

Hydrometallurginen menetelmä kriittisten raaka-aineiden talteen ottamiseksi öljyliusketuhkasta

Pro gradu -tutkielma

Jyväskylän yliopisto

Kemian laitos

5.7.2024

Olli Puhtimäki

Tiivistelmä

Tässä pro gradu -tutkielman kirjallisessa osassa tutustutaan öljyliuskeeseen, sen käyttöön ja siitä muodostuvaan tuhkaan. Näiden lisäksi tarkastellaan ICP-OES analyysimenetelmää ja metallien talteenottoa ioninvaihdon avulla. Öljyliuskeesta tuodaan esille ominaisuudet ja sen käyttö energiantuotannossa. Energiatuotannon osalta perehdytään öljyliusketta hyödyntäviin polttoteknologioihin ja niitä käyttävien voimalaitoksien yleiseen toimintaan. Energiatuotannon prosesseissa muodostuvasta tuhkasta tarkastellaan sen koostumasta, hyötykäyttöä sekä haittoja ympäristölle. Esille nostetaan tuhkasta löytyviä tärkeitä raaka-aineita, jotka on määritelty EU:n puolesta kriittisiksi raaka-aineiksi. Tämä tarkoittaa sitä, että näiden raaka-aineiden saatavuuteen liittyy tulevaisuudessa riskejä, jonka takia niitä pyritään paremmin kierrättämään. Kriittisten raaka-aineiden talteenotto öljyliusketuhkasta tarjoaa uuden näkökulman tuhkan paremmalle hyötykäytölle. Tutkielmassa perehdytään maaperänäytteille käytettäviin liuotusmenetelmiin, jotka ovat sovellettavissa öljyliuskeen tuhkan liuottamiselle.

Tutkielman kokeellisessa osassa kehitetään optimaalinen liuotusmenetelmä öljyliusketuhkalle, jota sovelletaan erilaisille öljyliusketuhkan tuhkanäytteille. Liuotusmenetelmää lähdettiin selvittämään useiden erilaisten liuotusmenetelmien kautta, kuten totaalihappohajotuksen, selektiivisen uuttamisen ja heikkouuton avulla. Liuotusmenetelmissä hyödynnettiin ultraäänihaudetta, joka poikkeaa yleisesti käytetystä mikroaaltouuniavusteisesta liuotuksesta. Ioninvaihtomateriaaleja hyödyntämällä liuotetusta tuhkasta pyrittiin ottamaan talteen sen sisältämiä kriittisiä raaka-aineita. Talteenottotutkimukset painottuvat metallien talteenottoon ja ioninvaihtomateriaalien adsorptiokykyyn. IR-spektroskopiaa hyödynnettiin selvittämään liuotuksessa syntyvän sivutuotteen koostumus.

Esipuhe

Tämä pro gradu -tutkielma toteutettiin Jyväskylän yliopiston kemian laitoksella lukuvuonna 2023-2024. Tutkielman ohjaajana ja aiheen mahdollistajana toimi professori Ari Väisänen.

Tutkielman lähteinä toimi pääsääntöisesti aiheeseen liittyvä tieteellinen kirjallisuus, jonka etsiminen tapahtui enimmäkseen Google Scholar -hakukonetta hyödyntämällä. Keskeisimpinä hakutermeinä toimivat *oil shale*, *oil shale ash*, *fly ash*, *ash landfills* ja *kukersite*.

Haluan esittää erityiset kiitokset ohjaajalleni Ari Väisäselle saamastani opastuksesta ja inspiraatiosta tätä tutkielmaa kohtaan. Väisäsen kannustava ja ymmärtävä ohjaus on toiminut erinomaisena motivaationa tämän tutkielman loppuun saamisessa.

Jyväskylässä 5.7.2024

Olli Puhtimäki

Sisällysluettelo

<i>Tiivistelmä</i>	<i>iii</i>
<i>Esipuhe</i>	<i>iv</i>
<i>Käytetyt lyhenteet</i>	<i>vi</i>
<i>1 Johdanto</i>	<i>1</i>
<i>2 Öljyliuske</i>	<i>2</i>
2.1 Öljyliuskeen koostumus	<i>6</i>
2.2 Käyttökohteet	<i>10</i>
<i>3 Öljyliusketuhkan tärkeät raaka-aineet</i>	<i>14</i>
3.1 Kalium	<i>15</i>
3.2 Magnesium	<i>18</i>
3.3 Alumiini	<i>20</i>
<i>4 Liuotusmenetelmät</i>	<i>23</i>
4.1 Happoliuotus	<i>23</i>
4.2 Totaalihappohajotus	<i>24</i>
4.3 Vaiheittainen uuttaminen ja selektiivinen uutto	<i>26</i>
<i>5 Plasma-atomiemissiospektroskopia</i>	<i>28</i>
5.1 Teoria	<i>28</i>
5.2 Instrumentaatio	<i>30</i>
<i>6 Metallien talteenotto</i>	<i>33</i>
6.1 Ioninvaihto	<i>35</i>
6.2 Ioninvaihtomateriaalit	<i>36</i>
<i>Kokeellinen osa</i>	<i>41</i>
<i>7 Tutkimuksen tarkoitus ja taustaa</i>	<i>41</i>
<i>8 Laitteet ja reagenssit</i>	<i>42</i>
<i>9 Tuhkanäytteiden liuotus ja analysointi</i>	<i>46</i>
9.1 Totaalihappohajotus	<i>46</i>
9.2 Ultraääniavusteinen vaiheittainen uutto	<i>48</i>
9.3 Tuhkan liuottaminen laimeilla hapoilla	<i>52</i>
9.4 Fosforihapon tilavuuden ja kontakiajan optimointi	<i>60</i>
<i>10 Kriittisten raaka-aineiden liuotus öljyliusketuhkasta</i>	<i>65</i>
10.1 Liuotus	<i>66</i>
10.2 Analyysi	<i>67</i>
<i>11 Raaka-aineiden talteenotto</i>	<i>72</i>
<i>12 Yhteenveto</i>	<i>77</i>
<i>Viitteet</i>	<i>78</i>
<i>Liitteet</i>	<i>81</i>

Käytetyt lyhenteet

BTU - British Thermal Unit

CCD - Charge-Coupled Device

CEC - Cation Exchange Capacity

CFBC - Circulating Fluidized Bed Combustion

DVB - Divinyylibentseeni

EF - Elektrifilter (Sähkösuodatin)

ESP - Eesti Power Plant

FT-IR - Fourier Transform Infrared spectroscopy

ICP-MS - Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry

ICP-OES - Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectroscopy

LOD - Limit of Detection

LOQ - Limit of Quantification

OA:EM - Orgaaninen aines : Epäorgaaninen Mineraalimatriisi

PF - Pulverized Firing

PMT - Photomultiplier Tube

PS - Polystyreeni

RF - Radio Frequency

SEM - Scanning Electron Microscopy

SER - Survey of Energy Resources

USEPA - United States Environmental Protection Agency

XRD - X-Ray Diffractometer

XRF - X-Ray Fluorescence

ÖHU - Öhusoojendi (Ilman esilämmitin)

ÖKO - Ökonomaiser (Ekonomaiseri)

1 Johdanto

Öljyliuske, toiselta nimeltään palava kivi tai kukersiitti, on yleisnimitys sedimenttikiville, jotka sisältävät kerogeeniä. Kerogeeni koostuu suurimmaksi osaksi erilaisista orgaanisista yhdisteistä, joista voidaan pyrolyysin avulla valmistaa öljyä. Öljyn tuotanto öljyliuskeesta ei ole kuitenkaan yhtä tehokasta kuin perinteinen maaöljyn poraaminen ja pumppaaminen maaperästä jalostettavaksi. Öljyliusketta hyödynnetäänkin lähinnä energiatuotannossa polttamalla sitä voimalaitoksissa, jossa siitä saadaan lämpöä ja sähköä. Varsinkin Virossa, öljyliuske on tärkeä luonnonvara, jonka avulla Viro on voinut olla energiatuotannossa pitkälti omavarainen. Öljyliuskeen polttaminen aiheuttaa kuitenkin paljon hiilipäästöjä ja sen hyötysuhde energian tuotannossa on huono. Suuri osa öljyliuskeen massasta muuttuu polttamisen aikana tuhkaksi. Tuhkaa muodostuu niin paljon, että vaikka sitä yritetään hyötykäyttää, suurin osa siitä joudutaan läjittämään. Vuoden 2017 aikana vain 1,7 % tuhkasta pystyttiin hyötykäyttämään.¹⁻³

Tämän opinnäytetyön tarkoituksena on tutkia öljyliuskeen tuhkaa ja analysoida sen kemiallista koostumusta. Mikäli tuhkasta löytyy arvokkaita tai haitallisia raaka-aineita, pyritään niitä ottamaan talteen. Öljyliuskeen tuhkan tutkiminen tarjoaa mahdollisuuksia luonnonvarojen tehokkaampaan hyödyntämiseen ja ympäristöpäästöjen vähentämiseen. Öljyliusketuhkalle löytyy aiempaa kemiallista tutkimusta, mutta tuhkan sisältämille raaka-aineille ei ole aiempaa tutkimusta liittyen talteenottoon. Aiempi kemiallinen tutkimus keskittyy lähinnä kemiallisen koostumuksen määrittämiseen ja tuhkan hyödyntämiseen sen kemiallisten ominaisuuksien perusteella. Aiemmasta tutkimuksesta poiketen tässä opinnäytetyössä tuhkan alkuainepitoisuudet pyritään selvittämään ICP-OES menetelmällä. Aikaisempi tutkimus on keskittynyt tutkimaan öljyliuskeen tuhkan koostumusta muun muassa pyyhkäisyelektronimikroskoopin ja röntgendiffraktometrin avulla.^{4,5} Öljyliuskeen tuhkan koostumuksen lisäksi on selvitettävä optimaalinen liuotusmenetelmä ICP-OES-analyysiä varten ja mahdollisille raaka-aineille sopivat talteenottomenetelmät. Menetelmien toteutuksessa pyritään ottamaan huomioon niiden skaalattavuus teollisuuteen ja niiden taloudellinen kannattavuus teollisuudessa.

2 Öljyliuske

Öljyliuske on yleiskäsite sedimenttikiville, jotka sisältävät vaihtelevia määriä orgaanista ainetta ja jotka tuottavat öljytuotteita sekä erilaisia kiinteitä sivutuotteita pyrolyysissä (Kuva 1). Pyrolyysissä eli kuivatuslauksessa kivi lämmitetään 200–500 °C:n välille hapettomassa tilassa. Jalostamisen jälkeen öljyliuskeesta uutetusta nestemäisestä öljystä syntyy synteettistä raakaöljyä, josta käytetään nimitystä liuskeöljy. Liuskeöljyä voi jatkojalostaa edelleen mm. dieselpolttoaineeksi tai nestekaasuksi, jonka takia myös sillä on kaupallista arvoa, samoin kuin perinteisellä raakaöljyllä. Öljyliusketta löytyy eri alueilta ympäri maailmaa, mukaan lukien Virossa, Yhdysvalloista, Kiinasta ja Brasiliasta (Taulukko 1). Sitä kuitenkin louhitaan vain Kiinassa, Virossa, Brasiliassa, Saksassa ja Israelissa. Öljyliuskeen tuotannon vähäisyys verrattuna olemassa oleviin resursseihin johtuu öljyliuskeen tuotannon haitallisesta vaikutuksesta ympäristöön. Avolouhinta ja maanalainen louhinta muokkaavat merkittävästi ympäristöä ja tekevät siitä asumiskelvottoman. Öljyliusketta poltettaessa taas vapautuu runsaasti hiilidioksidia ilmakehään ja tuotannon eri prosesseissa muodostunut tuhka voi potentiaalisesti saastuttaa pohjavesiä. Tuhkan hyötykäyttö on huonoa ja se päättyy usein kaatopaikkajätteenä. Tuhkaa muodostuu niin paljon, että siitä on keinotekoisesti tehty tuhkavuoria, jotka saattavat kohota jopa yli 50 metrisiksi (Kuva 2). Tuhkaa muodostuu Narvan voimalaitoksissa vuosittain noin 4,5 miljoonaa tonnia.^{3,6,7}



Kuva 1. Öljyliuske. Oil Shale from the Mahogany Zone of the Green River Formation, Colorado. © 2014 by Georgialh is licensed under CC BY-SA 4.0.



Kuva 2. Öljyliusketuhkasta muodostunut vuori. The Kiviõli new ash mountain, highest artificial hill in Baltics © 2008 by Aulo Aasmaa is licensed under CC BY-SA 4.0.

Taulukko 1. Öljyliuskeen resurssit ja tuotanto maailmalla⁸

Maat	Resurssit		Tuotanto	
	Miljoonaa tynnyriä	Miljoonaa kuutiotta	Tuhat tynnyriä päivässä	Tuhat kuutiotta vuodessa
Yhdysvallat	4,291,363	617,956		
Kiina	354,430	47,600	13	641
Israel	250,000	36,000		
Venäjä	247,883	35,470		
Jordania	102,000	14,688		
Kongon demokraattinen tasavalta	100,000	14,310		
Brasilia	82,000	11,734	3.8	200
Italia	73,000	10,446		
Marokko	53,381	8,167		
Australia	31,729	4,531		
Viro	16,286	2,494	9	507
Kanada	15,241	2,192		
Yhteensä	5,684,497	815,198	25.8	1,348

Taulukon 1 tilastot ovat vuonna 2010 maailman energianeuvoston julkaisemasta ”2010 Energiavarojen kartoitus” (2010 *survey of energy resources, SER*) raportista.⁸ Taulukon 1 luvut on raportoitu vuoden 2008 lopussa ja koottu tilastoksi. Ennen 2000-lukua, öljyliusketta on louhittu merkittävästi myös Saksassa, Skotlannissa ja Venäjällä. Mukaan lukien Viron, Brasilian ja Kiinan, nämä kuusi maata louhivat öljyliusketta yli 5 miljoona tonnia vuodessa 1930-luvun lopulla. Toinen maailmansota laski huomattavasti öljyliuskeen tuotantoa, mutta sodan jälkeen tuotanto kasvoi jatkuvasti 1980-luvulle saakka. Vuosina 1979-1980 öljyliuskeen louhinta saavutti huippunsa, jolloin sitä louhittiin arviolta 46 miljoona tonnia vuodessa edellä mainituissa kuudessa maassa yhteensä. Toinen merkittävä ja poikkeuksellinen ajankohta oli vuosina 1958-1960, jolloin Kiinan Fushunissa öljyliusketta louhittiin 24 miljoonaa tonnia vuodessa. Vuodesta 1981 eteenpäin öljyliuskeen louhintaa pienennettiin niin, että vuonna 1999 öljyliusketta louhittiin vuosittain enää 15 miljoona tonnia. Louhinnan vähentyminen johtui

pitkälti Viron öljyliuskeen louhinnan vähenemisestä, sillä vuodesta 1981 vuoteen 1999 Viro puolitti öljyliuskeen vuosittaisen louhinnan. Louhinnan vähentäminen ei johtunut niinkään raaka-aineiden puutteesta, vaan koska öljyliuske ei voinut enää kilpailla taloudellisesti maaöljyn kanssa fossiilisenä energialähteenä. Vuonna 2017 Viron öljyliuskeen kulutus on ollut 4,2 miljoonaa tonnia vuodessa, jolla on esimerkiksi katettu noin 60 % Viron energiatuotannosta tuona vuonna.¹ Nykypäivänä öljyliuskeresurssit ovat edelleen lähes koskemattomia koko maailman mittakaavassa.⁸

Taulukosta 1 huomataan, että öljyliuskeresurssit ovat globaalisti laajat ja vain pientä osaa näistä esiintymistä hyödynnetään. Esiintymien hyödyntäminen vaatii öljyliuskeresurssien arvioimista esimerkiksi niiden kemiallisen koostumuksen kannalta sekä niiden öljypitoisuuden osalta. Maailman öljyliuskevarojen arvioiminen osoittautuu kuitenkin haastavaksi lukuisten arviointitapojen vuoksi. Gravimetrisiä-, tilavuus- ja lämpöarvoja on käytetty öljyliuskeen laadun määrittämisessä. Esimerkiksi öljyliuskelaatu voidaan ilmaista litroina tonnia kohti tai gallonina lyhyttä tonnia kohti, painoprosentteina liuskeöljyä, kilokaloria energiaa kiloa öljyliusketta kohti tai BTU:ta (*British thermal unit, BTU*) kohti. Jos öljyliuskeen laatu ilmoitetaan tilavuusmittana (litra liuskeöljyä tonnia kohti), öljyn tiheys on tiedettävä, jotta se osataan muuntaa muotoon litra liuskeöljyä per tonni. Arviointi voi olla hyvin monimutkaista, kun ilmoitetut öljyliuskevarat on ilmoitettu eri yksiköissä.⁸

Liuskeöljyn louhinnan ohessa öljyliuske-esiintymien sivutuotteet tuovat huomattavaa lisäarvoa. Alkuaineet, kuten uraani, vanadiini, sinkki, alumiinioksidi ja fosfaatti, sekä mineraalit, kuten natriumkarbonaatti, ammoniumsulfaatti ja rikki, lisäävät tiettyjen esiintymien taloudellisia mahdollisuuksia. Muita lisäarvoa tuovia sovelluksia öljyliuskeelle on esimerkiksi retortissa syntyvä liuske, jota löytyy rakennusteollisuudesta, jossa se toimii sementtinä esimerkiksi Saksassa ja Kiinassa. Öljyliuskeen muita mahdollisia sivutuotteita ovat erikoishiilikuidut, adsorboivat hiilet, hiilimusta, tiilet, rakennus- ja koristerakennuspalikat, lannoitteet, kivivillaeristemateriaalit ja lasi. Nämä ovat kuitenkin enimmäkseen vielä kokeellisessa vaiheessa, mutta näiden valmistuksen taloudellinen potentiaali on huomattava.⁸

Tietyillä esiintymillä, kuten hyvin tutkitulla Green River -muodostelmalla Yhdysvalloissa tai Virossa ja Jordaniassa, on merkittävää potentiaalia, monien öljyliuskevarojen etsintä on edelleen riittämätöntä. Hyödynnettävien resurssien arviointi, erityisesti vähemmän tutkituista esiintymistä, sisältää monimutkaisia näkökohtia. Öljyliuskeen louhinnan arvioimiseksi kehitetty Fischer-määrittäminen ehdottaa, että liuskeöljyn vähimmäissaanto on 40 litraa tonnia

kohden. Fischer-määritys on standardoitu laboratoriotestiksi, jolla määritetään tavanomaisesta liuskeöljyn louhinnasta odotettavissa oleva öljysaanto öljyliuskeesta. Fischer-määrityksessä 100 gramman öljyliuskenäyte, joka on murskattu alle 2,38 mm:n kokoiseksi, kuumennetaan kompaktissa alumiiniretortissa. Lämpötilaa nostetaan asteittain 500 °C:seen nopeudella 12 °C/min ja pidetään tässä lämpötilassa 40 minuuttia. Syntyneet öljy, kaasua ja vettä sisältävät höyryt kondensoidaan jäävettä sisältävän jäähdytysprosessin läpi, jolloin tisleet kerätään sentrifugiputkeen. Vaihtoehtoisilla tekniikoilla saadut öljyntuotannon mittaukset ilmaistaan yleensä prosentteina suhteessa Fischer-määrityksen-öljysaantoon. Vaihtelut raportoinnissa ja geotermisen lämmityksen aiheuttama hajoaminen voivat kuitenkin aiheuttaa haasteita, jotka todennäköisesti suurentavat raportoituja resurssilukuja. Toisaalta öljyliuskeen olemassa olevat resurssit yleensä arvioidaan alakanttiin, sillä useiden valtioiden öljyliuskeresurssit eivät ole tarkkaan tutkittuja ja raportoituja.^{3,8}

2.1 Öljyliuskeen koostumus

Öljyliuskeet koostuvat kiinteästä orgaanisesta materiaalista, joka on osa epäorgaanista mineraalimatriisia. Kivennäisaineosat käsittävät pääasiassa piin, kalsiumin, alumiinin, magnesiumin, raudan, natriumin ja kaliumin, joita tyypillisesti on läsnä silikaatteina, karbonaateina, oksideina ja sulfideina (Taulukko 2). Öljyliuskeen orgaanisen aineksen (OA) ja epäorgaanisen mineraalimatriisin (EM) kaupallisten laatujuen OA:EM-suhde on noin 0,75:5 – 1,5:5. Eli öljyliuskeen koostumus on enimmäkseen epäorgaanista mineraalimatriisia. Liukenemattomuutensa vuoksi orgaaninen aine on tislattava noin 500 °C:n lämpötilassa, jotta se hajoaa liuskeöljyksi ja -kaasuksi. Osa orgaanista hiiltä jää liuskejäännökseen tislauksen jälkeen, mutta se voidaan polttaa lisäenergian saamiseksi. Öljyliuske eroaa kivihielestä siten, että hiilen orgaanisen aineksen atomisuhde on pienempi ja hiilen OA:EM-suhde on yleensä suurempi kuin 4,75:5.^{3,8,9}

Taulukko 2. Öljyliuskeen olennaisimmat mineraalipitoisuudet massaprosentteina (%)⁹

Mineraali	
Kalsiitti ($CaCO_3$)	44,0
Dolomiitti ($CaMg(CO_3)_2$)	19,5
Kvartsi (SiO_2)	8,7
Kalimaasälpä ($KAlSi_3O_8$)	10,5
Illiittejä ($(K, H_3O)(Al, Mg, Fe)_2(Si, Al)_4O_{10}[(OH)_2, (H_2O)$)	8,6
Yhteensä	91,3

Öljyliuskeen orgaaninen aines eli kerogeeni on monimutkainen orgaanisten yhdisteiden seos. Se on muodostunut muinaisten meren eliöiden, kuten planktonin ja levien, jäännöksistä, jotka ovat hautautuneet ja altistuneet korkeille lämpötiloille ja paineille miljoonien vuosien ajan. Kerogeeni ei ole yksittäinen yhdiste, vaan pikemminkin sekoitus suurimolekyylisiä orgaanisia yhdisteitä, jotka voidaan muuntaa nestemäisiksi hiilivedyiksi pyrolyysin avulla. Kerogeenin tarkka koostumus voi vaihdella lähdekiven ja esiintymän geologisen historian mukaan, mutta se sisältää tyypillisesti alifaattisten ja aromaattisten hiilivetyjen seoksen sekä muita orgaanisia yhdisteitä, kuten happea, rikkiä ja typpeä sisältäviä yhdisteitä. Hapen, typen ja rikin määrä vaikuttaa merkittävästi liuskeesta saadun öljyn ominaisuuksiin, mikä usein määrää jalostus- ja jalostusprosessien valinnan. Esimerkiksi Viron kukersiittiöljyliuske erottuu hapen runsaudellaan. Suolajärvien kaltaisista ympäristöistä peräisin olevat liuskeet, kuten Yhdysvaltojen länsiosan Green River -kerrostumaliuskeet, ovat yleensä tyypipitoisia. Marokon, Egyptin, Israelin ja Jordanian kaltaisilla alueilla esiintyvillä meriöljyliuskeilla on ominaista korkeampi rikkipitoisuus.³

Öljyliuskeen koostumus vaikuttaa siitä muodostuvan tuhkan koostumukseen olennaisesti. Tuhkan koostumukseen vaikuttaa myös tuotantotapa ja mistä vaiheesta tuotantoa tuhka tulee (Taulukko 3). Taulukossa mainitut CFBC eli kiertoleijupetipoltto (*circulating fluidized bed combustion, CFBC*) ja PF eli pölypoltto (*pulverized firing, PF*) ovat yleisimmät polttotekniikat öljyliuskeen tuotannossa. Pohjatuhkalla viitataan polttokattilan pohjalle jäävään tuhkaan, syklonilla tuotantolinjan sykloneihin jäävään tuhkaan ja ESP 1 kentällä viitataan Eesti voimalaitoksen tuhkakenttään numero yksi. Arro *et al.*⁵ huomasivat tutkimuksessaan, että käytetty polttotekniikka vaikuttaa huomattavasti tuhkan koostumukseen etenkin vapaan kalkin

osalta. Tämän lisäksi muiden yhdisteiden pitoisuudet eroavat hieman toisistaan polttotekniikasta riippuen. Ympäristöystävällisempi CFBC-tekniikka omaa pienemmän karbonaattien hajoamisasteen, joka johtuu pienemmistä lämpötiloista retortissa. Tämän seurauksena prosessi vapautuu vähemmän hiilidioksidia.

Taulukko 3. Öljyliuskeen tuhkan kemiallinen koostumus⁹

Yhdiste	Osuus (%)					
	Pohjatuuhka	ESP 1 kenttä	Yhteensä	Pohjatuuhka	Syklonissa	Yhteensä
	CFBC tuhka			PF tuhka		
<i>SiO₂</i>	11,26	38,58	25,06	18,90	22,07	21,77
<i>Fe₂CO₃</i>	3,12	4,86	4,01	5,28	5,12	5,17
<i>Al₂CO₃</i>	4,38	11,86	6,31	4,59	5,77	6,32
<i>CaO</i>	48,90	27,98	36,39	55,35	53,24	49,96
<i>CaO (vapaa)</i>	13,88	8,36	9,33	26,63	22,95	21,80
<i>MgO</i>	6,37	4,53	5,45	7,77	7,06	6,76
<i>K₂O</i>	1,15	4,47	2,76	1,36	1,53	2,34
<i>Na₂O</i>	0,10	0,24	0,20	0,12	0,10	0,12
<i>SO₃</i> (yhteensä)	13,83	4,10	7,03	2,43	1,45	3,70
<i>CO₂</i>	11,90	5,28	11,65	2,70	1,42	2,08
<i>CO₂ (CaO)</i>	38,07	21,78	28,33	43,09	41,45	38,90
<i>CO₂ (MgO)</i>	6,72	4,78	5,75	8,20	7,45	7,13
<i>CO₂</i> (yhteensä)	44,79	26,56	34,08	51,29	48,90	46,03
<i>k_{CO₂}*</i>	0,734	0,801	0,658	0,947	0,971	0,95

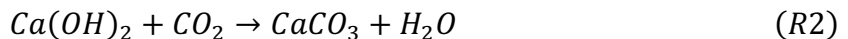
**k_{CO₂}* kuvastaa karbonaattien hajoamisastetta

Öljyliuskeen tuhkan koostumusta on tutkittu etenkin Virossa. Tuhkaa muodostuu niin paljon, että on ollut tärkeää tutkia sen haitallisuutta ympäristölle. Samalla on pyritty löytämään hyötykäyttöä tuhkalle. Tältä pohjalta Kuusik *et al.*⁴ tutkivat ulkoilma varastoidun öljyliusketuhkan koostumusta, sen ongelmia ja vaikutuksia ympäristöön. Tutkimukset ovat

osoittaneet, että tuhka itsessään ei ole ympäristölle haitallista, mutta sen sisältämä vapaa kalkki eli sitoutumaton kalsiumoksidi (CaO) aiheuttaa riskin, mikäli tuhka päätyy vesistöihin.⁹ Veden kanssa reagoiessaan,



vapaasta kalkista muodostuu kalsiumhydroksidia (R1), joka muuttaa veden pH:ta erittäin emäksiseksi (noin 12-13), joka tekee siitä haitallista vesistöille.⁴ Tuhkakentillä kalsiumhydroksidi voi kuitenkin sitoa ilmassa olevaa hiilidioksidia,



muodostaen kalsiumkarbonaattia. Muita huomattavia reaktioita, joita varastoidussa tuhkassa tapahtuu ovat kipsin, ettringiitin ja ferriittien muodostuminen. Tuhkan emäksisyydellä on hyötykäyttöä maataloudessa, jossa tuhkalla voidaan säädellä maaperän happamuutta. Tuhkan vapaata kalkkia on hyödynnetty myös sementin valmistuksessa.^{4,9}

Öljyliusketuhkan tutkimus on pitkälti keskittynyt tuhkanäytteiden kemiallisten ominaisuuksien ja käyttäytymisen ymmärtämiseen erilaisissa polttoteknologioissa. Tutkimus painottuu paljon fysikaalisiin ominaisuuksiin, kuten tuhkan pinnan ominaisuuksiin ja mineraalikoostumukseen. Arro *et al.*¹⁰ tutkivat öljyliuskeen tuhkan kemiallista koostumusta pyyhkäisyelektronimikroskoopilla (*Scanning electron microscope, SEM*) ja röntgendiffraktometrin (*X-Ray diffractometer, XRD*) avulla. Tutkimuksessa pohdittiin öljyliusketuhkan eroja, jotka johtuivat pölypolton ja kiertoleijupetipolton erilaisista menetelmistä. XRD:n avulla selvitettiin tuhkan mineraalipitoisuus ja SEM helpotti tuhkanäytteiden morfologian ja pintaominaisuuksien tutkimista.

Pihu *et al.*⁹ tutkimuksen tulos öljyliuskeen tuhkan kemialliselle koostumukselle on esitettyinä taulukossa 3. Tuhkan kemiallinen koostumus vaihtelee tuotantotavan mukaan. Aiemmin mainitut CFBC ja PF ovat öljyliusketta käyttävien voimalaitosten polttotekniikoita. Molemmista polttotekniikoista on havaittavissa, että tuhkan pääasiallinen koostumus on kalsiumoksidia (CaO) eli kalkkia.

Öljyliuskeen poltosta muodostuva tuhka käsitellään hydraulisella tuhkan käsittelyjärjestelmällä. CFBC- ja PF-kattiloiden tuhka sekoitetaan veteen suhteessa 1:20 ja muodostunut seos pumpataan putkia pitkin tuhkakentälle. Järjestelmä koostuu kahdesta altaasta. Tuhka-vesi-seos pumpataan ensin ylempään sedimenttialtaaseen, jossa suurin osa tuhkahiukkasista laskeutuu pohjalle, josta vesi virtaa alempaan altaaseen suspendoituneiden

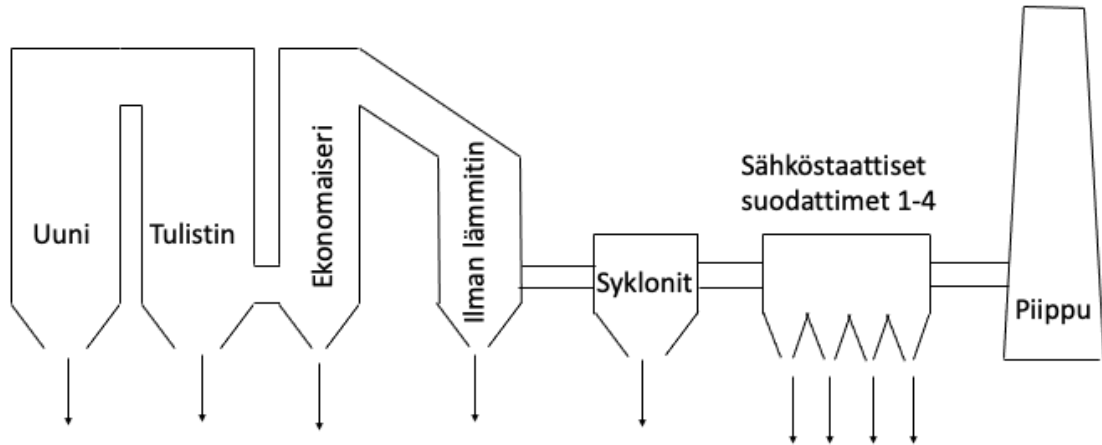
hiukkasten lopullista laskeutumista varten. Alemmasta altaasta vesi virtaa sitten takaisin voimalaitokselle keräyskanavien kautta, minkä jälkeen koko prosessi toistuu. Kiertoveden määrä tuhkan käsittelyjärjestelmässä on noin $15 - 20 \text{ m}^3$ per tonni tuhkaa. Öljyliuskeen tuhka itse sitoo noin $0,6 - 0,7 \text{ m}^3$ vettä tuhkatonna kohden. Näin ollen tuhkan sitoman veden määrä riippuu varastoidun tuhkan määrästä. Tuhkakentän vesitaseeseen vaikuttavat sääolosuhteet, jotka on otettu huomioon Koillis-Viron vuotuisella sademäärällä ja suhteutettu se vuotuisen veden haihtumiseen.⁹ Viron kahden voimalaitoksen tuhkakentille on varastoitu yhteensä yli 200 miljoonaa tonnia tuhkaa.⁷

Lietevirtauksen kuljettama hydratoitu tuhka muodostaa laskeutuessaan tuhkakentän. Tuhkakenttien segmenttien tiheys, lujuus ja todennäköinen koko voivat vaihdella merkittävästi, sillä niiden mekaanisissa ja kemiallisissa ominaisuuksissa ei ole säännöllistä trendiä. Tuhkakerrosten ominaisuudet, mukaan lukien tiheys ja lujuus, liittyvät alkuperäisen tuhkan raekokoon. Karkearakeinen pohjatuhkafraktio muodostaa helposti särkyviä irtonaisia ja soraisia tuhkakerroksia, kun taas hienorakeinen tuhka, jolla on erinomaiset sidosominaisuudet, muodostaa lähes läpäisemättömiä kovia kerroksia. Näin ollen vedenjohtavuus näissä kovissa kerroksissa voi olla todella alhainen. Näillä tukevilla ja läpäisemättömillä vaakasuuntaisilla kerroksilla on ratkaiseva rooli sadeveden tai sedimenttilampiveden helpon tunkeutumisen estämisessä sedimenttikasaan. Sen sijaan sedimenttikerrokset varmistavat, että vesi virtaa rinteitä pitkin ja kerääntyy keräyskanaviin. Sedimenttilammen sijainnista ja syvyydestä riippumatta on tärkeää huomata, että tuhkasedimentit sisältävät huomattavia määriä alkaliyhdisteitä, jotka veteen sekoituttuessaan nostavat veden pH:n hyvin emäksiseksi. Tämän vuoksi tuhkakentät ovat yleensä hyvin eristettyjä ja tuhkan käsittelyjärjestelmää valvotaan aktiivisesti.⁹

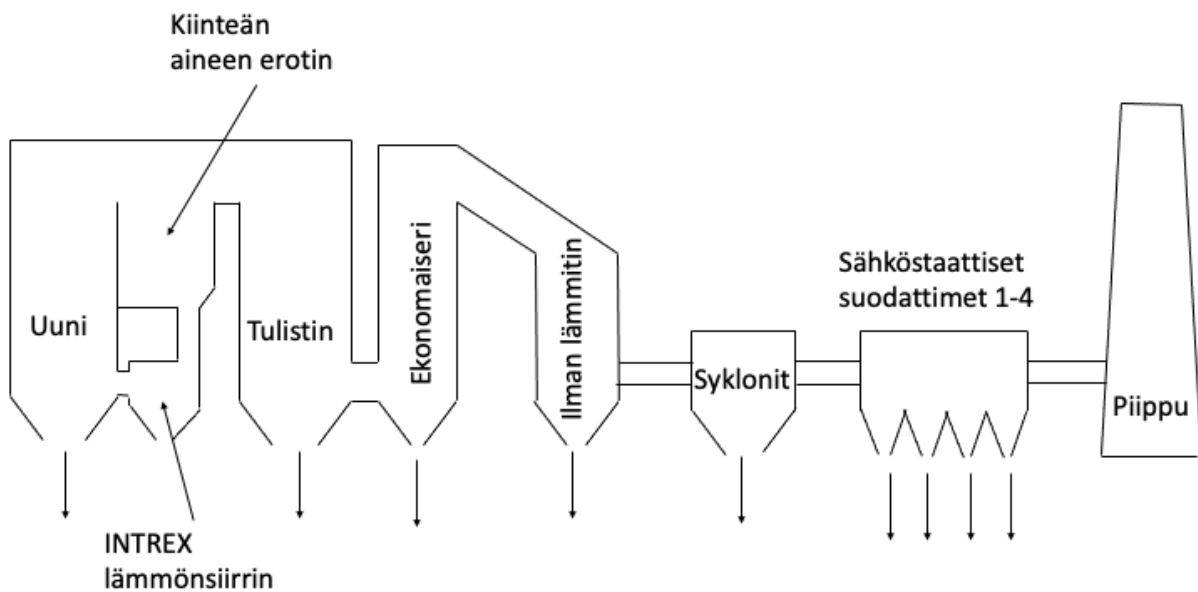
2.2 Käyttökohteet

Öljyliuskeen tärkeimmät teolliset sovellukset ovat sähkön ja lämmön tuotanto sekä sen muuntaminen muiksi polttoaineiksi, kuten liuskeöljyksi ja liuskeöljykaasuksi. Toista maailmansotaa edeltäneenä ja välittömästi sen jälkeisenä aikana sähköntuotanto oli öljyliuskeen toissijaista käyttötarkoitusta, jossa se jalostettiin ensisijaisesti öljytuotteiksi ja kaasupolttoaineiksi. Tällä hetkellä öljyliusketta käytetään Virossa pääasiassa sähköntuotantoon kahdessa suuressa voimalaitoksessa – Baltian voimalaitoksessa (perustettu 1959) ja Eestin voimalaitoksessa (perustettu 1969). Lisäksi käytössä on kolme pientä paikallista voimalaitosta,

jotka hyödyntävät öljyliusketta. Näissä laitoksissa käytetään pölypolttoa (PF) ja kiertoleijupetipolttotekniikkaa (CFBC) (Kuva 3) (Kuva 4). PF-kattilat otettiin käyttöön vuosina 1959–1973 ja CFBC-yksiköt otettiin käyttöön vuosina 2003–2004.⁴



Kuva 3. Pölypolttokattila.



Kuva 4. Kiertoleijupetipolttokattila.

Pölypolttotekniikassa jauhettua öljyliusketta, jonka mediaanikoko on 45–55 μm , syötetään polttokammioon käyttäen kuumaa ilmaa kuljetusväliaineena, jonka jälkeen se sekoitetaan kuumaan toisioilmaan. Palamisen aikana lämpöä vapautuu ja siirtyy lämmönsiirtopintojen kautta vesihöyryyn. Samanaikaisesti polttoaineen mineraaliaine käy läpi erilaisia konversioprosesseja, jotka johtavat tuhkan muodostumiseen. Palamislämpötila PF-kattilan sisällä on noin 1350–1400 °C ja voi nousta jopa 1500 °C:seen.⁴

Vuonna 2004 sekä Baltian voimalaitoksessa että Viron voimalaitoksessa kaksi vanhentunutta pölypolttokattilaa (PF) korvattiin kehittyneemmillä kiertoleijupetipolttokattiloilla (CFBC). Kummankin maksimiteho on 215 MW. Uusille CFBC-kattiloille on tunnusomaista korkeampi hyötysuhde ja ympäristöystävällisyys. Nämä johtuvat osittain INTREX™ -lämmönsiirtimestä ja sitä edeltävästä kiinteän aineen erottimesta. Matalissa lämpötiloissa toimivana polttoteknologiana CFBC pitää lämpötilat välillä 750-950 °C. Toisin kuin PF-poltto, CFBC ei vaadi erittäin korkeita lämpötiloja. Sen sijaan polttoaine syötetään uuniin, jossa poltokerroksen lämpötila vastaa tai hieman ylittää polttoaineen syttymislämpötilan, mikä varmistaa jatkuvan palamisen. CFBC:n alempi palamislämpötila on edullinen rikkidioksidin (SO_2) talteenottoon, jolloin saavutetaan lähes täydellinen talteenotto. Näissä alemmissä lämpötiloissa vapaa kalsiumoksidi (CaO) reagoi helposti SO_2 :n kanssa muodostaen kiinteän kalsiumsulfaatti (anhydriitti) faasin. Viron sähköalan kehityssuunnitelman tavoitteena on siirtyä osittain pois PF-kattiloiden käytöstä tai korvata ne tehokkaammilla CFBC-kattiloilla. Lisäksi rikin ja typen (oksidien) talteenottojärjestelmiä on tarkoitus lisätä. Tämän odotetun siirtymän tavoitteena on parantaa kattiloiden hyötysuhdetta, mikä johtaa merkittäviin polttoaineen säästöihin CFBC-kattiloissa ja ilmansaasteiden huomattavaan vähenemiseen modernisoitujen voimantuotantoyksiköiden käyttöönoton ansiosta.⁴

Energiatuotannon lisäksi öljyliuskeella on käyttöä useilla teollisuuden aloilla. Uuttotekniikoiden, kuten pyrolyysin ja retortoinnin, avulla saadaan tuotettua liuskeöljyä. Liuskeöljy voidaan taas jatkojalostaa polttoaineiksi, kuten bensiiniksi, dieseliksi ja lentopolttoaineeksi. Liuskeöljyä voidaan käyttää erilaisten muovien, lannoitteiden ja synteettisten materiaalien kannalta välttämättömien petrokemian tuotteiden valmistukseen. Tietyistä öljyliusketyypeistä saadaan asfalttia ja bitumia, tienrakennuksen keskeisiä komponentteja ja teollisia sideaineita. Öljyliuskeen runsas mineraalipitoisuus voidaan hyödyntää lisäaineena sementin valmistuksessa, mikä parantaa lopputuotteen ominaisuuksia.^{1,8}

Öljyliuskeen käyttö sähköntuotannossa on kuitenkin aiheuttanut ympäristö- ja talousongelmia, kuten kaasumaisten epäpuhtauksien päästöjä ja tuhkan käsittelyongelmia. Louhinta ja käsittely edellyttävät huomattavia energia- ja vesivaroja, mikä herättää huolta kestävydestä ja ympäristövaikutuksista. Näiden ongelmien lieventämiseksi Viro on toteuttanut toimenpiteitä, kuten CFBC-tekniikan käyttöä ja tuhka- ja jätekeittien huolellista seuranta lähellä olevien vesistöjen saastumisen estämiseksi. Parhaillaan tutkitaan tapoja vähentää öljyliuskeen polton ympäristövaikutuksia esimerkiksi happipolttoainepolton sekä hiilidioksidin talteenotto- ja varastointitekniikoiden avulla. Kasvihuonekaasupäästöihin ja mahdolliseen maan huononemiseen liittyvät ongelmat korostavat vastuullisen ja tehokkaan käytön tarvetta.^{4,9}

3 Öljyliusketuhkan tärkeät raaka-aineet

Öljyliuskeen tuhkan alkuainekoostumus käsittää pääasiassa piin, kalsiumin, alumiinin, magnesiumin, raudan, kaliumin ja rikin. Tuhkasta on löydettävissä pieniä määriä muita alkuaineita, kuten natriumia ja titaania.⁴ Edellä mainituista alkuaineista magnesium, piimetalli ja titaani ovat luokiteltu EU:n kriittisiä raaka-aineita koskevassa säädöksessä kriittisiksi raaka-aineiksi (Taulukko 4). Samassa säädöksessä alumiini on luokiteltu strategisesti kriittiseksi raaka-aineeksi. Kriittisinä raaka-aineina pidetään sellaisia raaka-aineita, jotka ovat taloudellisesti erittäin tärkeitä jokapäiväiselle elämälle ja joihin liittyy toimitusriski lähitulevaisuudessa. Kriittiset raaka-aineet ovat tärkeitä monien toimialojen toiminnan ja tuotannon kannalta. EU:n vihreän siirtymän myötä ollaan luopumassa fossiilisista polttoaineista ja tarkoitus on siirtyä puhtaisiin ja uusiutuviin energiajärjestelmiin, kuten tuuli- ja vesivoimaan.

Vihreä siirtymä kuitenkin edellyttää teknologian tuotannon kehitystä, joka tulee lisäämään kriittisten raaka-aineiden kysyntää räjähdysmäisesti. Tämän takia EU:n kriittisiä raaka-aineita koskeva säädös on listannut 34 eri kriittistä ja strategista raaka-ainetta. Säädöksen on tarkoitus vahvistaa kiertotaloutta ja kierrätystä erilaisten raaka-aineiden osalta. Öljyliuskeen osalta tämä tarkoittaa muun muassa öljyliuskeen poltosta luopumista kokonaan pitkällä aikajänteellä. Todellisuudessa öljyliuskeresursseja on kuitenkin vielä niin paljon, että tavoitteena on löytää ympäristöystävällisempiä tuotantotapoja öljyliuskeen käytölle. Tällaisia tapoja ovat esimerkiksi hiilidioksidin talteenotto ja uudelleenkäyttö tai teknologian kehitys, kuten aiemmin mainittu CFBC-polttotekniikka. Öljyliusketuhkan kannalta vihreä siirtymä tarkoittaa taas parempaa hyötykäyttöä. Tuhkan määrä on valtava ja sitä tulee muodostumaan vielä paljon vuosien ajan. Hyötykäyttöä tuhkalta olisi esimerkiksi kriittisten raaka-aineiden talteenotto tuhkasta, kuten magnesiumin ja alumiinin. Sekä magnesiumia että alumiinia tarvitaan esimerkiksi lentokoneiden valmistuksessa ja käytössä. Magnesium on myös tärkeä kivennäisaine, jota käytetään paljon lisäravinteena. Kemianteollisuudessa magnesiumista valmistetaan erilaisia seosaineita jatkokäyttöä varten. Toisaalta tuhka sisältää huomattavasti kaliumia, jota voidaan paremmin hyötykäyttää maataloudessa esimerkiksi lannoitekäytössä.^{11,12}

Taulukko 4. EU:n määrittelemät kriittiset raaka-aineet, jossa tummennetulla öljyliuskeesta löytyviä alkuaineita¹²

Kriittinen raaka-aine	Strateginen raaka-aine
Helium	Litium
Beryllium	Boori / Boraatti
Koksihiili	Alumiini / Bauksiitti
Fluorisälpä	Piimetalli
Magnesium	Titaanimetalli
Maasälpä	Mangaani
Fosfori	Koboltti
Raakafosfaatti	Nikkeli
Skandium	Kupari
Vanadiini	Gallium
Arseeni	Germanium
Strontium	Volframi
Niobium	Vismutti
Antimoni	Luonnongrafiitti
Baryytti	Platinaryhmän metallit ¹
Hafnium	Kevyet harvinaiset maametallit ²
Tantaali	Raskaat harvinaiset maametallit ³

¹ Rutenium (Ru), rodium (Rh), palladium (Pd), osmium (Os), iridium (Ir) ja platina (Pt)

² Lantaani (La), cerium (Ce), praseodyymi (Pr), neodyymi (Nd), promethium (Pm) ja Samarium (Sm)

³ Europium (Eu), gadolinium (Gd), terbium (Tb), dysprosium (Dy), holmium (Ho), erbium (Er), tulium (Tm), ytterbium (Yb) ja lutetium (Lu)

3.1 Kalium

Maatalouden kannalta öljyliusketuhkan tärkein raaka-aine on kalium (K). Kalium on tärkeä alkalimetalli, jota käytetään paljon lannoitteissa. Kalium on seitsemänneksi yleisin alkuaine maankuoressa, ja se muodostaa noin 2,4 % maan massasta. Se on kevyt ja pehmeä metalli, joka hapettuu nopeasti. Ulkonäöltään kalium on hopeanhohtoinen ja se tummuu altistuessaan hapelle. Kalium on erittäin elektroposiitiivinen, jonka takia se on hyvin reaktiivinen. Veden

kanssa kalium reagoi kiivaasti muodostaen kaliumhydroksidia ja vapauttaen vetykaasua. Vaikka kalium on myrkytöntä, se luokitellaan vaaralliseksi materiaaliksi sen reaktiivisuuden takia.¹³⁻¹⁵ Tulevaisuudessa kalium tulee olemaan kriittisten raaka-aineiden listalla, sillä sen saatavuus tulevaisuudessa on epävarmaa ja se on kuitenkin olennainen raaka-aine maatalouden kannalta.

Luonnossa esiintyvällä kaliumilla on kolme isotooppia, joista yksi on radioaktiivinen ja kaksi stabiilia. Kaliumia löytyy luonnossa mineraaleista, mutta ennen mineraalien löytymistä, tuhka toimi kaliumin ainoana lähteenä. Kaliumia löytyy mineraaleista, kuten graniitista, maasälvästä ja sylviitistä. Lisäksi kaliumia on merivedessä, vaikkakin pienempinä pitoisuuksina kuin muita suoloja. Kaliumin louhinta tarkoittaa ensisijaisesti erilaisten kaliumia sisältävien mineraalien louhinta, joista voidaan kemiallisten prosessien kautta eristää kaliumia. Puhdasta kaliummetallia valmistetaan natriummetallin ja kaliumkloridin elektrolyysillä.¹⁵

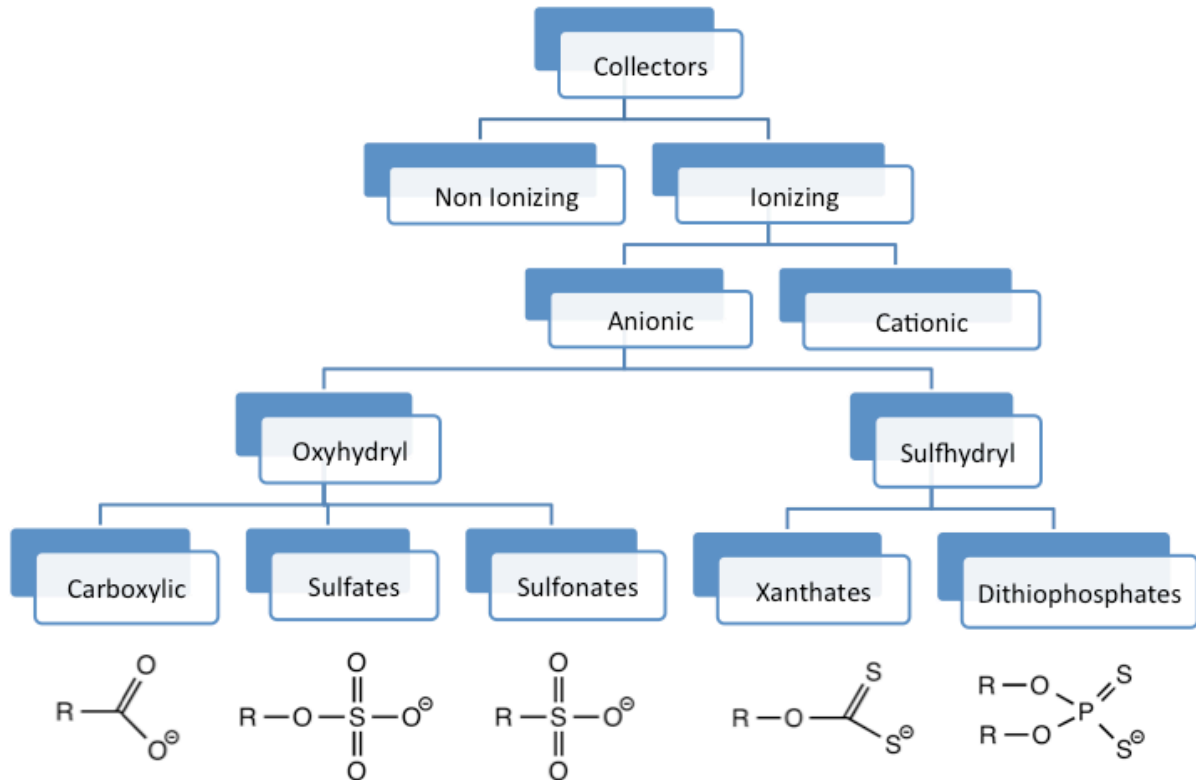
Kaliumia tarvitaan monella eri teollisuuden alalla. Maataloudessa se toimii kasvien pääravinteena, sillä se on välttämätön kasvien kasvulle ja kokonaissadon kannalta. Kaliumpohjaisia lannoitteita, kuten kaliumkloridia (KCl), kaliumsulfaattia (K_2SO_4) ja kaliumnitraattia (KNO_3), käytetään yleisesti rikastamaan maaperän hedelmällisyyttä ja parantamaan maataloustuotteiden laatua.¹⁶ Kaliumin vuosittaisesta käytöstä yli 90 % menee lannoiteteollisuuteen.¹³ Sen rooli kasvien osmoottisen potentiaalın, entsyymien aktivoitumisen ja fotosynteesin säätelyssä korostaa sen merkitystä maatalouskäytännöissä maailmanlaajuisesti. Kaliumyhdisteet ovat keskeisiä myös erilaisissa teollisissa prosesseissa.

Elämälle välttämättömillä kaliumioneilla on keskeinen rooli ihmiskehon mekanismeissa. Kaliumyhdisteet ovat tärkeitä ravinnon komponenteissa ja lisäaineissa, kuten leivinjauheessa ja vähänatriumisissa suolan korvikkeissa. Kaliumhydroksidi (KOH) toimii keskeisenä ainesosana saippuoiden, pesuaineiden ja tiettyjen lääkkeiden tuotannossa. Kaliumkarbonaatilla (K_2CO_3) ja kaliumnitraatilla on sovelluksia lasin, keramiikan ja ilotulitteiden valmistuksessa. Kaliumnitraattia käytetään ruudin valmistuksessa ja pyrotekniikassa, kuten ilotulitteissa, sen avulla saadaan violetti väri. Kaliumilla on keskeinen rooli metallurgiassa, sillä se toimii kuivausaineena ja pelkistimenä useissa prosesseissa. Esimerkiksi kaliumlejeeringit ovat käyttökelpoisia lämmönsiirrossa, kuivatuksessa ja pelkistysaineina ydinreaktoreissa. Kaliumin tutkimus sen sijaan on johtanut kokeellisiin sovelluksiin, kuten kalium-ioni-akkuihin, jotka osoittavat mahdollisia etuja litiumioniakkuihin verrattuna.^{14,15}

Kaliumin kasvavan kysynnän vuoksi on tärkeää, että kaliumia pyritään ottamaan talteen vesistöistä ja jätemateriaaleista, kuten öljyliuskeen tuhkasta. Kaliumin talteenotto menetelmät ovat hyvin samanlaisia kuin teollisuudessa käytettävät menetelmät kaliumin eristämiseksi mineraaleista. Erilaisia menetelmiä ovat esimerkiksi bioliuotus, kemiallinen liuotus ja flotaatio. Bioliuotuksessa käytetään mikro-organismeja kaliumin uuttamiseen mineraaleista. Kaliumia löytyy pääasiassa silikaattimineraalien muodossa, jossa se on sitoutunut alumiiniin tai piihin. Tiedetyt bakteerilajit kykenevät mobilisoimaan kalium- ja natriumkationeja silikaattimineraaleista. Nämä mikro-organismit hajottavat sidoksia Si-O-Si- ja Al-O -hilojen sisällä, mikä aiheuttaa silikaattihilarakenteen romahtamisen ja sitä seuraavan kationien, kuten natriumin tai kaliumin, vapautumisen kidehilasta.¹³

Kemiallinen liuotus käsittää toisaalta happojen ja reagenssien käytön kaliumin uuttamiseen kivimateriaalista. Kemiallisia liuotusmenetelmiä käytetään metallien talteenottamiseksi primaarisista raaka-aineista, kuten malmeista tai toissijaisista resursseista, kuten metallirikasteista, sivutuotteista ja metalliromuista. Perinteisessä liuotusprosessissa kooltaan pienennetty (usein murskattu tai jauhettu) syöttönäyte käsitellään uuttosäiliössä. Uuttosäiliö sisältää yleensä vettä, happo- tai alkaliliuosta, jossa syöttönäyte uutetaan tietyn reaktioajan vakio- lämpötilassa ja paineessa. Erilaisia happoja hyödyntävä liuotusprosessi edustaa suoraviivaista lähestymistapaa metallien erottamiseen malmista, joten se on laajalti käytetty menetelmä eri teollisuudenaloilla.¹³

Flotaatiossa eli vaahdotuksessa halutun hiukkaskoon syöttönäyte sekoitetaan sopivaan keräilijään ja aktivaattoriin, minkä jälkeen lisätään vaahdotinta (Kuva 5). Sen jälkeen, kun seosta on käsitelty lyhyen ajan, siihen syötetään paineilmaa, mikä saa aikaan vaahdon muodostumisen. Vaahdotusvaiheeseen liittyy kiinnittyneiden kelluvia materiaaleja liuoksen ylempään faasiin. Erottaminen suoritetaan sitten fysikaalisilla menetelmillä. Saatua karkeampi konsentraatti käy läpi peräkkäisiä vaahdotusvaiheita, kunnes saadaan sopiva tuote. Lisäreagenssien sisällyttäminen määräytyy kellutetun tuotteen laadun perusteella. Karkeamman vaiheen rikastushiekkamateriaali puhdistetaan haluttujen lisämineraalien talteenottamiseksi.



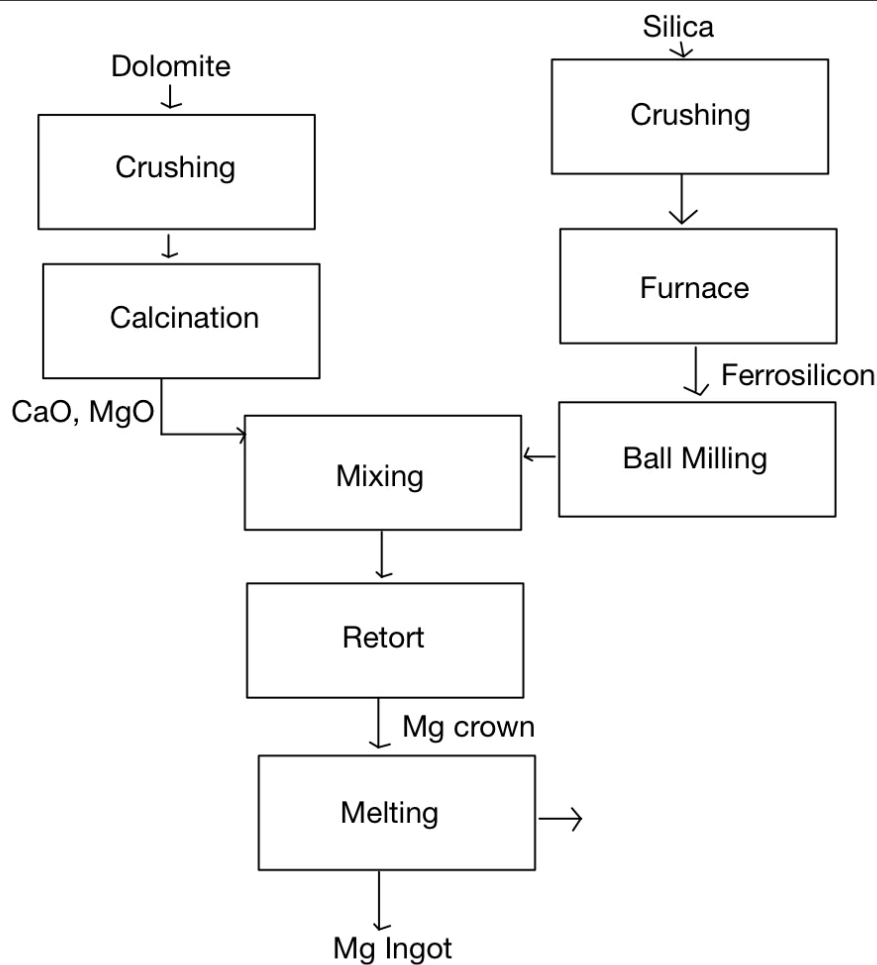
Kuva 5. Flotaatiossa käytettyjä keräilijöitä ja niiden määräytyminen. Different types of collectors, or surfactants, used in froth flotation. © 2015 by EricaBilodeau is licensed under CC BY-SA 4.0.

Vaahdotusprosessi yleensä jaetaan kahteen tyyppiin, joista toisessa käytetään fluorivetyhappoa (HF) ja toisessa ei. Yleensä kaliumia sisältävillä mineraaleilla on monimutkainen rakenne, ja noin 55–65 % kokonaispainosta on piidioksidia (SiO_2). Kaliumin vapauttamiseksi monimutkainen silikaattirakenne on hajotettava, ja tämä saavutetaan fluorihapon vaikutuksesta. Fluorivetyhappo erottuu ainoana mineraalihappona, joka pystyy reagoimaan piin kanssa muodostaen piitetrafluoridia (SiF_4), jolloin se pystyy liuottamaan kaliumin SiO_2 -rakenteesta.¹³

3.2 Magnesium

Magnesium on kiiltävä hopeanvalkoinen maa-alkalimetalli. Magnesium on kahdeksanneksi runsain alkuaine maankuoressa ja toiseksi runsain meriveteen liuennut metalli. Se on tärkeä

hivenaine, joka on välttämätön solujen toiminnalle. Magnesiumia löydetään luonnosta lähinnä mineraaleina, kuten dolomiittina tai magnesiittina. Magnesiumia voidaan saada joko merivedestä johdetuista suolavesistä elektrolyysillä tai uuttamalla mineraaleista silikotermisen reaktion avulla. Silikotermisessä reaktiossa käytetään piitä pelkistimenä korkeassa lämpötilassa (800-1400°C). Huomattavin sovellus tästä on Pidgeonin prosessi, jossa magnesiumoksidi pelkistetään termisesti piillä retortissa. Pidgeon-prosessi sisältää neljä vaihetta: kalsinointi dolomiitista, sekoitus ja briketointi, dolomiitin pelkistys, ja raa'an magnesiumin jalostus (Kuva 6).^{17,18}



Kuva 6. Pidgeon-prosessi. Pidgeon process flowchart © 2023 by Essdeee is licensed under CC BY-SA 4.0

Magnesiumin tuotanto käsittää magnesiumia sisältävien malmien louhimisen, mutta myös sen eristämisen merivedestä. Magnesiumia uutetaan merivedestä prosessilla, jossa muodostuu magnesiumhydroksidia. Aluksi merivesi väkevöidään elektrodialyysillä, joka auttaa erottamaan ioneja ioninvaihtokalvon läpi. Meriveteen lisätään yleensä joko kalsiumhydroksidia tai natriumhydroksidia, jolloin magnesiumionit ja hydroksidi-ionit reagoivat muodostaen magnesiumhydroksidia ($\text{Mg}(\text{OH})_2$). Magnesiumhydroksidi saostetaan sitten pois käyttämällä esimerkiksi vetykloridia. Magnesiumhydroksidi saostuu tällöin magnesiumkloridiksi.¹⁹

Magnesium on tärkeä teollisuuden seosaine. Hyväksi seosaineeksi sen tekee erinomaiset tärinää vaimentavat ominaisuudet ja se omaa korkean ominaislämmön. Magnesiumseoksia voidaan käyttää useilla eri aloilla, mukaan lukien ilmailu-, puolustus- ja autoalalla. Rakenteellisten sovellusten lisäksi magnesiumin kemiallisia ominaisuuksia hyödynnetään metallurgisissa prosesseissa. Se toimii lisäaineena nodulaarisen grafiittivaluraudan valmistuksessa, pelkistimenä metalleille, kuten uraanille, titaanille ja hafniumille, sekä rikinpoistoaineena terästuotannossa.¹⁸

Magnesiumyhdisteille on paljon käyttöä teollisuudessa, erityisesti synteettisessä kemiassa. Magnesiumreagenssit ovat olennainen osa eri kemiallisia prosesseja. Esimerkiksi magnesiummolybdaattia käytetään katalysaattorina erilaisissa reaktioissa, kuten pelkistämässä ja dehalogenoinnissa. Grignard-reagenssit, magnesiumia sisältävät organometalliyhdisteet (RMgX), ovat tärkeitä työkaluja synteisien lähtöaineina.¹⁸

Magnesiumyhdisteet löytävät käyttöä lannoitteiden lisäaineina ja vedenkäsittelyaineina. Erityisesti magnesiumkloridia käytetään yleisesti pölyn ja jään torjuntaan rakennusalalla. Magnesiumyhdisteet ovat joitain yleisimmistä ravintolisistä ja lääkkeistä. Elektroniikan valmistuksessa magnesium toimii merkittävänä lisäaineena puolijohtavissa kiteisissä materiaaleissa. Magnesiumpohjaisia metalli-orgaanisia rakenteita (MOF) tutkitaan veden puhdistimina ja puhdas magnesium on lupaava vedyn varastointiin, sillä sen stabiili hydridi voidaan varastoida pitkiksi ajoiksi.¹⁸

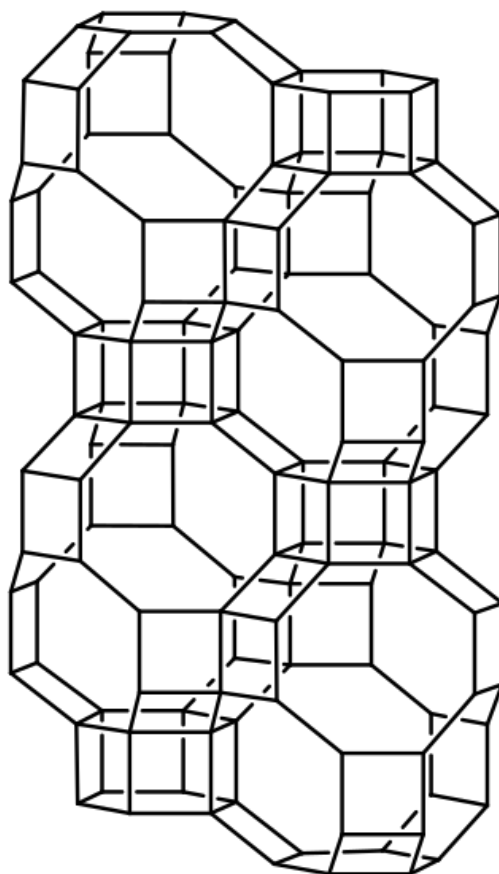
3.3 Alumiini

Alumiini on maankuoren kolmanneksi yleisin alkuaine ja yleisin metalli. Sillä on lukuisia käyttökohteita sen kestävyuden, kevyen luonteen ja muokattavuuden ansiosta. Pieniä määriä alumiinia sisällytetään tiettyihin metalleihin niiden ominaisuuksien parantamiseksi tietyissä

sovelluksissa, kuten alumiinipronssissa ja useimmissa magnesiumipohjaisissa seoksissa. Sitä vastoin alumiinipohjaisissa metalliseoksissa käytetään kohtuullisia määriä muita metalleja ja piitä niiden ominaisuuksien parantamiseksi. Näitä alumiiniseoksia käytetään laajalti lentokoneiden rakentamisessa, rakennusmateriaaleissa, kestokulutustavaroissa (kuten jääkaapit, ilmastointilaitteet ja ruoanlaittovälineet), sähköjohtimissa sekä kemian- ja elintarviketeollisuuden laitteissa.²⁰

Yksi alumiinin yleisimmistä yhdisteistä on alumiinioksidi. Sitä esiintyy luonnossa bauksiittina, jota louhimalla valmistetaan alumiinia erottamalla bauksiitissa oleva alumiinioksidi. Jauhemainen alumiinioksidi on täyteaine muoveissa, aurinkosuojavoiteissa ja kosmetiikassa, kun taas sen hankaavia ominaisuuksia käytetään teollisissa sovelluksissa. Alumiinin kemiallisesta aktiivisuudesta huolimatta, se on erittäin korroosionkestävää. Tämä johtuu alumiinioksidin muodostumisesta metallin pinnalle, kun se altistuu ilmalle. Kova oksidikalvo suojaa metallin pintaa korroosiolta.^{20,21}

Luonnossa alumiiniyhdisteitä esiintyy alumiinisilikaatteina, jotka ilmenevät usein mikrohuokoisina mineraaleina, kuten zeoliitteina (Kuva 7), tai hydratoituneina savimineraaleina, kuten kaoliinina. Zeoliitit pystyvät toimimaan molekyyliseuloina, joille löytyy käyttöä vedenpuhdistuksessa, kaasun erotuksessa ja ydinjätteen suodatuksessa. Niiden lämmönvarastointiominaisuudet tekevät niistä soveltuvia lämmitykseen, jäähdätykseen ja energian varastointiin. Kaoliinia hyödynnetään puolestaan keramiikassa, jossa kaoliinisavesta valmistetaan posliinin perusmateriaali.^{20,21}



Kuva 7. Zeoliitteihin kuuluvan kabasiitin ($\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{12} \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$) rakenne. Framework structure of CHA-type zeolites © 2018 by Nao1958 is licensed under CC BY-SA 4.0

Alumiinin affiniteetti happea kohtaan johtaa siihen, että se esiintyy ensisijaisesti luonnossa oksideina ja silikaatteina. Aiemmin mainittu bauksiitti toimii edelleen ensisijaisena kaupallisena alumiinimalmina. Hall-Héroult-prosessi, joka kehitettiin 1800-luvulla, on yleisin alumiinimalmin käsittelymenetelmä. Tässä menetelmässä alumiinioksidi pelkistetään alumiiniksi $940\text{--}980\text{ }^\circ\text{C}$:n kryoliittiliuoksessa (Na_3AlF_6), joka sisältää alumiinifluoridia. Liuokseen johdetaan sähkövirta, joka saa hiilianodit vuorovaikutukseen alumiinioksidin kanssa, mikä johtaa sulan alumiinin ja hiilidioksidin muodostumiseen. Perinteisen malmin käsittelyn ohella alumiinin kierrätys muodostaa merkittävän osan vuotuisesta alumiinitarjonnasta.^{20,21}

4 Liutusmenetelmät

Öljyliuskeen tuhkasta löytyvät mineraalit sisältävät runsaasti erilaisia metalleja. Metalleja sisältävät näytteet liuotetaan hydrometallurgisesti. Hydrometallurgisessa käsittelyssä materiaali liuotetaan happoliuotuksella, jota usein autetaan erilaisilla menetelmillä, kuten paineistamalla tai sekoittamalla. Reaktionopeuteen voidaan vaikuttaa esimerkiksi lämmityksellä tai sonikoimalla liuosta ultraäänellä. Prosessiin sisältyy usein näytteen esikäsittely, jonka avulla liuottamista helpotetaan. Esikäsittelyyn voi kuulua esimerkiksi materiaalin murskaaminen tai jauhaminen tomuksi. Metallien käsittelyssä puhutaan usein malmeista tai elektroniikkajätteistä, jolloin metallia sisältävä materiaali voi olla vaikea liuottaa kokonaisena. Teollisuudessa malmit murskataan ja jauhetaan jauheeksi, joita on huomattavasti helpompi liuottaa. Teollisuudessa tämä prosessi tapahtuu yleensä tuotantolinjoilla, joihin kuuluu useita sensoreita ja magneetteja, jotka auttavat materiaalin erittelyssä. Öljyliuskeen tuhkan tapauksessa esikäsittely on jo käytännössä tehty, sillä voimalaitoksen eri prosesseissa poltettu öljyliuske on jo muuttunut jauhemaiseksi tuhkaksi. Jauhemaisesta olomuodosta tuhkan liuottaminen ei ole helppoa, sillä maaperänäytteet ovat usein hyvin niukkaliukoisia.²²

4.1 Happoliuotus

Happoliuotuksessa näyttemateriaali käsitellään nimensä mukaisesti hapolla. Teollisuudessa yleisesti käytettävät hapot liuottamiseen ovat mineraalihappoja eli epäorgaanisia happoja, kuten kuningasvesi, typpihappo tai vetykloridi. Vaihtoehtoisesti voidaan käyttää orgaanisia happoja, kuten sitruunahappoa. Happoliuotus voidaan jakaa erilaisiin menetelmiin, kuten heikkouutto, totaalihappohajotus ja monihappoliuotus. Heikkouutossa näyte käsitellään usein laimeilla hapoilla, jolla pyritään liuottamaan vain tarvittavat alkuaineet. Totaalihappohajotus on tämän vastakohta, sillä totaalihappohajotuksessa näyte liuotetaan esimerkiksi fluorivetyhappoon, kuningasveteen tai piranha-liuokseen, jonka tarkoituksen on liuottaa koko näyttematriisi. Monihappoliuotusta käytetään komplekseihin näyttematriiseihin, jolloin useilla erilaisilla hapoilla pyritään liuottamaan tiettyjä osia näyttematriisista.²³

Reinik *et al.*²⁴ tutkivat öljyliuskeen tuhkan hivenaineiden pitoisuuksia ICP-MS:n avulla. Tutkimuksessa keskityttiin erityisesti haitallisten raskasmetallien määrittämiseen sekä PF- että CFBC-polttoimenetelmien tuhkista. Tuhkanäytteitä kerättiin useista polttoprosessin osista, kuten uunin pohjatuhkasta, ilman esilämmittimestä, syklonista ja tuhkakentiltä. Mittauksia varten tuhkanäytteet liuotettiin konsentroituu typpihappoon ja liuotusprosessia tehostettiin

mikroaaltouunin avulla. Tuhkanäytettä oli noin 0,25-0,3 g, joka liuotettiin 3,5 millilitraan konsentroitua typpihappoa. Mikroaaltouunissa liuoksia pidettiin 1 minuutin ajan 1000 watin teholla ja sen jälkeen 10 minuuttia 350 watin teholla. Liuos laimennettiin vedellä ja näytteet valmisteltiin ICP-MS mittausta varten. Kaikkien tutkittujen raskasmetallien pitoisuudet tuhkissa ovat suhteellisen alhaiset verrattuna maankuoreen tai Viron maaperään. Johtopäätöksenä tutkijat tulkitsivat Itämeren voimalaitoksen tuhkan olevan suhteellisen turvallista myrkyllisten raskasmetallien suhteen.

Muhammad *et al.*²² tutkivat puolestaan öljyliuskeen liuottamista vetykloridilla, typpihapolla ja etikkahapolla. Tutkimuksessa keskeisessä osassa olivat öljyliuskeen analysointi XRD:n, XRF:n (*X-Ray Fluorescence*, XRF) ja SEM:n avulla. Happoliuotuksen tarkoituksena oli verrata öljyliuskeen mineraalikoostumusta happoliuotuksen jälkeen ja ennen. Tutkimuksessa öljyliusketta liuotettiin 5 %, 10 % ja 20 %:lla vetykloridilla, joilla öljyliuskeen massasta saatiin liukenemaan 7.59 %, 42.74 % ja 44 %:a. Mineraalikoostumusta vertailtaessa XRD:llä huomattiin, että kalsiitin ja fluoriapatiitin piikit katosivat, kun taas kvartsi, savimineraalit ja orgaaninen aines pysyivät samana. Typpihapon tulokset olivat saman suuntaisia, tosin hieman heikompia. Typpihapon epäiltiin hapettavan kerogeeniä, jonka vuoksi öljyysaanto tippui huomattavasti. Etikkahappo pystyi liuottamaan kaikki karbonaatit, mutta ei fluoriapatiitti, kuten typpihappo ja vetykloridi.

Sandeep¹³ on tutkinut kaliumin talteenottoa erilaisista kivi- ja mineraalilähteistä, kuten kalimaasälvästä ja illiiteistä, joita löytyy öljyliuskeen tuhkasta. Sandeep on koennut useita eri liuotus- ja erotusmenetelmiä mineraaleille, kuten bioliuotus, vaahdotus ja kemiallinen liuotus. Kemialliseen liuottamiseen lukeutuu esimerkiksi kalimaasälvän liuottaminen rikkihapolla. Rikkihappoa on tutkimuksissa sovellettu eri konsentraatioissa ja reaktiota on avustettu esimerkiksi ultraäänellä. Muita esimerkkejä kemiallisesta liuottamisesta ovat esimerkiksi kiilteen liuottaminen monihappoliuotuksella, johon kuuluu sitruunahappo, vetykloridi, typpihappo ja rikkihappo sekä muskoviitin liuottaminen fosforihapolla, jossa fosforihapon polymerisaatiosta syntyneen ketjun pituus vaikuttaa kaliumin liukenemiseen.

4.2 Totaalihappohajotus

Yhdysvaltain ympäristönsuojeluvirasto (*United States Environmental Protection Agency*, USEPA) on kehittänyt mikroaaltoavusteisen menetelmän piipitoisten ja orgaanisten matriisien totaalihappohajotukselle (Menetelmä 3052).²⁵ Menetelmä soveltuu eritoten maaperänäytteille,

kuten tuhkille, öljyille, sedimenteille, lietteille ja maaperälle. Maaperänäytteiden, kuten tuhkien ja sedimenttien, analysoiminen voi olla hankalaa, sillä ne ovat usein hyvin niukkaliukoisia. Monet mittauslaitteistot vaativat näytteiden olevan nestemäisiä, jonka takia maaperänäytteille on kehitetty yleinen menetelmä niiden liuottamiselle. Tässä yhteydessä USEPA menetelmä 3052 toimii standardoituna ja monipuolisena lähestymistapana, joka sopii erityisen hyvin tuhkan kaltaisiin komplekseihin matriiseihin.

Menetelmässä 3052 hyödynnetään väkevää typpihappoa ja fluorivetyhappoa syövyttämään 0,5 g näytettä. Liuotusprosessia tehostetaan mikroaaltouunin avulla, jossa näytteitä pidetään 15 minuutin ajan. Menetelmässä voidaan soveltaa muita happoja, kuten vetykloridia ja vetyperoksidia tai muuttaa näytekokoja 1 grammaan saakka. Etenkin pienellä määrällä vetyperoksidia voidaan avustaa orgaanisen aineksen hapettumista. Mikroaaltouunin lämpötilaksi on menetelmässä säädetty noin 180 °C, joka saavutetaan alle 5,5 minuutissa, ja jossa näytettä pidetään lämmityksen jälkeen 9,5 minuutin ajan. Jäähdytyksen jälkeen näyte on valmis suodatettavaksi, sentrifugoitavaksi tai muutoin jätettäväksi asettumaan. Dekantoimisen ja laimentamisen jälkeen näyte on valmis analysoitavaksi. Ilander ja Väisänen²⁶ ovat soveltaneet menetelmää esimerkiksi nopeuttamalla reaktionopeutta ultraäänisonikaattorin avulla mikroaaltouunilämmityksen sijaan. Tutkimuksessa käytettiin kuningasveden ja fluorivetyhapon yhdistelmää liuottamaan näytematriisi. Väkevän fluorivetyhapon määrä oli kuitenkin mikroaaltouunin ja sonikaattorin välisissä liuksissa eri, joten saantoja ei voida suoraan verrata keskenään. Monet alkuainepitoisuudet olivat kuitenkin saman suuntaisia ja osa jopa moninkertaisia verrattuna mikroaaltouuniavusteiseen menetelmään, josta voidaan todeta ultraäänivusteisen menetelmän olevan vähintään yhtä tehokas menetelmä.

Menetelmässä 3052 on huomioitava useita turvallisuustoimenpiteitä happojen luonteen vuoksi. Fluorivetyhappoa käyttäessä, liokset on säilytettävä polyetylenei- tai teflonastioissa. Fluorivetyhappo liuottaa hyvin piitä, joten piipitoiset astiat, kuten lasit, syöpyisivät ajan mittaan. Happojen kiivaan luonteen takia on tärkeää avata astiat varovasti mahdollisten roiskeiden takia, sillä kuumennettaessa reaktiot saattavat muodostaa kaasuja. Vetyperoksidin lisäyksessä on tunnettava entuudestaan näytteen komponentit, sillä helposti hapettuvat yhdisteet voivat aiheuttaa kiihkeitä reaktioita vetyperoksidin kanssa. Veden lisäyksellä reaktioon voidaan hidastaa eksotermisiä reaktioita, joka puolestaan estää äkilliset lämpötilapiikit. Lähtökohtaisesti reaktion annetaan kuitenkin tapahtua avonaisessa astiassa vetokaapissa. Pienen lämmön lisääminen ei ole ongelma turvallisuussyistä, sillä näin voidaan nopeuttaa

turvallisesti kiivaita hapettumisreaktioita, kuten hiilidioksidin muodostuminen karbonaateista tai helposti hapettuvan orgaanisen aineksen hapettuminen.

Reagensseja päätettäessä on otettava huomioon analyysitekniikka. Liiallinen määrä fluorivetyhappoa voi esimerkiksi vahingoittaa ICP-laiteen kvartsista plasmasoihutua. Menetelmässä ehdotetaan tähän ongelmaan boorihapon lisäystä edistämään fluorin kompleksoitumista. Vaihtoehtoisesti voidaan käyttää fluorivetyhappoa kestävää soihtua, jolloin boorihapon lisäys olisi turhaa. Boorihapon lisäykseen liittyy omat ongelmansa, sillä se aiheuttaa usein liuosten sameutumista tai suolapitoisuuden nousua, joka voi häiritä mittausten menetelmää. Hellävarainen lämmitys auttaa usein poistamaan sameita liuoksia ja näytteiden sekä standardien matriisi-sovitusta eliminoi viskositeettierot.²⁵

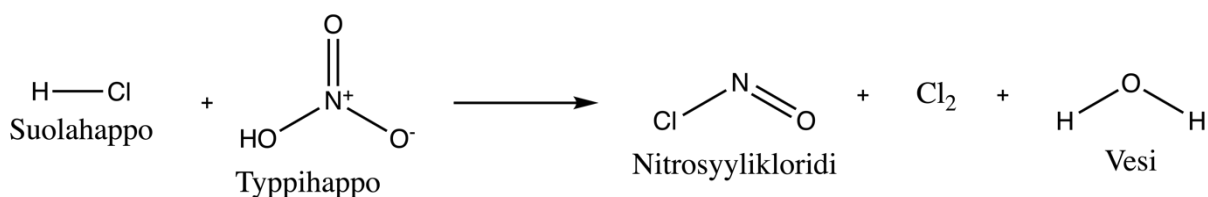
4.3 Vaiheittainen uutaminen ja selektiivinen uutto

Vaiheittainen uutto on erinomainen menetelmä arvioimaan näytematriisien matalia alkuainepitoisuuksia. Vaiheittaisella uutolla voidaan arvioida alkuaineiden jakautumista näytematriisissa ja samalla eritellä niitä. Vaiheittainen uutto soveltuu kaikenlaisille ympäristönäytteille, kuten jätelietteelle, maaperälle ja sedimenteille. Vaiheittaista uutomenetelmää voidaan soveltaa usealla eri tavalla valikoimalla erilaisia liuottimia ja pesuliuoksia. Myös reaktionopeuteen vaikuttavia tekijöitä voidaan soveltaa.²³

Vaiheittaisista uutomenetelmistä yksi merkittävimmistä on Tessierin viisivaiheinen uutomenetelmä, jossa näytematriisi pyritään jakamaan kattavasti viiteen fraktioon.²⁷ Tessierin menetelmässä fraktiot muodostuvat vaihdettavista kationeista, karbonaateista, pelkistyvistä, hapettuvista ja lopuksi käsiteltävästä jäännösfaasista. Vaihdettavien kationien fraktio edustaa liikkuvien alkuaineiden sisältöä näytematriisissa, jota voidaan kutsua kationinvaihtokapasiteetiksi (*cation exchange capacity, CEC*). Karbonaattifraktion liuottimet kohdistuvat taas karbonaattimineraaleihin sitoutuneisiin metalleihin. Karbonaattifraktio uutetaan heikolla hapolla, tyypillisesti etikkahapolla, joka liuottaa karbonaattimineraalit ja vapauttaa niihin liittyvät metallit. Pelkistäväfraktio sisältää metallit, jotka ovat liittyneet rauta- ja mangaanioksideihin. Hapettava fraktio sisältää orgaaniseen aineeseen sitoutuneita metalleja ja sulfideja. Jäännösfraktio edustaa tyypillisesti alkuaineita, joita ei ole helppo mobilisoida luonnollisissa ympäristöolosuhteissa. Viidennessä fraktiossa käytetään vahvoja happoja mineraalimatriisin liuottamiseen ja tiukasti sitoutuneiden metallien vapauttamiseen. Yleisesti käytettyjä kemikaaleja ovat väkevän typpihapon (HNO_3) ja vetkloridin (HCl) seos eli

kuningasvesi, tai näiden happojen yhdistelmä fluorivetyhapon (HF) kanssa. Nämä vahvat hapot pystyvät hajottamaan silikaatteja ja muita vastustuskykyisiä mineraaleja, mikä mahdollistaa metallien uuttamisen, jotka muuten ovat lukittuneet maaperän kiderakenteeseen.^{23,27}

Kuningasveden ja fluorivetyhapon yhdistelmällä pyritään tehokkaasti hajottamaan mineraalimatriisi. Esimerkiksi öljyliusketuhkan tapauksessa, mineraalimatriisissa on paljon piioksidia, joka voitaisiin liuottaa fluorivetyhapon avulla. Pelkällä fluorivetyhapolla liuottaminen saisi kuitenkin aikaan ainoastaan fluorin reagoimisen vapaan kalsiumin kanssa, jolloin muodostuisi kalsiumfluoridia (CaF_2). Käsittely ensin kuningasvedellä pyrkii liuottamaan suurimman osan muusta mineraalimatriisista ennen fluorivetyhapolla käsittelyä, jotta piipitoinen aines saadaan liukenemaan mahdollisimman hyvin. Kuningasveden hajoamisen yhteydessä muodostuu kloorikaasua ja erittäin reaktiivista nitrosyylikloridia, joka toimii liuoksessa voimakkaana hapettimena (Kuva 8). Sekä kloorikaasu että nitrosyylikloridi ovat erittäin myrkyllisiä, jonka vuoksi kuningasvettä ei valmisteta paljoa kerralla ja sitä on muutoinkin käsiteltävä varovasti.



Kuva 8. Kuningasveden hajoaminen.

matriisihäiriö. Duomittaus minimoi matriisihäiriöt, jotka johtuvat natriumin ja kalsiumin suurista pitoisuuksista.²⁹

Peristalttinen pumppu toimittaa nestepitoisen tai orgaanisen näytteen sumuttimeen, josta se sumutetaan sumutinkammioon, josta näyte kantautuu kantajakaasun avulla plasmaan. Näytteensyöttö muuttaa näytteen automaattisesti aerosoliksi. Näyte törmää plasmassa olevien elektronien ja varautuneiden ionien kanssa ja hajoaa itse varautuneiksi ioneiksi. Molekyylit hajoavat atomeiksi, jotka sitten menettävät elektroneja ja yhdistyvät toistuvasti plasmassa antaen säteilyä mukana olevien alkuaineiden ominaisilla aallonpituuksilla. Siirtolinssien avulla emittoitu valo kohdistetaan diffraktiohilaan, jossa se erotetaan komponenttiaallonpituksiinsa optisessa spektrometrissä.²⁹

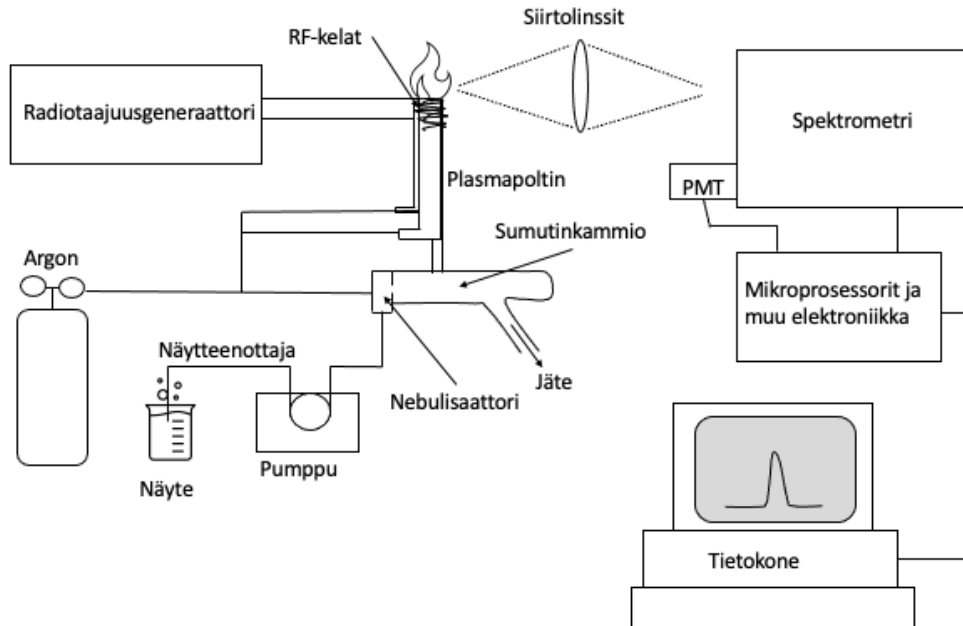
Nykyaikaisissa yksiköissä erotetut aallonpituudet osuvat joukkoon puolijohdevaloilmaisimia, kuten latauskytkettyjä laitteita (CCD). Ilmaisinyhmien avulla kaikkien aallonpituuksien intensiteetit voidaan mitata samanaikaisesti, jolloin laite voi analysoida kerralla jokaisen elementin, jolle yksikkö on herkkä. Kunkin juovan intensiteettiä verrataan sitten aiemmin mitattuihin alkuaineiden tunnettujen pitoisuuksien intensiteetteihin, ja niiden pitoisuudet lasketaan sitten interpoloimalla kalibrointiviivoja pitkin. Erikoisohjelmisto korjaa yleensä häiriöt, jotka aiheutuvat eri elementtien läsnäolosta tietyssä näytematriisissa. ICP-menetelmän avulla näytteitä voidaan analysoida semikvantitatiivisesti ennen muita mittauksia, jonka avulla saadaan pohjatietoja näytteessä olevista aineista.²⁹

ICP-OES mittauksissa tulosten tarkastelu perustuu alkuaineen mitatun säteilyn intensiteettiin, sillä säteilyn intensiteetillä ja alkuaineen pitoisuudella on lineaarinen riippuvuus, kun pitoisuudet ovat matalia. Koska ICP-OES mittaus ei perustu minkään fysikaalisen suureen määrittämiseen, on ICP-OES ns. suhteellinen menetelmä. Mittausolosuhteilla ja näytetaustalla on suuri vaikutus mitattavan säteilyn intensiteettiin. Näin ollen, riippuvuussuhde alkuaineen pitoisuuden ja säteilyn intensiteetin välillä tulee määrittää empiirisesti eli laite tulee kalibroida. ICP-OES:n tulokset perustuvat ennen mittausta suoritettuun kalibraatioon. Kalibraatio suoritetaan ennen varsinaista mittausta mittaamalla standardiliuokset. Kalibrointia varten valmistetaan standardiliuokset, joiden tausta tulee olla mahdollisimman lähellä näytteiden taustaa. Standardiliuosten pitoisuudet ovat enakkoon tiedossa ja näytteiden konsentraatioiden tulisi asettua standardiliuosten laimeimman ja väkevimmän liuosten konsentraatioiden välille. Standardiliuoksia on yleensä noin 2-6, mutta aina vähintään kaksi. Mittausta varten valmistetaan ns. nollaliuos, jonka happotausta on sama kuin muidenkin liuosten, mutta se ei

sisällä analyyttiä. Mittauksen yhteydessä analysoidaan nollaliuos ja standardit, joiden tuloksista muodostetaan kuvaaja signaalista pitoisuuden funktiona. Pisteet muodostavat kalibraatiosuoran, josta voidaan interpoloimalla määrittää analysoitavien näytteiden alkuainepitoisuudet. Mittauksen tarkkuuden varmistamiseksi näytteiden alkuaineiden intensiteettien tulisi asettua kalibrointialueelle.³⁰

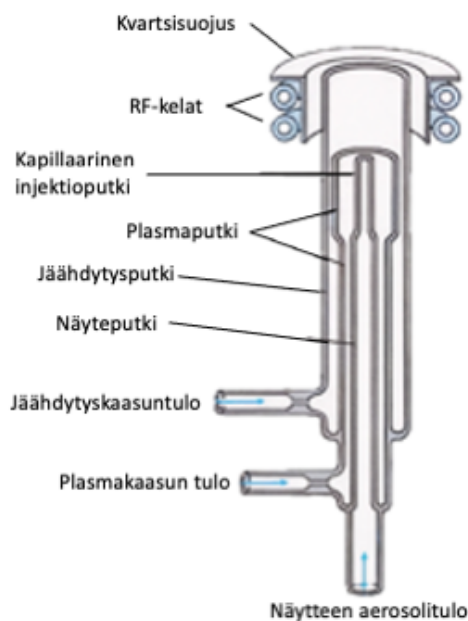
5.2 Instrumentaatio

ICP-OES-laite koostuu useista eri osasista, joista jokaisella on olennainen osa mittauksen kulussa (Kuva 9). Aikaisemmin kuvatun plasman muodostamisen jälkeen, olennaisimmassa roolissa on sumutin. Nebulisaattori eli sumutin muuntaa nestemäisen näytteen aerosoliksi. Tämä muunnos on olennainen näytteen myöhemmälle lisäämiselle plasmaan. Nebulisaattori toimii sumutuksen periaatteella, jolloin nestenäyte altistetaan korkeanopeuksiselle kaasuvirralle, tyypillisesti argonille, mikä johtaa hienojen pisaroiden muodostumiseen. Sumuttimen suorituskyky vaikuttaa merkittävästi ICP-OES-järjestelmän analyttiseen herkkyyteen ja tarkkuuteen, sillä pisaroiden koko ja jakautuminen määräävät näytteen kuljetuksen ja ionisaation tehokkuuden plasmassa. Sumutuksen jälkeen aerosoli menee sumutinkammioon. Sumutinkammion ensisijainen tehtävä on poistaa selektiivisesti suuremmat pisarat aerosolista, jolloin vain pienemmät, tasaisemmat pisarat pääsevät plasmaan. Tämä koon valinta on ratkaisevan tärkeä, koska suuremmat pisarat voivat johtaa plasman epävakauteen ja epäjohdonmukaisiin analyysituloksiin. Sumutinkammio varmistaa siten, että plasmaan tuleva aerosoli on optimaalisen kokoinen, mikä parantaa plasman vakautta ja kestävyyttä ja siten mittausten luotettavuutta.²⁸



Kuva 9. ICP-OES laitteisto.

Keskeinen plasmantuotantoprosessissa on plasmasoihdu, joka koostuu kolmesta samankeskisestä kvartsiputkesta (Kuva 10). Soihdun suunnittelu on avainasemassa plasman oikean syöttöön ja stabilointiin. Ulkoputki helpottaa argonkaasun virtausta luoden vaipan, joka estää soihdun sisäseiniä sulattamasta plasmasoihdun. Kantajakaasu tuo aerosolin keskusputkea pitkin plasmaan. Tämä konfiguraatio varmistaa, että näyte kuljetetaan tehokkaasti plasman ytimeen, jossa se käy läpi täydellisen atomisaation ja ionisaation. RF-signaaligeneraattori toimittaa tarvittavan tehon plasman ylläpitämiseen. Toimiessaan tyypillisesti noin 27 MHz:n taajuuksilla RF-signaaligeneraattori indusoi voimakkaan värähtelevän magneettikentän plasmasoihdun ympärillä olevassa kelassa. Tämä magneettikenttä ylläpitää plasmaa säilyttäen vakaan ja korkean lämpötilan plasman, joka on välttämätön näyteatomien virityksessä. RF-generaattorin teho ja vakaus vaikuttavat suoraan plasman tehokkuuteen ja sitä seuraavaan ICP-OES-järjestelmän analyttiseen suorituskykyyn.²⁸



Kuva 10. ICP:n plasmasoitu.

ICP-OES-laitteen optinen järjestelmä kerää ja fokusoii plasmassa olevien virittyneiden atomien ja ionien lähettämän valon. Tämä järjestelmä käsittää tyypillisesti sarjan linsejä ja peilejä, jotka on suunniteltu sieppaamaan emittoitunut valo ja suuntaamaan se spektrometriä kohti. Optisten komponenttien laatu ja kohdistus ovat tärkeitä signaali-kohinasuhteen maksimoimiseksi ja tarkan aallonpituuden erottelun varmistamiseksi. Spektrometri on vastuussa kerätyn valon hajottamisesta sen muodostaville aallonpituuksille. Spektrometri erottaa plasman emittoiman monimutkaisen valon diffraktiohilaa tai prismoja käyttämällä erillisiksi spektrilinjoiksi, jotka vastaavat eri alkuaineita. Tämä dispersio on olennainen näytteen alkuaineiden tunnistamisessa ja kvantifioinnissa, koska jokainen alkuaine lähettää valoa ominaisilla aallonpituuksilla. Lopuksi ilmaisimittaa hajallaan olevan valon intensiteetin. Nykyaikaiset ICP-OES-instrumentit käyttävät tyypillisesti ilmaisimina latauskytkettyjä laitteita (*charge-coupled device, CCD*) tai valomonistinputkia (*photomultiplier tube, PMT*). Nämä laitteet muuntavat valon voimakkuuden sähköisiksi signaaleiksi, jotka sitten käsitellään näytteen alkuaineiden pitoisuuden määrittämiseksi. Ilmaisimen herkkyys, dynaaminen alue ja kohinaominaisuudet ovat ratkaisevan tärkeitä alhaisten havaitsemisrajojen ja suuren analyttisen tarkkuuden saavuttamiseksi.²⁸

6 Metallien talteenotto

Tuhkan esikäsitteilyn eli liuottamisen jälkeen on pohdittava, miten öljyliusketuhkan raaka-aineet saadaan talteen liuoksista. Yleisimpiä talteenottomenetelmiä on ioninvaihto (*ion exchange*). Useimmissa ioninvaihdon sovelluksissa liuoksesta poistetaan ioneja konsentroiden niitä samanaikaisesti. Ioninvaihtoa käytetään esimerkiksi mineraalien-, alkalisuuden-, ammoniakki- ja raskasmetallien poistoon prosessivesistä. Muita sovelluksia ioninvaihdolle on mm. veden pehmentäminen ja anionien poistaminen hapoista. Ioninvaihtoon voidaan käyttää luonnonaineita, kuten humusta, savimateriaaleja ja zeoliitteja, mutta yleisesti käytetään synteettisiä ioninvaihtomateriaaleja. Ioninvaihtoa sovelletaan sieppariteknologiassa, jossa metallisiepparit (*metal scavengers*) sitovat metalleja selektiivisesti talteen. Ioninvaihdon lisäksi raaka-aineita voidaan ottaa talteen elektrokemiallisesti, saostamalla ja uuttamalla.³¹

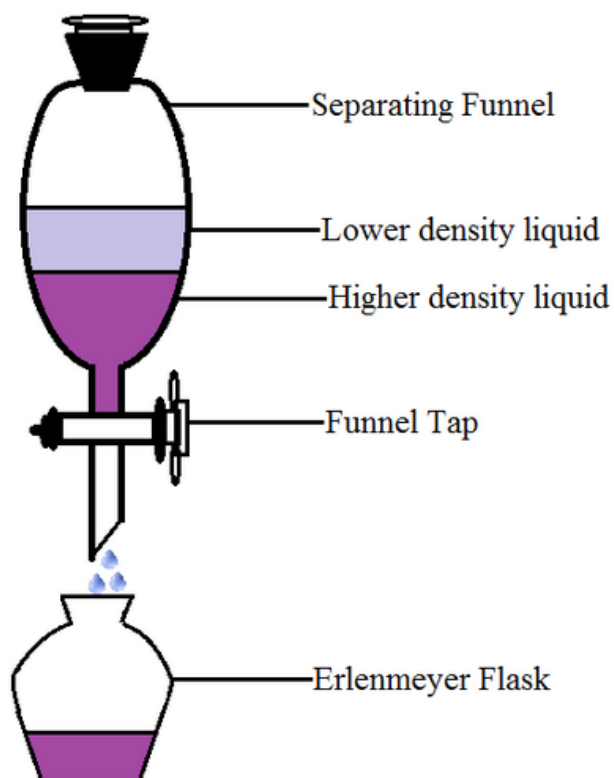
Yleisin sähkökemiallinen talteenottomenetelmä on elektrolyyttinen rikastus (*electrowinning*). Elektrolyyttinen rikastus on perinteinen, mutta tehokas, lähestymistapa metallien poistamiseen liuoksesta muuntamalla liuoksen metalli-ionit metallipinnoitteiksi sähkökemiallisten reaktioiden avulla. Johtamalla metallipitoiseen liuokseen sähkövirtaa inertin anodin kautta, liuoksessa olevat metalli-ionit pelkistyvät katodilla ja saostuvat metallipinnoitteena, josta metallit voidaan ottaa talteen. Samanlaiseen menetelmään perustuu elektrolyyttinen jalostus (*electrorefining*). Elektrolyyttisessä jalostuksessa anodi koostuu epäpuhtaasta metallista. Kun liuokseen johdetaan sähkövirtaa, epäpuhdas metallianodi hapettuu ja metalli liukenee liuokseen. Metallionit kulkeutuvat happaman elektrolyytin läpi kohti katodia, jossa puhdas metalli saostuu.^{19,31}

Saostaminen (*precipitation*) perustuu yleensä saostusreagenssien käyttöön, mutta saostamista voi tapahtua esimerkiksi pH:ta tai liuoksen potentiaalia muuttamalla. Lisäämällä sopivaa saostusreagenssia eli koagulanttia näytteeseen saadaan aikaiseksi saostuma, joka johtuu koagulantin ja näytteen välisestä reaktiosta. Vesienkäsittelyn yhteydessä saostuksesta puhuttaessa tarkoitetaan useimmiten fosforin poistamista. Fosforia voidaan saostaa vedestä esimerkiksi alumiinin- ja raudan suolojen avulla. Myös kalkin kalsiumionit saostavat fosfaatteja tehokkaasti. Raudan- ja alumiinisuolojen saostus on riippuvainen liuoksen pH:sta. Alumiinin tapauksessa käytettävät alumiinisulfaatit, -kloridit ja polymerisoidut alumiinikoagulantit toimivat, kun pH on välillä 5,0-8,5. Rauta toimii 4-8 pH:n alueella. Kalkin tapauksessa kalsiumionit saostavat ortofosfaatit hydroksiapatiittina, kun pH on 10,5. Kalkki muodostaa huomattavasti lietettä, koska ylimäärä kalsiumia saostuu karbonaateina. Samalla

saostuu suuri määrä metalleja. Saostumat usein suodatetaan ja pestään hyvin saannon maksimoimiseksi.^{13,31}

Uuttaminen perustuu kahden eri aineen liukoisuusominaisuuksiin. Neste-nesteuutossa kaksi toisiinsa liukenematonta faasia erotetaan toisistaan erotussuppilon avulla (Kuva 11). Menetelmä perustuu useimmiten liuottimien poolisuuteen. Faaseista tiheämpi on erotussuppilossa pohjalla ja toinen sen päällä. Uuttamista on myös suodatus eli neste-kiinteä-uutto, kiinteä-nesteuutto, kaasu-nesteuutto ja neste-kaasu-uutto eli tislauus. Kiinteä-kaasu-uutossa on taas kyse absorptiosta. Varsinkin orgaanisessa kemiassa uuttamista käytetään näytteen puhdistamiseen, mutta uuttamalla voidaan ottaa myös talteen raaka-aineita. Uuttamista käytetään talteenotossa, kun raaka-aineet pystytään erottamaan toisistaan liuottamalla ne polaarisiin ja poolittomiin liuoksiin. Kun liuottimet eivät liukene toisiinsa, ne muodostavat erotussuppilossa rajapinnan, jolloin ne saadaan erilleen valuttamalla alempi faasi pois suppilosta.^{13,31}

Liquid-liquid Extraction



Kuva 11. Neste-nesteuutto. Liquid liquid extraction © 2011 by Sjantoni is licensed under CC

6.1 Ioninvaihto

Ioninvaihtaja on kiinteä materiaali, joka kykenee vaihtamaan ioneja tietyssä suhteessa. Ioninvaihto tapahtuu varaussuhteen mukaisesti eli esimerkiksi kupari (Cu^{2+}) voi vaihtaa kaksi natrium (Na^+) ionia. Ioninvaihtajissa kiinni olevia vaihtuvia ioneja kutsutaan vastaioneiksi. Yksinkertainen esimerkki ioninvaihdosta on veden kovuuden vähentäminen eli ylimääräisen kalsiumin ja magnesiumin vähentäminen. Ioninvaihdossa kalsium- ja magnesiumionit syrjäyttävät ioninvaihtomateriaalin kationin, joka on tyypillisesti natriumioni. Kun metalleja otetaan talteen liuoksista, käytettävät hartsit ovat tyypillisesti happomuodossa (H^+), jossa metallit korvaavat H^+ -ionit. Anioninvaihdossa vastaavasti anionit korvaavat OH^- -ionit.³²

Yksinkertaisin tapa testata ioninvaihtokykyä on saattaa ioninvaihtomateriaali ja liuos hyvään kontaktiin esimerkiksi ravistelijan, kolonnin tai magneettisekoittajan avulla. Ravistelijaa ja magneettisekoittajaa käyttäessä ongelmia aiheuttaa granuloiden poisto liuoksesta. Sama ongelma esiintyy hartsin regeneroinnissa. Kolonnissa ongelmaksi voi muodostua happamia liuoksia käyttäessä geelimäisen faasin muodostuminen tai paakkuuntuminen kolonnissa. Teolliseen mittakaavaan skaalatessa yleisin vaihtoehto on kuitenkin kolonnit. Kolonniin pakataan ioninvaihtohartsi, joka pysyy tyypillisesti paikallaan ja jonka läpi liuos juoksetetaan. Kolonnit voidaan täyttää joko useammalla ioninvaihtohartsilla (*mixed bed*) tai vain yhdellä (*single bed*). Erilaisia ioninvaihtohartseja voidaan kytkeä sarjaan, jotta liuoksesta saadaan poistettua useampia ioneja. Usein kontakti liuoksen ja funktionaalisten ryhmien välillä ei ole optimaalista, jolloin ioninvaihtomateriaalin tehokkuus kärsii.³²

Ioninvaihtoprosessi koostuu ioninvaihtomateriaalin latauksesta, eluoinnista eli talteen otettujen metallien poistosta ioninvaihtomateriaalista ja ioninvaihtomateriaalin regeneroinnista. Jokaisen vaiheen välissä suoritetaan usein vedellä huuhtelu, jolla varmistetaan talteen otettujen metallien puhtaus. Eluoinnin tehokkuudesta ja metallien pitoisuudesta riippuen saatetaan tarvita useampia vaiheita poistamaan kaikki metallit ioninvaihtomateriaalista. Eluointi ja regenerointi voidaan toteuttaa erilaisella tehokkuudella riippuen eluentin eli käytettävän liuottimen pitoisuudesta ja määrästä. Ioninvaihtomateriaalin pidätyskyky vaikuttaa eluoinnin ja regeneroinnin tehokkuuteen. Eluentti on yleensä konsentroitua, jotta tilavuudet voidaan pitää alhaisina, mikä on yleensä kustannustehokkaampaa kuin suurempien tilavuuksien käyttäminen laimeilla eluenteilla. Pienillä tilavuuksilla saavutetaan nopeat eluointiajat ja eluoinnista muodostuvat metalliliuokset voivat olla hyvinkin konsentroituneita. Tehokkaasta eluoinnista huolimatta, useimmiten prosessi joudutaan toistamaan, että kaikki metallit saadaan otettua talteen.³²

6.2 Ioninvaihtomateriaalit

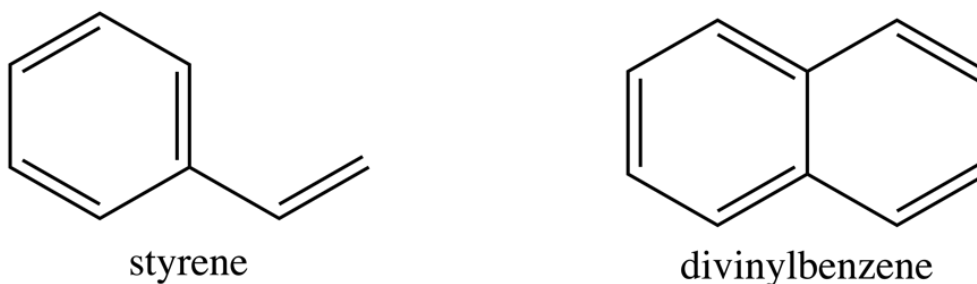
Ioninvaihtomateriaaleja on useita erilaisia, joista suurin osa on synteettisiä materiaaleja, mutta niitä löytyy myös luonnosta. Luonnon ioninvaihtomateriaaleja ovat aikaisemmin mainitut savimineraalit, humusaineet ja zeoliitit. Savimineraaleissa silikaattikerrosten välissä on paljaita tai hydratoituneita eli vesikehän ympäröimiä kationeja, jotka sitovat kerrokset toisiinsa. Kationit neutraloivat silikaattikerrosten negatiivista varausyliäämää, joka on syntynyt isomorfisista korvautumisista. Humusaineet eivät ole kemiallisesti yhtenäinen aineryhmä, mutta ne voidaan jakaa niiden molekyylikoon ja liukoisuuden perusteella humiineihin, humushappoihin ja fulvohappoihin. Humiinit eivät liukene veteen ollenkaan ja fulvohapot liukenevat taas pH:sta riippumatta veteen. Humushapot liukenevat veteen, kun pH nousee yli kahden. Humuksen kationinvaihtokyky on riippuvainen pH:sta, sillä se perustuu vetyionin dissosioitumiseen karboksyyliyhdistä, jota ei tapahdu happamissa olosuhteissa. Zeoliitit ovat puolestaan mikrohuokoisia alumiinisilikaatteja eli niiden rakenne koostuu oktaedrisista alumiinioksideista ja tetraedrisistä piioksideista. Tetraedrit yhdistyvät toisiinsa happisilloilla muodostaen kationin avulla suuria huokoisia ja virtauskanavia. Kationit neutraloivat silikaattikerrosten negatiivista varausyliäämää.³²

Synteettisistä ioninvaihtajista puhuttaessa puhutaan yleensä ioninvaihtopolymeereistä tai ioninvaihtohartseista (Kuva 12).



Kuva 12. Ioninvaihtohartsin Amberlite. Amberlite © 2012 by DMacks is licensed under CC BY-SA 4.0

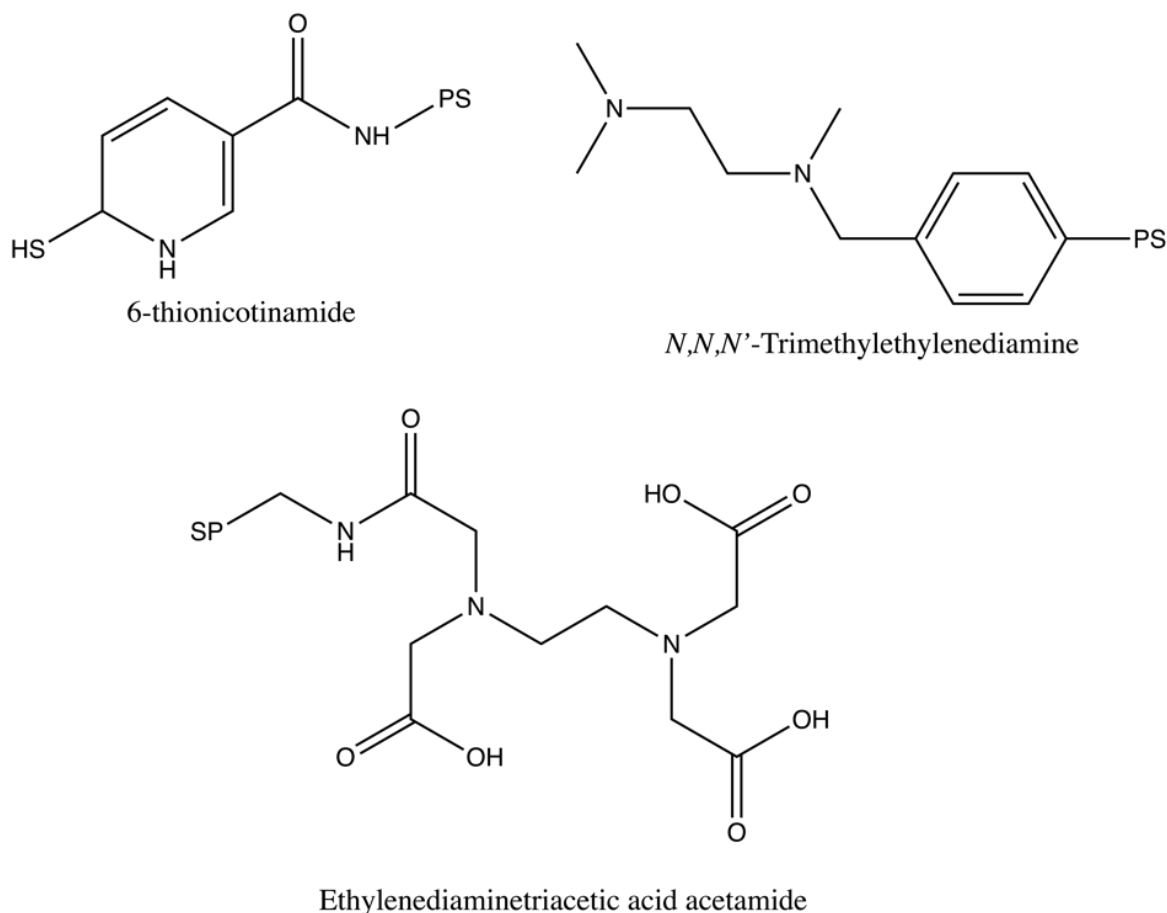
Ioninvaihtohartsin on ristosilloitettu polymeeri (*cross-linked polymer*), jossa on ioninvaihtoon soveltuvia funktionaalisia ryhmiä. Funktionaaliset ryhmät voivat olla happoja, emäksiä tai kompleksoivia ryhmiä, jotka ovat liittyneet polymeerin runkoon. Ioninvaihtohartsin runkona käytetään yleisesti styreeniä ja divinylibentseeniä (DVB) (Kuva 13). Silloitetuiden rakenteitten takia hartseilla on huokoinen rakenne ja siten ne omaavat suuren reaktiokykyisen pinta-alan. Ioninvaihtohartsin helmen tai granulan koko on yleensä noin 0,4-2,0 mm.³²



Kuva 13. Styreenin ja divinyylibentseenin rakenne.

Ioninvaihtohartseilla on tietty ioninvaihtokapasiteetti, joka tarkoittaa vaihtokäykyisten ionien määrää vallitsevissa olosuhteissa, kuten pH:ssa ja lämpötilassa. Ioninvaihtokapasiteetti ilmoitetaan ekvivalentteina massaa (*meq/g*) tai tilavuutta (*meq/ml*) ioninvaihtomateriaalia kohden. Materiaaleille on yleensä ilmoitettu kokonaisioninvaihtokapasiteetti, joka kuvastaa kokonaismäärää vaihtuvia ioneja ioninvaihtomateriaalin massaa kohden kuiva- tai märkämpainona. Tästä on yleensä johdettavissa maksimaalinen ioninvaihtokapasiteetti, jonka määrittää funktionaalisten ryhmien määrä ja niiden kemiallinen luonne. Talteenottoprosesseissa voidaan puhua efektiivisestä ja dynaamisesta kapasiteetista. Dynaamisessa kapasiteetissa tasapaino ioninvaihtomateriaalin ja liuoksen välillä ei ole vielä syntynyt. Tämä voi johtua esimerkiksi liian lyhyestä reaktioajasta. Efektiivisessä kapasiteetissa oletuksena on, että vain osa funktionaalisista ryhmistä on dissosioitunut. Tässä tapauksessa kapasiteetti jää ilmoitettua pienemmäksi. Näiden kanssa ioninvaihtomateriaalille voidaan ilmoittaa operointikapasiteetti, jota yleensä käytetään koeasetelmissa mittausten jälkeen, sillä operointikapasiteetti kuvastaa ioninvaihtomateriaalin todellista kykyä adsorboida ioneja käytettävissä olosuhteissa. Operointikapasiteettiin voi vaikuttaa kokonaiskapasiteetin lisäksi materiaalin regenerointiaste, liuoksen koostumus, kolonnin läpivirtaus, lämpötila ja hartsin partikkelikoko.³²

Kun puhutaan selektiivisistä ioninvaihtomateriaaleista, tarkoitetaan yleensä metallisieppareita. Metallisiepparit ovat alkujaan kehitetty katalyyttien poistamiseen synteesisuotteista, mutta niitä voidaan hyödyntää selektiivisessä metallien talteenotossa. Metallisiepparin talteenoton mahdollistaa runkoon sidotut funktionaaliset ryhmät (Kuva 14).



Kuva 14. Metallisieppareita, joissa PS, kuvastaa polystyreenirunkoa.³³

Itse runko voi koostua polymeeristä, kuidusta tai silikasta. Orgaanisiin kuituihin, kuten langan pätkiin, voidaan sitoa funktionaalisia ryhmiä hyödyntäen elektronisäteilyprosessia. Runkona toimii kuitenkin polypropyleeni. Silikapohjaiset metallisiepparit ovat erittäin hyviä ioninvaihtajia, sillä niiden runko on inerttiä materiaalia. Tämän takia, materiaalit ovat erittäin kalliita, sillä funktionaalisten ryhmien sitominen runkoon on vaikeaa. Materiaalit ovat sen puolesta kalliita, että ne ovat hyvin puhtaita, sillä ne on usein valmistettu lääketieteelliseen käyttöön. Kuten ioninvaihtohartseihin, metallisiepparien toimivuuteen vaikuttaa käytetty

liuotin tai happotausta, kontaktaika, lämpötila ja sekoituksen tai kontaktin voimakkuus. Metallisiepparin selektiiviseen talteenottoon vaikuttaa myös näytetaustan koostumus.³²

Metallisieppareita voidaan 3D-tulostaa. 3D-tulostuksen tuomia etuja ovat esimerkiksi rakenteen helppo muokkaaminen ja virtausominaisuuksien optimointi kontaktin ja tehokkuuden maksimoiseksi. 3D-tulostuksessa käytetään ioninvaihtohartsia ja tulostuspolymeeriä, joita ovat esimerkiksi polystyreeni, polypropeeni ja nylon. 3D-siepparit ovat uudelleenkäytettäviä ja ne toimivat laajalla pH-alueella. Ne toimivat pienille pitoisuuksille ja ne eivät vaadi pitkiä kontaktaikoja, sillä reaktioaika on lyhyt.³²

Kokeellinen osa

7 Tutkimuksen tarkoitus ja taustaa

Tämän Pro gradu -tutkielman kokeellisen osan tarkoituksena oli tutkia öljyliuskeen tuhkan kemiallisia ominaisuuksia. Tavoitteena oli löytää öljyliuskeen tuhkalle optimaalinen liuotusmenetelmä ja tarkastella ICP-OES menetelmän avulla tuhkan koostumusta. Ensimmäisen mittauksen jälkeen havaittiin, että tuhka sisältää runsaasti kaliumia ja magnesiumia. Tavoitteeksi muodostui tämän jälkeen kaliumin ja magnesiumin talteenotto tuhkasta.

Jotta näiden raaka-aineiden liuottaminen olisi taloudellisesti relevanttia ja tehokasta, haluttiin liuotusprosessi optimoida oikeanlaiselle hapolle ja mahdollisimman heikolle sellaiselle. Uuttamisessa hyödynnettiin ultraäänihaudetta. Ultraääniavusteisen uuttamisen avulla liuottamisprosessia pystyttiin nopeuttamaan. Kaliumin ja magnesiumin sitoutumista tuhkassa tutkittiin vaiheittaisen uuttamisen avulla. Vaiheittaisen uuttamisen pohjalta siirryttiin kokeilemaan laimeita happoja, kuten etikkahappoa, fosforihappoa ja ammoniumnitraattia. Fosforihappo liuotti tuhkaa erinomaisesti, jonka takia liuottamisprosessia lähdettiin optimoimaan laimealle fosforihapolle.

8 Laitteet ja reagenssit

Öljyliusketuhkanäytteet toimitettiin Virossa Baltian voimalaitoksesta (Balti soojuselektrijaama) yksiköstä 8. Yksiköstä päätellen tuhkanäytteet ovat todennäköisesti PF-polttoteknologiasta syntyneitä tuhkia, sillä kirjallisuudessa mainitaan ainoastaan Baltian voimalaitoksen yksikön 11 uudelleenrakennus käyttämään CFBC-teknologiaa. Tuhkanäytteet on otettu ekonomaisesta, ilman esilämmittimestä, ensimmäisestä sähköstaattisesta suodattimesta ja neljäs näyte on otettu toisesta ja kolmannesta sähköstaattisesta suodattimesta.

Näytteiden alkuainepitoisuudet analysoitiin Perkin Elmerin Avio 500 ICP-OES:lla, johon oli liitetty Perkin Elmer Autosampler S10 näytteensyöttäjä. ICP-OES mittaussparametrit on esitetty taulukossa 5. Sonikaattorina käytettiin Elma Transsonic T820/H ultraäänihaudetta. Näytteiden käsittelyssä käytetty ultrapuhdas vesi saatiin Elga Ultra AN MK2 veden puhdistajasta. Tutkielmassa käytettiin pH-mittaria ORION 520A potentiometriä, jossa ORION Model 9157BN -elektrodi ja vaakaa Radwag AS 220/C/2. Sentrifuugina toimi Thermo Scientificin Heraeus Labofuge 400 sentrifuugi. IR-laitteena käytettiin Bruker Alpha FT-IR spektrometriä. Käytetyt reagenssit löytyvät taulukosta 6.

Taulukko 5. ICP-OES mittaussparametrit

Plasman teho	1500 W
Pumpun virtausnopeus	1,3 mL/min
Plasmakaasun virtausnopeus	8 L/min
Apukaasun virtausnopeus	0,2 L/min
Sumutinkaasun virtausnopeus	0,7 L/min
Mittausaika	5 s
Toistomittausten lukumäärä	3

Taulukko 6. Reagenssit

Reagenssi	Valmistaja	Muuta
<i>HCl</i>	Honeywell Fluka	väk. 37 %
<i>HNO₃</i>	Honeywell Fluka	väk. 68 %
<i>HF</i>		väk. 40 %
Ultrapuhdasvesi	ELGA	
<i>NaOH</i>		(pelletti)
<i>NH₄Cl</i>		
<i>CH₃COOH</i>		>90 %
<i>CH₃COONa</i>		
<i>NH₂OH · HCl</i>		10 %
<i>H₂O₂</i>		30 %
<i>CH₃COONH₄</i>		5 M
<i>H₃PO₄</i>		väk. 85 %
<i>NH₄NO₃</i>		
Mg	Perkin Elmer TruQms	Matrix: 2 % <i>HNO₃</i> Conc. 1000 µg/mL
K	Perkin Elmer TruQms	Matrix: 2 % <i>HNO₃</i> Conc. 1000 µg/mL
Fe	Perkin Elmer TruQms	Matrix: 2 % <i>HNO₃</i> Conc. 1000 µg/mL
Al	Perkin Elmer TruQms	Matrix: 2 % <i>HNO₃</i> Conc. 1000 µg/mL
Ca	Perkin Elmer TruQms	Matrix: 2 % <i>HNO₃</i> Conc. 1000 µg/mL
Multielement standard 3	Perkin Elmer TruQms	Matrix: 5 % <i>HNO₃</i> 10 µg/mL: Ag, Al, As, Ba, Be, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Cs, Cu, Fe, Ga, In, K, Li, Mg, Mn, Na, Ni, Pb, Rb, Se, Sr, Tl, U, V, Zn
Multielement standard 5	Perkin Elmer TruQms	Matrix: <i>H₂O</i> 0,2 % <i>HF</i> Tr. <i>HNO₃</i> 10 µg/mL: B, Ge, Mo, Nb, P, Re, S, Si, Ta, Ti, W, Zr

Liutusmenetelmää varten valmistettiin kalibraatioliuokset. Taulukossa 7 on esitettyä kalibraatioliuosten tiedot. Kalibraatioliuosten kalibraatiosuorat ja niiden korrelaatiokerroin on esitetty kuvassa 15.

Tuloksien luotettavuutta tarkasteltiin havaitsemisrajojen (*Limit of Detection*, LOD) ja määrittäysrajojen (*Limit of Quantification*, LOQ) kannalta. LOD ja LOQ määritettiin kalibraatiosuorien pohjalta oheisilla kaavoilla:

$$LOD = \frac{3 \times s_x}{x}$$

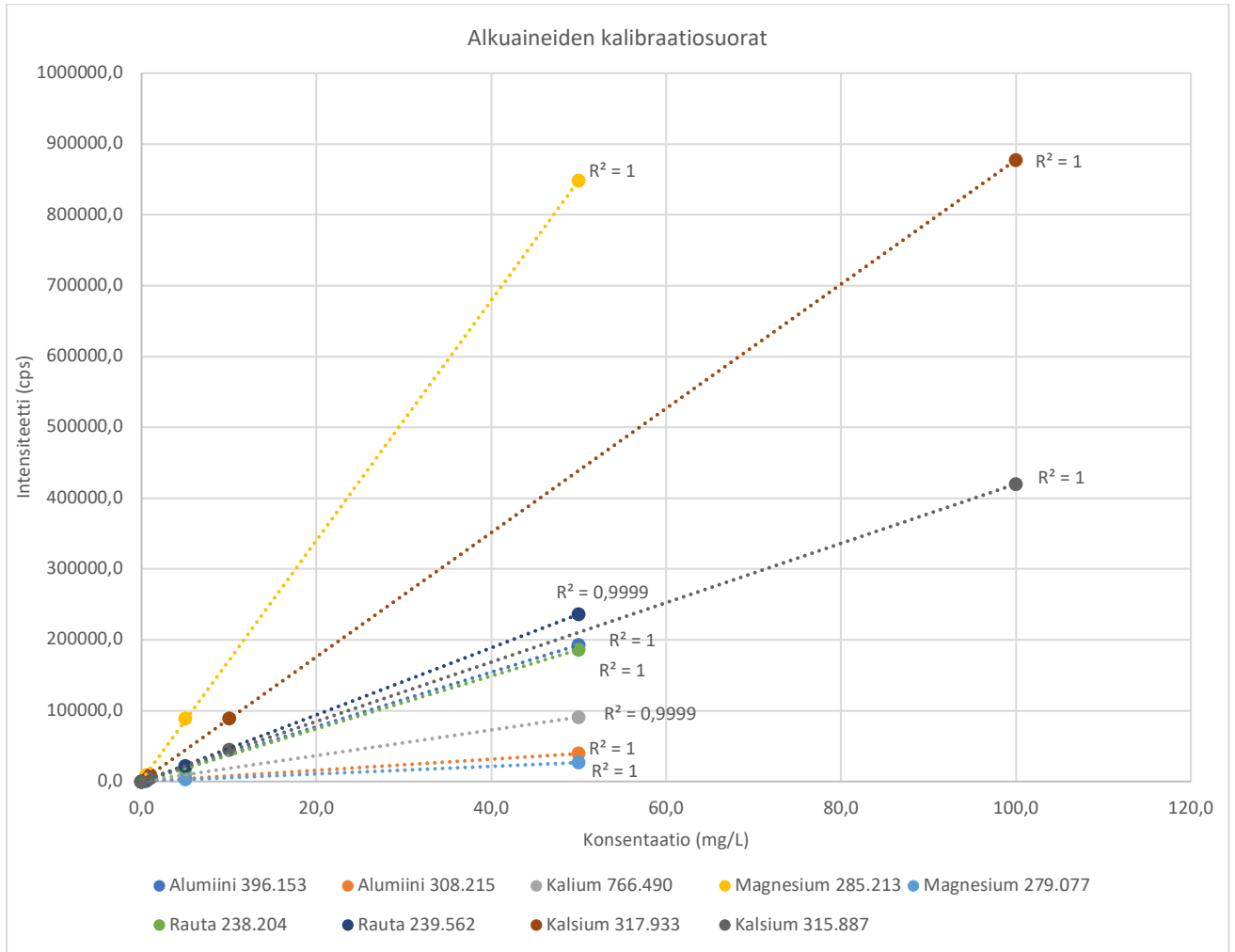
ja

$$LOQ = \frac{10 \times s_x}{x}$$

jossa s_x on korrelaatiosuoran leikkauspisteen virhe ja x korrelaatiosuoran kulmakerroin. LOD:in avulla voidaan raja-arvo, jolla voidaan todeta näytteen sisältävän analyyttiä. LOQ:in avulla voidaan taas määrittää raja-arvo analyyttille, joka kuvastaa analyyttipitoisuutta, joka voidaan määrittää riittävällä luotettavuudella.

Taulukko 7. Kalibraatioliuokset.

Alkuaine	Mittaus- aallonpituus	R/A	Keskivirhe	LOD	LOQ	Korrelaatiokerroin	Pitoisuusalue mg/L)
Kalium	766,490	Radiaalinen	0,2534083	0,00042	0,00140	0,9999	0–50
Rauta	238,204	Radiaalinen	0,1124072	0,00009	0,00030	1	0–50
	239,562		0,2714576	0,00017	0,00057	0,9999	
Alumiini	396,153	Radiaalinen	0,1357756	0,00011	0,00035	1	0–50
	308,215		0,0579183	0,00022	0,00074	1	
Magnesium	285,213	Radiaalinen	0,1524544	0,00003	0,00009	1	0–50
	279,077		0,1061191	0,00060	0,00199	1	
Kalsium	317,933	Radiaalinen	0,0636476	0,00002	0,00007	1	0–100
	315,887		0,3419908	0,00024	0,00082	1	



Kuva 15. ICP-OES:lla mitattujen kalibraatioliuosten kalibraatiosuorat, jossa nähdään säteilyn intensiteetin suhde alkuaineen pitoisuuteen mitatuilla aallonpituuksilla.

Kalibraatioliuosten alkuaineista mitattiin kahta yleisintä aallonpituutta, paitsi kaliumista, jolla on vain yksi yleinen aallonpituus. Kalibraatiosuorista voidaan tulkita kalibraatioliuosten onnistuneet erinomaisesti, sillä korrelaatiokertoimen arvo on kaikille alkuaineiden suorille vähintään 0,9999.

9 Tuhkanäytteiden liuotus ja analysointi

9.1 Totaalihappohajotus

Neljän öljyliusketuhkanäytteen alkuainekoostumus selvitetiin ICP-OES-analyysillä. Liuotusmenetelmänä sovellettiin USEPAN menetelmää 3052 ”Mikroaaltoavusteinen piipitoisten – ja orgaanisten matriisien happohajotus” totaalihappohajotusta. Tuhkanäytteitä punnittiin 500 milligrammaa jokaiseen liuotukseen. Jokaiselle tuhka näytteelle tehtiin kaksi erilaista liuotusta. Toisessa liuotuksessa tuhkanäytteet liuotettiin 10 millilitraan kuningasvettä ja toisessa tuhkanäytteet liuotettiin 8 millilitraan kuningasvettä ja 0,5 millilitraan väkevää fluorivetyhappoa. Liuotukset tehtiin ICP-koeputkissa. Liuoksia sonikoitiin yhteensä 16 minuuttia ultraäänihauteessa. Liuoksia sonikoitiin aluksi 1 minuutti, jonka jälkeen liuoksia sonikoitiin viisi kertaa 3 minuuttia. Sonikointien välissä koeputkien korkit aukaistiin ja päästettiin liuotuksesta muodostuneita kaasuja ulos. Sonikoinnin jälkeen liuokset suodatettiin Whatman suodatinpaperilla polypropyleenistä valmistettuihin 100 millilitran mittapulloihin. Vain kuningasvettä sisältäneet liuokset jätettiin suodattumaan yön yli, kun taas fluorivetyhappoa sisältäneet liuokset suodattuivat hyvin. Mittapullot täytettiin merkkiin asti ultrapuhtaalla vedellä. ICP-mittauksissa sovellettiin olemassa olevaa semikvantitatiivista menetelmää, joissa kalibrointi suoritettiin käyttämällä Perkin Elmerin TruQms monialkuainestandardeja.

Mittauksen tulokset on esitetty taulukossa 8.

Taulukko 8. Totaalihappohajotuksella tuhkanäytteistä ICP-OES:llä saadut alkuainepitoisuudet (mg/kg)

Näyte	Al 396,153 (mg/kg)	Ca 317,933 (mg/kg)	Fe 238,204 (mg/kg)	K 766,490 (mg/kg)	Mg 285,213 (mg/kg)	S 181,975 (mg/kg)	Si 251,611 (mg/kg)	Ti 334,940 (mg/kg)
Sähköstaattinen suodatin 1. (aq+HF)	19984	169649	13159	18648	17185	10354	7220	863
Sähköstaattinen suodatin 2.-3. (aq+HF)	25984	177285	14583	28788	16531	19203	12138	1088
Ilman esilämmitin (aq+HF)	20292	224539	16963	11067	25721	16208	13678	916
Ekonomaiseri (aq+HF)	19147	211715	17030	9134	28019	4258	16173	935
Sähköstaattinen suodatin 1. (aq)	14080	126913	9220	13221	12866	5118	892	536
Sähköstaattinen suodatin 2.-3. (aq)	18484	128076	10520	20944	12429	11381	1307	666
Ilman esilämmitin (aq)	12439	144920	10378	8468	17573	6362	1034	519
Ekonomaiseri (aq)	14344	173663	12774	7014	22406	5945	942	636

Mitatut pitoisuudet ylittävät huomattavasti monialkuainestandardien kalibraatioalueet, jonka takia tulokset ovat suuntaa-antavia. Tuloksista huomataan, että öljyliuskeen tuhkan epäorgaaninen matriisi koostuu enimmäkseen kalsiumista, jota on kymmenkertainen määrä muihin alkuaineisiin nähden. Tärkeimpänä huomiona kuitenkin on, että sekä kaliumia että magnesiumia on huomattava määrä tuhkassa. Liuotuksien erona huomataan isommat alkuainepitoisuudet liuksissa, joissa on käytetty fluorivetyhappoa. Tämä näkyy piin liukenemisessä, joka liukenee fluorivetyhapon ansiosta. Myös titaania liukenee pieniä määriä verrattuna muihin alkuaineisiin. Haitallisia alkuaineita, kuten arseenia, lyijyä tai antimonia ei näyttänyt liukenevan tuhkasta. Laimennoksien puute tekee tuloksista epätarkkoja, mutta tulokset ovat suuntaa antavia alkuainepitoisuuksille.

Alkuaineille voidaan laskea niiden massat kertomalla mitattu alkuainepitoisuus punnitulla tuhkan määrällä. Tuhkien punnitukset löytyvät labrapäiväkirjasta (LIITE 1). Taulukossa 9 on esitetty kaliumin ja magnesiumin massat.

Taulukko 9. Kaliumin ja magnesiumin massat (mg) totaalihappohajotuksen liuoksissa

Näyte	K 766,490 (mg)	Mg 285,213 (mg)
Sähköstaattinen suodatin 1. (aq+HF)	9,3238	8,5924
Sähköstaattinen suodatin 2.-3. (aq+HF)	14,4659	8,3069
Ilman esilämmitin (aq+HF)	5,5666	12,9375
Ekonomaiseri (aq+HF)	4,6491	14,2618
Sähköstaattinen suodatin 1. (aq)	6,6120	6,4343
Sähköstaattinen suodatin 2.-3. (aq)	10,4827	6,2208
Ilman esilämmitin (aq)	4,2366	8,7919
Ekonomaiseri (aq)	3,5195	11,2434

Tulosten perusteella magnesiumia on runsaammin ilman esilämmittimen ja ekonomaiserin - tuhkanäytteissä, kun taas kaliumia löytyy paremmin sähköstaattisten suodattimien tuhkanäytteistä. Sähköstaattisten suodattimien tuhkien välillä magnesiumin saannoissa ei ole paljon eroa, mutta kaliumia liukenee paremmin sähköstaattisen suodattimen 2.-3. tuhkanäytteissä. Ekonomaiserin tuhkanäytteet vaikuttavat olevan niukkaliukoisempia kaliumin suhteen, mutta magnesiumia liukenee huomattavasti enemmän verrattuna ilman esilämmittimen tuhkanäytteisiin.

9.2 Ultraääniavusteinen vaiheittainen uutto

Alkuaineiden sitoutumisesta öljyliuskeen tuhkassa ei ole varmaa tietoa, joten optimaalista liuotusmenetelmää lähdettiin selvittämään vaiheittaisen uuton avulla. Vaiheittaisessa uutossa käytettiin apuna ultraäänihaudetta, jonka avulla tuhkan liukenemistä voitiin nopeuttaa. Tässä tutkielmassa vaiheittaiseen uuttoon sovellettiin Väisäsen ja Kiljusen³⁴ kehittämää menetelmää Tessierin²⁷ menetelmän pohjalta. Menetelmää varten öljyliuskeen tuhkaa punnittiin 500 milligrammaa koeputkeen. Jokaisesta tuhkanäytteestä tehtiin kolme toistomittausta. Viisivaiheinen uuttomenetelmä jakautui seuraaviin vaiheisiin:

1) Fraktio 1 (vaihdeavissa olevat kationit)

Tuhka liuotetaan 8 millilitraan 1 molaarista ammoniumkloridia pH:ssa 5, joka säädetään natriumhydroksidin ja vetykloridin avulla. Liuosta sonikoidaan 15 minuutin ajan sekoittaen kolmen minuutin välein. Liuos sentrifugoidaan 10 minuutin ajan nopeudella 2000 rpm, jonka jälkeen nestefaasi pipetoidaan 50 millilitran mittapulloon.

Jäännösfaasi pestään 5 millilitralla vettä, joka sentrifugoidaan uudestaan. Nestefaasi pipetoidaan samaan mittapulloon, joka täytetään merkkiin asti ultrapuhtaalla vedellä.

2) Fraktio 2 (karbonaatteihin sitoutuneet)

Fraktio 1 jäännösfaasi liuotetaan 10 millilitraan 1 molaarista natriumasettaattia pH:ssa 5, joka säädetään etikkahapon avulla. Liuosta sonikoidaan 15 minuutin ajan sekoittaen kolmen minuutin välein. Liuos sentrifugoidaan 10 minuutin ajan nopeudella 2000 rpm, jonka jälkeen nestefaasi pipetoidaan 50 millilitran mittapulloon. Jäännösfaasi pestään 5 millilitralla vettä, joka sentrifugoidaan uudestaan. Nestefaasi pipetoidaan samaan mittapulloon, joka täytetään merkkiin asti ultrapuhtaalla vedellä.

3) Fraktio 3 (raudan ja mangaanin oksideihin sitoutuneet)

Fraktio 2 jäännösfaasi liuotetaan 10 millilitraan 10 %:sta hydroksyyliammoniumkloridia pH:ssa 3, joka säädetään etikkahapon avulla. Liuosta sonikoidaan 18 minuutin ajan 85 °C vesihautteessa sekoittaen kolmen minuutin välein. Liuos sentrifugoidaan 10 minuutin ajan nopeudella 2000 rpm, jonka jälkeen nestefaasi pipetoidaan 50 millilitran mittapulloon. Jäännösfaasi pestään 5 millilitralla vettä, joka sentrifugoidaan uudestaan. Nestefaasi pipetoidaan samaan mittapulloon, joka täytetään merkkiin asti ultrapuhtaalla vedellä.

4) Fraktio 4 (orgaaniseen aineeseen ja sulfideihin sitoutuneet)

Fraktion 3 jäännösfaasi liuotetaan 3 millilitralla 0,02 molaarista typpihappoa ja 10 millilitralla 15 %:sta vetyperoksidia pH:ssa 2, joka säädetään typpihapon avulla tarvittaessa. Liuosta sonikoidaan 9 minuutin ajan 85 °C vesihautteessa sekoittaen kolmen minuutin välein. Liuos sentrifugoidaan 10 minuutin ajan nopeudella 2000 rpm, jonka jälkeen nestefaasi pipetoidaan 50 millilitran mittapulloon. Jäännösfaasi pestään 5 millilitralla 3,0 molaarista ammoniumasettaattia (CH_3COONH_4 20 % v/v HNO_3), joka sentrifugoidaan uudestaan. Nestefaasi pipetoidaan samaan mittapulloon, joka täytetään merkkiin asti ultrapuhtaalla vedellä.

5) Fraktio 5 (jäännösfaasi)

Fraktion 4 jäännösfaasi liuotetaan 10 millilitraan laimeaa (1/1) kuningasvettä. Liuosta sonikoidaan 9 minuutin ajan 60 °C vesihautteessa sekoittaen kolmen minuutin välein. Liuos sentrifugoidaan 10 minuutin ajan nopeudella 2000 rpm, jonka jälkeen nestefaasi pipetoidaan 50 millilitran mittapulloon. Jäännösfaasi pestään 5 millilitralla vettä, joka sentrifugoidaan uudestaan. Nestefaasi pipetoidaan samaan mittapulloon, joka täytetään merkkiin asti ultrapuhtaalla vedellä.

Vaiheittaisen uuton tulokset on esitetty taulukossa 10. Tuloksista huomataan, että öljyliuskeen tuhkien koostumus vaihtelee hieman. Sähköstaattisten suodattimien tuhkanäytteet ovat koostumukseltaan samankaltaisia keskenään, sillä molemmissa kaliumia liukenee parhaiten fraktiossa 4 ja magnesiumia parhaiten fraktiossa 1. Ilman esilämmittimen ja ekonomaiserin tuhkat taas eroavat näistä siinä, että kaliumia irtoaa paljon niukemmin ja isoin saanto tapahtuu fraktiossa 5. Magnesiumia irtoaa taas parhaiten fraktioissa 3 ja 2. Jos tuloksia verrataan totaalihiappohajotuksessa saaduille tuloksille, voidaan vaiheittaisen uuton tuloksista laskea saantoprosentti kaliumille ja magnesiumille oheisella kaavalla,

$$Saanto - \% = \frac{C \times V}{m} \times 100 \%$$

jossa c on alkuaineen keskiarvo pitoisuus, V liuoksen tilavuus (tässä tapauksessa 50 ml kaikille liuoksille) ja m totaalihiappohajotuksesta saatu alkuaineen massa tuhkassa. Esimerkiksi magnesiumin saantoprosentti sähköstaattisen suodattimen 1.:n tuhkasta fraktiossa 1:

$$\frac{113,808 \frac{mg}{L} \times 0,05 L}{8,592 mg} \times 100 \% \approx 66 \%$$

Taulukko 10. Vaiheittaisella uutolla tuhkanäytteistä ICP-OES:llä saadut alkuainepitoisuudet (mg/L) esitettynä kolmen toistomittauksen keskiarvoina

Näytteet	Al 396,153 (mg/L)	Ca 317,933 (mg/L)	Fe 238,204 (mg/L)	K 766,490 (mg/L)	Mg 285,213 (mg/L)	Na 589,592 (mg/L)	S 181,975 (mg/L)	Si 251,611 (mg/L)	Ti 334,940 (mg/L)
Sähköstaattinen suodatin 1. Fraktio 1	0,111	1568,914	0,111	51,699	113,808	402,516	107,720	6,081	0,003
Sähköstaattinen suodatin 1. Fraktio 2	17,996	463,147	15,077	8,236	49,255	4219,015	133,784	40,115	0,365
Sähköstaattinen suodatin 1. Fraktio 3	139,596	255,011	94,283	56,548	54,996	126,774	6,687	273,909	2,989
Sähköstaattinen suodatin 1. Fraktio 4	99,014	84,769	21,466	114,019	21,202	7,337	0,508	106,365	0,549
Sähköstaattinen suodatin 1. Fraktio 5	27,086	25,681	48,093	22,007	5,512	9,230	0,094	27,181	7,378
Sähköstaattinen suodatin 2.-3. Fraktio 1	0,086	1461,563	0,091	71,073	88,263	591,559	162,813	5,964	0,000
Sähköstaattinen suodatin 2.-3. Fraktio 2	12,611	351,572	7,247	20,214	51,895	3921,989	152,009	26,314	0,212
Sähköstaattinen suodatin 2.-3. Fraktio 3	131,412	235,554	85,075	59,303	44,459	151,374	4,726	196,835	1,729
Sähköstaattinen suodatin 2.-3. Fraktio 4	120,286	86,596	14,233	144,926	24,156	19,305	0,710	103,418	0,955
Sähköstaattinen suodatin 2.-3. Fraktio 5	90,876	61,611	107,812	72,535	15,407	11,228	0,673	43,433	10,910
Ilman esilämmitin Fraktio 1	0,137	2205,900	0,250	32,753	93,236	91,403	139,827	15,856	-0,016
Ilman esilämmitin Fraktio 2	5,220	492,180	5,597	22,490	104,846	3842,446	145,743	33,658	0,138
Ilman esilämmitin Fraktio 3	61,999	410,013	94,178	11,609	131,874	83,668	9,178	83,209	0,829
Ilman esilämmitin Fraktio 4	85,612	209,723	16,672	39,137	34,586	14,956	1,790	143,800	1,208
Ilman esilämmitin Fraktio 5	120,216	335,124	132,041	63,687	45,072	10,670	1,861	106,361	9,801
Ekonomaiseri Fraktio 1	0,142	1865,280	0,277	13,548	93,935	72,113	109,160	14,297	0,001
Ekonomaiseri Fraktio 2	7,331	449,896	8,421	16,539	129,345	3866,454	84,197	38,352	0,176
Ekonomaiseri Fraktio 3	78,658	517,730	119,163	17,493	146,758	100,396	4,762	121,111	1,143
Ekonomaiseri Fraktio 4	94,164	247,821	17,457	45,726	38,911	15,146	1,663	180,978	1,695
Ekonomaiseri Fraktio 5	108,767	270,144	125,614	52,074	37,862	9,923	1,662	121,896	10,653

Yhden fraktion saantoprosentiksi 66 % on erinomainen tulos. Kun fraktioiden saantoprosentit summataan yhteen, saadaan enemmän kuin 100 %. Tästä voidaan tulkita, että vaiheittaisella uutolla saadaan liuotettua kaliumia ja magnesiumia paremmin kuin totaalihiappohajotuksella.

Vaiheittaisen uuton tuloksista havaitaan, että sähköstaattisen suodattimien tuhkanäytteet sekä ilman esilämmittimen ja ekonomaiserin tuhkanäytteet ovat keskenään samankaltaisia. Suodattimen 1 tuhka vaikutti olevan niukkaliukoisempaa kaliumin suhteen, kun taas suodattimien 2.-3. tuhka vaikutti niukkaliukoisemmalla magnesiumin suhteen. Ilman esilämmittimen ja ekonomaiserin tuhkien välillä, esilämmittimen tuhka on selvästi niukkaliukoisempaa magnesiumin suhteen, kun taas ekonomaiserin tuhkanäyte on niukkaliukoisempaa kaliumin suhteen.

9.3 Tuhkan liuottaminen laimeilla hapoilla

Vaiheittaisen uutamisen jälkeen uutamista lähdettiin optimoimaan laimeilla hapoilla, joiksi valikoituivat etikkahappo, typpihappo, ammoniumnitraatti ja fosforihappo. Etikkahappo ja typpihappo valikoituivat siksi, että ne olivat potentiaalisia hyviä liuottimia vaiheittaisen uuton fraktioissa 2 ja 4, joissa käytettiin asetaatin johdannaisia sekä fraktiossa 4 laimeaa typpihappoa. Ammoniumnitraattia ja fosforihappoa kokeiltiin siksi, että ne ovat olennaisia tuotteita lannoiteteollisuudessa. Mikäli kalium liukenisi näihin happoihin, voitaisiin liuoksia hyödyntää edelleen lannoiteteollisuudessa kalium pitoisena ammoniumnitraattina tai kalium- ja fosforipitoisena liuksena.

Laimeilla hapoilla liuottamista varten valittiin tuhkanäytteiksi 1. sähköstaattisen suodattimen ja ekonomaiserin tuhkat. Tuhkanäytteiksi haluttiin toisistaan eroavat näytteet. Tämän lisäksi 1. sähköstaattisen suodattimen ja ekonomaiserin tuhkanäytteet valikoituivat niiden korkeamman magnesiumipitoisuuden takia.

Laimeilla hapoilla liuottaessa seurattiin samaa menetelmää kuin vaiheittaisessa uutossa. Jokaisesta näytteestä tehtiin kaksi rinnakkaisnäytettä. Tuhkanäytettä punnittiin 500 milligrammaa koeputkeen, johon lisättiin 20 millilitraa uuttoliuosta. Uuttoliuoksien konsentraatiot olivat seuraavat:

- Typpihappo 0,0125 M
- Etikkahappo 0,1 M
- Ammoniumnitraatti 0,01 M
- Fosforihappo 0,5 %

Uuttoliuksien pH tarkistettiin ennen ja jälkeen lisäyksen (LIITE 1)(Taulukko 11). Ainoastaan fosforihapon uuttoliuos pysyi happamana lisäyksen jälkeen.

Taulukko 11. Uuttoliuosten pH:n muutokset tuhkan lisäyksen jälkeen

Uuttoliuos	Alku. pH	Tuhkanäyte	pH tuhkan jälkeen
CH_3COOH (0,1 M)	2,9	+EF1	10,9
		+ÖKO	6,7
HNO_3 (0,0125 M)	2,1	+EF1	12,3
		+ÖKO	12,2
NH_4NO_3 (0,01 M)	5,1	+EF1	12,1
		+ÖKO	12,0
H_3PO_4 (0,5 %)	2,0	+EF1	4,9
		+ÖKO	5,2

Tämän jälkeen liuoksia sonikoitiin 15 minuutin ajan sekoittaen liuoksia kolmen minuutin välein. Sonikoinnin jälkeen liuokset sentrifugoitiin ja pipetoitiin 50 millilitran mittapulloihin. Koeputket pestiin 10 millilitralla ultrapuhdasta vettä. Pesuliuokset sentrifugoitiin ja pipetoitiin samoihin mittapulloihin. Sentrifugoinnin kesto oli 10 minuuttia nopeudella 2000 rpm. Taulukossa 12 on esitetty liuoksista saadut ICP-OES tulokset kaliumille ja magnesiumille.

Taulukko 12. Laimeilla hapoilla tuhkanäytteistä ICP-OES:llä saadut alkuainepitoisuudet (mg/L)

Näyte	K 766,490 (mg/L)	Mg 285,213 (mg/L)
HNO ₃ -0,01 M - EF1 - R1	39,632	0,021
HNO ₃ -0,01 M - EF1 - R2	35,117	0,045
HNO ₃ -0,01 M - ÖKO - R1	8,454	0,022
HNO ₃ -0,01 M - ÖKO - R2	7,484	0,018
CH ₃ COOH 0,1 M - EF1 - R1	39,399	0,737
CH ₃ COOH 0,1 M - EF1 - R2	43,557	0,101
CH ₃ COOH 0,1 M - ÖKO - R1	10,709	6,661
CH ₃ COOH 0,1 M - ÖKO - R1	10,033	1,051
NH ₄ NO ₃ 0,01 M - EF1 - R1	37,283	0,084
NH ₄ NO ₃ 0,01 M - EF1 - R2	38,075	0,027
NH ₄ NO ₃ 0,01 M - ÖKO - R1	8,188	0,018
NH ₄ NO ₃ 0,01 M - ÖKO - R2	5,623	0,025
H ₃ PO ₄ 0,5 % - EF1 - R1	40,099	36,364
H ₃ PO ₄ 0,5 % - EF1 - R2	42,014	40,658
H ₃ PO ₄ 0,5 % - ÖKO - R1	10,340	33,676
H ₃ PO ₄ 0,5 % - ÖKO - R2	9,935	31,638

Tuloksista nähdään, että laimeat hapot liuottavat hyvin kaliumia, mutta eivät magnesiumia. Ainoastaan fosforihappo näyttäisi liuottavan magnesiumia. Aikaisempaa kaavaa käyttäen voidaan pitoisuuksista laskea saantoprosentit kaliumille ja magnesiumille. Saantoprosentit on esitetty taulukossa 13.

Taulukko 13. Kaliumin ja magnesiumin saantoprosentit laimeilla hapoilla uuttaessa

Näyte	K (mg/L)	Mg (mg/L)	K (saanto-%)	Mg (saanto-%)
HNO ₃ 0,01 M - EF1 - R1	39,632	0,021	21 %	0 %
HNO ₃ 0,01 M - EF1 - R2	35,117	0,045	19 %	0 %
HNO ₃ 0,01 M - ÖKO - R1	8,454	0,022	9 %	0 %
HNO ₃ 0,01 M - ÖKO - R2	7,484	0,018	8 %	0 %
CH ₃ COOH 0,1 M - EF1 - R1	39,399	0,737	21 %	0 %
CH ₃ COOH 0,1 M - EF1 - R2	43,557	0,101	23 %	0 %
CH ₃ COOH 0,1 M - ÖKO - R1	10,709	6,661	12 %	2 %
CH ₃ COOH 0,1 M - ÖKO - R1	10,033	1,051	11 %	0 %
NH ₄ NO ₃ 0,01 M - EF1 - R1	37,283	0,084	20 %	0 %
NH ₄ NO ₃ 0,01 M - EF1 - R2	38,075	0,027	20 %	0 %
NH ₄ NO ₃ 0,01 M - ÖKO - R1	8,188	0,018	9 %	0 %
NH ₄ NO ₃ 0,01 M - ÖKO - R2	5,623	0,025	6 %	0 %
H ₃ PO ₄ 0,5 % - EF1 - R1	40,099	36,364	22 %	21 %
H ₃ PO ₄ 0,5 % - EF1 - R2	42,014	40,658	23 %	24 %
H ₃ PO ₄ 0,5 % - ÖKO - R1	10,340	33,676	11 %	12 %
H ₃ PO ₄ 0,5 % - ÖKO - R2	9,935	31,638	11 %	11 %

Saantoprosentit on saatu vertaamalla pitoisuuksista saatuja massoja totaali happohajotuksessa saatuihin massoihin. Saantoprosentit ovat erittäin alhaisia, joten laimeiden happojen toimivuus tarkistettiin nostamalla uuttoliuoksien konsentraatiot 10-kertaisiksi. Ammoniumnitraattia ei kuitenkaan tehty väkevempää liuosta, sillä sen valmistamiseen ei ollut tarpeeksi resursseja. Ammoniumnitraatin tulokset eivät olleet sen paremmat kuin etikkahapon tai typpihapon.

Uuttoliuosten 10-kertaiset konsentraatiot ovat:

- Typpihappo 0,1 M
- Etikkahappo 1 M
- Fosforihappo 5 %

Menetelmä pidettiin täysin samanlaisena kuin laimeammilla liuksilla. Uuttoliuosten pH:n muutosta tarkasteltiin ja sen tulokset on esitetty taulukossa 14. Ainoastaan typpihappo ei pysynyt happamana tuhkan lisäyksen jälkeen. Taulukossa 15 on esitetty liuksista saadut ICP-OES tulokset kaliumille ja magnesiumille. Taulukossa on esitetty saantoprosentit (%) ja alkuaineiden pitoisuus suhteessa tuhkan massaan (kg/tn).

Taulukko 14. 10-kertaisten uuttoliuosten pH:n muutokset

Uuttoliuos	Alku. pH	Tuhkanäyte	pH tuhkan jälkeen
CH_3COOH	2,57	+EF1	4,07*
		+ÖKO	4,09*
HNO_3	1,58	+EF1	6,17*
		+ÖKO	7,9*
H_3PO_4	1,75	+EF1	1,97*
		+ÖKO	1,94*

*Tulokset esitetty kahden rinnakkaisnäytteen keskiarvoina, mittaukset näkyvissä liitteessä 1.

Taulukko 15. 10-kertaisilla laimeilla hapoilla tuhkanäytteistä ICP-OES:llä saadut alkuainepitoisuudet (mg/L), saantoprosentit ja alkuaineiden pitoisuus suhteessa tuhkan massaan

Näyte	K		Mg		K		Mg	
	766,490 (mg/L)	285,213 (mg/L)	(%)	(%)	(kg/tn)	(kg/tn)	(kg/tn)	(kg/tn)
H3PO4 5 % - EF1 - R1	215,239	219,676	115 %	128 %	21,5	22,0		
H3PO4 5 % - EF1 - R2	215,759	221,762	116 %	129 %	21,6	22,2		
H3PO4 5 % - ÖKO - R1	94,884	345,962	104 %	123 %	9,5	34,6		
H3PO4 5 % - ÖKO - R2	92,934	353,837	102 %	126 %	9,3	35,4		
CH3COOH 1 M - EF1 - R1	67,125	233,989	36 %	136 %	6,7	23,4		
CH3COOH 1 M - EF1 - R2	67,399	225,942	36 %	131 %	6,7	22,6		
CH3COOH 1 M - ÖKO - R1	21,953	305,156	24 %	109 %	2,2	30,5		
CH3COOH 1 M - ÖKO - R1	21,066	297,454	23 %	106 %	2,1	29,7		
HNO3 0,1 M - EF1 - R1	40,714	24,346	22 %	14 %	4,1	2,4		
HNO3 0,1 M - EF1 - R2	47,105	4,939	25 %	3 %	4,7	0,5		
HNO3 0,1 M - ÖKO - R1	11,211	0,715	12 %	0 %	1,1	0,1		
HNO3 0,1 M - ÖKO - R2	10,494	0,777	11 %	0 %	1,0	0,1		

Tuloksista huomataan, että 5 % fosforihappo liuottaa kaliumia ja magnesiumia erinomaisesti molemmassa tuhkanäytteissä. Yli 100 % saantoprosentit selittyvät sillä, että pitoisuuksista saatuja massoja verrataan totaalihiappohajotuksesta saatuihin massoihin. Näin ollen voidaan tulkita, että fosforihappo liuottaa kaliumia ja magnesiumia paremmin kuin kuningasvesi ja fluorivetyhappo yhdessä. Samoin voi tulkita etikkahapolla saaduista magnesiumin saantoprosenteista. Typpihapon tulokset eivät toisaalta olleet hyviä, joten sen tarkastelua ei

jatkettu tämän pidemmälle. Verrattaessa pitoisuuksista saatuja massoja tuhkanäytteen massaan voidaan arvioida kaliumin ja magnesiumin massaosuutta tuhkassa. Esimerkiksi kaavalla,

$$\frac{c \times V}{m} = \frac{215,239 \frac{mg}{L} \times 0,05 L}{0,5001 g} = 21,519 \dots \frac{mg}{g} \approx 21,5 \frac{kg}{tn}$$

jossa c on alkuaineen pitoisuus näytteessä, V liuoksen alkuperäinen tilavuus ja m punnittu näytteen massa (LIITE 1), saadaan kaliumin massaosuus tuhkanäytteestä. Näin esimerkiksi 1. sähköstaattisen suodattimen tuhkasta saadaan yli 20 kilogrammaa kaliumia tuhanta kiloa öljyliuskeen tuhkaa kohden, kun sitä liuotetaan 5 % fosforihappoon. Sama lukema magnesiumille ekonomaiserin tuhkasta on parhaimmillaan 35,4 kg/tn.

Liuosten saannoissa tapahtui iso muutos, kun konsentraatio nostettiin 10-kertaiseksi. Jotta konsentraatio saadaan optimaaliseksi, toistettiin sama menetelmä ja mittaus 1 % -, 1,5 % -, 2 % -, 2,5 % - ja 3 % fosforihapoille sekä 0,4 - ja 0,7 molaarisille etikkahapoille. Etikkahapon saantoprosentit kaliumille eivät olleet kovin hyvät, mutta sen konsentraation optimoinnissa nähtiin potentiaalia. Jos saannot kaliumille olisivat lähelle 0 % ja magnesiumille hyvät, voitaisiin etikkahappoa käyttää eristämään magnesium tuhkasta. Fosforihapolle optimaalista konsentraatiota haluttiin tarkastella, jotta saantoprosentti olisi edelleen lähellä 100 %, mutta että se olisi mahdollisimman kustannustehokasta. Taulukossa 16 on esitettyä etikkahapon välilaimennoksista saadut ICP tulokset kaliumille ja magnesiumille sekä niiden saantoprosentit.

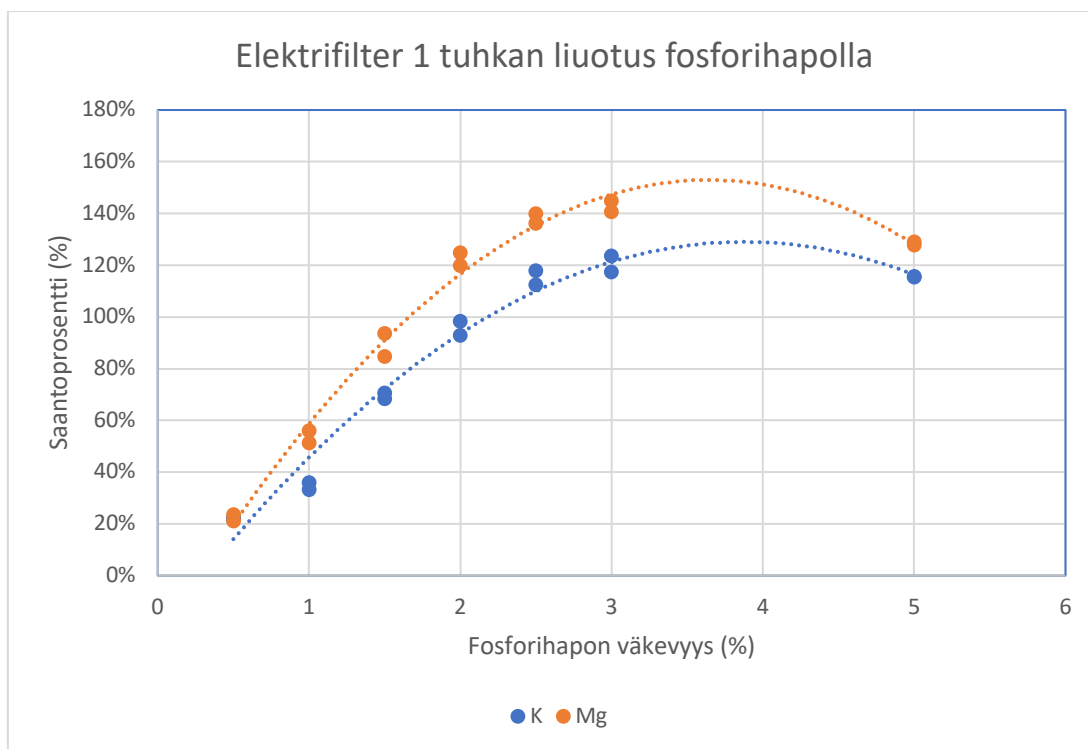
Taulukko 16. Kaliumin ja magnesiumin ICP-OES tulokset (mg/L) etikkahapon välilaimennoksille sekä niiden saantoprosentit (%)

Näyte	K 766,490 (mg/L)	Mg 285,213 (mg/L)	K (%)	Mg (%)
CH ₃ COOH 0,4 - EF1 - R1	23,710	71,412	25 %	83 %
CH ₃ COOH 0,4 - EF1 - R2	23,575	78,341	25 %	91 %
CH ₃ COOH 0,4 - ÖKO - R1	7,293	82,045	16 %	59 %
CH ₃ COOH 0,4 - ÖKO - R2	7,760	70,379	17 %	50 %
CH ₃ COOH 0,7 - EF1 - R1	26,720	104,679	29 %	122 %
CH ₃ COOH 0,7 - EF1 - R2	27,885	101,039	30 %	118 %
CH ₃ COOH 0,7 - ÖKO - R1	9,954	127,783	22 %	91 %
CH ₃ COOH 0,7 - ÖKO - R2	8,336	119,160	18 %	85 %

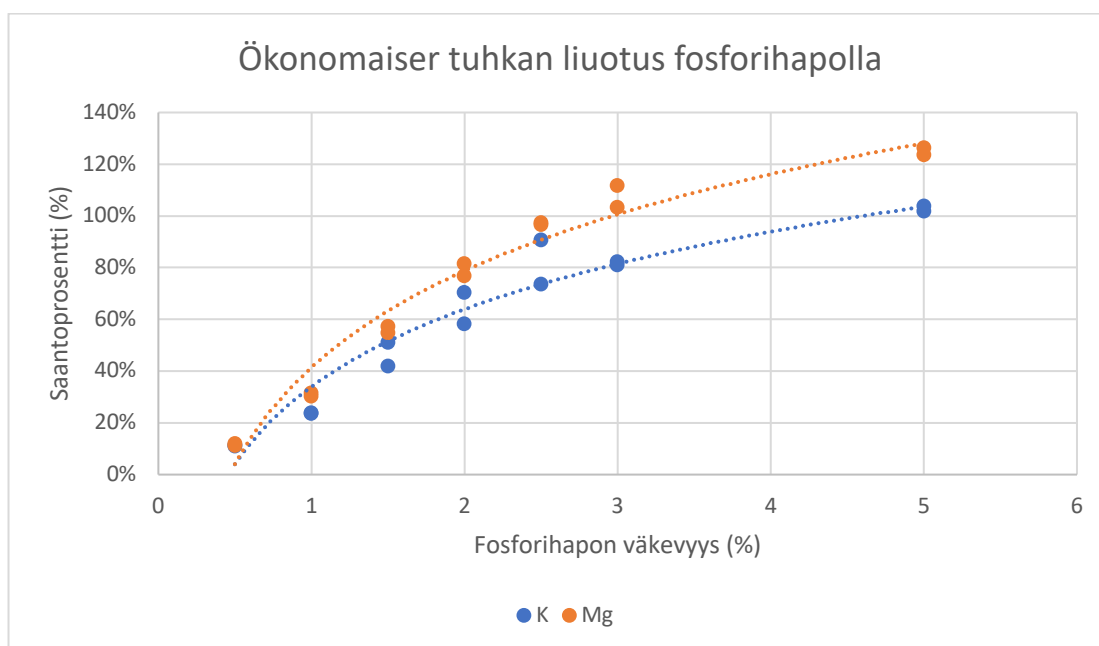
Tuloksista nähdään, että kaliumin saantoprosentti laskee, mutta ei huomattavasti. Samalla magnesiumin saantoprosentti kääntyy, kun konsentraatiota pienennetään. Etikkahapolla ei pystytä liuottamaan pelkästään magnesiumia ilman, että sen saantoprosentti kääntyy huomattavasti. Fosforihapon välilaimennoksille saadut ICP-OES tulokset on esitetty liitteessä 2 ja 3 yhdessä 0,5 %:n ja 5 %:n fosforihappojen tulosten kanssa. Taulukot on eritelty sähköstaattisen suodattimen ja ekonomaiserin tuhkiille.

Konsentraation vaikutusta kaliumin ja magnesiumin saantoprosenttiin on havainnollistettu kuvassa 16 sähköstaattisen suodattimen tuhkielle ja kuvassa 17 ekonomaiserin tuhkielle. Optimaalisella konsentraatiolla halutaan, että kaliumin ja magnesiumin saantoprosentit ovat mahdollisimman lähellä 100 %:a ja että huomattavaa muutosta ei enää tapahdu konsentraatiota nostettaessa. Tulosten pohjalta fosforihapon optimikonsentraatio sähköstaattisen suodattimen tuhkielle on 2,5 % ja ekonomaiserin tuhkielle se on vähintään 3 %. Sähköstaattisen suodattimen tuhkielle saadaan hyvät saantoprosentit jo 2 %:lla fosforihapolla, mutta saantoprosentissa tapahtuu huomattava hyppy, kun konsentraatio nostetaan 2,5 %:iin. Ekonomaiserin tuhkielle optimaalinen konsentraatio on vähintään 3 % fosforihappo, jolloin saantoprosentti on tyydyttävä. Ekonomaiserin kuitenkin hyötyy väkevämmästä fosforihaposta huomattavasti. Sähköstaattisen suodattimen kuvaajasta voidaan tehdä johtopäätös, että maksimisaantoprosentti saavutetaan noin 3 % fosforihapolla, sillä saantoprosentti tuskin laskee konsentraatiota lisätessä. Trendiviivan lasku on selitettävissä esimerkiksi näytteen hajonnalla tai se voi johtua virheestä, sillä tulosten ero on sen verran pieni.

Ekonomaiserin kuvaajasta ei pystytä vetämään johtopäätöstä maksimikonsentraatiolle, sillä saantoprosentti nousee jatkuvasti 5 prosenttiin saakka. Saantoprosentit kuitenkin yltyvät sekä kaliumille että magnesiumille yli 100 %:iin, kun käytetään 5 % fosforihappoa, joka on erinomainen tulos. Tuloksista voidaan tulkita Ekonomaiserin tuhkan olevan huomattavasti niukkaliukoisempaa verrattuna sähköstaattisen suodattimen tuhkaan, sillä fosforihapon väkevyydellä on isoja eroja kahden tuhkanäytteen liuotuksessa.



Kuva 16. Fosforihapon väkevyyden vaikutus kaliumin ja magnesiumin saantoprosenttiin sähköstaattisen suodattimen tuhkassa.

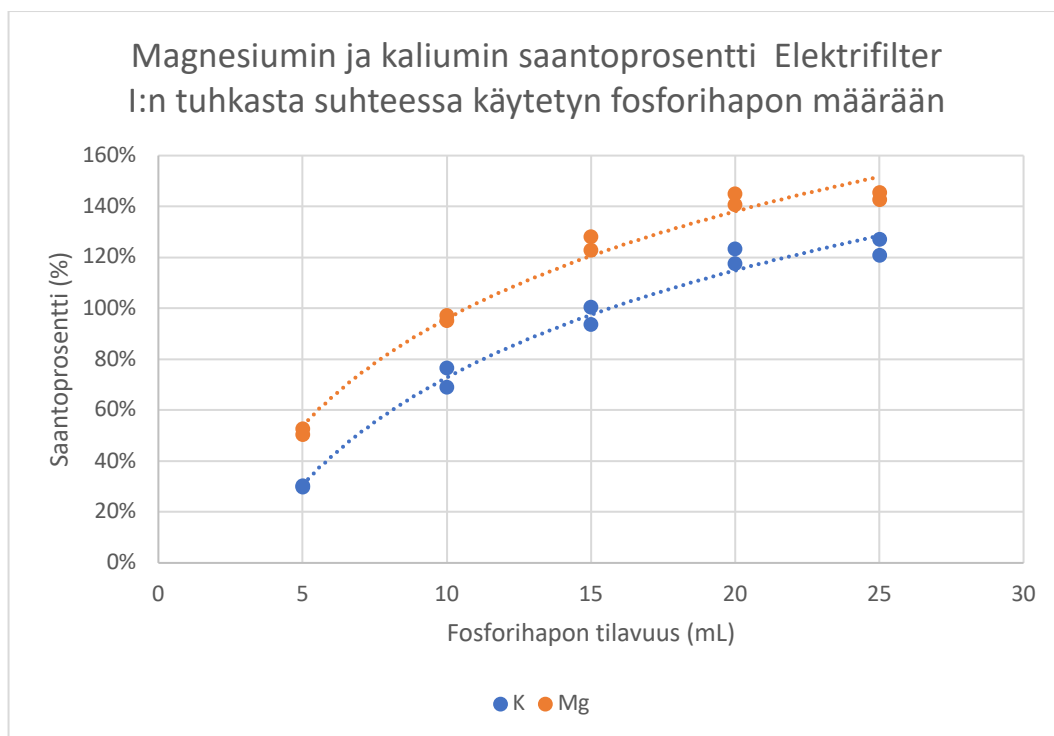


Kuva 17. Fosforihapon väkevyyden vaikutus kaliumin ja magnesiumin saantoprosenttiin ekonomaiserin tuhkassa.

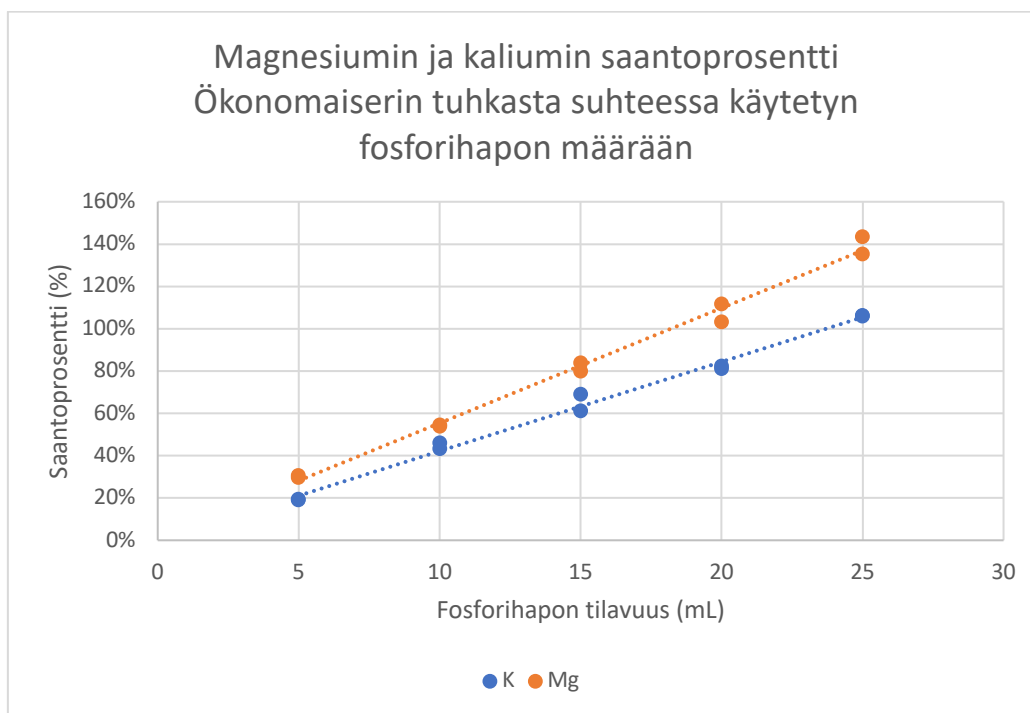
9.4 Fosforihapon tilavuuden ja kontaktiajan optimointi

Aikaisempien tuloksien pohjalta fosforihappo on erinomainen liuotin öljyliuskeen tuhkalle. Happoliuotukselle tiedetään tulosten perusteella optimaalinen konsentraatio, joka vaihtelee tuhkanäytteiden välillä. Jotta sekä sähköstaattisen suodattimen että ekonomaiserin tuhkien liuottaminen onnistuu erinomaisesti, käytetään molempien liuottamiseen 3 %:sta fosforihappoa. Seuraavaksi happoliuotukselle optimoidaan fosforihapon tilavuus eli kiintoaineen ja liuottimen tilavuuden suhde sekä liuottimen ja kiintoaineen kontaktiaika.

Aiemmissa mittauksissa käytettiin uuttoliuoksen tilavuutena 20 millilitraa, joten toistetaan menetelmä ja mittaus 5 mL:lla, 10 mL:lla, 15 mL:lla ja 25 mL:lla uuttoliuosta. Tuhkanäytteinä on edelleen 1. sähköstaattisen suodattimen ja ekonomaiserin tuhkat. Molemmista tuhkanäytteistä tehdään kaksi rinnakkaisnäytettä ja uuttoliuoksena käytetään kaikille 3 %:sta fosforihappoa. Eri tilavuuksilla saadut ICP-OES tulokset ja saantoprosentit kaliumille ja magnesiumille ovat esitettynä liitteessä 4 sähköstaattisen suodattimen tuhkalle ja liitteessä 5 ekonomaiserin tuhkalle. Taulukoihin on sisällytetty aiemmat tulokset 20 millilitran tilavuuksilla. Fosforihapon tilavuuden vaikutusta kaliumin ja magnesiumin saantoprosenttiin on havainnollistettu kuvassa 18 sähköstaattisen suodattimen tuhkalle ja kuvassa 19 ekonomaiserin tuhkalle.



Kuva 18. Fosforihapon tilavuuden vaikutus kaliumin ja magnesiumin saantoprosenttiin sähköstaattisen suodattimen tuhkassa.



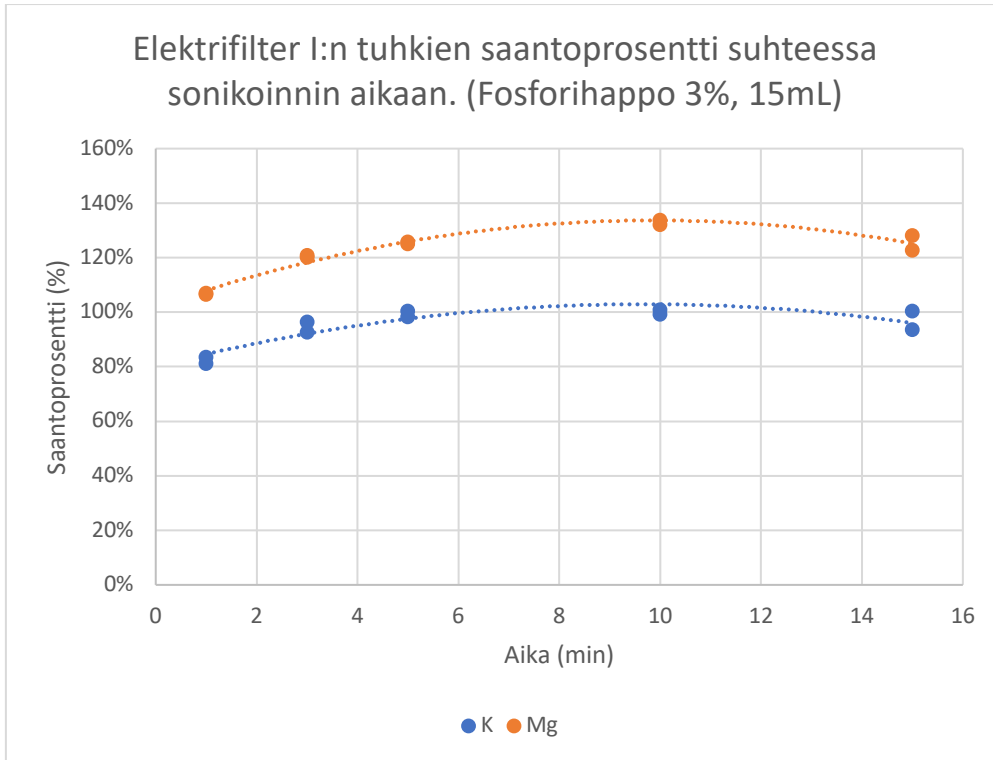
Kuva 19. Fosforihapon tilavuuden vaikutus kaliumin ja magnesiumin saantoprosenttiin ekonomaiserin tuhkassa.

Tilavuuden vaikutus sähköstaattisen suodattimen tuhkassa on hyvin logaritmista, kun taas ekonomaiserin tuhkalle se on lineaarista. Sähköstaattisen suodattimen tuhkan tapauksessa jo 15 millilitralla 3 %:sta fosforihappoa saavutetaan vähintään 100 %:n saantoprosentti verrattuna totaalihiipohajotuksessa saatuihin pitoisuuksiin. Kun tilavuus nostetaan 20 millilitraan, saantoprosentit kasvavat vielä huomattavasti 20 %:lla. Ekonomaiseriin tuhkassa havaitaan sama ilmiö, jossa 25 millilitran tilavuudella saadaan sekä kaliumille että magnesiumille yli 100 %:n saantoprosentit. Myös 20 millilitran tilavuudella saavutetaan erinomaiset tulokset eli yli 80 %:a kaliumille ja yli 100 %:a magnesiumille. Optimaaliseksi tilavuudeksi molemmille tuhkille olisi tällöin 20 millilitraa, mutta Ekonomaiseriin tuhka hyötyy 25 millilitran tilavuudesta. Ekonomaiseriin tuhkan tapauksessa voidaan harkita joko isompaa tilavuutta eli 25 millilitraa tai väkevämpää fosforihappo liuosta, kuten 5 %:sta fosforihappoa. On kuitenkin kustannustehokkaampaa kasvattaa fosforihapon tilavuutta kuin konsentraatiota.

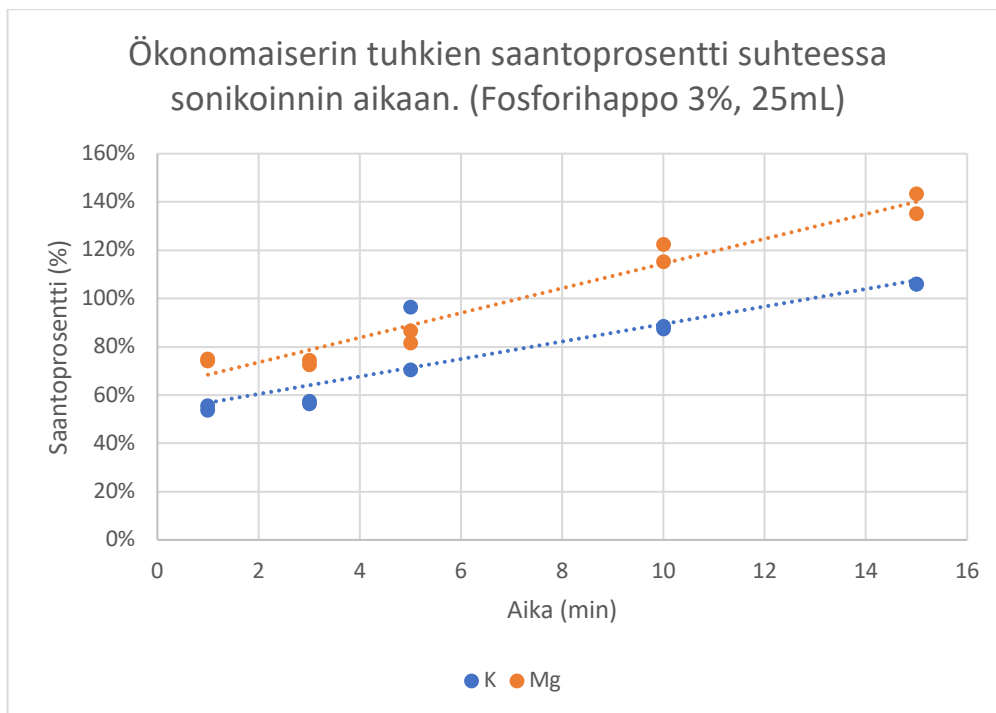
Kontaktiajan vaikutusta tuhkan liukenemiseen testattiin pienentämällä sonikointiaikoja. Näyteliuokset valmistettiin punnitsemalla 500 milligrammaa sähköstaattisen suodattimen ja ekonomaiserin tuhkanäytteitä koeputkiin, jotka liuotettiin 3 %:lla fosforihapolla. Näytteistä valmistettiin jokaisesta kaksi rinnakkaisnäytettä. Sähköstaattisen suodattimen tuhkat liuotettiin

15 millilitralla fosforihappoa ja Ekonomaiseriin tuhkanäytteet 25 millilitraan fosforihappoa. Tilavuudet valikoituivat sen mukaan, että niillä saavutettiin yli 100 %:n saannot sekä kaliumille että magnesiumille. Liuottamisen optimoinnissa haluttiin pitää menetelmä mahdollisimman kustannustehokkaana, joten tilavuudet pyrittiin pitämään mahdollisimman pieninä. Ekonomaiserin tapauksessa huomioitiin tilavuuden nostamisen kustannustehokkuus verrattuna konsentraation nostamiseen. Kontaktiaikaa muuttaessa lyhyemmäksi hypotesina on, että saantoprosentti pienenee. Mikäli tulokset olisivat tällöin selvästi huonompia lyhyemmällä kontaktiajalla, voitaisiin tilavuutta lisätä tarvittaessa, jotta saantoprosentit pysyvät hyvinä. Mikäli menetelmä skaalattaisiin teollisuuteen, niin fosforihapon tilavuuden lisääminen saantoprosentin lisäämiseksi ei olisi vaikeaa. Oletuksena on, että isompi fosforihapon tilavuus vaatii lyhyemmän kontaktiajan saman määrän tuhkanäytettä kanssa. Haasteita saattaa kuitenkin aiheuttaa tuhkan sedimentoituminen, jota voidaan välttää sekoittamalla liuoksia tietyin väliajoin. Sedimentoituminen muutoin huonontaisi liuoksen ja kiintoaineen välistä kontaktia ja liukeneminen olisi tällöin heikompaa.

Tuhkanäytteiden liuottamisen jälkeen näytteet jaoteltiin niiden sonikointiaikojen mukaan. Kontaktiajoiksi valikoituivat 1 -, 3 -, 5 – ja 10 minuuttia. Aiemmissa koejärjestelyissä sonikointiaika oli ollut 15 minuuttia, joten sitä varten ei tarvinnut teettää uusia mittauksia. Sonikoinnin jälkeen liuokset sentrifugoitiin ja nestefaasi pipetoitiin mittapulloon. Liuokset pestiin 10 millilitralla ultrapuhdasta vettä ja pipetoitiin samoihin mittapulloihin sentrifugoinnin jälkeen. Eri kontaktiajoilla saadut ICP-OES tulokset ja saantoprosentit kaliumille ja magnesiumille ovat esitettyinä liitteessä 6 sähköstaattisen suodattimen tuhkalle ja liitteessä 7 ekonomaiserin tuhkalle. Taulukoihin on sisällytetty aiemmat tulokset 15 minuutin kontaktiajoilla. Kontaktiajan vaikutusta kaliumin ja magnesiumin saantoprosenttiin on havainnollistettu kuvissa 20 ja 21.



Kuva 20. Sonikointiajan vaikutus kaliumin ja magnesiumin saantoprosenttiin sähköstaattisen suodattimen tuhkassa.



Kuva 21. Sonikointiajan vaikutus kaliumin ja magnesiumin saantoprosenttiin ekonomaiserin tuhkassa.

Kuvaajista havaitaan, että sähköstaattisen suodattimen tuhkissa on erinomaiset saantoprosentit kaikilla kontaktiajoilla, mutta 5 minuutista eteenpäin saantoprosentti on sekä kaliumille että magnesiumille noin 100 %:n paikkeilla. Ekonomaiseriin tuhkalle kontaktiajan suhde saantoprosenttiin on lineaarista. Noin 100 %:n saantoihin päästään 15 minuutin kontaktiajalla, joka vahvistaa näkemystä ekonomaiserin tuhkan niukkaliukoisuudesta. Ekonomaiserin kuvaajassa havaitaan iso ero 5 minuutin rinnakkaisnäytteiden välillä kaliumin saantoprosentin osalta. Ero on huomattava, joka saattaa johtua esimerkiksi paremmasta sekoituksesta, kun liuoksia on sekoitettu 1 minuutin ja 3 minuutin kohdilla. Ero voi osittain johtua näyteotannasta eli tuhkanäytteiden keskinäisestä erosta. Näyteotanta ei kuitenkaan yksinään voi selittää näin isoa eroa saantoprosenttien välillä.

10 Kriittisten raaka-aineiden liuotus öljyliusketuhkasta

Tässä Pro gradu -tutkielmassa on kehitetty optimaalinen menetelmä öljyliuskeen tuhkan liuottamiselle. Öljyliuskeen tuhkanäytteitä oli neljä; 1. sähköstaattisesta suodattimesta, 2.-3. sähköstaattisista suodattimista, ilman esilämmittimestä ja ekonomaiserista. Tuhkanäytteiden välillä huomattiin olevan selviä eroja kemiallisessa koostumuksessa. Sähköstaattisista suodattimista peräisin olevat näytteet osoittivat olevansa liukoisempia kuin ilman esilämmittimestä ja ekonomaiserista saadut tuhkanäytteet, jotka olivat suhteellisen niukkaliukoisia. Suodattimien tuhkanäytteet sisälsivät huomattavasti enemmän kaliumia, kun taas ilman esilämmittimen ja ekonomaiserin tuhkanäytteet sisälsivät huomattavasti enemmän magnesiumia. Tuhkien liuottamiselle kehitetyt menetelmät ovat optimoitu 1. sähköstaattisen suodattimen ja ekonomaiserin tuhkalta. Menetelmän kehittämässä tuhkien liuottamiselle kokeiltiin erilaisia väkeviä ja laimeita happoja erilaisissa pitoisuuksissa ja tilavuuksissa. Tuhkanäytteiden liuottamista avustettiin ultraäänisonikaattorilla. Optimaalista sonikointiaikaa kokeiltiin eri pituisilla sonikointiajoilla.

Hypoteesina oli, että sähköstaattisen suodattimen menetelmä soveltuu 2.-3. sähköstaattisen suodattimen tuhkan liuottamiseen ja ekonomaiserin tuhkalta optimoitu menetelmä soveltuu ilman esilämmittimen tuhkan liuottamiseen. Menetelmää varten liuottimeksi valittiin fosforihappo (3 %). Suodattimien tuhkille päätettiin fosforihapon tilavuudeksi 20 millilitraa, jotta kaliumin ja magnesiumin saantoprosentti maksimoitaisiin. Ekonomaiserin ja ilman esilämmittimen tuhkille tilavuudeksi valittiin 25 millilitraa. Kontaktiajoiksi valittiin 5 minuuttia suodattimien tuhkanäytteille ja 15 minuuttia ekonomaiserin ja ilman esilämmittimen tuhkanäytteille.

10.1 Liuotus

Sähköstaattisen suodattimen tuhkalle optimoidussa menetelmässä tuhkanäytettä punnitaan 500 milligrammaa koeputkeen, joka liuotetaan 20 millilitraan 3 %:sta fosforihappoa. Liuosta sonikoidaan 5 minuuttia sekoittaen liuosta 1 - ja 3 minuutin kohdalla. Näyte sentrifugoidaan ja nestefaasi pipetoidaan 100 millilitran mittapulloon. Jäljelle jäänyt jäännösfaasi pestään 10 millilitralla ultrapuhdasta vettä, joka sentrifugoidaan. Sentrifugoinnin jälkeen nestefaasi pipetoidaan samaan mittapulloon ja täytetään mittapullo merkkiin asti ultrapuhtaalla vedellä. Ekonomaiserin tuhkalle optimoitu menetelmä toteutetaan samalla tavalla kuin sähköstaattisen suodattimen menetelmä paitsi, että tuhkanäyte liuotetaan 25 millilitraan fosforihappoa ja sitä sonikoidaan 15 minuutin ajan sekoittaen liuosta 3 minuutin välein. Valmiit näytteen laimennettiin vielä suhteeseen 1:20, jotta alkuaineiden pitoisuudet osuisivat kalibraatioliuosten pitoisuuksien alueella (Taulukko 17). Laimennus toteutettiin pipetoimalla 5 millilitraa näytettä 100 millilitran mittapulloon.

Taulukko 17. Kalibraatioliuosten pitoisuudet.

Alkuaine	Mittaus- aallonpituus	Kalibraatio 1 (mg/L)	Kalibraatio 2 (mg/L)	Kalibraatio 3 (mg/L)	Arvioitu näytteen pitoisuus
Kalium	766,490	0,5	5	50	5
Rauta	238,204 239,562	0,5	5	50	5
Alumiini	396,153 308,215	0,5	5	50	5
Magnesium	285,213 279,077	0,5	5	50	10
Kalsium	317,933 315,887	1	10	100	50

10.2 Analyysi

ICP-OES:llä mitattujen näytteiden pitoisuudet on esitetty taulukossa 18.

Taulukko 18. ICP-OES tulokset menetelmän mukaan valmistetuille laimennetuille tuhkanäytteille

Näyte	Al 396.153 (mg/L)	Al 308.215 (mg/L)	K 766.490 (mg/L)	Mg 285.213 (mg/L)	Mg 279.077 (mg/L)	Fe 238.204 (mg/L)	Fe 239.562 (mg/L)	Ca 317.933 (mg/L)	Ca 315.887 (mg/L)
EFI - R1	5,462	5,329	5,246	5,656	5,823	2,109	2,366	62,359	63,155
EFI - R2	5,524	5,333	5,055	5,722	5,953	2,040	2,363	63,734	64,766
EFI - R3	5,620	5,427	5,130	5,722	5,968	2,063	2,424	64,026	65,261
EF II-III - R1	6,700	6,444	7,157	4,943	5,186	2,311	2,801	53,969	55,234
EF II-III - R2	7,115	6,825	7,320	5,164	5,413	2,327	2,828	57,060	58,507
EF II-III - R3	7,423	7,096	7,642	5,187	5,550	2,608	3,136	57,446	58,988
ÖHO - R1	5,100	4,917	2,650	7,856	8,652	3,405	4,094	72,425	74,383
ÖHO - R2	5,660	5,380	11,327	8,681	9,410	3,641	4,386	75,922	78,007
ÖHO - R3	5,042	4,799	2,548	8,051	8,607	3,392	4,163	74,820	77,135
ÖKO - R1	5,068	4,822	2,320	9,021	9,607	3,445	4,224	75,763	78,130
ÖKO - R2	4,407	4,184	1,937	7,893	8,501	3,167	3,943	71,071	73,624
ÖKO - R3	4,942	4,637	5,561	8,445	9,413	3,674	4,583	72,512	75,221

Tuloksista nähdään, että menetelmä on soveltunut erinomaisesti 2.-3. sähköstaattisen suodattimen ja ilman esilämmittimen tuhkanäytteille, sillä pitoisuudet ovat samoissa luokissa 1. sähköstaattisen suodattimen ja ekonomaiserin näytteiden kanssa. Tuloksia tarkasteltaessa, Ilman esilämmittimen tuhkanäytteiden rinnakkaisnäyte 2 ja ekonomaiserin tuhkanäytteiden rinnakkaisnäyte 3 jätetään huomiotta, sillä niiden kaliumpitoisuudet ovat hyvin poikkeavat ja vääristävät tuloksien keskiarvoa. Pitoisuuksista laskettiin keskiarvot käyttäen kaavaa

$$x_{ka} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n},$$

jossa x_{ka} on keskiarvo ja n havaintojen määrä. Keskiarvon avulla voidaan laskea näytteiden keskihajonta kaavalla

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - x_{ka})^2}{n - 1}}.$$

Keskihajonnan avulla voidaan taas laskea keskiarvon keskivirhe kaavalla

$$Sx_{ka} = \frac{s}{\sqrt{n}}.$$

Pitoisuuksien keskihajonta on esitetty taulukossa 19 ja keskiarvon keskivirhe taulukossa 20.

Taulukko 19. Tuhkanäytteiden alkuainepitoisuuksien keskihajonta

Keskihajonta	Al 396.153 (mg/L)	Al 308.215 (mg/L)	K 766.490 (mg/L)	Mg 285.213 (mg/L)	Mg 279.077 (mg/L)	Fe 238.204 (mg/L)	Fe 239.562 (mg/L)	Ca 317.933 (mg/L)	Ca 315.887 (mg/L)
EFI	0,08	0,06	0,10	0,04	0,08	0,04	0,03	0,89	1,10
EF II-III	0,36	0,33	0,25	0,13	0,18	0,17	0,19	1,91	2,04
ÖHO	0,04	0,08	0,07	0,14	0,03	0,01	0,05	1,69	1,95
ÖKO	0,47	0,45	0,27	0,80	0,78	0,20	0,20	3,32	3,19

Taulukko 20. Tuhkanäytteiden alkuainepitoisuuksien keskiarvon keskivirhe

Keskiarvon keskivirhe	Al 396.153 (mg/L)	Al 308.215 (mg/L)	K 766.490 (mg/L)	Mg 285.213 (mg/L)	Mg 279.077 (mg/L)	Fe 238.204 (mg/L)	Fe 239.562 (mg/L)	Ca 317.933 (mg/L)	Ca 315.887 (mg/L)
EFI	0,05	0,03	0,06	0,02	0,05	0,02	0,02	0,51	0,64
EF II-III	0,21	0,19	0,14	0,08	0,11	0,10	0,11	1,10	1,18
ÖHO	0,03	0,06	0,05	0,10	0,02	0,01	0,03	1,20	1,38
ÖKO	0,33	0,32	0,19	0,56	0,55	0,14	0,14	2,35	2,25

Näytteiden keskihajonta ja keskiarvon keskivirhe on pientä, joka tukee tuloksien luotettavuutta. Kalsiumin pitoisuudet osoittavat hieman isompaa keskihajontaa ja keskiarvon keskivirhettä, mutta tulokset ovat edelleen maltillisia, sillä kalsiumin pitoisuus on muihin alkuaineisiin verrattuna yli 10-kertainen.

Alkuaineiden saantoja tarkasteltaessa valikoitiin tarkasteltaviksi aallonpituuksiksi alumiinilta aallonpituus 396,153 nm, magnesiumilta 285,213 nm, raudalta 239,562 nm ja kalsiumilta 315,887 nm, sillä kalibraatioliuosten intensiteetit näillä alkuaineiden aallonpituuksilla olivat selvästi voimakkaammat. Rinnakkaisilla aallonpituuksilla ei ollut huomattavia eroja tuloksissa. Alkuaineiden saantoprosentit ovat esitettynä taulukossa 21. Saantoprosentit on laskettu verraten menetelmällä saatuja pitoisuuksia totaalihiappohajotuksessa saatuihin pitoisuuksiin. Laimennuskerroin on otettu huomioon laskuissa.

Taulukko 21. Menetelmän saantoprosentit eri alkuaineille

Näyte	Al 396.153 (saanto-%)	K 766.490 (saanto-%)	Mg 285.213 (saanto-%)	Fe 238.204 (saanto-%)	Ca 317.933 (saanto-%)
EFI - R1	109 %	113 %	132 %	64 %	147 %
EFI - R2	111 %	108 %	133 %	62 %	150 %
EFI - R3	112 %	110 %	133 %	63 %	151 %
EF II-III - R1	103 %	99 %	119 %	63 %	121 %
EF II-III - R2	109 %	101 %	124 %	63 %	128 %
EF II-III - R3	114 %	106 %	125 %	71 %	129 %
ÖHO - R1	100 %	95 %	121 %	80 %	128 %
ÖHO - R3	99 %	92 %	124 %	80 %	132 %
ÖKO - R1	104 %	100 %	127 %	79 %	141 %
ÖKO - R2	90 %	83 %	111 %	73 %	132 %

Magnesiumin saantoprosentti pysyy erinomaisena kaikille tuhkanäytteille ja kaliumin saantoprosentti on yli 80 %:a kaikilla näytteillä. Tuhkasta liuotetun metallien määrät ovat esitetty taulukossa 22.

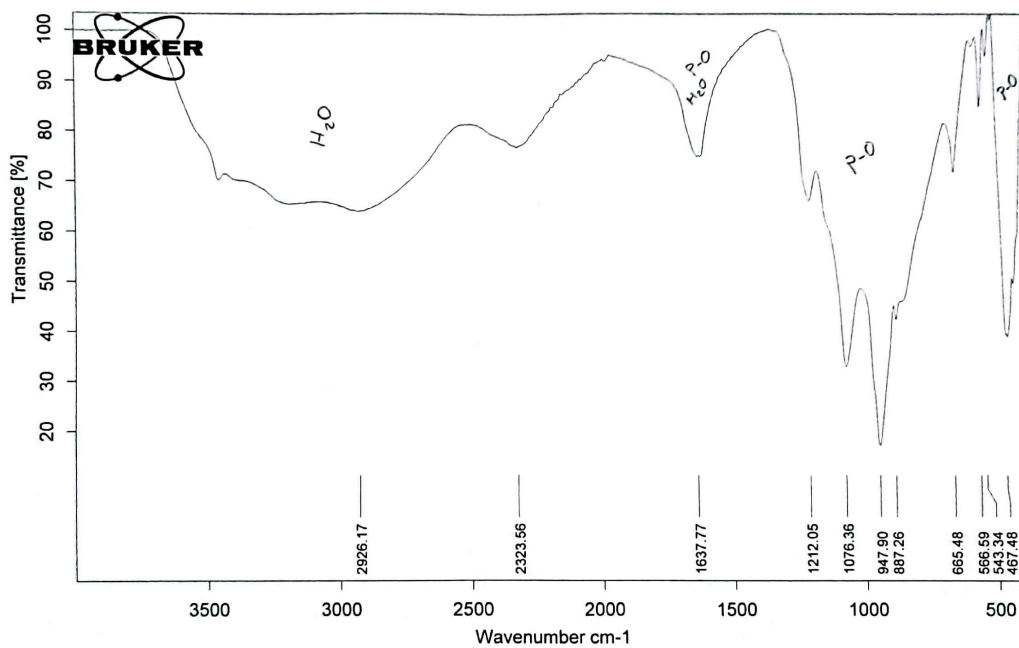
Taulukko 22. Tuhkasta liuotetun metallin määrä (g/kg).

Näyte	Al 396.153 (g/kg)	K 766.490 (g/kg)	Mg 285.213 (g/kg)	Fe 238.204 (g/kg)	Ca 317.933 (g/kg)
EFI - R1	21,85	20,98	22,62	8,44	249,43
EFI - R2	22,09	20,22	22,89	8,16	254,94
EFI - R3	22,48	20,52	22,89	8,25	256,10
EF II-III - R1	26,80	28,63	19,77	9,24	215,88
EF II-III - R2	28,46	29,28	20,65	9,31	228,24
EF II-III - R3	29,69	30,57	20,75	10,43	229,78
ÖHO - R1	20,40	10,60	31,43	13,62	289,76
ÖHO - R3	20,17	10,19	32,21	13,57	299,34
ÖKO - R1	20,27	9,28	36,08	13,78	303,05
ÖKO - R2	17,63	7,75	31,57	12,67	284,28

Saannot ovat huomattavia kaikissa tuhkanäytteissä, joista huomattavimmat ovat sähköstaattisten suodattimien alumiinin ja kaliumin saannot sekä ekonomaiserin magnesiumin saanto.

Kun liuokset jätettiin asettumaan mittapulloihin, pullojen pohjalle muodostui valkoista saostumaa. Kun saostumaa yritettiin suodattaa, pieni määrä sakkaa jäi suodatinpaperille, mutta se haihtui pois suodatinpaperilta. Saostuman kertymää yritettiin lisätä suodattamalla

menetelmällä valmistetut 2.-3. sähköstaattisen suodattimen rinnakkaisnäytteiden 1 ja 2 liuokset samalla suodatinpaperilla. Suodatinpaperille ei kuitenkaan jäänyt kuivaamisen jälkeen saostumaa. Liuokset suodatettiin dekanterilasiin, joka jäi yön yli asettumaan vetokaappiin. Liuos oli muutamassa päivässä haihtunut kokonaan ja sen pohjalle oli muodostunut kiinteää valkoista saostumaa. Saostuma analysoitiin FT-IR:llä, jonka spektri on esitettyä kuvassa 22.



Page 1/1

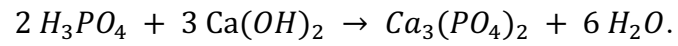
Scanned with CamScanner

Kuva 22. Valkoisen saostuman IR-spektri.

Saostuman valkoisen värin ja liuosten huomattavan kalsiumpitoisuuden takia saostuman epäiltiin olevan kalsiumpitoista yhdistettä. Saadusta spektristä huomataan, että saostumassa on vielä hyvin kosteaa, sillä 3000 cm^{-1} alueen transmittanssi johtuu kidevedestä. Spektrin tunnusomaiset piikit löytyvät 550 , 950 ja 1640 cm^{-1} alueilta. Nämä piikit ovat tunnusomaisia kalsiumfosfaatille ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$). Kirjallisuudesta löytyvät kalsiumfosfaatin spektrit tukevat tulkintaa, vaikkakin 3000 cm^{-1} alueen piikki on kirjallisuudessa paljon terävämpi.³⁵

Kalsiumfosfaatti on yleisesti tunnettu yhdiste esimerkiksi siitä, että ihmisen luusto koostuu kalsiumfosfaatista. Kalsiumfosfaatti on yleisesti maataloudessa käytetty raaka-aine

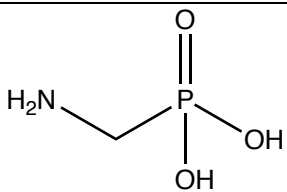
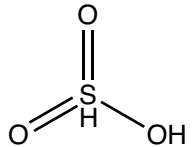
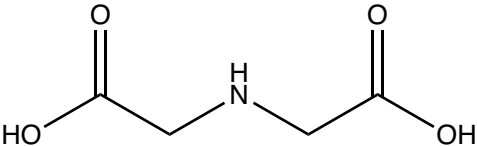
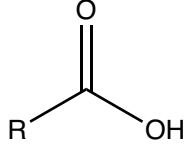
lannoitteissa ja elintarvikkeissa sen E-koodi on E 341. Öljyliusketuhkasta se on todennäköisesti muodostunut vapaan kalkin liuetessa veteen, josta se on edelleen reagoinut kalsiumhydroksidina neutraloiden fosforihappoa oheisella reaktiolla:



11 Raaka-aineiden talteenotto

Menetelmän mukaan valmistetuista liuksista pyrittiin ottamaan talteen magnesiumia ja eristämään kalium. Talteenottoa testattiin sähköstaattisen suodattimen ja ekonomaiserin tuhkanäytteiden liuksille. Talteenottoa varten valittiin neljä erilaista kationinvaihtohartsia. Ioninvaihtohartsit on lueteltu taulukossa 23.

Taulukko 23. Käytetyt ioninvaihtohartsit

Hartsi	Matriisi	Aktiivinen ryhmä	Huomautukset
Lewatit TP 260	Styreeni-divinyylibentseeni (makrohuokoinen)	 <p>Aminometyylifosfonihappo</p>	dinatrium-muoto
Dowex 50W x8	Styreeni-divinyylibentseeni (geeli)	 <p>Sulfonihappo</p>	vety-muoto, vahvasti hapan, mesh koko 100
Chelex 100	Ristisilloitettu polystyreeni	 <p>Iminodietikkahappo</p>	natrium-muoto, mesh koko 50-100 kuivana
Amberlite CG50	Metakrylaattinen (makrohuokoinen)	 <p>Karboksyylihappo</p>	tyyppi 1, vety-muoto

Koeliuksina talteenotolle käytettiin kohdassa 11.5 menetelmän mukaan valmistettuja liuksia. Ioninvaihtohartseja punnittiin noin 100 milligrammaa 25 millilitran dekanterilasiin. Dekanterilasiin lisättiin 10 millilitraa näyteliuosta 1. sähköstaattisen suodattimen rinnakkaisnäytteestä 1 ja ekonomaiserin rinnakkaisnäytteestä 1. Liuokset olivat laimentamattomia. Liuokseen lisättiin namu ja annettiin sekoittua magneettisekoittajalla 4 tunnin ajan. Sekoituksen jälkeen liuos suodatettiin ja liuoksesta pipetoitiin 0,5 millilitraa 15 millilitran ICP-koeputkeen ja täytettiin se 10 millilitraan asti ultrapuhtaalla vedellä. Mittausta

varten valmistettiin kohdan 11.5 mukaisesti 1:20 laimennettu näyteliuos talteenottoliuoksien vertaukseksi. Taulukossa 24 on esitettyä hartsien talteenotto prosentit eri alkuaineille. Talteenotto prosentit on laskettu vertaamalla saatuja pitoisuuksia alkuperäisen käsittelemättömän näytteen pitoisuuteen.

Taulukko 24. Ioninvaihtohartsien talteenotto prosentit eri alkuaineille

Talteenotto-%	Al 396.153 (mg/L)	K 766.490 (mg/L)	Mg 285.213 (mg/L)	Fe 238.204 (mg/L)	Ca 317.933 (mg/L)
Amberlite - EFI - R1	0 %	0 %	0 %	0 %	0 %
Amberlite - EFI - R2	0 %	0 %	0 %	1 %	0 %
Chelex - EFI - R1	15 %	0 %	0 %	46 %	0 %
Chelex - EFI - R2	14 %	0 %	0 %	51 %	0 %
Dowex - EFI - R1	0 %	0 %	6 %	0 %	26 %
Dowex - EFI - R2	0 %	0 %	13 %	0 %	30 %
Lewatit - EFI - R1	94 %	0 %	0 %	63 %	0 %
Lewatit - EFI - R2	97 %	0 %	1 %	81 %	0 %
Amberlite - ÖKO - R1	0 %	0 %	0 %	0 %	0 %
Amberlite - ÖKO - R2	0 %	3 %	0 %	0 %	0 %
Chelex - ÖKO - R1	7 %	17 %	0 %	58 %	0 %
Chelex - ÖKO - R2	8 %	26 %	0 %	60 %	0 %
Dowex - ÖKO - R1	0 %	29 %	3 %	17 %	20 %
Dowex - ÖKO - R2	13 %	19 %	7 %	14 %	23 %
Lewatit - ÖKO - R1	96 %	0 %	0 %	85 %	0 %
Lewatit - ÖKO - R2	97 %	25 %	0 %	85 %	0 %

Tarkasteltavat aallonpituudet ovat samat kuin taulukossa 21, sillä eri aallonpituusuuksien tulosten välillä ei ollut huomattavia eroja. Taulukkoon on merkattu vihreällä solut, joissa talteenottoa on selvästi tapahtunut ja keltaisella, mikäli talteenottoa on tapahtunut vain toisessa rinnakkaisnäytteessä tai tuloksesta ei voi olla muutoin varma. Tuloksista huomataan, että Amberlite ei ottanut talteen yhtään mitattuja alkuaineita. Chelex otti talteen alumiinia ja rautaa sekä ekonomaiserin tuhkaliuoksesta kaliumia. Dowex otti talteen magnesiumia ja kalsiumia sekä kaliumia ja rautaa ekonomaiserin tuhkaliuoksista. Lewatit otti talteen alumiinia ja rautaa molemmissa tuhkatyypeissä. Lewatitin hartsin voidaan todeta olevan tehokkaampi kuin Chelex

alumiinin ja raudan talteenotossa näistä liuoksista. Dowexin hartsin kapasiteetti on todennäköisesti tullut sekoituksessa täyteen kalsiumista, jonka takia kaliumin ja magnesiumin talteenotto on vähäistä. Toisin sanoen, Dowexilla on potentiaalia ottaa talteen kaliumia ja magnesiumia, jos kalsium ei häiritsisi talteenottoa.

Näiden tulosten perusteella päätettiin ioninvaihtohartseja ”kytkeä sarjaan” eli tässä tapauksessa käsitellä perättäin ensin Lewatitillä ja sitten kahdesti Dowexilla. Jotta kaikki alumiini ja rauta saadaan pois liuksesta, ajetaan ensin Lewatitillä ja nostetaan hartsin massa 100 milligrammasta 150 milligrammaan. Tämän jälkeen ajetaan liokset Dowexilla kahdesti ja nostetaan Dowexin hartsin massa 100 milligrammasta 200 milligrammaan. Hartsilla sekoittamisen jälkeen edellinen hartsi suodatetaan pois liuksesta ennen seuraavan lisäämistä. Kontaktiajat laskettiin neljästä tunnista kahteen tuntiin, jotta koejärjestelyt pystyttiin suorittamaan saman päivän aikana. Tällä menetelmällä saadut talteenotto prosentit on esitetty taulukossa 25. Talteenotto prosentit on laskettu oheisella kaavalla,

$$\text{Talteenotto} - \% = \frac{C_A - C_0}{C_A} \times 100\%$$

jossa C_A on konsentraatio alkuperäisestä liuksesta otetusta näytteestä ja C_0 mittauksesta saatu pitoisuus talteenottoliuksessa.

Taulukko 25. Ioninvaihtohartsien talteenotto prosentti sarjakäsittelyllä Lewatit ja Dowex - hartseilla

Talteenotto-%	Al 396.153 (mg/L)	K 766.490 (mg/L)	Mg 285.213 (mg/L)	Fe 238.204 (mg/L)	Ca 317.933 (mg/L)
EFI - R1	99 %	93 %	98 %	95 %	98 %
EFI - R2	100 %	79 %	100 %	98 %	100 %
Öko - R1	100 %	79 %	100 %	99 %	100 %
Öko - R2	100 %	68 %	100 %	99 %	100 %

Liuoksissa olevasta alumiinista, magnesiumista, raudasta ja kalsiumista saadaan käytännössä kaikki talteen. Kaliumin talteenotto prosentissa on vaihtelua rinnakkaisnäytteiden välillä, mutta siitä saadaan suurin osa talteen.

Kontaktiajan pienentämisellä ei ollut menetelmään vaikutusta, joten seuraavaksi lähdettiin selvittämään kontaktiajan pienentämistä vielä pidemmälle. Menetelmä pysyi samana, mutta liuoksia valmistettiin useampia, joiden eroina oli, kuinka kauan ne olivat kontaktissa ioninvaihtohartsien kanssa. Eri kontaktiaikoja olivat 10 minuuttia, 30 minuuttia ja 60 minuuttia. Eri kontaktiaikojen talteenotto prosentit on esitetty taulukossa 26.

Taulukko 26. Hartsien kontaktiajan vaikutus talteenotto prosenttiin

Talteenotto- prosentti	Al 396.153 (mg/L)	K 766.490 (mg/L)	Mg 285.213 (mg/L)	Fe 238.204 (mg/L)	Ca 317.933 (mg/L)
EF1 - 10min	99 %	-*	98 %	94 %	98 %
EF1 - 30min	100 %	79 %	100 %	98 %	100 %
EF1 - 60min	100 %	91 %	99 %	100 %	100 %
ÖKO - 10min	100 %	38 %	100 %	95 %	100 %
ÖKO - 30min	100 %	78 %	99 %	99 %	100 %
ÖKO - 60min	100 %	76 %	100 %	99 %	100 %

*selvästi poikkeava tulos

Tuloksista huomataan, että kontaktiajalla ei ole ollut suurta merkitystä talteenottoon nähden. Ainoastaan kaliumin talteenotto prosentti jää pienemmäksi kontaktiajan lyhentyessä. Sähköstaattisen suodattimen tuhkaliuoksessa on tosin tapahtunut kontaminaatio, jonka vuoksi tulosta ei voi verrata kunnolla ekonomaiserin tuhkaliuokseen. Sähköstaattisen suodattimen toisen rinnakkaisnäytteen pitoisuus on lähellä nollaa. Mikäli lukema pitää paikkaansa, on talteenotto prosentti sähköstaattisen suodattimen osalta suuri kaliumin osalta.

Lopuksi määritettiin vielä Dowex -ioninvaihtohartsille adsorptiokapasiteetti. Adsorptiokapasiteetti määritettiin sekoittamalla hartseja kaksi tuntia kaliumin ja magnesiumin 1000 µg/mL perusliuoksissa. Liuoksia valmistettiin yhteensä 16 kappaletta, sillä jokaiselle liuokselle valmistettiin yksi rinnakkaisnäyte. Neljässä näytteessä oli 500 µg/mL magnesiumia ja 500 µg/mL kaliumia. Yksi näistä liuoksista toimi vertailuna kolmelle muulle liuokselle, joihin lisättiin Dowex-hartsia. Näiden lisäksi valmistettiin kaksi liuosta, jotka sisälsivät pelkästään joko magnesiumia tai kaliumia. Perusliuoksista otettiin vertailunäytteet mittaukseen. Sekoituksen jälkeen liuokset suodatettiin ja näyteliuosta pipetoitiin 0,5 mL ICP-koeputkeen, joka täytettiin 10 mL asti ultrapuhtaalla vedellä. Alkuperäisistä perusliuoksista valmistettiin näytteet laimennussuhteessa 1:20. Adsorptiokapasiteetti laskettiin oheisella kaavalla,

$$\text{Adsorptiokapasiteetti} = \frac{C_{\Delta} \times V}{m} \times 1000$$

jossa C_{Δ} on konsentraation muutos näyteliuoksessa verrattuna alkuperäiseen perusliuokseen ottaen huomioon laimennuksen, V tilavuus, joka on tässä tapauksessa 10 mL eli 0,01 L, m on hartsin massa ja 1000 on kertoimena muuntamaan yksikkö muotoon $\frac{mg}{g}$. Mittauksen tulokset on esitetty taulukossa 27.

Taulukko 27. Dowex-hartsin adsorptiokapasiteetti

Näyte	Konsentraation muutos (mg/L)	Hartsin massa (mg)	Adsorptiokapasiteetti (mg/g)
Mg+K - R1	339,3	104,1	32,59
Mg+K - R2	346,7	101,9	34,02
Mg+K - R3	329,1	101,6	32,39
Mg	339,5	99,8	34,02
K	259,6	101,7	25,53

Hartsin adsorptiokapasiteetin keskiarvo oheisissa liuoksissa on $31,7 \frac{mg}{g}$.

12 Yhteenveto

Öljyliusketuhkasta löytyy merkittäviä määriä kriittisiä raaka-aineita, kuten kaliumia, magnesiumia ja alumiinia. Öljyliusketuhkaa ei ole hyötykäytetty paljon, sillä lähes kaikki tuhkasta joudutaan läjittämään. Kriittisiin raaka-aineisiin liittyy tulevaisuudessa riskitekijöitä niiden saatavuuden kannalta. Kuten muitakin kriittisiä raaka-aineita, niiden talteenottoon jätteestä on panostettu lähivuosina, jotta kyseisiä raaka-aineita voitaisiin kierrättää. Raaka-aineiden talteenotto öljyliusketuhkasta lisäisi hyötykäyttöä tuhkalle ja toisi näin öljyliukseen käytölle lisää arvoa.

Kokeellisessa osassa öljyliuskeentuhkalle kehitettiin hydrometallurginen prosessi raaka-aineiden liuottamiselle ja niiden talteenotolle. Tuloksia seurattiin ICP-OES menetelmällä. Liuotusmenetelmässä käytettiin liuottimena fosforihappoa, jolle selvitettiin optimaaliset konsentraatio, liuostilavuus ja kontaktiaika (tuhka / liuos). Reaktion nopeutta tehostettiin ultraäänihauteella, johon kontaktiaika perustui. Liuotusmenetelmää voisi vielä tarkentaa niin, että käytetyn fosforihapon konsentraatio on tarkasti selvillä. Saatavilla olleesta fosforihaposta oli tiedossa vain tilavuusprosentti, jonka vuoksi tässä tutkielmassa käytetyt tilavuusprosentit fosforihapolle ovat arvioita ja konsentraatiot eivät ole tarkimpia mahdollisia. Fosforihappo soveltuu sellaisenaan jatkokäyttöön maataloudessa, mutta toinen potentiaalinen liuotin tuhkalle voisi olla sitruunahappo. Fosforihappo ja sitruunahappo ovat kalkinpoistoliuosten ainesosia, jonka vuoksi paljon kalkkia sisältävä öljyliusketuhka voisi liueta hyvin sitruunahappoon.

Raaka-aineiden talteenotolle sovellettiin erilaisia kationinvaihtohartseja. Näistä tehokkaimmaksi osoittautuivat Lewatit (*TP 260 disodium form*), joka otti erinomaisesti talteen alumiinia ja rautaa sekä Dowex (*50W x8 hydrogen form, strongly acidic, 100 mesh*), joka otti erinomaisesti talteen kalsiumia, magnesiumia ja kaliumia. Talteenottokokeissa lähes täydellinen talteenotto tapahtui käyttämällä hartseja sarjaan eli käsittelemällä uuttoliuos ensin Lewatitillä ja sen jälkeen kahdesti Dowexilla. Hartsin ja liuoksen kontaktiajalla ei huomattu olevan suurta vaikutusta talteenottoon, josta voisi vielä selvittää alle 10 minuutin kontaktiajan vaikutukset talteenottoon. Hartsien tilavuutta tai hartsien pesua ja regenerointia ei ehditty tämän tutkielman puitteissa testaamaan.

Viitteet

1. IEA - International Energy Agency, Estonia 2019 Review. International Energy Agency, *Energy Policies of IEA countries*, **2019**.
2. Onko palavankiven aika ohi? Viro pyrkii hiilineutraaliksi ja joutuu vähentämään tärkeimmän energianlähteensä käyttöä, Yle **2019**, <https://yle.fi/a/3-11012327> (11.2.2024).
3. Oil shale, Encyclopedia Britannica, <https://www.britannica.com/science/oil-shale/Organic-content> (11.2.2024).
4. Kuusik, R.; Uibu, M.; Kirsimäe, K.; Mõtlep, R. ja Meriste, T., Open-air deposition of Estonian oil shale ash: Formation, state of art, problems and prospects for the abatement of environmental impact, *Oil Shale*, **2012**, *29*, 376–403.
5. H. Arro, T. Pihu, A. Prikk, R. Rootamm, A. K., COMPARISON OF ASH FROM PF AND CFB BOILERS AND BEHAVIOUR OF ASH IN ASH FIELDS, research report, Tallin university of technology, department of technical engineering, Tallinn, **2009**.
6. Ulf-Peter G., Lämmön avulla jalostaminen - Pyrolyysi, HighBio projekti info 27, Jyväskylän yliopisto, Kokkolan yliopistokeskus-Chydenius, **2009**.
7. Estonia : Narva Power Environmental Issues Associated with Narva Power Plants, European bank for reconstruction and development, <https://www.ebrd.com/english/pages/project/eia/narva.pdf> (5.7.2024).
8. World Energy Council, 2010 Survey of Energy Resources, *Survey of Energy Resources*, **2010**, 618.
9. Pihu, T.; Konist, A.; Puura, E.; Liira, M. ja Kirsimäe, K., Properties and environmental impact of oil shale ash landfills, *Oil Shale*, **2019**, *36*, 257–270.
10. Arro, H.; Pihu, T.; Prikk, A.; Rootamm, R. ja Konist, A., Comparison of ash from PF and CFB boilers and behaviour of ash in ash fields, *Proceedings of the 20th International Conference on Fluidized Bed Combustion*, **2009**, 1054–1060.
11. EU:n kriittisiä raaka-aineita koskeva säädös EU:n tulevien toimitusketjujen tueksi, Eurooppa-neuvosto, <https://www.consilium.europa.eu/fi/infographics/critical-raw-materials/> (3.3.2024).
12. Infografiikka - EU:n kriittisiä raaka-aineita koskeva säädös EU:n tulevien toimitusketjujen tueksi, Eurooppa-neuvosto, <https://www.consilium.europa.eu/fi/infographics/critical-raw-materials/#0> (30.5.2024).
13. Jena, S. K., A Review on Potash Recovery from Different Rock and Mineral Sources, *Min Metall Explor*, **2021**, *38*, 47–68.
14. Wu, X.; P. Leonard, D. ja Ji, X., Emerging Non-Aqueous Potassium-Ion Batteries: Challenges and Opportunities, *Chemistry of Materials*, **2017**, *29*, 5031–5042.
15. Potassium, American Elements, <https://www.americanelements.com/kk.html> (4.3.2024).

16. Vitosh, M. L., N-P-K Fertilizers Types, Uses and Characteristics, MSU Ag Facts, **1983**, Extension Bulletin E-896, File 32.331.
17. Fu, D.; Wang, Y.; Zhang, T. ja Feng, N., Review on the Silicothermic Process for Primary Magnesium Production, *Metallurgical and Materials Transactions B: Process Metallurgy and Materials Processing Science*, **2023**, *54*, 1–21.
18. Magnesium, American elements, <https://www.americanelements.com/mg.html> (4.3.2024).
19. Sano, Y.; Hao, Y. J. ja Kuwahara, F., Development of an electrolysis based system to continuously recover magnesium from seawater, *Heliyon*, **2018**, *4*, e00923.
20. Aluminum, American elements, <https://www.americanelements.com/al.html> (4.3.2024).
21. Aluminum, Encyclopedia Britannica, <https://www.britannica.com/science/aluminum> (4.3.2024).
22. Muhammad, A. F.; El Salmawy, M. S.; Abdelaala, A. M. ja Sameah, S., El-Nakheil oil shale: Material characterization and effect of acid leaching, *Oil Shale*, **2011**, *28*, 528–547.
23. Filgueiras, A. V.; Lavilla, I. ja Bendicho, C., Chemical sequential extraction for metal partitioning in environmental solid samples, *Journal of Environmental Monitoring*, **2002**, *4*, 823–857.
24. Reinik, J.; Irha, N.; Steinnes, E.; Urb, G.; Jefimova, J.; Piirisalu, E. ja Loosaar, J., Changes in trace element contents in ashes of oil shale fueled PF and CFB boilers during operation, *Fuel Processing Technology*, **2013**, *115*, 174–181.
25. USEPA method 3052, MICROWAVE ASSISTED ACID DIGESTION OF SILICEOUS AND ORGANICALLY BASED MATRICES, **1996**
26. Ilander, A. ja Väisänen, A., *DEVELOPMENT OF ULTRASOUND-ASSISTED DIGESTION METHODS FOR THE DETERMINATION OF TOXIC ELEMENT CONCENTRATIONS IN ASH SAMPLES BY ICP-OES*, Research report / Department of Chemistry, University of Jyväskylä, no. 144, väitöskirja, Jyväskylän yliopisto, matemaattis-luonnontieteellinen tiedekunta, kemian laitos, Jyväskylä, **2011**.
27. Tessier, A.; G. C. Campbell, P. ja Bisson, M., Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals, *Anal Chem*, **2002**, *51*, 844–851.
28. Harris, D. C., *QUANTITATIVE CHEMICAL ANALYSIS*, 8. painos, Clancy Marshall, New York, **2020**.
29. ICP Analysis, Strengths and Limitations, Technology Networks **2021**, <https://www.technologynetworks.com/analysis/articles/icp-oes-icp-chemistry-icp-oes-analysis-strengths-and-limitations-342265> (20.8.2024).
30. Procedures to make ICP Standard Solutions, Stanford Univeristy, <https://sdssemf.stanford.edu/equipment/inductively-coupled-plasmas-optical-emission-spectrometer-icp-oes/making-standard> (31.5.2024)

31. Sethurajan, M.; van Hullebusch, E. D.; Fontana, D.; Akcil, A.; Deveci, H.; Batinic, B.; Leal, J. P.; Gasche, T. A.; Ali Kucuker, M.; Kuchta, K.; Neto, I. F. F.; Soares, H. M. V. M. ja Chmielarz, A., Recent advances on hydrometallurgical recovery of critical and precious elements from end of life electronic wastes - a review, *Crit Rev Environ Sci Technol*, **2019**, *49*, 212–275.
32. KEMS6170 Raaka-aineiden talteenotto (metallit), Luentomateriaali, Jyväskylän yliopiston, kemian laitos, **2023**.
33. Metal Scavengers, Sigma Aldrich, Chemfiles Volume 5 Article 11, <https://www.sigmaaldrich.com/FI/en/technical-documents/technical-article/chemistry-and-synthesis/reaction-design-and-optimization/metal-scavenger> (11.6.2024)
34. Väisänen, A. ja Kiljunen, A., Ultrasound-assisted sequential extraction method for the evaluation of mobility of toxic elements in contaminated soils, *Int J Environ Anal Chem*, **2005**, *85*, 1037–1049.
35. Calcium phosphate, tribasic, National Institute of Standards and Technology, <https://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=B6000575&Mask=80#IR-Spec> (15.6.2024)

Liitteet

LIITE 1 - Laboratoriopäiväkirja

LIITE 2 - Kaliumin ja magnesiumin ICP-OES tulokset (*mg/L*) sähköstaattisen suodattimen tuhkasta fosforihapon eri konsentraatioilla sekä niiden saantoprosentit (%)

LIITE 3 - Kaliumin ja magnesiumin ICP-OES tulokset (*mg/L*) ekonomaiserin tuhkasta fosforihapon eri konsentraatioilla sekä niiden saantoprosentit (%)

LIITE 4 - Sähköstaattisen suodattimen tuhkasta saadut ICP-OES tulokset kaliumille ja magnesiumille fosforihapon eri tilavuuksilla

LIITE 5 - Ekonomaiserin tuhkasta saadut ICP-OES tulokset kaliumille ja magnesiumille fosforihapon eri tilavuuksilla

LIITE 6 - Sähköstaattisen suodattimen tuhkasta saadut ICP-OES tulokset kaliumille ja magnesiumille eri kontaktiajoilla

LIITE 7 - Ekonomaiserin tuhkasta saadut ICP-OES tulokset kaliumille ja magnesiumille eri kontaktiajoilla

104

Palavan kiven tuhkan liuos

9.10.202
OP

Suunnitelma:

- Sovelletaan USEPA metodia 3052

- • Näytettä liuotetaan 0,5 g 9 ml konsentroitua typpihappoa
 ja 3 ml fluorihappoa (40%)
 → ~~liuotetaan HNO₃ ml ja HF 0,5 ml~~
- Liuosta lämmitetään 15 min mikroaaltouunilla
 → ~~sonikoidaan~~
 - Filtruroidaan, sentrifugoidaan, dekantoidaan, laimennetaan ja analysoidaan

Sovellus:

Kuningasvesi + HF

- Punnitaan 500 mg näytettä 50 ml muoviseen sentrifugiputkeen
- Lisätään kuningasvettä (HNO₃/HCl) suhteessa 2 ml HNO₃ ja 6 ml HCl sekä 0,5 ml HF
- Sonikoidaan 15 min (60°C)

Kuningasvesi

- 100 mg näytettä (Görecka et al. 2006)
- 2,5 ml HNO₃ ja 7,5 ml HCl
- Sonikoidaan

Reagenssit:

- HNO₃ (68%)
- HCl (37%)
- HF (40%) (kalorim glukonaatti geeli)
- Vesi
- Palavan kiven tuhka

polyeteen
tai
keton astiat

Substanssi	Määrä	Liuos	Maailma
I elektrifiltri	1. 0,5g	(aqua regia / HF)	8ml / 0,5ml
	2. 0,5001g	(aqua regia)	10 ml
Diossogendi	3. 0,5003g	(aqua regia / HF)	8 ml / 0,5ml
	4. 0,5003g	(aqua regia)	10 ml
II-III elektrifiltri	5. 0,5025g	(aqua regia / HF)	8ml / 0,5ml
	6. 0,5005g	(aqua regia)	10 ml
oktonaizer	7. 0,5009g	(aqua regia / HF)	8ml / 0,5ml
	8. 0,5018g	(aqua regia)	10ml

- Sonikoitiin 1 min, sitten 3 min, sitten 3 min, sitten 3 min, 3 min, 3 min
 ⇒ 1 min + 5 × 3 min

- Huuhtausseos seostumaa ennen sonikoitua, joka kuitenkin liukeni.
 1 min sonikoitua jälkeen pulkka aukeksi pääsee kassua abs.

- Suodatetaan Whatmanin suodatinpaperilla polypropyleeni nitrogullahin

- Liokset, jotka sisältävät HF suodattuihin hyvin, muut jätettiin suodatamaan yhä yhä

6 II.

39-45

1-8

110

Ultraäänin avulla avustettuna öljylinseen tuhkan liuos
 laimella happolla

17.1.24
 Olli Puh

EF1 ja Öko

Suunnitelma:

- Punnitaan 500 mg tükkaa 50 mL testipulkeeseen, johon lisätään
 20 mL uuttoliuosta (pH tarkistetaan ennen ja jälkeen liuotuksen)

- Uuttoliuokset:

- Fosforihappo (0,1 - 0,5 %)
- Ammoniumnitraatti (~ 0,01 M)
- Etikkahappo (0,1 M)
- Typpihappo (0,01 M)

- Sentrifugoidaan 15 min sekoittaen 3 min välein
- Sentrifugoidaan ja pipetoidaan liuos 50 ml mittapullaan
- Testiputket pestään 10 ml vettä

- 2 replikaattia
- EF1 ja Öko tuhkanäytteille

Reagenssit:

- Fosforihappo (85%)
- Ammoniumnitraatti
- Etikkahappo
- Typpihappo
- ELGA

Punnitukset:

EF1	$H_3PO_4 = 0,5001 \text{ g}$	/	0,500	Öko	$H_3PO_4 =$
	$NH_4NO_3 = 0,5000 \text{ g}$				$NH_4NO_3 =$
	$CH_3COOH = 0,5002 \text{ g}$				$CH_3COOH =$
	$HNO_3 = 0,5001 \text{ g}$				$HNO_3 =$

Punnitukset:

	EF1		Oke	
	R1	R2	R1	R2
H ₂ O ₂	0,5001 g	0,5001 g	0,5000 g	0,5002 g
NH ₄ NO ₃	0,5000 g	0,5002 g	0,5000 g	0,5000 g
CH ₃ COOH	0,5002 g	0,5002 g	0,4998 g	0,5001 g
HNO ₃	0,5001 g	0,5001 g	0,5003 g	0,5000 g

Fosforihapon laimentaminen:

$$\rightarrow c_1 V_1 = c_2 V_2$$

$$c_1 = 85\%$$

$$c_2 = 0,5\%$$

$$V_1 = 0,0005... L$$

$$V_2 = 0,1 L$$

$$= 0,5882... mL$$

$$V_1 = \frac{c_2 V_2}{c_1} =$$

$$\text{vettä} \rightarrow 99,41... mL$$

Ammoniumnitraatin valmistus:

$$- NH_4NO_3 \rightarrow M = 80,04 \text{ g/mol} \quad V = 0,1 L$$

$$c = 0,01 M$$

$$c = \frac{n}{V} = \frac{m}{MV} \rightarrow m = cMV = 0,08004 g$$

$$\text{Punnittu määrä} = 0,0814 g$$

$$c = \frac{m}{MV} = 0,01016... M \approx 0,01 M$$

Etikkahapon valmistus:

$$c_1 = 2 M$$

$$c_2 = 0,1 M$$

$$V_1 = \frac{c_2 V_2}{c_1} = 0,005 L = 5 mL$$

$$V_1 = ?$$

$$V_2 = 0,1 L$$

$$c_1 V_1 = c_2 V_2$$

Typpihapon valmistus

$$c_1 = 2,5 M$$

$$c_2 = 0,01 M$$

$$V_1 = 0,0004 L = 0,4 mL$$

$$V_1 = ? \rightarrow 0,5 mL$$

$$V_2 = 0,1 L$$

$$c_2 \approx 0,0125 M$$

112

pH muuttokset	pH		+EF1	-ÖKO
CH_3COOH	2,9	\swarrow	$\rightarrow 10,9$	$\rightarrow 6,7$
HNO_3	2,1	\swarrow	$\rightarrow 12,3$	$\rightarrow 12,2$
NH_4NO_3	5,1	\swarrow	\rightarrow 12,1	$\rightarrow 12,0$
H_3PO_4	2,0	\swarrow	$\rightarrow 4,9$	$\rightarrow 5,2$

Tulokset:

Fosforihappo $\rightarrow 5\%$ etikkahappo ja typpihappo $\rightarrow 10\%$

Punnitukset (g)

	$\frac{EF1}{R1}$	$\frac{R2}{R1}$	$\frac{\bar{O}KO}{R1}$	$\frac{R2}{R1}$
H_3PO_4	0,5001	0,5000	0,5001	0,5000
CH_3COOH	0,5000	0,4999	0,4999	0,4999
HNO_3	0,5000	0,4999	0,4999	0,5000

113

5% Fosforihappo

$$c_1 v_1 = c_2 v_2$$

$$c_1 = 85\%$$

$$v_1 = ?$$

$$c_2 = 5\%$$

$$v_2 = 0,1\text{L}$$

$$v_1 = \frac{c_2 v_2}{c_1} = 0,005882... \text{L} \approx 5,882... \text{mL}$$

$$\text{vettä} \rightarrow 94,11764... \approx 94,118 \text{ mL}$$

1 M CH_3COOH

$$c_1 = 2 \text{ M}$$

$$v_1 = ?$$

$$c_2 = 1 \text{ M}$$

$$v_2 = 0,1\text{L}$$

$$v_1 = 50 \text{ mL}$$

$$\text{vettä} 50 \text{ mL}$$

0,1 M HNO_3

$$c_1 = 2,5 \text{ M}$$

$$v_1 = ?$$

$$c_2 = 0,1 \text{ M}$$

$$v_2 = 0,1\text{L}$$

$$v_1 = 4 \text{ mL}$$

$$\text{vettä} 96 \text{ mL}$$

pH arvot: ~~...~~ H_3PO_4 CH_3COOH HNO_3

O 1,75

2,57

1,58

EPI 20/1,94

4,06/4,08

6,4/8,799

ÖKO 1,96/1,91

4,07/4,11

7,8/7,9

- Liukset EPI + (H_3PO_4 ja CH_3COOH) vaihtosivat happoa liuokseen
- EPI liukset sakeita
→ ÖKO + HNO_3 neste kappaleiksi
- CH_3COOH liuoksissa muodostui kaasua
→ samoin HNO_3 + EPI RI
- Senikään aikana H_3PO_4 liuoksella EPI:ssä ominainen harmaa väri
- Sentrifugoinnin jälkeen punainen väri CH_3COOH liuoksissa

Näyte	K 766,490 (mg/L)	Mg 285,213 (mg/L)	K (saanto-%)	Mg (saanto-%)
H3PO4 0,5 % - EF1 - R1	40,099	36,364	22 %	21 %
H3PO4 0,5 % - EF1 - R2	42,014	40,658	23 %	24 %
H3PO4 1 % - EF1 - R1	30,966	48,026	33 %	56 %
H3PO4 1 % - EF1 - R2	33,563	44,032	36 %	51 %
H3PO4 1,5 % - EF1 - R1	63,836	72,753	68 %	85 %
H3PO4 1,5 % - EF1 - R2	65,718	80,497	70 %	94 %
H3PO4 2 % - EF1 - R1	86,620	103,089	93 %	120 %
H3PO4 2 % - EF1 - R2	91,654	107,141	98 %	125 %
H3PO4 2,5 % - EF1 - R1	104,726	116,965	112 %	136 %
H3PO4 2,5 % - EF1 - R2	109,888	120,226	118 %	140 %
H3PO4 3 % - EF1 - R1	109,554	120,851	117 %	141 %
H3PO4 3 % - EF1 - R2	115,106	124,562	123 %	145 %
H3PO4 5 % - EF1 - R1	215,239	219,676	115 %	128 %
H3PO4 5 % - EF1 - R2	215,759	221,762	116 %	129 %

Näyte	K 766,490 (mg/L)	Mg 285,213 (mg/L)	K (saanto-%)	Mg (saanto-%)
H3PO4 0,5 % - ÖKO - R1	10,340	33,676	11 %	12 %
H3PO4 0,5 % - ÖKO - R2	9,935	31,638	11 %	11 %
H3PO4 1 % - ÖKO - R1	10,879	42,433	24 %	30 %
H3PO4 1 % - ÖKO - R2	10,788	44,121	24 %	31 %
H3PO4 1,5 % - ÖKO - R1	23,293	76,573	51 %	55 %
H3PO4 1,5 % - ÖKO - R2	19,131	80,273	42 %	57 %
H3PO4 2 % - ÖKO - R1	32,113	114,061	70 %	81 %
H3PO4 2 % - ÖKO - R2	26,552	107,685	58 %	77 %
H3PO4 2,5 % - ÖKO - R1	41,433	135,387	91 %	97 %
H3PO4 2,5 % - ÖKO - R2	33,574	136,278	74 %	97 %
H3PO4 3 % - ÖKO - R1	37,566	144,636	82 %	103 %
H3PO4 3 % - ÖKO - R2	37,023	156,520	81 %	112 %
H3PO4 5 % - ÖKO - R1	94,884	345,962	104 %	123 %
H3PO4 5 % - ÖKO - R2	92,934	353,837	102 %	126 %

Näyte (H_3PO_4 , 3 %)	K 766,490 (mg/L)	Mg 285,213 (mg/L)	K (saanto-%)	Mg (saanto-%)
EFI - 5 mL - R1	27,805	43,219	30 %	50 %
EFI - 5 mL - R2	28,218	45,204	30 %	53 %
EFI - 10 mL - R1	71,383	81,790	77 %	95 %
EFI - 10 mL - R2	64,372	83,593	69 %	97 %
EFI - 15 mL - R1	93,556	110,112	100 %	128 %
EFI - 15 mL - R2	87,288	105,514	94 %	123 %
EFI - 20 mL - R1	109,554	120,851	117 %	141 %
EFI - 20 mL - R2	115,106	124,562	123 %	145 %
EFI - 25 mL - R1	112,673	122,568	121 %	143 %
EFI - 25 mL - R2	118,471	125,096	127 %	146 %

Näyte	K 766,490 (mg/L)	Mg 285,213 (mg/L)	K (saanto-%)	Mg (saanto-%)
Öko - 5 mL - R1	8,651	42,870	19 %	31 %
Öko - 5 mL - R2	8,801	41,302	19 %	29 %
Öko - 10 mL - R1	20,920	75,488	46 %	54 %
Öko - 10 mL - R2	19,692	76,098	43 %	54 %
Öko - 15 mL - R1	31,538	117,537	69 %	84 %
Öko - 15 mL - R2	27,858	111,886	61 %	80 %
Öko - 20 mL - R1	37,566	144,636	82 %	103 %
Öko - 20 mL - R2	37,023	156,520	81 %	112 %
Öko - 25 mL - R1	48,410	189,373	106 %	135 %
Öko - 25 mL - R2	48,393	201,047	106 %	144 %

Näyte	K 766,490 (mg/L)	Mg 285,213 (mg/L)	K (saanto-%)	Mg (saanto-%)
EFI - 1min - R1	75,729	91,560	81 %	107 %
EFI - 1min - R2	77,819	91,877	83 %	107 %
EFI - 3min - R1	86,324	103,910	93 %	121 %
EFI - 3min - R2	89,838	103,207	96 %	120 %
EFI - 5min - R1	91,618	108,011	98 %	126 %
EFI - 5min - R2	93,573	107,368	100 %	125 %
EFI - 10min - R1	92,631	115,030	99 %	134 %
EFI - 10min - R2	94,105	113,515	101 %	132 %
EFI - 15 min - R1	93,556	110,112	100 %	128 %
EFI - 15 min - R2	87,288	105,514	94 %	123 %

Näyte	K 766,490 (mg/L)	Mg 285,213 (mg/L)	K (saanto-%)	Mg (saanto-%)
Öko - 1min - R1	25,342	104,043	55 %	74 %
Öko - 1min - R2	24,583	104,959	54 %	75 %
Öko - 3min - R1	26,239	101,816	57 %	73 %
Öko - 3min - R2	25,799	104,428	56 %	75 %
Öko - 5min - R1	32,197	121,409	71 %	87 %
Öko - 5min - R2	44,092	114,355	97 %	82 %
Öko - 10min - R1	40,464	161,496	89 %	115 %
Öko - 10min - R2	39,966	171,601	88 %	122 %
Öko - 15 min - R1	48,410	189,373	106 %	135 %
Öko - 15 min - R2	48,393	201,047	106 %	144 %