-ekvivalentti $\text{Ni}^{2+} = \frac{58,7}{2} = 29,35 \text{ g}$ (KAAVA 9)

5.1.3.1. Tristar 300 resin 02 -harts

Coventya markkinoi Tristar 300 -kromikylvylle omaa ioninvaihtohartsia. Tristar 300 resin 02 -harts poistaa kylvystä halutut metalliepäpuhtaudet (Cu, Ni, Zn, Fe), muttei kuitenkaan kromia. Hartsin kapasiteetti on noin 22 – 23 g metalliepäpuhtauksia jokaista hartsilitraa kohti. Harts regeneroidaan seuraavan ohjeen mukaan järjestyksessä.

- 5 kertaa hartsin tilavuus ammoniakkivettä (130 ml/l, 30 % ammoniakkivesi)
- 2 kertaa hartsin tilavuus ionivaihdettua vettä
- 5 kertaa hartsin tilavuus rikkihappoa (55 ml/l 96 % rikkihappo)
- 10 kertaa hartsin tilavuus ionivaihdettua vettä

Ammoniakkipitoinen vesi poistaa ioninvaihto hartsista kuparin ja sinkin, kun taas rikkihappo poistaa nikkelin. (Nummisalo, Coventya Finland.)

5.1.4 Anioninvaihdin

Jotta yrityksen kaikkiin prosesseihin voitaisiin jatkossa lisätä täysin suolatonta vettä, tulee sinne rakentaa prosessi, jossa kationin- ja anioninvaihdin asetetaan peräkkäin siten, että vesi kulkee ensin kationinvaihtimen läpi ja sen jälkeen anioninvaihtimen läpi. Täyssuolanpoistossa kationit korvataan vetyioneilla ja anionit hydroksyyli-ioneilla. Nämä kaksi ioninvaihtoa voitaisiin myös yhdistää samaan ioninvaihtimeen siten, että kationin- ja anioninvaihtomassat sekoitettaisiin keskenään. Tämä kuitenkin aiheuttaisi lisätyötä regenerointiin, koska molemmat massat olisi erotettava toisistaan ennen puhdistusta. Tarkoitus olisi, että yrityksessä jatkossa tuotettaisiin ionivaihdettua vettä 1000 l säiliöön, josta sitä olisi helppo annostella eri prosesseihin.

5.2. Ampeerituntimittarit

Jännite (V) itsessään ei aiheuta metalli-ionien saostumista työstettävän kappaleen pinnalle, vaan sitä tarvitaan, jotta kylpyyn saataisiin tarvittava määrä virtaa (A). Vastuksina kylvyssä toimivat virtajohteet, kontaktit, kylpy ja esimerkiksi pinnoitusrumpu tai -teline. Sähkövirtaa tarvitaan elektronien siirtoon. Ulkopuolisena virranlähteenä toimii tasasuuntaaja ja sisäisenä kylvyn kemialliset pelkistimet.

Tällä hetkellä yrityksestä puuttuvat ampeerituntimittarit (Ah), joiden avulla voidaan lukea kylvyn virrankulutus ja edelleen voidaan laskea kylvyn lisäaineiden kulutus. Näin pystytään helposti suorittamaan tarvittavat lisäykset, eikä tarvitse joka päivä miettiä tai arvailla lisättävien kemikaalien tarvetta. Kylvyn oikeanlainen kemia on virrankulun ja pinnoitusprosessin kannalta perusedellytys. Omat ampeerituntimittarit tulisi saada ainakin nikkeli- ja kromikylpyjen yhteyteen (Nummisalo, Coventya Finland.)

5.3. Tasasuuntaaja

Uusi kromikylpy tulee auttamatta tarvitsemaan oman tasasuuntaajan. Koska kylvyn kemiallinen tasapaino on herkkä, tulee siitä voida lukea jatkuvasti virrankulutus ampeeritunteina, jotta lisäaineita voidaan annostella juuri oikea määrä. Tasasuuntaajalle vaadittavia ominaisuuksia ovat ainakin kapasiteetti tuottaa 12 – 15 V jännite. Uudessa kromikylvyssä paras virranhyötysuhde katodilla on 10 – 12 A/dm². (Nummisalo, Coventya Finland.)

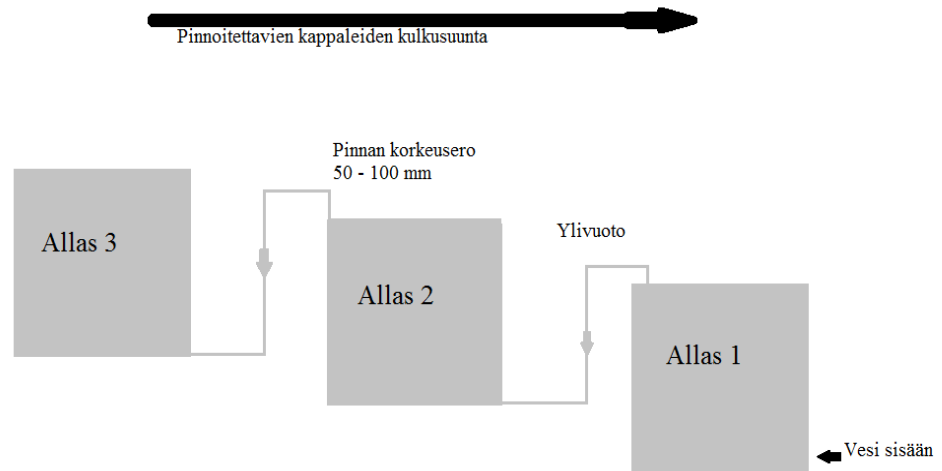
5.4. Huuhtelut

5.4.1 Tehokkuus

Kromi- ja nikkelinlinjassa olevat huuhtelut eivät riitä alkuunkaan täyttämään todellista huuhtelun tarvetta. Yksittäiset huuhtelualtaat eivät laimenna kovinkaan nopeasti sisään kulkeutuvia kemikaaleja edes silloin, kun sisään ohjattavan puhtaan veden määrä olisi huomattavan suuri. Uusi Cr³⁺ -prosessi ei juurikaan siedä epäpuhtauksia, jonka vuoksi huuhteluita tulisi päivittää. Huuhtelualtaiden lisääminen ei välttämättä kasvata veden kuluusta, vaan päinvastoin jopa vähentää veden muodostumista. Riittävä ja puhdas huuhtelu myös pidentävät pinnoituskylvyn huoltotarvetta. (Nummisalo, Coventya Finland.)

5.4.2 Vastavirtahuuhtelu

Niin kuin jäteveden käsittelystä puhuttaessa jo todettiin, porrastetulla vastavirtahuuhtelulla voidaan minimoida syntyvän jäteveden määrä. Vastavirtahuuhtelua käytettäessä kemikaalipitoisuudet alenevat nopeasti siirryttäessä seuraavaan huuhteluun, mikä pienentää siirteiden määrää (kuva 3). On myös tarpeen alkaa käyttää niin sanottua tupla- tai tripladippausta, jossa kappale välissä nostetaan huuhtelualtaasta ylös ja lasketaan takaisin altaaseen. Yritykseen on myös juuri asennettu uusi ilmasekoitusjärjestelmä, johon mahdolliset uudet altaat on helppo liittää. Ilmasekoitus myös tehostaa huuhtelua. Huomioitavaa on, että myös huuhteluajoja on syytä alkaa tarkkailla enemmän. Tässä optimiaikana voidaan pitää 30 – 60 sekuntia. (Nummisalo, Coventya Finland.)



KUVA 3. Vastavirtahuuhtelu

5.5. Kromiallas

Kromialtaan suhteen ei ole vielä tehty lopullista päätöstä tätä työtä kirjoitettaessa. Tällä hetkellä käytössä oleva allas on täynnä Cr^{6+} -pitoista kylpyä. Allas on uudelleen pinnoitettu muutama vuosi sitten ja tarkoitus on yrittää mahdollisesti saada se puhdistettua täysin kuudenarvoisesta kromista. Puhdistus tapahtuu tällöin metabisulfidilla ja kuumalla vedellä. Jos käy kuitenkin niin, että on pienikin mahdollisuus, että vanha allas saastuttaisi uuden kylvyn, on se käyttökelvoton. Nyt voisi myös olla hyvä tilaisuus lisätä altaan kapasiteettia, joka mahdollistaisi tulevaisuudessa suurempien kappaleiden pinnoituksen sekä mahdollisesti useamman tavaratangon pinnoituksen samanaikaisesti.

5.6. Ilmasekoitus

Kromiallas tarvitsee toimiakseen jatkuvan ilmasekoituksen. Ilman riittävää ja riittävän tasaista sekoitusta kompleksinmuodostajat eivät toimi. Sekoituksella taataan myös, että kylpy pysyy homogeenisena ja tasalämpöisenä. Yrityksessä vastikään uusitusta ilmaverkosta on helppo vetää putket uuteen kromialtaaseen. Vaatimuksena putkelle on, että se on valmistettu polypropeenista sekä se, että siinä on ilmareikien oikea mitoitus ja suuntaus. Ilmareiät tulisi suunnata viistosti kohti altaan pohjaa siten, että ilman ulostuloreikien yhteenlaskettu pinta-ala olisi vähemmän kuin putken poikkileikkauksen pinta-ala.

6 NIKKELI

6.1. Wattsin kylpy

Nikkelillä saadaan aikaan suoja monia kemikaaleja vastaan, esimerkkeinä heikot hapot, alkaliset liuokset ja vesi. Se ei kestä kuitenkaan voimakasta typpihappoa eikä ammoniakkia. Yleisin nikkelikylpy tyyppi on Wattsin kylpy, joka on käytössä myös yrityksessä. Ohessa on esitetty tavanomaisen Wattsin kylvyn pitoisuudet, kun lämpötila on 50 – 60 °C ja pH noin 3,5 – 4,5 (taulukko 3). Nikkelikylvyn sisältämät aineet voidaan jaotella orgaanisiin ja epäorgaanisiin. (Calonius 2001, 10.)

TAULUKKO 3. Wattsin kylvyn epäorgaaniset aineet

Ni	60 – 75 g/l
Cl	10 – 30 g/l
H ₃ BO ₃	45 – 60 g/l

6.2. Lisäaineiden vaihto

Nikkelikylpy sisältää useampaa erilaista lisäainetta, joilla pyritään parantamaan kylvyn ominaisuuksia. Kaikille lisäaineille ominaista on, että ne ovat kaikki orgaanisia yhdisteitä. Työn tilannut yritys on yksi viimeisiä Coventyan asiakkaita, jossa vanhat lisäaineet ovat yhä käytössä. Edessä on väistämätön tilanne, jossa vanhojen lisäaineiden toimitus loppuu. Asiasta on keskusteltu ja tarkoituksena on suorittaa lisäaineiden vaihto mahdollisesti kesän 2017 alussa suoritettavassa nikkelikylvyn allashuollossa. Ohessa on taulukko 4, jossa on esitetty uudet korvaavat lisäaineet ja niiden käyttötarkoitukset, sekä niiden kulutus 10 000 ampeerituntipinnoituksen jälkeen.

TAULUKKO 4. Orgaaniset lisäaineet ja niiden kulutus (10 000 Ah)

Crystal carrier 35 S	Peruskiiltolisä	0,6 – 0,9 l
Niamond 501	Varsinainen kiiltoaine	1,0 – 2,0 l
Crystal carrier 44 F	Tasointus- ja kostutusaine	1,0 – 2,0 l
Surfact 47 G	Tasointus- ja kostutusaine	0,3 – 0,5 l

7 PÄÄTELMÄT

Opinnäytetyössä läpikäytyt prosessimuutokset sekä laitehankinnat olisi tarkoitus saada valmiiksi vaiheittain kesän 2017 aikana. Näin saadaan vielä hiukan pelivaraa ennen syyskuun takarajaa jolloin vanhasta, kuudenarvoisesta kromikylvystä, tulee luopua. Työ antaa pohjan alkaa toteuttaa näitä muutoksia, vaikkakin kaikki ehdotukset eivät välttämättä tule toteutumaan esitetynlaisesti. Ongelmana on, että yritys on vastikään kokenut omistajanvaihdoksen ja vielä tällä hetkellä moni asia hakee paikkaansa ja toimintamalliansa. Myös yrityksen muut pinnoituslinjastot tulevat tulevaisuudessa käymään läpi muutoksia. Lisäksi suuremmat investoinnit, kuten nosturien uusiminen, ovat kalliita hankintoja, mutta välttämättömiä.

Tarkoituksena on alkaa myös dokumentoida entistä paremmin kylpyihin tehtäviä kemikaalilisäyksiä ja huoltoja. Tässä apuna tulee toimimaan kylpypäiväkirja, joka tullaan laatimaan erikseen jokaiseen pinnoituslinjaan. Näin on helppo etsiä syitä huonoon pinnanlaatuun ja mahdolliset korjausliikkeet saadaan nopeasti suoritettua, eikä linjaston tarvitse seistä. Näin on myös helppo tarkistaa, mitä lisäyksiä muut ovat tehneet ja välttyään lisäämästä liikaa kemikaaleja.

Koska kaikenlainen tarkkailu ja mittaaminen tulee huomattavasti lisääntymään, olisi yritykseen syytä rakentaa pieni erillinen tila, joka mahdollistaisi mittausten ja analyysien suorittamisen vaivattomasti. Näin myös mittaustulokset olisivat tarkempia, kun ne suoritettaisiin stabiilissa ympäristössä, jossa olisi asianmukainen kalusto.

LÄHTEET

Lähteet

Aho, P. & Haario, M. & Weber, R. & Wiik, U. 1985. Nikkelöinti. Helsinki: Suomen Galvanotekninen Yhdistys.

ARB, 1985 & Sax, 1989 & Merck, 1989 & Sax, 1987

<http://scorecard.goodguide.com/chemical-profiles/html/chromium.html>

Calonius, M. 2001. Kemiallinen ja sähkökemiallinen pintakäsittely osa III. 7. painos. Jyväskylä: Suomen Galvanotekninen Yhdistys.

Euroopan parlamentin ja neuvoston asetus. (EY) N:o 1907/2006,

<http://eur-lex.europa.eu/legal-content/FI/TXT/HTML/?uri=CELEX:02006R1907-20140410&from=EN>

Huttunen, T. 2013. Sähköisen fosforinikkelin ominaisuuksien tutkiminen. Luettu 2015.

https://www.theseus.fi/xmlui/bitstream/handle/10024/57693/Huttunen_Timo.pdf?sequence=1

Järvenpää, R. 2007. Prosessivesien puhdistaminen elektrolyyttisesti

<https://publications.theseus.fi/bitstream/handle/10024/8601/J%C3%A4rvenp%C3%A4%C3%A4.Riikka.pdf?sequence=2>

Leman, J. & Lohtari, L. 1999. Kemiallinen ja sähkökemiallinen pintakäsittely osa II. Jyväskylä: Suomen Galvanotekninen Yhdistys.

Nummisalo, J. Coventya Finland. haastattelut ja sähköpostit 2016 - 2017

Peuranen, E. 2014. YMPÄRISTÖMINISTERIÖ Muistio

Pihkala, J. 1998. Prosessitekniikan yksikköprosessit. 3. painos. Helsinki: Opetushallitus.

REACH Liite XIV luvanvaraisten aineiden luettelo. 2016

<http://www.kemikaalineuvonta.fi/Documents/reach/asetus/LIITE%20XIV.pdf>

Ruotsalainen, P. 2010. Nanotimanttilujitetun kolmiarvoisen kromipinnoitteen tribologiset ominaisuudet

https://www.theseus.fi/bitstream/handle/10024/13871/Ruotsalainen_Pauli.pdf?sequence=1

Siivinen, J & Mahiout, A. 1999. Pintakäsittelylaitosten jätevesikuormituksen vähentäminen

<http://www.vtt.fi/inf/pdf/tiedotteet/1999/T1983.pdf>

Tukes Kemikaalien EU-riskinarviointi ja -vähennys. 2009.

<http://www.tukes.fi/Tiedostot/Kemikaalituotteet/tietokortit/1333-82-0.pdf>

University of Bristol

https://en.wikipedia.org/wiki/Octahedral_molecular_geometry#/media/File:Octahedral-3D-balls.png

LIITTEET

Liite 1. Komission delegoidut direktiivit

Komissiolla on RoHS-direktiivin 5 artiklan nojalla oikeus antaa delegoituja säädöksiä liitteiden III ja IV mukauttamiseksi tieteen ja tekniikan kehitykseen. Samalla 5 artikla edellyttää komissiota arvioimaan, että direktiivin liitteiden III ja IV muutokset eivät vaikuta heikentävästi asetuksen (EY) N:o 1907/2006 (ns. REACH -asetuksen) mukaiseen ympäristön- ja terveydensuojeluun. Lisäksi RoHS-direktiivin 2.2 artiklassa todetaan, että RoHS-direktiiviä sovelletaan rajoittamatta kuitenkaan REACH -asetuksen vaatimusten sekä jätehuoltoa koskevan unionin erityislainsäädännön vaatimusten soveltamista. Siten komission delegoitujen säädösten lisäksi on huomioitava REACH -asetuksen rajoitukset ympäristöministeriön asetuksessa rajoitettujen aineiden käytölle ja markkinoille saattamiselle. Poikkeuksien voimassaoloaikana on myös otettava huomioon mahdolliset tulevat muutokset elohopean, kadmiumin, lyijyn ja kuudenarvoisen kromin rajoituksiin REACH-asetuksessa, erityisesti sen liitteissä XIV (liite 2.) ja XVII.

Lähde: Peuranen, E. YMPÄRISTÖMINISTERIÖ Muistio 2014

Liite 2. Liite XIV Luvanvaraisten aineiden luettelo

Nimike nro	Aine	57 artiklassa tarkoitettu sisäinen ominaisuus (tai ominaisuudet)	Siirtymävaiheen järjestelyt Viimeinen hakemispäivä	Lopetuspäivä
16.	Kromitrioksidi	Syöpää aiheuttava (kategoria 1A)	21. maaliskuuta	21. syyskuuta
	EY-numero: 215-607-8	Perimää vaurioittava (kategoria 1B)	2016	2017
	CAS-numero: 1333-82-0			
17.	Kromitrioksidista tuotetut hapot ja niiden oligomeerit	Syöpää aiheuttava (kategoria 1B)	22. maaliskuuta	22. syyskuuta
	Ryhmä sisältää seuraavat:		2016	2017
	Kromihappo			
	EY-numero: 231-801-5			
	CAS-Numero:7738-94-5			
	Dikromihappo			
	EY-numero: 236-881-5			
	CAS-numero: 13530-68-2			
	Kromihapon ja dikromihapon oligomeerit			
	Ey-numero: ei ole vielä annettu			
	CAS-numero ei ole vielä annettu			

Lähde: Euroopan parlamentin neuvosto (<http://eur-lex.europa.eu/legal-content/FI/TXT/HTML/?uri=CELEX:02006R1907-20140410&from=EN>)

Liite 3. Cr³⁺- ja Cr⁶⁺-prosessien vertailu

1 (3)

	Cr³⁺ (Cl-pitoinen)	Cr⁶⁺
Lämpötila (°C)	30 - 35	25 - 35
pH	2,5 - 3	< 1
Katodin virrantiheys (A/dm ²)	8 - 15	6 - 12
Pinnoitus nopeus (µm/min)	0,07 - 0,12	0,03 - 0,05
Anodi materiaali	Grafiitti ja ripustus titaania	Lyijy
Suodatus	kylpy 1 - 2 kertaa/h suodattimen läpi	Ei tarvita
Sekoitus	Ilma	Ei tarvita
Tärkeitä parametrejä prosessin kannalta	pH, lämpötila, metalliepäpuhtaudet, kylvyn tiheys, kompleksinmuodostajien määrä ja Cr ³⁺ pitoisuus	Cr ⁶⁺ sulfaatin määrä kylvyssä, lämpötila

2 (3)

	Cr ³⁺ (Cl-pitoinen)	Cr ⁶⁺
Kriittisen saastumisen pitoisuus	Nikkeli > 50mg/l Kupari ja sinkki > 10 mg/l Rauta > 150 mg/l	Kromi III kloridi > 2 g/l
Puhdistus metalleista	Ioninvaihdin	Huokoisella materiaalilla
Kovuus (Vickers)	850 - 950	1000 - 1100
Levitys kyky	Rajoitettu	Hyvä
Aktivointi	Protex-vedenpoistossa	Säästöhuuhtelussa
Katodin tehokkuus (hyötysuhde)	14 – 16 %	12 – 16 %
Prosessissa saavutettava pinnan vahvuus	0,1 – 0,6 µm	0,1 – 0,8 µm
Allas	PVC	PVC
Lämmitys / jäähditys	Lämmittimen oltava muovia, ei missään tapauksessa lyijyä	Lämmitin voi olla muovia tai lyijyä
Kylvyn sekoitus	Ilmasekoitusputket altaassa oltava muovia, mieluiten PP	Ilmasekoitusputket voivat olla muovia tai lyijyä

3 (3)

	Cr ³⁺ (Cl-pitoinen)	Cr ⁶⁺
Jätevedenkäsittelyssä huomioitavat kemikaalit	Cr ³⁺ , boori ja ammoniakki	Cr ⁶⁺
Päästöt ilmaan	Cl ₂ muodostuminen ilmaan mahdollista vain, jos anodit eivät ole kunnolla kiinni tai eivät ole nestepinnan alla	Cr ⁶⁺ pitoinen sumu (erittäin vaarallista)
Cr ⁶⁺ :n esiintyminen kylvyssä	Ei koskaan	Aina

Käyttöturvallisuustiedote 1907/2006/EY, 31 artikla mukainen

Painatuspäivämäärä 02.11.2015

Versionumero 1

Tarkistus: 02.11.2015

KOHTA 1: Aineen tai seoksen ja yhtiön tai yrityksen tunnistetiedot

· 1.1 Tuotetunniste

· **Kauppanimike:** TRISTAR 300 - BAD (bath preparation with TRISTAR 300 MU)

· **Artikkelinumero:** 850810888

· **1.2 Aineen tai seoksen merkitykselliset tunnistetut käytöt ja käytöt, joita ei suositella**
Merkittäviä lisätietoja ei ole saatavilla.

· **Aineen / valmisteen käyttö** Erikoiskemikaalit sähköpinnoitukseen ja pintakäsittelyyn

· 1.3 Käyttöturvallisuustiedotteen toimittajan tiedot

· Valmistaja/toimittaja:

COVENTYA GmbH Branch in Finland

Sienitie 17

00760 Helsinki

Puhelin : +358 (0) 400 650 106

Telefax : +358 (0) 9388 28 28

Y-tunnus : 210 7231 - 0

eMail: m.jacobtorweihen@coventya.com

· Tiedotus Valmistaja

COVENTYA GmbH

Stadtring Nordhorn 116

33334 Gütersloh

Tel.: +49 5241 / 93 62 0

Fax: +49 5241 / 93 62 24

Internet: www.coventya.com

eMail: m.jacobtorweihen@coventya.com

· Tietoja antaa:

Abteilung Produktsicherheit, Arbeitssicherheit

eMail: m.jacobtorweihen@coventya.com

· 1.4 Häätäpuhelinnumero:

(09) 47 11

Myrkytystietokeskus

Haartmaninkatu4, 00290 Helsinki

KOHTA 2: Vaaran yksilöinti

· 2.1 Aineen tai seoksen luokitus

· Luokitus asetuksen (EY) N:o 1272/2008 mukaisesti



GHS08 terveysvaara

Repr. 1B H360FD Saattaa heikentää hedelmällisyyttä. Voi vaurioittaa sikiötä.



GHS05 syöpyminen

Skin Corr. 1B H314 Voimakkaasti ihoa syövyttävää ja silmiä vaurioittavaa.

Eye Dam. 1 H318 Vaurioittaa vakavasti silmiä.

· 2.2 Merkinnät

· **Merkinnät asetuksen (EY) N:o 1272/2008 mukaisesti**

Tuote on luokiteltu ja merkitty CLP-asetuksen mukaan.

(jatkuu sivulla 2)

Käyttöturvallisuustiedote 1907/2006/EY, 31 artikla mukainen

Painatuspäivämäärä 02.11.2015

Versionumero 1

Tarkistus: 02.11.2015

Kauppanimike: TRISTAR 300 - BAD (bath preparation with TRISTAR 300 MU)

(jatkuu sivulla 1)

· Varoitusmerkit


GHS05 GHS08

· Huomiosana Vaara
· Vaaran määrävät komponentit etiketeissä:
chromium sulphate basic
Boorihappo
· Vaaralausekkeet
H314 Voimakkaasti ihoa syövyttävää ja silmiä vaurioittavaa.
H360FD Saattaa heikentää hedelmällisyyttä. Voi vaurioittaa sikiötä.
· Turvalausekkeet

P260 Älä hengitä pölyä/savua/kaasua/sumua/höyryä/suihketta.
P303+P361+P353 JOS KEMIKAALIA JOUTUU IHOLLE (tai hiuksiin): Riisu saastunut vaatetus välittömästi. Huuho/suihkuta iho vedellä.
P305+P351+P338 JOS KEMIKAALIA JOUTUU SILMIIN: Huuho huolellisesti vedellä usean minuutin ajan. Poista piilolinssit, jos sen voi tehdä helposti. Jatka huuhtomista.
P310 Ota välittömästi yhteys MYRKYTYSTIETOKESKUKSEEN/lääkäriin.
P405 Varastoi lukitussa tilassa.
P501 Säilytä säiliö(t) noudattaen paikallisia/alueellisia/kansallisia/kansainvälisiä määräyksiä.

· Lisätietoja:

7,6 % seoksesta koostuu aineosista, joiden vaaroja vesiympäristölle ei tunneta.

· 2.3 Muut vaarat
· PBT- ja vPvB-arvioinnin tulokset

· **PBT:** Ei voida käyttää.
· **vPvB:** Ei voida käyttää.

KOHTA 3: Koostumus ja tiedot aineosista

· 3.2 Kemialliset ominaisuudet: Seokset
· Selostus: Seuraavista aineista koostuva seos, jossa vaarattomia lisäaineita.

· Sisältää vaarallisia aineita:

CAS: 12336-95-7 EINECS: 235-595-8	chromium sulphate basic ⚠ Skin Corr. 1B, H314; ⚠ Acute Tox. 4, H312	10- ≤20%
CAS: 12125-02-9 EINECS: 235-186-4 Indeksinumero: 017-014-00-8	Ammoniumkloridi ⚠ Acute Tox. 4, H302; Eye Irrit. 2, H319	10- ≤20%
CAS: 10043-35-3 EINECS: 233-139-2 Indeksinumero: 005-007-00-2	Boorihappo ⚠ Repr. 1B, H360FD	5- ≤10%
CAS: 540-69-2 EINECS: 208-753-9	ammonium formate ⚠ Skin Irrit. 2, H315; Eye Irrit. 2, H319; STOT SE 3, H335	1- ≤3%

(jatkuu sivulla 3)

Käyttöturvallisuustiedote

1907/2006/EY, 31 artikla mukainen

Painatuspäivämäärä 02.11.2015

Versionumero 1

Tarkistus: 02.11.2015

Kauppanimike: TRISTAR 300 - BAD (bath preparation with TRISTAR 300 MU)

CAS: 7758-02-3		kaliumbromidi Eye Irrit. 2, H319	(jatkuu sivulla 2) 1- ≤3%
EINECS: 231-830-3			
Reg.nr.: 01-2119962195-33			
· SVHC			
10043-35-3	Boorihappo		
· Lisätietoja: Annettujen turvaohjeiden sanamuoto kappaleesta 16.			

KOHTA 4: Ensiaputoimenpiteet

- **4.1 Ensiaputoimenpiteiden kuvaus**
- **Yleisohjeet:**
Aineen saastuttamat vaatekappaleet on riisuttava välittömästi.
Myrkytysoireet voivat ilmaantua vasta useiden tuntien kuluttua. Tästä syystä henkilöt on pidettävä lääkärin tarkkailun alaisena ainakin 48 tuntia onnettomuuden jälkeen.
- **Hengitettyä:** Tajuton pidettävä ja kuljetettava kyljellään.
- **Ihokosketuksessa:** Pestävä heti vedellä ja saippualla ja huuhdottava hyvin.
- **Aineen päästyä silmiin:**
Silmä huuhdotaan luomet auki juoksevan veden alla useita minutteja ja käännytään lääkärin puoleen.
- **Nieltyä:**
Saatettava lääkärin hoitoon.
Juotava runsaasti vettä ja huolehdittava raittiin ilman saannista. Käännyttävä välittömästi lääkärin puoleen.
- **4.2 Tärkeimmät oireet ja vaikutukset, sekä välittömät että viivästyneet**
Merkittäviä lisätietoja ei ole saatavilla.
- **4.3 Mahdollisesti tarvittavaa välitöntä lääketieteellistä apua ja erityishoitoa koskevat ohjeet**
Merkittäviä lisätietoja ei ole saatavilla.

KOHTA 5: Palontorjuntatoimenpiteet

- **5.1 Sammutusaineet**
- **Sopivat sammutusaineet:**
CO₂, kuivakemikaalisammutin tai vesisuihku. Suuremmat palot torjutaan vesisuihkulla tai alkoholeja kestäväällä vaahdolla.
- **5.2 Aineesta tai seoksesta johtuvat erityiset vaarat** Merkittäviä lisätietoja ei ole saatavilla.
- **5.3 Palontorjuntaa koskevat ohjeet**
- **Erikoinen suojarustus:**
Käytettävä hengityssuojainta.
Räjähdyks- ja palokaasuja ei saa hengittää.

KOHTA 6: Toimenpiteet onnettomuuspäästöissä

- **6.1 Varotoimenpiteet, henkilönsuojaimet ja menettely hätätilanteessa**
Käytettävä suojarustus. Suojautumattomat henkilöt pidettävä loitolla.
- **6.2 Ympäristöön kohdistuvat varotoimet:**
Ohennettava runsaalla vedellä.
Estettävä pääsy viemäriin/pintavesiin/pohjaveteen.
- **6.3 Suojarakenteita ja puhdistusta koskevat menetelmät ja -välineet:**
Ihottava nestettä sitovalla aineella (hiekkä, piimaa, hapon sidosaaine, yleisidosaine, sahajauho).

(jatkuu sivulla 4)

Käyttöturvallisuustiedote 1907/2006/EY, 31 artikla mukainen

Painatuspäivämäärä 02.11.2015

Versionumero 1

Tarkistus: 02.11.2015

Kauppanimike: TRISTAR 300 - BAD (bath preparation with TRISTAR 300 MU)

(jatkuu sivulla 3)

- Käytettävä neutralointiaineita.
Saastunut aine on jätteenä hävitettävä kohdan 13 mukaisesti.
Huolehdittava riittävästä tuuletuksesta.
- **6.4 Viittaukset muihin kohtiin**
 - Turvallista käsittelyä koskevia ohjeita kappaleessa 7.
 - Henkilökohtaista suojavarustusta koskevia ohjeita kappaleessa 8.
 - Aineen hävitystä koskevia ohjeita kappaleessa 13.

KOHTA 7: Käsittely ja varastointi

- **7.1 Turvallisen käsittelyn edellyttämät toimenpiteet**
- Säiliöt on pidettävä suljettuina.
- Huolehdittava hyvästä tuuletuksesta/imusta työpaikalla.
- Säiliöt avattava ja käsiteltävä varovasti.
- Vältettävä aerosolin muodostusta.
- **Palo- ja räjähdysuorjohjeet:** Pidettävä hengityssuojain käyttövalmiina.
- **7.2 Turvallisen varastoinnin edellyttämät olosuhteet, mukaan luettuina yhteensopimattomuudet**
- **Varastointi:**
- **Varastotiloille ja säiliöille asetettavat vaatimukset:** Ei erikoisvaatimuksia.
- **Yhteisvarastointiohjeet:** Ei tarvita.
- **Lisätietoja varastointiehtoihin:** Astiat on pidettävä tiiviisti suljettuina.
- **7.3 Erityinen loppukäyttö** Merkittäviä lisätietoja ei ole saatavilla.

KOHTA 8: Altistumisen ehkäiseminen ja henkilösuojaimet

- **Lisäohjeita teknisten laitteiden varustukseen:** Ei muita tietoja, ks. kohta 7.
- **8.1 Valvontaa koskevat muuttujat**
- **Aineosat työpaikkakohtaisin valvottavin raja-arvoin:**
- Tuote ei sisällä merkityksellisiä määriä aineita työpaikkakohtaisilla valvottavilla raja-arvoilla.
- **Lisäohjeet:** Tiedot perustuvat valmistushetkellä voimassaoleviin luetteloihin.
- **8.2 Altistumisen ehkäiseminen**
- **Henkilökohtainen suojavarustus:**
- **Yleiset suoja- ja hygieniatoimenpiteet:**
- Pidettävä loitolla elintarvikkeista, juomista ja rehuista.
- Likaantuneet, aineen saastuttamat vaatekappaleet on riisuttava välittömästi.
- Kädet on pestävä ennen taukoja ja työn päätyttyä.
- Suojavaatetus on säilytettävä erikseen.
- Vältettävä ihokosketusta ja kosketusta silmiin.
- **Hengityssuoja:**
- Lyhytaikaisessa tai vähäisessä altistuksessa hengityssuojasuodin; intensiivisessä tai pitempiaikaisessa rasituksessa ulkoilmasta riippumaton hengityssuojain.
- **Käsisuojus:**



Suojakäsineet

Käsinemateriaalin tulee olla tuotetta/ainetta/valmistetta kestävä ja läpäisemätöntä.

(jatkuu sivulla 5)

Käyttöturvallisuustiedote 1907/2006/EY, 31 artikla mukainen

Painatuspäivämäärä 02.11.2015

Versionumero 1

Tarkistus: 02.11.2015

Kauppanimike: TRISTAR 300 - BAD (bath preparation with TRISTAR 300 MU)

(jatkuu sivulla 4)

Suojakäsinemateriaalin valinnassa on otettava huomioon läpäisyajat, läpäisevyyserroin ja kuluminen.

- **Käsinemateriaali**

Soveltuvan käsinetyypin valikoima ei riipu yksinomaan materiaalista vaan myös muista laatuominaisuuksista ja vaihtelee eri valmistajilla. Koska tuote on valmiste, joka koostuu eri aineista, ei suojakäsinemateriaalin kestävyys ole ennalta arvioitavissa vaan pitää tarkistaa ennen käyttöä.

- **Käsinemateriaalin läpäisy aika**

Tarkka läpäisy aika on selvitettävä suojakäsinevalmistajalta ja sitä on noudatettava.

- **Silmäsuojus:**



Tiiviit suojalasit

- **Kehosuojus:** Työsuojavaatetus

KOHTA 9: Fysikaaliset ja kemialliset ominaisuudet

- **9.1 Fysikaalisia ja kemiallisia perusominaisuuksia koskevat tiedot**

- **Yleiset ohjeet**

- **Olomuoto:**

Muoto: Nestemäinen

Väri: Vihreä

- **Haju:** Tyypillinen

- **Hajukynnys:** Ei määrätty.

- **pH-arvo:** 2,4 - 2,9

- **Tilanmuutos**

Sulamispiste/sulamisalue: Ei määrätty.

Kiehumispiste/kiehumisalue: Ei määrätty.

- **Leimahduspiste:** Ei voida käyttää.

- **Syttyvyys (kiinteä, kaasumainen):** Ei voida käyttää.

- **Syttymislämpötila:**

Hajaantumislämpötila: Ei määrätty.

- **Itsesyttyvyys:** Tuote ei ole itsestään syttyvä.

- **Räjähdysvaara:** Tuote ei ole räjähdysvaarallinen.

- **Räjähdysrajat:**

Alempi: Ei määrätty.

Ylempi: Ei määrätty.

- **Höyrypaine:** Ei määrätty.

- **Tiheys:** 1,2 - 1,24 g/cm³

- **Suhteellinen tiheys** Ei määrätty.

- **Höyryn tiheys** Ei määrätty.

- **Höyrystymisnopeus** Ei määrätty.

(jatkuu sivulla 6)

Käyttöturvallisuustiedote 1907/2006/EY, 31 artikla mukainen

Painatuspäivämäärä 02.11.2015

Versionumero 1

Tarkistus: 02.11.2015

Kauppanimike: TRISTAR 300 - BAD (bath preparation with TRISTAR 300 MU)

(jatkuu sivulla 5)

- **Liukenevuus/sekoittuvuus veteen:** Täydellisesti sekoittuva.
- **Jakaantumiskerroin (-oktanolivesi):** Ei määrätty.
- **Viskositeetti:**
 - Dynaaminen:** Ei määrätty.
 - Kinemaattinen:** Ei määrätty.
- **9.2 Muut tiedot** Merkittäviä lisätietoja ei ole saatavilla.

KOHTA 10: Stabiilisuus ja reaktiivisuus

- **10.1 Reaktiivisuus**
- **10.2 Kemiallinen stabiilisuus**
- **Terminen hajoavuus / vältettävät olosuhteet:** Ei hajaantumista määräystenmukaisessa käytössä.
- **10.3 Vaarallisten reaktioiden mahdollisuus** Ei tiedossa vaarallisia reaktioita.
- **10.4 Vältettävät olosuhteet** Merkittäviä lisätietoja ei ole saatavilla.
- **10.5 Yhteensopimattomat materiaalit:** Merkittäviä lisätietoja ei ole saatavilla.
- **10.6 Vaaralliset hajoamistuotteet:** Tiedossa ei ole vaarallisia hajoamistuotteita.

KOHTA 11: Myrkyllisyyteen liittyvät tiedot

- **11.1 Tiedot myrkyllisistä vaikutuksista**
- **Välitön myrkyllisyys**

Luokittelurelevantti LD/LC50-arvot:

12336-95-7 chromium sulphate basic

Oraali	LD50	>3530 mg/kg (rat)
--------	------	-------------------

12125-02-9 Ammoniumkloridi

Oraali	LD50	1410 mg/kg (rat)
Dermaali	LD50	>2000 mg/kg (rat)
Inhaloituna	LC50/96H	42,91 mg/L (poisson/fish)

10043-35-3 Boorihappo

Oraali	LD50	3500 - 4100 mg/kg (rat)
Dermaali	LD50	>2000 mg/kg (lapin/rabbit)
	LC50	133 mg/l (daphnia) Daphnia magna

540-69-2 ammonium formate

Oraali	LD50	2250 mg/kg (mouse)
--------	------	--------------------

7758-02-3 kaliumbromidi

Oraali	LD50	> 2000 mg/kg (rat)
Dermaali	LD50	> 2000 mg/kg (lapin/rabbit)

- **Ensisijainen ärsyttävä vaikutus:**
- **Ihosityttävyys/ihoärsytys** Syövyttävä vaikutus ihoon ja limakalvoihin.
- **Vakava silmävaurio/silmä-ärsytys** Voimakas syövyttävä vaikutus.

(jatkuu sivulla 7)

Käyttöturvallisuustiedote

1907/2006/EY, 31 artikla mukainen

Painatuspäivämäärä 02.11.2015

Versionumero 1

Tarkistus: 02.11.2015

Kauppanimike: TRISTAR 300 - BAD (bath preparation with TRISTAR 300 MU)

(jatkuu sivulla 6)

Voimakas ärsyttävä vaikutus ja silmien vaurioitumisvaara.

· **Hengitysteiden tai ihon herkistyminen** Tiedossa ei ole stabiloivaa vaikutusta.

· **Toksikologisia lisätietoja:**

Tuote voi aiheuttaa EY:n yleisten luokitusdirektiivien mukaisesti valmisteissa seuraavat vaarat:

Haitallinen

Syövyttävä

Ärsyttävä

Aineen nieleminen syövyttää voimakkaasti suuta ja nielua; lisäksi se voi haavoittaa ruokatorvea ja vatsaa.

KOHTA 12: Tiedot vaarallisuudesta ympäristölle

· **12.1 Myrkyllisyys**

· **Vesimyrkyllisyys:**

12125-02-9 Ammoniumkloridi

	EC10 or NOEC long term value	2,52 mg/l (daphnia) 70 jours/days
	EC50/48H	136,6 mg/l (daphnia)
7758-02-3 kaliumbromidi		
Herkistäminen	EC50/48H	> 100 mg/L (daphnia)
	EC50/72H	> 440 mg/l (seaweeds)

· **12.2 Pysyvyys ja hajoavuus** Merkittäviä lisätietoja ei ole saatavilla.

· **12.3 Biokertyvyys** Merkittäviä lisätietoja ei ole saatavilla.

· **12.4 Liikkuvuus maaperässä** Merkittäviä lisätietoja ei ole saatavilla.

· **12.5 PBT- ja vPvB-arvioinnin tulokset**

· **PBT:** Ei voida käyttää.

· **vPvB:** Ei voida käyttää.

· **12.6 Muut haitalliset vaikutukset** Merkittäviä lisätietoja ei ole saatavilla.

KOHTA 13: Jätteiden käsittelyyn liittyvät näkökohdat

· **13.1 Jätteiden käsittelymenetelmät**

· **Suositus:** Ei voida hävittää yhdessä talousjätteiden kanssa. Ei saa päästää viemäristöön.

· **Puhdistamattomat pakkaukset:**

· **Suositus:** Hävitettävä virallisten määräysten mukaisesti.

· **Suosittelava puhdistusaine:** Vesi, johon tarvittaessa lisätään puhdistusaineita.

KOHTA 14: Kuljetustiedot

· **14.1 UN-numero**

· **ADR, IMDG, IATA**

UN1760

· **14.2 Kuljetuksessa käytettävä virallinen nimi**

· **ADR**

1760 SYÖVYTTÄVÄ NESTE, N.O.S. (chromium sulphate basic)

(jatkuu sivulla 8)

Käyttöturvallisuustiedote 1907/2006/EY, 31 artikla mukainen


Painatuspäivämäärä 02.11.2015

Versionumero 1

Tarkistus: 02.11.2015

Kauppanimike: TRISTAR 300 - BAD (bath preparation with TRISTAR 300 MU)

(jatkuu sivulla 7)

· IMDG, IATA	CORROSIVE LIQUID, N.O.S. (chromium sulphate basic)
· 14.3 Kuljetuksen vaaraluokka	
· ADR, IMDG, IATA	
	
· luokka	8 Syövyttävät aineet
· Lipuke	8
· 14.4 Pakkausryhmä	
· ADR, IMDG, IATA	III
· 14.5 Ympäristövaarat:	
· Marine pollutant:	Ei
· 14.6 Erityiset varotoimet käyttäjälle	Varoitus: Syövyttävät aineet
· Kemler-luku:	80
· EMS-numero:	F-A,S-B
· Segregation groups	Acids
· 14.7 Kuljetus irtolastina Marpol 73/78 - sopimuksen II liitteen ja IBC-säännösten mukaisesti	Ei voida käyttää.
· Kuljetus/lisätietoja:	
· ADR	
· Rajoitetut määrät (LQ)	5L
· Poikkeusmäärät (EQ)	Koodi: E1 Enimmäisnettomäärä sisäpakkausta kohti: 30 ml Enimmäisnettomäärä ulkopakkausta kohti: 1000 ml
· Kuljetuskategoria	3
· Tunnelirajoituskoodi:	E
· UN "Model Regulation":	UN1760, SYÖVYTTÄVÄ NESTE, N.O.S. (chromium sulphate basic), 8, III

KOHTA 15: Lainsäädäntöä koskevat tiedot

· 15.1 Nimenomaisesti ainetta tai seosta koskevat turvallisuus-, terveys- ja ympäristösäännökset tai -lainsäädäntö

· Direktiivi 2012/18/EU

· Nimetyt vaaralliset aineet - LIITE I sisältäviä aineita ei ole lueteltu

· Kansalliset määräykset:

· Muut määräykset, rajoitukset ja kiellot

· Erityistä huolta aiheuttavat aineet (SVHC) mukainen REACH, 57 artiklan

10043-35-3	Boorihappo
------------	------------

(jatkuu sivulla 9)

Käyttöturvallisuustiedote 1907/2006/EY, 31 artikla mukainen

Painatuspäivämäärä 02.11.2015

Versionumero 1

Tarkistus: 02.11.2015

Kauppanimike: TRISTAR 300 - BAD (bath preparation with TRISTAR 300 MU)

(jatkuu sivulla 8)

· **15.2 Kemikaaliturvallisuusarviointi:** Kemikaaliturvallisuusarviointia ei ole tehty.

KOHTA 16: Muut tiedot

Annetut tiedot perustuvat tämänhetkisiin tietoihimme. Ne eivät kuitenkaan anna takuuta tuotteen ominaisuuksista eivätkä aikaansaa sopimuksellista oikeussuhdetta.

· **Asiaankuuluvat lausekkeet**

- H302 Haitallista nieltynä.
- H312 Haitallista joutuessaan iholle.
- H314 Voimakkaasti ihoa syövyttävää ja silmiä vaurioittavaa.
- H315 Ärsyttää ihoa.
- H319 Ärsyttää voimakkaasti silmiä.
- H335 Saattaa aiheuttaa hengitysteiden ärsytystä.
- H360FD Saattaa heikentää hedelmällisyyttä. Voi vaurioittaa sikiötä.

· **Lyhenteet ja lyhytnimet:**

ADR: Accord européen sur le transport des marchandises dangereuses par Route (European Agreement concerning the International Carriage of Dangerous Goods by Road)
 IMDG: International Maritime Code for Dangerous Goods
 IATA: International Air Transport Association
 GHS: Globally Harmonised System of Classification and Labelling of Chemicals
 EINECS: European Inventory of Existing Commercial Chemical Substances
 ELINCS: European List of Notified Chemical Substances
 CAS: Chemical Abstracts Service (division of the American Chemical Society)
 LC50: Lethal concentration, 50 percent
 LD50: Lethal dose, 50 percent
 Acute Tox. 4: Acute toxicity, Hazard Category 4
 Skin Corr. 1B: Skin corrosion/irritation, Hazard Category 1B
 Skin Irrit. 2: Skin corrosion/irritation, Hazard Category 2
 Eye Dam. 1: Serious eye damage/eye irritation, Hazard Category 1
 Eye Irrit. 2: Serious eye damage/eye irritation, Hazard Category 2
 Repr. 1B: Reproductive toxicity, Hazard Category 1B
 STOT SE 3: Specific target organ toxicity - Single exposure, Hazard Category 3