

3D-metallisiepparit ympäristöä kuormittavien
metallien talteenotossa

Pro gradu -tutkielma
Jyväskylän yliopisto
Kemian laitos
30.07.2020
Jutta Koskinen

Tiivistelmä

Tämän pro gradu -tutkielman kirjallisessa osassa tarkastellaan teollistuneen maailman aiheuttamia ympäristöä kuormittavia metallipäästöjä ja niiden vaikutuksia. Tarkastelussa nostetaan esille ympäristön suojelemista varten luodut säännökset kuten EU:n laatimat ympäristölaatonormit sekä tutustutaan parhaaseen käyttökelpoiseen tekniikkaan ja sen raja- arvoihin. Painotetaan puhtaan veden tärkeyttä yhteiskunnan perusedellytyksenä ja tutustutaan Suomen vesihuoltoon sekä Suomessa esiintyviin teollisuuden aloihin ja niiden aiheuttamiin jätevesipäästöihin. Jätevesien puhdistukseen tarjotaan näkökulmaa ioninvaihtomateriaaleista, joita käsitellään tarkemmin rakenteen ja toimintaperiaatteen osalta. Ioninvaihtomateriaalit linkitetään lopulta innovatiiviseen 3D-tulostusteknologiaan, jossa hyödynnetään selektiivistä lasersintrausta. Tämän avulla ioninvaihtoon kykenevät materiaalit saadaan tulostettua huokoisen suodattimen muotoon, tehostaen ioninvaihtimien helppokäyttöisyyttä teollisuudessa. Yleisten 3D-tulostustekniikoiden läpikäynnin jälkeen luodaan vielä katsaus poikkeuksellisen suorituskykyiseen analyttiseen mittaamenetelmään ICP-OES, joka mahdollistaa nopean monialkuainemäärityksen.

Tutkielman kokeellisessa osassa keskityttiin metallijäämien poistamiseen ampumaratojen hulevesistä ja raskaiden raketinheittimien pesuvesistä. Ratkaisua metallien poistoon etsittiin ioninvaihtomateriaaleista; kehittämällä selektiivisen lasersintrauksen avulla 3D-tulostettuja kustomoituja metallisieppareita, joihin sisällytettiin tehokas ioninvaihtoon kykenevä materiaali Dowex 50WX8. Tutkimukset painottuivat metallisieppareiden toimintakyvyn tarkasteluun sisältäen talteenotto-, kinetiikka-, adsorptiokapasiteetti-, uudelleenikäytettävyys-, eluointi- ja regenerointikokeet.

Esipuhe

Pro gradu -tutkielma toteutettiin osana isompaa projektia Jyväskylän yliopiston epäorgaanisen ja analyyttisen kemian osastolla vuonna 2020, tammi-heinäkuun välisenä aikana. Tutkimusprojektin vastaavana ohjaajana toimi Professori Ari Väisänen ja projektin mahdollistajana Puolustusvoimien logistiikkalaitoksen esikunta ja Puolustushallinnon rakennuslaitos.

Tutkielmassa käytettyjen tieteellisten julkaisujen etsimiseen hyödynnettiin pääasiassa hakukonetta Google Scholar. Hakusanoina käytettiin muun muassa heavy metals, environment, ion exchange, 3D-printing, selective laser sintering ja metal scavenger. Lainsäädäntöön liittyvinä tietolähteinä toimivat Euroopan komission, valtioneuvoston ja ympäristökeskuksen viralliset verkkosivustot sekä oikeusministeriön Finlex internet-palvelu. Lisäksi painettuja julkaisuja hyödynnettiin sähköisessä muodossa olevan kirjallisuuden puuttuessa.

Olen hyvin kiitollinen minulle tarjoutuneesta upeasta lopputyömahdollisuudesta ja sen tiimoilta opituista tietotaidoista. Vilpittömät kiitokset etenkin ohjaajalleni Ari Väisäselle hänen pyyteettömästä ja kannustavasta neuvonannosta sekä tuesta läpi koko tutkielmaprojektini. Lisäksi haluan osoittaa kiitokseni vahvasti ohjauksessa mukana olleelle tutkijatohtori Elmeri Lahtiselle hänen joustavan vilpittömästä opastuksesta sekä Puolustusvoimien logistiikkalaitoksen esikunnalle ja Puolustushallinnon rakennuslaitokselle tutkimuksen mahdollistamisesta.

Jyväskylässä 30.07.2020

Jutta Koskinen

Sisällysluettelo

Tiivistelmä	i
Esipuhe.....	ii
Sisällysluettelo	iii
Käytetyt lyhenteet	vi
<u>KIRJALLINEN OSA</u>	
1 Johdanto.....	1
2 Ympäristöön päätyvät metallit	2
2.1 Metallien ympäristövaikutukset.....	2
2.1.1 Maaperä ja kasvit	4
2.1.2 Vesiympäristö.....	5
2.1.3 Ihmiset	6
2.2 Metallien ympäristölaatuvaatimukset.....	8
2.2.1 Pintavedet	8
2.2.2 Pohjavedet	10
2.3 Teollisuuden päästöt vesistöihin.....	11
2.3.1 Värimetalliteollisuus	11
2.3.2 Suuret polttolaitokset.....	12
2.3.3 Jätteiden käsittely	13
2.3.4 Jätteiden poltto	15
2.3.5 Lasiteollisuus.....	15
2.3.6 Pintakäsittely orgaanisia liuottimia hyödyntäen	16
2.3.7 Ampumaradat	17
3 Suomen vesihuolto	18
3.1 Vesihuollon kehitys	18
3.2 Vesihuolto ja lainsäädäntö.....	19
3.3 Vesihuolto tulevaisuudessa.....	19
3.4 Poikkeavien jätevesien johtaminen viemäriin	20
3.4.1 Raja-arvot	20
3.4.2 Raskasmetallit	22
3.4.3 Teollisuusjätevesisopimuksen piiriin kuuluva teollisuus	23
4 Metallien poisto vedestä	24
4.1 Ioninvaihtomateriaalit.....	24
4.1.1 Perusteet	25

4.1.2 Yleinen polymeerirakenne	27
4.1.3 Ioninvaihtokapasiteetti	29
4.1.4 Materiaalien kirjo	31
4.1.4.1 Ioninvaihtohartsit	31
4.1.4.2 Ioninvaihtohiilet	33
4.1.4.3 Mineraali-ioninvaihtimet	34
4.1.4.4 Synteettiset epäorgaaniset ioninvaihtimet	35
5 3D-tulostus	37
5.1 Yleiskatsaus	37
5.2 Tulostusmateriaalit	38
5.3 Kehityksen tuomat haasteet	39
5.4 Luokittelu.....	40
5.4.1 FDM	42
5.4.2 SLA	44
5.4.3 SLS	46
6 Hivenaineiden määrittäminen: ICP-OES	49
6.1 Yleistä.....	49
6.2 Rakenne ja toiminta	50
6.3 Mittaushäiriöt.....	51
 <u>KOKEELLINEN OSA</u>	
7 Työn tarkoitus	53
8 Käytetyt laitteet ja reagenssit	53
9 Käytetyt laskukaavat	55
9.1 ICP-OES-tulosten luotettavuus.....	55
9.2 Adsorptiokapasiteetin määrittäminen	55
10 Työn suoritus.....	56
10.1 Analyttinen mittaustarkkuus.....	56
10.1.2 Analyttinen tarkkuus ja tunnetut metallipitoisuudet	57
10.1.3 Analyttinen tarkkuus ja referenssimateriaali	60
10.2 Ioninvaihtomateriaalien kartoitus	63
10.3 3D-tulostetut metallisieparit	65
10.3.1 Valmistus.....	65
10.3.2 Talteenottokokeet	67
10.3.3 Kinetiikka	73
10.3.4 Adsorptiokapasiteetti.....	76

10.3.5 Uudelleenkäytettävyys	78
10.3.6 Eluointi ja regenerointi.....	79
11 Yhteenveto	82
Kirjallisuusluettelo.....	84

Käytetyt lyhenteet

AA-EQS	<i>Annual Average-Environmental Quality Standard,</i> Vuotuinen veden keskiarvopitoisuuden ympäristölaatu­normi
BAT	<i>Best Available Tecnique,</i> Paras käyttökelpoinen tekniikka
BAT-AEL	<i>Best Available Tecnique-associated emission levels,</i> Parhaan käytettävissä olevan tekniikan mukaiset päästötasot
CAD	<i>Computer-aided design,</i> Tietokoneavusteinen suunnittelu
EQS	<i>Environmental Quality Standard,</i> Ympäristölaatu­normi
FDM	<i>Fused filament fabrication,</i> 3D-tulostusteknologia
ICP-OES	<i>Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectroscopy,</i> Induktiivisesti kytketty plasma-optinen emissiospektrometria
LOD	<i>Limit of detection,</i> Havaitsemisraja
LOM	<i>Laminated object manufacturing,</i> 3D-tulostusteknologia
LOQ	<i>Limit of quantification,</i> Määrittämisraja
MAC-EQS	<i>Maximum Allowable Concentration-Environmental Quality Standard,</i> Hetkellisen vesipitoisuuden ympäristölaatu­normi
SLA	<i>Stereolithography,</i> 3D-tulostusteknologia: Stereolitografia
SLS	<i>Selective Laser Sintering,</i> 3D-tulostusteknologia: Selektiivinen lasersintraus
SRM1643e	<i>Reference material: Trace elements in water,</i> Referenssi materiaali: Hivenaineet vedessä

KIRJALLINEN OSA

1 Johdanto

Teollistunut maailma sekä väestönkasvu aiheuttavat huomattavaa ympäristön hyvinvoinnin heikkenemistä. Etenkin teollisuudesta maaperään ja vesistöihin päätyvät raskasmetallit ovat nousseet merkittäväksi ympäristöongelmaksi, joiden vaikutukset näkyvät ympäristön lisäksi eliöissä ja lopulta myös ihmisissä.^{1,2} Teollisuuden päästöjen vähentäminen onkin yksi merkittävistä edistysaskelista ympäristön hyvinvoinnin turvaamiseksi. Tämän vuoksi ympäristön pilaantumisen ehkäisemiseen on pyritty ja pyritään edelleenkin vaikuttamaan lainsäädännön avulla. Euroopan unionin laatimat ympäristölaatumormit³ yhtenäistävät ja ohjaavat ihmisten toimintaa kohti ympäristöystävällisempää suuntaa. Samoin Suomen lainsäädäntöön sisältyviä ympäristölakeja⁴ päivitetään ja tiukennetaan tarvittaessa; ympäristön ja samalla ihmisten tulevaisuuden turvaamiseksi.

Ympäristön heikkenevästä tilasta käydään paljon keskustelua, mutta puheista on siirryttävä konkreettisiin tekoihin. Ympäristön hyvinvoinnin parantamiseksi ja tiukentuvien ympäristömääräysten täyttämiseksi tarvitaan uusia, innovatiivisia ja kustannustehokkaita tekniikoita. Uusien tekniikoiden avulla pystyttäisiin vastaamaan vielä tehokkaammin muun muassa vesien laadun ylläpitämisen haasteisiin. Teknologian kehityksen merkitys nouseekin vahvasti esille, kun pyrkimyksenä on ylläpitää teollista elämäntapaa vahingoittamatta kuitenkaan arvokasta ympäristöämme.²

Tämän pro gradu -tutkielman kirjallisessa osassa luodaan yleiskatsaus ympäristöön päätyvistä raskasmetalleista, niiden lähteistä sekä vaikutuksista. Pääpaino keskitetään teollisuudesta aiheutuviin jätevesipäästöihin ja niille määrättyihin raja-arvoihin. Yhtenä vartenotettavana ratkaisuna puhtaan veden riittävyyteen tullaan linkittämään ioninvaihtomateriaalit, joita hyödynnetäänkin jo hyvin monipuolisissa sovelluksissa, mukaan lukien veden puhdistus. Tarkasteluun otetaan myös 3D-tulostusteknologiat, joita voidaan hyödyntää uusilla innovatiivisilla tavoilla. 3D-tulostuksen avulla ioninvaihtomateriaalit voidaan sisällyttää muun muassa helppokäyttöisten suodattimien muotoon, joita voidaan sitten hyödyntää haitallisten raskasmetallien poistossa jätevesistä.

2 Ympäristöön päätyvät metallit

Metallit ovat arvokkaita raaka-aineita monilla teollisuuden aloilla, niiden ilmentämien suotuisten ominaisuuksien vuoksi (mm. lämpö- ja mekaaniset ominaisuudet).⁵ EU painottaakin metalliraaka-aineiden saannin ja hyödyntämisen tärkeyttä teollisen toiminnan sekä talouskasvun osalta; korostaen nykyään hyvin vahvasti ympäristöarvoja.⁶ Kuitenkin useat teolliset, lääketieteelliset ja teknologiset sovellukset sekä koti- ja maatalous ovat aiheuttaneet raskasmetallien laajaa leviämistä ympäristöön.¹ Esimerkiksi erittäin myrkyllinen kadmium on päätenyt ympäristöön teollisuuden jätevesien mukana. Valitettavasti kadmiumilla on ollut varsin merkittävä rooli teollisuudessa. Sitä on hyödynnetty esimerkiksi pinnoitteissa, nikkelikadmiumakuissa, stabilointiaineissa ja erinäisissä metalliseoksissa. Myös fosfaattilannoitteiden valmistus ja käyttö ovat lisänneet kadmiumin päätymistä ympäristöön.² Taulukkoon 1 on koottu kadmiumin lisäksi muita raskasmetalleja ja niiden päästöjä aiheuttavia teollisuudenaloja.

Taulukko 1. Raskasmetallipäästöjä aiheuttava teollisuus²

Metalli	Raskasmetallipäästöjen lähteitä
Cd	Lannoite-, pinnoite-, metalliseos- ja akkuteollisuus
Pb	Lyijyammusten valmistus, akku-, galvanointi-, sähkö- ja terästeollisuus
Cr	Nahka-, parkitus-, galvanointi- ja tekstiiliteollisuus
Ni	Painatus-, galvanointi-, hopeajaloste-, metalliseos- ja akkuteollisuus
Zn	Galvanointi-, teräs-, messinki-, paperi- ja selluteollisuus
Cu	Kaivos-, metallurgia-, kemian-, teräs-, painatus-, galvanointi-, maali- ja lannoiteteollisuus

2.1 Metallien ympäristövaikutukset

Ympäristön pilaantuminen aiheuttaa keskustelua ja lisääntyviä kiistoja ihmisten keskuudessa.² Kestävän kehityksen ajatusmallin yhtenäistäminen ja eri osa-alueiden tasapainon löytäminen ovatkin merkittävässä roolissa yhtenäisen toimintamallin saavuttamisessa.⁷ Ympäriämme ilmeneviin epäkohtiin osataan kuitenkin puuttua nykyään jo paljon herkemmin, joka on suurimmaksi osaksi lisääntyneen ympäristötietoisuuden ansiota. Yhdeksi merkittäväksi huolenaiheeksi on noussut muun muassa haitallisten raskasmetallien kertyminen maaperään

sekä kasveihin ja lopulta ravintoketjun huipulle.⁸ Tämän vuoksi esimerkiksi teknologian kehityksen merkitys raskasmetallien poistamiseksi ympäristöstä on lisääntynyt merkittävästi.²

”Raskasmetalli” termiä käytetään nykyään yhä enemmän erinäisissä julkaisuissa sekä turvallisuutta koskevassa lainsäädännössä. Käsite voi johtaa harhaan, sillä sen käyttö on ollut hyvin epäjohdonmukaista ja selkeää listausta käsitteen alle kuuluvista alkuaineista ei ole. Yleisesti ottaen termiä ”raskasmetallit” käytetään kuitenkin ryhmänimenä metalleille ja puolimetalleille, joihin on liitetty käsite saastuminen sekä mahdollinen toksisuus tai ekotoksisuus.⁹ Yleisiä raskasmetalleihin liitettäviä ominaisuuksia ovat myös korkea atomipaino ja tiheys (suurempi kuin $4 \pm 1 \text{ g cm}^{-3}$)¹⁰ sekä myrkyllisyyden ilmeneminen jo pieninä pitoisuuksina.² Maaperän ja vesistöjen yleisimpiä myrkyllisiä mineraalisaasteita ovat muun muassa raskasmetallit Hg, Cd, Cu, Zn, Pb, Sn, Mn, Ag, Cr, Co, Ni ja As, jotka on nostettu esille havainnollistavassa kuvassa 1.¹⁰

H																	He
Li	Be										B	C	N	O	F	Ne	
Na	Mg										Al	Si	P	S	Cl	Ar	
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	.	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	..	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn	Nh	Fl	Mc	Lv	Ts	Og
		.	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
		..	Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr

Kuva 1. Korkean atomipainon ja tiheyden ($\rho \geq 4 \text{ g cm}^{-3}$) vuoksi raskasmetalleihin luokitellut alkuaineet, joista korostettuna yleisimmät maaperää ja vesistöjä kuormittavat raskasmetallit.

2.1.1 Maaperä ja kasvit

Nykyisessä teollistuneessa maailmassa raskasmetalleilla saastunut maaperä on yksi tärkeimmistä huolenaiheista. Raskasmetalleja pidetäänkin yhtenä merkitsevimmistä maaperän pilaantumisen lähteistä. Maaperän pilaantuminen johtuu useista metalleista, mutta erityisesti kuparista, nikkelistä, kadmiumista, sinkistä, kromista ja lyijystä. Maaperään päätyvät raskasmetallit ovat usein myrkyllisiä mikro-organismeille, mikä johtaa mikrobien populaatiokoon, monimuotoisuuden ja kokonaisaktiivisuuden muutoksiin. Raskasmetallit siirtävät vaikutuksellaan entsyymejä syntetisoivia mikrobiyhteisöjä, joka johtaa entsyymaattisten aktiivisuustasojen muutoksiin maaperässä.⁸

Maaperään päätyneet raskasmetallit ilmentävät vaikutustaan eri tavoin. Esimerkiksi kadmiumin on todettu olevan myrkyllisempi entsyymeille kuin lyijyn, joka johtuu kadmiumin paremmasta liikkuvuudesta sekä matalasta sitoutumiskyvystä maaperän kolloideihin. Molemmilta metalleilta löytyy kuitenkin useita negatiivisia vaikutuksia erinäisiin entsyymeihin liittyen. Lyijy vähentää merkittävästi ureaasi, katalaasi, invertaasi ja hapan fosfataasi entsyymien toimintaa. Kadmium heikentää puolestaan proteaasi, ureaasi, alkalinen fosfataasi ja arylsulfataasi entsyymien aktiivisuutta. Raskasmetalleista kromia esiintyy maaperässä kahdessa eri muodossa: Kolmenarvoinen kromi, Cr (III), on mikroravinne ja vaaraton, mutta kuudenarvoinen kromi, Cr (VI), on voimakkaasti hapettava aine ja näin ollen erittäin myrkyllinen. Sen tiedetään aiheuttavan korkeina pitoisuuksina ongelmia mikrobisolujen metaboliaan sekä aiheuttavan muutoksia mikrobiyhteisöjen koostumukseen. Hyvässä kunnossa oleva maaperä tarvitsee monimuotoista ja aktiivista mikrobitoimintaa maaperän rakenteen ylläpitämiseen, jonka vuoksi ympäristön raskasmetallipitoisuuksien valvonta on hyvin tärkeää.⁸

Kasvien kasvuun ja normaaliin aineenvaihduntaan tarvitaan pieniä määriä joitakin välttämättömiä metalleja kuten Co, Cu, Fe, Mn, Mo, Ni ja Zn, mutta optimaalisten pitoisuuksien ylitys johtaa kuitenkin helposti myrkytystilaan. Toisaalta raskasmetallit kuten Pb, Hg, Cd, As ja Se eivät ole todistetusti tarpeellisia kasvien fysiologisen toiminnan kannalta. Kohonnut maaperän lyijypitoisuus voi heikentää maaperän tuottavuutta ja jopa erittäin pienikin pitoisuus voi estää kasvien elintärkeitä prosesseja. Näitä prosesseja ovat muun muassa fotosynteesi, mitoosi sekä veden adsorptio. Raskasmetallien kertyminen kasveihin vaihtelee eri kasvilajien välillä. Lämpötila, pH, kosteus ja ravintoaineiden saatavuus vaikuttavat raskasmetallien imeytymiseen maaperästä kasveihin.⁸

2.1.2 Vesiympäristö

Teollisuuden jätevesien aiheuttama vesivarojen pilaantuminen on vakava ongelma. Ympäristörasitus kasvaakin veden saastumisen sekä puutteen vuoksi.² Esimerkiksi teollisuudesta vesiympäristöön päätyvät metallit kuten kadmium, koboltti, kupari, nikkeli, lyijy ja sinkki voivat aiheuttaa haitallisia seuraamuksia vesielämän kannalta.¹¹ Raskasmetallit voivat kasvattaa reaktiivisten happiradikaalien (ROS, *reactive oxygen species*) tuotantoa, joka voi aiheuttaa vakavaa hapettumisstressiä kaloissa sekä muissa vesieläimissä.⁸

Metallien taipumus myrkyllisyyteen vesiympäristössä vaihtelee kuitenkin suuresti vesikemian funktiona.¹¹ Eli tarkastelussa on otettava huomioon metallien monet mahdolliset esiintymismuodot sekä niihin suuresti vaikuttavat veden fysikaalis-kemialliset ominaisuudet kuten pH ja lämpötila. Esimerkiksi eläville organismeille myrkyllisimmiksi ovat osoittautuneet metallien vapaat ionimuodot. Metallionit voivat kuitenkin sitoutua myös erinäisiin ligandeihin, muodostaen kompleksiyhdisteitä kuten oksideja ja hydroksideja. Näiden lisäksi vesistöön päätyvät metallit voivat myös adsorboitua erinäisiin hiukkasiin, jolloin niiden myrkyllinen vaikutus vähenee.¹²

Vesijärjestelmiin päätyvät raskasmetallit sitoutuvat yleensä hiukkasiin, laskeutuvat lopulta vesistön pohjalle ja sedimentoituvat. Pintasedimentit toimivatkin hyvinä epäpuhtauksien säiliöinä vesistöissä. Sedimentteihin sitoutuneet metallit voivat kuitenkin aiheuttaa haitallista vaikutusta lähellä oleviin eliöihin, vaikka veden laatuvaatimukset osoittaisivat positiivista tulosta. Vesieläimiin kertyneet raskasmetallit siirtyvät ravintoketjussa ylöspäin ja kalasta onkin tullut kansanterveydellinen huolenaihe sen sisältämien epäpuhtauksien takia.⁸

Metallimyrkyllisyyteen vesistöissä vaikuttavat tyypillisesti siis metallien liukoisuusrajoitukset, sitoutumiset ligandeihin, imeytymiset erinäisiin kiinto- tai humiiniaineisiin sekä aineiden päätyminen ympäristölle saavuttamattomaan muotoon kuten mineraaleiksi. Myös samoista sitoutumispaikoista kilpailevien aineiden kuten kalsiumin, natriumin ja magnesiumin läsnäololla on havaittu olevan merkitystä. Metallien käyttäytyminen on myös hyvin vahvasti sidoksissa veden happamuuteen.¹¹

2.1.3 Ihmiset

Raskasmetallien myrkyllisyyteen vaikuttaa moni asia kuten altistumisreitti, annosvaste, kemiallinen ilmenemismuoto sekä myrkytyksen saaneen henkilön sukupuoli, ikä ja perimä. Kansanterveyden kannalta haitallisimpia metalleja ovat korkean myrkyllisyyden omaavat Cd, Pb, As, Cr ja Hg.¹ Useat metallit kuten Fe, Zn, Ca ja Mg ovat kuitenkin myös välttämättömiä biologisten prosessien toimivuuden osalta. Raskasmetallien päätyminen elintarvikkeisiin ja metallipitoisten elintarvikkeiden pitkään jatkuva käyttö voi aiheuttaa esimerkiksi elimistön tärkeiden ravintoaineiden toiminnan heikkenemistä, joka voi johtaa lopulta immunologisen puolustuskyvyn heikkenemiseen. Saastuneiden ruokakasvien hyödyntäminen onkin yksi merkittävin raskasmetalleille altistumisen lähde.⁸

Korkean myrkyllisyyden omaavat kadmiumyhdisteet ovat jo hyvin pienissä pitoisuuksissa erittäin haitallisia.⁸ Tupakansavu on yksi suurimmista kadmiumin altistumisen lähteistä ihmisille. Seuraavaksi merkittävin altistumisreitti on elintarvikkeet. Maaperään päässeet kadmiumpäästöt imeytyvät helposti kasveihin ja kertyvät myös eläinmaitoon sekä rasvakudokseen. Tämän vuoksi kadmiumille altistutaan syömällä niin kasvi- kuin eläinperäisiä tuotteita.¹³ Ihmisen kadmiumtoksisuuden kohde-elimä ovat maksa, istukka, munuaiset, keuhkot, aivot ja luut. Vakaviin haitallisiin terveysvaikutuksiin voidaan listata muun muassa karsinogeenisuus, hengityselin- ja maha-suolikanavan sairaudet, maksatoksisuus ja munuaisten vajaatoiminta.²

Raskasmetalleista lyijy aiheuttaa sekä fysiologisia, että neurologisia haittoja ihmisille. Kyseessä on hyvin haitallinen metalli, joka kerääntyy helposti ihmiskehoon aiheuttaen sairauksia kuten hermosto- ja munuaisvaurioita sekä syöpää.² Lyijyn alhaisesta geokemiallisesta liikkuvuudesta huolimatta, sitä on päässyt leviämään ympäristöön hyvin haitallisissa määrin. Ruoka on yksi merkittävimmistä lyijyaltistuksen lähteistä, mutta myös ilma ja juomavesi voivat sisältää haitallisia lyijypitoisuuksia. Lyijy voikin päätyä ihmiskehoon nieltynä sekä hengityselimistön kautta. Ruuan lisäksi lyijyä sisältävien astioiden käyttö voi lisätä niellyn lyijyannoksen määrää. Verenkiertoon päässyt lyijy jakautuu pääasiassa veren, pehmytkudoksen ja mineraalikudoksen välillä. Aikuisilla suurimman osan kehon lyijykuormituksesta kantavat kuitenkin luut ja hampaat, jotka sisältävät 95 prosenttia koko kehon lyijykuormituksesta. Lyijyaltistuksella on hyvin kriittisiä vaikutuksia erityisesti kasvuvaiheessa olevien lapsien hermoston kehitykseen.¹³

Puolimetalleihin kuuluva arseeni on myös yksi merkittävistä raskasmetalleista. Juomavesi on yksi epäorgaanisen arseenin pääasiallisista altistumlähteistä. Korkean arseenipitoisuuden omaavan pohjaveden nauttiminen ja siihen liittyvät ihmisten terveysvaikutukset ovat yleisiä useilla alueilla ympäri maailman. Elintarvikkeissa suurin arseenin lähde on pääosin kalat ja äyriäiset. Elintarvikkeiden sisältämän orgaanisen arseenin ei ole kuitenkaan todettu olevan yhtä haitallista kuin epäorgaanisessa muodossa esiintyvän arseenin.¹³ Yleisesti ottaen arseenin on todettu aiheuttavan ihmisissä proteiinien koaguloitumista eli jähmettymistä. Arseeni muodostaa myös komplekseja koentsyymien kanssa ja estää soluhengityksessä muodostuvan adensiinitrifosfaatin (ATP) tuotantoa. Kyseinen haitallinen metalli on mahdollisesti karsinogeeninen kaikissa hapettumisasteissaan.⁸

Kromi (III) on ihmisille välttämätön ravintoaine, jolla on merkitystä glukoosin, rasvan ja proteiinien aineenvaihdunnassa. Liiallinen altistuminen voi johtua kuitenkin kromia sisältävien elintarvikkeiden sekä veden käytöstä. Työperäinen altistuminen tapahtuu yleensä hengitysteiden kautta, mutta ihminen voi altistua kromille myös ihon välityksellä, joka esiintyy yleensä allergisena reaktiona. Kromin syöpää aiheuttavista vaikutuksista on hyvin vakuuttavia todisteita, mutta mekanismia sen osalta ei ole vielä ymmärretty.¹ Kromin on kuitenkin todettu aiheuttavan muun muassa maksa- ja munuaisvaurioita, keuhkojen tukkeutumista, oksentelua ja iho tulehduksia.⁸

Raskasmetalli elohopean myrkyllisyyteen vaikuttaa sen kemiallinen esiintymismuoto. Orgaanisessa muodossa esiintyvä elohopea on haitallisinta, josta hyvänä esimerkkinä voidaan mainita metyylielohopea. Elohopeaa havaitaan useissa elintarvikkeissa ja juomissa, mutta korkeimmat pitoisuudet löytyvät usein meriruuista. Orgaaniset elohopeayhdisteet ovat lipofiilisiä ja kulkeutuvatkin helposti solukalvojen läpi. Tämän vuoksi kohonneet elohopeapitoisuudet esiintyvät pääasiassa rasvaisissa kalalajeissa ja vähärasvaisten lajien maksassa.¹³ Elohopean aiheuttamiin mahdollisiin terveysvaikutuksiin kuuluvat aivojen, munuaisten, hengitys- sekä lisääntymiselinten vauriot. Elohopean osalta onkin laadittu hyvin tiukat päästönormit.²

2.2 Metallien ympäristölaatunormit

Ympäristölaatunormit ovat ehtoja, jotka on tehty ihmisten terveyden ja ympäristön suojelemiseksi. Puhutaan siis vaarallisten ja haitallisten aineiden pitoisuusraja-arvoista ympäristössä, joita ei saa ihmisen terveyden tai ympäristön suojelemisen vuoksi ylittää. EU:n määrittämille prioriteettiaineille sekä kansallisesti määritetyille haitallisille aineille on asetettu ympäristölaatunormit eli EQS-arvot (*Environmental Quality Standard*). Pitoisuusraja-arvoja on määritetty niin vesiympäristöille kuin myös eliöille. Vaarallisille ja haitallisille aineille asetettujen ympäristölaatunormien on täytyttävä, jotta voidaan puhua kemiallisesti hyvässä tilassa olevasta ympäristöstä.³

2.2.1 Pintavedet

Sovellettaessa ympäristölaatunormeja on huomioitava pistemäisten päästöjen lisäksi veden laatuun vaikuttavat muut mahdolliset tekijät kuten ilman kautta kulkeutuvat aineet. On pystyttävä huomioimaan myös vesistöjen luontaiset kemialliset muutokset sekä säähän ja vuodenaikaan liittyvät vaihtelut. On olemassa kahdenlaisia EQS-arvoja ja ne on määritetty erikseen sisä- ja merivesille: vuotuinen veden keskiarvopitoisuus (AA-EQS, *Annual Average-EQS*) ja hetkellinen vesipitoisuus (MAC-EQS, *Maximum Allowable Concentration-EQS*). AA-EQS osoittaa aritmeettisen keskiarvorajan samalta paikalta otettujen vesinäytteiden pitoisuuksista. MAC-EQS arvoa hyödynnetään, jos huomataan veden pitoisuusvaihteluja. Tällöin ilmoitettu arvo osoittaa rajan, jota suuremmaksi pitoisuus ei saisi hetkellisestikään nousta.³ Yleisesti ottaen aineiden pitoisuusraja-arvot määritetään vesipitoisuutena, mutta joidenkin metallien kohdalla arvot on asetettu myös kalojen sisältämille pitoisuuksille (esim. elohopea).¹⁴

Puhuttaessa metallien ympäristölaatunormeista on tärkeää huomata, käsitelläänkö liukoisia vai biosaatavia pitoisuuksia. Biosaatavuudella tarkoitetaan aineiden pääsyä eläviin organismeihin eli toisin sanoen kulkeutumista ravintoketjuihin.³ Metallien käyttäytymisen parempi ymmärtäminen on tehnyt eron näiden termien välille. Metallien reaktiivisesta luonteesta johtuen ne voivat esiintyä vedessä joko vapaina metalli-ioneina tai sitoutuneena epäorgaanisiin sekä orgaanisiin yhdisteisiin. Näistä vapaat metalli-ionit ovat pääsääntöisesti biosaatavia. On kehitetty laskentamalleja, joilla pyritään määrittämään tämän metallimuodon osuutta kokonaismäärästä.¹⁵

Merivesissä kadmiumin, lyijyn ja nikkelin AA-EQS sekä MAC-EQS arvot liittyvät veteen liuenneeseen pitoisuuteen. Sisävesissä lyijyn ja nikkelin kyseiset arvot ovat biosaatavia pitoisuuksia, mutta kadmiumin kohdalla liukoisia (taulukko 2).^{3,14} Liukoinen pitoisuus on siis osa kokonaispitoisuudesta ja samaan tapaan biosaatava osa on vain tietty osa liukoisesta pitoisuudesta.¹⁴ Tämän vuoksi mitattujen kokonaispitoisuuksien jäädessä EQS-arvoja pienemmiksi, voidaan todeta, että liukoinen sekä biosaatava pitoisuus olisivat näin ollen myös EQS-arvoja pienempiä.¹⁴

Arvioitaessa seurantatuloksia suhteessa ympäristölaatuunormeihin olisi hyvä huomioida biosaatavuuden ja liukoisuuden lisäksi myös luontainen taustapitoisuus lisäämällä se annettuun EQS-arvoon. Käytännössä luontainen taustapitoisuus on pintavedessä esiintyvä metallipitoisuus, joka on ihmistoiminnan vaikutuksen vuoksi suurentunut, mutta hyvin vähäisessä määrin. Aineiden pitoisuudet luonnontilaisilla alueilla onkin yksi taustapitoisuuden arviointiin käytettävistä lähteistä.³ Taulukkoon 2 on koottu vesipuitedirektiivin mukaisesti vesiympäristölle vaaralliseksi ja haitalliseksi määritettyjen metallien EQS-arvoja pintavesissä.¹⁶

Taulukko 2. Määritetyt ympäristölaatuunormit (EQS-arvot) vesiympäristölle vaarallisille ja haitallisille metalleille pintavesissä,¹⁶ yksikössä $\mu\text{g L}^{-1}$

Metalli	AA-EQS Sisämaan pintavedet	AA-EQS Merivedet ja muut pintavedet	MAC-EQS Sisämaan pintavedet	MAC-EQS Merivedet ja muut pintavedet
Kadmium ja kadmiumyhdisteet (veden kovuudesta riippuen) *	$\leq 0,08$ (luokka 1) 0,08 (luokka 2) 0,09 (luokka 3) 0,15 (luokka 4) 0,25 (luokka 5)	0,2	$\leq 0,45$ (luokka 1) 0,45 (luokka 2) 0,6 (luokka 3) 0,9 (luokka 4) 1,5 (luokka 5)	$\leq 0,45$ (luokka 1) 0,45 (luokka 2) 0,6 (luokka 3) 0,9 (luokka 4) 1,5 (luokka 5)
Lyijy ja lyijy-yhdisteet	1,2	1,3	14	14
Elohopea ja elohopeayhdisteet	-	-	0,07	0,07
Nikkeli ja nikkeliyhdisteet	4	8,6	34	34

* Kadmium ja kadmiumyhdisteiden osalta ympäristölaatuunormit vaihtelevat riippuen veden kovuudesta: luokka 1) $< 40 \text{ mg CaCO}_3 \text{ L}^{-1}$, luokka 2) $40 - < 50 \text{ mg CaCO}_3 \text{ L}^{-1}$, luokka 3) $50 - < 100 \text{ mg CaCO}_3 \text{ L}^{-1}$, luokka 4) $100 - < 200 \text{ mg CaCO}_3 \text{ L}^{-1}$ ja luokka 5) $\geq 200 \text{ mg CaCO}_3 \text{ L}^{-1}$.

2.2.2 Pohjavedet

Pintavesien tavoin myös pohjavesien suojeluun pyritään vaikuttamaan kansallisella lainsäädännöllä. Ympäristönsuojelulakiin (527/2014) on kirjattu pykälän 17 kohdalle pohjaveden pilaamiskielto, joka on hyvin keskeinen pohjaveden suojelun pykälä. Pilaamiskielto estää kiellettyjen aineiden päästämisen pohjaveteen, jos ne aiheuttavat vaaraa tai haittaa terveydelle ja ympäristölle.⁴ Valtioneuvoston asetus vesiympäristölle vaarallisista ja haitallisista aineista (1022/2006) sisältää listauksen kielletyistä suorista ja välillisistä päästöistä pohjaveteen. Tällä listalla esiintyvät muun muassa metallit ja niiden yhdisteet. Kuitenkaan vähäisten päästöjen joutuminen pohjaveteen ei ole merkityksellistä, jos niistä ei aiheudu pohjaveden laadun heikkenemistä tai sen vaaraa nyt eikä tulevaisuudessa.¹⁶ Pohjaveden ympäristölaatunormit metallien sekä puolimetallien osalta on esitetty taulukossa 3.

Taulukko 3. Pohjaveden ympäristölaatunormit metalleille ja puolimetalleille ¹⁷

Metallit/ puolimetallit	Pohjaveden ympäristölaatunormi ($\mu\text{g L}^{-1}$)
Elohopea, Hg	0,06
Kadmium, Cd	0,4
Koboltti, Co	2
Kromi, Cr	10
Kupari, Cu	20
Lyijy, Pb	5
Nikkeli, Ni	10
Sinkki, Zn	60
Antimoni, Sb	2,5
Arseeni, As	5

2.3 Teollisuuden päästöt vesistöihin

EU:n määrittämän teollisuusdirektiivin (2010/75/EU) säännökset asetettiin täytäntöön Suomessa vuonna 2014, voimaan tullessa ympäristönsuojelulaissa (527/2014)⁴. Direktiiviin on koottu yhtenäinen kokonaisuus useista aiemmista teollisuuden päästöjä käsittelevistä direktiiveistä ja sillä on pyritty yhtenäistämään EU:ssa toimivien teollisuuslaitosten ympäristöominaisuusvaatimuksia; painottamalla sitoutumista päätelmään parhaasta käyttökelpoisesta tekniikasta.¹⁸

Paras käyttökelpoinen tekniikka eli BAT (*Best Available Technique*) on nimensäkin perusteella paras menettelytapa, jolla voidaan ehkäistä teollisuuden toiminnan aiheuttamaa ympäristön saastumista. Puhutaan siis tehokkaista ja kehittyneistä, teknisesti ja taloudellisesti toteuttamiskelpoisista tuotanto- ja puhdistusmenetelmistä teollisuudessa. Tarkoituksena minimoida lisäksi mahdolliset ympäristövaikutukset myös toiminnan suunnittelun, rakentamisen, ylläpidon, käytön kuin lopettamistavankin osalta. Lyhennettä BAT-AEL (*Best Available Technique- associated emission levels*) käytetään, kun puhutaan päästötasoista, jotka on määrätty parhaan käytettävissä olevan tekniikan mukaisesti.¹⁸ Tulevissa kappaleissa käydään läpi Suomessa esiintyviä teollisuudenaloja, joissa tulisi tarpeen mukaan hyödyntää BAT-päätelmiä. Tarkastelussa keskitytään metallipitoisuuksiin ja niiden esiintymiseen jätevesissä, joita johdetaan lopulta vesistöihin.

2.3.1 Värimetalliteollisuus

Värimetalliteollisuuden osalta BAT-AEL-arvoja on määrätty lyijyn, kuparin, sinkin, tinan, jalometallien, kadmiumin, kobolttin, nikkelin ja ferroseosten tuotannosta syntyville jätevesipäästöille. BAT-päätelmien soveltamisalaan kuuluvia värimetalliteollisuuden laitoksia on Suomessa toiminnassa 12 kappaletta. Näistä kahdeksalla tehtaalla tuotetaan edellä esitetyn listan mukaisia värimetalleja ja seitsemältä laitokselta on suoria jätevesipäästöjä vesistöihin, jotka syntyvät konkreettisesti itse värimetallien tuottamisesta. Tällä hetkellä BAT-päätelmiä on sovellettu ainoastaan yhden laitoksen kohdalla, mutta kahden muun laitoksen lupapäätöksissä on kuitenkin sovellettu jo luonnosvaiheessa olleita päätelmiä.¹⁹ Taulukkoon 4 on koottu BAT-päästötasot eri värimetalliteollisuuden tuotannosta syntyville suorille päästöille vesistöihin, vuorokausikeskiarvoina ilmaistuna.

Taulukko 4. BAT-päästötasot vuorokausikeskiarvoina eri värimetalliteollisuuden tuotannosta syntyville suorille jätevesipäästöille vesistöihin,²⁰ yksikössä mg L⁻¹

Parametri	Eri värimetallien tuotanto					
	Kupari	Lyijy ja/tai tina	Sinkki ja/tai kadmium	Jalometallit	Nikkeli ja/tai koboltti	Ferroseokset
Hopea, Ag	NR			≤ 0,6	NR	
Arseeni, As	≤ 0,1*	≤ 0,1	≤ 0,1	≤ 0,1	≤ 0,3	≤ 0,1
Kadmium, Cd	0,02-0,1	≤ 0,1	≤ 0,1	≤ 0,05	≤ 0,1	≤ 0,05
Koboltti, Co	NR	≤ 0,1	NR		0,1-0,5	NR
Kokonaiskromi, Cr	NR					≤ 0,2
Kromi VI, Cr-VI	NR					≤ 0,05
Kupari, Cu	0,05-0,5	≤ 0,2	≤ 0,1	≤ 0,3	≤ 0,5	≤ 0,5
Elohopea, Hg	0,005-0,02	≤ 0,05	≤ 0,05	≤ 0,05	≤ 0,05	≤ 0,05
Nikkeli, Ni	≤ 0,5	≤ 0,5	≤ 0,1	≤ 0,5	≤ 2	≤ 2
Lyijy, Pb	≤ 0,5	≤ 0,5	≤ 0,2	≤ 0,5	≤ 0,5	≤ 0,2
Sinkki, Zn	≤ 1	≤ 1	≤ 1	≤ 0,4	≤ 1	≤ 1

NR = ei merkityksellinen

* Jos tehdään kokonaissyötön arseenipitoisuus on korkea, BAT-AEL-arvo voi olla enintään 0,2 mg L⁻¹

2.3.2 Suuret polttolaitokset

Suomessa toimii 122 kappaletta BAT-päätelmien soveltamisalaan kuuluvaa suurta polttolaitosta. Osa näistä laitoksista johtaa savukaasujen puhdistuksesta aiheutuvat jätevetensä puhdistettavaksi jätevedenpuhdistamoille, mutta osalta syntyy vesistöön johdettavia jätevesiä. Rikinpoistolaitosten jätevedet sekä savukaasupesurien ja -lauhduttimien lauhdevedet ovat jätevesiä mitkä syntyvät polttolaitosten savukaasujen käsittelystä. Savukaasulauhduttimien päätarkoitus on yleisesti ottaen energiatehokkuuden lisääminen polttolaitoksilla, mutta lauhdevesiin sitoutuu samalla myös jonkin verran epäpuhtauksia. Vesistöihin johdettavia jätevesiä koskevissa raja-arvoissa ja lupamääräyksissä ilmeneekin suhteellisen paljon vaihtelua eri laitosten välillä, riippuen esimerkiksi jätevesien lähteestä.¹⁹ Taulukossa 5 on esillä BAT- päästötasot (metallit ja puolimetallit) savukaasujen käsittelystä syntyvien vesistöön päätyvien suorien päästöjen osalta, vuorokausikeskiarvoina ilmaistuna.

Taulukko 5. Polttolaitosten savukaasujen käsittelystä vesistöön päätyvien suorien jätevesien BAT-päästötasot vuorokausikeskiarvoina metallien ja puolimetallien osalta²¹

Metallit/ puolimetallit	BAT-AEL ($\mu\text{g L}^{-1}$)
Arseeni, As	10-50
Kadmium, Cd	2-5
Kromi, Cr	10-50
Kupari, Cu	10-50
Elohopea, Hg	0,2-3
Nikkeli, Ni	10-50
Lyijy, Pb	10-20
Sinkki, Zn	50-200

2.3.3 Jätteiden käsittely

BAT-päätelmien soveltamisalaan kuuluvia jätteiden käsittelyyn keskittyviä laitoksia on Suomessa 145 kappaletta. Suomen ympäristökeskuksen tekemässä osakatsauksessa on selvitetty 78 laitoksen toimintamalleja, joiden ympäristölupamääräykset jätevesin osalta on annettu vuosien 2010-2017 aikana. Hyvin positiivinen huomio oli, että näistä laitoksista vain kolme suorittaa suoria päästöjä vesistöihin, jonka vuoksi niihin tulee myös soveltaa BAT- päästötasoja. Suurimmalla osalla laitoksista ei synny lainkaan prosessijätevesiä ja näitä laitoksia on yhteensä 51. Loput 24 laitosta kierrättää vesiä omissa prosesseissa tai toimittaa niitä eteenpäin jätevedenpuhdistamoille. Kolmen BAT-päätelmän piiriin kuuluvan laitoksen ympäristöluvissa on jo asetettu jätevesipäästöraja-arvot BAT-päätelmien mukaan, jonka lisäksi on annettu myös raja-arvot vuosittaiselle kuormitukselle. Eroa BAT-päätelmiin on kuitenkin pitoisuusraja-arvojen vertailujaksoissa. Vertailujaksot ovat yleisesti ottaen pidempiä (kuukausi-, neljännesvuosi- tai vuosikeskiarvot) kuin BAT-päätelmän ohjeistamat.¹⁹ Taulukkoon 6 on koottu BAT-päästötasot vesistöihin päätyville suorille sekä epäsuorille jätevesipäästöille metallien ja puolimetallien osalta.

Taulukko 6. Jätteiden käsittelystä vesistöön päätyvien suorien ja epäsuorien jätevesipäästöjen BAT-päästötasot metallien ja puolimetallien osalta ²²

Metallit/ puolimetallit	BAT-AEL	Jätteiden käsittelyprosessi
Arseeni, Ar	0,01-0,05 mg/l	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Mekaaninen käsittely metallijätteen silppureissa ▪ VFC- ja/tai VHC-yhdisteitä sisältävien sähkö- ja elektroniikkalaiteromun käsittely ▪ Jätteiden mekaaninen biologinen käsittely ▪ Jäteöljyn uudelleenjalostaminen ▪ Lämpöarvoisten jätteiden fysikaalis-kemiallinen käsittely ▪ Kiinteiden ja/tai tahnamaisten jätteiden fysikaalis-kemiallinen käsittely ▪ Käytettyjen liuottimien regenerointi ▪ Kaivetun saastuneen maaperän pesu vedellä
Kadmium, Cd	0,01-0,05 mg/l	
Kromi, Cr	0,01-0,15 mg/l	
Kupari, Cu	0,05-0,5 mg/l	
Lyijy, Pb	0,05-0,1 mg/l*	
Nikkeli, Ni	0,05-0,5 mg/l	
Elohopea, Hg	0,5-5 µg/l	
Sinkki, Zn	0,1-1 mg/l**	
Arseeni, Ar	0,01-0,1 mg/l	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Vesipohjaisten nestejätteiden käsittely
Kadmium, Cd	0,01-0,1 mg/l	
Kromi, Cr	0,01-0,3 mg/l	
Kromi VI, Cr- VI	0,01-0,1 mg/l	
Kupari, Cu	0,05-0,5 mg/l	
Lyijy, Pb	0,05-0,3 mg/l	
Nikkeli, Ni	0,05-1 mg/l	
Elohopea, Hg	1-10 µg/l	
Sinkki, Zn	0,1-2 mg/l	

* Mekaaninen käsittely metallijätteen silppureissa: BAT-AEL-arvo voi olla enintään 0,3 mg L⁻¹

** Mekaaninen käsittely metallijätteen silppureissa: BAT-AEL-arvo voi olla enintään 2 mg L⁻¹

2.3.4 Jätteiden poltto

Jätteiden polton osalta BAT-päätelmien soveltamisalaan kuuluvia laitoksia on Suomessa yhteensä yhdeksän. Päästötasot on määrätty ainoastaan savukaasun lauhdutuksesta ja pohjatuhan käsittelystä syntyville jätevesipäästöille. Kartoituksen perusteella yksikään jätteenpolttolaitoksista ei kuitenkaan päästä edellä mainituista lähteistä syntyviä jätevesiään vesistöihin. Pohjatuhan ei käsitellä yhdelläkään laitoksella Suomessa siten, että niistä syntyisi jätevesiä. Viiden laitoksen savukaasujen lauhdutuksesta ei synny jätevesiä ollenkaan ja jäljelle jäävien neljän laitoksen savukaasujen käsittelystä syntyvät jätevedet toimitetaan puhdistukseen muualle esim. kunnalliselle puhdistamolle.¹⁹ BAT-päästötasot metallien ja puolimetallien osalta jätteiden polttoon liittyen on nostettu kuitenkin esille taulukossa 7.

Taulukko 7. Jätteiden poltosta vesistöön päätyvien suorien ja epäsuorien jätevesipäästöjen BAT-päästötasot metallien ja puolimetallien osalta²³

Metallit/ puolimetallit	Prosessi	BAT-AEL (mg L⁻¹)
Arseeni, As	FGC	0,01-0,05
Kadmium, Cd	FGC	0,005-0,03
Kromi, Cr	FGC	0,01-0,1
Kupari, Cu	FGC	0,03-0,15
Elohopea, Hg	FGC	0,001-0,01
Nikkeli, Ni	FGC	0,03-0,15
Lyijy, Pb	FGC Pohjatuhan käsittely	0,02-0,06
Antimoni, Sb	FGC	0,02-0,9
Talium, Tl	FGC	0,005-0,03
Zn, Sinkki	FGC	0,01-0,5

FGC = *flue gas condensing*, savukaasun lauhdutus

2.3.5 Lasiteollisuus

Suomessa lasiteollisuus ei tuota merkittäviä päästöjä vesistöihin. BAT-päätelmien soveltamisalaan kuuluvia laitoksia on yhteensä kuusi ja melkein kaikissa prosessivedet kulkevat suljetussa kierrossa. Yhden laitoksen osalta prosessivesiä kierrätetään osittain, mutta poistuvat jätevedet kuljetetaan käsittelyyn muualle. Lasiteollisuudesta päätyy vesistöihin kuitenkin pieniä määriä puhtaita prosessivesiä ja jäähdytysvettä, mutta niistä ei aiheudu

merkittävää kuormitusta ympäristölle. Tähän mennessä Suomen lasiteollisuuslaitoksien toimintamalleihin ei ole ollut tarvetta hyödyntää BAT-päästötaasoja.¹⁹ Lasin valmistuksesta syntyville pintavesiin johdetuille jätevesille määrätyt BAT-päästötasot on nostettu kuitenkin esille metallien ja epämetallien osalta taulukossa 8.

Taulukko 8. Lasiteollisuudesta pintavesiin johdettavien jätevesipäästöjen BAT-päästötasot metalleille ja puolimetalleille²⁴

Metallit/ puolimetallit	BAT-AEL kokoomanäyte* (mg L⁻¹)
Lyijy, Pb	< 0,05 – 0,3**
Antimoni, Sb	< 0,5
Arseeni, As	< 0,3
Barium, Ba	< 3,0
Sinkki, Zn	< 0,5
Kupari, Cu	< 0,3
Kromi, Cr	< 0,3
Kadmium, Cd	< 0,05
Tina, Sn	< 0,5
Nikkeli, Ni	< 0,5
Boori, B	< 1-3

* Arvot viittaavat kahden tai 24 tunnin aikana otettuun kokoomanäytteeseen

** Vaihteluvälin korkeampi arvo liittyy lyijykristallilasin valmistuksen jatkoprosesseihin

2.3.6 Pintakäsittely orgaanisia liuottimia hyödyntäen

Suomessa on toiminnassa 22 laitosta, jotka tekevät pintakäsittelyitä orgaanisia liuottimia hyödyntäen ja kuuluvat BAT-päätelmien soveltamisalaan. Heinäkuussa 2019 tulleessa BAT-päätelmäluonnoksessa²⁵ ainoastaan nauhapinnoituksesta sekä ajoneuvojen ja lentokoneiden pinnoituksesta syntyville vesiin johdettaville jätevesille annettiin päästöarvoja. Päätoimialaltaan kyseisiä toimintoja tekeviä laitoksia on 22:sta vain kolme. Näistä kolmesta laitoksesta yksikään ei johda jätevesiään vesistöihin. Yksi laitos kierrättää prosessivetensä suljetussa kierrossa ja kahden muun laitoksen jätevedet menevät esikäsittelyn jälkeen kunnalliselle jätevedenpuhdistamolle.¹⁹ Voidaankin päätellä, että kyseiset laitokset hoitavat vastuullisesti jätevesiensä käsittelyn sekä hävittämisen. Suomessa on otettu kaiken kaikkiaan hyvin nopeasti vastaan ajatus parhaasta käyttökelpoisesta tekniikasta ja sitä pyritäänkin hyödyntämään jo useiden teollisuusalojen ja -laitosten osalta.

2.3.7 Ampumaradat

BAT-päätelmiä on sovellettu pääasiallisesti teollisille toiminnoille, joiden ympäristönsuojelutekniikka on jo hyvin pitkälle kehittynyttä. Ampumaratatoiminta poikkeaa kuitenkin oleellisesti teollisuudesta, mutta kyseessä on vakiintunut toiminta, josta aiheutuu myös ongelmallisia metallipitoisia päästöjä ympäristöön. Haitta-aineet kulkeutuvat ampumaradoilta niin pohja- kuin pintavesiin. Ampumaratojen BAT-selvitys ja -arviointi aloitettiin vuonna 2010. Merkittävimmät haitta-aineet ovat haulien ja luotien sisältämät lyijy, kupari, antimoni ja sinkki. Kyseisistä raskasmetalleista ei yleensä aiheudu lyhyen aikavälin ympäristövaikutuksia, koska haulien ja luotien rapautuminen ja kulkeutuminen maaperässä on yleisesti ottaen hidasta. Maaperän happamuus ja kosteus nopeuttavat kuitenkin rapautumista.²⁶

Normaalista poiketen minimi- ja maksimipäästötasojen sijaan ampumaratojen BAT-tekniikan määrittelyn lähtökohdat ovat olleet toiminnan ympäristövaikutusten hyväksyttävän tason määrittely. Pyrkimyksenä esimerkiksi jätteiden määrän ja haitallisuuden vähentäminen sekä mahdollisuudet käyttää entistä ympäristöystävällisempiä aineita. Ampumaratojen sijainti- ja ympäristöolosuhteet sekä ampumatoiminnan laatu vaihtelevat merkittävästi, jonka vuoksi yhden yksiselitteisen BAT-tekniikan määrittely ei ole mahdollista. Tämän takia parasta käyttökelpoista tekniikkaa sovelletaan kohdekohtaisesti.²⁶

3 Suomen vesihuolto

Yhteiskunnan yksi tärkeimpiä perusedellytyksiä on luotettava vesihuolto. Talousvettä tarvitaan hyvin moniin käyttötarkoituksiin kuten esimerkiksi terveyden ylläpitämiseen ja asumisen, tuotantotoiminnan sekä yhteiskunnan palveluiden edellytysten varmistamiseen. Tämän vuoksi talousveden puhtaus, riittävyys ja toimintavarmuus esiintyvät isossa roolissa nykyisessä yhteiskunnassamme. Perusteellisella viemäroinnillä sekä tehokkaalla jätevesien puhdistuksella pystytään ylläpitämään ympäristön hyvinvointia ja ehkäisemään terveydellisten haittojen syntyä.²⁷

3.1 Vesihuollon kehitys

Vesihuolto ja vesihuollonpalvelut on toteutettu Suomessa hyvin mallikkaasti. Tarjolla on hyvin kattavat, luotettavat ja turvalliset vesijärjestelmät sekä maailmanlaajuisesti huipputasolla oleva yhdyskuntien jätevedenpuhdistus. Tämä kaikki sai alkunsa, kun Helsinkiin rakennettiin vuonna 1876 Suomen ensimmäinen vesilaitos. Kehitys vesihuollon osalta oli hyvin nopeaa ja yhdyskuntavesien saatavuuden hyvä taso saavutettiin jo 1900-luvun puoliväliin päästessä. Vesijohtoverkostojen rakentamisen yhteydessä kehitettiin myös viemärointiä, mutta itse jätevesiin ja niiden käsittelyyn kiinnitettiin voimakkaammin huomiota vasta 1960 – 1980- luvulla. Perusjärjestelmiä on uudistettu ja laajennettu moneen otteeseen ja nyt 2020-luvulla voidaan todeta, että Suomella on todella kattavat ja kansainvälisen tason korkealaatuiset vesihuoltopalvelut.²⁷

Suurin osa suomalaisista nauttii vesihuoltolaitosten tarjoamista palveluista. Tällä hetkellä vesihuoltolaitosten verkostoista jaetaan talousvettä noin 90:lle prosentille Suomen talouksia ja viemäroinnin sekä keskitetyn jätevedenkäsittelyn piirissä on 85 prosenttia asukkaista. Suomessa on tällä hetkellä noin 1500 toiminnassa olevaa vesihuoltolaitosta. Laitosten vastuulla olevien vesijohtojen yhteenlaskettu pituus on noin 107 000 km:n ja viemäreiden osalta noin 50 000 km:n luokkaa. Puhutaan siis todellakin hyvin laajalle ulottuvasta vesihuollosta.

Mielenkiintoinen huomio keskittyy laskelmiin veden kulutuksen vähenemisestä asukasta kohden, kun liittyneiden kiinteistöjen määrä vesihuoltojärjestelmissä on kasvanut. Positiivinen seikka johtuu kehityksestä niin teknologian kuin käyttötottumustenkin puolella. Markkinoilta saatavat vettä säästävät laitteet, ihmisten kasvava ympäristötietoisuus ja tietenkin nousseet

vesimaksut ovat syitä veden tuhlaamisen vähentymiseen. Edellä mainittu informaatio tarkoittaa lukuina reilusti yli 300:sta litrasta 230:n litran tasolle laskenutta keskimääräistä vuorokautista veden kulutusta asukasta kohden vuosien 1970-2013 aikana.²⁷

3.2 Vesihuolto ja lainsäädäntö

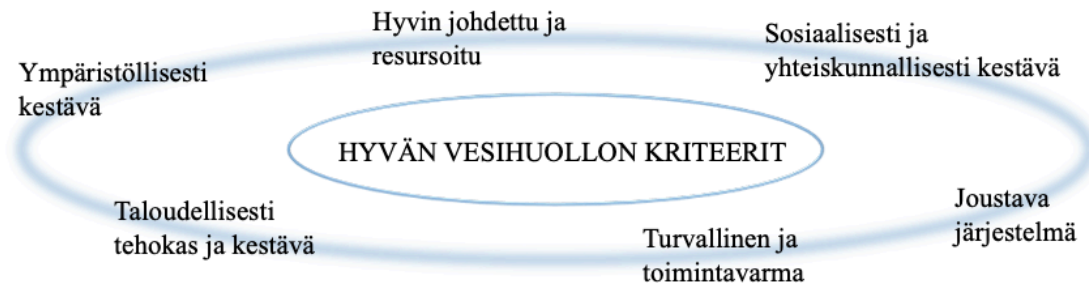
Lainsäädännön aktiivisella uudistamisella on ollut merkittäviä positiivisia vaikutuksia vesihuollon tämän hetkiseen hyvään tilaan. Tärkeänä lainsäädännöllisenä uudistuksena on pidetty vesihuoltolakia, joka on peräisin vuodelta 2001. Siinä määritellään selkeästi vastualueet niin kiinteistön omistajalle tai haltijalle kuin kunnallekin. Laki velvoittaa kunnilta toimenpiteisiin ryhtymistä, jos asukasjoukon tarve tai ympäristönsuojelulliset ja terveydelliset syyt sitä edellyttävät. Laissa on huomioitu näin ollen puhtaan veden sekä viemäroinnin järjestäminen. Vuoden 2001 esitetyn lain myötä vesihuollosta tuli käytännössä myös liiketoimintaa, kun sille sallittiin kohtuullisen pääomatuoton mahdollisuus. Luonnollinen monopoli on termi, joka kuvastaa vesihuollon liiketoimintaa hyvin, sillä vaihtoehtoisia kyseisen palvelun tuottajia alueittain ei ole tarjolla. Tämä johtuu siitä, ettei rinnakkaista vesihuoltojärjestelmää ole yksinkertaisesti järkevää rakentaa.²⁷

Vesihuoltolakiin on tehty päivitystä viimeksi vuonna 2014, jolloin lakiin lisättiin muun muassa toiminnanharjoittajan selvilläolovelvollisuus. Kyseisen lisäyksen mukaan vesihuoltolaitoksien on oltava tietoisia raakaveden laatuun sekä määrään kohdistuvista riskeistä ja laitteiston kunnosta. Tämä edellyttää vesihuoltolaitoksilta tarkkailua käyttämänsä raakaveden laadun ja määrän sekä laitteidensa kunnan ja mahdollisesti syntyvien vuotovesien määrien osalta. Päivitetyssä laissa painotettiin näin ollen riskien arviointia sekä varautumissuunnitelmien laatimista häiriötilanteisiin varautumisen osalta.²⁷

3.3 Vesihuolto tulevaisuudessa

Vesihuollon kehittämisessä pyritään tähtäämään kuuden eri kriteerin täyttymiseen. Vesihuoltopalveluiden voidaan katsoa olevan kestävällä pohjalla, jos pystytään täyttämään seuraavat kriteerit: ympäristöllisesti kestävä, turvallinen ja toimintavarma, sosiaalisesti ja yhteiskunnallisesti kestävä, taloudellisesti tehokas ja kestävä, joustava sekä hyvin johdettu ja resursoitu järjestelmä (kuva 2). Vesihuollon kehittäminen vaatii pitkäjänteisyyttä ja muutoksia

on kyettävä tekemään pitkän ajan tarpeiden täyttämiseksi. Taloussuunnittelussa ja rahoituksessa on otettava huomioon järjestelmien uusimis- ja kehittämistarpeet, jotta vesihuolto pysyisi kestävällä taloudellisella pohjalla vielä tulevaisuudessakin.²⁷



Kuva 2. Hyvän vesihuollon kriteerit.²⁷

Vesilaitosyhdistyksen tuottamassa monistesarjassa 44 ”Vesihuollon suuntaviivat 2020-luvulle” on nostettu esille tärkeimpiä prioriteetteja tulevaisuutta ajatellen. Näistä prioriteeteista yksi koskee tulevaisuuden bio- ja kiertotaloutta, johon vesihuollolla olisi huomattava potentiaali. Hyvänä esimerkkinä tästä voisi nostaa esille jäteveden lämpöenergian mahdollisen hyödyntämisen energiantuotannossa. Muut esille nousseet prioriteetit olivat:²⁷

- 1) vesihuoltolaitosten resurssien vahvistaminen
- 2) tutkimus-, kehitys- ja innovaatiotoiminnan sekä osaamisen vahvistaminen
- 3) valuma-aluepohjainen ajattelu suunnittelussa ja palveluiden toteuttamisessa
- 4) kansainvälinen yhteistyö

3.4 Poikkeavien jätevesien johtaminen viemäriin

3.4.1 Raja-arvot

Teollisuudesta aiheutuu jatkuvasti jätevetä, joka voi poiketa laadultaan huomattavastikin normaalista talousvedestä.²⁸ Laadultaan poikkeavia jätevesiä ovat esimerkiksi prosessivedet, joissa raskasmetallien pitoisuudet ovat kasvaneet merkittävästi.²⁹ Tämän vuoksi kyseisten jätevesien johtaminen viemäriin edellyttää ohjearvojen noudattamista. Poikkeavat viemäriin johdettavat jätevedet eivät saa aiheuttaa haittaa vesistölle eikä muulle ympäristölle. Niistä ei tulisi myöskään aiheutua negatiivisia vaikutuksia lietteen hyötykäyttöä ajatellen. Ohjearvoilla

pyritään vähentämään viemäriverkkoihin sekä jätevesipuhdistamoihin kohdistuvaa mahdollista haittavaikutusta sekä varmistamaan vesihuollon parissa työskentelevien työturvallisuutta.²⁸

Taulukkoon 9 on nostettu esille ympäristöministeriön (1992) työryhmän mietinnön tuloksia epäorgaanisten aineiden ja pH:n sekä lämpötilan ohjearvoista, jotka on tarkoitettu viemäroitäville laimentamattomille jätevesille.²⁸ Samaan taulukkoon on liitettyä myös HELCOM:n eli Itämeren merellisen ympäristön suojelukomission suositukset (1996). Oulun veden sekä HSY:n (Viikinmäen ja Suomenjoen jätevedenpuhdistamo) määräämät raja-arvot (vuonna 2019) antavat osviittaa ohjearvojen noudattamisesta. Taulukossa on pyritty nostamaan esille myös talousveden ja jäteveden raja-arvojen selkeitä eroavaisuuksia esittämällä Valviran asettamat raja-arvot talousvedelle (2018).

Taulukko 9. Suositeltuja ja käytössä olevia raja-arvoja yleiseen viemäriin johdettaville jätevesille sekä käytössä olevia terveysterveysteistä raja-arvoja talousvedelle, yksikössä mg L⁻¹

Aine/ Ominaisuus	Mietintö 71/1992 ²⁸	HELCOM ³⁰	HSY ³¹	Oulun vesi ³²	Talousvesi ³³
Elohopea	0,01	0,05	0,01	0,01	0,001
Hopea	0,1	0,2	0,2	0,1	-
Kadmium	0,01	0,2	0,01	0,01	0,005
Kokonaiskromi	0,5	0,5-1,5*	1,0	0,5	0,05
Kromi VI	0,1	0,1-0,2**	0,1	0,1	-
Kupari	0,5	0,5	2,0	2,0	2,0
Lyijy	0,5	0,5	0,5	0,5	0,01
Nikkeli	0,5	1,0	0,5	0,5	0,02
Sinkki	2,0	2,0	3,0	2,0	-
Tina	2,0	-	2,0	2,0	-
Arseeni	0,1	-	0,1	0,1	0,01
Seleeni	1,0	-	-	-	0,01
pH _{min}	6,0	-	6,0	6,0	6,5***
pH _{max}	11,0	-	11,0	10,0	9,5***
Lämpötila, °C _{max}	40	-	40	35	-

* Kemianteollisuudelle asetettu arvo on 0,5, pintakäsittely- ja tekstiteollisuudelle 0,7 ja nahkateollisuudelle 1,5

** Kemianteollisuudelle asetettu arvo on 0,1 ja pintakäsittely- ja tekstiteollisuudelle 0,2

*** Vesijohtoveden pH-arvo on laatuavoitteiden mukaan 6,5-9,5, mutta käytännössä vesilaitosten on silti pyrittävä arvoihin 7,0 – 8,8, jotta haitallisilta saostumisen/syöpymisen seuraamuksilta vältyttäisiin

Taulukossa 9 esitetyt ympäristöministeriön asettamat pitoisuusarvot ovat yleisiä ohjearvoja, joita olisi hyvä noudattaa viemäriverkkoon johdettaville jätevesille. Annetut ohjeistukset voivat tietyissä tapauksissa johtaa kuitenkin kohtuuttomaan tilanteeseen, jonka vuoksi niistä voidaan poiketa tapauskohtaisen tarkan harkinnan jälkeen. Poikkeuksia voidaan tehdä, jos yrityksen jätevesistä aiheutuva kuormitus on laadultaan tai määrältään sellaista, ettei vesihuollolle aiheudu merkittävää haittaa ja puhdistamolla on vapaata kapasiteettia käytettävissä. Ohjeistuksia voidaan soveltaa myös, jos syntyvä jätevesien raskasmetallikuormitus ei korreloi negatiivisesti lietteen hyötykäyttöön tai jos jätevedet pystytään esikäsittämään jätevedenpuhdistamon yhteyteen rakennetussa esikäsittelylaitoksessa.²⁸

Talousveden laatuvaatimukset osoittautuvat selkeästi tiukemmiksi jätevesien laatuvaatimukseen verrattuna, taulukon 9 raja-arvoja tarkasteltaessa. Esille nostettujen HSY:n ja Oulun veden raja-arvojen osalta voidaan todeta, että ympäristöministeriön antamia ohjearvoja noudatetaan hyvään tapaan. Selkeä poikkeavuus ilmenee ainoastaan kuparin raja-arvojen kohdalla. Niin HSY:n, Oulun veden kuin myös talousvedenkin osalta raja-arvoksi on ilmoitettu 2,0 mg L⁻¹, ohjearvon ollessa 0,5 mg L⁻¹. Tähän vaikuttavat luultavimmin vedenjakelulaitteiden- ja kalusteiden materiaalit. Vesijohdossa seisoneessa vedessä voi ilmetä kuparia muutama milligramma per litra, mutta toisaalta vesijohtoveden juoksuttaminen vähentää nopeasti kuparipitoisuutta vedessä. On myös huomioitava, että lämmintä vesijohtovettä ei tulisi käyttää juomavetenä eikä ruuanlaitossa, koska nykyään tiedostetaan, että suuret kuparipitoisuudet ovat yleisiä käyttövedessä.³³

3.4.2 Raskasmetallit

Jätevedenpuhdistamoille päätyvistä raskasmetalleista valtaosa eli noin 70-90 % sitoutuu lietteeseen. Raskasmetallien rajoituksissa nouseekin vahvasti esille lietteen hyötykäyttö mahdollisuuksien varmistaminen ja ympäristön hyvinvoinnin turvaaminen.³⁴ Seuraavien alkuaineiden Hg, Ag, Cd, Cr, Cu, Pb, Ni, Zn, Sn, As ja Se kohdalla haitallisuus riippuu ensisijaisesti aineiden kokonaismäärästä. Tämän vuoksi ympäristöministeriön ohjearvot edellyttävät jätevesiliittymissopimukseen ehtoja kokonaiskuormituksesta. Nämä kokonaiskuormitukset määritellään esimerkiksi grammoina vuorokaudessa tai kiloina kuukaudessa.²⁸ Mikäli jätevedenpuhdistamolla päädytään väljään pitoisuusraja-arvoon, niin tällöin kuormitusraja-arvon määrääminen on äärettömän tärkeää.³⁴

3.4.3 Teollisuusjätevesisopimuksen piiriin kuuluva teollisuus

Vesihuoltolaitokset harkitsevat ja päättävät rajan teollisuusjätevesisopimuksen piiriin kuuluvien ja kuulumattomien välille. Vähäisimmän toiminnan määrästä tai laadusta, jolle teollisuusjätevesisopimus tulisi laatia, ei ole olemassa lainsäädäntöä. Jokaisen teollisuuslaitoksen kohdalla harkitaan erikseen mahdollisten erityisehtojen tarvetta. Teollisuusjätevesisopimuksen laatiminen ei ole välttämätöntä, jos asiakkaan vesihuolto on esimerkiksi rinnastettavissa asutuksen vesihuoltoon. Käytännössä sopimus laaditaan kuitenkin lähes kaikille ympäristölupavelvollisille yrityksille, joiden jätevedet voivat aiheuttaa haittaa tai vahinkoa viemärilaitoksen toiminnalle tai vesiympäristölle. Ympäristölupaviranomaiset voivat tarvittaessa antaa tiedon viemärilaitoksille yrityksistä, joiden jätevesissä voi olla poikkeavuutta asumisjätevesiin.³⁴

4 Metallien poisto vedestä

Muun muassa kasvava teollisuus sekä väestönkasvu ovat johtaneet vesien pilaantumiseen, jonka vuoksi tutkimuksen merkitys vesienkäsittelykeinojen kehittämisessä on noussut vahvasti esille. Vesivarojen riittävyyden ja laadun ylläpitämisen haasteisiin haetaan ratkaisua käsitellyn jäteveden uudelleenkäytöstä. Etenkin erittäin haitallisten raskasmetallien poisto teollisuuden jätevesistä on noussut hyvin tärkeäksi päämääräksi vesien laadun ylläpitämisessä. Metallien poistoon on kehitelty jo hyvin monia eri tekniikoita kuten ioninvaihto, adsorptio, suodatus, saostus ja mikrobijärjestelmät. Tutkimusta ja kehitystä vaaditaan kuitenkin vielä runsaasti, jotta voidaan vastata myös tulevaisuuden haasteisiin.² Seuraavaksi keskitytään tarkemmin ioninvaihtoon ja erinäisiin ioninvaihtomateriaaleihin, jotka ovat myös vahvasti esillä gradun kokeellisessa osassa.

4.1 Ioninvaihtomateriaalit

Ioninvaihtomateriaaleja sekä niistä johdettuja sovelluksia on hyvin monenlaisia. Taulukkoon 10 on nostettu esille joitakin sovelluskohteita, jotka osoittavat ioninvaihtimien moninaiset hyödyntämismahdollisuudet. Erinäiset erotustekniikat näyttelevät kuitenkin merkittävää osaa ioninvaihtomateriaalien sovellutuksista. Ioninvaihtimet voivat olla keinotekoisesti luotuja tai täysin luonnollisia, epäorgaanisia tai polymeerisiä. Ioninvaihtomateriaalien tavanomaisin luokka on kuitenkin funktionalisoidut polymeerit, joihin sisältyvät ioninvaihto- ja kelatointihartsit.³⁵ Luonnossa ioninvaihtoa tapahtuu elottomassa maaperässä, hiekassa ja kivissä sekä elävissä organismeissa. Laboratoriossa ioninvaihtomateriaaleja käytetään apuna niin analyttisessä kuin preparatiivisessä kemiassa.³⁶

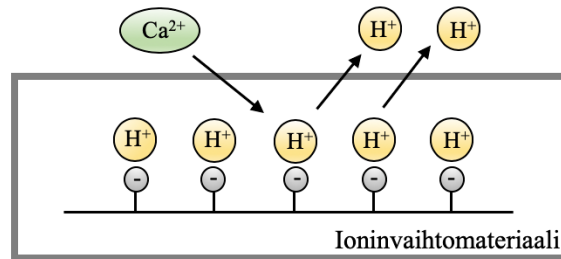
Ympäri maailman lukuisat laitokset suorittavat tehtäviä, jotka vaihtelevat teollisuusjätteiden metallien talteenotosta harvinaisten maametallien erotukseen ja orgaanisten reaktioiden katalysoinnista veden puhdistukseen. Ioninvaihto onkin vakiintunut merkittäväksi yksikköoperaatioksi muiden prosessien kuten suodattamisen, tislauksen ja adsorption rinnalle. Veden puhdistuksesta ja demineralisoinnista on noussut merkittävä missio, jonka väestönkasvu ja teollisuuden lisääntyminen ovat tehneet hyvin kiireelliseksi.³⁶

Taulukko 10. Listaus muutamista ioninvaihtoaineiden sovelluksista³⁵

Ioninvaihtoaineiden sovellutuksia	
Veden käsittely	<ul style="list-style-type: none"> ▪ puhtaan deionisoidun veden valmistus ▪ vedenpehmennys ▪ veden valmistus juomakelpoiseksi
Ydinteollisuus	<ul style="list-style-type: none"> ▪ uraani-isotooppien erottaminen ▪ jätteiden puhdistaminen
Jätevirtojen puhdistaminen	<ul style="list-style-type: none"> ▪ raskasmetalli-ioninen poistaminen ▪ metallien talteenotto ▪ ammoniakkin poisto
Elintarviketeollisuus	<ul style="list-style-type: none"> ▪ haitallisten makujen ja hajujen poisto ▪ glutamiinihapon talteenotto
Talteenotto ja puhdistaminen: biologiset ja biokemialliset aineet	<ul style="list-style-type: none"> ▪ aminohapot ▪ DNA ▪ vasta-aineet
Katalyysi	<ul style="list-style-type: none"> ▪ öljyn jalostus zeoliiteilla ▪ typpioksidien katalyyttinen pelkistys
Hydrometallurgia: talteenotto ja puhdistaminen	<ul style="list-style-type: none"> ▪ harvinaiset maametallit ▪ raskasmetallit ▪ kulta, hopea, platina, palladium
Maaperätiede ja -teknologia	<ul style="list-style-type: none"> ▪ saastuneen maaperän kunnostaminen

4.1.1 Perusteet

Yleisen määritelmän mukaan ioninvaihtimet ovat liukenemattomia kiinteitä materiaaleja, jotka sisältävät vaihdettavia positiivisia kationeja tai negatiivisia anioneja. Ionit pystyvät vaihtamaan paikkaa samanmerkkisten ionien kanssa stoikiometrisesti vastaavien määrien mukaisesti, kun ioninvaihdin on kosketuksissa elektrolyyttiliuoksen kanssa (kuva 3). Anionien kantajia kutsutaan johdonmukaisesti anioninvaihtajiksi ja kationin kantajia kationinvaihtajiksi.³⁶ Anionin- ja kationinvaihtajat luokitellaan yleensä vielä funktionaalisesta ryhmästä riippuen: voimakkaasti happamiin, voimakkaasti emäksisiin, heikosti happamiin tai heikosti emäksisiin materiaaleihin.³⁷ On kuitenkin olemassa eräitä materiaaleja, jotka pystyvät sekä kationien, että anionien vaihtoon ja tällöin käytetään nimitystä amfoteerinen ioninvaihtaja. Yleisesti ottaen melkein kaikki ioninvaihtomateriaalit kykenevät reversiibeliin reaktioon eli käytön jälkeen ne voidaan regeneroida eli palauttaa alkuperäiseen muotoon, joka mahdollistaa materiaalin uudelleenkäytön.³⁶



Kuva 3. Esimerkki ioninvaihtimien stoikiometrisestä ioninvaihtokäyttäytymisestä.

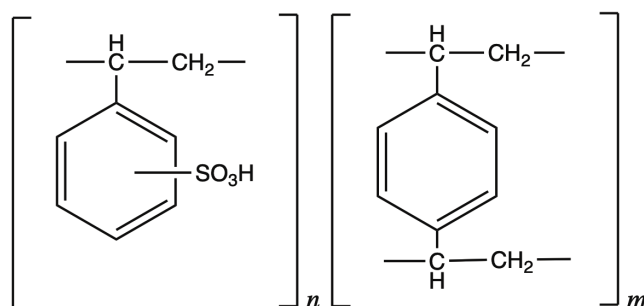
Sorptiolla kuvataan prosessia, jossa yksi aine kiinnittyy toiseen erilaisia fysikaalisia tai kemiallisia vuorovaikutuksia hyödyntäen. Tämän vuoksi ioninvaihto rinnastetaankin helposti sorptioon, mutta on huomioitava, että näistä vain ioninvaihto ilmentää stoikiometristä käyttäytymistä. Toisin sanoen jokainen ioni, joka poistuu ioninvaihtimesta, korvataan toisella ionilla niin, että varaustiheys pysyy ennallaan. Sorptio on terminä laajempi ja se kattaa monia eri prosesseja, eikä kaikissa ilmene stoikiometristä käyttäytymistä.³⁶

Rakenteeltaan ioninvaihtimia voitaisiin kuvailla kolmiulotteisiksi ”häkki”-materiaaleiksi, jotka pysyvät koossa kemiallisin sidoksin. Suurimmalla osalla ioninvaihtimista tämä ”häkkimäinen” matriisirakenne on epäsäännöllisesti koostunut. Matriisi on joko negatiivisesti tai positiivisesti varautunut ja varaustiheys kompensoidaan lisäämällä vastakkaismerkkisiä ioneja materiaaliin. Nämä vastakkaismerkkiset ionit pystyvät liikkumaan vapaasti rakenteessa ja korvautumaan muilla samanmerkkisillä ioneilla ekvivalenttimäärien mukaisesti, mahdollistaen ioninvaihdon. Ioninvaihtoprosessit suoritetaankin ilman kemiallisten sidosten muodostumista. Puhheet ioninvaihdosta kemiallisina reaktioina ovat siis hiukan harhaanjohtavia. Yleisesti ottaen ioninvaihdossa ionien uudelleenjakautuminen tapahtuu yksinkertaisesti diffuusion avulla. Varsinaisen kemiallisen reaktion puuttuminen ioninvaihdossa on osoitettavissa prosesseissa syntyvän hyvin vähäisen lämmön määrällä (usein alle 2 kcal mol⁻¹).³⁶

Ioninvaihtimet suosivat yleensä yhtä lajia enemmän kuin toista, joka johtaa ioninvaihtimien selektiiviseen käyttäytymiseen. Selektiivisen käyttäytymisen ilmeneminen onkin hyvin positiivinen ominaisuus ioninvaihtomateriaaleissa. Siihen vaikuttavia merkittäviä syitä ovat muun muassa vastaionien koot sekä niiden varaukset ja ilmenevien sähköstaattisten voimien lisäksi muut ionien ja niiden ympäristön väliset vuorovaikutukset.³⁶ On mahdollista valmistaa esimerkiksi kelatoivia hartseja, jotka ovat selektiivisiä tietyille metalli-ioneille, kiinnittämällä polymeerirunkoon haluttuja ligandiryhmiä. Kelatoivat polymeerit ovatkin erittäin hyödyllisiä metallien selektiivisessä poistossa ja talteenotossa liuoksista, jossa niiden selektiivisyys perustuu metallikompleksien erilaisiin stabiilisuuksiin sopivissa pH-arvoissa.³⁷

4.1.2 Yleinen polymeerirakenne

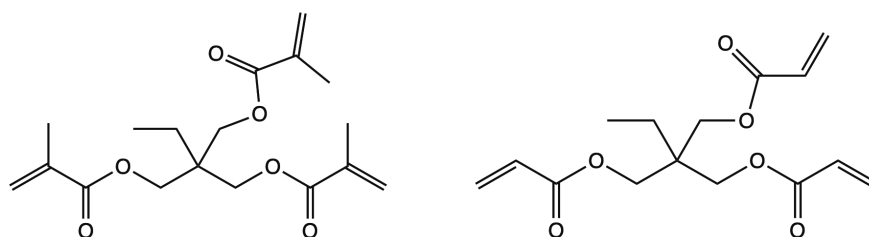
Tärkeässä roolissa esiintyvät orgaaniset ioninvaihtomateriaalit omaavat pääsääntöisesti kolmiulotteisen polymeerisen rakenteen, josta käytetään nimitystä matriisi. On hyvin yleistä, että matriisi on rakennettu lineaarisista polymeeriketjuista, jotka on silloitettu toisiinsa suhteellisen lyhyillä sidoksilla. Materiaalin silloittamisella tavoitellaan muun muassa materiaalin kestävyyttä ja veteen liukenemattomuutta. Matriisin ioniryhmät ovat yleensä sisällytettynä suoraan polymeeriketjuun (esim. $-\text{NH}-$) tai ne voidaan myös funktionalisoida siihen jälkikäteen (esim. $-\text{COOH}$ tai $-\text{NH}_2$). Hyvin tyypillinen ioninvaihtohartsit eli ioninvaihtopolymeeri on tuotu esille kuvassa 4. Kyseessä on sulfonoitu polystyreeni, joka linkittyy divinyylibentseeniin (silloitus rakenteellista vakautta varten 3-8 %:lla divinyylibentseeniä)³⁸. Sulfonoitu polystyreeni on kationinvaihtaja, koska polymeerin funktionaalisen ryhmän ($-\text{SO}_3\text{H}$) vetyioni voidaan korvata halutulla kationilla.³⁵



Kuva 4. Sulfonoidun styreeni-divinyylibentsyyylimatriisin rakenneyksiköt: sulfonoitu polystyreeni (vas.) ja divinyylibentseeni (oik.).

Edellä mainitaan sulfonoitu styreeni-divinyylibentsyyylimatriisi, mutta kyseinen polymeeriverkosto voi sisältää myös monenlaisia muita funktionaalisia ryhmiä. Matriisin funktionaalisia ryhmiä muuttamalla saadaan niin kationin- kuin anioninvaihtajia sekä amfoteerisiä, että kelatoivia materiaaleja. Styreeni-divinyylibentsyyylimatriisin hyödyntäminen on hyvin tavanomaista orgaanisissa ioninvaihtimissa, sillä kyseinen rakenne on hyvin stabiili kemiallisesti sekä mekaanisesti. On olemassa kuitenkin myös monia muita polymeerejä, jotka ovat yleisesti käytössä. Näistä nousevat selkeästi esille fenolin ja formaldehydin muodostamat polymeerit sekä polyakryyli- tai polymetakryylihapo ja divinyylibentseeni-yksiköistä muodostuvat polymeerit.³⁵

Polymeerin pääketjujen lisäksi rakenteiden kolmiulotteiseen muotoon vaikuttaa erinäiset silloitusaineet. Näistä jo edellä mainittu divinyylibentseeni on käytetyin, mutta muitakin silloitusaineita on käytössä. Divinyylibentseeni mahdollistaa hyvin lyhyet linkit ketjujen välille. Jos halutaan avoimempi ja joustavampi matriisirakenne, voidaan silloitusaineina hyödyntää muun muassa trimetylolipropaani-trimetyyliakrylaattia³⁹ (TMPTMA) tai trimetylolipropaani-triakrylaattia³⁹ (TMPTA). Kyseisten molekyylien rakenteet on esillä kuvassa 5. Joustavampi rakenne edesauttaa ionien ja vesimolekyylien kulkeutumista materiaalin sisään. Pitkät ristosilloitukset omaava materiaali antaa mahdollisuuden suurempien molekyylien ioninvaihtoon, johon tavanomaisemmat ioninvaihtomateriaalit eivät kykene. Haittapuolena on kuitenkin materiaalin kokonaispainon lisäys ilman toiminnallisuuden lisääntymistä. Silloitusten läsnäolo ei kuitenkaan muuta funktionaalisten ryhmien ominaisuuksia tai siihen ei ainakaan pyritä. Silloittamisella mahdollistetaan kuitenkin kestävien ja veteen liukenemattomien materiaalien tuottaminen.³⁵

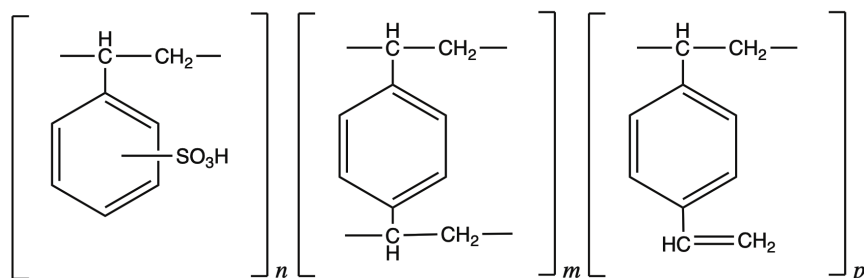


Kuva 5. Esimerkki avonaisemman matriisirakenteen mahdollistavista silloitusaineista TMPTMA (vas.) ja TMPTA (oik.).

Polymeeriketjujen välistä silloitustiheyttä kutsutaan silloitusasteeksi. Silloitusaste vaikuttaa siis matriisin rakenteeseen, joustavuuteen, turpoamiskykyyn ja vastaionien liikkuvuuteen materiaalin sisällä. Silloittaminen antaa käytännössä mahdollisuuden myös materiaalien reaktiokinetiikan säätöön. Tiukasti ristosilloitetut materiaalit ovat kovempia ja monessa tapauksessa vakaampia, mutta materiaalien diffuusio on kuitenkin hidasta. Heikommin ristosilloitetut materiaalit omaavat usein alhaisen stabiilisuuden, mutta ne mahdollistavat nopean vuorovaikutuskinetiikan. Käytännön sovelluksia varten onkin pohdittava kompromissia materiaalien stabiilisuuden ja reaktiivisuuden välillä.³⁵

Materiaalien silloitusaste ilmaistaan tavanomaisesti silloitusreagenssin prosenttimääränä reaktioseoksen lähtöaineista. Esimerkiksi hyvin tunnettu ioninvaihtohartsit Dowex 50×8 sisältää kahdeksan prosenttia divinyylibentseenimolekyylejä. Kyseisen materiaalin muodollinen rakenne vastaa kuvassa 4 esitettyä rakennetta, mutta silloitusprosessi ei ole kuitenkaan koskaan

täydellistä. Todellisempi rakenne on kuvattu tarkemmin kuvassa 6, jossa viimeinen yksikkö kuvastaa epäonnistuneen silloitusaineen käyttöä. Suurimmassa osassa ioninvaihtohartseja polymeeriketjut, ristosilloitukset ja funktionaaliset ryhmät eivät ole jakautuneet täydellisesti, mutta materiaaleja voidaan pitää kuitenkin riittävässä määrin homogeenisinä.³⁵



Kuva 6. Ioninvaihtohartsin Dowex 50×8 rakenne, jossa on huomioitu silloitusprosessin epätäydellisyys.

4.1.3 Ioninvaihtokapasiteetti

Ioninvaihtoaineiden kapasiteetin määrittäminen on tärkeää, sillä se on yksi ioninvaihdon tehokkuuden mittari. Yksinkertaisen mallin avulla ioninvaihtoa voidaan pitää ”säiliönä”, joka sisältää vaihdettavia vastaioneja ja ioninvaihto voidaan kuvitella matriisin funktionaalisten ryhmien vastaionien välisenä kilpailuna. Funktionaalisten ryhmien identtisenä pysyvä lukumäärä ja ionien korvautuminen ekvivalenttimäärien mukaisesti mahdollistavat kapasiteetin eli vakioarvon määrittämisen, jonka perusteella voidaan arvioida kunkin materiaalin ioninvaihtokapasiteettiä. Kyseessä on kvantitatiivinen määrittäminen, jonka tulos ilmaisee tietyssä määrässä ioninvaihtomateriaalia ilmenevien vastaionien ekvivalenttimäärän.³⁵ Kapasiteetin arvo ilmaistaan joko milliekvivalentteina grammaa kohden (meq g^{-1}) tai milliekvivalentteina millilitraa kohden (meq ml^{-1}).³⁷

Kapasiteetin määrittämisessä on kuitenkin monia eri variaatioita, jotka on huomioitava vertailtaessa eri materiaaleille ilmoitettuja arvoja. Tutkijat ja insinöörit käyttävät monia erilaisia kapasiteetin määrittämiä käytännön tarpeen mukaan ja tämän vuoksi jokaiselle materiaalille onkin useita eri kapasiteetin arvoja. Olosuhteet ovat yksi vaikuttava asia ja mahdollisten olosuhteiden ääretön määrä nostaa myös materiaalien kapasiteetti-arvojen lukumäärän äärettömäksi. Teoreettinen kapasiteetti on todennäköisesti hyödytön työkalu, jos halutaan arvioida materiaalien käytännöllistä suorituskykyä, mutta se asettaa kuitenkin selkeän

maksimiarvon ioninvaihtomateriaaleille, johon voidaan pyrkiä. Teoreettinen kapasiteetti voidaan saada suoraan ioninvaihtomateriaalia analysoimalla ja se osoittaa suhteen funktionaalisten ryhmien lukumäärän ja ioninvaihtomateriaalin painon välillä. Esimerkiksi sulfonoidussa polymeerissä jokainen rikkiatomi vastaa yhtä aktiivista ryhmää eli rikkipitoisuuden määrittämisellä saadaan selville funktionaalisten ryhmien lukumäärä ja se voidaan suhteuttaa ioninvaihtimen massaan.³⁵

Erityisesti kahdella seikalla on vaikutusta kapasiteetin määrittämisen vaikeuteen. Ensimmäinen materiaalien funktionaalisten ryhmien saatavuus ei ole koskaan täysin 100 %:sta eli vaihdettavat vastaionit eivät pysty tavoittamaan materiaalin kaikkia funktionaalisia ryhmiä. Siihen vaikuttavat muun muassa materiaalien makrorakenne, turpoamisaste ja vaihdettavien ionien koko. Toinen selkeä haaste on materiaalien massan määrittäminen. On vaikea määrittää mihin asettuu rajapinta ioninvaihtimen faasin ja sitä ympäröivän väliaineen välillä. Valmistajat ilmoittavatkin yleensä ”ilmakuivan” materiaalin kapasiteettitiedot eli puhutaan materiaalista, joka sisältää epäselvän määrän vettä. Toinen samaan aiheeseen liittyvä ongelma on vastaionien läsnäolon huomioiminen materiaalin massassa. Useimmissa tapauksissa ioninvaihtimen massa on kuitenkin sisällytetty myös siihen sitoutuneiden vastaionien massa. Nämä asiat huomioiden voidaan todeta, että kapasiteetin määrittämisessä ilmenee epävarmuutta. Pelkkä kapasiteetin arvo ilman minkäänlaista selitystä ei anna kovin luotettavaa kuvaa materiaalin ioninvaihtokapasiteetista.³⁵

Käytännössä ainoa hyödyllinen ja mielekäs tapa ioninvaihtokapasiteetin määrittämiseen on vastaionien avulla tapahtuva määrittäminen. Siinä verrataan vastaionin määrää ioninvaihtomateriaalin kokonaismäärään seuraavan kaavan mukaisesti

$$Q = \frac{m_{\text{ioni}} \cdot Z_{\text{ioni}}}{m_{\text{ioninvaihtaja}}}, \quad (1)$$

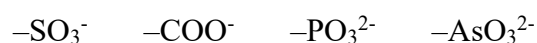
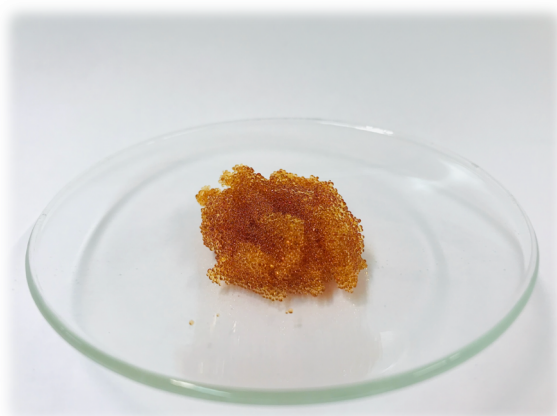
jossa Q ilmaisee ioninvaihtokapasiteettia ja termi Z_{ioni} tarkoittaa ionin varausta. Kuten jo aiemmin tekstissä ilmenikin m_{ioni} ja $m_{\text{ioninvaihtaja}}$ termien yhteydessä voi ilmetä erilaisia tulkintamalleja. Termillä m_{ioni} haetaan kuitenkin käytettävissä olevien funktionaalisten ryhmien tai vaihdettavien vastaionien lukumäärää. Termi $m_{\text{ioninvaihtaja}}$ voi tarkoittaa eri kosteusprosenttien omaavia ioninvaihtomateriaalien määriä. Näiden syiden vuoksi on hyvin tärkeä määrittellä käytetyt arvot, jotta määritetty kapasiteetti olisi luotettava.³⁵

4.1.4 Materiaalien kirjo

Monet erilaiset luonnolliset sekä synteettiset tuotteet ilmentävät ioninvaihto-ominaisuuksia. Näistä tärkeimpiä ovat: ioninvaihtohartsit, ioninvaihtohiilet, mineraali-ioninvaihtimet ja synteettiset epäorgaaniset ioninvaihtimet. Yleinen rakenneperiaate sähköisesti ylijäämävarauksellisesta matriisista ja liikkuvista vastaioneista sopii yhteen kaikkien ioninvaihtimien kanssa, mutta siitä huolimatta materiaalit omaavat huomattavia eroja käyttäytymisessä.³⁶ Seuraavaksi tutustutaan tarkemmin yllä listattuihin tärkeimpiin ioninvaihtomateriaaleihin sekä niiden käyttäytymismalleihin.

4.1.4.1 Ioninvaihtohartsit

Tärkeimmän roolin ioninvaihtimien moninaisesta joukosta ovat saaneet orgaaniset ioninvaihtohartsit, jotka ovat tyypillisesti geelimäisiä materiaaleja (kuva 7). Niiden matriisi on rakenteeltaan epäsäännöllinen, makromolekyylinen, kolmiulotteinen hiilivetyketjuverkosto. Matriisi sisältää kationinvaihtajien tapauksessa kiinteitä ioniryhmiä, jotka saavat aikaiseksi negatiivisen varauksen hiilivetyverkostoon ja anioninvaihtajien matriisissa ilmenee taas positiivisen varauksen jättäviä ioniryhmiä (kuva 7).³⁶



Kationinvaihtajissa esiintyviä ioniryhmiä



Anioninvaihtajissa esiintyviä ioniryhmiä

Kuva 7. Havainnollistava kuva geelimäisestä hartsista ja malliesimerkkejä kationin- ja anioninvaihtimien sisältämistä kiinteistä ioniryhmistä ioninvaihtohartseissa.

Matriisi on alustavasti hydrofobinen ennen kuin se funktionalisoidaan hydrofiilisillä komponenteilla. Siihen halutaan sisällyttää kapasiteetin vuoksi hyvin runsaasti reaktiivisia funktionaalisia ryhmiä, joka saattaa aiheuttaa lineaaristen hiilivety-makromolekyylien liukenemisen veteen.³⁵ Tämän takia ioninvaihtohartsien valmistaminen edellyttää hiilivetyketjujen välistä silloittamista. Yksi partikkeli on käytännössä yksi yksittäinen makromolekyyli ja sen liukeneminen veteen vaatisi C-C sidosten murtumista.³⁶ Ioninvaihtohartsien partikkelikoko on perinteisesti 300-1200 µm:n luokkaa (n. 15-50 mesh).⁴⁰ Haastavampien erottelujen osalta voidaan tarvita materiaaleja, joiden hiukkaskoko on pienempi (n. 100-400 mesh).³⁸

Ioninvaihtohartsien matriisi on yleisesti ottaen hyvin joustava ja hartsit kykenevät turpoamaan liuottimen vaikutuksesta.³⁶ Turvonnut rakenne mahdollistaa vesimolekyylien ja ionien paremman liikkuvuuden materiaalissa, jonka seurauksena suurin osa kiinteistä ryhmistä on käytettävissä ioninvaihtoreaktioihin.³⁵ Matriisin rakenne ja silloitusaste sekä kiinteiden ioniryhmien luonne ja lukumäärät vaikuttavat hartsien mekaaniseen, termiseen ja kemialliseen stabiilisuuteen. Silloitusaste määrittää hartsin huokoskokojakauman ja sen myötä myös turpoamiskyvyn sekä vastaionien liikkuvuuden. Nämä kolme ominaisuutta määräävät taas toimintamahdollisuudet ioninvaihdon nopeuden ja hartsin sähkönjohtavuuden osalta. Erittäin hyvin silloitettujen hartsien keskiarvoinen (huokoskoko ei ole tasalaatuista) huokoskoko on vain muutaman ångströmysikön luokkaa ja hyvin heikosti silloitettujen ja täysin turvonneessa muodossa esiintyvien hartsien huokoskoko voi olla jopa sata ångströmiä.³⁶

Ioninvaihtohartsien mekaaninen kestävyys kulkee käsi kädessä materiaalien silloitusasteen mukaan. Mitä paremmin hartsi on silloitettu, sitä kestävämpi materiaali on kyseessä. Hartsien kemiallinen ja termien stabiilisuus kohtaavat kuitenkin rajansa. Matriisin kemialliset ja termiset hajoamiset ovatkin yleisimpiä syitä hartsien laadun huononemiselle. Nykypäivän kaupalliset hartsit ovat kuitenkin hyvin stabiileja kaikissa yleisissä liuottimissa pois lukien vahvat hapettavat sekä pelkistävät aineet. Lämpöstabiilisuuden rajapyykkinä on yleisesti 100°C:sta, mutta vahvan emäksen anioninvaihtohartsit alkavat menettämään toimintaansa jo yli 60°C:n lämpötilassa.³⁶

Matriisin kiinteät ioniryhmät ovat merkittävässä roolissa, kun määritetään hartsien ioninvaihtokäyttäytymistä. Kiinteiden ioniryhmien lukumäärän mukaan määräytyykin muun muassa materiaalin ioninvaihtokapasiteetti. Ryhmien kemiallinen luonne vaikuttaa suuresti ilmenevään ioninvaihtotasapainoon hartsissa. Kemiallisen luonteen kategoriasta varsinkin

happo- ja emäslujuudet ovat osoittautuneet tärkeäksi tekijäksi ioniryhmien toimintakykyä tarkasteltaessa. Heikot happoryhmät kuten -COO^- ionisoituvat vain korkeammassa pH:ssa, jolloin ioninvaihto on mahdollista. Matalassa pH:ssa kyseinen happoryhmä esiintyy protonoituneessa muodossa -COOH , jolloin ioninvaihtoon vaadittavaa varauksellista muotoa ei ilmene. Vahvojen happoryhmien osalta ioninvaihtokyky säilyy kuitenkin myös alhaisessa pH:ssa, koska ryhmä pysyy ionisoituneessa muodossa. Emästen osalta ilmenee sama käyttäytymismalli. Heikot emäsryhmät menettävät varauksensa sekä samalla ioninvaihtokykynsä korkeammassa pH:ssa, mutta toimivat alhaisessa pH:ssa ja vahvat emäsryhmät pysyvät ionisoituneessa muodossa, vaikka pH olisi korkea. Yhteenvetona voidaan todeta, että hartsien toimintakyky on pH-riippuvaista heikkojen happo- ja emäsryhmien osalta.³⁶

Ioninvaihtotasapainon lisäksi kiinteiden ioniryhmien luonne matriisissa vaikuttaa myös hartsien selektiivisyyteen. Eri tavoin funktionalisoiduilla hartseilla on taipumusta sitoa itseensä esimerkiksi vain tiettyjä metalleja ja jättää muut ympäröivään liuokseen. Onkin mahdollista valmistaa hyvin monenlaisia ioninvaihtohartseja, jotka ilmentävät erilaisia ominaisuuksia. Matriisin koostumusta ja silloitusastetta sekä kiinteiden ioniryhmien luonnetta ja lukumäärää voidaan mukauttaa haluttujen sovelluksien mukaisiksi.³⁶ Teollisuuden sovelluksiin haluttuja ihanteellisimpia ioninvaihtohartsien ominaisuuksia ovat:³⁷

- 1) nopea kinetiikka
- 2) korkea kemiallinen stabiilisuus
- 3) fyysinen stabiilisuus mekaanisen lujuuden ja kulutuskestävyyden suhteen
- 4) tehokas ja kestävä ioninvaihtokapasiteetti
- 5) tasainen hiukkaskoko

4.1.4.2 Ioninvaihtohiilet

Monet hiilipohjaiset materiaalit käyttäytyvät luonnollisina ioninvaihtimina, sisältäen karboksyyliyhmiä tai muita heikkoja happoryhmiä, jonka vuoksi niitä voidaan hyödyntää kationinvaihtajina. Ne vaativat kuitenkin stabilisointia ennen käyttöä, sillä suurin osa materiaaleista turpoo kohtuuttomasti, hajoaa helposti alkalisissa olosuhteissa ja niillä on lisäksi taipumusta peptisointiin eli kolloidiseen liukenemiseen. Ruskohiilien stabilisoinnissa on hyödynnetty esimerkiksi kromi-, kupari- ja alumiinisuolojen liuoksia. Monet ruskohiilet,

bitumihielet ja antrasiitit voidaan muuttaa voimakkaasti happamiksi kationinvaihtajiksi sulfonoimalla niitä savuavalla rikkihapolla. Materiaalien kemiallinen ja mekaaninen stabiilisuus paranevat rikkihappokäsittelyn yhteydessä geelimäisen rakenteen muodostuessa, koska rikkihappo aiheuttaa polykondensaatioreaktioita. Sulfonoidut hielet muistuttavat jonkin verran orgaanisia ioninvaihtohartseja. Niihin on kiinnitetty ioniryhmiä ja niillä on geelimäinen rakenne. Niiden mekaaninen ja kemiallinen stabiilisuus, varsinkin alkalien kestävyys on kuitenkin heikompaa luokkaa kuin orgaanisilla ioninvaihtohartseilla.³⁶

4.1.4.3 Mineraali-ioninvaihtimet

Useimmat luonnolliset ioninvaihtomineraalit ovat kiteisiä aluminosilikaatteja, jotka kykenevät suorittamaan kationinvaihtoprosesseja. Kyseisestä materiaaliryhmästä nousevat hyvin vahvasti esille zeoliitit kuten analsiimi, kabasiitti, harmotomi, heulandiitti ja natroliitti. Yhdisteet eroavat toisistaan niissä esiintyvien vastaionien eli kationien (Na, Ca, K, Ba) ja hilaanmuodostamien alkuaineiden (Al, Si ja O) lukumääräsuhteiden sekä hydratoitumisen osalta. Zeoliittiryhmän mineraaleilla on suhteellisen avoimet kolmiulotteiset rakenteet, jotka sisältävät kanavia ja toisiinsa yhdistyneitä onteloita. Aluminosilikaattihila koostuu tetraedrisistä SiO_4 ja AlO_4 yksiköistä, joiden kiinnittyminen toisiinsa tapahtuu happiatomien välityksellä. Alumiinin kolmenarvoisuus tuottaa hilaan negatiivisen ylimäärävarauksen ja tämän varauksen tasapainottajina toimivat alkali- tai maa-alkalikationit, jotka liikkuvat vapaasti hilakehyksen synnyttämässä onteloissa. Nämä ionit ovat siis vastaioneja, jotka mahdollistavat kationinvaihdon.³⁶

Aluminosilikaateista muun muassa montmorilloniitti- ja beidelliittisavet kykenevät myös kationinvaihtoon, mutta omaavat puolestaan väljän kerrosrakenteen, jonka vuoksi niiden vastaionit sijaitsevat hilakerrosten välissä. Nämä materiaalit voivat myös turvota lisäten samalla hilakerrosten välimatkaa. On olemassa myös rakenteeltaan melko tiheitä ja jäykkiä aluminosilikaatteja kuten glaukoniitit. Kationinvaihtoon kykenevät glaukoniitit ovat rautapitoisia, joissa vastaionina esiintyy kalium. Kationinvaihto tapahtuu tiheään ja jäykän rakenteen vuoksi vain kidepinnoilla, mutta materiaali omaa kuitenkin hyvin huomattavan kationinvaihtokapasiteetin kolloidisessa muodossa. Tietyillä aluminosilikaateilla on kyky toimia myös anioninvaihtajina, mutta käytännön tarkoituksiin käytettyjä anioninvaihtomineraaleja ovat kuitenkin ainoastaan apatiitti ja hydroksiapatiitti.³⁶

Tekstissä esille nousseet zeoliitit ovat yleisesti ottaen suhteellisen pehmeitä mineraaleja, joka osoittautuu zeoliittien heikkona kulutuksen kestävyytensä. Niiden kehysrakenteet ovat jäykempiä ja vähemmän avoimia verrattaessa useampien muiden ioninvaihtimien rakenteisiin, joka johtaa vastaionien heikkoon liikkuvuuteen huokosissa ja materiaalin vähäiseen kykyyn turvota. Hyvin mielenkiintoinen puoli zeoliiteissa on kuitenkin erittäin tasainen ja pieni huokoskoko, joka johtaa voimakkaaseen seulomiseen vaihdettavien vastaionien osalta. Kerrosrakenteelliset mineraali-ioninvaihtimet (esim. aiemmin mainitut montmorilloniitti- ja beidelliittisavet) kykenevät paisumaan enemmän, mutta nämä materiaalit ovat kuitenkin alttiimpia mekaaniselle rikkoutumiselle. Glaukoniitit ovat taas selkeästi kovempia kuin zeoliitit, mutta niillä on taipumus dispergoitua väliaineessa kolloidiseen muotoon. Kaikki epäorgaaniset kationinvaihtajat mukaan lukien synteettiset tuotteet kärsivät osittaisesta hajoamisesta joutuessaan kosketuksiin happojen tai emästen kanssa. Tämä asettaakin niiden käytölle hyvin kapean pH-alueen, joka pyörii hyvin lähellä neutraalia arvoa. Haasteita tuottavat myös mineraali-ioninvaihtimien ainoastaan kohtalaiset stabiilisuus ominaisuudet liuoksissa, joissa on hyvin pieni piidioksidi- tai suolapitoisuus.³⁶

4.1.4.4 Synteettiset epäorgaaniset ioninvaihtimet

Ensimmäiset kaupallisesti saatavilla olevat synteettisesti valmistetut kationinvaihtomateriaalit olivat seoksia, jotka sisälsivät natriumkarbonaattia, kaliumkarbonaattia, maasälpää ja kaoliniittiä tai vastaavanlaisia komponentteja. Valmistuksen mallina käytettiin luonnollisia zeoliitteja ja fuusoidut permutiitit (= keinotekoiset zeoliitit) muistuttavatkin zeoliitteja, mutta omaavat epäsäännöllisemmän rakenteen. Myöhemmässä vaiheessa ominaisuuksien parantamista varten kationinvaihtajia on valmistettu saostamalla alumiinisulfaattia ja natriumsilikaattia syövyttävässä happoliuoksessa, josta syntyy hyytelömäinen saostuma. Kyseiset tuotteet on nimetty geeli permutiiteiksi ja ovat myös kemialliselta koostumukseltaan samankaltaisia kuin luonnolliset zeoliitit, mutta epäsäännöllisempiä.³⁶

Täysin säännöllisten kiderakenteiden tuottaminen oli yksi vaihe syntetisoitujen kationinvaihtaja zeoliittien valmistuksessa. Suurin osa niistä valmistettiin ns. hydrotermisellä valmistusmenetelmällä eli kiteyttäminen suoritettiin korotetussa lämpötilassa liuoksista, jotka sisälsivät piioksidia, alumiinioksidia ja alkalia. Kyseisillä materiaaleilla ei ole juurikaan käytännön merkitystä ioninvaihtimina, mutta ne ovat kuitenkin erittäin hyödyllisiä sorbentteja

spesifisyytensä vuoksi. Kapea, jäykkä ja hyvin yhdenmukainen huokosrakenne mahdollistavat hyvän molekyyliulonnan, jonka läpäisevät vain pienet molekyylit.³⁶

Viime vuosikymmeninä on kuitenkin pystytty valmistamaan ominaisuuksiltaan hyvin päteviä epäorgaanisia kationinvaihtajia. Nämä materiaalit on saatu aikaan yhdistämällä ryhmän IV oksideja ryhmän V ja VI happamempiin oksideihin. Näistä esimerkki materiaalina voisi nostaa esille zirkoniumfosfaatin, jossa ZrO_2 ja P_2O_5 yksiköt esiintyvät rakenteessa vaihtelevissa määrin. Zirkoniumfosfaatti on syntetisoitu saostamalla liuoksessa oleva zirkonyylikloridi joko alkaalifosfaateilla tai fosforihapolla. Samankaltaisia materiaaleja voidaan valmistaa myös hyödyntämällä muitakin yhdisteitä. Fosforihappo voidaan esimerkiksi korvata molybdeeni-, arseeni- sekä volframihapolla ja zirkoniumin tilalla voidaan käyttää esimerkiksi tinaa, titaania ja toriumia. Edellä kuvatut materiaalit ovat niukkaliukoisia ja niillä on hyvin korkea ioninvaihtokapasiteetti (jopa 12 meq yhtä kuiva-aine grammaa kohden). Ne mahdollistavat myös nopean ioninvaihdon ja omaavat paremman lämpöstabiilisuuden sekä säteilyn kestävyuden kuin orgaaniset hartsit. Haittapuoleksi ovat osoittautuneet taipumus kiinteiden ioniryhmien menettämiseen korkeassa pH:ssa sekä mekaanisesti stabiilien partikkelin valmistamisen hankaluus juuri sopivassa halutussa partikkelikoossa.³⁶

Edellä on mainittu ainoastaan synteettisiä kationinvaihtajia sen vuoksi, että synteettisiä epäorgaanisia anioninvaihtajia on valmistettu selkeästi paljon vähemmän. Ennen kuin orgaanisia anioninvaihtohartseja oli saatavilla, alumiinin ja rautaoksidin hyytelömäisiä saostumia käytettiin toisinaan anioninvaihtoon. Viime vuosikymmeninä on kuitenkin valmistettu zirkoniumin ja tinan vesipitoisia oksidigeeljä, joilla on todettu anioninvaihto- ominaisuuksia.³⁶

5 3D-tulostus

Kolmiulotteisen tulostuksen eli 3D-tulostuksen alustavana painopisteenä on ollut erinäisten prototyyppien luominen. Tekniikan uudemmat sovellukset ja koneiden tuotannon laadun paraneminen ovat mahdollistaneet pelkkien prototyyppien sijaan myös lopputuotteiden valmistuksen. Uudet 3D-tulostustekniikat avaavat ovet monille mielenkiintoisille sovelluksille, joita on aiemmin pidetty mahdottomina, toteuttamiskelvottomina tai taloudellisesti kannattamattomina.⁴¹ Viimeisten vuosikymmenien aikana onkin saavutettu merkittäviä edistysaskelia uusien ja innovatiivisten 3D-tulostusprosessien kehittämisessä ja kaupallistamisessa kuten myös lukuisten käytännön sovellusten toteuttamisessa.⁴² Esimerkiksi edellisessä luvussa käsitellyt ioninvaihtomateriaalit voidaan tulostaa helppokäyttöisiksi kiinteiksi suodattimiksi, joiden avulla voidaan suorittaa muun muassa metallien talteenottoa erinäisistä liuoksista,^{43,44} selektiivistä esikonsentroimista hivenaineiden määrittämistä varten^{45,46} tai niistä voidaan muokata jopa käytännöllisiä ja tehokkaita katalyyttejä^{47,48}.

5.1. Yleiskatsaus

Tutkimustyö 3D-tulostusprosessien parissa on alkanut 1980-luvun lopulta ja silloin ilmestyi myös ensimmäisiä kaupallisia laitteita. Nykypäivän 3D-tulostusprosessien kirjo on hyvin laaja, johon lukeutuu muun muassa FDM (*Fused Deposition Modeling*), SLS (*Selective Laser Sintering*) ja SLA (*Stereolithography*). Tulostusprosesseissa vaihtelevat niin tulostustekniikat, kuin niissä hyödynnettävät materiaalit.^{42,49} Yleensä tuotantoteollisuudessa tarvitaan erinäisiä muotteja tai koneistoja, mutta 3D-tulostus mahdollistaa hyvin monimutkaistenkin kustomoitujen osien valmistuksen paljon pienemmällä vaivalla. Hinnan sekä koon puolesta 3D-tulostin voi löytyä jopa kenen tahansa työpöydältä.⁴⁹

Kaikki kaupalliset 3D-tulostustekniikat hyödyntävät kerrospohjaista lähestymistapaa, joissa erot ilmenevät käytettävissä materiaaleissa, kerrosten valmistustavoissa ja kerrosten sitoutumistyyliin toisiinsa. Prosessi aloitetaan tietokoneavusteisen suunnitteluohjelman CAD (*Computer-aided design*) avulla, jolla mallinnetaan haluttu tulostettava esine. Tämän jälkeen mallinnettu esine muutetaan 3D-tulostettavaksi tiedostoksi (STL-tiedosto)⁵⁰. Tiedoston malli leikataan kaksiulotteiseen poikkileikkausosaan digitaalisella viipalointityökalulla ja nämä viipaleet määrittävät mihin rakennusmateriaali 3D-tulostusprosessissa sijoitetaan. Useamman kerroksen päällekkäin asettaminen tuottaa lopulta halutun kolmiulotteisen esineen.⁵¹

Käytännössä rajoituksia aiheuttavat kuitenkin valmistusresoluutio sekä fyysisen vakauden saavuttaminen kerrostuksen aikana.⁵²

3D-tulostuksen sovelluksia voidaan hyödyntää hyvin monilla teollisuudenaloilla, kuten esimerkiksi rakentamisessa, biolääketieteessä, ilmailu- ja elintarviketeollisuudessa.⁵³ Tutkimukset 3D-tulostuksen osalta ovat painottuneet suurimmaksi osaksi tulostettavien materiaalien mekaanisiin ominaisuuksiin, mutta harvoin niiden kemiallisiin toimintamahdollisuuksiin.⁵¹ Viimeaikaisen kehityksen myötä 3D-tulostuksen merkitys uusien materiaalien kuten nano- ja biomateriaalien sekä älykkäiden materiaalien valmistuksessa on kuitenkin noussut tutkimuksen kohteeksi. 3D-tulostusta on hyödynnetty viime aikoina muun muassa vesisovelluksissa kuten suolanpoistossa ja jätevesien käsittelyssä.⁵³

5.2 Tulostusmateriaalit

Varhaisessa kehitysvaiheessa 3D-tulostusta hyödynnettiin muovisten prototyyppien tuottamiseen ja monia 3D-tekniikoita (ts. FDM, SLA ja SLS) onkin kehitetty tuottamaan erilaisia osia juuri muovimateriaaleista. Kehitystyö 3D-tulostuksen parissa on mahdollistanut täydellisten tai liki täydellisten objektien tulostamisen, joita voidaan käyttää suoraan toiminnallisina osina. Käytettävänä tulostusmateriaaleina muovien lisäksi ovat alkaneet yleistymään myös metallit, keramiikka ja komposiitit.⁴²

3D-prosesseissa voidaan hyödyntää monia polymeerimateriaaleja kuten valoherkkää hartsia, nailonia, elastomeerejä, ABS-muovia ja vahoja. Näistä nailon, elastomeerit, ABS-muovit ja vahat kuuluvat termoplastisiin muoveihin. Termoplastisten muovien kuumennus korkeassa lämpötilassa muuttaa niiden rakennetta vähitellen kovasta pehmeämmäksi ennen rakenteen täydellistä sulamista viskoosiksi virtaavaksi nesteeksi. Valoherkät hartsit ovat yleensä lämpökovettuvia polymeerejä, jotka ennemminkin hajoavat, kuin sulavat korkeissa lämpötiloissa.

ABS (akrylinitriilibutadieenistyreeni) on yksi suosituimmista materiaaleista, joita hyödynnetään FDM-prosessissa⁵⁴. Nailon (polyamidi, PA) on puolestaan yksi laajimmin käytetyistä ja tutkituista polymeereistä SLS-prosessien⁵⁵ yhteydessä, koska se sulaa ja sitoutuu laserin vaikutuksesta paremmin kuin muut polymeerit ja on mekaanisesti hyvin kestävä⁵⁶ sekä edullinen⁵⁷. Valokovettuvia polymeerejä hyödynnetään puolestaan SLA-prosesseissa, joissa ne

altistetaan tietyn aallonpituuden omaavalle laservalolle. Edellä mainittujen teollisuuspolymeerien lisäksi biologisesti yhteensopivia polymeerejä kuten polykaprolaktonia (PCL), polyeetterieetteriketonia (PEEK) ja tärkkelyspohjaisia polymeerejä on tutkittu SLS ja FDM prosessien osalta, jotta voitaisiin toteuttaa biolääketieteellisiä sovellutuksia kuten implantteja.⁴²

5.3 Kehityksen tuomat haasteet

3D-tulostuksen käytön ja kehityksen kasvu ovat nostattaneet vaatimuksia myös esineiden suorituskyvyn sekä rakennusprosessien parametrien osalta. Rakennusnopeus on yksi esille nousseista haasteista. 3D-tulostukseen liitetään yleisesti termi nopea prototyyppi, mutta se voi olla hyvin harhaanjohtava itse 3D-tulostusprosessin osalta. 3D-tulostuksella pystytään kuitenkin nopeuttamaan ja helpottamaan tuotekehityksen suunnittelua, mutta 3D-tulostus on silti hidaskäyttöinen menetelmä verrattuna massatuotantotekniikkaan, kuten ruiskuvaluun. 3D-tulostusprosessien huomattava joustavuus on kuitenkin antanut anteeksi hitauden, mutta pyrkimykset 3D-tulostuksen laajempialaiseen tehokkaaseen käyttöön edellyttäisivät kuitenkin prosessin nopeuttamista.⁴⁹

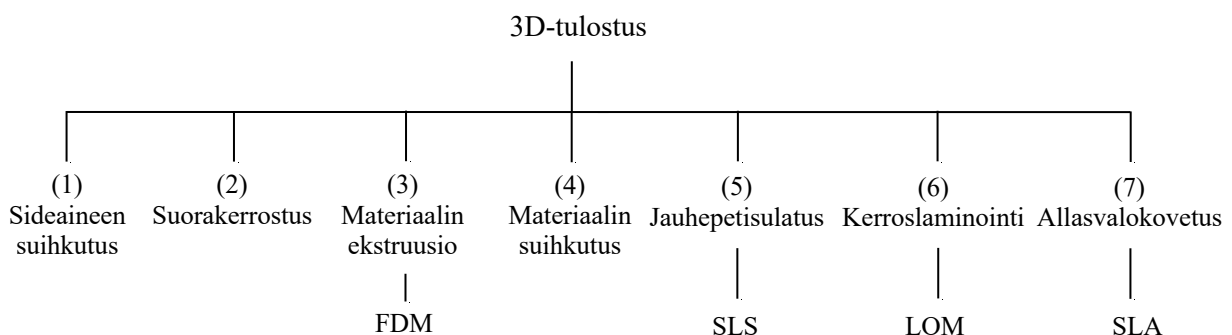
Toinen haaste ilmenee, kun siirrytään pelkkien prototyyppien tekemisestä lopputuotteiden valmistukseen. Tällöin 3D-tulostetuilta osilta odotetaan vastaavaa tai jopa parempaa toimivuutta, kuin yleisillä tuotantotekniikoilla valmistetuilta osilta. Tähän mennessä tulostetut tuotteet ovat kuitenkin monissa tapauksissa mekaanisilta ominaisuuksiltaan heikompia. Käytetystä tekniikasta riippuen tämä heikkous voi johtua prosessille sopivien materiaalien rajoituksista tai syntyvien osien väistämättömästä huokoisuudesta. 3D-tulostuksella muodostuneiden osien mekaanisten ominaisuuksien kehittäminen onkin yksi aktiivisista tutkimusalueista.⁴⁹

Riittävän hyvä resoluutio on myös yksi 3D-tulostuksen ongelmista. Riittämättömällä resoluutiolla voi olla hyvinkin merkittävä vaikutus objektin laatuun ja toimivuuteen. Odotukset tulostetun objektin ja CAD-virtuaaliobjektin osalta ovat yleensä hyvin optimistiset, mutta tekniikan ja rakennusmateriaalien rajoitukset tuovat 3D-tulostukseen jonkin verran epätarkkuutta. Kaikkein näkyvimmin tulostetuissa esineissä voi ilmetä porraskuvioista pintaa, mikä saattaa vaatia jälkikäsitteilyä (esim. hionta).⁴⁹

5.4 Luokittelu

3D-tulostusteknologioiden luokittelussa voidaan käyttää erilaisia lähestymistapoja. Ne voidaan jakaa käytetyn tulostusmateriaalin olomuodon mukaan: kiinteä, jauhemainen tai neste.⁴² Luokittelu voi tapahtua myöskin 3D-tulostuksessa käytetyn tekniikan mukaan tiivistetyksi neljään eri luokkaan: fotopolymerisointi, jauhepohjainen tekniikka, materiaalien ekstruusio eli suulakepuristus ja laminointi.⁵⁸ Kansainvälinen standarditoimistojärjestö ASTM-komitea F42 (*American Society for Testing and Materials*) on kuitenkin ehdottanut järjestelmää, jossa 3D-tulostusteknologiat jakautuisivat seitsemään kategoriaan (kuva 8).⁵⁹

Tiivistetty kuvaus seitsemästä kategoriasta: 1) Sideaineen suihkutus (*binder jetting*), jossa nestemäistä sideainetta hyödynnetään jauhemateriaalin sitomiseksi haluttuun selektiiviseen kiinteään muotoon. 2) Suorakerrostus (*direct energy deposition*), jossa hyödynnetään keskitettyä lämpöenergiaa osien valmistuksessa tai muokkaamisessa sulatusprosessilla. 3) Materiaalin ekstruusio eli suulakepuristus (*material extrusion*), jossa materiaali pursotetaan selektiivisesti suuttimen aukon läpi. 4) Materiaalin suihkutus (*material jetting*), jossa rakennusmateriaalia (esim. fotopolymeeri tai vaha) suihkutetaan pisaroiden muodossa tasolle, jonka jälkeen se kovetetaan. 5) Jauhepetisulatus (*powder bed fusion*), jossa käytetään hyödyksi lämpöenergiaa mikä fuusioi selektiivisesti jauhekerroksen alueita. 6) Kerroslaminointi (*sheet lamination*), jossa materiaaliarkit sidotaan toisiinsa halutun kappaleen muodostamiseksi ja 7) allasvalokovetus (*vat photopolymerization*), jossa astiassa olevaa nestemäistä valopolymeeriä kovetetaan selektiivisesti.⁵⁹



Kuva 8. 3D-tulostusteknologioiden jako seitsemään kategoriaan ja niihin kuuluvia tunnetuimpia tekniikoita.⁴⁹

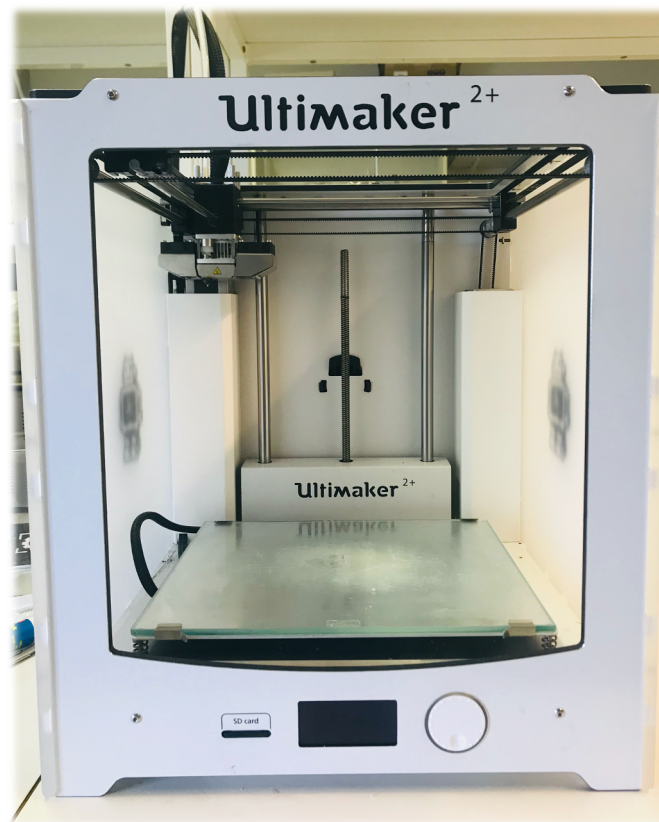
Kuvassa 8 ilmenee neljä yleistä 3D-tulostustekniikka FDM, SLA, SLS ja LOM, jotka kuuluvat eri 3D-tulostuskategorioihin. Nykypäivänä tekniikoita on hyvin monia, mutta jo näillä neljällä tekniikalla voidaan antaa hyvin kattava kuva 3D-tulostuksen moninaisuudesta ja siihen liittyvistä ominaisuuksista. Taulukko 11 havainnollistaa yksinkertaisessa muodossa tekniikoiden ominaisuuksia ja eroja toisiinsa nähden.

Taulukko 11. 3D-tulostuksen ominaisuuksien ja toimintaperiaatteiden havainnollistaminen⁴²

Tekniikka	Materiaalin olomuoto	Tulostus-prosessi	Olomuodon muutos	Tyypilliset materiaalit
FDM	Filamentti	Sulatetun filamentin pursotus suuttimen läpi	Jähmettyminen lopulliseen muotoon jäähtymällä	Termoplastinen muovi, vahat
SLA	Neste	Nestemäisen hartsin kovetus astiassa valon avulla	Polymerisoituminen valon avulla (fotopolymerointi)	UV-kovettava hartsi
SLS	Jauhe	Jauhepedin selektiivinen lasersintraus	Materiaalin osittainen sulaminen	Termoplastinen muovi, vahat, metallijauhe, keraaminen jauhe
LOM	Kiinteä arkki	Arkkien laminointi + laserleikkaus	-	Paperi, muovi, metalli

5.4.1 FDM

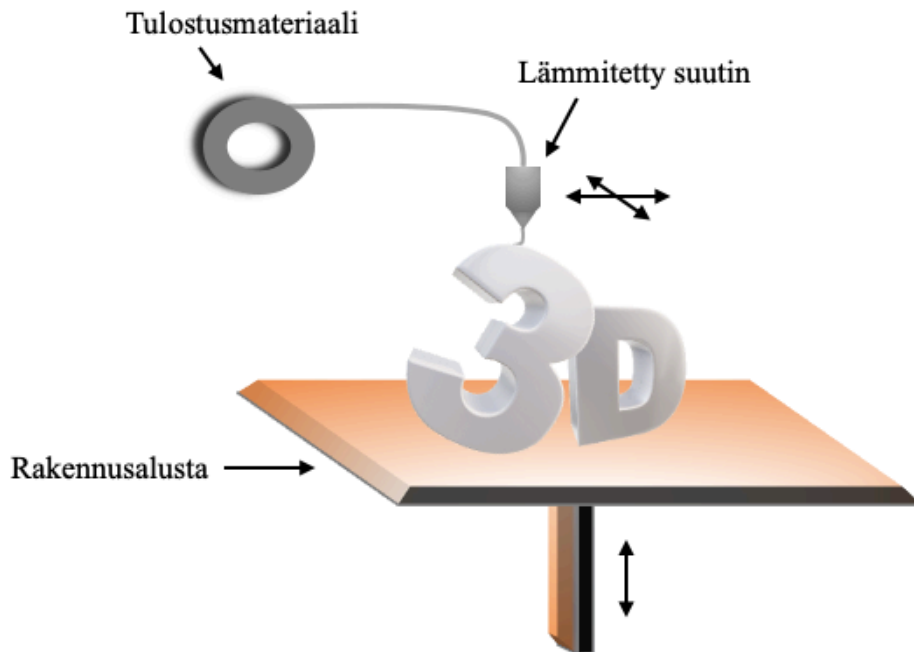
FDM on yksi kustannustehokkaimmista ja teollisuudessa laajalti käytetyistä 3D-tulostusmenetelmistä. Kyseessä on yksinkertainen tulostustekniikka, johon voidaan hyödyntää monia tulostusmateriaaleja kuten polyvinyylialkoholia (PVA), polylaktidia (PLA), polykarbonaattia (PC), polyetyleenitereftalaattia (PET), termoplastisia elastomeerejä (TPE), akrylinitriilibutadieenistyreenia (ABS), nylonia ja lasia.⁵⁰ Kuvassa 9 on esillä yleinen 3D-tulostin, jolla voidaan hyödyntää FDM-tulostustekniikkaa.



Kuva 9. Esimerkki 3D-tulostimesta, jolla hyödynnetään FDM-tekniikkaa.

FDM-tulostustekniikassa filamentin muodossa olevat materiaalit muuttuvat puolijähmeiksi kulkiessaan lämmitetyn suulakepuristimen suuttimen läpi ja laskeutuvat lopulta liikkuvalla tasolle (kuva 10). Alusta liikkuu alaspäin kerros kerrokselta mahdollistaen uuden kerroksen syntymisen aina edellisen päälle.⁵⁰ Näihin ekstruusiopohjaisiin 3D-järjestelmiin voidaan sisällyttää kaksi tai jopa useampi suulakepuristinsuutin useiden materiaalirakenteiden valmistamiseksi. Tämä mahdollistaa esimerkiksi valmistusprosessien aikaisten tukimateriaalien hyödyntämisen. Tällöin voidaan tulostaa kaksi erillistä materiaalia, joista toinen voi toimia objektin tukirakenteena. Tukirakenne voidaan poistaa helposti tulostuksen

jälkeen esimerkiksi vesiliukoisuutensa ansiosta.⁶⁰ Tukirakenteet auttavat täyttämällä tulostettuun kohteeseen jäävät tyhjät kohdat, jotka voisivat aiheuttaa rakenteen romahtamisen tulostusprosessin aikana.⁵⁰



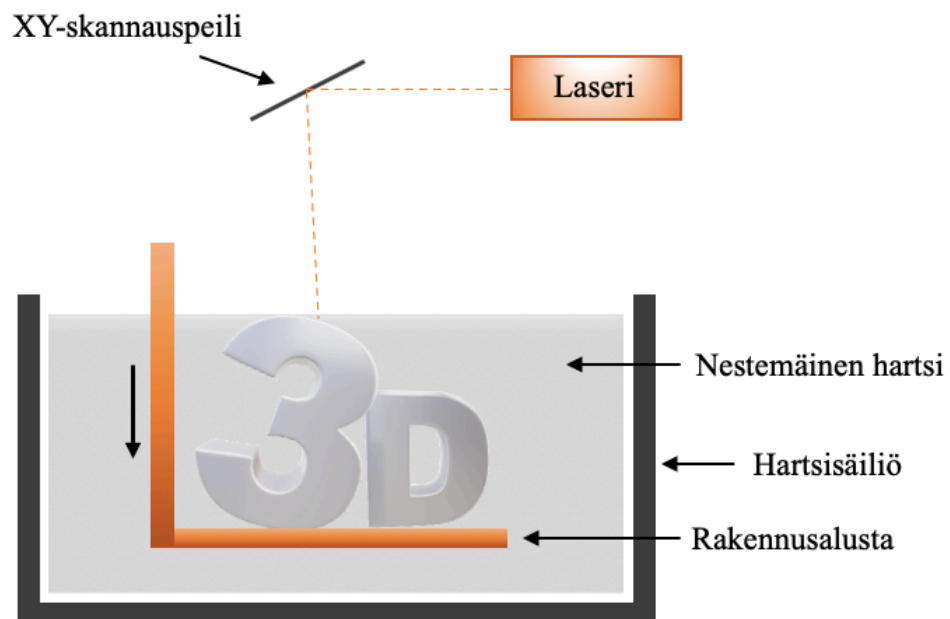
Kuva 10. FDM 3D-tulostimen toimintaperiaate.

Jälleenkäsittelyvaiheet saattavat olla tarpeen FDM-tulostusprosessin jälkeen, sillä esimerkiksi STL-tiedostomuoto voi aiheuttaa tulostettavaan objektiin jonkin asteista pintavirhettä porrasmaisen efektin takia. Tuotteen laatuun voivat vaikuttaa lisäksi muun muassa filamenttien tiheyden ja halkaisijan heterogeenisyydet sekä laitteen virhelähteet. Lopputuotteessa voi ilmetä myös alhaista rakennelujuutta mahdollisten kerrosten välisten heikkojen fuusioiden vuoksi. Näitä ongelmia on pyritty torjumaan erinäisin strategioin kuten nostamalla tulostimen sisätilan lämpötilaa.⁵⁰ Ratkaisua on haettu myös polymeeriin tulostusmateriaaleihin sisällytettävistä säteilyherkistäjistä, jotka mahdollistavat ristisilloituksen muodostumisen polymeeriketjujen välille, kun lopputuotteeseen kohdistetaan ionisoivaa säteilyä.⁶¹ Jälkikäsittely voi sisältää siis muun muassa pinnan viimeistelyä, tukirakenteiden poistoa ja lopputuotteen jälkikovettamista.⁵⁰

5.4.2 SLA

Stereolitografia eli SLA oli ensimmäinen kaupallisesti saatavilla oleva 3D-tulostusmenetelmä, joka kehitettiin vuonna 1986.^{50,62} SLA:sta on useita eri variaatioita, mutta yleisesti ottaen se koostuu astiasta, liikuteltavasta alustasta, valokovettuvasta hartsista ja valonlähteestä.⁵⁰ SLA- laitteistot voidaan jaotella kahteen pääkategoriaan vapaan ja rajoitetun pinnan tekniikat.⁶³

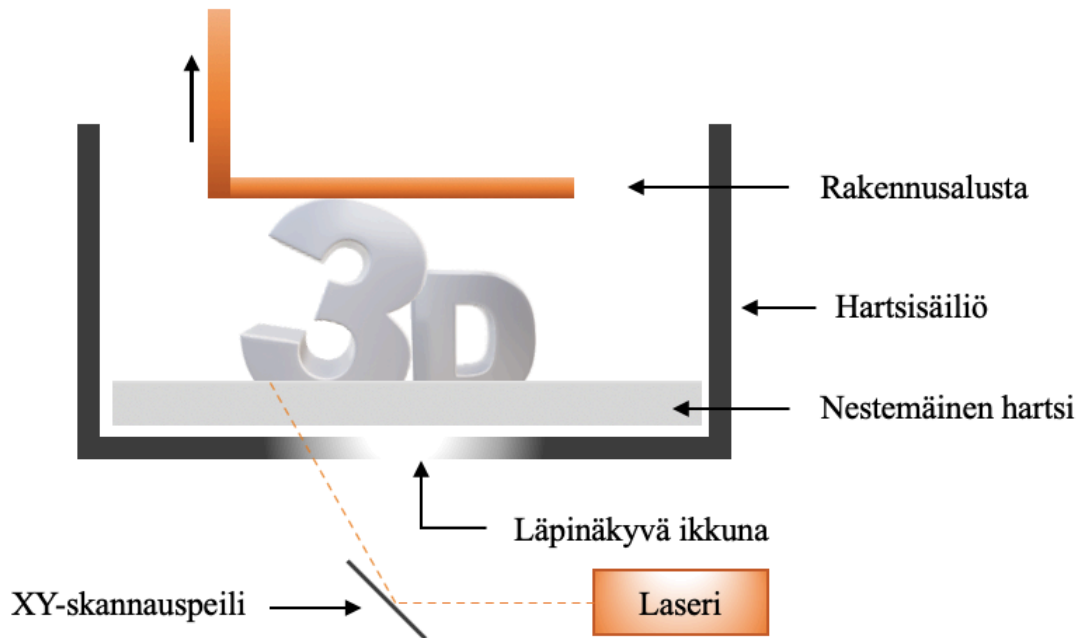
Vapaan pinnan tekniikassa polymeroituminen tapahtuu valokovettuvan hartsin pinnalla, jonka vuoksi hartsia sisältävässä astiassa on alusta, joka laskeutuu ikään kuin kylpyyn hartsin polymeroitua kerros kerrokselta valonlähteen avulla (kuva 11). Tuotteen korkeutta rajoittaa näin ollen hartsisäiliön korkeus. Valonlähteenä toimii perinteisesti UV-laseri ja rakennesoluutio on riippuvainen laserpisteen halkaisijasta ja valokovettuvan hartsin absorptio- ominaisuuksista.⁵⁰



Kuva 11. SLA 3D-tulostimen vapaan pinnan tekniikan toimintaperiaate.

Rajoitetun pinnan tekniikassa tulostusalusta liikkuu päinvastaiseen suuntaan ja polymeroituminen tapahtuu hartsisäiliön alaosassa lasersäteen tullessa alhaalta pään läpinäkyvän ikkunan läpi (kuva 12). Yhden kerroksen tulostumisen jälkeen rakennusalusta nousee hieman, jolloin nestemäinen hartsi pääsee täyttämään tyhjän alueen ja prosessi voi jatkua. Tämä menetelmä on erityisen hyödyllinen, jos käytettävä valokovettuva hartsi on kallista tai sitä on käytettävissä vain hyvin rajallinen määrä. Vapaan pinnan tekniikassa ilmenee

tulostuskorkeuteen liittyviä rajoituksia, mutta rajoitetun pinnan tekniikassa kyseistä ongelmaa ei ole. Molemmat kokoonpanot vaativat samaan tapaan UV-valon avulla tapahtuvaa lopputuotteen rakenteen vahvistamista.⁵⁰



Kuva 12. SLA 3D-tulostimen rajoitetun pinnan tekniikan toimintaperiaate.

Kaksifotonisella polymerointi mikrostereolitografialla (2PP μ SLA) eli parannetulla SLA-tekniikalla voidaan saavuttaa alle mikrometrin resoluutio. Tässä menetelmässä hyödynnetään kahden fotonin polymerointia yhden fotonin polymeroinnin sijaan ja tulostusprosessi tapahtuu nestemäisessä hartsissa eikä sen pinnalla. Huolimatta siitä, että tulostusprosessi on hitaampi kuin perinteisimmillä SLA-tekniikoilla (vapaan ja rajoitetun pinnan tekniikat), päästään 2PP μ SLA-tekniikalla kuitenkin huomattavasti pienempään resoluutioon. Tämän lisäteknikan käyttöä rajoittavat kuitenkin korkeat kustannukset.⁵⁰

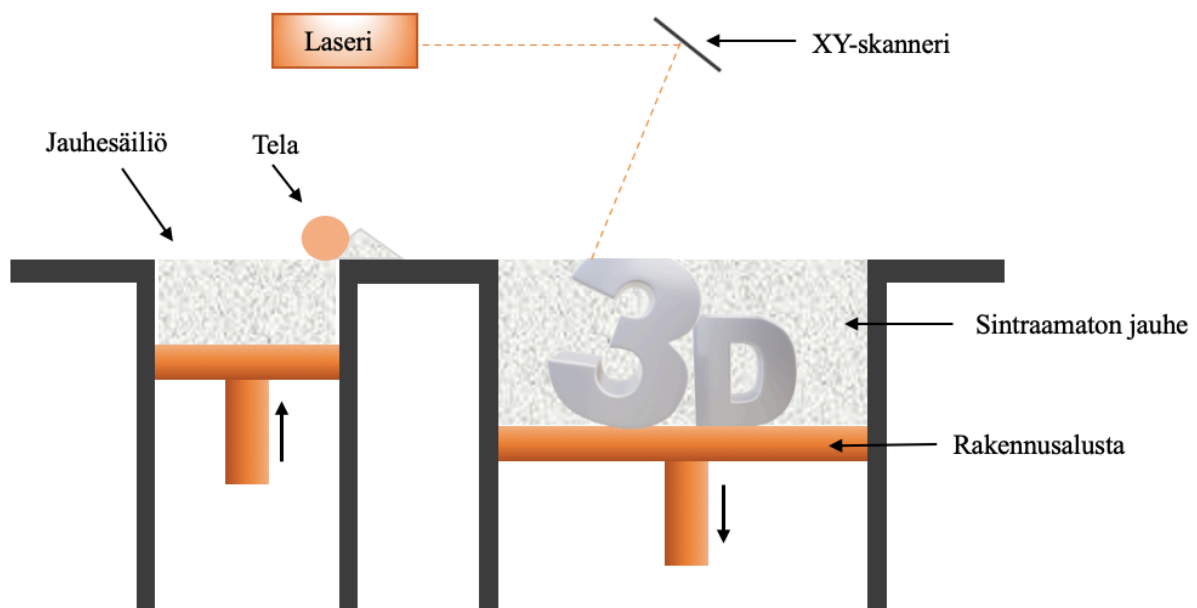
5.4.3 SLS

Selektiivisessä lasersintrauksessa (SLS) jauhepohjainen materiaali fuusioidaan haluttuun muotoon laserin (säteilytys yhtäjaksoisesti tai pulsseittain)⁶⁴ avulla.⁵⁰ Kyseessä on osittainen sulamisprosessi, joka saadaan aikaiseksi, kun jauhepartikkeliin kohdistettu lämpö ei riitä koko partikkelin sulattamiseen vaan partikkeli sulaa hieman reunoilta ytimen pysyessä kiinteänä. Sulaneista partikkelien osista syntyy sideainetta, jonka avulla partikkelit pystyvät kiinnittymään toisiinsa rakenteen tulostumisen mahdollistamiseksi.⁵⁵ Osittainen sulamisprosessi saadaan aikaiseksi, kun jauhemateriaali kuumennetaan juuri materiaalin sulamispisteen alapuolelle.⁵⁰ Sintrauksen ero sulamiseen on yksinkertaisesti se, että materiaalit eivät saavuta nestemäistä faasia sintrausprosessin aikana.⁶⁵ Kuvassa 13 on esillä yksi vaihtoehtoinen 3D-tulostin, joka hyödyntää SLS-tulostustekniikkaa. Kyseinen tulostin oli myös käytössä gradun kokeellista osaa työstettäessä.



Kuva 13. 3 Esimerkki 3D-tulostimesta, jolla hyödynnetään SLS-teknikkaa.

Tietokoneavusteisesti määritetty malli jäljitetään selektiivisesti esimerkiksi hiilidioksidi tai neodyymisaosteisen yttriumalumiinigranaatti-laserin avulla. Kerroksen valmistuessa rakennusalusta laskeutuu hieman alemmas ennen kuin tela kerrostaa uuden yhtenäisen jauhekerroksen syntyneen tulostetun kerroksen päälle.⁵⁰ Laserin käsittelyn ulkopuolelle jäävä jauhe pysyy paikoillaan tukien tulostettavaa kohdetta, joka vähentää vääristymien syntymisen mahdollisuutta.⁶⁶ Tämän vuoksi SLS-tekniikka ei vaadi mitään ylimääräisiä tukirakenteita.⁴² Tulostuksen päätyttyä rakennettu kohde puhdistetaan ylimääräisestä jauheesta ja käyttämättä jäänyt jauhemateriaali voidaan kerätä talteen seuraavaa tulostuskertaa varten.⁵⁰ SLS 3D- tulostimen toimintaperiaate on esitetty alla, kuva 14.



Kuva 14. SLS 3D-tulostimen toimintaperiaate.

SLS mahdollistaa suhteellisen monien jauhemateriaalien kuten vahojen, erilaisten polymeerien, metallien ja keramiikan käytön.⁴² Tärkeimmät SLS:ssä käytetyt materiaalit ovat kuitenkin polymeerejä ja tarkemmin sanottuna termoplastisia muoveja. Termoplastisten muovien etuna on niiden uudelleenkäytettävyys eli kyseisiä tulostusmateriaaleja voidaan kierrättää. Yleensä termoplastiset muovit jaotellaan kahteen luokkaan: amorfiset ja kiteiset. Eri luokkiin kuuluvilla muoveilla esiintyy erilaisia lämpöominaisuuksia, joiden mukaan määräytyvät SLS:ssä käytettävät tulostusparametrit.

Tärkeimmät ominaisuudet, jotka vaikuttavat termoplastisten muovien käyttöön ovat lasittumislämpötila T_g ja sulamislämpötila T_m . Kyseiset raja-arvot on oltava tiedossa, jotta saadaan toteutettua haluttu osittainen sulamisprosessi. Materiaalin lämpötilan pitää pysyä

sulamislämpötilan alapuolella, jotta vältetään täydelliseltä sulamiselta, mutta nousta lasittumislämpötilaa korkeammaksi, jotta elastinen moduuli pienenee mahdollistaen materiaalin osittaisen sulamisprosessin. Materiaalin muita tärkeitä ominaisuuksia ovat muun muassa ominaislämpökapasiteetti, lämmönjohtavuus, partikkelikoko ja tiheys.⁶⁷

Valituilla tulostusparametreilla on huomattava vaikutus tulostusresoluutioon.⁶⁸ Optimaalisen laadun saavuttamiseksi tulostusparametrit asetetaan spesifisesti jauheen ominaisuuksien sekä käyttövaatimusten mukaan. Tämän vuoksi onkin hyvin tärkeää ymmärtää jauhemateriaalien ominaisuuksien ja tulostusparametrien välinen suhde. Säädetäviä tulostusparametreja ovat jauhepedin lämpötila, käytetyn laserin teho, skannausväli, skannausnopeus ja kerrospaksuus (oletusasetus 0,1 mm).⁶⁷

Teoreettisesta näkökulmasta katsoen mitä tahansa jauhemuodossa olevaa polymeeriä voidaan sintrata laserin avulla, mutta käyttöä rajoittavat kuitenkin haasteet materiaalien lämpökemian sekä partikkelien yhteen liittämisen osalta. Tämän vuoksi hyväksi todetut polyamidit ovatkin yleisimmin käytettyjä tulostusmateriaaleja SLS:ssä.⁶⁹ Haasteista huolimatta jatkuvaa kehitystä on havaittavissa. SLS-tekniikan avulla on pystytty valmistamaan muun muassa erittäin helpokäyttöisiä kiinteitä suodattimia, joissa termoplastisena kantopolymeerinä on toiminut polypropeeni, jonka joukkoon on lisätty anioninvaihtohartsia (10 m-%), joka on mahdollistanut metallien (Pd ja Pt) talteenoton liuoksesta. 3D-tulostuksen synnyttämä huokoinen rakenne luo erinomaiset puitteet suodattimen ja elektrolyyttiliuoksen väliseen ioninvaihtoon. Tätä hyvin innovatiivista ioninvaihtomateriaalin sisällyttämissovellusta 3D-tulostettaviin suodattimiin on hyödynnetty tämänkin tutkielman kokeellisessa osassa lupaavin ja jopa erinomaisin tuloksin.⁴⁴

6 Hivenaineiden määrittäminen: ICP-OES

Induktiivisesti kytketty plasma-optinen emissiospektrometria (ICP-OES, *Inductively coupled plasma Optical Emission Spectroscopy*) on noussut hallitsevaksi osaksi nopeaa spektroskooppista monielementtianalyysiä oivallisten ominaisuuksiensa ansiosta, kuten alhaiset havaitsemisrajat, laajat lineaariset dynaamiset alueet ja korkea tarkkuus.⁷⁰ Kuten jo aiemmin luvussa kaksi (Ympäristöön päätyvät metallit) käsiteltiin, nykypäivän tiukentuneet ympäristölaatuvaatimukset (pitoisuusluokka $\mu\text{g L}^{-1}$) vaativat nimenomaan hyvin herkkiä mittalaitteita hivenainetasoisiin alkuainepitoisuusmäärittämiin.

6.1 Yleistä

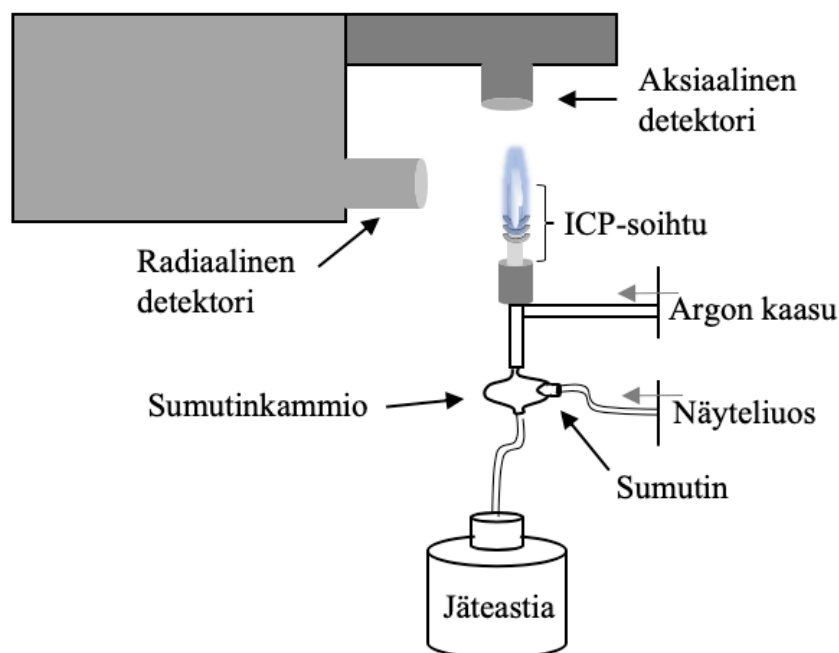
Yleisimmin käytetyt menetelmät hivenainepitoisuuksien määrittämiin perustuvat atomispektroskopiaan.⁷¹ Atomispektroskopia on yleisnimitys joukolle kvantitatiivisia analyysimenetelmiä, joilla voidaan määrittää näytteiden alkuainepitoisuuksia. Menetelmät perustuvat kaasumaisessa muodossa olevien atomien emissio- tai absorptiointensiteettien mittaamiseen tietyillä ultraviolettin tai näkyvän valon aallonpituuksilla. Kyseessä on mittausmenetelmien kirjo, joilla pystytään analysoimaan hyvin pieni pitoisuuksia, miljoonasosan ($\mu\text{g L}^{-1}$) tai jopa triljoonasosan (pg L^{-1}) tarkkuudella. Sisäiseltä tarkkuudeltaan atomispektroskopia on tyypillisesti muutaman prosentin luokkaa, mutta yleisesti käytössä olevalla ICP-OES:lla voidaan päästä jopa 0,1 %:n sisäiseen sekä ulkoiseen tarkkuuteen.⁷²

ICP-OES on poikkeuksellisen suorituskykyinen analyttinen mittausmenetelmä, joka mahdollistaa nopean monialkuainemäärittäksen. Se sisältää hyvin tehokkaan induktiivisesti kytketyn argonplasman, jonka avulla voidaan teoreettisesti määrittää kaikki muut alkuaineet paitsi argon.⁷³ Käytännön tasolla tämä ei täysin onnistu, mutta ICP-OES:lla pystytään analysoimaan kuitenkin 70 alkuainetta alle 1 mg L^{-1} pitoisuudessa, joka kattaa huomattavan osan jaksollisen järjestelmän alkuaineista.⁷¹ Havaitsemisrajat liikkuvat yleisesti alhaisessa $1\text{--}100 \mu\text{g L}^{-1}$ pitoisuusluokassa. ICP-OES:n tarkkuus on todella hyvää luokkaa analyysinopeudesta puhumattakaan. Useamman alkuaineen yhtäaikainen määrittäminen onnistuu niinkin lyhyessä ajassa kuin 30 sekuntia.⁷³

6.2 Rakenne ja toiminta

ICP-OES on käytännössä hyvin tavanomainen spektroskooppinen mittaussuunnitelma, mutta sen ainutlaatuiset ominaisuudet johtuvat käytetystä säteilylähteestä eli induktiivisesti kytketystä argonplasmasta.⁷³ Plasma-soihdu on erinomainen säteilylähde, mikä kykenee laadukkaaseen näytteen höyrystämiseen, atomisointiin ja viritykseen. ICP:n aikaansaama lämpötila on hyvin korkea verrattaessa muihin liekkiin, joilla pyritään atomien ja ionien virittämiseen. Induktiivisesti kytketty plasma on osittain ionisoitua kaasua, joka saadaan aikaiseksi korkeataajuisella sähkömagneettisella kentällä, kun korkeataajuvirta kulkeutuu induktiokäämin läpi. Kyseinen prosessi synnyttää liekinmuotoisen plasma-soihdu purkauksen, joka tuottaa hyvin korkean lämpötilan, noin 10 000 K.⁷⁴

Syntyvän emissiosäteilyn mittaamiseen on kaksi vaihtoehtoista suuntaa, aksiaalinen tai radiaalinen mittaus (kuva 15). Aksiaalinen mittaus tapahtuu plasman yläosasta eli koko plasman pituudelta, jolloin voidaan päästä parempaan herkkyyteen kuin radiaalisella mittauksella, mutta häiriöalttius on yleensä suurempi. Radiaalinen mittaus tapahtuu plasman vaakasuunnasta, jolloin havainnointi tapahtuu vain yhdestä kohtaa plasmaa. Tällöin vältetään suuremmilta häiriöiltä, mutta menetetään mittausherkkyyttä.⁷¹



Kuva 15. Yksinkertaistettu kaaviokuva ICP-OES-laitteesta.

Yleensä ICP-OES:lla määritettävät näytteet ovat liuoksen muodossa. Analysointiprosessi alkaa näyteliuoksen suihkuttamisella sumutinkammioon (useita erilaisia, valitaan kulloisenkin mitattavan näytteen mukaan), jolloin näyte muutetaan hienoksi aerosoliksi. Sumutinkammion ensisijainen tehtävä on poistaa sumuttimelta tulleet isoimmat aerosolipisararat. Toissijainen tarkoitus on välttää haitalliset näytteensyöttöpulssit, jotta näytteensyöttö plasmaan olisi mahdollisimman tasaista. Seuraavassa vaiheessa tasakoosteinen näyteaerosoli kuljetetaan plasmaan, jossa tapahtuu näytteen höyrystyminen, kaasumaisten atomien/ionien muodostuminen sekä niiden virittyminen energialähteen (plasman) avulla. Virittyneet atomit/ionit emittoivat ominaissäteilyään, joka detektoidaan mono- tai polykromaattorin avulla. Monokromaattori suorittaa aallonpituuksien mittaamisen yksi kerrallaan, mutta polykromaattorilla voidaan mitata samanaikaisesti kaikkia aallonpituuksia. Polykromaattorin etuna on muun muassa nopea analyysiaika (viiden alkuaineen määrittäminen kestää yhtä kauan kuin vaikka kymmenen) ja mahdollisuus jokaisen yksittäisen emissiosäteilyn havainnointiin koko näytteen mittaussajan. Monokromaattorilla päästään usein häiriöttömämpään mittaustulokseen, mutta mittaus on hitaampaa ja vaatii suuremman määrän näytettä. Monokromaattoria suositellaankin yleensä, jos esiintyy vaikeita spektraalisia häiriöitä. Lopulta mitatut aallonpituudet muutetaan sähköisiksi signaaleiksi ja yksinkertaisiksi pitoisuustiedoiksi, joita on vaivatonta tarkastella.⁷¹

6.3 Mittaushäiriöt

Puhuttaessa mittaushäiriöistä tarkoitetaan mitä tahansa vaikutusta, joka vääristää mitattuja analyttisignaaleja. Häiriöt ovat yleisiä, mutta niiden vaikutusta voidaan pyrkiä vaimentamaan hyvin yksinkertaisesti; poistamalla häiriölähde tai laatimalla standardit, jotka sisältävät valmiiksi saman häiriön, jolloin tulos ei vääristy.⁷² Häiriötyypeistä yleisimpiä ovat spektraaliset häiriöt, jolloin mitattua emissiospektriä voi olla hyvin vaikea tulkita. Analyytin ja häiritsevän alkuaineen signaalit ovat voineet mennä täysin päällekkäin tai niissä voidaan havaita haitallista leventymistä. Spektrometrissä siroava valo voi myös johtaa spektriviivojen limittymiseen. ICP-OES on kuitenkin hyvin valikoiva heti, jos häiriövapaita spektriviivoja on havaittavissa.⁷⁰ Paras tapa mahdollisten spektriviivojen päällekkäisyyksien korjaamiseen onkin muokkaukset käytetyissä aallonpituuksissa.⁷² Spektraalisia häiriöitä ei voida kuitenkaan koskaan täysin poistaa, mutta niitä voidaan pyrkiä myös minimoimaan käyttämällä korkearesoluutioisia spektrometrejä.⁷⁰

Spektraalisten häiriöiden lisäksi ongelmia voivat tuottaa näytteensyöttö sekä ioniset- tai kemialliset häiriöt. Liuenneet kiinteät aineet sekä erinäiset liuottimet (hapot tai orgaaniset liuottimet) voivat aiheuttaa ongelmia niin tasalaatuisen aerosolin muodostumiseen kuin näytteensyöttöön kokonaisuudessaan. Haitallisimmat ongelmat syntyvät kuitenkin korkean pitoisuuden omaavista liuenneista kiinteistä aineista, joilla on voimakas taipumus ionisoitumiseen (varsinkin alkalimetallit)⁷², tällöin emissiospektriin voi syntyä herkästi vääristymiä.⁷² Säteilylähteen (plasman) tehokkuudesta, johtuen kemialliset häiriöt eivät ole kovin yleisiä ICP-OES:llä. Kemiallisia häiriöitä voi kuitenkin ilmetä, jos näytteeseen muodostuu hyvin stabiileja yhdisteitä, jotka aiheuttavat näytteen sumuttumisen laadun heikkenemistä.⁷²

Yleisesti ottaen mittaushäiriöt ICP-OES:n osalta ovat kuitenkin suhteellisen vähäisiä, sillä argonplasma eliminoi monia yleisiä häiriöitä. Plasma on kaksi kertaa niin kuuma kuin tavanomainen atomispektroskopiassa käytetty liekki ja analyysin viipymisaika plasmassa on noin kaksinkertainen. Näiden ansiosta atomisointi on täydellisempää ja signaalien laadut paranevat. Plasmassa ei esiinny myöskään erityisemmin taustasäteilyä, mikä voisi häiritä mittauksia.⁷²

KOKEELLINEN OSA

7 Työn tarkoitus

Työ painottuu ampumaratojen hulevesissä ja raskaiden raketinheittimien pesuvesissä ilmenevien metallijäämien poistoon. Vesinäytteiden puhdistuksessa hyödynnetään 3D- tulostettuja kustomoituja metalliseppareita, jotka koostuvat polypropeenista ja kemiallisesti reaktiivisesta kationinvaihtohartsista. 3D-tulostuksessa hyödynnetään SLS- tulostustekniikkaa eli selektiivistä lasersintrausta, jolla metallisuodattimiin saadaan sisällytettyä vaadittava kemiallinen funktionaalisuus.

8 Käytetyt laitteet ja reagenssit

Ampumaradan hulevesinäyte kerättiin rata-alueen laskeutusaltaasta ja raskaan raketinheittimen pesuvesi ulkopesupaikan laskeutusaltaasta pesun yhteydessä; pesussa ei käytetty pesu- tai liuotainaineita. Vesinäytteenotto suoritettiin puolustushallinnon rakennuslaitoksen toimesta.

Näytteiden metallipitoisuudet mitattiin Perkin Elmerin Avio 500 ICP-OES:lla, johon oli kytkettyä automaattinen näytteensyöttäjä (Perkin Elmer Autosampler S10). Laitteessa käytettiin syklonista sumutinkammiota ja GemCone-sumutinta. Mittaukset suoritettiin aksiaalisesti eli koko plasman pituudelta mittausherkkyyden maksimoimiseksi. ICP-OES mittauseräparametrit arvoineen ovat esillä taulukossa 12.

Taulukko 12. ICP-OES mittauseräparametrit arvoineen

RF teho	1500 W
Näytteen syötön nopeus	1,3 ml min ⁻¹
Plasmakaasun virtausnopeus	8 l min ⁻¹
Apukaasun virtausnopeus	0,2 l min ⁻¹
Nebulisaattorikaasun virtausnopeus	0,6 l min ⁻¹

Kalibraatioliuosten valmistukseen käytettiin suurimmaksi osaksi Perkin Elmerin sertifioituja standardiliuoksia 1000 mg L^{-1} ja lisäksi muutamaa itse valmistettua perusliuosta, metallien strontium ja barium osalta. Muut työssä esiintyvät liuokset sekä reagenssit ovat esillä taulukossa 13. Kalibraatioliuosten sekä näytteiden käsittelyssä käytettiin ultrapuhdasta vettä, joka tuotettiin ELGA Purelab Ultra-laitteella. Työssä käytetty pH-mittari oli merkiltään WTW InoLab pH 720 ja vaaka Radwag AS 220/C/2.

Taulukko 13. Liuokset ja reagenssit

Liuos/reagenssi	Puhtausaste	Valmistaja
Rikkihappo	95,0-97,0 %	Sigma-Aldrich
Vetykloridihappo	$\geq 37 \%$	Honeywell
Typpihappo	$\geq 65 \%$	Honeywell
$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	min. 99,5 %	MERCK

Metallisiepparien valmistuksessa käytettiin Sharebot SnowWhite SLS 3D-tulostinta. 3D-tulostuksen tulostusparametrit arvoineen löytyvät taulukosta 14. 3D-kappaleen mallintamisessa käytettiin FreeCAD 0.16 piirto-ohjelmaa ja Slic3r versio 1.2.9 toimi viipalointi työkaluna. Näytteiden syötössä metallisiepparien läpi hyödynnettiin peristalttista pumppua Shenchen Pump YZ1515x.

Taulukko 14. 3D-tulostuksen tulostusparametrit arvoineen

Polypropeeni/Dowex 50WX8-suhde	70 m-% / 30 m-%
Laserin teho	4,2 W
Laserin nopeus	$2560 \text{ mm s}^{-1} / 2280 \text{ mm s}^{-1}$
Lämpötila	128°C
Kerrosaksuus	0,1 mm

9 Käytetyt laskukaavat

9.1 ICP-OES-tulosten luotettavuus

Näytteiden alkuainemääritykset suoritettiin ICP-OES:lla, ja tuloksien luotettavuutta tarkasteltiin laskennallisten havaitsemisrajojen (LOD) ja määrittämisrajojen (LOQ) perusteella. Havaitsemisraja tarkoittaa analyyttipitoisuutta, joka eroaa merkittävästi nollassa, osoittaen samalla näytteen sisältävän kyseistä analyyttiä. Määrittämisraja osoittaa pienimmän analyyttipitoisuuden, joka näytteestä voidaan määrittää riittävällä luotettavuudella. Nämä arvot laskettiin seuraavien kaavojen mukaan hyödyntäen excel-tilukkolaskentaohjelmaa:

$$LOD = \frac{3 \cdot s_b}{b}, \quad (2)$$

$$LOQ = \frac{10 \cdot s_b}{b}, \quad (3)$$

jossa s_b on korrelaatio-suoran leikkauspisteen virhe ja b on korrelaatio-suoran kulmakerroin.

9.2 Adsorptiokapasiteetin määrittäminen

Metallisiepparin adsorptiokapasiteetin eli maksimiadsorptioarvon määrittämisessä hyödynnettiin yleisesti käytössä olevaa Langmuirin adsorptioisotermiä, joka on esitetty kaavassa 4.

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{Q_{\max} b} + \frac{C_e}{Q_{\max}} \quad (4)$$

Langmuirin yhtälössä C_e on tasapainopitoisuus (mg L^{-1}) ja Q_e adsorboituneiden ionien määrä tasapainossa yhtä siepparimateriaali grammalla kohden (mg g^{-1}). Yhtälössä on myös kaksi vakiota, joista toinen on b , joka kuvaa adsorptioenergiaa (L mg^{-1}) ja Q_{\max} on suure, joka osoittaa halutun maksimiadsorptioarvon (mg g^{-1}).

10 Työn suoritus

Ampumaradan hulevesien sekä raskaiden raketinheittimien pesuvesien metallipitoisuuksien analysointi aloitettiin semikvantitatiivisella ICP-OES-mittauksella. Tulosten perusteella tarkempaan alkuainemääritykseen valikoituivat analysoitavissa olevina pitoisuuksina esiintyvät metallit: alumiini, kadmium, rauta, sinkki, barium, koboltti, kromi, nikkeli, vanadiini, volframi, zirkonium, kupari, mangaani, lyijy, strontium ja titaani. Kaikkia edellä mainittuja metalleja tarkkailtiin erinäisissä mittauksissa läpi koko kokeellisen työn suorituksen.

10.1 Analyttinen mittaustarkkuus

Semikvantitatiivisten ICP-OES-mittautulosten perusteella valmistettiin kalibraatioliuokset ampumaradan hulevesien sekä raskaiden raketinheittimien pesuvesien kvantitatiivisia alkuainemäärityksiä varten. Kalibraatioliuokset valmistettiin suurimmaksi osaksi Perkin Elmerin perusliuoksista, joihin lisättiin lisäksi 1-V% typpihappotausta. Taulukkoon 15 on koottu mittausaallonpituudet ja eri metallien kalibraatioalueet. Jokaisen metallin kohdalla tarkasteltiin aluksi kahta mahdollista aallonpituutta, jotta pystyttiin vertailemaan ja valitsemaan jatkotesteihin näistä luotettavampi mittausaallonpituus.

Taulukko 15. ICP-OES mittausaallonpituudet ja metallien kalibraatioalueet

Metalli	Mittausaallonpituus (nm)	Kalibraatioalue (mg L ⁻¹)	Metalli	Mittausaallonpituus (nm)	Kalibraatioalue (mg L ⁻¹)
Al	396,153	1-20	V	290,880	0,01-0,5
	308,215			310,230	
Cd	228,802	0,01-5	W	207,912	0,01-0,5
	226,502			224,876	
Fe	239,562	1-8	Zr	343,823	0,01-0,5
	206,200			339,197	
Zn	206,200	0,02-4	Cu	327,393	0,02-1
	213,857			324,752	
Ba	233,527	0,01-0,5	Mn	257,610	0,02-1
	455,403			259,372	
Co	228,616	0,01-0,5	Pb	220,353	0,02-1
	238,892			217,000	
Cr	267,716	0,01-0,5	Sr	407,771	0,02-1
	205,560			421,552	
Ni	231,604	0,01-0,5	Ti	334,940	0,02-1
	221,648			336,121	

10.1.1 Analyyttinen tarkkuus ja tunnetut metallipitoisuudet

Analyttisen mittaustarkkuuden varmistamisessa ja parhaan mittausaallonpituuden valinnassa hyödynnettiin näytteisiin lisättyjä tunnettuja metallipitoisuuksia. Mitattavat näytteet valmistettiin 100 ml:n mittapulloihin, jotka sisälsivät vain 50 ml hule- tai pesuvesinäytettä, jolloin tuloksia tarkasteltaessa on huomioitava mitatun hule- ja pesuvesinäytteen pitoisuuden puolittuminen. Mittauksen antama tulos on toisin sanoen hule- ja pesuvesinäytteen metallipitoisuus jaettuna kahdella plus näytteeseen lisätty tunnettu metallipitoisuus.

Varsinkin ampumaradan hulevesinäytteessä monien alkuaineiden pitoisuudet olivat hyvinkin pieniä, jonka vuoksi metallilisäys vahvisti ICP-OES:llä saatuja mittaustuloksia. Metallilisyksiin liittyvät tulokset on taulukoitu huleveden sekä pesuveden osalta kahteen eri taulukkoon haitallisuuden näkökulmasta katsoen. Taulukoihin on koottu kahdella eri aallonpituudella mitatut vesinäytteiden metallipitoisuudet, näytteisiin lisätyt tunnetut metallipitoisuudet, mittaustulokset modifioiduista näytteistä sekä lasketut saantoprosentit. Taulukot 16 sekä 17 sisältävät informaation ampumaradan hulevesinäytteistä ja taulukot 18 sekä 19 raskaiden raketinheittimien pesuvesinäytteistä. Luettavuuden helpottamiseksi metallit on listattu taulukoihin näytteiden sisältämien metallipitoisuuksien suuruusluokan mukaisesti ja lihavoidut aallonpituudet ovat niitä, jotka valikoituivat lopulta luotettavimmiksi mittausaallonpituuksiksi. Mittaukset on suoritettu kuitenkin koko tutkimuksen läpi molemmilla aallonpituuksilla, mutta tulosten esittämisen kannalta on päädytty ilmoittamaan tulokset vain yhden aallonpituuden mukaan.

Taulukko 16. Ampumaradan hulevesinäyte: tunnetut metallipitoisuuslisäykset analyttisen mittaustarkkuuden varmistamiseksi pitoisuusluokassa mg L⁻¹

Metalli	Mittausaallonpituus (nm)	Ampumaratanäyte (mg L ⁻¹)	Lisäys (mg L ⁻¹)	Mitattu pitoisuus (mg L ⁻¹)	Saanto-%
Al	396,153	1,950 ± 0,009	1,0	1,972 ± 0,002	99,8
	308,215	1,987 ± 0,011		1,997 ± 0,003	100,2
Fe	238,204	1,75 ± 0,02	1,0	1,879 ± 0,012	100,3
	239,562	1,77 ± 0,03		1,902 ± 0,013	101,0

Taulukko 17. Ampumaradan hulevesinäyte: tunnetut metallipitoisuuslisäykset analyttisen mittaustarkkuuden varmistamiseksi pitoisuusluokassa µg L⁻¹

Metalli	Mittausaallonpituus (nm)	Ampumaratanäyte (µg L ⁻¹)	Lisäys (µg L ⁻¹)	Mitattu pitoisuus (µg L ⁻¹)	Saanto-%
Pb	220,353	665 ± 7	300	632 ± 3	100,0
	217,000	667 ± 5		641 ± 7	101,3
Ti	334,940	43,0 ± 0,8	50	61,9 ± 1,2	86,6
	336,121	43,3 ± 0,6		62,2 ± 1,2	86,7
Sr	407,771	31,2 ± 0,6	30	50,1 ± 0,8	109,7
	421,552	31,7 ± 0,6		50,2 ± 0,8	109,6
Cu	327,393	21 ± 1	30	47,7 ± 1,4	117,2
	324,752	21,8 ± 1,2		44,8 ± 1,0	109,5
Zn	206,200	19 ± 1	25	35 ± 1	101,3
	213,857	20 ± 1		37 ± 1	104,4
Mn	257,610	18,8 ± 0,4	20	27,7 ± 0,3	94,4
	259,372	20,3 ± 0,4		29,32 ± 0,13	97,3
Zr	343,823	14,3 ± 0,15	10	21,9 ± 0,3	127,6
	339,197	14,4 ± 0,2		21,8 ± 0,4	126,8
Ni	231,604	11 ± 1	10	17,6 ± 1,1	114,6
	221,648	12 ± 2		14,7 ± 0,4	93,1
Ba	233,527	12 ± 3	10	15,8 ± 0,2	99,8
	455,403	11 ± 3		15,48 ± 0,05	98,7
V	290,880	7,0 ± 0,2	10	13,8 ± 0,2	102,5
	310,230	7,6 ± 0,4		13,25 ± 0,14	96,2
Cr	267,716	1,10 ± 0,12	10	8,8 ± 0,3	83,3
	205,560	1,6 ± 0,4		9,80 ± 0,15	90,9
Co	228,616	0,9 ± 0,4	10	10,5 ± 0,5	100,5
	238,892	0,7 ± 0,5		10,6 ± 0,7	102,7

Taulukko 18. Raskaiden raketinheittimien pesuvesinäyte: tunnetut metallipitoisuuslisäykset analyttisen mittaustarkkuuden varmistamiseksi pitoisuusluokassa mg L⁻¹

Metalli	Mittausaallonpituus (nm)	Pesuvesinäyte (mg L ⁻¹)	Lisäys (mg L ⁻¹)	Mitattu pitoisuus (mg L ⁻¹)	Saanto-%
Al	396,153	11,65 ± 0,15	5,50	11,53 ± 0,15	101,8
	308,215	11,87 ± 0,14		11,8 ± 0,2	103,4
Fe	238,204	3,0 ± 0,3	1,50	3,20 ± 0,11	107,3
	239,562	2,9 ± 0,3		2,23 ± 0,10	109,5

Taulukko 19. Raskaiden raketinheittimien pesuvesinäyte: tunnetut metallipitoisuuslisäykset analyttisen mittaustarkkuuden varmistamiseksi pitoisuusluokassa µg L⁻¹

Metalli	Mittausaallonpituus (nm)	Pesuvesinäyte (µg L ⁻¹)	Lisäys (µg L ⁻¹)	Mitattu pitoisuus (µg L ⁻¹)	Saanto-%
Cd	228,802	2502 ± 9	1250	2550 ± 40	101,7
	226,502	2558 ± 12		2620 ± 40	103,6
Zn	206,200	2560 ± 30	1250	2800 ± 200	109,1
	213,857	2710 ± 30		2900 ± 200	111,3
Sr	407,771	715 ± 4	500	832 ± 9	97,0
	421,552	719 ± 4		835 ± 9	97,2
Ba	233,527	442,1 ± 0,5	250	456 ± 7	96,8
	455,403	454 ± 4		465 ± 6	97,5
Ni	231,604	457,7 ± 0,5	200	441 ± 4	102,8
	221,648	416 ± 2		396 ± 4	97,0
Cr	267,716	296 ± 11	150	305 ± 5	102,3
	205,560	323 ± 15		331 ± 3	106,0
Mn	257,610	280,5 ± 0,8	150	286 ± 4	99,1
	259,372	283,4 ± 1,2		289 ± 5	94,8
Cu	327,393	74 ± 2	100	148 ± 6	107,6
	324,752	75 ± 2		149 ± 5	108,2
Co	228,616	48,2 ± 0,4	50	71,7 ± 0,9	96,8
	238,892	47,9 ± 0,6		71,1 ± 0,8	96,2
W	207,912	45,5 ± 0,9	50	79 ± 2	108,7
	224,876	5 ± 3		35 ± 3	65,9
Ti	334,940	40 ± 5	50	0,07 ± 1,1	101,5
	336,121	40 ± 5		0,07 ± 1,2	101,2
Pb	220,353	12 ± 4	30	34,2 ± 1,4	94,8
	217,000	8 ± 14		49 ± 14	144,7
Zr	343,823	10,3 ± 1,4	20	23 ± 3	91,3
	339,197	9,7 ± 0,3		23 ± 3	93,8
V	290,880	6,2 ± 0,7	10	12,92 ± 0,05	98,8
	310,230	7,3 ± 0,8		14,5 ± 0,4	106,0

Taulukoiden 16 ja 17 tuloksia tarkasteltaessa huomataan, että suurimmat metallipitoisuudet ampumaradan hulevedessä ovat alumiinin ($1,95 \text{ mg L}^{-1}$), raudan ($1,77 \text{ mg L}^{-1}$) ja lyijyn ($665 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$) aiheuttamia. Analyytin tarkkuuden varmistaminen tapahtuu seuraamalla laskettuja saantoprosentteja, jotka osoittautuvat monen metallin kohdalla sadan prosentin tuntumaan. Useiden metallien osalta molemmat mittausaallonpituudet osoittautuivat luotettaviksi, mutta ensisijaisesti tulosten tarkasteluun valittiin korkeamman intensiteetin tuottava aallonpituus. Titaanin osalta tulokset näyttävät hieman alakanttiin ($\sim 87 \%$) ja zirkoniumin kohdalla taas hieman yläkanttiin ($\sim 127 \%$), mutta on huomioitava kuitenkin, että mitattavat pitoisuudet ovat metallilisyksistä huolimatta hyvin pieniä. Tulokset osoittavat, että ampumaradan vesinäytteitä pystytään tämän tarkastelun perusteella mittaamaan riittävän luotettavalla analyytisellä mittaustarkkuudella.

Raskaiden raketinheittimien pesuvesissä esiintyy selkeästi suurempi määrä metalleja kuin ampumaradan hulevesissä, joka ilmenee tarkasteltaessa taulukoita 18 ja 19. Pesuvesissä on huomattavia määriä alumiinia ($11,65 \text{ mg L}^{-1}$), rautaa ($2,9 \text{ mg L}^{-1}$), kadmiumia ($2502 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$) ja sinkkiä ($2709 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$). Strontiumin, bariumin, nikkelin, kromin ja mangaanin pitoisuudet ovat myös selvästi mitattavissa (pitoisuudet väliltä $715\text{-}280 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$). Mittauksen saantoprosentit ovat 95-105 prosentin tasolla, joka osoittaa, että raskaiden raketinheittimien pesuvesiä pystytään tämän tarkastelun perusteella mittaamaan myös riittävän luotettavalla analyytisellä mittaustarkkuudella.

10.1.2 Analyytin tarkkuus ja referenssimateriaali

Analyytin tarkkuuden varmistamisessa ja mittausaallonpituuden valinnassa hyödynnettiin myös referenssimateriaalia SRM1643e (*Trace elements in water*), jonka avulla pystyttiin seuraamaan 13:n metallin mittaustarkkuutta. Referenssimateriaali mitattiin kolmeen otteeseen kolmena eri päivänä ja mittauksien tuloksista laskettiin keskiarvo, keskihajonta ja saantoprosentti. Tulokset ovat esillä taulukossa 20 yhdessä referenssiarvojen kanssa.

Taulukko 20. Referenssimateriaalin SRM1643e referenssiarvot ja mitatut tulokset

Metalli	Mittausaallonpituus (nm)	SRM1643e ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Mitattu SRM1643e ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Saanto-%
Al	396,153	142 \pm 9	150 \pm 20	104,9
	308,215		160 \pm 30	110,9
Cd	228,802	6,568 \pm 0,073	7 \pm 2	105,3
	226,502		8,8 \pm 1,5	134,2
Fe	238,204	98,1 \pm 1,4	140 \pm 70	143,9
	239,562		150 \pm 70	155,6
Zn	206,200	78,5 \pm 2,2	72 \pm 2	91,9
	213,857		75,7 \pm 0,3	96,5
Ba	233,527	544 \pm 6	560 \pm 20	103,7
	455,403		570 \pm 20	104,2
Co	228,616	27,1 \pm 0,4	24,2 \pm 0,2	89,6
	238,892		25,9 \pm 0,8	95,6
Cr	267,716	20,4 \pm 0,3	19 \pm 3	91,5
	205,560		20,7 \pm 0,7	101,3
Ni	231,604	62,4 \pm 0,7	72 \pm 6	116,1
	221,648		57,3 \pm 0,8	91,7
V	290,880	37,9 \pm 0,6	36 \pm 3	94,1
	310,230		44 \pm 3	117,3
Cu	327,393	22,8 \pm 0,4	21,3 \pm 1,3	93,7
	324,752		23,3 \pm 1,5	102,4
Mn	257,610	39,0 \pm 0,5	38,7 \pm 1,4	99,2
	259,372		39,1 \pm 1,5	100,3
Pb	220,353	19,6 \pm 0,3	19 \pm 4	99,4
	217,000		30 \pm 30	130,5
Sr	407,771	323 \pm 4	307 \pm 4	95,0
	421,552		307 \pm 5	94,9

Referenssiarvot ja mitatut tulokset olivat hyvin yhteneviä, joka näkyi jälleen hyvinä saantoprosentteina (taulukko 20). Luotettavimman aallonpituuden valinnassa painotus kohdistui hiukan enemmän SRM1643e:n mittaustuloksiin, sillä kyseessä on sertifioitu referenssimateriaali. Molemmat analyttisen mittaustarkkuuden tarkastusmenetelmät noudattivat kuitenkin samaa linjaa. Ainoa silmiin pistävä tulos referenssimateriaalin mittauksissa oli raudan selkeästi yläkanttiin menevä arvo. Tämän arvioitiin johtuvan referenssimateriaalin hyvin pienestä rautapitoisuudesta, sillä metallilisäyskokeessa raudan saantoprosentit olivat oikeassa luokassa ja tällöin mitattiin selkeästi suurempaa rautapitoisuutta.

Tulosten perusteella päädyttiin mittausaallonpituuksiin, jotka on esitetty taulukossa 21. Kyseisessä taulukossa on esillä myös kalibraatio-suorien korrelaatiokertoimet (r), jotka on määritetty excel-tilukkolaskennan avulla, sekä kunkin metallin laskennalliset havaitsemisrajat (LOD) ja määrittäysrajat (LOQ). Analytiikassa luotettavana korrelaatiokertoimen arvona pidetään lukua 0,999. Lasketut korrelaatiokertoimet näyttävät edelliseen informaatioon verraten oikein hyviltä ja mittauksia voidaan pitää luotettavina. Ainoastaan zirkoniumin (Zr) ja volframin (W) osalta korrelaatiokertoimet (0,9930 ja 0,9979) jäävät heikon intensiteetin takia tavoitellusta tasosta, jonka vuoksi tulosten tarkastelu on suoritettava näiden metallien osalta kriittisemmin.

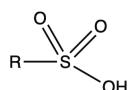
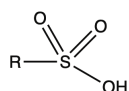
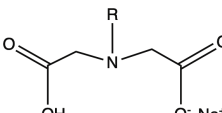
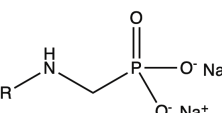
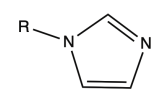
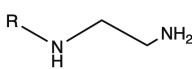
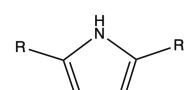
Taulukko 21. ICP-OES: valikoidut mittausaallonpituudet, korrelaatiokertoimet (r) sekä laskennalliset LOD- ja LOQ-arvot

Metalli	Mittausaallonpituus (nm)	r	LOD (mg L⁻¹)	LOQ (mg L⁻¹)
Al	396,153	0,9999	0,086	0,287
Cd	228,802	0,9999	0,008	0,025
Fe	239,562	0,9999	0,070	0,300
Zn	213,857	0,9999	0,012	0,039
Ba	455,403	0,9999	0,005	0,014
Co	238,892	0,9999	0,006	0,020
Cr	205,560	0,9999	0,003	0,011
Ni	221,648	0,9999	0,006	0,019
V	290,880	0,9995	0,018	0,058
W	207,912	0,9979	0,038	0,127
Zr	339,197	0,9930	0,070	0,234
Cu	324,752	0,9997	0,025	0,084
Mn	259,372	0,9999	0,015	0,048
Pb	220,353	0,9997	0,025	0,084
Sr	407,771	0,9999	0,003	0,008
Ti	336,121	0,9999	0,011	0,035

10.2 Ioninvaihtomateriaalien kartoitus

3D-tulostettujen metallisiepparien kehittäminen alkoi tutustumisella erilaisiin ioninvaihtomateriaaleihin, jotka soveltuisivat parhaiten tiettyjen haluttujen metallien poistoon. Testeihin valikoitui seitsemän erilaista materiaalia: neljä kationinvaihtohartsia, kaksi funktionalisoitua silikageeliä ja polymeeripohjainen adsorbentti polypyrroli. Kyseisten metallisiepparimateriaalien tarkemmat tiedot on esitetty taulukossa 22.

Taulukko 22. Testatut metallisiepparimateriaalit

Nimi	Yleinen kuvaus	Matriisi	Aktiivinen ryhmä matriisissa	Valmistaja
Amberlite IR120 hydrogen form	Geelimäinen voimakkaasti hapan kationinvaihtohartsi	styreeni-divinylibentseeni		Rohm and Haas
Dowex 50WX8 hydrogen form	Geelimäinen voimakkaasti hapan kationinvaihtohartsi	styreeni-divinylibentseeni		Dow Chemical Company
Lewatit TP207 sodium form	Makrohuokoinen heikosti hapan kelatoiva kationinvaihtohartsi	styreeni-divinylibentseeni		Lanxess
Lewatit TP260 disodium form	Makrohuokoinen heikosti hapan kelatoiva kationinvaihtohartsi	styreeni-divinylibentseeni		Lanxess
SiliaMetS Imidazole	Jauhemainen funktionalisoitu silikageeli	silikageeli		SiliCycle
SiliaMetS Diamine	Jauhemainen funktionalisoitu silikageeli	silikageeli		SiliCycle
Polypyrrole	Polymeerinen adsorbentti	polypyrroli		Sigma-Aldrich

Testaukset suoritettiin lisäämällä siepparimateriaalia 50-100 mg 10 ml:aan hule- sekä pesuvesinäytettä ja annettiin olla magneettisekoituksessa noin vuorokauden ajan. Siepparimateriaalien metalliensitomiskykyä saantoprosenttein on havainnollistettu huleveden osalta taulukossa 23 ja pesuveden osalta taulukossa 24. Taulukoissa on selvyyden vuoksi lihavoituna suurimmissa pitoisuuksissa ilmenevät metallit niin huleveden kuin pesuvedenkin osalta, joiden tarkasteluun kiinnittyy suurin painopiste.

Taulukko 23. Siepparimateriaalien metalliensitomiskyky hulevedestä: 100-90 % (tum. vihreä), 89,9-70,0 % (vaal. vihreä) ja 69,9-50 % (keltainen)

	Al	Fe	Pb	Ti	Sr	Cu	Zn	Mn	Zr	Ni	Ba	V	Cr	Co
Amberlite IR120 H ⁺	vaal. vihreä	vaal. vihreä	tum. vihreä		vaal. vihreä			vaal. vihreä				tum. vihreä		
Dowex 50WX8 H ⁺	vaal. vihreä	vaal. vihreä	tum. vihreä		tum. vihreä		vaal. vihreä	vaal. vihreä			vaal. vihreä	tum. vihreä		
Lewatit TP207	vaal. vihreä		vaal. vihreä		tum. vihreä			vaal. vihreä			vaal. vihreä			
Lewatit TP60	vaal. vihreä		vaal. vihreä		vaal. vihreä			vaal. vihreä			vaal. vihreä			
SiliaMets Imidazole	vaal. vihreä	vaal. vihreä	tum. vihreä	vaal. vihreä			vaal. vihreä	vaal. vihreä				tum. vihreä		
SiliaMets Diamine	tum. vihreä	tum. vihreä	tum. vihreä	vaal. vihreä			vaal. vihreä	vaal. vihreä				tum. vihreä		
Polypyrrole				vaal. vihreä										

Taulukko 24. Siepparimateriaalien metalliensitomiskyky pesuvedestä: 100-90 % (tum. vihreä), 89,9-70,0 % (vaal. vihreä) ja 69,9-50 % (keltainen)

	Al	Fe	Cd	Zn	Sr	Ba	Ni	Cr	Mn	Cu	Co	Ti	W	Pb	Zr	V
Amberlite IR120 H ⁺	tum. vihreä	tum. vihreä	tum. vihreä	tum. vihreä	tum. vihreä	tum. vihreä	tum. vihreä	tum. vihreä	tum. vihreä		tum. vihreä	tum. vihreä		tum. vihreä		tum. vihreä
Dowex 50WX8 H ⁺	tum. vihreä	tum. vihreä	tum. vihreä	tum. vihreä	tum. vihreä	tum. vihreä	tum. vihreä	tum. vihreä	tum. vihreä	tum. vihreä	tum. vihreä	tum. vihreä		tum. vihreä		tum. vihreä
Lewatit TP207	tum. vihreä	vaal. vihreä	tum. vihreä	vaal. vihreä	tum. vihreä	tum. vihreä	vaal. vihreä	tum. vihreä	tum. vihreä	vaal. vihreä	vaal. vihreä	tum. vihreä		vaal. vihreä		vaal. vihreä
Lewatit TP60	tum. vihreä	tum. vihreä	tum. vihreä	tum. vihreä	tum. vihreä	tum. vihreä	vaal. vihreä	vaal. vihreä	tum. vihreä	tum. vihreä	tum. vihreä	vaal. vihreä		vaal. vihreä		vaal. vihreä
SiliaMets Imidazole	tum. vihreä	vaal. vihreä	vaal. vihreä	vaal. vihreä			tum. vihreä	vaal. vihreä		tum. vihreä		tum. vihreä		vaal. vihreä		tum. vihreä
SiliaMets Diamine	tum. vihreä	tum. vihreä	tum. vihreä	tum. vihreä			tum. vihreä	tum. vihreä		tum. vihreä	tum. vihreä	tum. vihreä		tum. vihreä		tum. vihreä
Polypyrrole												vaal. vihreä				

Taulukoista 23 ja 24 huomataan, että siepparimateriaalien tulokset osoittautuivat hyvin lupaaviksi. Suurin osa testatuista materiaaleista kykeni sitomaan metalleja hyvillä saantoprosenteilla sekä hule- että pesuvedestä. Hyvin toimineet Amberlite IR120 H⁺ ja Dowex 50WX8 H⁺ ovat materiaaleina hyvin samankaltaisia sisältäen saman aktiivisen ryhmän (sulfonihappo) sekä matriisin. Odotusten mukaan taulukosta 24 ilmeneekin niiden hyvin samankaltainen metalliensitomiskyky. Näiden materiaalien yksi merkittävimmistä eduista on alhainen hintataso. Huleveden osalta Amberlitea ja Dowexia hieman paremmin toimineet SiliaMets-materiaalit eivät valikoituneet käyttöön kalliimman hintansa vuoksi.

Tarkasteltaessa tarkemmin ampumaradan huleveden tuloksia on tärkeä huomioida, että useamman alkuaineen kohdalla metallipitoisuudet ovat kuitenkin hyvin pieniä ja tämän vuoksi haastavia mitattavia. Tästä johtuen suoranaista vertailua hule- ja pesuveden taulukoiden välillä ei kannata tehdä. Vertailua rajoittavat myös vesinäytteiden eri pH-arvot, koska pH:lla on vaikutusta metallien sitoutumiseen. Huleveden pH-arvo on 6.05 ja pesuveden 4.28. Tärkeintä on kuitenkin kiinnittää huomiota vesinäytteiden sisältämiin suurimpiin metallipitoisuuksiin (varsinkin haitallisimmat metallit) ja talteenotto prosentteihin. Edellä käsitellyt asiat huomioon ottaen siepparimateriaali Dowex 50WX8 H⁺ osoittautui lupaavimmaksi niin metallien sitomiskyvyltään, kuin hinta-laatusuhteeltaankin.

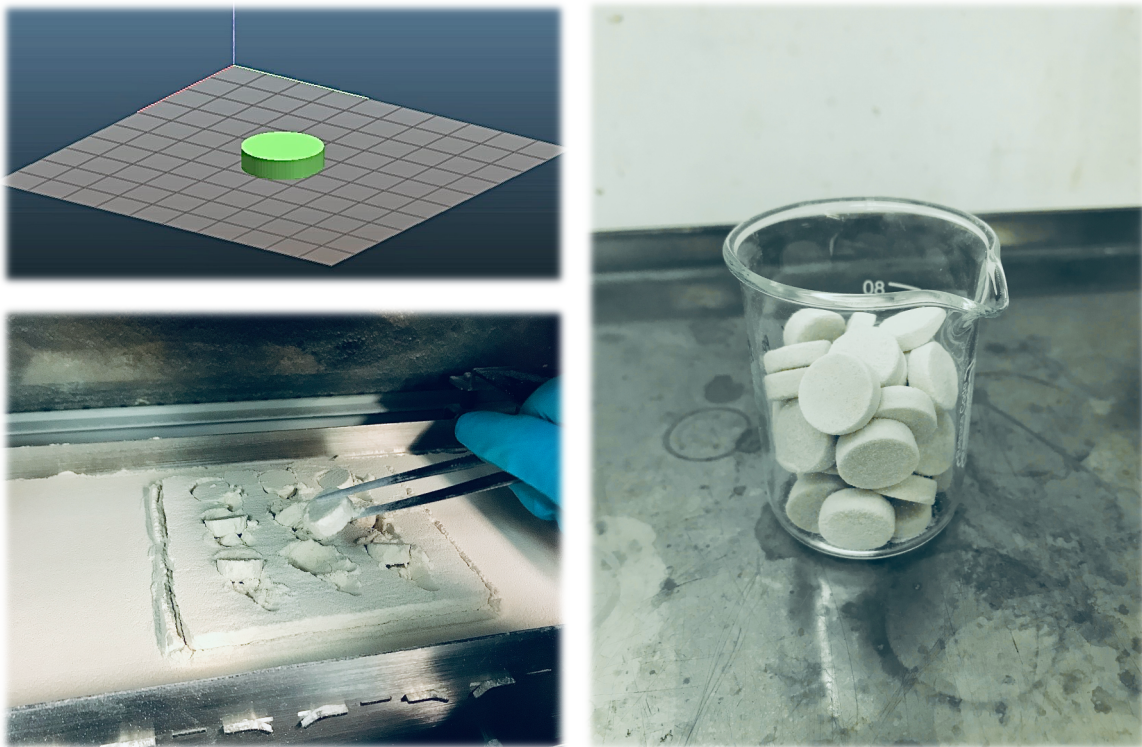
10.3 3D-tulostetut metallisiepparit

10.3.1 Valmistus

Kemiallisen funktionaalisuuden sisällyttäminen metallisieppareihin edellytti selektiivisen lasersintrauksen eli SLS-tekniikan hyödyntämistä 3D-tulostuksessa. 3D-tulostuksen tulostusparametrit arvoineen löytyvät jo aiemmin esitetystä taulukosta 14. Kantopolymeeriksi valikoitui polypropeeni (PP), joka on yksi muoviteollisuuden eniten käytetyistä materiaaleista. Kyseessä on hyvin kustannustehokas materiaali, joka on kemiallisesti hyvin inertti ja omaa erinomaiset mekaaniset ominaisuudet kuten loistavan plastisuuden eli muokkausominaisuuden sekä kestävyuden. Käyttöön valikoitui tämän vuoksi Advanc3D Materials-yhtiön (nykyään *BASF 3D Printing Solutions* omistuksessa) valmistama korkealaatuinen muovijauhemateriaali AdSint PP flex, joka on suunniteltu juuri SLS 3D- tulostimille.

Parhaaksi ioninvaihtomateriaaliksi eli siepparimateriaaliksi osoittautui aiempien testien perusteella kationinvaihtohartsia Dowex 50WX8. Jauhemaisten kantopolymeerin PP joukkoon sekoitettiin jauhemaista kationinvaihtohartsia 30:n massaprosentin verran. Tämän jälkeen FreeCaD piirto-ohjelmalla mallinnettiin 10 ml:n ruiskuihin sopivia 3D-filttereitä metallien talteenottokokeita varten. 3D-tulostus tapahtui piirto-ohjelmalla suunnitellun mallin ja viipalointi työkalu Slic3r:n ohjeistuksen perusteella. Viipalointi työkalun tehtävänä on antaa tarkka ohje siitä, kuinka 3D-filtterit tulostetaan kerros kerrokselta. Lisäksi 3D-tulostimesta säädettiin tärkeitä tulostusparametreja, jotka olivat laserin teho ja nopeus, lämpötila sekä kerrospaksuus (taulukko 14).

Valmiit tulostetut 3D-filtterit puhdistettiin ylimääräisesti jauheesta ja niiden laatua arvioitiin. Metallien talteenottokokeisiin kelpuutettiin vain symmetriset ja kovuudeltaan oikeanlaiset 3D-filtterit (kuva 16). Yhdellä tulostuskerralla pystyttiin valmistamaan jopa yhdeksän filtteriä, mutta tulostuskertoja oli silti useita, sillä 3D-filttereitä tarvittiin runsaasti erinäisiin testeihin. Jokaisella tulostuskerralla käytettiin muutoin samoja asetuksia, mutta laserin nopeuden osalta sovellettiin kahta eri arvoa (taulukko 14). Tulostettujen 3D-filtterin laatu vaihteli hieman, mutta oikeat tulostusparametrit löytyivät ennakoitua helpommin ja metallisiepparien tulostaminen onnistui kiitettävästi.

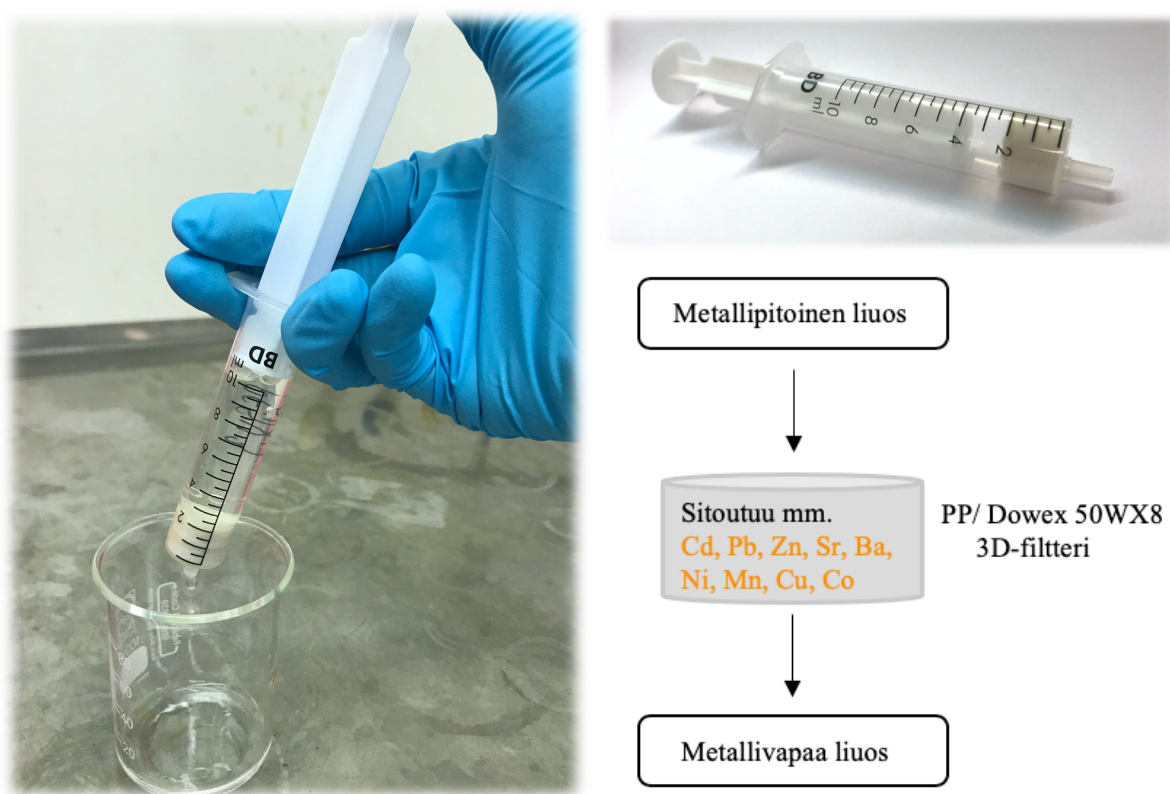


Kuva 16. Filtterin CAD-malli viipalointityökalussa ja valmiita 3D-tulostettuja metallisieppareita.

10.3.2 Talteenottokokeet

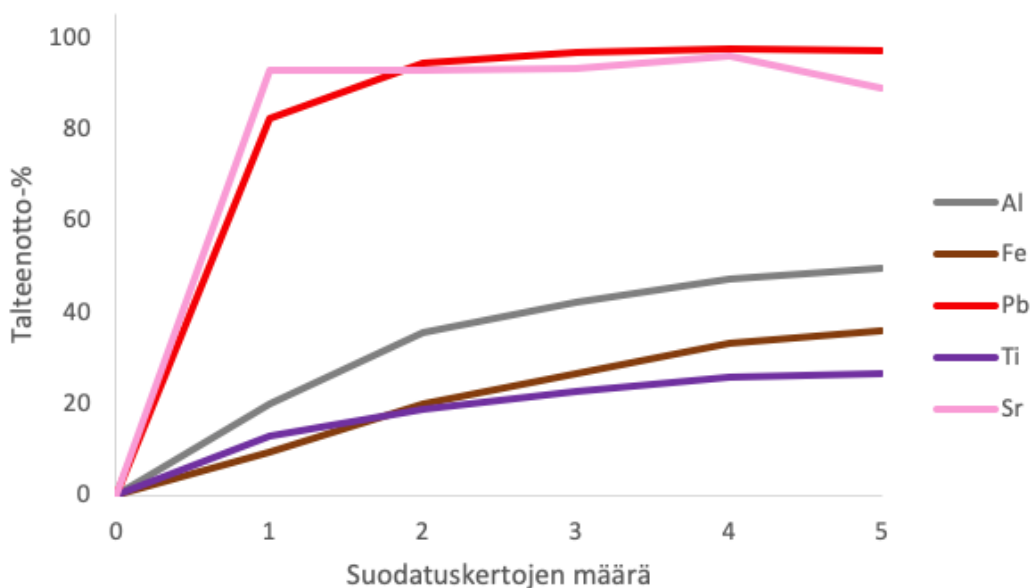
Talteenottokokeet aloitettiin heti saatavilla olevalla Dowex 50WX8 kationinvaihtohartsilla, jonka partikkelikoko oli 100 mesh (149 μm). Kyseinen materiaali piti jauhaa ennen sen käyttöä tulostusprosessissa, jonka vuoksi samat testit suoritettiin käytännöllisemmällä pienempipartikkelisella Dowexilla 200-400 mesh (74-35 μm), jota ei tarvinnut erikseen käsitellä. Tulokset on esitetty molempien partikkelikokojen osalta.

Tulostetut 3D-filtterit puhdistettiin veden alla ylimääräisestä jauheesta, huuhdeltiin ultrapuhdalla vedellä ja annettiin kuivua. Tämän jälkeen kaksi filtteriä asetettiin 10 ml:n ruiskuun ja pestiin siinä vielä kerran 10 ml:lla ultrapuhdasta vettä. Filtterien kuivumista pyrittiin edesauttamaan työntämällä ilmaa filtterien läpi. Seuraavassa vaiheessa 50 ml vesinäytettä (hulevesi/pesuvesi) suodatettiin filtterin läpi pisara kerrallaan ($\sim 7 \text{ ml min}^{-1}$). Sama vesinäyte puristettiin filtterien läpi viisi kertaa ja joka välissä otettiin 5 ml:n näyte mittauksia varten. Kuva 17 havainnollistaa kyseistä testausasetelmaa.

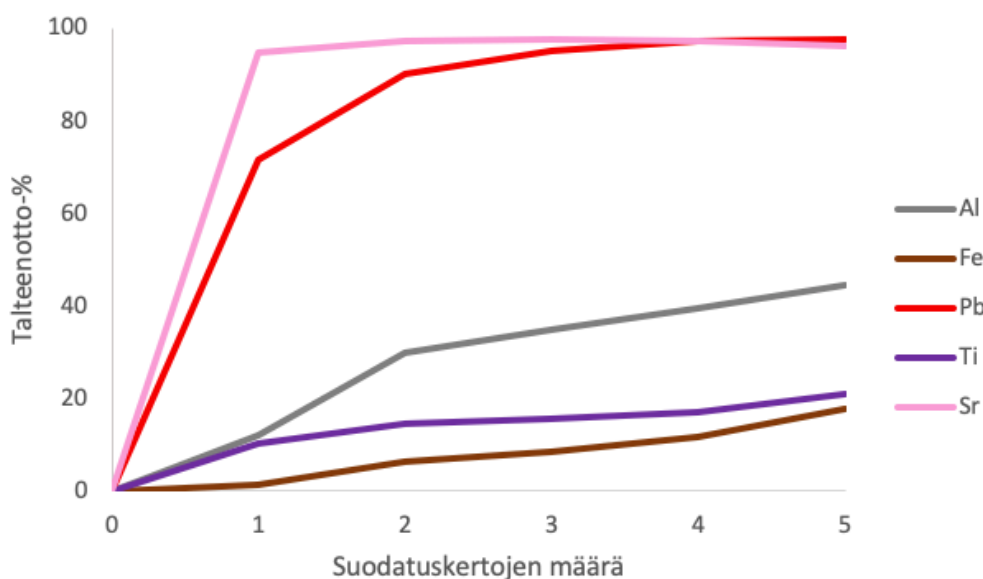


Kuva 17. Metallisepparien talteenottokokeiden testausasetelma.

Talteenottokokeiden tulokset on esitetty kuvaajien muodossa vesinäytteissä esiintyvien suurimpien metallipitoisuuksien osalta (kuvaajat 1, 2, 3 ja 4), mutta kaikki saadut tulokset (koko suodatusprosessin jälkeen) on koottu vielä lopuksi tarkemmin taulukoihin (taulukko 25 ja 26). Tulosten seuraamisen helpottamiseksi metallit on listattu kuvaajissa sekä taulukoissa suuruusjärjestykseen. Esimerkiksi kuvassa 1 ampumaradan huleveden sisältämä suurin metallipitoisuus koituu alumiinista ja toiseksi suurin raudasta ja niin edelleen.



Kuvaaja 1. Metallien talteenottokokeet ampumaradan hulevedestä. Suurempipartikkelinen Dowex 50WX8 (100 mesh) kationinvaihtoharts.



Kuvaaja 2. Metallien talteenottokokeet ampumaradan hulevedestä. Pienempipartikkelinen Dowex 50WX8 (200-400 mesh) kationinvaihtoharts.

Metallien talteenotto ampumaradan huleveden osalta painottuu suurimmaksi osaksi lyijyn tulosten seuraamiseen. Kuvaajien 1 ja 2 perusteella voidaan todeta, että lyijy sitoutuu lähes sataprosenttisesti, olipa kyseessä partikkelikooltaan pienempi tai isompi kationinvaihtoharts. Positiivisena huomiona voidaan todeta myös strontiumin lähes sataprosenttinen sitoutuminen. Rauta ja alumiini eivät ole ympäristön kannalta kriittisimpiä metalleja, jonka vuoksi niiden heikompi sitoutuminen olisi tässä tapauksessa jopa suotavampaa. Tällöin suurempi osa 3D-filtherin kapasiteetista säästyisi ympäristölle haitallisempia metalleja varten. Pienempipartikkelinen materiaali osoittautuikin tämän suhteen suotuisammaksi, sillä alumiinin ja raudan talteenotto-% laskivat hiukan verrattaessa suurempipartikkelisen materiaalin tuloksiin.

Taulukkoon 25 on koottu huleveden talteenotto-% koko suodatusprosessin jälkeen kaikkien niiden metallien osalta, joiden tulokset osoittautuivat johdonmukaisiksi. Taulukossa on myös esitettyä huleveden metallipitoisuudet sekä suodatuksen jälkeen liuokseen jäävät metallipitoisuudet. Edellä mainitut kuvaajien avulla esitetyt tulokset alumiinin, raudan, lyijyn, titaanin ja strontiumin osalta löytyvät myös kyseisestä taulukosta.

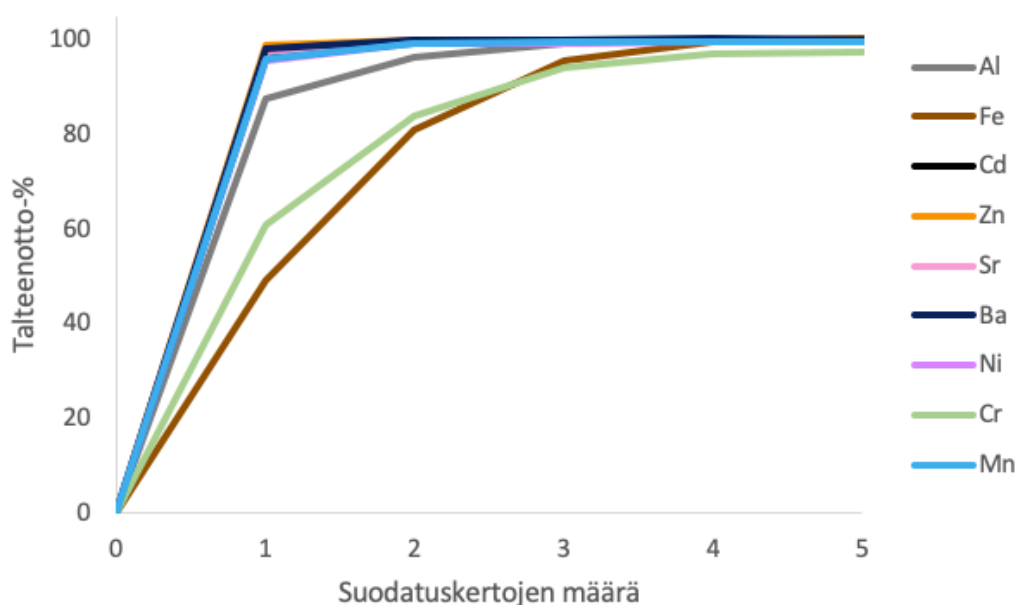
Taulukko 25. Metallien talteenotto-% ampumaradan hulevedestä kahdella eri Dowex 50WX8 kationinvaihtohartsin partikkelikoolla

Metalli	Pitoisuus hulevedessä ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Dowex 50WX8 (100 mesh) Talteenotto-%	Liuokseen jäävä pitoisuus ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Dowex 50WX8 (200-400 mesh) Talteenotto-%	Liuokseen jäävä pitoisuus ($\mu\text{g L}^{-1}$)
Al	1950 ± 9	50	975	44	1092
Fe	1770 ± 30	35	1151	18	1451
Pb	665 ± 7	97	20	98	13
Ti	43,3 ± 0,6	26	32,0	21	34,2
Sr	31,2 ± 0,6	95	1,6	96	1,2
Cu	21,8 ± 1,2	68	7,0	31	15,0
Zn	20 ± 1	-*	-*	94	1,2
Mn	20,3 ± 0,4	89	2,2	77	4,7
Zr	14,4 ± 0,2	9	13,1	3	14,0
Ni	12 ± 2	67	4,0	60	5
Ba	11 ± 3	83	1,9	77	2,5
V	7,0 ± 0,2	62	2,7	45	3,9

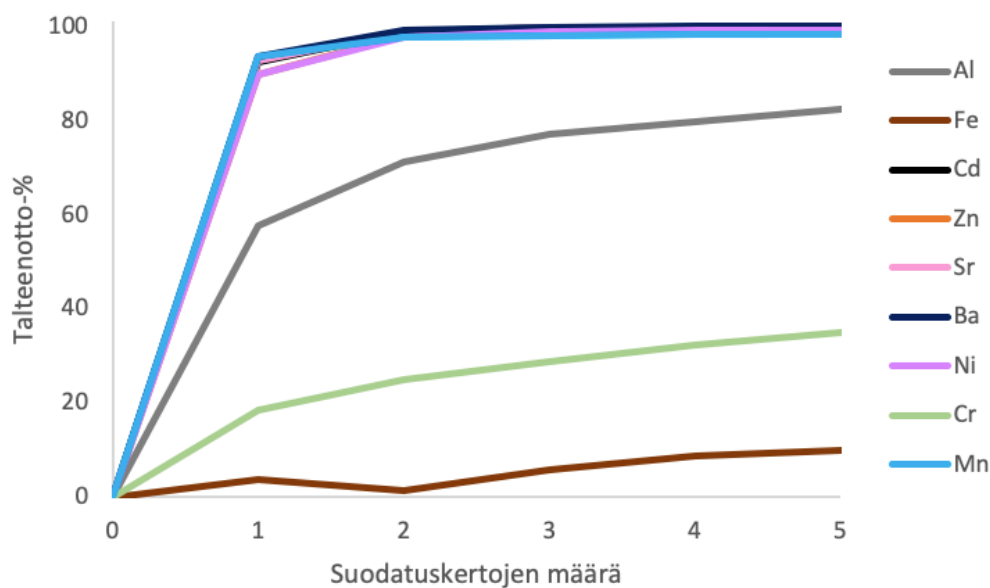
* Tulosta ei voida ilmoittaa mittaushäiriön vuoksi

Taulukkoa 25 tarkasteltaessa huomataan, että titaaniin osalta talteenotto-%:t (~ 25 %) ovat hyvin matalat molemmalla partikkelikoolla. Titaaniin pitoisuus hulevedessä on kuitenkin suhteellisen pieni (~ 43 $\mu\text{g L}^{-1}$), jonka vuoksi kyseinen tulos ei ole niin merkityksellinen jatkoon kannalta. Titaaniin pitoisuus hulevedessä on määrittärajän (35 $\mu\text{g L}^{-1}$) yläpuolella, joten tuloksia voidaan kuitenkin pitää luotettavina. Sinkin, mangaanin, nikkelin ja bariumin pitoisuudet ovat hulevedessä havaitsemis- ja määrittärajojen välistä, joten tuloksia voidaan pitää suuntaa antavina (LOD- ja LOQ-arvot esillä taulukossa 21). Kuparin, zirkoniumin ja vanadiinin osalta havaitsemisrajat eivät ylity. Määrittä- tai havaitsemisrajojen alle jääneet mitatut metallipitoisuudet on kuitenkin nostettu esille suuntaa antaviksi arvoiksi. Vaikka täysin tarkkaa pitoisuutta niistä ei olisi mahdollista selvittää voidaan kuitenkin todeta, että valitulla metallisiepparimateriaalilla niitä saadaan poistettua huomattavia määriä.

Suurempipartikkelisella Dowexilla päästiin erittäin suotuisiin tuloksiin pesuvesinäytteen suodattamisen osalta (kuvaaja 3). Raskaiden raketinheittimien pesuvesien talteenotto-%:n tulokset lähestyivät sataa prosenttia kaikkien pesuvedessä suurempina pitoisuuksina esiintyvien metallien osalta. Tulosten tarkastelun pääpaino keskittyy myös hyvin haitallisen, yllättävän suurena pitoisuutena esiintyvän kadmiumin talteenotto-%:n tuloksiin, jotka osoittautuvat myös erinomaisiksi.



Kuvaaja 3. Metallien talteenotto-%:t raskaiden raketinheittimien pesuvesistä. Suurempipartikkelinen Dowex 50WX8 (100 mesh) kationinvaihtoharts.



Kuvaaja 4. Metallien talteenottokokeet raskaiden raketinheittimien pesuvesistä. Pienempipartikkelinen Dowex 50WX8 (200-400 mesh) kationinvaihtoharts.

Raskaiden raketinheittimien pesuvesien talteenottokokeiden tulokset pienempipartikkelisen Dowexin osalta näyttävät myös hyvin lupaavilta (kuvaaja 4). Kadmium sitoutuu jälleen täydellisesti, samoin melko suurena pitoisuutena pesuedessä esiintyvä sinkki. Raudan talteenottoaste puolestaan heikkeni, kun siirryttiin pienempipartikkeliseen Dowexiin. Myös alumiinin osalta tuloksissa ilmeni heikkenemistä, joka on itseasiassa suotavaa 3D-filtterin täyttymisen ehkäisemiseksi, josta jo aiemmin mainittiin. Ainoa negatiivinen ja mielenkiintoinen huomio on kromin talteenotto-%:n huomattava heikkeneminen. Tähän voisi olla syynä isompipartikkelisen materiaalin (100 mesh) jauhaminen, joka on saattanut muokkautua jopa pienempään partikkelikokoon kuin jauhamaton materiaali (200-400 mesh).

Taulukkoon 26 on koottu raskaiden raketinheittimien pesuvesien talteenotto-%:t koko suodatusprosessin jälkeen kaikkien niiden metallien osalta, joiden tulokset osoittautuivat johdonmukaisiksi. Kromin heikentynyt talteenotto-% siirryttäessä pienempipartikkeliseen Dowexiin osoittautuikin jo aiemmin esitetyissä kuvaajissa ja taulukossa se nähdään vielä selkeinä lukuina (97 % → 35 %). Pesuedessä selkeästi pienempinä pitoisuuksina esiintyvät koboltti ja titaani ylittävät määritysrajat (LOD- ja LOQ- arvot esillä taulukossa 21). Koboltti saadaan talteen molemmalla partikkelikoolla erinomaisesti, mutta titaanin osalta talteenotto-%:ssa on selkeä heikkeneminen siirryttäessä pienempipartikkeliseen Dowexiin (99 % → 22 %). Havaitsemis- ja määritysrajojen välimaastoon jäävät kuparin sekä volframin tulokset, joiden

talteenotto-% näyttävät erinomaisilta (~ 100 %), mutta joiden tuloksia on kuitenkin hyvä tarkastella hieman kriittisemmin. Havaitsemisrajojen alle jäävät lyijy, zirkonium ja vanadiini, joiden tulokset ovat esillä vain suuntaa antavina. Kaiken kaikkiaan tulokset niin huleveden kuin pesuvedenkin osalta ovat hyvin lupaavia ja valittu kationinvaihtohartsin toimii erinomaisesti. Saatua tuloksia voitaisiin kuitenkin vielä entisestään parantaa sisällyttämällä useampi suodatinyksikkö peräkkäin.

Taulukko 26. Metallien talteenotto-% raskaiden raketinheittimien pesuvesistä kahdella eri Dowex 50WX8 kationinvaihtohartsin partikkelikoolla

Metalli	Pitoisuus pesuvedessä ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Dowex 50WX8 (100 mesh) Talteenotto-%	Liuokseen jäävä pitoisuus ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Dowex 50WX8 (200-400 mesh) Talteenotto-%	Liuokseen jäävä pitoisuus ($\mu\text{g L}^{-1}$)
Al	11650 \pm 150	100	-	83	1981
Fe	2900 \pm 300	100	-	10	2610
Cd	2502 \pm 9	100	-	100	-
Zn	2710 \pm 30	100	-	100	-
Sr	715 \pm 4	100	-	100	-
Ba	454 \pm 4	100	-	100	-
Ni	416 \pm 2	100	-	99	4,2
Cr	323 \pm 15	97	9,7	35	210
Mn	283,4 \pm 1,2	100	-	98	5,7
Cu	75 \pm 2	99	0,8	100	-
Co	47,9 \pm 0,6	100	-	100	-
W	45,5 \pm 0,9	100	-	100	-
Ti	40 \pm 5	99	0,5	22	31,2
Pb	12 \pm 4	100	-	63	4,4
Zr	9,7 \pm 0,3	20	7,8	7	9,0
V	6,2 \pm 0,7	99	0,1	10	5,6

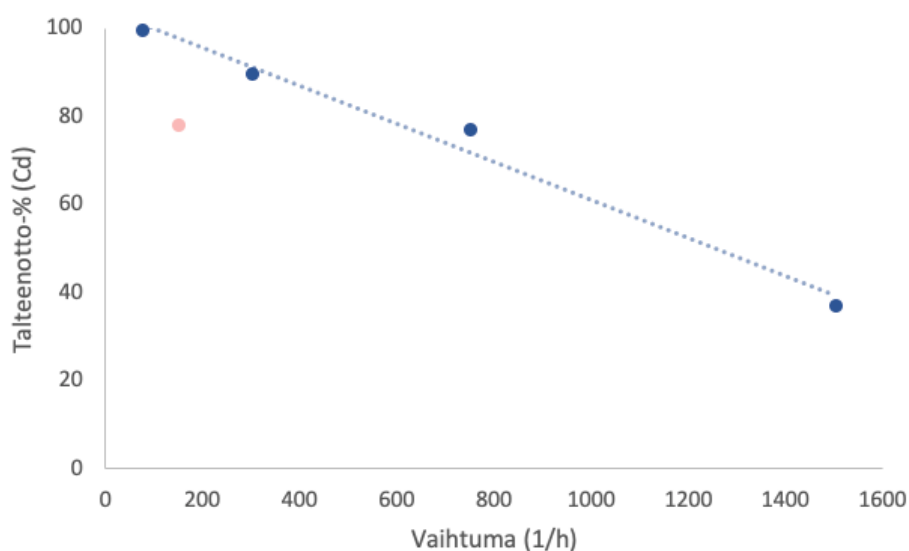
10.3.3 Kinetiikka

Kinetiikan vaikutusta metallien talteenottoon tutkittiin peristalttista pumppua hyödyntäen. Pesuvesi- sekä hulevesinäytteitä syötettiin 10 ml:n ruiskussa olevien kahden filterin lävitse, käyttäen näytemäärää 50 ml. Filttereitä ei asetettu aivan ruiskun pohjaan saakka, sillä niiden päälle muodostuva vesipatsas mahdollisti näytteiden tasaisemman virtaamisen filterien lävitse. Näytteitä pumpattiin nopeuksilla 2,5, 5, 10, 25 ja 50 ml min⁻¹, suorittaen kolme rinnakkaismittausta jokaisen nopeuden osalta. Koeasetelma on esitetty kuvassa 18.

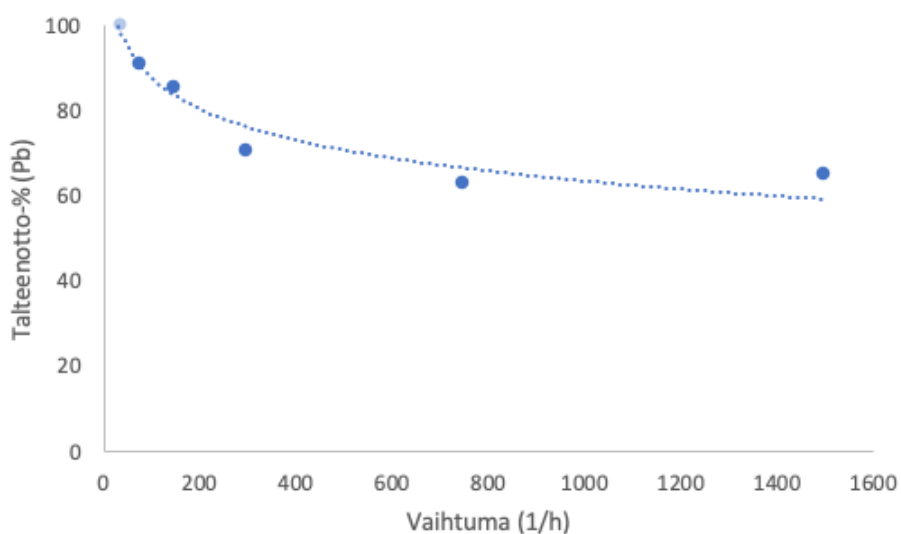


Kuva 18. Koeasetelma kinetiikan vaikutuksen tutkimisesta metallien talteenotossa.

Mittauksista saadut tulokset siirrettiin kuvaajien muotoon, joiden avulla ennustettiin vaihtumaa 95 %:n talteenottotasolla eli sitä, kuinka monta kertaa filterin tilavuus ($V = 1$ ml) käsitellään tunnin aikana. Tavoitteena oli päästä mahdollisimman suuriin vaihtuma-arvoihin talteenotto prosenttien pysyessä kuitenkin kiitettävällä tasolla. Tällöin tekniikalla saavutettaisiin reaktiokinetiikan osalta mahdollisimman tehokas vesienkäsittely. Kuvaajassa 5 on esitetty pesuveden vaihtuman vaikutus kadmiumin talteenottoon, jossa ilmenee mitatut tulokset sekä niiden mukaan tehty lineaarinen sovitus. Toisena esimerkkinä tuodaan esille kuvaaja 6, jossa on mallinnettu huleveden vaihtuman vaikutus lyijyn talteenottoon, jossa ilmenee mitatut tulokset ja lisäksi kuvaajaan logaritmisin sovituksen avulla hahmoteltu odotusarvo.



Kuvaaja 5. Pesuvesinäyte: vaihtuman vaikutus kadmiumin talteenottoon. Tuloksista poikkeava mittausrvo on jätetty pois suoran sovitukselta; merkitty kuvaajaan eri värillä.



Kuvaaja 6. Hulevesinäyte: vaihtuman vaikutus lyijyn talteenottoon, sisältäen kokeelliset mittausrvot (tum. sin.) sekä odotusrvon (vaal. sin.).

Kuvaajasta 5 huomataan, että vaihtuman arvot pesuveden kadmiumin osalta näyttävät asettuvan lineaariseen malliin ja sama ilmiö esiintyi myös useiden muiden pesuvedessä ilmenevien metallien tulosten osalta. Saaduissa tuloksissa ilmeni myös hyvin johdonmukaisesti poikkeava arvo tietyllä syöttönopeudella (5 ml min^{-1}), joka on merkitty kuvaajaan eri värillä (vaal. pun.) ja jätetty pois suoran sovitukselta. Todennäköisintä on, että koeasettelussa on ilmennyt jokin pieni ero, joka on saattanut johtaa poikkeavaan tulokseen. Hulevesinäytteen osalta esille

nostetusta lyijyn kuvaajasta 6 huomataan, että vaihtuman arvot näyttävät asettuvan kadmiumin kuvaajasta poiketen logaritmiseen malliin.

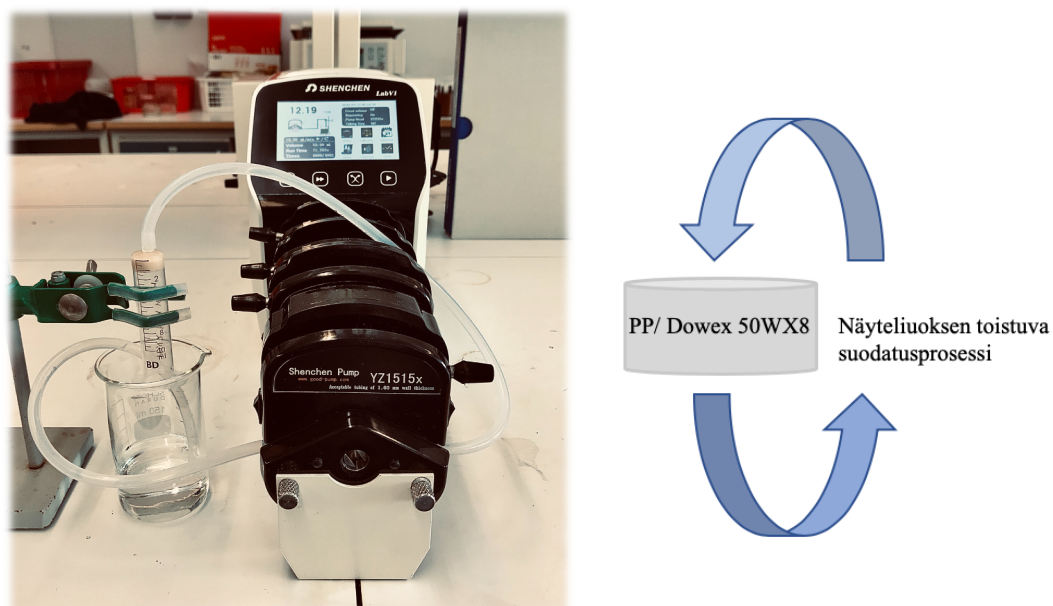
Edellä esitettyjen kuvaajien 5 ja 6 tapaan on ennustettu vaihtumien odotusarvoja näytteiden sisältäville merkittävimmille metalleille 95-%:n talteenottotasolla. Pesuvedessä selkeästi haitallisimmat suurempina pitoisuuksina esiintyvät metallit ovat Cd, Zn, Sr, Ba, Ni, Cr ja Mn. Vaihtuman odotusarvot kadmiumille, strontiumille sekä bariumille ovat ~ 250-200 ja sinkille, nikkelille sekä mangaanille ~ 200-150. Kromin osalta odotusarvoa 95-% talteenottotasolla ei pystytty määrittämään, sillä näytteen syöttönopeuden hidastaminen ei tuottanut muiden metallien tapaan selkeää positiivista muutosta. Tulokset pysyivät 20%:n talteenottotasolla näytteen syöttönopeuden muutoksesta riippumatta. Edellä esitetyt vaihtuman tulokset tarkoittavat käytännössä sitä, että jos suodattimen koko olisi 10 litraa ja vaihtuman arvo 200 niin tunnin aikana voitaisiin käsitellä 2000 litraa saastunutta vettä ja päästä haluttuun lopputulokseen eli 95-%:n talteenottoon.

Ampumaradan huleveden testien osalta lyijyn potentiaalisesti vaihtuman arvoksi osoittautui 95-%:n talteenottotehokkuudella noin 50 filtterin käsittelyä tunnissa eli tunnin aikana pystyttiin käsittelemään 50 kertainen määrä nestettä filtterin kokoon nähden ($V = 1$ ml). Kokeiden siirtäminen isompaan mittakaavaan tulisi tuottamaan todennäköisesti hieman erilaisen lopputuloksen, mutta esitetyt tulokset antavat hyvän suunnan. Isomman mittakaavan kinetiikan testejä ajatellen talteenottoa voitaisiin tehostaa asettamalla useampi suodatin peräkkäin kvantitatiivisen talteenoton varmistamiseksi.

10.3.4 Adsorptiokapasiteetti

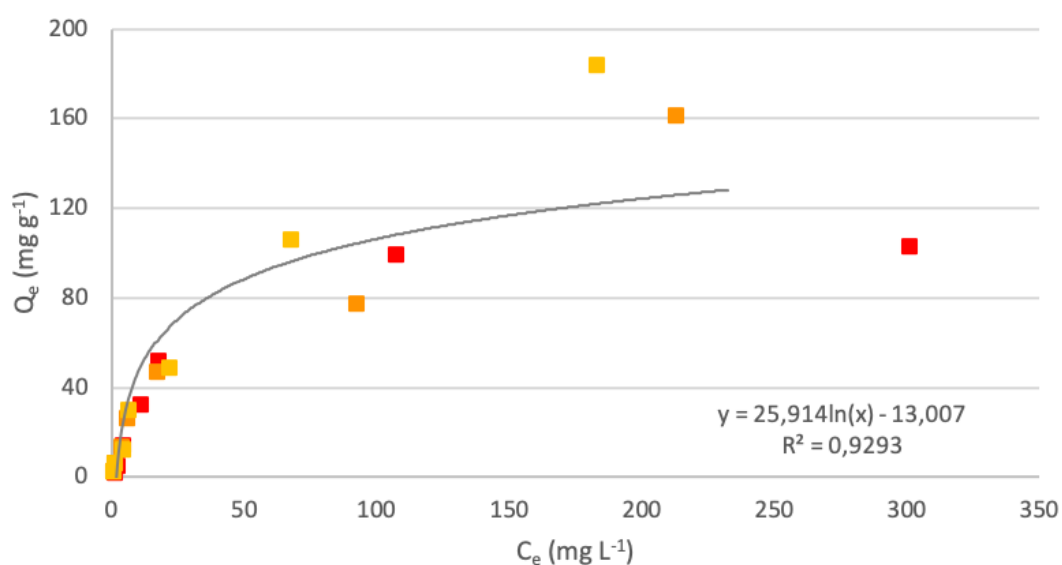
Metallisiepparien latauskapasiteetti eli adsorptiokapasiteetti määritettiin lyijyn osalta, mutta tuloksia voidaan kuitenkin rinnastaa riittävällä varmuudella myös muihin vastaaviin metalleihin. Adsorptiokapasiteetin määrittämistä varten valmistettiin lyijynitratista Pb-kantaliuos (10 000 mg L⁻¹), josta valmistettiin seitsemän eripitoista lyijyliuosta pitoisuuksissa: 5, 10, 25, 50, 100, 250 ja 500 mg L⁻¹, joihin lisättiin 1-V% typpihappotausta. Lisäksi valmistettiin myös Pb-kalibraatioliuokset ICP-OES-mittauksia varten pitoisuuksissa 0,2, 2 ja 20 mg L⁻¹. Adsorptiokapasiteetin määrittämisen yksinkertaisena ideana oli, että 3D-filtteri pystyttäisiin lataamaan lähelle sataa prosenttia pienempipitoisilla liuoksilla ja liuos pitoisuuksien kasvaessa havaittaisiin kohta, jossa 3D-filtteri ei kykene enää sitomaan koko liuoksen sisältämää metallipitoisuutta.

Ennen suodatusprosessia 3D-filtterit pestiin veden alla ylimääräisestä jauheesta ja lopuksi ionivaihdetulla vedellä, samaan tapaan kuin muissakin testeissä. Nyt oli tärkeää myös punnita 3D-filtterit, jotta kapasiteetin määrittäminen onnistuisi. Ruiskuun (10 ml:n) asetettiin yksi filtteri ja sen läpi kierrätettiin peristalttisen pumpun avulla 100 ml valmistettua lyijyliuosta nopeudella 10 ml min⁻¹ yhden tunnin ajan. Kyseiseen testiin tarvittiin siis yhteensä 21 filtteriä sekä ruiskua, sillä yksi määrittämys vaati seitsemän filtteriä (seitsemän eripitoista lyijyliuosta) ja mittaukset toistettiin kolmeen kertaan. Kierrättämällä lyijyliuoksia useampaan kertaan filtringin läpi varmistettiin siitä, että liuoksen sisältämä lyijy oli varmasti sitoutunut filtringiin sen omaavan kapasiteetin rajoissa. Adsorptiokapasiteetti määrittämisen koasetelma on esitetty kuvassa 19.



Kuva 19. Koasetelma adsorptiokapasiteetin määrittämiseksi.

Adsorptiokokeen tuloksista piirrettiin kaksi erinäistä kuvaajaa, jonka perusteella metallisiepparin adsorptiokykyä tutkittiin. Kuvaajassa 7 y-akseli osoittaa adsorboituneiden lyijyionien määrän tasapainossa yhtä siepparimateriaali grammaa kohden (Q_e) ja x-akseli osoittaa liuokseen jääneen lyijyn tasapainopitoisuuden (C_e). Kuten kyseisestä kuvaajasta huomataan, lyijyliuoksen pitoisuuden kasvattaminen ei pidemmän päälle enää nosta siepparimateriaalin adsorptiokykyä, vaan piirretty suora loivenee suurempia pitoisuuksia kohden mentäessä. Kuvaajassa 7 näkyy kolmen rinnakkaismittauksen tulokset, ja niiden keskiarvon avulla piirretty suuntaviiva. Rinnakkaismittausten välillä nähdään eroja, mutta tulosten keskiarvo antaa tässä tilanteessa riittävän tarkan arvion metallisiepparin toimintakyvystä.



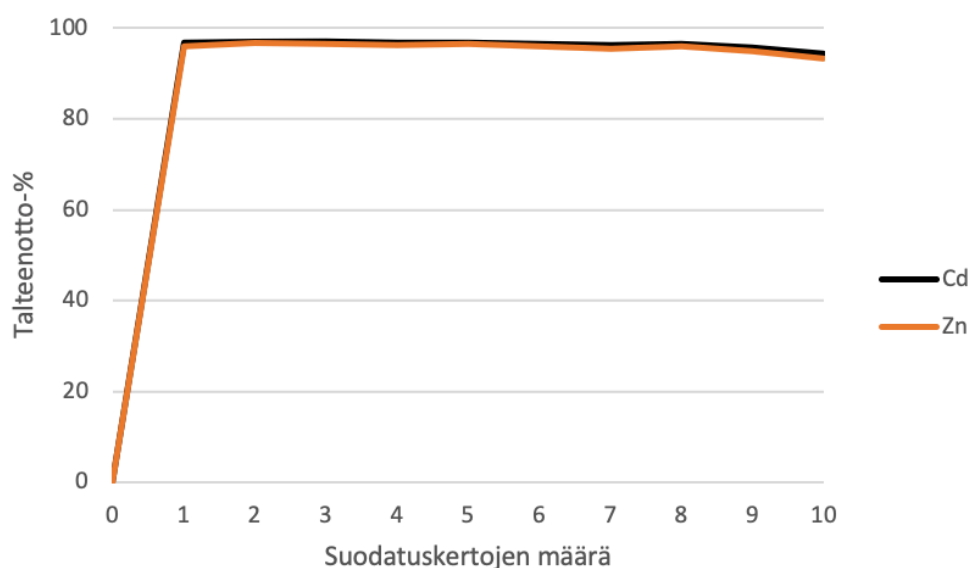
Kuvaaja 7. Metallisiepparin latauskäyrä: Adsorboituneiden lyijyionien määrä tasapainossa yhtä siepparimateriaali grammaa kohden (Q_e) suhteutettuna lyijyn tasapainopitoisuuteen liuoksessa (C_e).

Adsorptiokapasiteetin arvo eli maksimiadsorptio yhteen grammaan siepparimateriaalia saatiin lasketuksi Langmuirin isotermin avulla (kaava 4). Kyseisen isotermin mukaan piirrettiin kuvaaja, jonka kulmakertoimen avulla saatiin lopulta määritettyä adsorptiokapasiteetti, joka oli $158,73 \text{ mg g}^{-1}$ ($=1,53 \text{ meq ml}^{-1}$). Valmistajan ilmoittama arvo Dowex 50WX8 kationinvaihtohartsille on $176,12 \text{ mg g}^{-1}$ ($=1,7 \text{ meq ml}^{-1}$)⁷⁵, joka on hyvin lähellä kokeellisesti määritettyä arvoa.

10.3.5 Uudelleenkäytettävyys

Metallisiepparin uudelleenkäytettävyyskokeet suoritettiin pesuvesinäytteen avulla, johon lisättiin vielä 100 mg L^{-1} kadmiumia sekä sinkkiä. Kadmiumin ja sinkin lisäys tehtiin sen vuoksi, että metallisieppariin kohdistuisi selkeää kuormitusta ja mahdollinen suorituskyvyn heikkeneminen tulisi helpommin esille. Kokeen tarkoituksena oli ladata metallisieppari, jonka jälkeen suorittaa eluointi ja regenerointi ja jatkaa kyseistä sykliä kymmeneen otteeseen. Regeneroinnilla on siis myös tärkeä painopiste kokeessa, koska kohdemetallien eluointi halutaan tehdä mahdollisimman hyvin, jotta metallisieppari saataisiin alkuperäiseen tilanteeseen. Eluentiksi eli pesuliuokseksi valikoitui 1 M rikkihappo, jolla päästiin molempien metallien osalta noin 90 prosentin pesutuloksiin.

Aluksi suodatettiin 10 ml kadmiumilla ja sinkillä modifioitua pesuvesinäytettä 10 ml:n ruiskuun asetetun 3D-filtringin läpi pisara kerrallaan ($\sim 7 \text{ ml min}^{-1}$). Sama 10 ml:n liuos suodatettiin 3D-filtringin läpi neljään kertaan, jotta varmistettiin täydellinen metallien talteenotto. Metallien adsorption jälkeen 3D-filtringi huuhdeltiin 30 ml:lla ionivaihdettua vettä ja tämän jälkeen regeneroitiin 30 ml:lla 1 M:sta rikkihappoa. 3D-filtringin pesu ennen regenerointia poisti filtringiin jääneen vähäisen näyteliuoksen, mutta tulokset osoittivat, että pelkkä vesi ei kyennyt kuitenkaan regeneroimaan filtringiä. Kattavien tulosten saamiseksi suoritettiin kolme rinnakkaista määrittystä, joista laskettiin keskiarvot. Tulokset on esitetty kuvaajassa 8, josta voidaan todeta 3D-tulostetun metallisiepparin potentiaali uudelleenkäytettävyden osalta.



Kuvaaja 8. Metallisiepparin uudelleenkäytettävyys.

10.3.6 Eluointi ja regenerointi

Metallisiepparien uudelleenkäytön mahdollistamiseksi pyrittiin löytämään mahdollisimman hyvä eluentti, jolla metallit peseytyisivät pois, mahdollistaen metallisiepparien regeneroinnin. Kokeisiin valikoituivat hyvin yleiset hapot vetykloridi-, typpi- ja rikkihappo, joiden pitoisuudet olivat 0,1, 0,5, 1 ja 2 M. Kokeet suoritettiin molempien vesinäytteiden osalta. Ruiskuun (10 ml) asetettiin yksi filteri, jonka läpi suodatettiin 10 ml näytevetä pisara kerrallaan ($\sim 10 \text{ ml min}^{-1}$). Sama näytevesi puristettiin filterin läpi kolmeen kertaan, jotta varmistettiin metallien mahdollisimman hyvä talteenotto eluointikokeita varten. Vielä ennen eluointia filteri huuhdeltiin 10 ml:lla ionivaihdettua vettä, jonka jälkeen filteri eluointiin 30 ml:lla tietyn pitoista happoa. Taulukkoon 27 on kirjattu huleveden eluoinnin saantoprosentit filteriin sitoutuvien suurempipitoisten metallien osalta.

Taulukko 27. Ampumaradan huleveden eluoinnin saantoprosentit

Eluentti	Saanto-%			
	Al	Pb	Fe	Sr
HCl				
0,1 M	<10	-	18	-
0,5 M	33	86	88	32
1,0 M	49	103	154	75
2,0 M	68	98	119	91
HNO₃				
0,1 M	<10	-	14	-
0,5 M	29	51	51	40
1,0 M	45	96	85	85
2,0 M	66	99	104	94
H₂SO₄				
0,1 M	<10	-	29	-
0,5 M	35	48	119	44
1,0 M	48	77	82	66
2,0 M	51	70	80	68

Taulukon 27 tuloksia tarkasteltaessa voidaan todeta, että rikkihappo toimii kyseisistä eluenteista kaikista heikoiten. Lyijyn osalta päästään erinomaisiin saantoprosentteihin suola- sekä typpihapolla, suolahapon osoittautuessa erittäin tehokkaaksi eluentiksi jo 0,5 molaarisena (86 saanto-%). Strontium eluoituu filteristä myös erinomaisesti suola- sekä typpihapolla (2 M). Raudan osalta tulokset ovat yliviivattuna, sillä raudan sitoutuminen filteriin on yleisesti ottaen heikkoa ($\sim 20 \%$), jolloin mitattavat pitoisuudet ovat välillä hyvinkin

pieniä. Tämän vuoksi rinnakkaismittausten välille syntyy helposti vaihtelua, joka johtaa epäjohdonmukaisiin tuloksiin. Saantoprosentit ovat kuitenkin suuntaa antavia ja tuloksista nähdään esimerkiksi molaarisuuden kasvattamisen positiivinen vaikutus eluoinnin tehokkuuteen. Alumiinin osalta jäädytään hieman heikompiin tuloksiin (~ 65 %), mutta johdonmukaiset tulokset osoittavat, että hapon molaarisuuden kasvattaminen tehostaisi todennäköisesti talteenottoa halutulle 80-100 %:n tasolle.

Taulukko 28. Raskaiden raketinheittimien pesuvesien eluoinnin saantoprosentit

Eluonti	Saanto-%											
	Al	Fe	Cd	Zn	Sr	Ba	Ni	Mn	Cr	Cu	Co	W
HCl												
0,1 M	-	-	24	<10	-	-	<10	<10	<10	20	11	15
0,5 M	16	50	92	71	36	17	67	68	33	140	74	71
1,0 M	54	145	91	87	68	45	87	88	84	164	93	108
2,0 M	83	136	87	83	82	73	87	86	105	167	92	113
HNO₃												
0,1 M	-	92	<10	10	-	-	<10	10	<10	32	12	16
0,5 M	17	212	66	69	44	27	71	68	23	149	75	86
1,0 M	53	536	85	84	79	68	88	88	63	168	92	85
2,0 M	81	207	84	80	88	84	85	88	80	170	94	102
H₂SO₄												
0,1 M	-	54	14	16	<10	-	14	15	<10	35	17	23
0,5 M	27	227	69	70	46	27	72	71	37	158	75	74
1,0 M	65	168	76	74	70	58	77	78	69	134	80	78
2,0 M	71	225	64	61	64	32	64	66	70	126	71	75

Taulukkoon 28 on koottu pesuvesien eluoinnin saantoprosentit filteriin sitoutuvien suurempi pitoisten metallien osalta. Voidaan jälleen todeta, että testatuista eluenteista toimii heikoin rikkihappo, joka huomattiin jo huleveden tulosten kohdalla (taulukko 27). Raudan sitoutuminen filteriin pesuvesien osalta on vielä hieman heikompi kuin huleveden (~ 10%), joka johtaa vielä helpommin ja varsinkin näin pienessä mittakaavassa tehtyjen testien tulosten epäjohdonmukaisuuteen. Kuparin osalta tulokset ovat myös selkeästi yläkanttiin, joka johtuu jälleen hyvin pienistä mitattavista pitoisuuksista. Eluointitulokset ovat kuitenkin erinomaisia suola- sekä typpihapolla (1 ja 2 M). Tuloksista voidaan huomata molaarisuuden kasvattamisen positiivinen vaikutus saantoprosentteihin. Eluointiliuoksen happamuuden kasvattaminen saa

hyvin todennäköisesti aikaiseksi vetyionien voimakkaamman hakeutumisen ioninvaihtimen aktiivisiin kohtiin syrjäyttäen sitoutuneet metallit pesuliukseen.

Kaiken kaikkiaan tulokset osoittavat, että metallisiepparien regenerointi on mahdollista suorittaa laadukkaasti suola- sekä typpihapolla. Parhaimmat tulokset ilmenivät, kun käytettiin kaksi molaarisia happoja. Seuraavaksi olisikin kannattavaa keskittyä työstämään metallien selektiivistä erottamista eluointiliuoksesta. Selektiivinen metallien erottaminen toisi lisämerkitystä muutoin hyvin toimivaan eluointiprosessiin.

11 Yhteenveto

Ampumaratojen hulevesien ja raskaiden raketinheittimien pesuvesien puhdistukseen löydettiin ioninvaihtomateriaalien kartoituksella sopiva kationinvaihtohartsin Dowex 50WX8 H⁺. Kyseinen siepparimateriaali on hinta-laatusuhteeltaan erittäin lupaava isomman mittakaavan käyttöä varten ja sen tuottamat metallien talteenottotulokset osoittautuivat erinomaisiksi. Siepparimateriaalin käytön helpottamiseksi hyödynnettiin SLS 3D-tulostusta, jossa materiaali sisällytettiin kantopolymeerin PP joukkoon ja tulostettiin käytännöllisen filtlerin muotoon. Tulostuksella ei havaittu olevan negatiivista vaikutusta siepparimateriaalin toimintakykyyn. 3D-tulostetuilla metallisieppareilla suoritettiin onnistuneesti talteenotto-, kinetiikka-, adsorptiokapasiteetti-, uudelleenkäytettävyys- ja eluointikokeita.

Ampumaratojen hulevesien osalta tärkein pääpaino keskittyi merkittävässä määrin esiintyvän ympäristölle haitallisen lyijyn (665 µg L⁻¹) poistamiseen. Talteenottotulokset osoittautuivat erinomaisiksi metallisiepparin poistaessa lyijyn kokonaan hulevedestä. Selkeästi pienemmissä pitoisuuksissa esiintyviä metalleja (mm. Sr, Zn, Mn, Ni ja Ba) saatiin poistettua myös huomattavia määriä. Raskaan raketinheittimen pesuvedet sisälsivät merkittävästi enemmän metalleja (mm. Al, Fe, Cd, Zn, Sr, Ba, Ni, Cr, Mn) hulevesinäytteeseen verrattuna, mukaan lukien erittäin haitallisen kadmiumin. Talteenotossa päästiin haluttuun lopputulokseen ja lähestulkoon kaikki metallit saatiin poistettua pesuvedestä sataprosenttisesti, kadmium mukaan lukien.

Talteenoton kinetiikan osalta saadut tulokset suhteutettiin käytettyjen filtterien tilavuuteen ja ilmaistiin vaihtumien odotusarvoina 95-%:n talteenottotehokkuudella. Potentiaaliseksi vaihtuman arvoksi pesuveden sisältämälle kadmiumille saatiin ~ 200 eli tunnin aikana pystyttiin käsittelemään 200-kertainen määrä nestettä filtlerin kokoon nähden. Huleveden sisältämälle haitalliselle lyijylle tulos oli puolestaan ~ 50. Hyödyntämällä useampaa suodatinta peräkkäin voitaisiin päästä vielä tehokkaampaan talteenottoon mahdollistaen samalla suuremmat virtausnopeudet.

Siepparimateriaalin adsorptiokapasiteetiksi määritettiin 158,73 mg g⁻¹ eli yksi gramma siepparimateriaalia kykenee adsorboimaan 158,73 mg metalleja. Tulos on linjassa valmistajan ilmoittaman arvon kanssa (176,12 mg g⁻¹) eli toisin sanoen 3D-tulostus ei merkittävästi vähennä materiaalin toimintakykyä. Metallisiepparien uudelleenkäytölle saatiin myös hyvin lupaavia tuloksia, jopa kymmenen käsittelykerran jälkeen talteenotto-%:t pysyivät sadan prosentin

tuntumassa. Uudelleenkäyttöä varten kartoitettiin eluointiliuoksia, joilla pystyttäisiin suorittamaan mahdollisimman kattava metallisiepparien regenerointi. Eluointitulokset osoittautuivat suola- ja typpihapolla parhaimmiksi, varsinkin isommissa molaarisuuksissa (1 ja 2 M). Tuloksista pystyttiinkin huomaamaan happojen molaarisuuden kasvattamisen positiivinen vaikutus eluoinnin saantoprosentteihin. Seuraava painotusalue tutkimuksessa olisi selektiivinen metallien eluointi, jolla voitaisiin mahdollistaa lopulta metallien uusiokäyttö. Tämä toisi merkittävää lisäarvoa jo tähänastiselle tehdylle työlle.

3D-tulostetut metallisiepparit osoittautuivat erittäin toimivaksi ratkaisuksi metallipitoisten vesien puhdistamisessa. Suuren potentiaalin omaavien metallisiepparien hyödyntäminen käytännön mittakaavassa tulee vähentämään merkittävästi ympäristön kuormittumista. Metallisiepparien käytöllä tulee olemaan positiivisia vaikutuksia niin maaperään, vesistöihin, kasveihin, eläimiin kuin lopulta myös ihmisiin; lopputuloksena hyvinvoiva ympäristö.

Kirjallisuusluettelo

1. Tchounwou, P. B.; Yedjou, C. G.; Patlolla, A. K. and Sutton, D. J., Heavy metal toxicity and the environment, *EXS*, **2012**, *101*, 133–164.
2. Carolin, C. F.; Kumar, P. S.; Saravanan, A.; Joshiba, G. J. and Naushad, M., Efficient techniques for the removal of toxic heavy metals from aquatic environment: A review, *J. Environ. Chem. Eng.*, **2017**, *5*, 2782–2799.
3. Ympäristöministeriö, Vesiympäristölle vaarallisia ja haitallisia aineita koskevan lainsäädännön soveltaminen - 2018, <http://urn.fi/URN:ISBN:978-952-11-4807-1>, (6.4.2020).
4. FINLEX® - Ympäristönsuojelulaki 527/2014, <https://www.finlex.fi/fi/laki/ajantasa/2014/20140527#L2P17>, (7.4.2020).
5. Spooren, J.; Binnemans, K.; Björkmalm, J.; Breemersch, K.; Dams, Y.; Folens, K.; González-Moya, M.; Horckmans, L.; Komnitsas, K.; Kurylak, W.; Lopez, M.; Mäkinen, J.; Onisei, S.; Oorts, K.; Peys, A.; Pietek, G.; Pontikes, Y.; Snellings, R.; Tripiana, M.; Varia, J.; Willquist, K.; Yurramendi, L. and Kinnunen, P., *Resour. Conserv. Recycl.*, **2020**, *160*, 104919.
6. European Commission, Sustainable Supply of Raw Materials - Innovative mineral and metallurgical extraction and processing (2016), <https://ec.europa.eu/docsroom/documents/16587/attachments/1/translations/en/renditions/native>, (30.6.2020).
7. Lélé, S. M., Sustainable development: A critical review, *World Dev.*, **1991**, *19*, 607–621.
8. Jiwan, S. and Kalamdhad, A. S., Effects of heavy metals on soil, plants, human health and aquatic life, *Int. J. Res. Chem. Environ.*, **2011**, *1*, 15–21.
9. Duffus, J. H., ‘Heavy metals’ - A meaningless term? (IUPAC Technical Report), *Pure Appl. Chem.*, **2002**, *74*, 793–807.
10. Burakov, A. E.; Galunin, E. V.; Burakova, I. V.; Kucherova, A. E.; Agarwal, S.; Tkachev, A. G. and Gupta, V. K., *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, **2018**, *148*, 702–712.
11. Adams, W.; Blust, R.; Dwyer, R.; Mount, D.; Nordheim, E.; Rodriguez, P. H. and Spry, D., Bioavailability Assessment of Metals in Freshwater Environments: A Historical Review, *Environ. Toxicol. Chem.*, **2020**, *39*, 48–59.
12. Namieśnik, J. and Rabajczyk, A., *Chem. Speciat. Bioavailab.*, **2010**, *22*, 1–24.
13. Oosthuizen, J., *Environmental Health: Emerging Issues and Practice*, InTech, 2012.
14. Suomen ympäristökeskus, Pintavesien tilan luokittelu ja arviointiperusteet vesienhoidon kolmannella kaudella - 2019, <http://hdl.handle.net/10138/306745>, (6.4.2020).

15. Suomen ympäristökeskus, Haitalliset aineet Suomen vesissä: tilanne ja seurannan suuntaviivat - 2019, <http://hdl.handle.net/10138/301460>, (1.7.2020).
16. FINLEX ® - Valtioneuvoston asetus vesiympäristölle vaarallisista ja haitallisista aineista 1022/2006, <https://www.finlex.fi/fi/laki/ajantasa/2006/20061022>, (6.4.2020).
17. FINLEX ® - Valtioneuvoston asetus vesienhoidon järjestämisestä 1040/2006, <https://www.finlex.fi/fi/laki/ajantasa/2006/20061040>, (6.4.2020).
18. Ympäristöministeriö, Jätevesiin liittyvien lyhyen aikavälin päästöraja-arvojen soveltaminen ympäristöluvuissa, https://www.ymparisto.fi/fi-fi/kulutus_ja_tuotanto/paras_tekniikka_bat, (7.4.2020).
19. Suomen ympäristökeskus, Lyhyen aikavälin päästöraja-arvot Suomessa - taustaselvitys 22.2.2018 - BAT-päätelmissä määritettyjen jätevesipäästötasojen soveltaminen ympäristöluvuissa, https://www.ymparisto.fi/fi-fi/kulutus_ja_tuotanto/paras_tekniikka_bat/julkaisut, (7.4.2020).
20. European Commission, Best available techniques (BAT) reference document for the non-ferrous metals industries - Industrial Emissions Directive 2010/75/EU, <https://dx.doi.org/10.2760/8224>, (9.4.2020).
21. European Commission, Best Available Techniques (BAT) Reference Document for Large Combustion Plants - Industrial Emissions Directive 2010/75/EU, <http://dx.doi.org/10.2760/949>, (9.4.2020).
22. European Commission, Best Available Techniques (BAT) Reference Document for Waste treatment - Industrial Emissions Directive 2010/75/EU, <http://dx.doi.org/10.2760/407967>, (9.4.2020).
23. European Commission, Best Available Techniques (BAT) Reference Document for Waste Incineration - Industrial Emissions Directive 2010/75/EU, <http://dx.doi.org/10.2760/761437>, (10.4.2020).
24. European Commission, Best Available Techniques (BAT) Reference Document for Manufacture of Glass - Industrial Emissions Directive 2010/75/EU, <http://dx.doi.org/10.2791/69502>, (8.4.2020).
25. European Commission, Best Available Techniques (BAT) Reference Document on Surface Treatment Using Organic Solvents including Preservation of Wood and Wood Products with Chemicals - Industrial Emissions Directive 2010/75/EU, https://eippcb.jrc.ec.europa.eu/sites/default/files/inline-files/STS_FD_online.pdf, (10.4.2020).
26. Ympäristöministeriö, Paras käyttökelpoinen tekniikka (BAT) – Ampumaratojen ympäristövaikutusten hallinta, <https://helda.helsinki.fi/handle/10138/136000>, (30.7.2020).
27. Vesilaitosyhdistyksen monistesarja nro 44, Vesihuollon suuntaviivat 2020-luvulle, https://valtioneuvosto.fi/documents/1410837/1516651/Vesihuollon+suuntaviivat+2020-luvulle_final_20170622.pdf/cb687a80-dd57-4733-88c7-f3962e4bf9f4, (1.4.2020).

28. Työryhmän mietintö 71, *Asumisjätevesistä poikkeavien jätevesien johtaminen viemäriin*, Ympäristöministeriö, Helsinki, 1992.
29. Fu, F. and Wang, Q., *J. Environ. Manage.*, **2011**, 92, 407–418.
30. *Helsinki Commission recommendations on reduction of pollution from land-based sources*, Ministry of the Environment, Helsinki, 1996.
31. HSY jätevesien raja-arvot 2019, <https://www.hsy.fi/vesi-ja-viemarit/jateveden-raja-arvot/>, (2.4.2020).
32. Oulun vesi, viemäriin johdettavien jätevesien laatu 23.9.2019, <http://www.oulunvesi.fi/documents/399509/17677332/Viemäriin+johdettavien+jätevesien+raja-arvot/a9cd306e-f126-4f42-b972-d4e27d1bb4da>, (2.4.2020).
33. Talusvesiasetuksen soveltamisohje, osa III (16/2018) - Valvira, https://www.valvira.fi/ymparistoterveys/terveydensuojelu/talousvesi/talousvesiasetuksen_soveltamisohje, (2.4.2020).
34. *Viemäriin johdettavat teollisuusjätevedet : Teollisuusjätevesisopimus, raja-arvot, valvonta, taksat.*, Vesi- ja viemärilaitosyhdistys, Helsinki, 2002.
35. Zagorodni, A. A., *Ion Exchange Materials: Properties and Applications*, Elsevier, 2007.
36. Helfferich, F., *Ion exchange*, Dover Publications, 1995.
37. Luqman, M., *Ion Exchange Technology I: Theory and Materials*, Springer, 2012.
38. Hubicki, Z. and Koodynsk, D., in *Ion Exchange Technologies*, InTech, 2012.
39. Alexandratos, S. D. and Hussain, L. A., Bifunctionality as a Means of Enhancing Complexation Kinetics in Selective Ion Exchange Resins, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **1995**, 34, 251–254.
40. Harland, C., *Ion exchange : theory and practice 2nd edition*, Royal Society of Chemistry, 1994.
41. Gibson, I.; Rosen, D. and Stucker, B., *Additive manufacturing technologies: 3D printing, rapid prototyping, and direct digital manufacturing, second edition*, Springer New York, 2015.
42. Guo, N. and Leu, M. C., *Front. Mech. Eng.*, **2013**, 8, 215–243.
43. Lahtinen, E.; Kivijärvi, L.; Tatikonda, R.; Väisänen, A.; Rissanen, K. and Haukka, M., Selective Recovery of Gold from Electronic Waste Using 3D-Printed Scavenger, *ACS Omega*, **2017**, 2, 7299–7304.
44. Lahtinen, E.; Hänninen, M. M.; Kinnunen, K.; Tuononen, H. M.; Väisänen, A.; Rissanen, K. and Haukka, M., Porous 3D Printed Scavenger Filters for Selective Recovery of Precious Metals from Electronic Waste, *Adv. Sustain. Syst.*, **2018**, 2, 1800048.

45. Su, C. K.; Peng, P. J. and Sun, Y. C., Fully 3D-Printed Preconcentrator for Selective Extraction of Trace Elements in Seawater, *Anal. Chem.*, **2015**, *87*, 6945–6950.
46. Kulomäki, S.; Lahtinen, E.; Perämäki, S. and Väisänen, A., Determination of mercury at picogram level in natural waters with inductively coupled plasma mass spectrometry by using 3D printed metal scavengers, *Anal. Chim. Acta*, **2019**, *1092*, 24–31.
47. Lahtinen, E.; Kukkonen, E.; Kinnunen, V.; Lahtinen, M.; Kinnunen, K.; Suvanto, S.; Väisänen, A. and Haukka, M., Gold Nanoparticles on 3D-Printed Filters: From Waste to Catalysts, *ACS Omega*, **2019**, *4*, 16891–16898.
48. Li, X.; Li, W.; Rezaei, F. and Rownaghi, A., Catalytic cracking of n-hexane for producing light olefins on 3D-printed monoliths of MFI and FAU zeolites, *Chem. Eng. J.*, **2018**, *333*, 545–553.
49. Ligon, S. C.; Liska, R.; Stampfl, J.; Gurr, M. and Mülhaupt, R., *Chem. Rev.*, **2017**, *117*, 10212–10290.
50. Gross, B.; Lockwood, S. Y. and Spence, D. M., *Anal. Chem.*, **2017**, *89*, 57–70.
51. Parra-Cabrera, C.; Achille, C.; Kuhn, S. and Ameloot, R., *Chem. Soc. Rev.*, **2018**, *47*, 209–230.
52. Anastasiou, A.; Tsirmpas, C.; Rompas, A.; Giokas, K. and Koutsouris, D., 3D printing: Basic concepts mathematics and technologies, *IEEE Int. Conf. Bioinforma. Bioeng.*, 10.-13.10.2013.
53. Balogun, H. A.; Sulaiman, R.; Marzouk, S. S.; Giwa, A. and Hasan, S. W., *J. Water Process Eng.*, **2019**, *31*, 100786.
54. Ahn, S. H.; Montero, M.; Odell, D.; Roundy, S. and Wright, P. K., Anisotropic material properties of fused deposition modeling ABS, *Rapid Prototyp. J.*, **2002**, *8*, 248–257.
55. Kruth, J. P.; Levy, G.; Klocke, F. and Childs, T. H. C., Consolidation phenomena in laser and powder-bed based layered manufacturing, *CIRP Ann. - Manuf. Technol.*, **2007**, *56*, 730–759.
56. Srivatsan, T. and Sudarshan, T., *Additive manufacturing: innovations, advances, and applications*, 2015.
57. Floyd, E. L.; Wang, J. and Regens, J. L., Fume emissions from a low-cost 3-D printer with various filaments, *J. Occup. Environ. Hyg.*, **2017**, *14*, 523–533.
58. Low, Z. X.; Chua, Y. T.; Ray, B. M.; Mattia, D.; Metcalfe, I. S. and Patterson, D. A., *J. Memb. Sci.*, **2017**, *523*, 596–613.
59. ASTM, ASTM F2792 – 12a Standard Terminology for Additive Manufacturing Technologies, *Stand. Terminol. Addit. Manuf. Technol.*, 2013.
60. Vaezi, M.; Chianrabutra, S.; Mellor, B. and Yang, S., *Virtual Phys. Prototyp.*, **2013**, *8*, 19–50.

61. Shaffer, S.; Yang, K.; Vargas, J.; Di Prima, M. A. and Voit, W., On reducing anisotropy in 3D printed polymers via ionizing radiation, *Polymer (Guildf)*, **2014**, *55*, 5969–5979.
62. Hull, C. W., Apparatus for Production of Three-Dimensional Objects by Stereolithography. U.S. Patent US4575330 A, March 11, 1986.
63. Huang, Y. M.; Kuriyama, S. and Jiang, C. P., Fundamental study and theoretical analysis in a constrained-surface stereolithography system, *Int. J. Adv. Manuf. Technol.*, **2004**, *24*, 361–369.
64. Kumar, S., *JOM*, **2003**, *55*, 43–47.
65. Bakshi, K. R., A Review on Selective Laser Sintering: A Rapid Prototyping Technology, *IOSR J. Mech. Civ. Eng.*, **2016**, *04*, 53–57.
66. Yan, X. and Gu, P., *CAD Comput. Aided Des.*, **1996**, *28*, 307–318.
67. Gibson, I. and Shi, D., Material properties and fabrication parameters in selective laser sintering process, *Rapid Prototyp. J.*, **1997**, *3*, 129–136.
68. Wang, X.; Jiang, M.; Zhou, Z.; Gou, J. and Hui, D., *Compos. Part B Eng.*, **2017**, *110*, 442–458.
69. Goodridge, R. D.; Shofner, M. L.; Hague, R. J. M.; McClelland, M.; Schlea, M. R.; Johnson, R. B. and Tuck, C. J., Processing of a Polyamide-12/carbon nanofibre composite by laser sintering, *Polym. Test.*, **2011**, *30*, 94–100.
70. Olesik, J. W., Elemental analysis using ICP-OES and ICP/MS, *Anal. Chem.*, **1991**, *63*, 12A-21A.
71. Bobb, C. B. and Fredeen, K. J., *Concepts, Instrumentation and Techniques in Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry*, Perkin Elmer, 2004.
72. Harris, D. C., *Quantitative chemical analysis*, W.H. Freeman and Co, 2010.
73. Thompson, M., *Handbook of inductively coupled plasma spectrometry*, Springer Science & Business Media, 2012.
74. Golloch, A., *Handbook of Rare earth elements : analytics*, Walter de Gruyter GmbH & Co KG, 2017.
75. Dowex® 50WX8 hydrogen form, 200-400 mesh | Sigma-Aldrich, <https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/sial/217514?lang=fi®ion=FI>, (13.6.2020).