

**Kromin liuottaminen ferrokromikuonasta ultraääniavusteisesti  
peroksidipohjaisten reagenssien avulla**

Pro gradu -tutkielma  
Jyväskylän yliopisto  
Kemian laitos  
Epäorgaanisen  
ja analyttisen kemian osasto  
28.4.2016  
Johanna Anttila

## Tiivistelmä

Tässä Pro gradu -tutkielmassa käytiin läpi erilaisissa metallurgisissa prosesseissa syntyneiden kuonien koostumusta sekä niiden mahdollista jatkokäyttöä. Prosesseissa syntyvien kuonien koostumuksen todettiin riippuvan käytetystä prosessista ja että joissain prosesseissa syntyvät kuonat voivat olla ympäristölle haitallisia, kun taas vastaavasti joitain kuonia voidaan käyttää esimerkiksi betonin täyteaineena. Metallurgisissa prosesseissa syntyneille kuonille olisi tärkeää keksiä jatkokäyttökohteita, sillä ne vievät runsaasti tilaa sekä aiheuttavat mahdollisia ympäristöhaittoja. Lisäksi kuonien jatkokäytöstä voitaisiin hyötyä taloudellisesti.

Kokeellisessa osassa selvitettiin ferrokromin tuotannossa syntyvän kuonan koostumus kokonaishajotuksen kautta, jonka jälkeen kehitettiin mahdollisimman tehokas liuotusmenetelmä kokonaishajotuksen olosuhteita lievemmissä olosuhteissa. Kokonaishajotusmenetelmäksi valikoitui mikroaaltouunissa suoritettu typpihapon, vetykloridin sekä vetyfluoridin yhdistelmällä suoritettu hajotus. Paras liuotusmenetelmä oli typpihapon ja vetyperoksidin reagenssiyhdistelmällä tehty ultraääniavusteinen liuotus. Kokeellisessa osassa oltiin erityisesti kiinnostuneita kromin mahdollisimman tehokkaasta liuottamisesta, mutta sen lisäksi määritettiin myös seuraavat alkuaineet: Al, Ca, Fe, Mg, Mn, Si ja Ti. Nämä alkuaineet valikoituivat määritettäviksi, sillä niitä esiintyi eniten kuonassa semikvantitatiivisen määrityksen perusteella.

Liuotusmenetelmällä saavutettiin parhaat saantoprosentit kaikkien muiden alkuaineiden, paitsi titaanin kohdalla, 10 ml HNO<sub>3</sub> ja 5 ml H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> yhdistelmällä. Nämä saantoprosentit on esitetty taulukossa 1.

Taulukko 1. Saantoprosentit 10 ml HNO<sub>3</sub> ja 5 ml H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> yhdistelmällä

Alkuaine	Saantoprosentti
Cr	32,2
Al	50
Ca	62,1
Fe	38,4
Mg	53
Mn	49,4
Si	6,9
Ti	28,9

## **Esipuhe**

Tämän Pro gradu -tutkielman kirjallinen sekä kokeellinen osa on tehty talven 2015 sekä kevään 2016 välisenä aikana Jyväskylän yliopiston epäorgaanisen ja analyttisen kemian osastolla. Työn ohjaajana on toiminut epäorgaanisen ja analyttisen kemian dosentti Ari Väisänen.

Pro gradu -tutkielmassa käytetty kirjallisuus on löydetty käyttämällä erilaisia hakukoneita. Käytettyjä hakusanoja olivat muun muassa chromium ore, chromium dissolution, ferrochrome, icp-oes, ultrasound bath, microwave assisted dissolution, copper slag, chromium slag sekä iron slag. Hakukoneiden lisäksi tiedon hankinnassa käytettiin laitteita käsitteleviä teoksia.

Työn aihe tuli suoraan Pro gradu -tutkielman mahdollistaneen tahon Cuycha Innovation Oy:n tutkimustarpeesta. Tahdonkin kiittää Cuycha Innovation Oy:ta työn rahoittamisesta. Lisäksi tahdon kiittää dosentti Ari Väisästä työni kannustavasta ohjauksesta sekä tutkijatohtori Siiri Perämäkeä ICP-OES mittauksiin liittyvistä vinkeistä. Kiitoksen ansaitsevat myös minua alati tukeneet perheenjäseneni sekä poikaystäväni Lauri.

## Sisälllys

Tiivistelmä .....	i
Esipuhe.....	ii
Sisälllys .....	iii
Käytetyt lyhenteet .....	vi
1. Johdanto .....	1
2. Kuonat.....	2
2.1 Kromikuona .....	2
2.1.1 Kromi .....	2
2.1.2 Ferrokromin valmistus .....	3
2.1.3 Kromikuonan koostumus .....	5
2.1.4 Kromikuonan ympäristövaikutukset .....	6
2.1.5 Kromikuonan jatkokäyttö.....	7
2.2 Rauta- sekä terästuotannon kuonat .....	8
2.2.1 Raudan sekä teräksen valmistus.....	8
2.2.2 Rautapitoisten kuonien koostumus .....	10
2.2.3 Rautapitoisten kuonien ympäristövaikutukset .....	12
2.2.4 Rautapitoisten kuonien jatkokäyttö.....	13
2.3 Kuparikuona.....	14
2.3.1 Kuparin valmistus .....	14
2.3.2 Kuparikuonan koostumus .....	16
2.3.3 Kuparikuonan ympäristövaikutukset .....	17
2.3.4 Kuparikuonan jatkokäyttö.....	18
3. Kuonan liuotusmenetelmät .....	20
3.1 Ultraääniavusteinen liuotus.....	20
3.1.1 Periaate.....	20

3.1.2 Laitteisto.....	21
3.2 Mikroaaltouunihajotus .....	24
3.2.1 Periaate .....	24
3.2.2 Laitteisto.....	26
3.3 Pienoisautoklaavihajotus.....	28
3.3.1 Periaate .....	28
3.3.2 Laitteisto.....	28
4. ICP-OES –analytiikka.....	31
4.1 Periaate .....	31
4.2 Näytteensyöttö.....	32
4.3 Plasma .....	35
4.4 Spektrometri.....	39
4.5 Detektorit.....	40
4.6 Mittaustulosten prosessointi.....	41
4.7 Häiriötekijät.....	42
4.7.1 Matriisi- ja ionisaatiohäiriöt.....	42
4.7.2 Spektraalihäiriöt .....	43
KOKEELLINEN OSUUS.....	45
5. Laitteet.....	45
6. Näyte ja reagenssit .....	46
7. Kokonaishajotus.....	47
8. Liuotuskokeet .....	49
9. Näytteiden analysointi.....	50
9.1 Kalibrointi .....	50
9.2 Kokonaishajotusmenetelmän optimointi.....	52
9.3 Liuotusmenetelmän optimointi .....	53
10. Tulokset ja niiden tarkastelu .....	55
Yhteenveto .....	61

Kirjallisuusviitteet.....63

## Käytetyt lyhenteet

AOD= argon-happimellotus= Argon Oxygen Decarburization

BF= masuuniuuni = Blast Furnace

BOF= emähappimellotus = Basic Oxygen Furnace

CCD= Charged-Coupled Device

CFD= virtausdynamiikka= Computational Fluid Dynamics

CID= Charge Injection Device

CSIRO= Australian Commonwealth Scientific and Industrial Research Organization

CTD= Charge Transfer Device

EAF= valokaariuuni= Electric Arc Furnace

ICP-OES= Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry

LF= senkkauuni= Ladle Furnace

L/S= liuoksen ja kiinteän aineen suhde= liquid-solid ratio

PMT=valomonistinputki= Photomultiplier

PTFE= polytetrafluorieteeni= teflon

SAF= uppokaariuuni= Submerged-Arc Furnace

TCLP= Toxicity Characteristic Leaching Procedure

## 1. Johdanto

Tämän Pro gradu -tutkielman tavoitteena oli selvittää millaisista metallurgisista prosesseista kuonia syntyy sekä millaisia ominaisuuksia kyseisillä kuonilla on. Lisäksi selvitettiin kuonien jatkokäyttöä sekä sitä, miten niistä saataisiin talteenotettua metalleja. Tarkasteltiin myös erilaisia kuonan liuottamiseen käytettäviä liuotusmenetelmiä: ultraääniavusteista liuotusta, mikroaaltouunihajotusta sekä pienoisautoklaavihajotusta. Lisäksi käytiin läpi ICP-OES –laitteiston rakennetta, alkuaineanalytiikkaa sekä alkuaineiden aiheuttamia häiriöitä ICP-OES –mittauksissa.

Kokeellisessa osassa selvitettiin, mikä olisi paras kokonaishajotusmenetelmä kromikuonan alkuainepitoisuuksien selvittämiseksi. Parhaan kokonaishajotusmenetelmän selvittämiseksi kokeiltiin kolmea eri liuotusmenetelmää erilaisilla reagenssiyhdistelmillä. Parhaan kokonaishajotusmenetelmän selvittämisen jälkeen oli saatu selville, kuinka paljon kromikuona sisältää kromia ja muita valikoituja, kuonan eniten sisältämiä, alkuaineita: Al, Ca, Fe, Mg, Mn, Si ja Ti. Kuonan alkuainepitoisuuksien selvittämisen jälkeen testattiin lievempiä liuotusmenetelmiä kuonan mahdollisimman tehokkaan liuottamisen aikaansaamiseksi. Liuotuskokeissa käytetty liuotusmenetelmä oli ultraääniavusteinen liuotus erilaisia reagenssiyhdistelmiä käyttäen.



## 2. Kuonat

Kuonat ovat metallurgisten prosessien, kuten metallituotannon sivutuotteita. Nämä kuonat jaetaan kolmeen pääryhmään; rautapitoinen kuona, ei-rautapitoinen kuona sekä poltonjälkeinen kuona.<sup>1</sup> Kuonat sisältävät usein vielä runsaasti arvokkaita metalleja ja niitä pidetäänkin yleisesti metallien toissijaisena lähteenä varsinaisen jätteen sijaan. Kuonien jatkokäyttöä mietittäessä tulee ottaa huomioon kyseisen kuonan ominaisuudet, sillä erilaisilla kuonilla saattaa olla erilaiset ympäristövaikutukset riippuen kuonan sisältämistä alkuaineista ja kuonan jäähdytysolosuhteiden aikaansaamista rakenteista.<sup>2</sup> Useimmiten erilaisia kuonia ei sekoiteta keskenään, joten ympäristövaikutusten ei voida olettaa olevan eri kuonilla keskenään samanlaiset.<sup>3</sup>

Ympäristövaikutuksia pohtiessa tulee ottaa huomioon myös kuonan rapautuminen aikojen saatossa; raekoon pienentyessä kuonasta saattaa alkaa liueta enemmän metalleja ympäristöön kuin alun perin.<sup>3</sup> Kuonille on tärkeää keksiä koko ajan uusia käyttökohteita, sillä ne vievät tilaa, aiheuttavat ympäristöhaittoja sekä niillä on usein ominaisuuksia, joita pystyttäisiin hyödyntämään. Tämän lisäksi jotkin kuonat saattavat sisältää myös alkuaineita, joista saattaa tulevaisuudessa olla pulaa, joten niiden talteenotto kuonista saattaa olla merkittävää tulevaisuudessa.

### 2.1 Kromikuona

#### 2.1.1 Kromi

Kromi on melko yleinen alkuaine maan kuorella. Siitä huolimatta kromin käyttö alkoi vasta 1700-luvulla, kun mineraali nimeltään krokoiitti löydettiin Siperiassa. Laajempaan käyttöön kromi siirtyi vasta 1800-luvulla, kun Isaac Tyson teki kromiittilöydöksen Baltimoressa.<sup>4</sup> Kromi esiintyy lukuisilla eri hapetustiloilla, mutta niistä ainoat luonnossa stabiilit hapetustilat ovat III ja VI. Nämä kaksi hapetustilaa eroavat suuresti toisistaan varaustensa, fysikokemiallisten sekä kemiallisten ja biokemiallisten ominaisuuksiensa puolesta. Kromi(III):a pidetään elävien organismien toiminnan kannalta välttämättömänä hivenaineena, kun taas kromi (IV) luokitellaan myrkylliseksi.<sup>5</sup>

### 2.1.2 Ferrokromin valmistus

Maailmassa valmistetusta ferrokromista jopa 80 % käytetään ruostumattoman teräksen valmistukseen. Kromin käyttäminen ruostumattoman teräksen valmistuksessa on oleellisessa osassa teräksen korroosion estämisessä sekä sen ominaisuuksien parantamisessa. Ruostumattoman teräksen valmistukseen tarvitaan huomattavan paljon kromia ja monesti samassa tuotantolaitoksessa valmistetaan sekä ferrokromikuonaa että ruostumatonta terästä, jolloin ferrokromia ei tarvitse liikuttaa pitkiä matkoja paikasta toiseen. Suurin osa maailmassa tuotetusta ferrokromista valmistetaan Etelä-Afrikassa.<sup>6</sup>

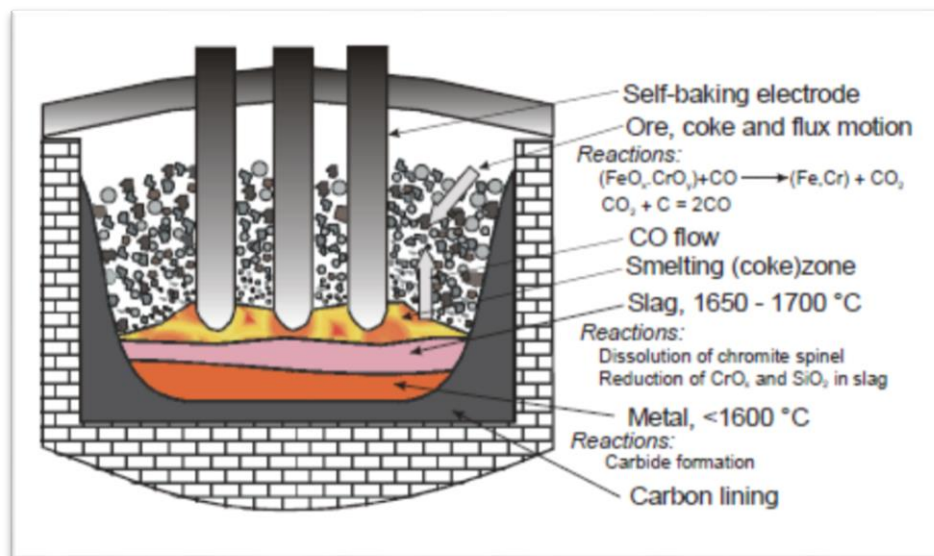
Ferrokromi on raudan, kromin sekä hiilen muodostama lejeerinki. Ferrokromi luokitellaan sen sisältämän kromi- ja hiilipitoisuuden mukaan neljään eri ferrokromilaatuun: korkeahiilinen ferrokromi, ferrokromi, keskihiilinen ferrokromi sekä matalahiilinen ferrokromi. Sekä korkeahiilinen ferrokromi että ferrokromi sisältävät hiiltä noin 6-9 %, mutta korkeahiilinen ferrokromi sisältää kromia yli 60 % ferrokromin sisältäessä kromia vain noin 50-60 %. Keskihiilinen sekä matalahiilinen ferrokromi sisältävät kromia noin 56-70 % ja niiden sisältämän hiilen määrä on huomattavasti vähäisempi, 1-4 % keskihiilisellä ferrokromilla ja jopa alle 1 % matalahiilisellä ferrokromilla. Ferrokromia käytetään ruostumattoman teräksen valmistuksessa teräksen pinnoittamiseen, jolloin kromi reagoi hapen kanssa muodostaen suojaavan kerroksen.<sup>6</sup>

Ferrokromin tuotantoon käytetään yleensä uppokaariuunia (*Submerged-Arc Furnace, SAF*). Ferrokromin valmistus on korkeassa lämpötilassa tapahtuva karboterminen pelkistysreaktio, jossa kromiittimalmin sulattaminen uppokaariuunissa tapahtuu hiilipitoisen pelkistimen, useimmiten koksen, avulla.<sup>6</sup> Tästä johtuen uppokaariuunilla valmistetun ferrokromin hiilipitoisuus on korkea. Malmin sulatusprosessi on aina runsaasti energiaa vaativa prosessi. Prosessiin vaadittava lämpötila saavutetaan uppokaariuunin elektrodikärkien väliin muodostuvan fysikaalisen ilmiön; valokaaren avulla.

Uppokaariuuni voidaan jakaa viiteen eri alueeseen:<sup>7</sup>

1. kaasumainen alue uunin katon ja malmin välissä, joka sisältää suurimmaksi osaksi hiilimonoksidia,
2. malmialue, jossa tapahtuu malmin kuumentaminen ja pelkistäminen kiinteässä olomuodossa,
3. malmin sulatusalue elektrodikärkien ympärillä, joka sijaitsee kuona-alueen yläpuolella,
4. sula kuona-alue, johon kerääntyy malmin oksidit, prosessin tehostamista lisäaineet sekä pelkistymättä jäänyt kromiitti
5. sula metalliseoskerros, jossa on suhteellisen yhtenäinen lämpötila.

Uppokaariuunin kaaviokuva on esitetty kuvassa 1.



Kuva 1. Kaaviokuva uppokaariuunista<sup>7</sup>

Uppokaariuuni on todella iso, joten sinne syntyy prosessin aikana monia eri lämpötila-alueita. Nämä eri lämpötila-alueet synnyttävät haasteita tasalaatuisen ferrokromin tuottamisen, hyvän saannon aikaansaamisen sekä uunin tehokkaan käytön suhteen.<sup>7</sup> Nämä kaikki asiat vaikuttavat myös kuonan syntyyn. Mikäli lämpötiloja pystyttäisiin hallitsemaan paremmin, ferrokromin tuotanto tehostuisi ja täten syntyvä kuona ei sisältäisi niin paljon kromia. Koska lämpötilojen helppo hallinta on tällä hetkellä saavuttamattomissa, uppokaariuunien mallintaminen ja sen avulla uunin sekä kemiallisten että fysikaalisten olosuhteiden hallitseminen on tärkeässä asemassa.

Uppokaariuunin olosuhteita on pyritty mallintamaan lukuisilla matemaattisilla mallintamismenetelmillä. Eräs näistä mallintamistavoista on numeerinen virtausdynamiikka (*Computational Fluid Dynamics, CFD*), jonka avulla numeerisesti arvioidaan erilaisten kaasujen ja nesteiden käyttäytymistä.<sup>7</sup> Tällä hetkellä uppokaariuunille ei ole kuitenkaan olemassa koko tuotantoprosessia kattavaa mallintamistapaa, sillä uppokaariuunin toimintaprosessi on monimutkainen ja riippuvainen myös sinne syötetyn malmin koostumuksesta. Myös numeerisen virtausdynamiikan käytössä tarvitaan koko prosessin kuvaamiseen useita ala-mallituksia, joiden avulla mallinnusta saadaan tarkennettua.

Kromikuonan synnyn määrään ei vaikuta pelkästään käytetty uuni. Avainasemassa on myös käytetty malmi: mitä suurempi prosenttiosuus malmista on kromia, sitä vähemmän kuonaa syntyy. Tyypillisesti kromimalmi sisältää kromia noin 25-31 %.<sup>8</sup> Ferrochromin tuotantoprosessia suunnitellessa tulee ottaa huomioon myös se, että käytetty malmi sisältää myös rautaa. Täten kromin oksidien pelkistyminen alkaa vasta, kun raudan oksidien pelkistyminen on tarpeeksi pitkällä.

### **2.1.3 Kromikuonan koostumus**

Kromipitoinen kuona koostuu ferrokromin tuotannossa esiintyvän malmin sivukiven ja ferrokromin tuotantoprosessin aikana lisättyjen aineiden seoksesta.<sup>9</sup> Yleisimpiä prosessiin lisättyjä aineita ovat koksen lisäksi kvartsiittia sekä alumiinioksidia sisältävät materiaalit paljon magnesiumia sisältäviä malmien kompensoimiseksi prosessissa, kun taas paljon alumiinia sisältävien malmien kohdalla lisättyihin aineisiin lukeutuvat magnesium- ja kalsiumoksideja sisältävät materiaalit.<sup>10</sup> Näiden aineiden lisäksi kuonassa on kuonan joukkoon joutunutta ferrokromia.<sup>11</sup> Ferrochromin tuotannon aikana lisätyt aineet vaikuttavat malmin ominaisuuksiin esimerkiksi muuttamalla malmin sulamislämpötilaa tai viskositeettia. Ferrochromin tuotannossa syntyneet kuonat sisältävät usein pääosin alumiinioksidia, magnesiumoksidia sekä piidioksidia. Lisäksi kuona sisältää pienemmissä määrin kalsiumoksidia sekä erilaisia kromin oksideja. Kromipitoisen kuonan sisältämä kromipitoisuus vaihtelee 2-12 % välillä.<sup>10</sup>

Kromin talteenotto joko jo ferrokromin tuotannon aikana tai siitä syntyneestä kuonasta olisi tärkeää, sillä kromi(VI):n pelkistävän käyttäytymisen<sup>12</sup> takia se on hyvin myrkyllistä, mutageenistä sekä karsinogeenistä.<sup>10</sup> Kromin sekä muiden kuonan sisältämien alkuaineiden hapetuslukuihin pystytään vaikuttamaan prosessin aikana käytetyn hapen osapaineella sekä käytetyllä lämpötilalla. Alhaisissa lämpötiloissa kromi syntyy lähinnä hapetustilalla III, kun taas korkeassa hapen osapaineessa voi syntyä enemmän kromia hapetustilalla VI kuin alhaisissa osapaineissa.<sup>9</sup> Taulukossa 2 on esitetty kolmen erilaisen ferrokromikuonan koostumukset niiden alkuaineiden sekä yhdisteiden osalta, joita kuonissa eniten esiintyy.

Taulukko 2. Ferrokromikuonien koostumukset (%)<sup>10, 13, 14</sup>

Yhdiste	Kuona 1	Kuona 2	Kuona 3
Cr	0,003	5	-
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	-	2
Fe	3	1	-
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	-	1
Mg	18	-	-
MgO	-	32	36
Ca	3	-	-
CaO	-	1	-
Al	13	-	-
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	30	26
Si	14	-	-
SiO <sub>2</sub>	-	29	34

#### 2.1.4 Kromikuonan ympäristövaikutukset

Kromikuonan negatiiviset ympäristövaikutukset johtuvat suurimmaksi osaksi kuonan sisältämästä kromi(VI):sta. Kromi esiintyy yleensä hapetusluvuilla III sekä VI, joista käytännössä miltei kaikki hapetustilalla VI esiintyvä on antropogeenistä eli ihmisen aikaansaamista lähteistä peräisin.<sup>15</sup> Kromin määrä ilmoitetaan usein kokonaiskromin määränä, sillä sitä määritettäessä hapetusasteen säilyttäminen esikäsittelyn ajan samana saattaa olla haasteellista tai jopa mahdotonta. Tämän ominaisuuden vuoksi ympäristölle syntyviä vaikutuksia arvioitaessa on hyvä ottaa huomioon kokonaiskromin määrä, sillä hapetusluvun muuttuminen on mahdollista myös luonnossa esimerkiksi mangaanioksidien läsnä ollessa. Tällöin mangaanioksidi hapettaa kromi(III):n kromi(VI):ksi. Yleensä kuitenkin on niin, että kromi(VI) pelkistyy vaarattomampaan

muotoon kromi(III):ksi. Tämä pelkistymisprosessi johtuu useimmiten läsnä olevasta orgaanisesta materiaalista happamissa olosuhteissa tai maaperän sisältämästä raudasta. Yleisemmin ilmaistuna kromin leviämistä ympäristöön kontrolloivat kolme erilaista reaktiota: jo edellä mainittu hapetus-pelkistysreaktiot, saostus-liuotusreaktiot sekä sorptio-desorptioreaktiot.<sup>16</sup>

### **2.1.5 Kromikuonan jatkokäyttö**

Kromikuonan jatkokäyttö on tällä hetkellä sen määrään nähden liian vähäistä. Kuonaa syntyy yhtä miljoonaa tonnia tuotettua ferrokromia vastaan 1-1,2 miljoonaa tonnia.<sup>17</sup> Kuonasta suuri osa menee loppusijoituspaikalleen ilman mitään jatkokäyttöä. Tämä tarkoittaa sitä, että kuonien kaatopaikat vaativat paljon tilaa. Jatkokäyttö olisi tilan säästämisen lisäksi tärkeää myös taloudelliselta kannalta tarkasteltuna. Vaikka kuonalle ei keksittäisi jatkokäyttöä, tulee se siitä huolimatta immobilisoida jollain tapaa. Tämän vuoksi immobilisoidulle kuonalle on yritetty keksiä sovellutuksia ja joitain sille on kehitettykin.

Kromikuonaa käytetään täyteaineena esimerkiksi betonissa, tien rakennuksessa tai talonrakennuksessa. Kromikuona on teknisiltä ja aineellisilta ominaisuuksiltaan houkutteleva materiaali, mutta sen mahdolliset terveys- ja ympäristöhaitat ovat vaikuttaneet sen käyttöön.<sup>17</sup> Betonin valmistuksessa kromikuonaa voidaan käyttää kalkkikiven sijaan täyteaineena. Sillä on kalkkikiveen verrattuna joitakin parempia ominaisuuksia, kuten suurempi tiheys, parempi veden läpäisemättömyys, kuluman sekä pakkasen kesto.<sup>18</sup> Tien päällystämässä kromikuonalla voidaan korvata perinteisesti käytettyjä rakeisia materiaaleja, kuten kalkkikiveä. Valokaariuunissa syntyneen ilmajäähdytetyn kuonan hyviin ominaisuuksiin lukeutuvat sen alhainen savi- sekä orgaanisen aineksen pitoisuus sekä sillä on kova ja huokoinen pinta. Lisäksi kromikuona kestää hyvin kulutusta.<sup>19</sup>

Metallien talteenotto kuonasta on tällä hetkellä vähäistä, mutta joitain menetelmiä tätäkin varten on kehitetty. Vanhimmat metallin erottelumenetelmät ovat magneettinen erottelu sekä tiheyteen perustuva erottelu. Kummatkin menetelmät vaativat toimiakseen kuonan murskaamista; mitä hienojakoisemmaksi kuona saadaan murskattua, sitä paremmin

kyseiset erottelumenetelmät toimivat. Myös näiden kahden menetelmän yhdistelmää on käytetty, mutta useissa tapauksissa kuonasta erotellun metallin laatu ei ole kovin hyvä.<sup>11</sup>

Seulonta on tiheyteen perustuva menetelmä, jolla kuonasta voidaan ottaa talteen metalleja. Tiheyteen perustuvia seulontamenetelmiä on kehitetty useita, joista eräs on Batac-seula. Kyseistä menetelmää oli aiemmin käytetty hiilen sekä malmien käsittelyyn. Kun kyseistä menetelmää alettiin käyttämään ferrokromikuonan käsittelyyn 80-luvulla, sillä saatiin talteenotettua myyntikelpoista ferrokromia malmin sulatusmenetelmää edullisemmin. Batac-seulassa kuonan sisältämä metalli kerääntyy seulan alaosaan ja kuona ylimmäksi kerrokseksi. Näiden kerrosten välissä on kerros, joka sisältää sekä talteenotettavaa metallia, että kuonaa. Tämä kerrostuminen saadaan aikaiseksi käyttämällä vesikiertoa väliaineena.<sup>11</sup>

Batac-seulan käytön ongelmaksi muodostui se, että sen olisi pitänyt värähdellä hyvin taajaan, jotta painavammat metallipartikkelit saadaan siirtymään alimpaan kerrokseen tehokkaasti. Tämän toteuttaminen oli vaikeaa. APIC-seulat syrjäyttivätkin Batac-seulat ferrokromikuonan jatkokäsittelyssä. APIC-seuloissa vesi saatetaan kuonaan pulsseina jatkuvan virtauksen sijaan. Näiden vesipulssien tiheyttä pystytään säätelemään tietokoneen avulla, jolloin olosuhteita voidaan tarpeen mukaan muuttaa.<sup>11</sup> Seulontaa tehdessä tulee ottaa huomioon se seikka, että prosessissa käytetty vesi saattaa aiheuttaa epätoivottua Cr(VI):n mobilisoitumista ympäristöön. Tämän poistaminen käytetystä vedestä olisi ympäristön kannalta tärkeää. Kromi(VI):n poistamiseksi kuonasta käytettyjä menetelmiä ovat rautasulfaattipelkistys sekä kaksin adsorptioprosessit.<sup>10</sup>

## **2.2 Rauta- sekä terästuotannon kuonat**

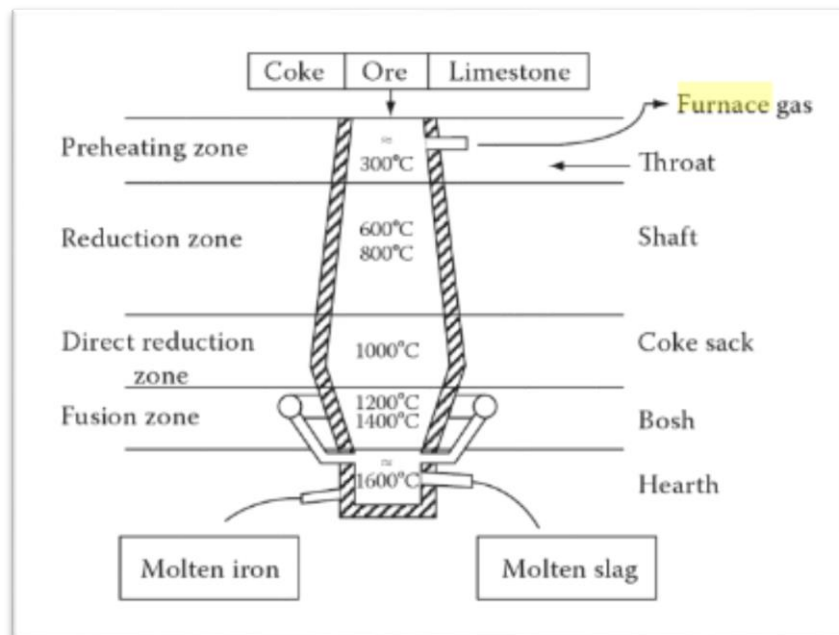
### **2.2.1 Raudan sekä teräksen valmistus**

Raudan valmistuksessa käytetään masuuniuunia (*Blast Furnace, BF*). Kuvassa 2 on esitetty masuuniuunin kaaviokuva, jossa näkyy myös uunin eri lämpötila-alueet. Kyseinen uuni on suljettu systeemi, johon raudan valmistuksessa tarvittavia aineita lisätään jatkuvalla syötöllä uunin yläosan kautta. Näihin aineisiin sisältyvät raudan valmistukseen tarvittavan malmin, joko magnetiitin tai hematitiitin lisäksi lämpötilan

nostamiseksi lisättävät koksi ja happi sekä sivukiven sekoittumisen sulaan rautaan estävä dolomiitti tai kalkkikivi. Masuuniuunin tuotantoprosessia voidaan pitää käynnissä useitakin vuosia putkeen ja sen toiminta tarvitsee pysäyttää vain mahdollisia korjaus- tai muutostoimenpiteitä varten. Masuuniuuni on säilyttänyt asemansa käytetyimpänä raudan valmistusmenetelmänä, koska käytettävien raaka-aineiden, kuten koksen, laatu on parantunut ja se on täten tehostanut raudan tuotantoprosessia ja vähentänyt syntyvän kuonan määrää.<sup>20</sup>

Masuuniuunin keskeisimmät prosessit on jaoteltu seuraavasti Ghoshin ja Chatterjeen kirjassa *Iron and Steelmaking: Theory and Practice*:<sup>20</sup>

- ❖ raaka-aineiden kosteuden poistaminen
- ❖ rautaoksidien pelkistäminen hiilimonoksidin avulla
- ❖ hiilen kaasuunuttaminen hiilidioksidin avulla
- ❖ kalsiumkarbonaatin erottaminen
- ❖ rauta(II)oksidin sekä joidenkin muiden oksidien pelkistäminen hiilen avulla
- ❖ koksen ja hiilen palaminen suutinten edessä, joista esilämmitettyä ilmaa puhalletaan prosessiin



Kuva 2. Masuuniuuni<sup>21</sup>



Teräksen valmistukseen käytetään emäshappimellotusta (*Basic Oxygen Furnace, BOF*) ja valokaariuunia (*Electric Arc Furnace, EAF*). Emäshappimellotuksessa tapahtuvaa teräksen valmistusta varten tarvitaan yleensä masuuniuunissa valmistettua rautaa, johon puhalletaan konventterissa puhdasta happea. Tällä hapen lisäyksellä pyritään poistamaan raudasta erityisesti pii, mutta myös muita alkuaineita. Hapen lisäyksen rinnalla konventteriin lisätään myös sulatteita, joiden avulla poistetaan epäpuhtauksia sekä seosaineita, joiden avulla teräkselle saadaan aikaseksi sille toivottuja ominaisuuksia.<sup>22</sup>

Valokaariuunissa valmistetaan terästä yleensä romuraudasta, jota saadaan joko terästä käsitteleviltä tehtailta tai kuluttajien rautaa sisältävistä jätteistä. Lisäksi suoraan pelkistettyä rautaa saatetaan käyttää lähtömateriaalina teräksen tuotantoon valokaariuunilla. Valokaariuunissa rauta laitetaan niin kutsuttuun koriin, joka peitetään. Tämän kannen läpi tulee grafiittielektrodi, joka synnyttää raudan ja elektrodin välille valokaaren. Kyseisessä prosessissa sekä sähkövirta että valokaarella syntyvä säteilyenergia saa aikaan lämpötilan kasvamisen ja tätä kautta sulamisprosessin. Koska sulamisprosessi on sitä tehokkaampi, mitä enemmän koreissa on sulaa rautaa, niin valokaariuunia käytetäänkin nykyään yhä useammin vain raudan sulattamiseen, jolloin raudan jatkokäsittely teräkseksi suoritetaan senkkauunissa (*Ladle Furnace, LF*).<sup>22</sup> Ruostumattoman teräksen valmistuksessa käytetään sekä edellä mainittua valokaariuunia että argon-happimellotusta (*Argon Oxygen Decarburization, AOD*). Argon-happimellotus suoritetaan EAF-uunissa sulatetulle raudalle. Argon-happimellotus koostuu kolmesta vaiheesta: mellotuksesta, pelkistyksestä sekä rikin poistovaiheesta.<sup>6</sup>

### 2.2.2 Rautapitoisten kuonien koostumus

Rautapitoista kuonaa syntyy rauta- sekä terästuotannon sivutuotteena ja erilaiset rautapitoiset kuonat jaotellaan sen mukaan, minkä valmistusmenetelmän kautta ne ovat syntyneet.<sup>3</sup> Raudan tuotannossa käytetyssä masuuniuunissa syntynyt kuona koostuu suurelta osin silikasta ja alumiinista sekä lisätyistä magnesium- ja kalsiumoksidoista. Emäshappimellotuksessa sekä valokaariuunissa, joita käytetään terästuotannossa, syntyneiden kuonien koostumus muistuttaa masuuniuunissa syntynyttä kuonaa, mutta ne sisältävät huomattavasti enemmän rautaa sekä mangaania.<sup>1</sup>

Raudan tuotannossa kuonaa syntyy rautapitoisista kuonista kaikkein eniten. Kyseisen kuonan rautapitoisuus on alhainen, alle 2 %, tästä johtuen raudan talteenottoa ei yritetä tehdä. Kuona sisältää raudan lisäksi monia muita alkuaineita, kuten As, Ba, Cd, Cr, Pb, Hg, Se ja Ag. Terästuotannon prosesseissa käytetään BOF- ja EAF –menetelmiä. Tätä kautta syntyneen kuonan pääkomponentteihin lukeutuvat CaO, Fe, SiO<sub>2</sub>, MgO sekä MnO, mutta näiden lisäksi kuonissa voi esiintyä muitakin yhdisteitä, sillä kuonien koostumus riippuu louhitusta malmista sekä käytetystä teräksen valmistusprosessista.<sup>1</sup>

Toisin kuin rautakuona, teräskuona sisältää rautaa sen verran metallisena rautana, oksideina sekä mineraaleina, että kuonaa voidaan rikastaa. Lisäksi teräskuonaa voidaan kierrättää teräksen tuotantoprosessissa korvaamaan dolomiittia tai kalkkikiveä, jolloin terästuotannon kuluja saadaan vähennettyä. Kuonaa kierrätettäessä siihen kertyy kuitenkin ylimäärin rikkiä sekä fosforia, joita tulee poistaa välillä kuonasta, jotta kuonan prosessia edistävät ominaisuudet säilyvät. Fosforin poisto voidaan suorittaa poistamalla kuonan fosforia sisältäviä dikalsiumsilikaatteja magneettisesti.<sup>23</sup>

Metalliseoksiin lukeutuvan ruostumattoman teräksen tuotannossa käytettyjä menetelmiä ovat valokaariuuni sekä argon-happimellotus.<sup>1</sup> Syntyvä kuona sisältää raudan, kromin sekä nikkelin metalliseoksia, rauta- sekä kromioksideoja, kalsium-, magnesium- ja alumiinisilikaatteja sekä kalsium- ja magnesiumoksideoja. Kuonassa esiintyy myös monia mineraaleja. Ruostumattoman teräksen sekä teräksen kuonat muistuttavat toisiaan, mutta sen SiO<sub>2</sub>-pitoisuus on huomattavasti suurempi. Lisäksi AOD-kuona sisältää runsaasti kromia sekä jonkin verran nikkeliä, mutta ei juurikaan rautaa, joten raudan talteenotto ruostumattoman teräksen kuonasta ei ole tärkeää. Taulukossa 3 on esitetty joidenkin eri rautapitoisten kuonien koostumukset niissä eniten esiintyvien yhdisteiden sekä alkuaineiden osalta.

Taulukko 3. Rautapitoisten kuonien koostumukset (%)<sup>24-26</sup>

Yhdiste	BF	BOF	BOF	EAF	EAF
CaO	30-40	45-52	40-50	24-29	35-60
SiO <sub>2</sub>	32-40	13-16	10-20	6-15	15-20
FeO	<1	5-20	10-35	27-34	10-30
MgO	12-18	4-6	5-15	3	5-15
MnO	<1	4-7	4-9	6-16	<10
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7-11	1-2	1-7	12-14	3-10

### 2.2.3 Rautapitoisten kuonien ympäristövaikutukset

Raudan tuotannossa syntyneen kuonan sisältämät alkuaineet, kuten As, Ba, Cd, Cr, Pb, Hg, Se ja Ag, ovat sitoutuneet kuonaan sen verran tiukasti, että TCLP-testin (*Toxicity Characteristic Leaching Procedure*) mukaan liukenevat pitoisuudet ovat niin alhaisia, etteivät ne ylitä kyseisten alkuaineiden liukenemiselle määriteltyjä raja-arvoja. TCLP-testillä yritetään simuloida olosuhteita, jotka kuonan loppusijoituspaikalla tai uudelleenkäyttökohteessa vallitsevat. Proctor *et al.*<sup>3</sup> oli tutkinut edellä mainittujen alkuaineiden liukenemistä rautapitoisista BF-, BOF- sekä EAF-kuonista TCLP-testin avulla happamissa olosuhteissa käyttäen U.S. EPA SW-846 menetelmää 1311. Myöskään teräskuona ei ylitä TCLP-testin raja-arvoja, joten sitä ei pidetä ongelmajätteenä. Ruostumattoman teräksen tuotannossa syntyvässä kuonassa kromin liukeneminen suurissa määrissä sen sijaan on mahdollista ja täten AOD-kuona luokitellaankin ongelmajätteeksi.<sup>1</sup>

Taulukossa 4 esitetään TCLP-testissä liuenneiden alkuaineiden pitoisuudet sekä niille määritetyt raja-arvot. U.S. EPA SW-846 menetelmän 1311<sup>27</sup> TCLP-testissä liuoksen ja kiinteän aineen suhde (L/S) on 20. TCLP-testiä varten tutkittavan näytteen partikkelikokoa tulee pienentää ja mikäli tutkittava näyte sisältäisi nestettä, tulisi se ottaa talteen ja analysoida erikseen. TCLP-testissä liuotukseen käytetään kuonan pH:n käyttäytymisestä riippuen yhtä tai kahta uuttoliuosta:

- 1) Lisätään 5,7 ml väkevää etikkahappoa 500 ml:n ultrapuhdasta vettä, jonka jälkeen lisätään 64,3 ml 1 mol/l NaOH ja laimennetaan litraksi. Liuoksen pH on  $4,93 \pm 0,05$ .
- 2) Lisätään 5,7 ml väkevää etikkahappoa ultrapuhaaseen veteen. Täytetään litran merkkivilavuuteen. Liuoksen pH on  $2,88 \pm 0,05$ .

Tehdään pienellä 5,0 g näytteellä menetelmän 1311 mukainen testi siitä, käytetäänkö varsinaisessa TCLP-testissä vain toista uuttoliuosta vai molempia. Testin tarkoituksena on saada pH näyteliuoksessa alle viiden. Kun ollaan saatu käytettävä uuttoliuos/-liuokset selville, suoritetaan varsinainen TCLP-testi. Sen suorittamiseksi tulee ottaa vähintään 100 g näyte tutkittavasta materiaalista. Mikäli TCLP-testiä varten tehtäviä mittauksia varten yksi uutto ei tuota riittävästi liuosta, voidaan se tehdä useammassa osassa ja yhdistää liuokset ennen määritysten tekoa.

Tutkittavan materiaalin punnitsemisen jälkeen lisätään 20-kertainen määrä uuttoliuosta ja lisätään se näytteeseen. Tämän jälkeen astia suljetaan ja sekoitetaan sitä 18±2 tuntia. Sekoituksen jälkeen näyte suodatetaan 0,6-0,8 µm:n lasikuitusuodattimella ja mikäli tutkitaan metallien mobiilisuutta, niin suodattimet myös happopestään. Suodattamisen jälkeen liuoksen pH mitataan ja asetetaan alle kahteen, mikäli se ei ole valmiiksi sen alle. Tästä liuoksesta voidaan sitten suorittaa halutut määrytykset TCLP-testiä varten. Taulukosta 4 nähdään, että kyseisessä tutkimuksessa kaikkien alkuaineiden pitoisuudet jäävät huomattavasti niille määriteltyjä raja-arvoja alhaisemmiksi.<sup>3</sup>

Taulukko 4. TCLP-testin tulokset sekä raja-arvot<sup>3</sup>

Alkuaine	TCLP raja-arvo (mg/l)	BF (mg/l)	BOF (mg/l)	EAF (mg/l)
As	5	0,0048	0,0054	0,011
Ba	100	1,2	0,88	1,67
Cd	1	0,0054	0,01	0,037
Cr (VI)	5	0,026	ei hav.	0,018
kok. Cr	5	0,22	0,04	1
Pb	5	ei hav.	0,015	0,063
Hg	0,2	ei hav.	0,0005	0,00089
Se	1	ei hav.	ei hav.	0,0073
Ag	5	ei hav.	0,029	0,027

#### 2.2.4 Rautapitoisten kuonien jatkokäyttö

Teräskuonan jatkokäsittely riippuu monesta eri asiasta, kuten jäädytyslämpötilasta ja sitä kautta kuonan rakenteesta, kemiallisesta ja mineralogisesta koostumuksesta sekä kuonan käyttökohteesta. Usein kuonan raekoon pienentäminen on avainasemassa kuonan sisältämien rautaa sisältävien mineraalien sekä metallisen raudan talteenotossa, sillä magneettinen erottaminen on yleinen raudan talteenottotapa kuonasta.<sup>1</sup>

Rautapitoisia kuonia saatetaan käyttää metallin toissijaisena lähteenä tai sitten niitä voidaan käyttää monenlaisiin muihin käyttötarkoituksiin. Esimerkiksi masuuniuunissa syntyneen kuonan kohdalla mahdollisia jatkokäyttökohteita ovat kuonan käyttäminen teiden rakentamiseen, sementtiin, maantäyttöön sekä lannoitteena. Rautapitoisten kuonien jatkokäytön kohteesta riippuen kuonaa saatetaan käyttää niin sanotusti sellaisenaan tai tarvittaessa kapseloituna, jolloin se ei pääse suoraan tekemisiin

ympäröivän ympäristön kanssa. Terästuotannon kuonia kierrätetään usein prosessissa, sillä ne sisältävät runsaasti prosessissa tarvittavia mangaania, kalsiumoksidia sekä magnesiumoksidia.<sup>1</sup>

Teräskuonaa voidaan pitää heikkona klinkkerinä Portlandin sementin valmistuksessa, sillä se sisältää vähemmän  $C_3S$ :ää kuin perinteinen Portlandin sementti. Tämä ei ole kuitenkaan este kyseisen kuonan käytölle sementtiä valmistettaessa. Kiinassa on ollut markkinoilla jo yli 30 vuoden ajan teräskuonan, masuuniuunikuonan sekä Portlandin sementin sekoitus, jonka teräskuonapitoisuus on noin 40 %.<sup>28</sup> Kyseisen sementin etuihin lukeutuvat alhaisemmat energiakulut, korkeampi pidemmän aikavälin kovuus sekä parempi kulumisen kesto. Huonoihin puoliin kuuluvat hitaampi kovettumisaika sekä kovuuden alhaisuus aluksi Portlandin sementtiin verrattuna.

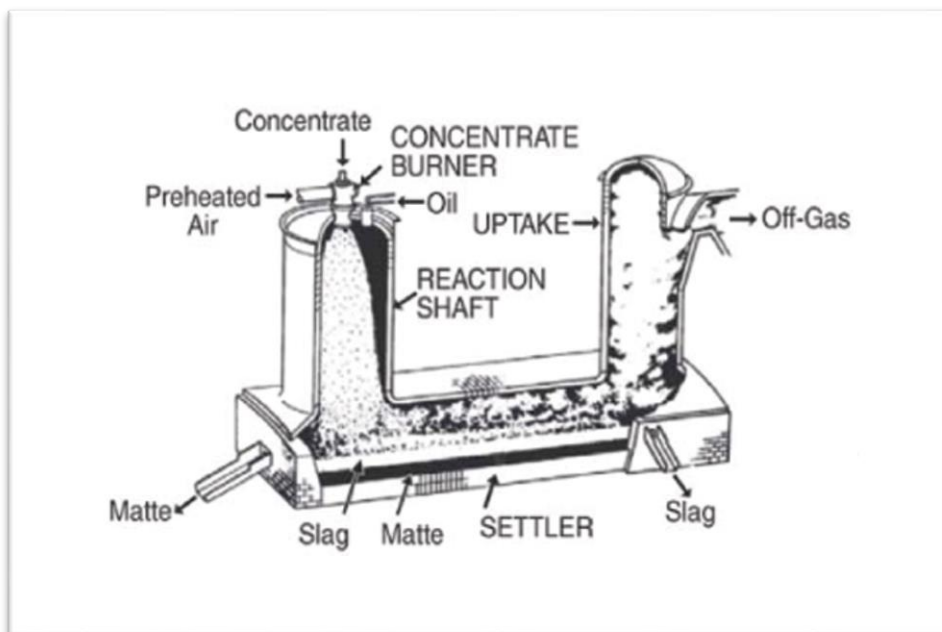
## **2.3 Kuparikuona**

### **2.3.1 Kuparin valmistus**

Kuparia esiintyy luonnossa useissa eri malmeissa. Näistä useat ovat sulfideja sisältäviä malmeja, joista esimerkkejä ovat muun muassa kuparikiisu, kuparihohde sekä borniitti. Kuparin valmistuksessa käytetään lukuisia eri menetelmiä johtuen esimerkiksi kuparin valmistukseen käytetyn malmin tai romukuparin ominaisuuksista. Kuparia voidaan tuottaa joko tuotantoerissä, osittain jatkuvasti tai jatkuvasti.<sup>29</sup> Kuparin valmistukseen käytetään lukuisia uuneja, joiden pääperiaate perustuu malmin sulattamiseen ja sitä kautta kuparin erotteluun, kuten monien muidenkin metallien kohdalla.

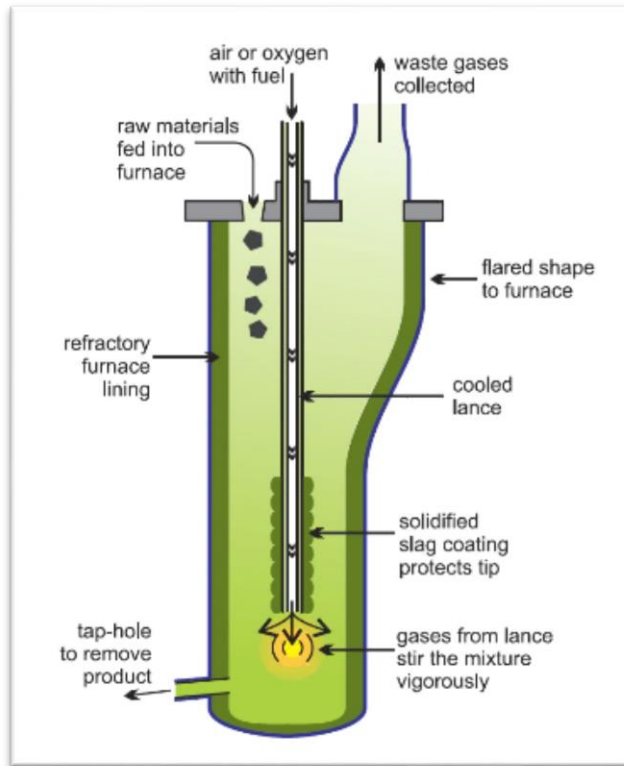
Kuparin sulattamiseen käytettävien uunien suuren lukumäärän takia esitellään tässä vain eniten käytetty ISASMELT-prosessi sekä lisäksi yksi kuparin sulattamiseen käytetty systeemi, joka on luotu Outokumpu Oyj:n toimesta, sillä se on yksi kolmesta liekkisulatukseen perustuvasta menetelmästä, joiden osuus vuonna 1995 muodosti 47 % maailman sulatetusta kuparista. Kyseisen menetelmän kaaviokuva on esitetty kuvassa 3. Liekkisulatuksessa paahdettu kuparimalmi syötetään uuniin. Kuparia esilämmitetään ensin, jonka jälkeen uuniin lisätään puhdasta happea, jonka avulla prosessi saa energian

jatkuakseen omasta palamislämmöstään. Prosessia säädellään tarvittaessa muuttamalla hapen konsentraatiota uunissa.<sup>30</sup>



Kuva 3. Outokumpu Oyj:n liekkisulatusmenetelmä<sup>31</sup>

ISASMELT-prosessi syntyi kahden eri tahon yhteistyön tuloksena. Nämä kaksi tahoja olivat MIM Process Technologies ja Australian Commonwealth Scientific and Industrial Research Organization (CSIRO). ISASMELT-prosessissa käytetään patentoitua Sirosmelt-menetelmää happirikastetun ilman sekä polttoaineen syöttämiseksi uuniin. Prosessiin syötetään jatkuvasti kivihiiltä, sulatusaineita sekä sulatettavaa malmaa pellettien muodossa. ISASMELT-prosessissa syntyy runsaasti rikkidioksidikaasua, joka poistuu muiden päästökaasujen joukossa, mutta sen hyviin puoliin kuuluvat tehokas malmin sulatusnopeus sekä moniin muihin kuparin tuotantoprosesseihin verrattuna vähäisempi prosessiin käytettävien aineiden kulutus.<sup>29</sup> ISASMELT-prosessia on sovellettu myös muiden metallien, kuten lyijyn ja nikkelin sulattamiseen. Kuvassa 4 on esitetty ISASMELT-prosessissa käytettävän uunin kaaviokuva.



Kuva 4. ISASMELT-prosessissa käytetty uuni<sup>32</sup>

### 2.3.2 Kuparikuonan koostumus

Tyypillinen kuparikuona koostuu raudasta, silikasta, alumiinioksidista, kalsiumoksidista sekä kuparista, kuparin pitoisuuden ollessa noin 0,5-2 % luokkaa. Rautaa sekä silikaa kuonassa on noin 30-40 % ja alumiinioksidia sekä kalsiumoksidia alle 10 %. Kuparimalmissa sulfidit sekä oksidit sitoutuvat kovalenttisesti kuparin ja raudan kanssa. Kuparia tuottaessa prosessiin lisätty silika saa aikaan vahvoja silikaattianioneja, jotka jäävät kuparikuonaan. Silikan käyttö prosessissa johtuu siitä, että sen avulla kupari saadaan eristettyä mahdollisimman hyvin.<sup>33</sup> Taulukossa 5 on esitetty erilaisten kuparikuonien koostumusta. Taulukkoon on sisällytetty kuonissa eniten esiintyvät yhdisteet sekä alkuaineet.

Taulukko 5. Kuparikuonien koostumukset (%)<sup>34-36</sup>

Yhdiste	Kuona 1	Kuona 2	Kuona 3
Cu	2	1	1
Fe	-	47	40
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	55	-	-
SiO <sub>2</sub>	31	26	32
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2	-	2
CaO	4	6	4
MgO	3	2	3
Co	0,04	0,04	-
Ni	0,02	0,02	-
Mn	0,3	-	-
S	1	0,2	-

### 2.3.3 Kuparikuonan ympäristövaikutukset

Shanmuganathan *et al.*<sup>37</sup> ovat todenneet tutkimuksessaan, että ISASMELT-prosessilla syntynyt kuparikuona ei ylitä TLCP-testissä alkuaineille määriteltyjä rajoja niiden liukenemisen suhteen. ISASMELT-prosessi on edullisin kuparin valmistusmenetelmä. Kyseisen tutkimuksen perusteella voitaisiin olettaa, että kuona ei aiheuta huomattavia ympäristövaikutuksia. Tässä tulee kuitenkin ottaa huomioon se, että kuparin tuottamiseksi on olemassa, kuten aiemmin on mainittu, useita eri menetelmiä, joten kuparikuonia on myös monenlaisia ja niiden ympäristövaikutukset voivat poiketa huomattavasti toisistaan.<sup>37</sup> Kyseisessä tutkimuksessa saavutetut TCLP-testin tulokset sekä raja-arvot kyseisille alkuaineille on esitetty taulukossa 6. Tutkimuksessa käytetty TCLP-menetelmä oli U.S. EPA SW-846 menetelmä 1311, jonka periaate on tarkemmin selitetty jo luvussa 2.2.3 rautapitoisten kuonien ympäristövaikutuksia läpikäydessä.



Taulukko 6. TCLP-testin tulokset sekä raja-arvot<sup>37</sup>

Alkuaine	TCLP raja-arvo (mg/l)	1. erä (mg/l)	2. erä (mg/l)	3. erä (mg/l)
Cu	-	2	2,2	2,98
Ni	-	0,03	0,08	0,11
Cr	5	0,12	0,15	ei hav.
Cd	1	0,01	0,01	0,02
Bi	-	ei hav.	0,18	0,02
Pb	5	ei hav.	0,1	0,14
As	5	0,03	0,04	0,07
Zn	-	0,03	0,08	0,12

### 2.3.4 Kuparikuonan jatkokäyttö

Kuparin tuotannossa jokaista tuotettua tonnia kohden syntyy noin 2,2 tonnia kuonaa. Tästä johtuen kuparikuonaa sekä jatkojalostetaan, että käytetään muihin prosesseihin. Kuonan jatkojalostuksessa talteen otettavia metalleja ovat pääosin kupari sekä koboltti. Kuparikuonien rakenne riippuu käytetystä kuonan jäähdytysmenetelmästä. Kuonaa nopeasti jäähdytettäessä vedellä syntyy amorfinen kiteinen rakenne, kun taas hitaasti jäähdyttämällä saadaan aikaiseksi kova ja tiheä kiderakenne.<sup>33</sup>

Kuparikuonan jatkojalostukseen käytetään kolmea eri menetelmää: pyrometallurginen, pyro-hydrometallurginen sekä hydrometallurginen menetelmä. Pyrometallurginen menetelmä perustuu karbotermiseen pelkistämiseen, jonka kautta syntyy metalliseos, joka sisältää runsaasti rautaa sekä kobolttia ja kuparia. Kyseisestä metalliseoksesta talteenotetaan vain koboltti ja kupari, sillä rauta ei ole tarpeeksi arvokasta talteenotettavaksi. Pyro-hydrometallurgisessa prosessissa muodostetaan ensin metalliseos pyrometallurgisesti, jonka jälkeen syntynyt seos uutetaan rikkihappoon aiheuttaen raudan ja kobolttin liukenemisen. Uttoliuoksesta saadaan koboltti talteen H<sub>2</sub>S:n avulla, jolloin syntyy kobolttisulfidia. Jäljelle jäänyt liuos prosessoidaan götiittisaostamisen, dehydraation, kontrolloidun pelkistämisen ja uudelleen hapettamisen kautta  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:ksi. Hydrometallurgisella prosessilla saadaan aikaiseksi kupari(I)sulfidia, kupari(I)oksidia tai metallista kuparia. Kyseinen prosessi perustuu flotaatioon.<sup>33</sup>

Mikäli kuparikuonaa ei jatkojalosteta, pystytään sitä hyödyntämään sementin sekä betonin täyteaineena. Tällä hetkellä yleisin sementtityyppi on portlandsementti, jonka valmistusprosessi vaatii runsaasti energiaa ja tuottaa ilmansaasteita, kuten hiilidioksidia. Tämän prosessin tuottamia ongelmia pystytään vähentämään hyödyntämällä sementin valmistuksessa kuparikuonaa. Kuparikuonan käyttöä sementin täyteaineena puoltaa eniten nimenomaan ympäristön kannalta paremmat ominaisuudet sekä energian säästö verrattuna perinteiseen sementin valmistukseen. Sementtiklinkkerin valmistuksessa kuparikuona, joka sisältää runsaasti rautaa, alentaa prosessiin tarvittavaa lämpötilaa huomattavasti johtuen kuonan sisältämästä  $\text{FeSiO}_3$ :sta, jonka sulamispiste on alhainen. Lisäksi kuparikuonasta valmistetulla sementillä on todettu olevan parempia ominaisuuksia kuin rautajauheesta valmistetulla sementillä. Esimerkiksi sen lujuus on jopa parempi kuin perinteisellä tavalla valmistetulla sementillä.<sup>38</sup>

### **3. Kuonan liuotusmenetelmät**

Kuonan liuottamiseksi voidaan käyttää useita menetelmiä. Tässä työssä liuotuksen tehostamiseksi käytettyjä menetelmiä olivat ultraääniavusteinen liuotus, mikroaaltouunihajotus sekä pienoisautoklaavihajotus. Mikroaaltouunihajotusta sekä pienoisautoklaavihajotusta käytettiin kokonaishajotuksen aikaansaamiseksi. Ultraäänihajotusta käytettiin kuonan liuottamiseen kokonaishajotusta lievemmissä olosuhteissa. Kuonan liuotusmenetelmien tehokkuuteen vaikuttaa huomattavasti käytetyt reagenssit. Lisäksi kuonan liukenemistä pystytään tehostamaan jauhamalla kuona raekooltaan mahdollisimman pieneksi. Kuonaa jauhettaessa tulee varmistaa, että jauhamiseen käytetty väline, esimerkiksi laboratorioissa käytetty kuulamyly on valmistettu materiaalista, joka ei pääse jauhautumaan kuonan sekaan ja täten kontaminoi näytettä.

Liuotusmenetelmien tehokkuutta sinänsä on helppo vertailla; korkeimman prosenttiosuuden saavuttanut liuotusmenetelmä on tehokkain. Käytännössä asia ei ole kuitenkaan aina näin helppo. Myös liuotusmenetelmiä valittaessa, etenkin teollisuuden käyttöön, tulee ottaa huomioon liuotusmenetelmän tehokkuuden sekä kustannusten suhde. Jotta liuotusmenetelmä olisi varteenotettava, on menetelmän oltava sellainen, että sitä käyttämällä on mahdollista saavuttaa taloudellista hyötyä. Kustannustehokkuuden lisäksi on myös otettava huomioon käytettävän liuotusmenetelmän turvallisuusseikat. Jotkin menetelmät saattavat olla niin vaarallisilla reagensseilla suoritettuja, että niitä ei voida turvallisesti toteuttaa teollisessa mittakaavassa. Myös ympäristölle aiheutuvat haitat tulee ottaa huomioon, myös jo ihan sen takia, että useiden aineiden ja yhdisteiden päästöille on asetettu rajoituksia, joita tulee noudattaa.

#### **3.1 Ultraääniavusteinen liuotus**

##### **3.1.1 Periaate**

Ultraääniavusteinen liuotus on liuotusmenetelmien tehostamiseen helppo ja nopea menetelmä. Liuottamiseen ei käytetä kovinkaan korkeita lämpötiloja, toisin kuin monissa muissa menetelmissä. Ultraääniavusteisella liuotuksella ei kuitenkaan yleensä päästä yhtä

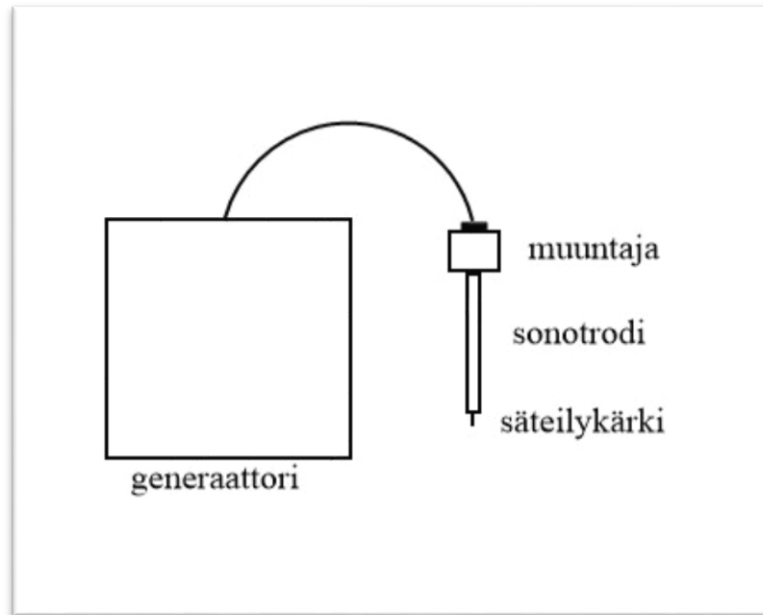
tehokkaaseen liuotustehoon kuin esimerkiksi mikroaaltoavusteisella hajotuksella tai pienoisautoklaavihajotuksella. Sillä voidaan kuitenkin korvata useita perinteisiä liuotusmenetelmiä sekä joitain modernimpiakin menetelmiä.<sup>39</sup> Kirjallisuudesta löytyy paljon viittauksia ultraäänen käyttöön eri yhdisteiden tai alkuaineiden liuottamiseksi ruoka-aineista, kuten hedelmistä ja vihanneksista.<sup>40-42</sup>

Ultraääniavusteinen liuotus perustuu sonokemialliseen ilmiöön, jossa liuotettavan näytteen pintaan syntyy mikroskooppisen pieniä kavitaatiokuplia.<sup>43</sup> Nämä kuplat kasvavat epästabiiliin kokoon ja hajoavat tuottaen korkean paikallisen energiapurkauksen. Näiden purkausten aikana kavitaatiokuplien alueella syntyy jopa tuhansien asteiden lämpötiloja ja korkeita paineita. Kavitaatiokuplia on olemassa kahta eri tyyppiä: stabiileja sekä hetkellisiä. Stabiilit säilyvät usean kierron ajan ja niiden koko vaihtelee hajoamiskoon ympärillä, kun taas hetkelliset kavitaatiokuplat säilyvät korkeintaan muutaman kierron ajan, jona aikana ne tuplaavat kokonsa ja hajoavat sitten pienemmiksi kupliksi. Kavitaatioprosessin aikana reagenssien vaikutus näytteeseen on tehokasta.

Ultraäänikäsittelyn suurin hyöty on se, että usein liuotusaikaa saadaan lyhennettyä huomattavasti verrattuna perinteisiin menetelmiin, jotka ovat usein aikaa vieviä. Lisäksi ultraäänikäsittelyssä voidaan käyttää useita eri näytekokoja ja samaan aikaan ultraäänihauteeseen voidaan laittaa erilaisia reagensseja sisältäviä näytteitä. Lisäksi ultraäänihaude on hyvin helppokäyttöinen sekä halpa menetelmä.<sup>39</sup> Menetelmän huonoihin puoliin lukeutuvat ultraäänilaitteen tehon lasku ajan saatossa, toistettavuuden sekä käsittelyiden uusittavuuden heikkous.<sup>43</sup>

### **3.1.2 Laitteisto**

Kaikki ultraäänisysteemit sisältävät muuntajan, joka muuttaa sähköenergian äänienergiaksi värähtelemällä ultraäänitaajuuksilla, jolloin syntyy ultraääntä. Muuntajia on erityyppisiä, mutta kaikissa niissä periaate on sama. Muuntajalla aikaansaatu ultraääni säteilytetään emitterin avulla, joka on joko haude- tai anturityyppinen. Anturityyppiseen ultraäänisysteemiin on usein liitetty sonotrodi, jolla pystytään säätämään säteilyn intensiteettiä. Kuvassa 5 on esitetty anturityyppisen ultraäänisysteemin kaaviokuva.



Kuva 5. Anturityyppinen ultraäänisysteemi

Anturityyppisissä ultraäänisysteemissä syntyvän intensiteetin luokka on jopa 100-kertainen ultraäänihauteeseen verrattuna. Anturityyppistä ultraäänisysteemiä käytettäessä tuleekin ottaa huomioon se, että näytteen lämpötila saattaa nousta rajusti korkean amplitudin vuoksi. Tämän takia käytetään usein lämpötilakontrolloitua menetelmää. Lämpötilan kontrollointi on tärkeää varsinkin silloin, jos on mahdollista, että korkea lämpötila saa aikaan tutkittavan aineen hajoamisen kokonaan. Lisäksi ultraäänikäsittely saattaa muuttaa liuotuksessa käytetyn nesteen fysikaalisia ominaisuuksia siten, että kavitaatiota ei saada aikaiseksi. Lämpötilan hallinta on huomattavasti helpompaa ultraäänihaudetta kuin anturityyppistä ultraäänisysteemiä käytettäessä. Anturityyppisen ultraäänisysteemin kohdalla kaikkein yksinkertaisin tapa saada lämpötilaa alennettua, on käyttää jäähäudetta.<sup>44</sup>

Anturityyppisiä ultraäänisysteemeitä on erilaisia. Anturityypin valintaan vaikuttaa se, millaista tutkimusta ollaan tekemässä. Esimerkiksi metalleja käsitellessä tulisi valita sellaisesta materiaalista valmistettu anturi, joka ei pääse aiheuttamaan kontaminaatiota näytteeseen. Joissain tapauksissa voidaan käyttää titaanista valmistettua anturia, mikäli se ei muuten häiritse määrittäviä.<sup>43</sup>

Ultraäänisysteemeitä on kehitetty laboratoriomittakaavan lisäksi myös teolliseen mittakaavaan sopiviksi. Molempia ultraäänisysteemeitä, ultraäänihaudetta ja anturityyppistä, käytetään sekä laboratoriomittakaavassa että teollisessa mittakaavassa.

Laboratoriomittakaavassa ultraäänihautetta käytetään suurempien näytemäärien kohdalla, kun taas pienempien näytemäärien kohdalla käytetään usein anturityyppistä ultraäänisysteemiä, sillä sen avulla ultraääni saadaan paremmin kohdistettua näytteeseen. Kuvassa 6 on esitetty ultraäänihaude.



Kuva 6. Teopal Bandelin Sonorex-ultraäänihaude

Ultraäänihauteet jaotellaan kolmeen eri luokkaan, joista kuvassa 6 esitetty kuuluu niin kutsuttujen perinteisen mallin ultraäänihauteisiin. Perinteisen mallin ultraäänihauteet ovat laboratorioissa kaikkein yleisimpiä. Niissä ultraäänihaude toimii aina vakioon säädetyllä taajuudella. Yleisimmin käytetty taajuus on 40 kHz. Joissakin perinteisissä ultraäänihauteissa lämpötilan muuttaminen on mahdollista. Monitaajuusultraäänihauteissa on yksi muuntaja ultraäänihauteen pohjassa sekä toinen sivuilla. Nämä kaksi muuntajaa toimivat yhtä aikaa, mutta kahdella eri taajuudella. Kolmannen tyyppin ultraäänihaude on jo hieman monimutkaisempi kahteen aiemmin mainittuun ultraäänihauteeseen verrattuna. Sen ominaisuuksiin kuuluu muun muassa mahdollisuus valita kahden erilaisen muuntajayhdistelmän välillä ja tehon säätäminen ja ultraäänihajotuksen tehon muuttaminen amplitudin säätämisen avulla. Lisäksi kyseisissä hauteissa saattaa olla valmiiksi säädetyjä hajotusohjelmia, joissa esimerkiksi taajuus vaihtelee. Lämmitysominaisuus on myös näissä hauteissa yleinen.<sup>44</sup>

Ultraäänihauteiden intensiteetti ei ole tasaisesti jakautunut hauteessa. Tämän takia sillä suoritettujen liuotusten tulokset eivät aina välttämättä ole yhtä pitäviä, mikäli näyte on sijainnut eri osassa ultraäänihaudetta käsittelyn aikana. Mikäli ultraäänihauteen käyttöä varten halutaan ottaa selville, missä kohtaa haudetta liuotusteho olisi korkeimmillaan, on mahdollista tehdä niin sanottu alumiinifoliotesti. Kyseisessä testissä asetetaan alumiinifolioterros koko hauteen alueelle ja suoritetaan ultraus. Ultrauksen jälkeen kaikkein eniten intensiteettiä kohdanneissa alueissa folio on reikiintynyt.<sup>44</sup>

## 3.2 Mikroaaltouunihajotus

### 3.2.1 Periaate

Mikroaaltouuneja valmistettiin alun perin kotitalouksien käyttöön ruokien lämmittämiseen. Myöhemmin kuitenkin tajuttiin sen potentiaali myös laboratoriokäytössä. Ihan ensimmäisissä tutkimuksissa laboratorioissa käytettiin tavallisia mikroaaltouuneja, mutta myöhemmässä vaiheessa niitä kehitettiin paremmin tutkimuskäyttöön sopiviksi. 1970-luvulta eteenpäin mikroaaltouuni on ollut perusväline analyttisen kemian tutkimuksessa.<sup>45</sup>

Mikroaaltouunihajotuksen avulla voidaan tehostaa hajotusta tai vaihtoehtoisesti saada käsittelyyn kuluva aika lyhemmäksi. Mikroaaltouunihajotus perustuu nimensä mukaisesti mikroaaltoihin. Monet materiaalit voivat olla vuorovaikutuksessa mikroaaltojen kanssa. Ne voivat joko kuljettaa, heijastaa ja/tai absorpoida niitä. Metallit ovat todella hyviä mikroaaltojen heijastajia ja täten ne eivät lämpiä mikroaaltojen vaikutuksesta.<sup>45</sup> Sen sijaan materiaalit, jotka absorpoivat mikroaaltoja, lämpiävät. Mikroaallot ovat pituudeltaan 1 mm:stä aina yhteen metriin. Tämä aallonpituus vastaa 300 MHz-300 GHz aluetta.<sup>46</sup> Mikroaallot vaikuttavat molekyyliin suoraan ionisella konduktiolla sekä dipolirotaatiolla. Ionisella konduktiolla tarkoitetaan ionien elektroforeettista liikkumista magneettikentässä ja dipolirotaatio tarkoittaa dipolien suuntautumista käytetyn magneettikentän mukaisesti.<sup>47</sup>

Ioninen konduktio liuksissa tarkoittaa ionien vuorovaikutusta keskenään sekä mikroaaltojen aiheuttaman värähtelevän elektronikentän kanssa. Liuoksen eri osioiden vastus elektroforeettista liikkumista vastaan synnyttää lämpöä, joka johtaa lämpötilan nousuun. Tämä lämmön nousu taas puolestaan johtaa kovempaan elektroforeettiseen ionien liikkumiseen ja niin edelleen. Jotta tämä alati kiihtyvä lämpötilan nousu saadaan aikaiseksi, on liuoksen sisällettävä vähintään kahdenlaisia ioneja. Liuoksen sisältämien ionien ominaisuuksista riippuu erilaisten liuosten lämpiämiserot. Dipolirotaatiassa dipolien suuntautuminen käytetyn magneettikentän suuntaiseksi ja niiden palautuminen epäjärjestykseen tapahtuu niin tiheästi mikroaaltojen vaikutuksen alaisena, että se johtaa nopeaan lämmitykseen.<sup>45</sup>

Mikroaaltouunihajotusta suunniteltaessa voi olla hyvä ottaa huomioon joko näytteen tai hajotusliuoksen tai molempien dielektriset ominaisuudet. Dielektrisillä ominaisuuksilla tarkoitetaan kyseisten aineiden kykyä muuttaa elektromagneettista energiaa lämmöksi. Mikroaaltoenergian absorptio on suoraan verrannollinen materiaalin läpäisseiden mikroaaltojen kanssa. Täten esimerkiksi metalleihin ei absorpoidu lainkaan mikroaaltoenergiaa, koska se heijastaa mikroallot pois. Tarvittaessa materiaaleille voidaan laskea häviökerroin, jonka avulla voidaan arvioida materiaalin kykyä mikroaaltoenergian absorptioon. Häviökertoimen kaava on esitetty yhtälössä (1).<sup>45</sup>

$$\tan\delta = \varepsilon''/\varepsilon' \quad (1)$$

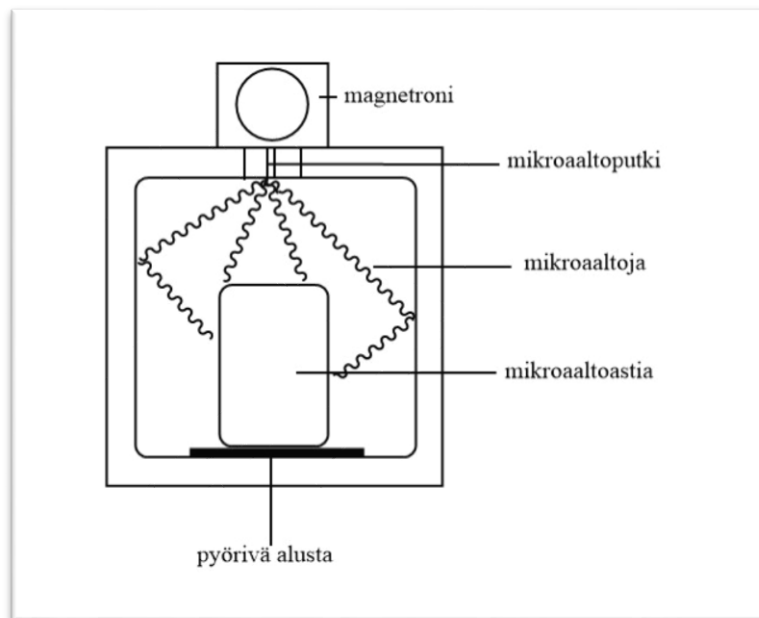
Yhtälössä (1)  $\varepsilon''$  kuvastaa materiaalin dielektrisen häviön kerrointa eli sitä, kuinka paljon materiaali muuttaa absorpoitunutta energiaa lämmöksi, kun taas  $\varepsilon'$  kuvastaa materiaalin kykyä polarisoitua ulkoisen elektronikentän vaikutuksesta, toisin sanoen kykyä varastoida energiaa itseensä. Täten mikroaaltouunihajotuksen tehostamiseksi kannattaa valita materiaaleja, joilla on mahdollisimman korkea häviökerroin, sillä se johtaa korkeampiin lämpötiloihin ja sitä kautta tehokkaampaan hajotukseen.<sup>45</sup>

Mikroaaltouunien avulla lämmittäminen saadaan hyvin kohdennettua näytteeseen ilman suuria lämmönmenetyksiä, täten myös käsittely toimii tehokkaasti. Lisäksi laitteen hallinta on helppoa, sillä se saadaan nopeasti päälle tai pois päältä. Myöskään mikroaaltouunien hinta ei ole kovin korkea ja ne eivät vie runsaasti tilaa. Myös mikroaaltouuneissa näyteastioina käytettyjen mikroaaltoja läpäisevä ominaisuus edistää menetelmän energiatehokkuutta.<sup>45</sup>



### 3.2.2 Laitteisto

Mikroaaltouunit perustuivat alun perin kotitalouksissa käytettyihin mikroihin, kuten jo edellä mainittiin, mutta vuosien saatossa niiden rakenne on muuttunut jonkin verran. Nykyaikaiset mikroaaltouunit koostuvat yleensä magnetronista, jolla tuotetaan mikroaallot; aaltoputkesta, jota käytetään mikroaaltojen siirtolinjana; mikroaalto-ontelosta, joka on erityisesti mikroaaltoalueen elektromagneettisten kenttien eristämiseen käytetty resonaattori sekä sirkulaattorista.<sup>43</sup> Kuvassa 7 on esitetty kaaviokuva mikroaaltouunista.



Kuva 7. Mikroaaltouuni

Mikroaaltojen tuottamiseen käytetty magnetroni koostuu ulkoisesta magneetista, jonka avulla saadaan aikaiseksi magneettikenttä, joka on kohtisuorassa sähkökenttään nähden. Putkimaisessa magnetronissa keskellä on katodi ja ulkoseinämässä anodi. Magneettikentän aikaansaama voima saa elektronit kulkemaan spiraalimaisesti aaltoputkea pitkin katodilta anodia kohti. Magnetronissa olevat mikroaalto-ontelot saavat elektronit värähtelemään. Värähtelyn voimakkuus riippuu mikroaalto-onteloiden koosta. Magnetronin aikaansaama energia kuljetetaan sirkulaattorin kautta lopulliseen kohteeseensa.<sup>46</sup>

Mikroaaltouuneissa käytetään näyteastioina mikroaaltoja läpäiseviä astioita, mutta joihin itseensä mikroaalloilla ei ole joko lainkaan vaikutusta tai vain vähäisesti.<sup>43, 45</sup> Yksi tällainen materiaali on PTFE (*polytetrafluorieteeni*), joka tunnetaan yleisemmin teflonina. Jotkin laitteet sisältävät myös magneettisen sekoittajan, jolloin näyte pysyy tehokkaasti vuorovaikutuksessa hajotukseen käytettävän liuoksen kanssa ja kokonaishajotusaika saadaan lyhyemmäksi.<sup>43</sup> Mikroaaltouunihajotuksen määrittämisen ja tarkkailun kannalta olennaisia apuvälineitä ovat erityisesti lämpömittari sekä joissain tapauksissa painemittari.

Mikroaaltouunihajotuksessa voidaan käyttää joko avoimia tai suljettuja systeemeitä. Nykyään suljetut systeemit ovat yleisempiä, koska niillä saadaan aikaiseksi painetta hajotusastiaan, jolloin lämpötilan noustessa hajotus tehostuu. Avoimissa systeemeissä lämpötilaa ei saada nostettua korkeammaksi kuin mikä käytetyn liuottimen kiehumispiste on. Höyryjen karkaamista estetään asettamalla jäähdytysjärjestelmä näyteastian yläpuolelle, jolloin höyry tiivistyy takaisin nesteeksi.<sup>48</sup>

Avoimien systeemien käytössä suurin hyöty on siinä, että käytetyt näytekoot voivat olla suurempia kuin suljetuissa systeemeissä. Lisäksi työskentelyturvallisuuden kannalta avoimet systeemit ovat turvallisempia, koska niissä ei pääse tapahtumaan hallitsematonta paineen nousua. Avoimien systeemien huonoihin puoliin lukeutuu näytteen kontaminoituminen, kun se on tekemisissä laboratorion ilman kanssa. Käytännössä avoimia systeemejä on olemassa kahdenlaisia: toisessa näistä mikroaallot kohdistetaan vain astian alaosaan, jossa näyte ja reagenssi sijaitsevat tai sitten voidaan käyttää perinteisempää mikroaaltoastiaa, johon voidaan laittaa useampi astia kerrallaan, mutta jossa mikroaaltoja ei kohdisteta niin tarkasti tiettyyn kohtaan.<sup>45</sup>

Suljetuissa systeemeissä lämpötilan nousu on suurin saavutettu hyöty ja se johtuu suljetussa astiassa syntyvästä paineesta. Itse paine ei ole toivottu ominaisuus, mutta se on välttämätön paha lämpötilan nostamisen kannalta. Suljetuissa systeemeissä tehdyt hajotukset jaotellaan matala- ja korkeapaineisiin hajotuksiin. Nämä jaotellaan karkeasti siten, että alle 180 °C:ssa suoritettavat hajotukset ovat matalapaineisia hajotuksia ja korkeapaineiset hajotukset saattavat ylittää jopa 300 °C:een lämpötilan. Korkeapaineisilla hajotuksilla saavutetaan luonnollisesti tehokkaampi hajotustulos.<sup>45</sup>

### 3.3 Pienoisautoklaavihajotus

#### 3.3.1 Periaate

Autoklaaveja käytetään erilaisten hajotusmenetelmien ja reaktioiden edistämiseen sekä myös desinfiointitarkoituksiin, sillä niissä saadaan aikaiseksi korkea paine sekä lämpötila. Autoklaaveille asetetaan useita vaatimuksia, jotka ovat sen käyttökelpoisuuden kannalta tärkeitä. Ensinnäkin autoklaavin tulisi olla inertti happoja, emäksiä sekä hapettavia reagensseja kohtaan. Lisäksi autoklaavin tulisi olla helposti koottava ja purettava, sen tulisi kestää melko korkeita lämpötiloja sekä painetta vuotamatta ja sen tulisi olla myös tarpeeksi rosoinen, jotta se kestää pitkiäkin käsittelyaikoja, paineita ja lämpötiloja ilman, että sitä tarvitsee käsitellä mekaanisesti käytön jälkeen.<sup>49</sup>

Autoklaavien ulkokuoria valmistetaan erilaisista metalliseoksista, kuten ruostumattomasta teräksestä tai titaaniseoksista sekä muun muassa lasista. Olennaista on ottaa huomioon, että nimenomaan autoklaavien sisäastia on valmistettu yleensä mahdollisimman inertistä materiaalista, joka kestää hyvin erilaisia reagensseja. Autoklaavien sisämateriaaleina käytetään muun muassa PTFE:tä sekä jalometalleja, jotka soveltuvat reaktioihin emäksisissä ja neutraaleissa olosuhteissa.<sup>50</sup>

Autoklaaveja on kehitetty niiden keksimisen jälkeen satoja erilaisia. Täydellisen autoklaavin kehittäminen tiettyyn sovellutukseen on haastava tehtävä, mutta usein tähän kehitystyöhön saatetaan silti lähteä, jotta saataisiin aikaiseksi mahdollisimman hyvät tulokset. Joissain tapauksissa on mahdollista muokata jo olemassa olevaa autoklaavia, ilman että koko kehitysprosessi tarvitsisi aloittaa alusta asti. Monesti haasteita voi myös muodostaa autoklaavin materiaali, kyseinen autoklaavi voi olla muuten ominaisuuksiltaan sopiva, mutta se on vaikkapa valmistettu tutkimuksen kannalta sopimattomasta materiaalista.

#### 3.3.2 Laitteisto

Autoklaavit voidaan jakaa niiden lämmitystavan ja paineenmuodostuksen mukaan kolmeen ryhmään: ulkoisesti lämmitetty ja sisäisesti paineistettu, ulkoisesti lämmitetty ja ulkoisesti paineistettu sekä sisäisesti lämmitetty ja ulkoisesti paineistettu.<sup>49</sup> Esimerkki

ulkoisesti lämmitetystä ja sisäisesti paineistetusta autoklaavista on Moreyn autoklaavi. Se on autoklaavityypeistä vanhin ja kooltaan yleensä 10-20 cm korkea ja sisähalkaisijaltaan on noin 2,5 cm.

Moreyn autoklaavissa paineen muodostus riippuu siitä, kuinka täynnä autoklaavi on. Vanhanaikaiset Moreyn autoklaavit suljettiin tiivisteellä, joka oli sisäisesti paineistettu. Tämän sulkemistavan ongelmaksi muodostui sen herkkyyks vuotamiselle sekä sen hankala avaaminen autoklavoinnin jälkeen, kun se oli kiristynyt prosessin aikana paljon. Nykyään käytössä olevat Moreyn autoklaavit ovat suurimmaksi osaksi kehittyneempiä versioita, joissa käytetään itsekiristyvää tiivistettä.<sup>49</sup> Kuvassa 8 on esitetty tässä työssä käytetyn kaltainen pienisautoklaavi.



Kuva 8. Pienisautoklaavi

Ulkoisesti lämmitetty ja ulkoisesti paineistettu autoklaavi tunnetaan usein Tuttlen autoklaavina, joka oli alun perin kooltaan niin pieni, että se mahtui kokonaan uuniin. Nykyaikaisemmat Tuttlen autoklaavit ovat sen verran suurempia, että ne eivät enää ole kokonaan uunissa. Tuttlen autoklaavin sulkumekanismi perustuu kaksiosaiseen ”cone-in-cone”-mekanismiin, jossa kaksi kartiosysteemiä on yhdistettynä toisiinsa. Sisäisesti lämmitetyissä autoklaaveissa lämmityssysteemi sijaitsee autoklaavin sisällä. Sisäisesti lämmitetyissä ja ulkoisesti paineistetussa autoklaavissa paine luodaan ulkoa käsin

korkeapainesysteemillä. Esimerkkinä tällaisista autoklaaveista on Smythin ja Adamsin autoklaavi, jonka lämpötila voi olla jopa 1400 °C ja paine 1,0 GPa.<sup>49</sup>

Moderneissa autoklaavisysteemeissä lämpötilan ja paineen seuraaminen sekä säätäminen ovat mahdollisia. Näillä laitteilla esimerkiksi myös erilaisten lämpötilaohjelmien luominen on mahdollista. Lämpötilaa seurataan erilaisten termoparien avulla, joissa kahden metallin liitoksessa syntyvän jännitteen perusteella voidaan määrittellä lämpötila. Termopari sijoitetaan yleensä reikiin, jota on porattu kumpaankin päähän autoklaavia. Autoklaavin sisäistä painetta voidaan seurata esimerkiksi painemuuntajan avulla.<sup>50</sup>

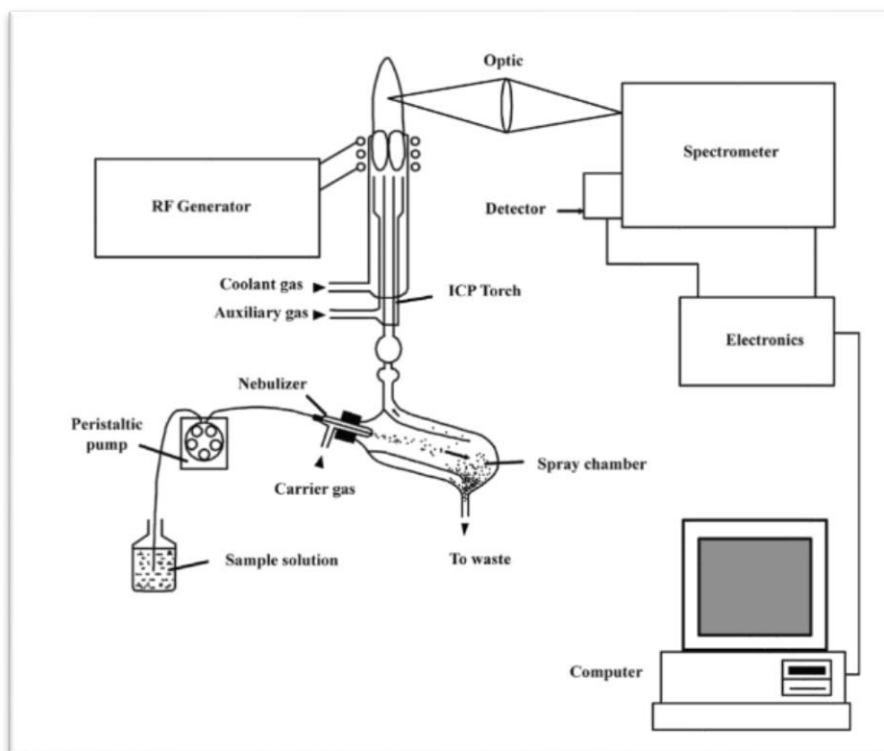
Autoklaaveja käytettäessä tulee ottaa myös turvallisuus huomioon, sillä autoklaaviin muodostuu korkea paine ja mikäli se pääsee nousemaan jostain syystä liian korkeaksi, se pitää pystyä purkamaan turvallisesti ilman, että tapahtuu räjähdystä. Tätä varten autoklaaveihin on kehitetty painelevy, joka hajoaa, kun tietty paine ylittyy. Autoklaavin vuotamista tai painelevyn hajoamista silmällä pitäen autoklaavi tulee aina suojata siten, että se ei vuotaessaan pääse vaurioittamaan laboratoriossa työskenteleviä. Tämän lisäksi autoklaavi tulee aina puhdistaa hyvin käyttökertojen välissä, jotta siinä ei ole jäämiä edellisistä reagensseista ja jotta samalla voidaan tarkistaa, että autoklaavi on yhä asianmukaisessa kunnossa.<sup>50</sup>

## 4. ICP-OES –analytiikka

Varhaisimmat atomispektroskopiset menetelmät perustuivat liekkiin ja sähkövirtauksiin. Nämä varhaisimmat kehitysvaiheet alkoivat jo 1700-luvulla kun Thomas Melville havaitsi merisuolan ja alkoholin yhdistelmän emittoivan keltaista valoa palaessaan. Tästä kyseisestä havainnosta oli vielä kuitenkin pitkä matka ICP-OES –laitteistojen syntyyn. Vuonna 1964 Stanley Greenfield julkaisi artikkelinsa OES:ää käyttävästä ICP:stä ja 70-luvulla menetelmää oli kehitetty niin, että se oli alhaisten havaitsemisrajojensa sekä melko vähäisten häiriöidensä puolesta parhain menetelmä verrattuna aiempiin OES-emissiolähteisiin.<sup>51</sup>

### 4.1 Periaate

ICP-OES–laitteistolla pystytään määrittämään noin 70 alkuainetta erilaisissa näytetaustoissa. Laitteen toiminta perustuu todella kuumaan plasmaan, jonka lämpötila on korkeimmillaan jopa 8000 K. Plasman kuuma lämpötila saa aikaan näytteen kokonaisvaltaisen hajoamisen, jolloin kaikki näytteen sisältämät sidokset katkeavat ja jäljelle jää vain atomeja ja ioneja. Nämä atomit ja ionit virittyvät ja samalla emittoivat elektromagneettista säteilyä, joka jaotellaan optisesti. Tämän jälkeen emittoitunut säteily kulkee detektoreille, joilla mitataan säteilyn intensiteetti. Eri alkuaineiden tunnistamiseksi käytetään niille ominaisia aallonpituuksia, jolloin saadaan selville kyseisen alkuaineen pitoisuus näytteessä. Koska näyte hajoaa kerralla kokonaan ja siitä voidaan määrittää monta alkuainetta samanaikaisesti tai nopeasti peräkkäin, se johtaa lyhyeen analyysiaikaan.<sup>52</sup> Kuvassa 9 on esitetty pelkistetty kaaviokuva ICP-OES –laitteistosta.



Kuva 9. Kaaviokuva ICP-OES –laitteiston toimintaperiaatteesta<sup>51</sup>

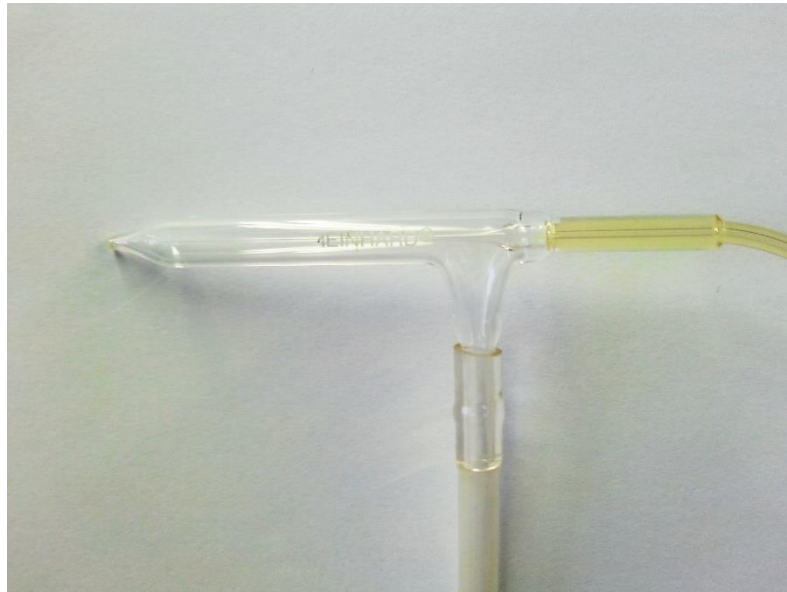
## 4.2 Näytteensyöttö

Näytteensyöttö ICP-OES–laitteistolla plasmalle tapahtuu sumuttimen avulla. Sumuttimen tarkoituksena on tehdä näyteliuoksesta hyvin hienojakoista aerosolia, joka sitten syötetään plasmaan.<sup>53</sup> Mitä hienojakoisempaa liuoksesta saadaan, sitä häiriöttömämpi mittausta saadaan aikaiseksi, sillä pisaran kuivaaminen sekä virittyminen tapahtuvat nopeammin. Vastaavasti pisaroiden ollessa liian suuria se johtaa plasman lepattamiseen ja huonoon toistettavuuteen. Mikäli aerosoli sisältää jostain syystä kiinteitä partikkeleita, on sumuttimen tukkeutuminen hyvin todennäköistä.<sup>52</sup>

ICP-OES–laitteistolla mitattavien näytteiden skaala on niin laaja, että näytteillä on keskenään hyvinkin erilaisia kemiallisia sekä fysikaalisia ominaisuuksia. Erityisesti fysikaaliset ominaisuudet, kuten esimerkiksi näytteen viskositeetti aiheuttaa joissain tapauksissa ongelmia näytteen syötön kannalta. Näitä ongelmia on pyritty korjaamaan muun muassa kehittämällä erilaisia sumuttimia. Sumuttimet jaetaan kahteen pääryhmään: pneumaattisiin sekä ultraäänisumuttimiin. Pneumaattisissa sumuttimissa aerosolin muodostuminen perustuu kantajakaasun aikaansaamaan alipaineeseen, joka saa näytteen

hajoamaan pieniksi pisaroiksi. Ultraäänisumuttimissa näyte pumpataan pienelle levyille, joka värähtelee ultraäänitaajuudella ja josta se sitten heitetään pois ja samalla näyte hajoaa.<sup>52</sup>

Pneumaattisia sumuttimia on useita erilaisia, mutta niistä käytetyimmät ovat konsentriin, Cross Flow- sekä Babington-sumuttimet.<sup>54</sup> Meinhard-sumutin on ehkä kaikkein käytetyin konsentriin sumutin. Sen valmistusmateriaali on lasi. Meinhard-sumutin on rakenteeltaan suora putki, johon kantajakaasuvirtaus tulee liitännästä, joka sijaitsee putken alapuolella. Meinhard-sumuttimen heikkouksiin kuuluu sen kärjen helppo tukkeutuminen suolapitoisia näytteitä mitattaessa. Kuvassa 10 on esitetty tyypillinen Meinhard-sumutin. Vuosien varrella Meinhard-sumuttimia on kuitenkin kehitetty niin, että ne kestävät suurempia suolapitoisuuksia tukkeutumatta. Meinhard-sumuttimia on olemassa tyyppiä A, C ja K, joista A on vanhimman mallinen Meinhard-sumutin.<sup>55</sup>



Kuva 10. Meinhard-sumutin

Cross Flow-sumuttimen toiminta eroaa Meinhard-sumuttimesta siten, että näyte sekä että kantajakaasuvirtaus tulevat omia putkia ja ne sekoittuvat keskenään vasta sumutinkammiossa. Babington-sumuttimia on monenlaisia ja ne on nimetty Babington-sumuttimiksi keksijänsä mukaan. Babington-sumuttimia käytetään paljon kiinteitä partikkeleita sisältävien näytteiden saattamiseksi aerosolimuotoon. Ultraäänisumuttimia käytettäessä plasmaan syötettävä näytemäärä on suurempi verrattuna pneumaattisiin



sumuttimiin. Näytemäärän kasvaminen johtaa mittauksessa parempaan herkkyyteen. Ultraäänisumuttimia käytetään varsinkin silloin, kun määritetään pieniä pitoisuuksia.<sup>52</sup> Sumuttimet ovat suoraan yhteydessä sumutinkammioon, jonka tehtävänä on poistaa aerosolin joukosta sellaiset pisarat, jotka ovat liian suuria ja saattaisivat vaikuttaa plasman toimintaan ja mitkä joka tapauksessa vaikuttavat mittausten toistettavuuteen. Näiden pisaroiden poisto tapahtuu kantajakaasun avulla. Pienet pisarat seuraavat kantajakaasun virtausta, kun taas vastaavasti suuremmat pisarat pyrkivät jatkamaan matkaansa suoraan ja osuvat sumutinkammion seinämille. Nämä suuret pisarat valuvat sumutinkammion pohjalle ja letkua pitkin jäteastiaan, kun taas pienet pisarat jatkavat matkaansa kohti plasmaa.

Jätteeseen menevien pisaroiden poistamiseen käytetään joko pumppua tai niin kutsuttua ansaa, joka estää kaasuvirtauksen sumutinkammioista sisään tai ulos sillä välin kun jäteliuos valuu sumuttimesta ulos. Sumutinkammioita, kuten sumuttimiakin, on erilaisia. Niitä valmistetaan eri materiaaleista, kuten kvartsista, lasista sekä polymeereistä. Näytteiden happotausta on suuri tekijä siinä, millaisia sumuttimia ja sumutinkammioita näytteen syötössä voidaan käyttää. Jos näyte sisältää vaikkapa vetyfluoridia, niin ei voida käyttää lasista valmistettuja sumuttimia tai sumutinkammioita sen syövyttävän luonteen vuoksi. Yleisimpiä sumutinkammioita ovat Scott-sumutinkammiot sekä sykloniset sumutinkammiot.<sup>52</sup> Kuvassa 11 on esitetty sykloninen sumutinkammio ja kuvassa 12 Scott-sumutinkammio.



Kuva 11. Sykloninen sumutinkammio varustettuna GemCone low-flow -sumuttimella



Kuva 12. Scott double pass -sumutinkammio

Scott-sumutinkammio on yleisin double pass-sumutinkammioista. Siinä sumutinkammion muotoilu saa vain hienojakoisemman aerosolin kulkemaan sumutinkammion keskiputkea pitkin, kun taas suuremmat pisarat eivät painovoiman vaikutuksesta pääse keskiputkeen, vaan ne valuvat ulompaa putkea pitkin viemäriputken kautta jäteastiaan. Viemäriputkessa pidetään positiivista painetta, joka saa aikaan pienempien aerosolihiukkasten liikkumisen näytteensyötössä kohti plasmaa. Scott-sumutinkammioita on saatavilla useissa eri koossa ja materiaaleissa. Usein se liitetään Cross-Flow –sumuttimeen. Syklonisten sumutinkammioiden toiminta perustuu keskipakovoimaan. Kevyemmät aerosolipisarat kulkevat argon-kaasun mukana ICP-laitteelle, kun taas painavimmat hiukkaset osuvat kammion seinämiin ja valuvat niitä pitkin viemäriputken ja sitä kautta jäteastiaan. Syklonisilla sumutinkammioilla saavutetaan parempi herkkyys ja alhaisemmat määritysrajat kuin Scott-sumutinkammioilla puhtaita näytteitä mitattaessa.<sup>56</sup>

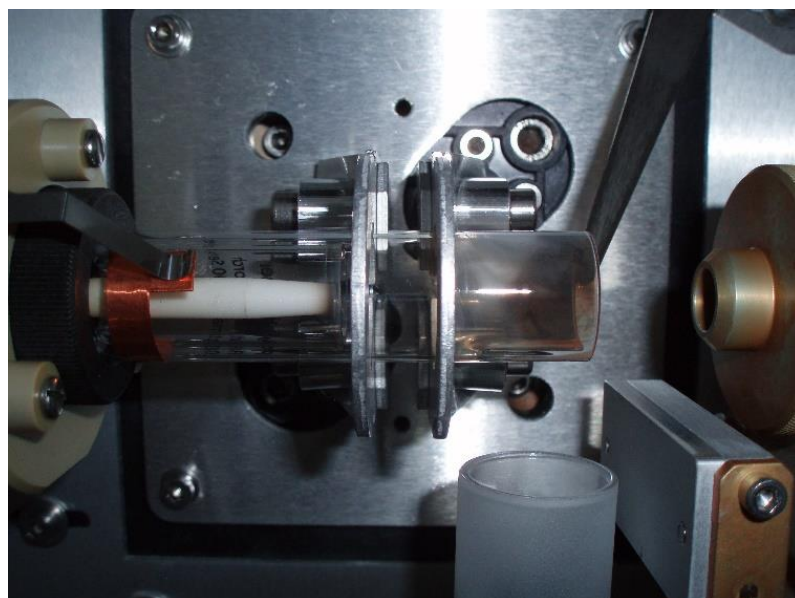
### 4.3 Plasma

Plasma on ionisoitunutta kaasua. ICP-OES-laitteistoissa yleisimmin käytetty kaasu on argon. Argonin hinta on muihin inertteihin kaasuihin verrattuna kohtuullinen, sillä se on yleisin jalokaasuista. Plasman lämpötila on erilainen eri kohdissa plasmaa. Kaikkein kuumimmillaan plasma on sen alkupäässä ja viileimmillään loppupäässä. Tämä johtuu

siitä, että kuumimmassa alueessa sijaitsee induktiokela, josta aerosoli saa energiansa. Mitä kauemmas plasmassa mennään, energia vähenee ja täten myös lämpötila laskee, sillä energiaa ei syötetä pidemmälle plasmaan.<sup>52</sup>

Näyte saapuu plamasoihdun injektioputkeen suoraan sumutinkammista. Näytteen viipymisaika plamasoihdussa pyritään saamaan mahdollisimman pitkäksi, jolloin enemmän energiaa ehtii absorboitua näytteeseen ja täten näytteen virittymislämpötila on korkeampi ja näyte hajoaa mahdollisimman hyvin atomeiksi ja ioneiksi. Plasmasoihtu koostuu kolmesta erillisestä osasta: sisällä olevasta putkesta nimeltään injektioputki, jonka tehtävä on suojata induktiokäämiä plasmalta sekä keskiputkesta ja ulkoputkesta.<sup>52</sup>

Kuvassa 13 on esitetty plamasoihtu. Injektioputken sekä keskiputken välissä kulkee vahva argon-virtaus, jonka avulla induktiokäämiä suojaavaa putkea viilennetään, jotta se ei pääse sulamaan korkean lämpötilan johdosta. Ulkoputkea viilennetään niin kutsutulla plasmakaasuvirtauksella. Sen tehtävänä on putken viilentämisen lisäksi myös ylläpitää plasmaa. Keskiputken avulla plasmakaasuvirtaus saadaan kulkemaan ulkoputkea sivuavasti aina melkein plasmaan saakka. Lisäksi keskiputkella mahdollistetaan vielä yhden kaasuvirtauksen käyttömahdollisuus. Tätä apukaasuvirtausta voidaan käyttää plasman työntämiseen pois injektiojärjen luota, jotta se ei kuumene liikaa ja kuivata näytettä injektiojärjen suulle tukkien sen. Kaikkein yksinkertaisimmat plamasoihdut koostuvat kvartsista, mutta ajan saatossa on kehitelty metallista tehtyjä, keraamisia sekä hybridiplamasoihtuja.<sup>57</sup>



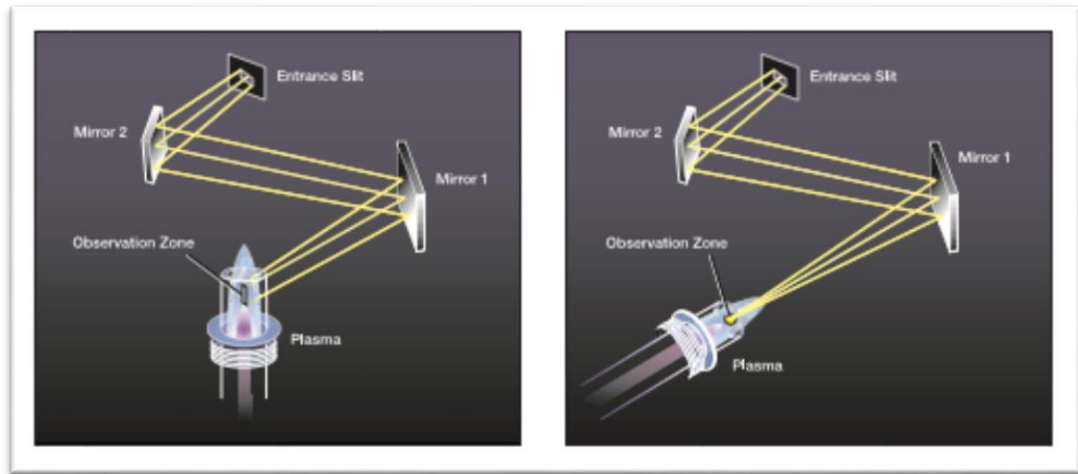
Kuva 13. Kvartsista valmistettu plamasoihtu

Metallista tehdyissä plasmasoihduissa sisempi osa on valmistettu kvartsista, mutta ulompi putki on valmistettu metallista, jota jäähdytetään veden avulla. Metallisten plasmasoihdun energiatehokkuus on kuitenkin huonompi kuin kvartsisilla tai keraamisilla plasmasoihduilla johtuen metalliseinämän ohmisista menetyksistä. Lisäksi metallisen plasmasoihdun sytyttäminen on vaikeampaa kuin muunlaisten soihdun ja se voi myös aiheuttaa plasmakaasujen kontaminoitumista, jos metalli päätyy tekemisiin käytetyn kaasun kanssa. Keraamisissa plasmasoihduissa kvartsinen sisempi putki on valmistettu keraamisesta materiaalista. Keraamisilla plasmasoihduilla saavutetaan yleensä hyvä energiatehokkuus. Hybridiplasmasoihduissa käytetään sekä radiotaajuusgeneraattorin että tasavirtaenergian yhdistelmän muodostamaa plasmasoihdun. Toinen malli hybridiplasmasoihdusta on kahden radiotaajuusgeneraattorin muodostama soihdu.<sup>57</sup>

Plasmaa sytytettäessä näytteensyöttösystemi tulee puhdistaa argon-kaasuvirtauksella, jotta sinne ei jää molekulaarisia kaasuja. Mikäli kyseistä puhdistusta ei suoriteta, vievät kyseiset kaasut niin paljon energiaa radiotaajuusgeneraattorilta, että muodostuva plasma on joko epävakaata tai se ei syty lainkaan. Seuraavaksi korkeataajuinen sähkökenttä kytketään päälle. Tämä sähkökenttä saa puolestaan aikaiseksi magneettikentän muodostumisen. Sytytyskipinällä, jota saatetaan kutsua myös Tesla-kipinäksi, synnytetään varauksenkantajia, joita kiihdytetään ja jotka sitten muodostavat plasman. Lopulta testiaerosoli syötetään plasmaan. Ennen mittausten aloittamista plasman pitää antaa lämmitä jonkin aikaa, jotta saavutetaan tasainen signaali.<sup>52</sup>

ICP-OES-mittauksia suoritettaessa mittaus on mahdollista suorittaa joko aksiaalisesti tai radiaalisesti tai näiden kahden yhdistelmänä, jolloin mittaus tehdään periaatteessa aksiaalisena, mutta optiikan avulla saadaan myös radiaalinen mittaustulos selville. Aksiaalinen mittaus tarkoittaa plasman tarkastelua pitkittäissuunnassa ja radiaalinen poikittaissuunnassa. Näistä mittaustavoista radiaalinen mittaus oli ensimmäiseksi käytössä. Radiaalisessa mittauksessa mittaus suoritetaan yhdellä lämpötila-alueella, jolloin voidaan valita tietty kohta liekkiä, jossa mittaus tapahtuu. Aksiaalisessa mittauksessa mittaus suoritetaan kaikkien lämpötila-alueiden läpi. Kuvissa 14 a ja 14 b on esitetty aksiaalinen ja radiaalinen mittaus. Aksiaalisen mittauksen herkkyys on parempi kuin radiaalisessa mittauksessa. Tämä oli tiedostettu jo ICP-OES -laitteiston kehityksen alkuaikoina, mutta aksiaaliseen mittaukseen tarvittavan laitteiston

kehittäminen oli huomattavasti vaikeampaa kuin radiaalisen ja täten radiaalinen mittaus oli hallitseva ICP-laitteistoissa pitkään 90-luvulle.<sup>52</sup>



Kuva 14. a) Radiaalinen mittaus b) Aksiaalinen mittaus<sup>58</sup>

Radiotaajuusgeneraattori tarjoaa energiaa, jolla saadaan ylläpidettyä plasmaa. Tyypillisten generaattoreiden toiminta-alue vaihtelee 500-2000 W välillä. Generaattoreiden hyötysuhde on yleensä vain 50 %, joten ne tuottavat paljon hukkaenergiaa, jonka takia laite saattaa kuumeta liikaa jos jäähdytys ei toimi tehokkaasti. Tämä kuumeneminen johtaa radiotaajuusgeneraattorin käyttöiän lyhenemiseen, joten se tulee mahdollisuuksien mukaan estää pitämällä huolta jäähdytysjärjestelmän toimimisesta. Radiotaajuusgeneraattori kuluttaa suurimman osan laitteen kuluttamasta sähköstä. Radiotaajuusgeneraattoreilla käytetään kansainvälisesti sallittuja taajuuksia 27,12 MHz ja 40,68 MHz, joista 40,68 MHz on yleisempi, sillä sen avulla näytepartikkelit kulkevat plasman läpi hitaammin ja plasman taustan emissio on alhaisempaa ja täten toteamisrajat saadaan alhaisemmiksi.<sup>52</sup>

Taajuusvakautetut generaattorit koostuvat mekaanisten komponenttien ja elektronisten hallintavälineiden yhdistelmästä. Kyseisten generaattorien heikkoihin kohtiin kuuluvat nimenomaan mekaaniset komponentit, jotka kuluvat. Vapaasti toimivat generaattorit pystyvät reagoimaan taajuusvakautettuja generaattoreita nopeammin plasman impedanssin muuttumiseen, jolloin saadaan aikaiseksi robustimmat olosuhteet. Vapaasti toimivien generaattoreiden rakentaminen on lisäksi helpompaa kuin taajuusvakautettujen generaattoreiden.<sup>52</sup> Soihdun päässä sijaitsee radiotaajuusgeneraattoriin yhteydessä oleva

induktiokäämi, joka on yleensä valmistettu kuparista. Induktioalueella plasman lämpötila on korkeimmillaan ja siellä induktiivisen energian siirto tapahtuu.<sup>59</sup>

#### 4.4 Spektrometri

Spektrometrin tehtävänä on muodostaa valosta yhtenäinen valokimppu, josta voidaan erottaa eri aallonpituudet. Spektrometrit jaetaan simultaani- sekä sekventiaalilaitteisiin. Sekventiaalispektrometrit ovat ICP-OES –laitteissa kaikkein yleisimpiä. Sekventiaalispektrometrit käyttävät yksikanava monokromaattoria, jota ohjataan tietokoneen avulla mittaamaan yhtä aallonpituutta kerrallaan.<sup>60</sup> Simultaanispektrometreillä vastaavasti mitataan kaikki aallonpituudet kerralla. Simultaanispektrometreissä mitattavat aallonpituudet tulee valita spektrometriä ostettaessa, eikä niitä pysty myöhemmin muuttamaan. Tämä rajoittaa kyseisen spektrometrin käyttöä. Lisäksi simultaanispektrometrit ovat kalliimpia kuin sekventiaalispektrometrit.<sup>60</sup> Sekventiaalispektrometreissä tätä ongelmaa ei ole, sillä aallonpituudet voidaan valita vapaasti. Täten sekventiaalispektrometri soveltuu paremmin vaihteleviin mittauksiin, vaikka mittaus sillä onkin hitaampaa.

Spektrometrien tärkein osa on hila, joka hajottaa valon yksittäisiksi aallonpituuksiksi, jotta eri alkuaineiden tuottama intensiteetti pystytään mittaamaan erikseen. Lisäksi spektrometreissä käytetään optiikkaa, jonka avulla erotellut aallonpituudet saadaan kuljetettua detektorille. Hila koostuu todella lähekkäin tehdyistä urista, joiden avulla erottelu tapahtuu.<sup>51</sup> Useimmat hilat koostuvat 600-4200 urasta/mm. Ennen hilalle saapumista valon säteet suunnataan yhdensuuntaisiksi, jolloin ne saapuvat hilalle samassa kulmassa, mutta heijastuvat sitten pois aallonpituuksilleen ominaisissa kulmissa. Tämä kulma riippuu aallonpituuden lisäksi myös käytetystä hilasta. ICP-OES –laitteistoissa käytettyjä hiloja on monenlaisia. Kaiverrettu hila on perinteisin, mutta holografihilassa on enemmän uria ja täten parempi resoluutio.

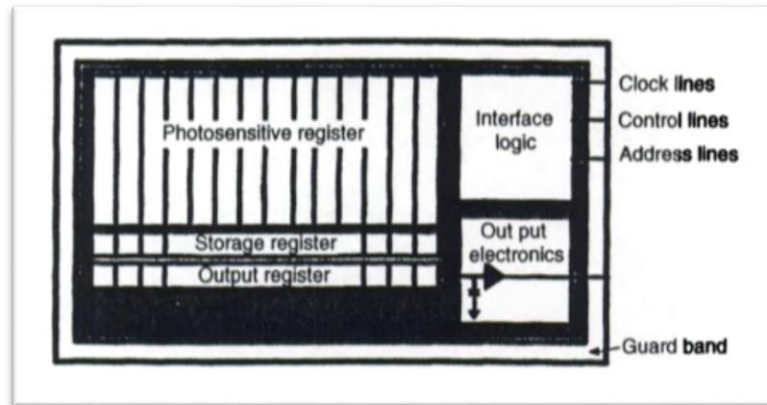
Nykyaikaisissa spektrometreissä käytetään Echelle-hilaa, joka koostuu hilasta sekä prismasta. Echelle-hilassa uria on huomattavasti vähemmän kuin hiloissa yleensä ja sillä tehdään aallonpituuksien karkea jaottelu. Hilan jälkeen spektrometrissä on prisma, jonka avulla saadaan jaoteltua mittausaallonpituudet siten, että saadaan aikaiseksi

kaksiulotteinen järjestäytyminen, jossa aallonpituudet ja kertaluokat ovat erotettu toisistaan. Echelle-hilalla saavutetaan yleensä mittauksissa paras herkkyys ja hyvä resoluutio.<sup>51</sup>

## 4.5 Detektorit

Hilan läpi kuljettuaan erotellut aallonpituudet saapuvat detektorille, missä mitataan säteilyn intensiteetti jokaisen mitattavan aallonpituuden osalta. Eräs käytetyistä detektoreista on valomonistinputki (PMT). Sen hyviin puoliin lukeutuvat laaja toiminta-alue sekä melko alhainen kohinataso. Valomonistinputki muuttaa fotoneita elektroneiksi negatiivisella elektrodilla. Syntyneitä elektroneja kiihdytetään toisella elektrodilla, dynodilla, jolla on korkeampi potentiaali. Elektronit hyökkäävät kyseisen elektrodin pintaan ja lisää elektroneja vapautuu. Tämä toistuu seuraavilla dynodeilla, joilla on aina edellistä korkeampi potentiaali, johtaen elektronien vyöryyn ja sähkövirran syntyyn, jota käytetään signaalina. Valomonistinputkessa syntyy lämpötilasta riippuen jonkin verran elektroneja, jotka aiheuttavat signaalia, vaikka havaittavaa valoa ei olisikaan läsnä. Tästä johtuu laitteen pimeävirta, joka rajoittaa mittausten havaitsemisrajaa pieniä pitoisuuksia mitattaessa. Valomonistinputken herkkyyteen vaikuttaa sen valmistusmateriaali sekä ikkunan läpinäkyvyys.<sup>52</sup>

Kiinteän tilan detektoreilla, toisin kuin valomonistinputkella mittaukset voidaan suorittaa samanaikaisesti peräkkäisten mittausten sijaan. Tämä johtaa nopeampaan mittaukseen sekä tarkkuuteen. Kiinteän tilan detektoreita sanotaan CTD-ilmaisimiksi. Ne ovat piipohjaisia detektoreita, jotka koostuvat pikseleistä. Valon annetaan saapua detektorille tietyn ajan, jona aikana detektorin pikselit muodostavat varauksia fotonien osuessa niihin. Tämän ajan jälkeen detektori luetaan. Kussakin pikselissä oleva varaus vastaa sitä valon määrää, jolle kyseinen pikseli oli altistunut.<sup>61</sup> CTD-detektoreja löytyy useampia, mutta yleisimpiä niistä lienevät CCD- sekä CID-detektorit. Kuvassa 15 on esitetty CCD-detektorin kaaviokuva.



Kuva 15. CCD-detektorin kaaviokuva<sup>62</sup>

CCD-detektori koostuu tuhansista pikseleistä, jotka on järjestetty riveihin ja sarakkeisiin. Valotettu detektori luetaan rivi kerrallaan vahvistimelle, jossa luvun yhteydessä varaus tuhoutuu. Mikäli rivit ovat kovin pitkiä, lukuvirheen todennäköisyys kasvaa. CID-detektorissa varaukset voidaan siirtää rivien ja sarakkeiden yhdistelminä esivahvistimelle. Varausten luku suoritetaan useampaan kertaan ja lopulliseksi mittaustulokseksi saadaan näiden keskiarvo. Täten kyseistä detektoria käytettäessä lukuvirhe pienenee.<sup>51</sup>

#### 4.6 Mittaustulosten prosessointi

Mittauksia suoritettaessa on hyvin tyypillistä mitata alkuaineen pitoisuus useammalla aallonpituudella siltä varalta, että mittauksissa esiintyy jotain häiriöitä tai parhaana pidetty aallonpituus ei toimikaan mittauksen kannalta ideaalisesti. Hyvän aallonpituuden kriteereihin kuuluvat muun muassa se, että sen lähellä ei sijaitse muiden alkuaineiden piikkejä, jotka voisivat häiritä piikin tulkintaa sekä se, että piikin muoto on mahdollisimman terävä. Myös määritettävän näytteen pitoisuudet vaikuttavat aallonpituuden valintaan. Jos pitoisuudet ovat hyvin alhaisia, tulee valita aallonpituus, joka on kaikkein herkin.

Signaalin prosessoinnilla muutetaan mittauksessa saatu piikki numeeriseen muotoon intensiteetiksi. Ideaalissa tilanteessa signaali noudattaisi normaalijakaumaa, mutta tämä harvoin on tilanne. Piikin muuttaminen intensiteetiksi tapahtuu piikin korkeuden tai piikin pinta-alan integraalin määrittämisen avulla. Piikin korkeuden määrittäminen on



menetelmänä hieman parempi kuin pinta-alan avulla tapahtuva, koska sillä saavutetaan suurin mahdollinen tarkkuus. Käytännön työskentelyssä tällä ei kuitenkaan ole merkitystä, joten useimmiten käytetään pinta-alaan perustuvaa intensiteetin määrittystä. Lisäksi piikin korkeuden määrittymiseen perustuvan menetelmän huonoihin puoliin lukeutuu kovin pienien piikkien käsittely, jolloin ne miltei sekoittuvat taustakohinaan. Tämä johtaa helposti liian suuriin tuloksiin.<sup>52</sup>

## 4.7 Häiriötekijät

### 4.7.1 Matriisi- ja ionisaatiohäiriöt

ICP-OES-mittauksissa, kuten kaikissa mittauksissa, esiintyy erilaisia häiriöitä, joista osa voidaan eliminoida. Yksi näistä häiriötyypeistä on matriisihäiriö, joka tarkoittaa joko näytteen fysikaalisista tai kemiallisista ominaisuuksista johtuvaa häiriötä. Fysikaalisista ominaisuuksista esimerkiksi viskositeetti saattaa vaikuttaa näytteen syötön tasalaatuisuuteen ja johtaa sumuttumisen häiriintymiseen. Kemiallinen matriisi puolestaan vaikuttaa plasman elektronitiheyteen. Matriisihäiriöitä eliminoidaan säätämällä nolla- ja kalibrointiliuosten sekä näytteiden taustat samanlaisiksi. Tämän lisäksi voidaan käyttää sisäistä standardia, jolloin näytteisiin lisätään sama määrä kyseistä standardia ja kyseisen sisäisen standardin intensiteetin muutos toimii korjauskertoimena kaikille muille määritettäville alkuaineille. Myös plasman robustisuus on matriisihäiriöiden välttämiseksi olennaisessa asemassa. Mitä tehokkaammin näytteiden virittyminen tapahtuu, sitä paremmat mittaustulokset saavutetaan. Ionisaatiohäiriössä näytteen ionisoituminen estyy, kun elektronirikas plasma puskuroi näytettä. Ionisaatiohäiriön estämiseksi tulee valita parhaat ICP-parametrit sekä plasmaolosuhteet.<sup>52</sup>

Van Veen *et al.*<sup>63</sup> tutkivat natriumin, kaliumin, magnesiumin sekä kalsiumin aiheuttamia matriisihäiriöitä robusteissa olosuhteissa 20 mg/l kromia sisältävään sekä 1 mg/l magnesiumia sisältävään testiliuokseen, sillä kyseiset alkuaineet ovat hyvin yleisiä matriisihäiriöiden aiheuttajia jopa robusteissa olosuhteissa. Matriisihäiriöiden testaus suoritettiin liuoksissa, jotka sisälsivät häiritseviä alkuaineita Na, K, Mg tai Ca 1000 mg/l. Matriisivaikutuksia kromin kohdalla tutkittaessa havaittiin magnesiumin ja kalsiumin

vaikuttavan plasman olosuhteisiin; kromin Cr II/I-suhde oli erilainen robusteihin olosuhteisiin verrattuna. Suurimman matriisihäiriön aiheuttaa kalsium, kun taas natriumin ja kaliumin ei havaittu aiheuttavan häiriöitä mittauksiin.

Kromin ICP-OES –määrittelyssä esiintyviä häiriöitä on testattu luonnonvesi- ja jätevesinäytteiden kohdalla Meeravali *et al.*:n<sup>64</sup> tutkimuksessa, jossa eroteltiin Cr(III) ja Cr(VI) toisistaan. Erottelu perustui Cr(III):n hydrofobisuuteen ja Cr(VI):n hydrofiilisyyteen. Tämän takia häiriöitä tarkastellessa oli määritetty häiritsevien aineiden toleranssirajat, joista tässä esitetään vain tutkimuksessa esiintyneet alhaisemmat rajat: Ca<sup>2+</sup> ja Mg<sup>2+</sup> ja SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 600 mg/l, Mn<sup>2+</sup> 200 mg/l, Al<sup>3+</sup> ja Fe<sup>2+</sup> 100 mg/l, Ni<sup>2+</sup> 50 mg/l, Cd<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup> ja Fe<sup>3+</sup> 20 mg/l.

Erikoistyössä mitatut pitoisuudet kalsiumille olivat suurimmillaan noin 10 mg/l, magnesiumille noin 50 mg/l, mangaanille noin 2 mg/l, alumiinille 50 mg/l ja raudalle noin 25 mg/l. Näin ollen vain raudan pitoisuus on suurimmillaan sellainen, että se saattaisi aiheuttaa mittauksiin jonkinlaista häiriötä kromin määrittystä silmällä pitäen.

Toisessa tutkimuksessa, jossa oli tutkittu kromia sisältävien ei-ruoansulatuskanavan kautta kehoon päätyvien liuosten kromipitoisuuksia. Tässä Gil *et al.*<sup>65</sup> tekemässä tutkimuksessa mittauksia häiritsevien aineiden rajat olivat seuraavat: Cu<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup> ja Fe<sup>3+</sup> 0,5 mg/l ja CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, F<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, Cl<sup>-</sup>, PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> 1 mg/l. Nämä rajat ovat huomattavasti alhaisempia kuin Meeravali *et al.*:n tutkimuksessa, mutta tämä selittyy sillä, että tässä kyseisessä tutkimuksessa rajoja oli testattu sellaisilla pitoisuuksilla, mitä näytteet saattaisivat sisältää kyseisiä häiritseviä aineita.

#### 4.7.2 Spektraalihäiriöt

Spektraalihäiriöt ovat ICP-mittauksissa suurimman luokan häiriöitä, jotka johtuvat siitä, että kuuma plasma saa aikaan todella voimakkaita alkuaineveivoja tai ICP-laitteiston optiikan spektriselektiivisyys ei ole riittävä. Useimmiten spektraalihäiriöt johtavat spektriviivojen päällekkäisyyteen tai taustan siirtymiseen. Mikäli taustan intensiteetti on liian korkealla käytetyssä aallonpituudessa, voidaan häiriöstä päästä eroon mittaamalla kyseinen alkuaine jollain muulla aallonpituudella, jossa tausta ei ole yhtä korkealla.

Mikäli taustan intensiteetin korkeus on eri piikin molemmin puolin, saadaan taustaa korjattua niin sanotulla kaksipiste taustankorjauksella. Mikäli spektriviivat ovat jostain syystä täysin päällekkäin, on alkuaine mitattava eri aallonpituudella. Mikäli tämä ei toimi, on häiritsevä aine poistettava näytteestä jollain tavalla.<sup>52</sup>

Scheffler *et al.*<sup>66</sup> tutkivat nahkanäytteiden hivenainepitoisuuksia. Nahkanäytteiden lisäksi tutkimuksessa oli määritetty kahden sertifioidun referenssimateriaalin, piikkihain maksan (DOLT-3) ja naudan maksan (1577C), hivenainepitoisuudet. Näytteiden sumuttamiseen käytettiin ultraäänisumutinta ja mittaukset suoritettiin ICP-OES -laitteistolla aksiaalisella mittauksella. Näytteiden liutus oli suoritettu HNO<sub>3</sub>:n ja H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>:n yhdistelmällä. Tutkimuksessa mahdollisia spektraalihäiriöitä pyrittiin havaitsemaan mittaamalla määritettävät alkuaineet kahdella tai kolmella mittausaallonpituudella. Mittauksissa havaittiin arseenin(I) 193,696 nm mittausaallonpituuden sekä kromi(II) 193,696 nm menevän päällekkäin. Arseenin mittausta myöskään sen toisella aallonpituudella 197,197 nm ei onnistunut, sillä silloin kyseistä alkuainetta ei havaittu. Myös antimonin, molybdeenin ja strontiumin kohdalla esiintyy sama ongelma kromin kanssa, mutta näiden alkuaineiden kohdalla vaihtoehdoisen aallonpituuden käyttäminen mittauksissa onnistui. Muiden alkuaineiden kohdalla ei havaittu spektraalihäiriöitä. Kyseiset alkuaineet olivat: Co, Ti, Cd, Mn, Fe, Pb, Ni, Zn, Zr, Ba, V ja Cu.

Monimutkaisen taustan siirtymän korjaaminen, jossa tausta vaihtelee satunnaisesti piikin molemmin puolin, vaatii jo pidemmän toimenpiteen. Tämä tapahtuu mittaamalla ensin häiritsevän aineen intensiteetti mahdollisimman lähellä määritettävän aineen mittausaallonpituutta, jonka jälkeen poistetaan kyseinen intensiteetti määritettävän aineen intensiteetistä. Tämän jälkeen tehdään kaksipistekorjaus siten, että taustan korkeudet ovat suunnilleen samoja ja lasketaan määritettävän aineen intensiteetistä keskiarvo. Lopulta etsitään vaihtoehtoinen aallonpituus, jossa vähennetään reagenssinollan emissio. Kyseinen prosessi on melko työläs ja uudemmissa laitteissa sen tekemistä onkin helpotettu kyseiseen toimenpiteeseen suunniteltujen ohjelmien avulla.<sup>52</sup>

## KOKEELLINEN OSUUS

### 5. Laitteet

Työssä käytettiin näytteiden liuottamiseen Teopal Bandelin Sonorex sekä Transsonic T820/H ultraäänihauteita sekä Ethos Touch Terminal 320-mikroaaltouunia. Näytteiden määrittämiseen käytettiin PerkinElmer Optima 8300 ICP-OES-laitetta Cross-Flow sumuttimella ja Scott-sumutinkammioilla varustettuna näytteiden sisältämän vetyfluoridin takia. Yhdessä mittauksessa käytettiin syklonista sumutinkammiota GemCone Low-Flow sumuttimella, sillä määritetyt näytteet eivät sisältäneet vetyfluoridia. Työtä suoritettaessa vetyfluoridia sisältäneiden näytteiden käsittelyn kaikissa vaiheissa käytettiin muovisia astioita. Mittauksissa käytetyt parametrit on esitetty taulukossa 7.

Taulukko 7. Mittauksissa käytetyt parametrit

Sumutin	Cross-Flow
Sumutinkammio	Scott
Plasmakaasun virtaus	8 l/min
Apukaasuvirtaus	0,2 l/min
Sumuttimen kaasuvirtaus	0,6 l/min
Näytteen syöttönopeus	1,5 ml/min
Plasman teho	1500 W

## 6. Näyte ja reagenssit

Työssä käytettiin näytteenä Outokumpu Oyj:n Tornion tuotantolaitokselta 6.10.2015 otettua ferrokromikuonaa, jota jauhettiin huumareessa raekooltaan hienojakoisemmaksi. Liuosten valmistuksessa käytetty vesi oli ELGA Purelab Ultra-laitteistolla puhdistettua ultrapuhdasta vettä. Työssä käytetyt reagenssit on esitetty taulukossa 8.

Taulukko 8. Työssä käytetyt reagenssit

Reagenssi	Pitoisuus	Valmistaja
HNO <sub>3</sub>	≥65 %	Sigma-Aldrich
HCl	≥37 %	Sigma-Aldrich
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	30 %	Sigma-Aldrich
HF	40 %	Riedel-de Haën
Al	1000 mg/l	PerkinElmer
Ca	10 000 mg/l	Valmistettu CaCO <sub>3</sub> :sta
Cr	1000 mg/l	PerkinElmer
Fe	1000 mg/l	PerkinElmer
Mg	1000 mg/l	PerkinElmer
Mn	1000 mg/l	PerkinElmer
Si	1000 mg/l	PerkinElmer
Ti	1000 mg/l	PerkinElmer

## 7. Kokonaishajotus

Kokonaishajotuksella selvitettiin ferrokromikuonan sisältämän kromin sekä muiden valikoitujen alkuaineiden alkuainepitoisuudet. Määritetyt alkuaineet olivat Cr, Al, Ca, Fe, Mg, Mn, Si sekä Ti. Kokonaishajotuksessa käytettiin menetelmänä mikroaaltoavusteista hajotusta. Kuvassa 16 a on esitetty hajotuksissa käytetty TFM Teflon mikroaaltoputki koottuna ja kuvassa 16 b on esitetty hajotuksissa käytetty Ethos Touch Terminal 320-mikroaaltouuni.



Kuva 16. a) Ethos Touch Terminal 320-mikroaaltouuni b) TFM Teflon mikroaaltoputki

Mikroaaltouunihajotuksessa 100 mg:n näytteisiin lisättiin TFM Teflon mikroaaltoputkissa 6 ml HCl, 1,5 ml HNO<sub>3</sub> ja 1 ml HF. Mikroaaltoputket suljettiin ja laitettiin mikroaaltoavusteiseen hajotukseen. Käytetty mikroaalto-ohjelma on esitetty taulukossa 9. Kyseisessä ohjelmassa lämpötilaa nostettiin jatkuvasti, mutta lämpötilan nostonopeus vaihteli. Vasta viimeisessä vaiheessa lämpötila pidettiin saavutetussa 200 °C:ssa 15 minuutin ajan.

Taulukko 9. Mikroaaltoavusteisen hajotuksen ohjelma

Askel	Aika	Lämpötila (°C)	Teho (W)
1	3 min 30 sek	140	≤1000
2	3 min 30 sek	180	≤1000
3	3 min 30 sek	200	≤1000
4	15 min	200	≤1000

Kyseinen mikroaalto-ohjelma muokattiin Milestone-laitevalmistajan menetelmäohjeen pohjalta. Milestonen menetelmäohjeessa askeleessa 2 käytetty lämpötila on 200 °C ja askeleiden 3 ja 4 lämpötila on 230 °C. Tämän lisäksi askeleen 4 kesto on 20 minuuttia. Mikroaalto-ohjelman jälkeen näytteiden annettiin jäähtyä noin 40 asteiseksi ennen mikroaaltoputkien avaamista. Putkien avaamisen jälkeen näytteet kaadettiin dekanterilaseihin ja mikroaaltoputket huuhdeltiin huolellisesti ultrapuhtaalla vedellä ja huuhteluvesi yhdistettiin näytteen kanssa. Näytteet suodatettiin Whatman 41 -suodatinpaperilla 100 ml:n mittapulloihin. Näytteiden suodattamisen jälkeen mittapullot täytettiin merkkivilavuuteen ultrapuhtaalla vedellä.

## 8. Liuotuskokeet

Liuotuskokeilla selvitettiin kromin liukenemista lievemmissä olosuhteissa kuin kokonaishajotuksessa. Liuotuskokeissa käytettiin liuottamiseen  $\text{HNO}_3$ :n ja  $\text{H}_2\text{O}_2$ :n yhdistelmää muuttamalla lisätyn vetyperoksidin osuutta. Liuotuskokeet tehtiin 100 mg:n näytteille. Näytteet punnittiin hajotusputkiin ja kaikkiin näytteisiin lisättiin 10 ml  $\text{HNO}_3$  vetyperoksidilisäyksen määrän ollessa 1,2,3,4,5,6,7,8,9 tai 10 ml. Lisäysten jälkeen suljettiin hajotusputket ja liuotettiin näytteitä 60 °C ultraäänihauhteessa 10 kertaa 5 minuuttia. Ultraäänikäsittelyn jälkeen näytteet suodatettiin Whatman 41 -suodatinpaperilla 100 ml:n mittapulloihin. Suodattamisen jälkeen mittapullot täytettiin merkkivilavuuteen ultrapuhtaalla vedellä. Kuvassa 17 on ultraäänikäsittelyn jälkeen suodatuksessa olevia näytteitä.



Kuva 17. Näytteiden suodatus ultraäänikäsittelyn jälkeen



## 9. Näytteen analysointi

### 9.1 Kalibrointi

Työssä määritetyt alkuaineet valittiin ICP-OES –laitteella suoritetun semikvantitatiivisen mittauksen tulosten pohjalta siten, että määritettäviksi alkuaineiksi valittiin sellaiset, joita ferrokromikuona sisälsi eniten. Määritettäviksi alkuaineiksi valittiin Cr, Al, Ca, Fe, Mg, Mn, Si sekä Ti. Semikvantitatiivisen mittauksen pohjalta saatiin myös määritettyä sopivat pitoisuudet kalibrointiliuoksille. Taulukossa 10 on esitetty kalibrointiliuosten sisältämät alkuainepitoisuudet. Nollaliuos valmistettiin laimentamalla 10 ml kuningasvettä 100 ml:ksi.

Taulukko 10. Kalibrointiliuosten sisältämät alkuainepitoisuudet

Alkuaine	1. liuos (mg/l)	2. liuos (mg/l)	3. liuos (mg/l)
Cr	2	10	50
Al	2	10	50
Ca	0,8	4	20
Fe	2	10	50
Mg	4	20	100
Mn	0,08	0,4	2
Si	20	100	500
Ti	0,2	1	5

Taulukossa 11 on esitetty mittauksissa käytetyt aallonpituudet sekä näiden mittaustavat, korrelaatiokertoimet ja määritysrajat. Aallonpituuksien valinta kullekin alkuaineelle tehtiin yleisesti käytettyjen aallonpituuksien joukosta valitsemalla häiriöttömin aallonpituus, jolla oli mahdollisimman korkea intensiteetti.

Taulukko 11. Kalibroinnin tiedot

Alkuaine	Mittausaallonpituus (nm)	Mittausalue (mg/l)	Korrelaatiokerroin (r)	Määrittäysraja LOQ (mg/l)
Cr	267,716	2-50	0,9999	0,97
Al	308,215	2-50	1	0,15
Ca	317,933	0,8-20	0,9999	1,13
Fe	259,939	2-50	0,9996	4,88
Mg	279,077	4-100	0,9999	2,79
Mn	257,61	0,08-2	0,9999	0,08
Si	288,158	20-500	0,9999	16,88
Ti	336,121	0,2-5	0,9999	0,16

Mittausten luotettavuutta testattiin standardin lisäysmenetelmän avulla 50 % ja 200 % lisäysten avulla käyttäen kahta rinnakkaisnäytettä. Saantokoe suoritettiin ottamalla yhteensä kuuteen 15 ml:n ICP-putkeen aiemmin määritetystä ferrokromikuonan liuotusnäytteestä 5 ml kuhunkin putkeen. Näistä kahteen putkeen lisättiin 5 ml ultrapuhdistettua vettä, jolloin saatiin saantokoetta varten lisäyksiä sisältämättömät näytteet. Toisiin kahteen putkeen lisättiin 0,5 ml saantokoetta varten valmistettua perusliuosta, jonka alkuainepitoisuudet on esitetty taulukossa 12. Lisäksi näihin putkiin lisättiin 0,375 ml piin 1000 mg/l standardiliuosta sekä 4,125 ml ultrapuhdistettua vettä. Näin valmistetut näytteet olivat 50 % lisäyksen näytteet. Kahteen viimeiseen putkeen lisättiin 2 ml saantokoetta varten valmistettua perusliuosta, 1,5 ml piin 1000 mg/l standardiliuosta sekä 1,5 ml ultrapuhdistettua vettä. Nämä olivat 200 % lisäyksen näytteet.

Taulukko 12. Saantokokeen perusliuoksen alkuainepitoisuudet

Alkuaine	Alkuainepitoisuus (mg/l)
Cr	150
Al	190
Ca	40
Fe	100
Mg	250
Mn	7
Ti	12

Saantokoe suoritettiin mittaamalla valmistetut näytteet, jonka jälkeen laskettiin saantoprosentit alkuaineille vertaamalla 50 % lisäyksen sekä 200 % lisäyksen

sisältäneiden näytteiden tuloksia niiden näytteiden tuloksiin, joihin ei oltu tehty lisäyksiä. Saantokokeen tulokset on esitetty taulukossa 13.

Taulukko 13. Saantokoe

Alkuaine	50 % lisäys	200 % lisäys
Cr	96,3	95,9
Al	98,5	96,5
Ca	111,8	97,1
Fe	90,7	97,8
Mg	102,6	95,6
Mn	100,6	96,3
Si	160,2	137
Ti	98,5	95,1

Saantokokeen tuloksista voidaan todeta piin määrityksen olevan epäluotettava. Tämä johtunee piin suuresta pitoisuudesta verrattuna muihin alkuaineisiin niin näytteessä kuin standardin lisäyksessä. Myös kalsiumin kohdalla 50 % lisäyksessä saantoprosentti on hieman korkea, kun taas raudan kohdalla se on jonkin verran alhainen. Mikäli mittauksissa pii olisi päämielenkiinnon kohteena, ei tätä mittaustapaa voisi missään nimessä käyttää. Tässä tapauksessa pii määritettiin lähinnä pii-pitoisuuden suuruusluokan määrittämiseksi ja jotta voitiin vertailla kokonaishajotuksessa sekä liuotuskokeilla liuenneen piin liukenemismäärän eroja. Siihen tarkoitukseen tämäkin tarkkuus välttää vielä. Suurimmassa osassa alkuaineita voidaan todeta mittausten antavan hyviä tuloksia. Päämielenkiinnon kohteena olevalla kromilla standardinlisäysmenetelmän tulokset ovat tutkimuksen luotettavuuden kannalta todella hyvät: 96,3 % 50 % lisäyksellä sekä 95,9 % 200 % lisäyksellä.

## 9.2 Kokonaishajotusmenetelmän optimointi

Kokonaishajotusta testattiin ensin ultraääniavusteisesti liuottamalla 100 mg:n ja 200 mg:n näytteitä kuningasveden ja HF:n eri yhdistelmillä. 100 mg:n näytemäärän todettiin tuottavan parempia tuloksia, joten näytemääräksi otettiin jatkossa aina 100 mg. Riippumatta kuningasveden ja HF:n suhteesta ferrokromikuonaa jäi paljon liukenematta, eikä liuotusprosessin muuttaminen kaksivaiheiseksi tuottanut parempia tuloksia.

Kaksivaiheinen liuotus tehtiin siten, että näytteiden annettiin seistä happoseoksessa yön yli ensimmäisen ultraäänikäsittelyn jälkeen ja sitten käsittely toistettiin seuraavana päivänä sentrifugoinnin jälkeen. Toisen käsittelyn liuos yhdistettiin ensimmäisen käsittelyn lioksen kanssa. Ultraääniavusteisella hajotuksella ei päästy toivottuihin tuloksiin.

Seuraavaksi kokeiltiin pienoisautoklaavihajotusta kuningasveden ja HF:n yhdistelmän avulla. Pienoisautoklaavihajotuksella saavutettiin selkeästi parempi hajotustulos ja se nähtiin myös mittaustuloksissa. Kyseisen menetelmän ongelmaksi muodostui kuitenkin pienoisautoklaavien vuotaminen, joka johti epäluotettaviin tuloksiin sekä tulosten suureen hajontaan. Pienoisautoklaavien vuotamista ei estänyt edes happojen määrän sekä näytekoon pienentäminen 60 mg:n.

Lopulliseksi kokonaishajotusmenetelmäksi valikoitui mikroaaltoavusteinen hajotus, jolla päästiin eroon näytteen vuotamisen ongelmasta. Lisäksi mikroaaltoavusteisella hajotuksella saavutetut tulokset olivat samansuuntaisia kuin pienoisautoklaavihajotuksella saavutetut. Mikroaaltoavusteista hajotusta kokeiltiin kahdella eri HF:n määrällä, 1 ml ja 2 ml sekä kahdessa eri lämpötilassa, 200 °C ja 220 °C typpihapon ja vetykloridin määrien ollessa menetelmästä riippumatta samat eli 1,5 ml typpihappoa sekä 6 ml vetykloridia. Tuloksista todettiin, että korkeimmat alkuainepitoisuudet kromille saavutettiin 1 ml:llä HF 200 °C:ssa.

### **9.3 Liuotusmenetelmän optimointi**

Liuotusmenetelmää optimoitaessa käytetty liuotusmenetelmä oli ultraäänihaude. Kaikille näytteille tehtiin ultraäänikäsittely 60 °C:ssa 10 kertaa 5 minuuttia. Parhaimman liuotusmenetelmän löytämiseksi kuonan liukenemista testattiin myös eri määriin rikkihappoa. Kuona ei liuennut kovinkaan hyvin sekä lisäksi rikkihappo on hieman ongelmallinen ICP-mittausten suhteen.

Kuonan liukenemista testattiin myös natriumhydroksidin avulla. Liuotusta testattiin 2,3,4,5 ja 6 mol/l pitoisilla NaOH-liuoksilla, mutta kromia ei saatu kyseisellä menetelmällä mittausten mukaan liukenemaan lainkaan. Myös natriumhydroksidi

aiheuttaa ongelmia mittausten suhteen, sillä näytteitä tulee laimentaa runsaasti, jotta korkea natrium-pitoisuus ei tuki laitetta ja häiritse muuten määrittystä. Lisäksi näytteet tuli happamoida niiden suodattamisen jälkeen mittauksia varten.

Typpihapon ja vetyperoksidin yhdistelmällä saavutettiin huomattavasti parempia tuloksia kuin rikkihapon tai natriumhydroksidin avulla. Korkein prosenttiosuus saavutettiin 10 ml  $\text{HNO}_3$  ja 5 ml  $\text{H}_2\text{O}_2$  yhdistelmällä. Kyseistä reagenssiseosta käyttäen testattiin lopuksi, millainen vaikutus mikroaltoaavusteisella käsittelyllä oli kromin liukenemiseen. Todettiin mikroaltoaavusteisen käsittelyn tehostavan liuotusprosessia.

## 10. Tulokset ja niiden tarkastelu

Kokonaishajotuksen tulokset laskettiin neljän rinnakkaisen näytteen avulla. Taulukossa 14 on esitetty kokonaishajotuksella saavutetut alkuainepitoisuudet sekä niiden prosenttiosuudet. Lisäksi samassa kuvaajassa on esitetty mikroaltoaavusteisen 10 ml HNO<sub>3</sub> ja 5 ml H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> -liuotuksen tulokset.

Taulukko 14. Mikroaltoaavusteisen kokonaishajotuksen tulokset mg/kg, n=4

Alkuaine	6 ml HCl+1,5 ml HNO <sub>3</sub> +1 ml HF		10 ml HNO <sub>3</sub> +5 ml H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	
	Alkuainepitoisuus (mg/kg)	Prosenttiosuus	Alkuainepitoisuus (mg/kg)	Prosenttiosuus
Cr	50000±4000	5,0±0,4	26000±2000	2,6±0,2
Al	5700±400	0,57±0,04	88000±4000	8,8±0,4
Ca	8700±500	0,87±0,05	7700±700	0,77±0,07
Fe	25000±3000	2,5±0,3	2900±700	0,29±0,07
Mg	34000±8000	3,4±0,8	100000±5000	10,0±0,5
Mn	1580±90	0,158±0,009	1300±100	0,13±0,01
Si	160000±10000	16±1	<LOD	<LOD
Ti	2660±120	0,266±0,012	890±40	0,089±0,004

Ferrokromin tuotannossa syntynyt kromikuona sisältää yleensä alkuaineita erilaisina oksideina ja niiden pitoisuudet on usein esitetty kirjallisuudessa nimenomaan oksideina. Täten taulukossa 15 on esitetty määritettyjen alkuaineiden muodostamien oksidien prosenttiosuudet.

Taulukko 15. Määritettyjen alkuaineiden oksidien prosenttiosuudet, n=4

Yhdiste	6 ml HCl+1,5 ml HNO <sub>3</sub> +1 ml HF	10 ml HNO <sub>3</sub> +5 ml H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
	Prosenttiosuus	Prosenttiosuus
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7,3	3,8
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,1	16,6
CaO	1,2	1,1
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,6	4,2
MgO	5,6	16,5
MnO	0,2	0,2
SiO <sub>2</sub>	34,2	<LOD
TiO <sub>2</sub>	0,4	0,1

Liutuskokeilla saadut tulokset on laskettu kolmen näytteen keskiarvona. Taulukoissa 16 ja 17 on esitetty eri vetyperoksidimäärää käyttämällä saavutetut alkuainepitoisuudet sekä taulukoissa 18 ja 19 on esitetty niiden prosenttiosuudet. Liutuskokeilla eniten liukenee magnesiumia sekä alumiinia kromin esiintyessä näytteissä vasta kolmanneksi suurimmissa pitoisuuksissa. Piin liukeneminen on dramaattisesti, jopa yli kymmenen kertaa, vähäisempää kokonaishajotukseen verrattuna jopa suurimmilla prosenttiosuuksillaan.

Taulukko 16. 10 ml HNO<sub>3</sub>+H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-liutuskokeiden alkuainepitoisuudet mg/kg, n=3,  
H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-lisäykset 1-5 ml

Alkuaine	1 ml H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	2 ml H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	3 ml H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	4 ml H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	5 ml H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
Cr	7400±500	10100±1400	11700±1100	16000±700	16100±1100
Al	20600±1200	28000±4000	33000±3000	44000±2000	44000±3000
Ca	2500±200	3400±600	4000±500	5400±400	5400±300
Fe	4200±400	6000±1000	6900±700	9500±400	9600±600
Mg	24700±1400	33000±5000	39000±4000	52000±2000	53000±3000
Mn	360±30	490±70	570±60	770±30	780±50
Si	<LOD	<LOD	<LOD	11500±1300	11000±3000
Ti	179±12	340±30	391±11	760±30	770±70

Taulukko 17. 10 ml HNO<sub>3</sub>+H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-liutuskokeiden alkuainepitoisuudet mg/kg, n=3,  
H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-lisäykset 6-10 ml

Alkuaine	6 ml H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	7 ml H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	8 ml H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	9 ml H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	10 ml H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
Cr	15000±2000	15000±1000	14300±1100	13500±500	12000±300
Al	41000±5000	41000±3000	40000±3000	37800±1200	33600±700
Ca	5000±500	5100±300	4800±300	4600±200	4200±100
Fe	8700±1100	9200±700	8700±700	8300±400	7000±400
Mg	49000±6000	50000±3000	47000±4000	45300±1400	41000±1000
Mn	720±80	740±50	700±50	670±20	607±11
Si	6000±5000	5000±4000	7000±2000	10400±1200	5000±3000
Ti	760±120	890±60	1090±70	1100±40	990±30

Taulukko 18. 10 ml HNO<sub>3</sub>+H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-liuotuskokeiden prosenttiosuudet, n=3, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-lisäykset 1-5 ml

Alkuaine	1 ml H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	2 ml H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	3 ml H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	4 ml H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	5 ml H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
Cr	0,74±0,05	1,01±0,14	1,17±0,11	1,60±0,07	1,61±0,11
Al	2,06±0,12	2,8±0,4	3,3±0,3	4,4±0,2	4,4±0,3
Ca	0,25±0,02	0,34±0,06	0,40±0,05	0,54±0,04	0,54±0,03
Fe	0,42±0,4	0,6±0,1	0,69±0,07	0,95±0,04	0,96±0,06
Mg	2,47±0,14	3,3±0,5	3,9±0,4	5,2±0,2	5,3±0,3
Mn	0,036±0,003	0,049± 0,007	0,057±0,006	0,077± 0,003	0,078± 0,005
Si	<LOD	<LOD	<LOD	1,15±0,13	1,1±0,3
Ti	0,0179± 0,0012	0,034± 0,003	0,0391± 0,0011	0,076± 0,003	0,077± 0,007

Taulukko 19. 10 ml HNO<sub>3</sub>+H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-liuotuskokeiden prosenttiosuudet, n=3, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-lisäykset 6-10 ml

Alkuaine	6 ml H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	7 ml H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	8 ml H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	9 ml H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	10 ml H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
Cr	1,5±0,2	1,5±0,1	1,43±0,11	1,35±0,05	1,20±0,03
Al	4,1±0,5	4,1±0,3	4±0,3	3,78±0,12	3,36±0,07
Ca	0,50±0,05	0,51±0,03	0,48±0,03	0,46±0,02	0,42±0,01
Fe	0,87±0,11	0,92±0,07	0,87±0,07	0,83±0,04	0,7±0,04
Mg	4,9±0,6	5,0±0,3	4,7±0,4	4,53±0,14	4,1±0,1
Mn	0,072±0,008	0,074±0,005	0,07±0,005	0,067±0,002	0,0607±0,0011
Si	0,6±0,5	0,5±0,4	0,7±0,2	1,04±0,12	0,5±0,3
Ti	0,076±0,012	0,089±0,006	0,109±0,007	0,11±0,004	0,099±0,003

Liuotuskokeiden tuloksista nähdään, että korkeimmat alkuainepitoisuudet saavutetaan 5 ml:n H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> lisäyksellä. Tällöin kromin alkuainepitoisuus on 16100±1100. Miltei samaan alkuainepitoisuuteen päästään 4 ml:n lisäyksellä kromin alkuainepitoisuuden ollessa 16000±700. 5 ml suuremmilla H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-lisäyksillä ei enää saavuteta parempia tuloksia, vaan kromin osuus laskee melko tasaisesti. Liuotuskokeiden tehokkainta liuotusmenetelmää eli 10 ml HNO<sub>3</sub> 5 ml:n H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-lisäyksellä testattiin myös mikroaaltoavusteisen hajotuksen avulla, jotta nähtiin oliko käsittelyllä vaikutusta näytteen liukenemiseen. Mikroaaltoavusteisen menetelmän testaamista varten valmistettiin neljä rinnakkaisnäytettä. Jo aiemmin taulukossa 14 esitettyjen tulosten perusteella voidaan todeta mikroaaltoavusteisen käsittelyn parantavan tuloksia kaikkien muiden paitsi raudan ja piin tulosten osalta. Kaikkien muiden alkuaineiden prosenttiosuudet ovat 1,4-1,8-kertaisia aiempiin verrattuna kromin prosenttiosuuden kasvaessa 1,6-kertaiseksi.



Saantoprosentit saatiin laskettua vertaamalla liuotuskokeiden tuloksia kokonaishajotuksen tuloksiin lukuun ottamatta alumiinin sekä magnesiumin saantoprosentteja, jotka laskettiin vertaamalla liuotuskokeiden tuloksia mikroaltoaavusteiseen  $\text{HNO}_3$  ja  $\text{H}_2\text{O}_2$  -liuotukseen. Tämä johtui siitä, että kokonaishajotusmenetelmässä käytetty HF sai aikaiseksi sekä alumiini- että magnesiumfluoridin saostumisen, joka johti alhaisiin tuloksiin kokonaishajotusmenetelmässä ja täten vääristyneisiin saantoprosentteihin. Vetyperoksidihajotuksessa ei tätä ongelmaa muodostunut. Taulukoissa 20 ja 21 on esitetty työssä saavutetut saantoprosentit.

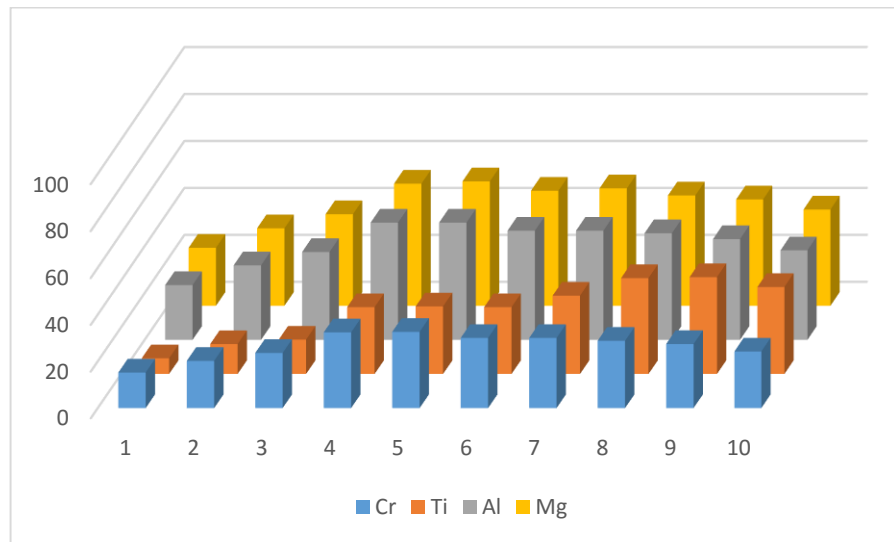
Taulukko 20. Typpihappo-vetyperoksidiliuotuksella saavutetut saantoprosentit, n=3,  
 $\text{H}_2\text{O}_2$ -lisäykset 1-5 ml

Alkuaine	1 ml $\text{H}_2\text{O}_2$	2 ml $\text{H}_2\text{O}_2$	3 ml $\text{H}_2\text{O}_2$	4 ml $\text{H}_2\text{O}_2$	5 ml $\text{H}_2\text{O}_2$
Cr	14,8	20,2	23,4	32	32,2
Al	23,4	31,8	37,5	50	50
Ca	28,7	39,1	46	62,1	62,1
Fe	16,8	24	27,6	38	38,4
Mg	24,7	33	39	52	53
Mn	22,8	31	36,1	48,7	49,4
Si	<LOD	<LOD	<LOD	7,1	6,9
Ti	6,7	12,8	14,7	28,6	28,9

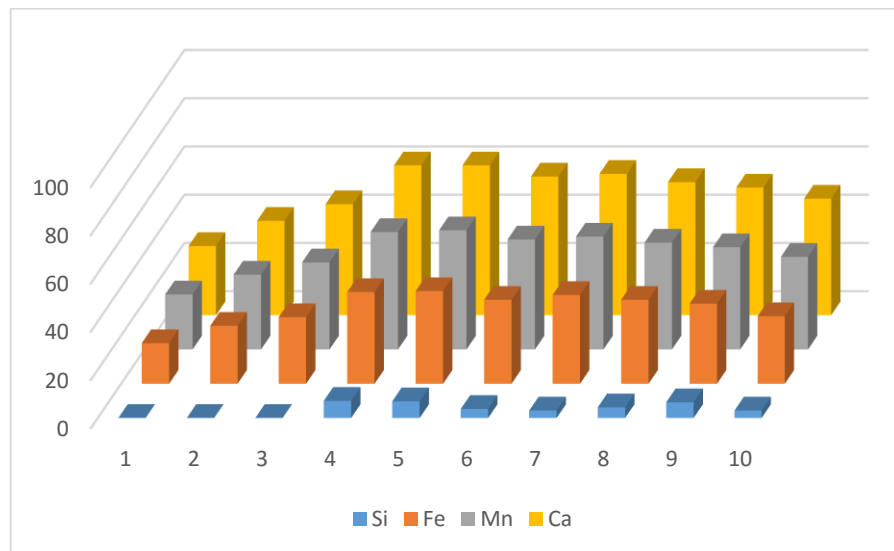
Taulukko 21. Typpihappo-vetyperoksidiliuotuksella saavutetut saantoprosentit, n=3,  
 $\text{H}_2\text{O}_2$ -lisäykset 6-10 ml

Alkuaine	6 ml $\text{H}_2\text{O}_2$	7 ml $\text{H}_2\text{O}_2$	8 ml $\text{H}_2\text{O}_2$	9 ml $\text{H}_2\text{O}_2$	10 ml $\text{H}_2\text{O}_2$
Cr	30	30	28,6	27	24
Al	46,6	46,6	45,5	43	38,2
Ca	57,5	58,6	55,2	52,9	48,3
Fe	34,8	36,8	34,8	33,2	28
Mg	49	50	47	45,3	41
Mn	45,6	46,8	44,3	42,4	38,4
Si	3,75	3,1	4,4	6,5	3,1
Ti	28,6	33,5	41	41,4	37,2

Kuvaajissa 1 ja 2 on esitetty vetyperoksidimäärien vaikutus alkuaineiden liukenemiseen alkuainekohtaisesti. Kuvaajissa on esitetty liuotuskokeilla saavutettujen tulosten saantoprosentti kokonaishajotuksen tuloksiin verrattuna. Numerot 1-10 kuvaavat ultraääniavusteisessa käytetyn  $\text{H}_2\text{O}_2$ :n määrää millilitroina. Jokaisessa vetyperoksidiliuotuksessa käytetty typpihapon määrä oli vakio: 10 ml  $\text{HNO}_3$ .



Kuvaaja 1. Cr, Ti, Al ja Mg



Kuvaaja 2. Si, Fe, Mn ja Ca

Saantoprosentteja tarkastellessa huomataan, että korkeimmat saantoprosentit kaikille alkuaineille saavutetaan 4 ml:n ja 5 ml:n vetyperoksidimäärillä lukuun ottamatta titaania, jonka suurin saantoprosentti saavutetaan 9 ml:n vetyperoksidimäärällä. Korkeimmat saantoprosentit saavutetaan kalsiumille (62,1 %), magnesiumille (53 %) sekä alumiinille

(50 %). Kromin saantoprosentiksi saatiin parhaimmillaan 32,2 %. Lisäksi piin saantoprosentti on alhainen kaikissa vetyperoksidiliuotuksissa, mikä on kuonan jatkokäsittelyä ajatellen hyvä asia.

## Yhteenveto

Työn tavoitteena oli saada kromi liukenemaan mahdollisimman tehokkaasti ferrokromikuonasta. Tässä tavoitteessa onnistuttiin hyvin, ottaen huomioon sen, kuinka vaikeasti kromi liukenee. Kokonaishajotusmenetelmällä saatiin kromia liukenemaan  $50000 \pm 4000$  mg/kg eli  $5,0 \pm 0,4$  %. Kokonaishajotusmenetelmän heikkoudeksi muodostui muiden määritettyjen alkuaineiden kohdalla alumiinin sekä magnesiumien fluoridien synty kokonaishajotuksessa käytetyn vetyfluoridin johdosta. Kyseisten alkuaineiden kohdalla vetyfluoridin vaikutus saatiin eliminoidua käyttämällä kokonaishajotuksen tuloksina mikroaaltouunikäsittelyllä tehostettua parasta liuotusmenetelmää 10 ml  $\text{HNO}_3$  ja 5 ml  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Kokonaishajotusmenetelmän tulosten perusteella kuona sisälsi eniten piitä;  $160000 \pm 10000$  mg/kg eli  $16 \pm 1$  %.

Typpihapon ja vetyperoksidin yhdistelmän parhaimman liuotusmenetelmän eli 10 ml  $\text{HNO}_3$  ja 5 ml  $\text{H}_2\text{O}_2$  tulosten perusteella kromia liukeni  $16100 \pm 1100$  mg/kg eli  $1,61 \pm 0,11$  %. Todettiin vetyperoksidipohjaisen liuotuksen liuottavan melko hyvin muitakin alkuaineita, kuten magnesiumia sekä alumiinia. Magnesiumia liukeni  $53000 \pm 3000$  mg/kg eli  $5,3 \pm 0,3$  % ja alumiinia liukeni  $44000 \pm 3000$  mg/kg eli  $4,4 \pm 0,3$  %. Piitä liukeni parhaalla liuotusmenetelmällä  $11000 \pm 3000$  mg/kg eli  $1,1 \pm 0,3$  %. Kaikkein vähiten määritetyistä alkuaineista liukeni titaania;  $770 \pm 70$  mg/kg eli  $0,077 \pm 0,007$  %.

Työssä määritettiin saantoprosentit alkuaineille vertaamalla liuotuskokeissa parhaalla menetelmällä saavutettuja tuloksia kokonaishajotuksen tuloksiin lukuun ottamatta alumiinin sekä magnesiumin saantoprosentteja, jotka saatiin vertaamalla parhaan liuotusmenetelmän tuloksia parhaan liuotusmenetelmän mikroaaltohajotuksen tuloksiin. Korkeimmat saantoprosentit saavutettiin kalsiumille (62,1 %), magnesiumille (53 %) sekä alumiinille (50 %) kromin saantoprosentin ollessa neljänneksi korkein määritetyistä alkuaineista. Kromin saantoprosentti oli 32,2 %. Piin saantoprosentti oli liuotuskokeissa korkeimmillaan 7,1 %.

Työssä käytetyn liuotusmenetelmän hyviin puoliin kuuluu sen melko vähän piitä liuottava ominaisuus. Tämä on erityisen tärkeä ominaisuus kuonan jatkokäyttöä ajatellen, sillä pii aiheuttaa helposti ongelmia. Teollisessa mittakaavassa menetelmää voitaisiin todennäköisesti hyödyntää käyttämällä jotain paineen alaista menetelmää, jolla saataisiin

tehostettua liuotusta ultraäänen sijaan. Tutkimusta voitaisiin jatkaa edelleen kokeilemalla, olisiko mahdollista saavuttaa samansuuntaisia tuloksia alhaisemmalla typpihappomäärällä. Lisäksi liuotuksen tehostamiseen käytettävien eri menetelmien laajempi kartoittaminen voisi tulla kyseeseen. Laboratorio-olosuhteissa kaikkein helpoin tapa parantaa liukenemistä olisi todennäköisesti kuonan jauhaminen tämän tutkimuksen raekokoa pienemmäksi esimerkiksi kuulamylyn avulla. Mikäli jauhamisessa käytettäisiin kyseistä myllyä, tulisi ottaa huomioon, että kuulien tulisi olla valmistettu materiaalista, joka ei pääse jauhautumaan itse näytteen mukaan ja täten kontaminoi sitä.

Tälle erikoistyölle asetetut tavoitteet toteutuivat kiitettävästi, sillä ennakkotietona oli, että ferrokromikuona sisältää noin 5 % kromia ja tämän verran kokonaishajotuksella kyseistä alkuainetta saatiin liuotettua. Luultavasti ferrokromi kuona sisältää jonkin verran enemmän kromia, mutta näissä olosuhteissa saavutettiin  $5,0 \pm 0,4$  % prosenttiosuus. Liuotuskokeilla saavutettuihin saantoprosentteihin oltiin kromin osalta tyytyväisiä, sillä huomattavasti kokonaishajotusmenetelmän olosuhteita lievemmissä oloissa saavutettiin parhaimmillaan 32,2 % saantoprosentti.

## Kirjallisuusviitteet

1. H. Shen ja E. Forsberg, An overview of recovery of metals from slags, *Waste Manage.*, **2003**, 23, 933-949.
2. M. Tossavainen, F. Engstrom, Q. Yang, N. Menad, M. Lidstrom Larsson ja B. Bjorkman, Characteristics of steel slag under different cooling conditions, *Waste Manage.*, **2007**, 27, 1335-1344.
3. D. M. Proctor, K. A. Fehling, E. C. Shay, J. L. Wittenborn, J. J. Green, C. Avent, R. D. Bigham, M. Connolly, B. Lee, T. O. Shepker ja M. A. Zak, Physical and Chemical Characteristics of Blast Furnace, Basic Oxygen Furnace, and Electric Arc Furnace Steel Industry Slags, *Environ. Sci. Technol.*, **2000**, 34, 1576-1582.
4. J. Barnhart, Occurrences, Uses, and Properties of Chromium, *Regul. Toxicol. Pharmacol.*, **1997**, 26, 3-7.
5. J. Kotaš ja Z. Stasicka, Chromium occurrence in the environment and methods of its speciation, *Environmental Pollution.*, **2000**, 107, 263-283.
6. R. H. Eric, *Production of Ferroalloys*. Kirjassa: S. Seetharaman, A. McLean, R. Guthrie ja S. Sridhar. (toim.), *Treatise on Process Metallurgy Industrial Processes, Part A*, Elsevier Ltd., UK, 2014, ss. 489-490.
7. Y. Yang, Y. Xiao ja M. A. Reuter, Analysis of transport phenomena in submerged arc furnace for ferrochrome production, *Tenth International Ferroalloys Congress, INFACON 10: Transformation through Technology.*, **2004** 15-25.
8. E-P Heikkinen ja T. Fabritius, *Modelling of the Refining Processes in the Production of Ferrochrome and Stainless Steel*. Kirjassa: M. Nusheh, H. G. Ahuett ja A. Arrambide. (toim.), *Recent Researches in Metallurgical Engineering-From Extraction to Forming*, In Tech, 2012, ss. 68.
9. L. Holappa ja Y. Xiao, Slags in ferroalloys production- review of present knowledge, *J. South. Afr. Inst. Min. Metall.*, **2004**, August 2004, 429-437.
10. M. Erdem, H. S. Altundoğan, M. D. Turan ja F. Tümen, Hexavalent chromium removal by ferrochromium slag, *J. Hazard. Mater.*, **2005**, 126, 176-182.
11. R. Sripriya ja Ch V. G. K. Murty, Recovery of metal from slag/mixed metal generated in ferroalloy plants—a case study, *Int. J. Miner. Process.*, **2005**, 75, 123-134.
12. M. Cieślak-Golonka, Toxic and mutagenic effects of chromium(VI). A review, *Polyhedron.*, **1996**, 15, 3667-3689.
13. B. B. Lind, A. -M Fällman ja L. B. Larsson, Environmental impact of ferrochrome slag in road construction, *Waste Manage.*, **2001**, 21, 255-264.

14. M. B. Karakoç, I. Türkmen, M. M. Maraş, F. Kantarci, R. Demirboğa ja M. U. Toprak, Mechanical properties and setting time of ferrochrome slag based geopolymer paste and mortar, *Constr. Build. Mater.*, **2014**, 72, 283-292.
15. A.M. Zayed ja N. Terry, Chromium in the environment: factors affecting biological remediation, *Plant and Soil.*, **2003**, 249, 139-156.
16. C. H. Weng, C. P. Huang, H. E. Allen, A. H-D Cheng ja P. F. Sanders, Chromium leaching behavior in soil derived from chromite ore processing waste, *Sci. Total. Environ.*, **1994**, 154, 71-86.
17. C. R. Panda, K. K. Mishra, K. C. Panda, B. D. Nayak ja B. B. Nayak, Environmental and technical assessment of ferrochrome slag as concrete aggregate material, *Constr. Build. Mater.*, **2013**, 49, 262-271.
18. J. Zelić, Properties of concrete pavements prepared with ferrochromium slag as concrete aggregate, *Cem. Concr. Res.*, **2005**, 35, 2340-2349.
19. A. Yilmaz ja M. Karasahin, Mechanical properties of ferrochromium slag in granular layers of flexible pavements, *Mat. Struct.*, **2010**, 43, 309-317.
20. A. Ghosh ja A. Chatterjee, *Ironmaking and Steelmaking: Theory and Practice*, 2. Painos, PHI Learning Private Limited, New Delhi, 2008, ss. 24.
21. H. A. Youssef, H. A. El-Hofy ja M. H. Ahmed, *Manufacturing Technology: Materials, Processes and Equipment*, CRC Press, USA, 2012, ss. 130.
22. E. Brichaut, *Steel Industry and the Environment Technical and Management Issues*, International Iron and Steel Institute and United Nations Environment Programme, Belgia, 1997, ss. 18, 20.
23. A. G. Svyazhin, E. K. Shakhpazov ja D. A. Romanovich, Recycling of slags in ferrous metallurgy, *Metallurgist.*, **1998**, 42, 129-131.
24. S. K. Kawatra ja S. J. Ripke, Pelletizing steel mill desulfurization slag, *Int. J. Miner. Process.*, **2002**, 65, 165-175.
25. Y-S Li, The use of waste basic oxygen furnace slag and hydrogen peroxide to degrade 4-chlorophenol, *Waste Manage.*, **1999**, 19, 495-502.
26. M. P. Luxán, R. Sotolongo, F. Dorrego ja E. Herrero, Characteristics of the slags produced in the fusion of scrap steel by electric arc furnace, *Cem. Concr. Res.*, **2000**, 30, 517-519.
27. Method 1311 Toxicity Characteristic Leaching Procedure, <https://www.epa.gov/sites/production/files/2015-12/documents/1311.pdf>, US Environmental Protection Agency, (20.4.2016).
28. P. E. Tsakiridis, G. D. Papadimitriou, S. Tsivilis ja C. Koroneos, Utilization of steel slag for Portland cement clinker production, *J. Hazard. Mater.*, **2008**, 152, 805-811.

29. R. R. Moskalyk ja A. M. Alfantazi, Review of copper pyrometallurgical practice: today and tomorrow, *Minerals Eng.*, **2003**, *16*, 893-919.
30. M. Riekkola-Vanhanen, *Finnish expert report on best available techniques in copper production and by-production of precious metals*, Oy Edita Ab, Helsinki, 1999, ss. 12.
31. M. G. King, The evolution of technology for extractive metallurgy over the last 50 years—Is the best yet to come? *JOM.*, **2007**, *2*, 21.
32. Lead, <http://www.essentialchemicalindustry.org/metals/lead.html>, The University of York, (25.4.2016).
33. B. Gorai ja R. K. Jana, Characteristics and utilisation of copper slag—a review, *Resour. Conserv. Recycling.*, **2003**, *39*, 299-313.
34. B. Das, B. K. Mishra, S. Angadi, K. P. Siddrath, S. Prakash ja J. Mohanty, Characterisation and recovery of copper values from discarded slag, *Waste Manage. Res.*, **2010**, *28*, 561-567.
35. I. Mihailova ja D. Mehandijev, Characterization of fayalite from copper slags, *J. Univ. Chem. Technol. Metall.*, **2010**, *3*, 317-326.
36. B. Kiyak, A. Özer, H. S. Altundoğan, M. Erdem ja F. Tümen, Cr(VI) reduction in aqueous solutions by using copper smelter slag, *Waste Manage.*, **1999**, *19*, 333-338.
37. P. Shanmuganathan, P. Lakshmipathiraj, S. Srikanth, A. L. Nachiappan ja A. Sumathy, Toxicity characterization and long-term stability studies on copper slag from the ISASMELT process, *Resour. Conserv. Recycling.*, **2008**, *52*, 601-611.
38. C. Shi, C. Meyer ja A. Behnood, Utilization of copper slag in cement and concrete, *Resour. Conserv. Recycling.*, **2008**, *52*, 1115-1120.
39. R. Rial-Otero, *Ultrasonic Assisted Extraction for the Analysis of Organic Compounds by Chromatographic Techniques*. Kirjassa: J-L Capelo-Martínez (toim.), *Ultrasound in Chemistry: Analytical Applications*, Wiley-VCH, Saksa, 2009, ss. 60, 63-64.
40. Z. Lianfu ja L. Zelong, Optimization and comparison of ultrasound/microwave assisted extraction (UMAE) and ultrasonic assisted extraction (UAE) of lycopene from tomatoes, *Ultrason. Sonochem.*, **2008**, *15*, 731-737.
41. A. C. Kimbaris, N. G. Siatis, D. J. Daferera, P. A. Tarantilis, C. S. Pappas ja M. G. Polissiou, Comparison of distillation and ultrasound-assisted extraction methods for the isolation of sensitive aroma compounds from garlic (*Allium sativum*), *Ultrason. Sonochem.*, **2006**, *13*, 54-60.
42. C. C. Nascentes, M. Korn ja M. A. Z. Arruda, A fast ultrasound-assisted extraction of Ca, Mg, Mn and Zn from vegetables, *Microchemical J.*, **2001**, *69*, 37-43.
43. D. Pingret, A-S Fabiano-Tixier ja F. Chemat, *Ultrasound-assisted Extraction*. Kirjassa: M. A. Rostagno ja J. M. Prado. (toim.), *Natural Product Extraction: Principles and Applications*, RSC Publishing, UK, 2013, ss. 90-96.



44. H. M. Santos, C. Lodeiro ja J-L. Capelo-Martinez, *The Power of Ultrasound*. Kirjassa: J-L. Capelo-Martinez (toim.), *Ultrasound in Chemistry: Analytical Applications*, Wiley-VCH, Saksa, 2009, ss. 6-13.
45. P. A. Mello, J. S. Barin ja R. A. Guarnieri, *Microwave Heating*. Kirjassa: É M. Moraes Flores (toim.), *Microwave-Assisted Sample Preparation for Trace Element Determination*, Elsevier B.V., Puola, 2014, ss. 59-68.
46. E. T. Thostenson ja T-W Chou, Microwave processing: fundamentals and applications, *Composites, Part A*, **1999**, 30, 1055-1071.
47. C. S. Eskilsson ja E. Björklund, Analytical-scale microwave-assisted extraction, *Journal of Chromatography A*, **2000**, 902, 227-250.
48. H. Matusiewicz, *Systems for Microwave-Assisted Wet Digestion*. Kirjassa: É M. Moraes Flores (toim.), *Microwave-Assisted Sample Preparation for Trace Element Determination*, Elsevier B.V., USA, 2014, ss. 77-79.
49. S. Feng ja G. Li, *Hydrothermal and Solvothermal Syntheses*. Kirjassa: R. Xu, W. Pang and Q. Huo. (toim.), *Modern Inorganic Synthetic Chemistry*, Elsevier B.V., 2011, ss. 84-86.
50. K. Byrappa ja M. Yoshimura, *Handbook of Hydrothermal Technology*, 2. Painos, Elsevier Inc., UK, 2013, ss. 83-84, 86-88, 128-129.
51. T. Wang, *Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry*. Kirjassa: J. Cazes (toim.), *Ewing's Analytical Instrumentation Handbook*, Taylor & Francis Group, USA, 2004, ss. 57-59, 63, 66-70.
52. J. Nölte, *ICP Emission Spectrometry*, Wiley-VCH, Weinheim, 2003.
53. J. F. van Staden, *Basic Components and Automation*. Kirjassa: J. L. Burguera (toim.), *Flow Injection Atomic Spectroscopy*, CRC Press, USA, 1989, ss. 86.
54. M. Cresser, *Pneumatic Nebulization*. Kirjassa: J. Sneddon (toim.), *Sample Introduction in Atomic Spectroscopy*, Elsevier Science Publishers B.V., Alankomaat, 1990, ss. 14.
55. J-L Todoli ja J-M Mermet, *Liquid Sample Introduction in ICP Spectrometry- A Practical Guide*, Elsevier B.V., UK, 2008, ss. 27-29.
56. R. Thomas, *Practical Guide to ICP-MS*, Marcel Dekker, Inc., USA, 2004, ss. 19-21.
57. M. I. Boulos, *Integrated Analysis of Induction Plasma Systems*. Kirjassa: O. P. Solonenko (toim.), *Thermal Plasma Torches and Technologies*, Cambridge International Science Publishing, UK, 2003, ss. 42-46.
58. Dual View ICP the best of both worlds, [http://www.perkinelmer.com/CMSResources/Images/44-74835TCH\\_DualViewICP.pdf](http://www.perkinelmer.com/CMSResources/Images/44-74835TCH_DualViewICP.pdf), Perkin Elmer Inc., (20.4.2016).

59. X. Hou ja B. T. Jones, *Inductively Coupled Plasma/Optical Emission Spectrometry*. Kirjassa: R. A. Meyers (toim.), *Encyclopedia of Analytical Chemistry*, John Wiley & Sons Ltd., Chichester, 2000, ss. 9468.
60. M. C. Brennan, *A Practical Approach to Quantitative Metal Analysis of Organic Matrices*, John Wiley & Sons Ltd., UK, 2008, ss. 26-27.
61. J. R. Dean, *Practical Inductively Coupled Plasma Spectroscopy*, John Wiley & Sons Ltd, UK, 2005, ss. 84.
62. L. Ebdon, E. H. Evans, A. S. Fisher ja S. J. Hill, *An Introduction to Analytical Atomic Spectrometry*, John Wiley & Sons Inc., UK, 1998, ss. 102.
63. E. H. van Veen ja M. T. C. de Loos-Vollebregt, On the use of line intensity ratios and power adjustments to control matrix effects in inductively coupled plasma optical emission spectrometry, *J. Anal. At. Spectrom.*, **1999**, *14*, 831-838.
64. N. N. Meeravali, K. Madhavi ja S. J. Kumar, A sensitive sequential non-chromatographic speciation analysis of chromium in natural/wastewaters by inductively coupled plasma optical emission spectrometry, *J. Anal. At. Spectrom.*, **2011**, *26*, 214-219.
65. R. A. Gil, S. Cerutti, J. A. Gásquez, R. A. Olsina ja L. D. Martinez, On-line preconcentration and determination of chromium in parenteral solutions by inductively coupled plasma optical emission spectrometry, *Spectrochimica Acta Part B.*, **2005**, *60*, 531-535.
66. G. L. Scheffler ja D. Pozebon, Trace element determination in leather samples using on-line internal standardization, ultrasonic nebulization and axial view-ICP OES, *Anal. Methods.*, **2015**, *7*, 5180-5185.