

# Palladiumin talteenotto yhdyskuntajätevesilietteestä

Pro Gradu -tutkielma

Jyväskylän yliopisto

Kemian laitos

Epäorgaanisen ja analyttisen kemian osasto

21.5.2019

Otto Dahl



## Tiivistelmä

Tutkielman kirjallisessa osassa käsitellään aluksi jätevesilietteen muodostumista sekä käsittelyä ja sen polttoa. Tutkielmassa käsitellään myös jalometallien sekä harvinaisten maametallien ominaisuuksia, tuotantoa ja käyttökohteita. Lopuksi käsitellään hydrometallurgisia menetelmiä liuotuksesta eri uuttoliuksilla sekä talteenottoa ioninvaihtohartsilla.

Työssä tutkittiin palladiumin talteenottoa tuhkitetusta jätevesilietteestä käyttämällä ioninvaihtohartsia. Alussa myös kokeiltiin eri uuttoliuksia, joilla saataisiin palladium ja muut jalometallit sekä harvinaiset maametallit ja ravinteet uutettua mahdollisimman tehokkaasti. Tuloksien perusteella vetykloorihapon ja vetyperoksidin seos on tehokas liuottamaan palladiumia sekä harvinaisia maametalleja ja ravinteita. Palladium saadaan tehokkaasti talteenotettua käyttämällä DOWEX 21K Cl<sup>-</sup> -anioninvaihtohartsia. Palladiumin takaisinuuhto hartsista voidaan suorittaa käyttämällä happamoitua tioureaa.

## Esipuhe

Pro gradu -tutkielmani liittyi Jyväskylän yliopiston kemian laitoksella toteutettuun INKI -hankkeeseen (innovatiivinen kiertotalous). Työn kokeellinen osa suoritettiin lokakuun 2017 – toukokuun 2018 välisenä aikana ja kirjallinen osa tehtiin lukuvuoden 2018-2019 aikana. Työ suoritettiin Jyväskylän yliopiston kemian laitoksen epäorgaanisen ja analyyttisen kemian osastolla. Työn on ohjannut tutkijatohtori Siiri Perämäki.

Kirjallisuushakuun on käytetty suurimmaksi osaksi Google Scholar hakukonetta. Lisäksi on käytetty Jyväskylän yliopiston kirjaston JYKDOK tietokantaa. Hakusanoja ovat olleet mm. ”sewage sludge”, ”sewage sludge ash”, ”PGM in sewage sludge”, ”rare earth elements in sewage sludge” ja ”ion exchange palladium”

Haluan kiittää tutkijatohtori Siiri Perämäkeä hienosta ja kannustavasta ohjauksesta ja avusta projektin aikana. Kiitokset kuuluvat myös Ari Väisäselle mielenkiintoisen aiheen antamisesta metallien talteenoton parissa sekä koko tutkimusryhmälle kaikista neuvoista ja ideoista tutkimusvaiheessa. Suurin kiitos kuuluu perheelleni ja ystäväilleni kaikesta tuesta koko opintojen aikana.

Jyväskylässä 21.5.2019

Otto Dahl

# Sisällysluettelo

Esipuhe .....	ii
Lyhenteet .....	v
1. Johdanto .....	1
Kirjallinen osa .....	2
2. Yhdyskuntajätevesiliete .....	2
3. Lietteen polttaminen.....	6
4. Jalometallit .....	9
4.1 Palladium.....	10
4.2 Platina.....	13
4.3 Rodium .....	15
4.4 Rutenium .....	16
4.5 Osmium .....	17
4.6 Iridium.....	19
4.7 Kulta .....	20
4.8 Hopea .....	22
4.9 Hinnat .....	25
4.10 Jalometallien määrät jätevesilietteessä.....	26
5. Harvinaiset maametallit.....	28
5.1 Esiintyminen maankuoressa ja tuotanto .....	29
5.2 Käyttökohteet .....	32
5.3 Harvinaisten maametallien määrät lietteessä .....	35
6. Hydrometallurgia .....	38
6.1 Jalometallien liuotus.....	38
6.1.1 Kuningasvesiliuotus .....	38
6.1.2 Vetykloorihapolla ja kloorilla liuotus .....	39
6.1.3 Vetykloorihapolla ja bromilla liuotus .....	39
6.1.4 Muita liuotusmenetelmiä.....	39
6.2 Ioninvaihto .....	40
Kokeellinen osa .....	46
7. Virhetarkastelu, saantoprosentit ja toteamis- ja määritysrajat .....	46
8. Työssä käytetty näyte, reagenssit ja laitteistot .....	48
9. Työn suoritus.....	51

9.1 Kosteusprosentti ja hehkutusjäännös .....	51
9.2 Näytteen kokonaishajotus .....	51
9.3 Lietteen uuttokokeiden suoritus .....	52
9.4 Palladiumin talteenottokokeet ioninvaihtohartsilla .....	53
9.5 Jalometallien ja REE:en mittaukset näytteestä ICP-MS:lla .....	54
9.6 Muiden alkuaineiden mittaukset näytteestä ICP-OES:lla .....	56
10. Työn tulokset.....	59
10.1 Lietteen kosteusprosentti ja hehkutusjäännös .....	59
10.2 Kokonaishajotetun näytteen alkuainepitoisuudet.....	59
10.3 Uuttokokeiden tulokset .....	61
10.3.1 HCl uuttojen tulokset .....	61
10.3.2 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ja HCl kaksoisuuttojen tulokset.....	72
10.3.3 Uuttojen yhteenveto .....	78
10.4 Palladiumin talteenottokokeiden tulokset .....	79
10.4.1 Kaikkien alkuaineiden sitoutumisen esikokeet .....	79
10.4.2 Palladiumin takaisinuuhto eri tiourealiuoksilla ja happoliuoksella. ....	82
10.4.3 Hartsimäärän ja latausajan vaikutus hartsin latautumiseen.....	84
10.4.4 Hartsin uudelleenlataus .....	87
10.4.5 Talteenottokokeiden yhteenveto .....	88
11. Yhteenveto .....	90
Liitteet .....	Liite 1

## Lyhenteet

ISSA	(incinerated sewage sludge ash)	jätevesilietetuhka
SSA	(sewage sludge ash)	jätevesilietetuhka
ICP-OES	(inductively coupled plasma-atomic emission spectrometer)	induktiivisesti kytketty plasma-atomiemissiospektrometri
ICP-MS	(inductively coupled plasma-mass spectrometer)	induktiivisesti kytketty plasma-massaspektrometri
CFB	(circulating fluidized bed)	kiertoleijukattila
PGM	(platinum group metals)	platinaryhmän metallit
PPB	(parts per billion i.e. $\mu\text{g kg}^{-1}$ )	miljardisosa eli $\mu\text{g kg}^{-1}$
REE	(rare earth elements)	harvinaiset maametallit
REM	(rare earth metals)	harvinaiset maametallit
LREE	(light rare earth elements)	kevyet harvinaiset maametallit
HREE	(heavy rare earth elements)	raskaat harvinaiset maametallit
REO	(rare earth oxides)	harvinaisten maametallien oksidit
NiMH	(nickel-metal hydride)	nikkeli-metalli hydridi
LOD	(limit of detection)	toteamisraja
LOQ	(limit of quantification)	määrittämisraja
RSD	(relative standard deviation)	suhteellinen standardipoikkeama

## 1. Johdanto

Kriittiset raaka-aineet ovat alkuaineita, joilla on suuri taloudellinen merkitys, mutta niiden saatavuus aiheuttaa huolta. Tällaisia alkuaineita ovat mm. platinaryhmän metallit sekä harvinaiset maametallit. Kriittisillä raaka-aineilla on suuri merkitys suunniteltaessa kiertotaloutta, jolloin alkuaineita käytettäisiin ja kierrätettäisiin mahdollisimman tehokkaasti.<sup>1</sup>

Jätevesiliete on jätevedenpuhdistamolla muodostuvaa lietettä, jota muodostuu jätevesien käsittelyprosesseissa. Lietettä muodostuu niin kotitalouksien ja teollisuuden vesien kuin katujen hulevesien käsittelystä. Liete sisältää ravinteiden ja hyödyllisten orgaanisten aineiden lisäksi myös haitallisia raskasmetalleja ja patogeeneja.<sup>2</sup> Lietteen on havaittu myös sisältävän arvokkaita jalometalleja sekä harvinaisia maametalleja. Etenkin jalometallien on havaittu rikastuneen lietteeseen, jolloin liete voisi olla potentiaalinen jalometallien sekundäärinen lähde.<sup>3</sup>

Kokeellinen osa tässä Pro gradu -tutkielmassa keskittyy palladiumin talteenottoon Jyväskylän Nenäinniemen jätevedenpuhdistamon lietteestä käyttämällä DOWEX 21K Cl<sup>-</sup> -anioninvaihtohartsia. Ensin työssä määritettiin lietteen kokonaisalkuainepitoisuudet, jonka pohjalta kokeiltiin erilaisia happamia uuttoliuoksia, joilla saadaan tehokkaasti uutettua platinaryhmän metallit sekä harvinaiset maametallit. Suurin osa tutkimuksesta keskittyi optimaalisten olosuhteiden selvittämiseen mahdollisimman tehokkaan palladiumin talteenoton saavuttamiseksi. Tutkimus liittyi Jyväskylän yliopiston kemian laitoksen INKI-hankkeeseen (innovatiivinen kiertotalous), jonka tavoitteena oli kriittisten alkuaineiden talteenotto oman maakunnan jätevirroista.



## Kirjallinen osa

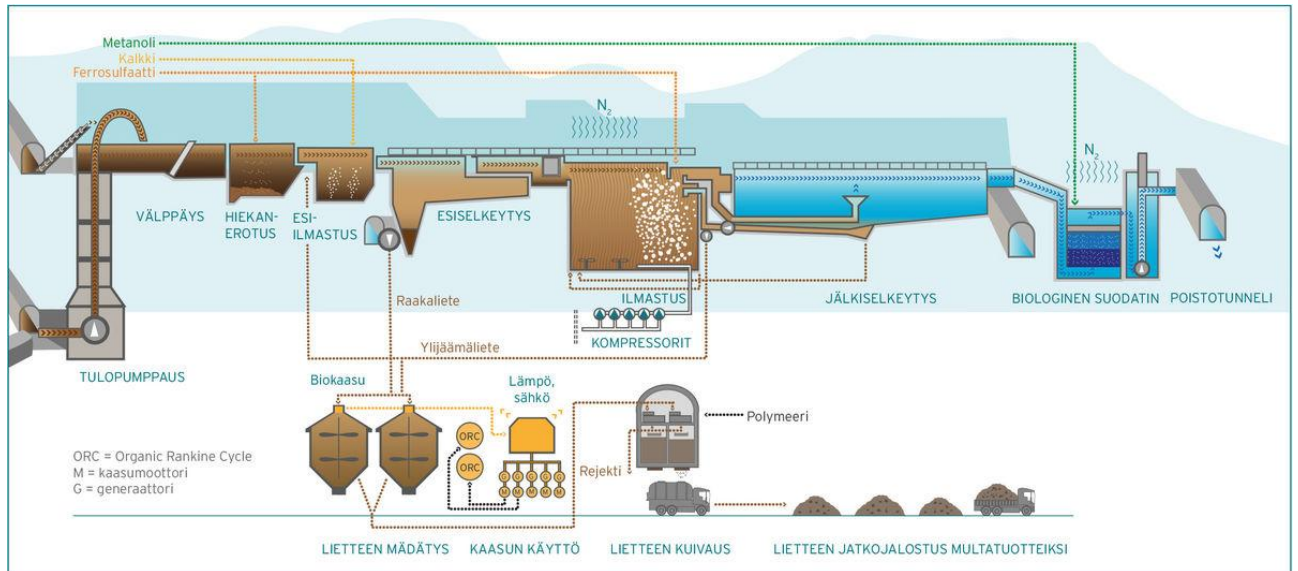
### **2. Yhdyskuntajätevesiliete**

Yhdyskuntien jätevesien puhdistus on välttämätön toimenpide etenkin ympäristön kannalta, mutta sillä on myös kiertotalouden kannalta merkittävä asema. Kiertotalouden yhtenä tarkoituksena on tuottaa mahdollisimman vähän jätettä käyttämällä raaka-aineita uudelleen ja ottamalla niitä talteen erilaisista jätevirroista. Ensimmäinen jätevesien käsittelylaitos valmistui Helsingin Alppilaan vuonna 1910 vesiklosettien yleistyessä sekä rantavesien pilaantuessa. Noin 20 vuotta myöhemmin perustettiin Kyläsaaren pohjoismaiden ensimmäinen aktiivilietemenetelmää käyttävä jätevesien käsittelylaitos.<sup>4</sup> Jyväskylän nykyinen jätevesien käsittelylaitos valmistui vuonna 1973 Nenäinniemeen. Siellä käsitellään nykyään noin 160 000 asukkaan jätevedet Jyväskylän, Muuramen, Laukaan, Uuraisten ja tulevaisuudessa myös Lievestuoreen alueelta. Nenäinniemen puhdistamo käsittelee siis yli puolet keskisuomalaisista vesistä.<sup>5</sup>

Vuonna 2016 Nenäinniemen jätevedenpuhdistamolla syntyi vajaa 11 000 kiloa kuivattua jätevesilietettä.<sup>6</sup> Biologis-kemiallisella jätevedenpuhdistamolla lietettä syntyy kahdessa eri vaiheessa. Ensimmäinen primäärilietteeksi kutsuttu liete muodostuu esiselkeytysvaiheessa, jossa veteen jäänyt kiintoaines valuu altaan pohjalle, josta se johdetaan lietteenkäsittelylaitokselle. Sekundäärilietettä muodostuu jäteveden ilmastus- ja jälkiselkeytysvaiheessa, jolloin jätevedessä olevat bakteerit alkavat tuottaa aktiivilietettä. Aktiivilietemenetelmän tarkoituksena on hajottaa jätevedessä oleva orgaaninen ja eloperäinen aines mahdollisimman tehokkaasti. Osa jälkiselkeyttimeltä saadusta sekundäärilietteestä johdetaan samaan sekoitussäiliöön primäärilietteen kanssa, josta se jatkaa matkaa kuivaukseen ja lietteen jatkokäsittelyyn. Aktiivilietettä voidaan kierrättää uudelleen ilmastusvaiheeseen, jolloin prosessi nopeutuu bakteerien ollessa valmiina hajottamaan orgaanista ainesta. Jätevedestä poistetaan fosforia käyttämällä ferro- tai ferrisulfaattia, jolloin fosfori saadaan saostettua ja laskeutettua selkeytysaltaan pohjalle. Näin myös suurin osa jäteveden sisältämästä fosforista saadaan lietteen joukkoon.<sup>7,8</sup>

Lietteen mädätys tapahtuu hapettomissa olosuhteissa lietteen lämpötilan ollessa 38°C astetta ja viipymääjan noin 16 vuorokautta.<sup>5</sup> Mädättämössä lietteen anaerobinen bakteerikanta alkaa toimia hajottaen lietteessä olevaa orgaanista ainesta. Tämän tuloksena muodostuu pääasiassa metaania ja hiilidioksidia eli biokaasua. Biokaasu on hyvä energian lähde, jota voidaan käyttää sellaisenaan sähkön- ja lämmöntuotantoon tai jatkojalostettuna esimerkiksi liikennepolttoaineena.<sup>9</sup> Nenäinniemen puhdistamolla biokaasua käytetään laitoksen omaan sähkön- ja lämmöntuotantoon ja puhdistamo

onkin lämpöenergian suhteen omavarainen. Mädätyksen jälkeen lietettä ilmastetaan, jotta anaerobinen bakteeritoiminta saadaan loppumaan ja metaanin tuotanto pysähtyy. Tämän jälkeen lietteen kuiva-ainepitoisuutta kasvatetaan linkoamalla siitä ylimääräinen vesi pois. Linkouksen jälkeen lietteen kuiva-ainepitoisuus on noin 27-29 %. Lopuksi liete kerätään silloihin ja kuljetetaan kompostoitavaksi jätteenkäsittelylaitoksille.<sup>5</sup> Kuvassa 1 on esitetty Helsingin Viikinmäen jätevedenpuhdistamon prosessikaavio.



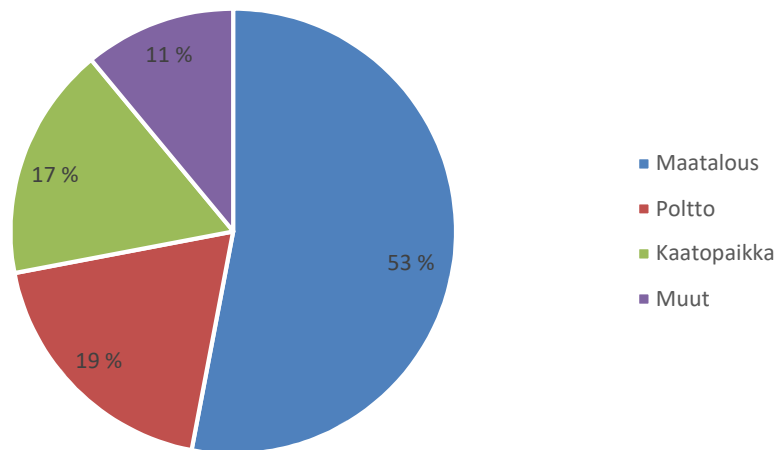
Kuva 1: Viikinmäen jätevedenpuhdistamon prosessikaavio.<sup>10</sup>

Vuonna 2005 kuivaa lietettä muodostui 27 EU-maassa yhteensä lähes 11 miljoonaa tonnia. Taulukossa 1 on esitetty 15 suurimman EU-maan lietteen tuotanto vuonna 2005 sekä kaikkien maiden yhteistuotantomäärät.<sup>11</sup>

Taulukko 1: Lietteen tuotantomäärät 15 suurimman EU-lietetuottajamaan kohdalla sekä koko EU-alueella vuonna 2005.<sup>11</sup>

Maa	Tuotettu kuivaliete (t/a)
Saksa	2170
Yhdistynyt kuningaskunta (Englanti)	1771
Espanja	1121
Ranska (2004)	1059
Italia	1053
Alankomaat	348
Itävalta (2006)	254
Ruotsi	210
Portugali (2007)	189
Suomi	148
Tanska (2007)	140
Kreikka	115
Belgia (2004)	103
Irlanti	60
Luxemburg (2003)	14
Muut maat	1151
Yhteensä	10 957

Lietteen tuotantomääriin vaikuttaa mm. maan väkiluku sekä jätevesien käsittelymenetelmät. Lisäksi osassa maista kaikki eivät ole liittyneenä julkiseen jätevesiverkkoon haja-asutusalueilla vaan hoitavat jätevetensä itse. Esimerkiksi Saksan korkea lietteen tuotantomäärä johtuu suuresta väkiluvusta sekä siitä, että lähes 90 % väestöstä on jätevesiverkkoon liittyneenä. Jätevesimäärien ollessa suuret, muodostuu myös lietettä enemmän. Lietteen tuotannon ollessa suurta on sen loppusijoitukselle keksittävä vaihtoehtoja.<sup>11</sup> Kuvassa 2 on esitetty lietteen käyttökohteita ja loppusijoituspaikkoja EU-alueella.



Kuva 2. Lietteen sijoituskohteet EU-alueella vuonna 2005.<sup>12</sup>

Maatalous, kaatopaikka ja muut sijoituskohteet, kuten metsänhoito ja maanparannus, ovat edelleen suuria lietteen loppusijoituskohteita, mutta viime aikoina vaihtoehtoiset tavat lietteen hävitykselle ovat olleet tieteellisen kiinnostuksen kohteena. Maataloudessa lietettä käytetään joko sellaisenaan tai kompostoituna sen sisältämien arvokkaiden ravinneaineiden, erityisesti fosforin takia. EU-maiden välillä on suurta vaihtelua lietteen loppusijoituksessa. Esimerkiksi Suomessa noin 90 % lietteestä menee maatalouden käyttöön, kun Saksassa, Alankomaissa, Belgiassa ja Sloveniassa 55 – 70 % lietteestä poltetaan.<sup>12</sup> Maatalouskäytöllä on haittapuolensa, sillä liete sisältää myös muita metalleja, joista haitallisimpia ihmiselle ovat raskasmetallit, jos ne pääsevät ruuan mukana ihmisen elimistöön. Raskasmetallit voivat aiheuttaa ihmiselle mm. aineenvaihdunnan, verenkierron ja hermoston häiriöitä sekä kroonisia sairauksia. Tämän vuoksi lietteen käyttöä maataloudessa on säädelty tarkasti, jotta haitallisia aineita ei päätyisi ruokaan ja haitallisille aineille on annettu raja-arvot. Maatalouskäytön haasteena on myös lietteen käytön kausittainen vaihtelu, jolloin sen varastointi muodostuu ongelmalliseksi niin kustannusten kuin esteettisten haittojen vuoksi. Tämän takia kasvavalle lietemäärälle on haluttu kehittää vaihtoehtoisia tapoja, jolla se voitaisiin hyödyntää.<sup>13</sup>

### 3. Lietteen polttaminen

Lietteen poltto on käyttökelpoinen keino lietteen käsittelemiseksi. Sen etuna on suurten lietemäärien pieneneminen noin 10 % alkuperäisestä verrattuna mekaanisen vedenerotuksen jälkeiseen määrään. Lisäksi poltossa käytetty korkea lämpötila tuhoaa toksisia orgaanisia yhdisteitä sekä hajuhaitat pienenevät. Poltto ei kuitenkaan tuhoa kaikkia lietteen sisältämiä aineita vaan noin 30 % kuiva-aineesta jää poltettuun jätevesilietetuhkaan (ISSA, incinerated sewage sludge ash). ISSA:aan on konsentroituneena niin fosforia kuin haitallisia raskasmetalleja sekä muita metalleja kuten jalometalleja ja harvinaisia maametalleja. Lietteen ominaisuuksiin vaikuttaa suuresti se mistä liete on peräisin eli onko se kotitalousjätevesistä, teollisuusjätevesistä vai molemmista<sup>14</sup>. EU-maista eniten lietteen polttoon ovat sijoittaneet Hollanti, Slovenia, Sveitsi, Belgia ja Saksa. Nämä maat polttavat tuotetusta lietteestä yli 50 %. Eniten polttoon ovat sijoittaneet ne maat, jotka eivät käytä lietettä maanparannusaineena, maataloudessa tai maa-alueita ei ole käytettävissä. Esimerkiksi Hollannissa 100 % lietteestä poltetaan. EU-alueen ulkopuolella mm. Japanissa on pitkä kokemus lietteen polttamisesta, sillä lietettä muodostuu asukasluvun takia suuria määriä ja maa-alueita on äärimmäisen rajallisesti.<sup>15</sup> Hong Kongiin on avattu vuonna 2016 maailman suurin lietteen polttoon suunniteltu laitos, joka pystyy käsittelemään 2000 tonnia lietettä päivässä.<sup>16</sup>

Krüger *et al.*<sup>12</sup> tutkivat yhden vuoden aikana saksalaisen jätevesilietetuhkan (SSA, sewage sludge ash) alkuainepitoisuuksia alkuaineiden talteenottopotentiaalin kannalta. Näytteenä oli SSA:a lähes kaikista Saksassa toimivista lietteen polttolaitoksista. 15 laitoksessa poltettiin kunnallisen jätevedenpuhdistamon lietettä, kolmessa ainoastaan teollisuuden jätevesilietettä ja kahdeksassa näiden seosta. Näytteet jauhettiin hienojakoiseksi ja ne liuotettiin mikroaaltouuniavusteisesti käyttämällä 4 ml HNO<sub>3</sub>:a; 1,5 ml HClO<sub>4</sub>:a (perkloorihappo) ja 0,5 ml HF:a (vetyfluorihappo). ICP-OES määrittämisiksi (ICP-OES, inductively coupled plasma optical emission spectrometer) ja ICP-MS määrittämisiksi (ICP-MS, inductively coupled plasma mass spectrometer) varten suoritettiin itsenäiset hajotusprosessit ja ICP-OES näytteisiin lisättiin 10 g/l LiNO<sub>3</sub> -liuosta tasoittamaan matriisiefektiä. PGM:t (PGM, platinum group metals) tutkittiin ainoastaan 19 tuhkanäytteestä, sillä PGM:en rikastamiseen ja matriisiainepitoisuuden poistamiseen käytettiin aikaa vievää telluurisaostusmenetelmää. Taulukossa 2 on esitetty saadut tulokset ravinteille. Pitoisuudet on esitetty massaosuuksina.<sup>12</sup> PGM:en ja REE:en (REE, rare earth elements) määriä lietteessä on käsitelty tutkielman myöhemmässä vaiheessa.

Krüger *et al.*<sup>12</sup> tulosten mukaan lähes puolet SSA:sta koostuu piistä (Si), kalsiumista (Ca), raudasta (Fe), fosforista (P) ja alumiinista (Al). Heidän mukaansa suurin osa piistä päättyy lietteeseen hiekan

ja kivien mukana. Kalsium puolestaan tulee osakseen veden kovuudesta ja osa alumiinista pyykinpesuun käytettävistä zeoliittia sisältävistä veden pehmentimistä, mutta suurin osa raudasta ja alumiinista selittyy fosforin saostukseen käytetyillä alumiini- ja rautasuoloilla. Lannoitekäyttöä ajatellen raskasmetallipitoisuuksien havaittiin olevan kadmiumin (Cd) ja uraanin (U) osalta alhaisemmat kuin lannoitetuotannossa käytetyssä fosfaattikivessä, mutta lyijyn (Pb) ja elohopean (Hg) pitoisuudet olivat korkeammat.<sup>12</sup>

Taulukko 2: Krüger *et al.*<sup>12</sup> saamat keskiarvopitoisuudet lietetuhkasta ravinteille.

<b>Ravinteet</b>	Na	Mg	Al	Si	P	S	K	Ca	Fe
c (m-%)	0,7	1,4	5,2	12,1	7,3	1,5	0,9	13,8	9,9

Jätevesilietettä on poltettu vuosia käyttämällä leijukerroskattilaa ja se on yleisin lietteen poltossa käytetty menetelmä. Polttoaineena voidaan käyttää joko pelkkää jätevesilietettä tai sen seassa voidaan käyttää apuna muita polttoaineita. Leijukerroskattilan etuna on se, että sen avulla voidaan polttaa kosteaa biomassaa. Energiatohokkuuden takia liete halutaan kuivattaa ennen kattilaan menoa ja se tapahtuu linkoamalla tai puristimella. Kuivaus tapahtuu yleensä jo jäteveden käsittelylaitoksella. Lietteen joukkoon voidaan lisätä orgaanisia lisäaineita, joilla voidaan parantaa veden poistumista ja näin lietteen lämpöarvoa. Lietteen kuiva-ainepitoisuuden tulee olla noin 28-33 %, jotta poltto voidaan suorittaa ilman ylimääräistä polttoainetta.<sup>15</sup>

Polttokammioon syötetään lietettä sekä paineistettua kuumaa ilmaa, jonka lämpötila on noin 500-600 °C. Kammiossa olevan hiekkapedin lämpötila on tyypillisesti noin 750 °C ja sen yläpuolella olevan ilma-alan lämpötila noin 800-900 °C. Paineistettu ilma saa kattilassa olevan hiekkapedin, tuhkan ja polttoaineen leijumaan. Jatkuva polttoaineen sekoittuminen kattilassa tehostaa sen palamista. Hiekkapeti auttaa stabiloimaan lämpötilojen muutoksia kattilassa. Kattilan lämpötilaa voidaan säätää alemmaksi ruiskuttamalla sinne vettä ja korkeammaksi ruiskuttamalla polttoainetta. Partikkelien viipymäaika kattilassa on vain 1-2 s, jonka aikana vesi haihtuu, höyrystyvät metallit höyrystyvät sekä orgaaniset materiaalit palavat kaasuiksi. Jäljelle jäänyt epäorgaaninen aines johdetaan ulos kammioista savukaasujen mukana ylimääräisen lämmön talteenoton kautta sähkösuodattimelle. Sähkösuodattimen avulla hiukkaset ionisoidaan ja ne tarttuvat vastakkaisen varauksen omaavaan seinämään. Tämä hienojakoinen aines on lietetuhkaa, joka saadaan talteen kytkemällä varaus pois ja ravistamalla seinämiä.<sup>17 s.6-7</sup> Jäljelle jääneet kaasut pestään happokäsittelyllä, emäskäsittelyllä sekä mahdollisesti aktiivihiilikäsittelyllä, jotta päästörajat eivät ylittyisi. Taulukossa 3 on esitetty

Euroopan parlamentin ja neuvoston antaman direktiivin mukaiset päästörajat jätteiden polttolaitoksessa ilmaan joutuville päästöille. Savukaasujen pesuprosessista syntyy myös lietettä, joka kuivataan ja yleensä loppusijoitetaan vaarallisten jätteiden kaatopaikalle.<sup>15</sup>

Taulukko 3: Euroopan parlamentin ja neuvoston antaman direktiivin 2000/76/EY mukaiset päästörajat ilmaan päätyville päästöille jätteenpolttolaitoksessa vuorokauden keskiarvona.<sup>18</sup>

Päästö	Pitoisuus
Hiukkasten kokonaismäärä	10 mg/m <sup>3</sup>
Kaasumaiset ja höyrymäiset orgaaniset aineet orgaanisen hiilen kokonaismääränä	10 mg/m <sup>3</sup>
HCl	10 mg/m <sup>3</sup>
HF	1 mg/m <sup>3</sup>
SO <sub>2</sub>	50 mg/m <sup>3</sup>
NO ja NO <sub>2</sub> (uudet laitokset sekä laitokset, joiden kapasiteetti > 6 t/h)	200 mg/m <sup>3</sup>
NO ja NO <sub>2</sub> (laitoksen kapasiteetti ≤ 6 t/h)	400 mg/m <sup>3</sup>

Marani *et al.*<sup>19</sup> tutkivat kadmiumin, kromin, mangaanin, nikkelin, lyijyn ja sinkin käyttäytymistä jätevesilietteessä kun se poltetaan kiertoleijukattilassa (CFB, circulating fluidized bed). Käyttäytymistä tutkittiin pilottilaitoksella Italiassa, jossa lietteen kuiva-ainepitoisuus oli 15-18 %. Kaksi polttoa suoritettiin pelkällä jätevesilietteellä ja viisi polttoa lisäämällä lietteen joukkoon kloorattuja orgaanisia yhdisteitä. Tuhkanäytteet otettiin polttokammion jälkeen olevasta syklonista sekä lentotuhkanäyte viimeisestä suodattimesta. Näytteet hajotettiin mikroaaltouuniavusteisesti typpihapon, vetykloorihapon ja vetyfluorihapon seoksella. Jäähdytymisen jälkeen kylläistä H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> -liuosta lisättiin, jotta vältettäisiin liukenemattomien fluoridisuolojen muodostuminen. Metallipitoisuudet analysoitiin käyttämällä ICP-OES -laitteistoa. Tuloksille laskettiin rikastumiskerroin lentotuhkan ja syklonituhkan metallien konsentraatioiden suhteena. Haitalliset kadmium ja lyijy rikastuivat lentotuhkaan merkittävästi. Näytteet, joissa oli lisätty lietteen joukkoon kloorattuja orgaanisia yhdisteitä, kromi ja lyijy haihtuivat ja rikastuivat lentotuhkaan sitä enemmän mitä suurempi klooripitoisuus syötettiin polttovaiheessa.<sup>19</sup>

## 4. Jalometallit

Jalometalleja ovat hopea (Ag), kulta (Au) sekä platinaryhmän metallit, joita ovat rutenium (Ru), rodium (Rh), palladium (Pd), osmium (Os), iridium (Ir) ja platina (Pt). PGM:t voidaan vielä jaotella kevyisiin (Pd, Rh ja Ru) sekä raskaisiin (Os, Ir ja Pt) niiden atomimassan perusteella. PGM:t ovat kalliita ja maankuoressa olevat pitoisuudet ovat pieniä. PGM:ja esiintyy joko sellaisenaan yhdessä yhden tai useamman muun PGM:n tai esimerkiksi kupari-nikkelisulfidimalmeihin sitoutuneena. Jalometallit ovat resistenttejä korroosiolle eivätkä ne hapetu helposti.<sup>20,21</sup> Jaksollisessa järjestelmässä jalometallit sijaitsevat siirtymäalkuaineissa ryhmissä 7-11 ja jaksoissa 5 ja 6. PGM:t ovat ryhmissä 8-10 ja jaksoissa 5 ja 6. Taulukossa 4 on esitetty jalometallien järjestysluvut, korkeat sulamispisteet, elektronikonfiguraatiot ja esiintyvät hapetustilat.

Taulukko 4: Jalometallien järjestysluvut, sulamispisteet, elektronikonfiguraatiot sekä hapetustilat, yleisimmät hapetustilat lihavoituna.<sup>20,21</sup>

Alkuaine	Järjestysluku	Sulamispiste (°C)	Elektronikonfiguraatio	Hapetustilat
Ru	44	2310	[Kr] 5s <sup>1</sup> 4d <sup>7</sup>	+1, <b>+2</b> , <b>+3</b> , <b>+4</b> ,+5,+6,+7,+8
Rh	45	1966	[Kr] 5s <sup>1</sup> 4d <sup>8</sup>	+2, <b>+3</b> ,+4,+6
Pd	46	1552	[Kr] 5s <sup>0</sup> 4d <sup>10</sup>	<b>+2</b> ,+4
Ag	47	962	[Kr] 5s <sup>1</sup> 4d <sup>10</sup>	<b>+1</b> ,+2,+3
Os	76	3045	[Xe]4f <sup>14</sup> 6s <sup>2</sup> 5d <sup>6</sup>	+3, <b>+4</b> ,+6,+8
Ir	77	2410	[Xe]4f <sup>14</sup> 6s <sup>2</sup> 5d <sup>7</sup>	+1,+2, <b>+3</b> ,+4
Pt	78	1772	[Xe]4f <sup>14</sup> 6s <sup>1</sup> 5d <sup>9</sup>	<b>+2</b> ,+4
Au	79	1064	[Xe]4f <sup>14</sup> 6s <sup>1</sup> 5d <sup>10</sup>	<b>+1</b> ,+3,+5



## 4.1 Palladium

Palladium on hopeanväristä pehmeää metallia, jolla ei ole havaittu olevan toksisia vaikutuksia ihmiseen. Sillä on platinaryhmän metalleista pienin tiheys  $12 \text{ g/cm}^3$  sekä sulamispiste ja atomimassa on  $106,42 \text{ g mol}^{-1}$ . Palladiumin löysi vuonna 1803 lontoolainen kemisti William Hyde Wollaston, joka nimesi sen samana vuonna löytyneen asterodi Pallaksen mukaan. Hän saosti samasta näytteestä platinaa ja palladiumia, jonka jälkeen jäljelle jäi vielä punainen rodiumyhdisteen vesiliuos.<sup>22</sup> Kuvassa 3 on esitetty puhdas palladium.



Kuva 3: Palladium.<sup>23</sup>

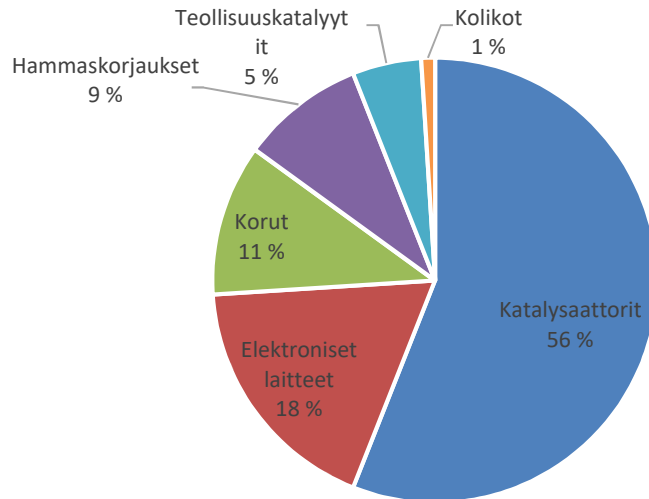
Palladiumia on keskimäärin maankuoressa äärimmäisen vähän, ainoastaan  $0,6 \mu\text{g kg}^{-1}$ . Luontaisesti palladiumia esiintyy mineraaleissa kuten stibiopalladiniitissa ( $\text{Pd}_5\text{Sb}_2$ ), braggiitissa, joka on nikkelisulfidi sisältäen palladiumia ja platinaa  $[(\text{Pt},\text{Pd},\text{Ni})\text{S}]$ , vysotskiittissa  $[(\text{Pd},\text{Ni})\text{S}]$  sekä pentlandiitissa  $[(\text{Ni},\text{Fe})_9\text{S}_8]$ . Palladiumia tuotetaan sivutuotteena nikkeli-, kupari- ja sinkkijalostamoissa. Kun esiintymät ovat aikanaan muodostuneet, on palladium ja muut PGM:t muodostaneet isomorfisia seoksia raskasmetallisulfidien kanssa. Näin ollen nikkeli- ja kuparisulfidit ovat toimineet kuten kollektorit keräten PGM:ja itseensä.<sup>24</sup> Yli 95 % tuotetusta palladiumista tuotetaan Venäjällä, Etelä-Afrikassa, Kanadassa, Yhdysvalloissa sekä Zimbabwessa. Kokonaistuotantomäärä vuonna 2017 oli 210 tonnia ja varantoja on arveltu olevan noin 24 000 tonnia. Taulukossa 5 on esitetty palladiumin tuotantomäärät vuonna 2017 maittain.<sup>22,25</sup>

Taulukko 5: Palladiumin tuotantomäärät vuonna 2017.<sup>26</sup>

Maa	Tuotantomäärät (t)
Venäjä	81
Etelä-Afrikka	78
Kanada	19
Yhdysvallat	13
Zimbabwe	12
Muut	8,4
Yhteensä	210

Maailmassa on viisi tärkeää palladiumin tuottajaa ja esiintymää. Venäläinen kaivosyhtiö Nornickel (entinen Norilsk nickel) on maailman suurin palladiumin tuottaja. Se tuottaa noin 39 % maailmassa tuotetusta palladiumista. Venäjällä suurimmat palladiumvarannot sijaitsevat Ural vuorilla sekä Siperiassa. Nikkelin suuri pitoisuus tekee palladiumin talteenotosta taloudellisesti kannattavaa, vaikka sen pitoisuudet ovatkin pieniä. Toinen suuri esiintymä on Bushveld-kompleksi Etelä-Afrikassa. Bushveld-kompleksi on maailman suurin PGM:n esiintymä. Siellä tuotetaan lähes saman verran palladiumia kuin Venäjällä. Kanadassa Subdurn alueella Ontariossa on suuri nikkeli- ja kuparisulfidiesiintymä, josta saadaan talteen palladiumia ja platinaa huomattavissa määrin. Lisäksi ainut Yhdysvalloissa toimiva kaivos, joka tuottaa palladiumia ja platinaa on Stillwater-kaivos. Zimbabwessa sijaitsee muutama pienempi platinakaivos, josta saadaan talteen niin palladiumia kuin platinaa. Palladiumia tuotetaan myös ottamalla sitä talteen erilaisista jätevirroista, kuten käytetyistä katalyysaattoreista ja tuotantolaitosten käyttämistä suodattimista.<sup>27,28,29</sup>

Tuotetusta palladiumista suurin osa käytetään katalyysaattoreihin ajoneuvoissa, joissa on polttomoottori. Lisäksi palladiumia käytetään koruteollisuudessa, teollisuudessa katalyyttinä, elektronisissa laitteissa, hammaskorjauksissa ja kolikoissa.<sup>22</sup> Kuvassa 4 on esitetty palladiumin käyttökohteet vuosittain tuotettua määrää kohden.



Kuva 4: Palladiumin käyttökohteet vuosittain.<sup>22</sup>

Suurin palladiumin käyttökohde on autoteollisuus, joka käyttää palladiumia pakokaasujen katalysaattoreissa. Palladiumia käytetään katalysoinnissa yhdessä mm. platinan ja rodiumin kanssa, sillä mikään näistä metalleista yksin ei riitä poistamaan päästöjä riittävästi. Tällöin puhutaan kolmivaihekatalysaattorista. Palladium on tehokas nopeuttamaan hydrogenaatiota, dehydrogenaatiota ja petrokemiallista krakkausta, jolloin pakokaasuista poistuu palamattomia ja osittain palaneita hiilivetyjä ja hiilimonoksidia. Katalysointireaktiot tapahtuvat parhaiten korkeissa lämpötiloissa, jolloin auton kylmäkäynnistyksen aikana vapautuu enemmän palamattomia hiilivetyjä katalysaattorin ollessa vielä kylmä.<sup>22</sup> Tyypillinen auton katalysaattori sisältää palladiumia noin 0,04 %. Lyijy inhiboi palladiumin ja muiden jalometallien kykyä katalysoida haitallisia aineita, joten nykyään käytetään ainoastaan lyijytöntä bensiiniä.<sup>21,30</sup>

Elektroniikassa palladiumia käytetään monikerroksisessa keraamisessa kondensaattorissa, joita tarvitaan esimerkiksi kannettavissa tietokoneissa ja matkapuhelimissa. Näitä kondensaattoreita valmistetaan miljardeja vuosittain. Palladium toimii elektrodimateriaalina, jolloin palladium on useassa kerroksessa kondensaattorin sisällä, joiden välissä on eristävä keraaminen kerros.<sup>22</sup>

Koruteollisuudessa palladiumia käytetään koruissa sen valkaisuominaisuuksien vuoksi. Palladiumia lisätään kullan joukkoon valkaisemaan sitä, jolloin puhutaan valkokullasta. Kullan ja palladiumin lisäksi valkokullassa voidaan käyttää myös nikkeliä, platinaa ja hopeaa. Kiina on suurin palladiumkorujen markkina-alue, mutta Yhdysvalloissa on kasvava trendi käyttää palladiumia esimerkiksi vihkisormuksissa. Hammaskorjauksissa palladiumia on käytetty proteeseissa yhdessä

muiden metallien, kuten hopean kanssa pääosin Japanissa, mutta kullan suosio on nykyään kasvanut koska palladiumin hinta on noussut.<sup>22</sup>

Teollisuudessa palladiumin katalysointikykyä tarvitaan valmistettaessa vetyperoksidia, typpihappoa, tereftaalihappoa ja vinyyliasetatimonomeeria. Tereftaalihaposta voidaan valmistaa polyetyleenitereftalaattia, josta polyesterikuidut ja muovipullot valmistetaan. Vinyyliasetatti puolestaan muutetaan polyvinyyliasetatiksi, joka toimii raaka-aineena monille maaleille ja pinnoitusaineille.<sup>22</sup>

## 4.2 Platina

Platina on hopeanvalkoinen, kiiltävä ja taottava metalli. Puhtaalla platinametallilla ei ole havaittu olevan ihmiselle toksisia vaikutuksia. Platinan tiheys on  $21,5 \text{ g/cm}^3$ , atomimassa  $195,078 \text{ g mol}^{-1}$  ja sillä on platinaryhmän metalleista toiseksi alhaisin sulamispiste. Platinan stabiilisuus ja kyky vastustaa korroosiota on syy, miksi se on valittu metalliksi standardikilogramman punnukseen, jota säilytetään Pariisissa. Platina on löydetty ensimmäisenä PGM:sta 1500-luvulla Pinto-joen alueelta Kolumbiasta. Eurooppaan platina saapui vasta 1741 Jamaikalta kun Charles Wood lähetti siitä näytteen Royal Societyyn tutkittavaksi. Englantilaiset William Watson ja William Brownsrigg julkaisivat platinan kuvauksen vuonna 1750.<sup>22,31</sup>

Platina on harvinainen metalli ja sitä on maankuoressa keskimäärin vain  $1 \mu\text{g kg}^{-1}$ . Platinaa löytyy vain muutamista paikoista maailmaa, pääosin samoista paikoista kuin palladiumia ja muita PGM:ja. Platinaa esiintyy mineraaleissa maankuoressa ja sitä tuotetaan mm. sivutuotteena nikkeli- ja kuparikaivoksissa palladiumin tapaan samoilla kaivoksilla. Suurin platinan tuottajamaa on Etelä-Afrikka, jossa Bushveld-kompleksissa tuotetaan noin 70 % maailman platinasta. Venäjä on toiseksi suurin platinan tuottaja ja sen osuus on noin 10 % jota seuraa Zimbabwe, Kanada ja Yhdysvallat. Platinan tuotantomäärät maittain vuonna 2017 on esitetty taulukossa 6. Platinavarantojen on arveltu olevan maailmalla noin 27 000 tonnia, josta 75 % on Etelä-Afrikassa. Platinamineraaleja ovat esimerkiksi cooperiitti (platinasulfidi, PtS) jota esiintyy Bushveld-kompleksista ja sperryliitti (platina-arsenidi, PtAs<sub>2</sub>) jota esiintyy Ontariossa Kanadassa sekä braggiitti (platinapalladiumsulfidi, ([Pt,Pd]S)). Platina on hankala metalli eristää, sillä kaikista rikkaimmissakin esiintymissä on vain noin 5 g platinaa per tonni kiviainesta. Platinaa on myös tavattu hippuina maaperässä, mutta yleensä niihin on myös sitoutunut iridiumia, joka kasvattaa sen kestävyyttä ja kovuutta. Itäiseltä Venäjältä on löydetty hippu, joka painoi 3,5 kg ja sen arvo oli 100 000 USD.<sup>22</sup>

Taulukko 6: Platinan tuotantomäärät vuonna 2017.<sup>26</sup>

Maa	Tuotantomäärät (t)
Etelä-Afrikka	140
Venäjä	21
Zimbabwe	15
Kanada	12
Yhdysvallat	3,9
Muut	4
Yhteensä (pyöristetty)	200

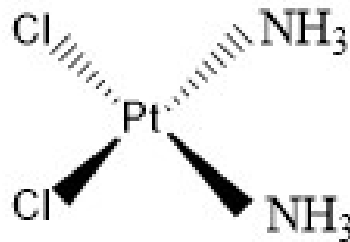
Platinan suurin käyttökohde on katalysaattorit. Noin puolet tuotetusta platinasta käytetään katalysaattoreihin. Tyypillisesti katalysaattori sisältää platinaa noin 0,08 %<sup>21</sup> ja massana se tarkoittaa yleensä alle 2 g platinaa. Katalysaattorissa on kennomainen rakenne, joka on päällystetty platinaryhmän metalleilla. Kennoston pinta-ala voi olla suurempi kuin jalkapallokentän. Platina toimii katalysaattorissa kuten palladium tehostaen hiilimonoksidin hapettumista hiilidioksidiksi ja palamattomien hiilivetyjen muuttumista hiilidioksidiksi ja vedeksi.<sup>22</sup>

Teollisuus tarvitsee platinaa noin 40 tonnia vuodessa. Kemianteollisuudessa platinaa käytetään katalyyttinä esimerkiksi typpihapon valmistuksessa ammoniakista (ostwaldin menetelmä). Platina kuluu katalyyttinä prosessin aikana ja noin 0.3 g häviää per tuotettu tonni typpihappoa. Silikonin tuotannossa käytetään myös platinaa katalyyttinä. Platinaa käytetään lasikuidun valmistuksessa käytetyssä laitteistossa sekä optisten lasiastioiden valmistuksessa.<sup>32</sup> Lentokoneiden suihkumoottoreissa turbiinit ovat päällystetty platina-aluminidikerroksella, jotta ne kestäisivät korroosiota paremmin.<sup>22,33</sup>

Elektroniikassa platinaa käytetään tietokoneiden kovalevyissä, termopareissa sekä polttokennoissa. Kasvava tallennustilan tarve on pakottanut kehittämään entistä suurempia kovalevyjä. Kovalevy on pinnoitettu koboltin ja platinan seoksella magneettisuuden vuoksi. Platina parantaa koboltin magneettisia ominaisuuksia, jolloin data pakkautuu tiiviimmin ja kovalevyn toiminta myös nopeutuu. Termopari on kahden metallin lämpötilan muutoksesta johtuvaan jännitteeseen perustuva lämpötila-anturi. Platinaa käytetään termopareissa yleensä rodiumin kanssa. Termopareja käytetään mm. teollisuudessa mittaamaan korkeita lämpötiloja teräsjalostamoissa ja lasiteollisuudessa. Polttokennot ovat nykypäivänä mielenkiinnon kohteena erityisesti sähköautoissa sillä ne toimivat matalissa

lämpötiloissa, toimivat heti kylmänä ja sopivat pieneen tilaan. Polttokenno muuttaa polttoaineen kemiallisen energian suoraan sähkö- ja lämpöenergiaksi. Polttoaineena käytetään yleensä vetykaasua. Protoninvaihtopolttokenno sisältää platinapinnoitetut hiilielektrodit. Yhdessä autossa käytetyt polttokennot vaativat noin 10 g platinaa.<sup>22,33</sup>

Japanissa platinakorut ja -sormukset ovat suosittuja ja siellä onkin yli puolet platinakorujen kysynnästä koko maailmassa. Osa puhtaasta platinasta päätyy sijoittajille joko kolikoiden tai harkkojen muodossa. Platinakomplekseja voidaan käyttää lääkkeenä syövän ja kasvainten hoidossa, joista esimerkkinä on sisplatiini.<sup>22,33</sup> Sisplatiinin rakennekaava on esitetty kuvassa 5.



Kuva 5: Sisplatiinin rakennekaava

### 4.3 Rodium

Rodium on harvinainen, kiiltävä, hopeanvalkoinen ja kova metalli. Rodiumin tiheys on  $12,4 \text{ g/cm}^3$ , sen atomimassa on  $102,90550 \text{ g mol}^{-1}$  ja sillä on platinaryhmän metalleista kolmanneksi alhaisin sulamispiste. Rodium kestää hyvin korroosiota eikä se reagoi ilman ja veden kanssa. Lisäksi se liukenee heikosti jopa kuningasveteen varsinkin alhaisissa lämpötiloissa. Rodiumin löysi William Hyde Wollaston vuonna 1803. Rodiumin nimi tulee kreikan sanasta rhodon, joka tarkoittaa ruusua viitaten rodiumyhdisteiden vesiliuosten punaiseen väriin.<sup>22</sup>

Rodium on äärimmäisen harvinainen metalli ja sitä onkin maankuorella vain  $0,2 \text{ } \mu\text{g kg}^{-1}$  keskimäärin. Rodiumia esiintyy samoissa paikoissa ja mineraaleissa kuin muitakin PGM:ja. Esimerkki harvinaisesta rodiummineraalista on rodiumlyijysulfidi ( $\text{Rh}_3\text{Pb}_2\text{S}_2$ ). Myös rodiumia esiintyy tietyissä kupari- ja nikkelimalmessa ja ne voivat sisältää 0,1 % rodiumia. Suurimmat rodiumin tuottajat ovat Etelä-Afrikka, Venäjä ja Kanada. Etelä-Afrikassa rodiumia saadaan Bushveld-kompleksista, Venäjällä puolestaan Ural-vuorilta ja Kanadassa Subduryn alueelta kupari- ja nikkelimalmesta erottamalla.<sup>22</sup>

Suurin osa, eli noin 80 %, tuotetusta rodiumista käytetään autojen katalysaattoreihin. Katalysaattoreihin rodiumia käytetään siksi, että se on erinomainen vähentämään typpioksidin eli NO<sub>x</sub>-päästöjä. Käytetyistä katalysaattoreista saadaan nykyään vuosittain rodiumia talteen noin 6 tonnia. Toiseksi suurin rodiumin käyttökohde on kemianteollisuus, johon menee noin 10 % tuotetusta rodiumista. Siellä rodiumia käytetään myös katalysoimaan reaktioita valmistettaessa typpihappoa, etikkahappoa sekä erilaisissa hydrausreaktioissa. Yksi tunnetuimmista rodiumyhdisteistä, jota käytetään hydrausreaktioiden katalysointiin, on Wilkinsonin katalyytti. Wilkinsonin katalyyttiä käytetään runsaasti mm. alkeenien hydrauksessa.<sup>22,24</sup>

Loput 10 % tuotetusta rodiumista käytetään monissa eri tuotteissa pieninä määrinä. Tällaisia käyttökohteita ovat mm. optisten kuitujen ja peilien päällystäminen, termoparit, upokkaat ja ajovalojen heijastimet. Rodiumilla on erinomainen heijastavuus ohuena pintakalvona. Rodiumia käytetään myös mammografialaitteistoissa suodattamaan säteilyä, jolloin on turvallisempaa käyttää korkeampaa säteilyannosta ja saadaan parempi resoluutio sekä diagnostinen tarkkuus.<sup>33</sup> Pieni osa rodiumista käytetään ydinreaktoreiden detektoreissa, jotka mittaavat neutronivirtauksia.<sup>22</sup>

#### 4.4 Rutenium

Rutenium on kiiltävä, hopeanvärinen metalli. Ruteniumin tiheys on 12,4 g/cm<sup>3</sup> ja sen atomimassa on 101,07 g mol<sup>-1</sup>. Rutenium ei reagoi ilman, veden eikä happojen kanssa mutta se liukenee sulfiin emäksiin. Ruteniumilla esiintyy monia hapetusasteita +1 ja +8 välillä. Yleisimmät hapetusasteet ovat +2 (RuCl<sub>2</sub>), +3 (RuCl<sub>3</sub>) ja +4 (RuO<sub>2</sub>). Ruteniumilla on 38 tunnettua isotooppia massaluvuilla 87-124, joista seitsemän esiintyy luonnollisesti. Yksi luonnollisesti esiintyvistä isotoopeista Ru-96 on radioaktiivinen ja sen puoliintumisaika on  $67 \times 10^{15}$  vuotta.<sup>22</sup>

Vuonna 1825 kemisti Jöns Jacob Berzelius sekä Gottfried Wilhelm Osann tutkivat platinamalmia, joka oli saatu Uralvuorilta. Berzelius onnistui vain tunnistamaan jo löydettyjä metalleja, mutta Osann raportoi löytäneensä kolme uutta metallia: pluranium, polinium ja rutenium. Kahta ensimmäistä näistä ei koskaan vahvistettu, mutta ruteniumin vahvistettiin olevan uusi metalli vuonna 1840. Vahvistuksen teki Osannin entinen kollega Karl Karlovich Klaus, joka totesi Osannin näytteen olevan epäpuhdas ja ryhtyi tutkimaan omaa näytettä ja sen ominaisuuksia. Lopputuloksena hän löysi ruteniumia ja metallin löytäjäksi on kirjattu Karl Klaus. Metallin nimi tulee sanasta Ruthenia, joka tarkoittaa entisaikaista aluetta Venäjän, Ukrainan ja Valko-Venäjän alueilla.<sup>22</sup>

Ruteniumia on maankuoressa vain noin  $1 \mu\text{g kg}^{-1}$  keskimäärin. Ruteniumia on löydetty maaperästä mineraaleista kuten lauriitista ( $\text{RuS}_2$ ) sulfidina sekä ruteniumarseniitista  $[(\text{Ru}, \text{Ni})\text{As}]$ , joka on rutenium nikkeliarsenidi. Kaikki ruteniummineraalit ovat harvinaisia ja mikään niistä ei ole ruteniumin kaupallisena lähteenä. Ruteniumia saadaan mm. nikkelintuotannon sivutuotteena Ontariosta. Suurin ruteniumin tuotanto on Etelä-Afrikan Bushveld-kompleksissa, jossa louhituista PGM:sta ruteniumin osuus on 10 %. Vuosittain ruteniumia tuotetaan 12 tonnia ja varantojen on arveltu olevan noin 5000 tonnia.<sup>22</sup>

Ruteniumia käytetään elektroniikassa, kemianteollisuudessa sekä lisäaineena metalliseoksissa. Tuotetusta ruteniumista 50 % päätyy elektroniikkaan ja 40 % kemianteollisuuteen ja noin 10 % kuluu platinan ja titaaniin lisäaineena. Ruteniumin kysyntä on kasvamassa uusien käyttökohteiden myötä. Esimerkiksi väriherkistetyissä aurinkokennoissa käytetään ruteniumyhdisteitä, jotka absorboivat valoenergiaa ja muuttavat sen sähköenergiaksi.<sup>22</sup>

Elektroniikassa suurin osa ruteniumista käytetään vastuksissa, jossa resistiivisenä materiaalina toimii ruteniumdioksidi. Kemianteollisuudessa ruteniumia käytetään kloorin, ammoniakkin ja etikkahapon valmistuksessa. Klooria valmistetaan sähkökemiallisella kennolla, jossa anodit ovat titaania, jotka on päällystetty ruteniumoksidilla. Päällystämällä saadaan tehokkaampi kloorikaasun vapautuminen sekä anodit kestävät paremmin korroosiota. Ammoniakin valmistuksessa maakaasusta Kellogg Advanced Ammonia Process (KAAP) -menetelmä käyttää ruteniumia katalyyttinä. Ruteniumin on väitetty olevan 20 kertaa tehokkaampi ammoniakintuotannossa kuin eniten käytetty magnetiitti ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ). Lisäksi ruteniumkatalyytillä on pitkä käyttöikä, sillä se kuluu vähän käytössä. Etikkahappoa valmistetaan metanolista käyttäen rutenium/jodi -katalyyttiä. Koruteollisuudessa ruteniumia lisätään mm. platinaan lisäämään sen kovuutta. Titaaniin lisätään ruteniumia lisäämään sen korrosionkestävyyttä.<sup>22,33</sup>

#### 4.5 Osmium

Osmium on kiiltävä, hopeanvalkoinen metalli. Osmiumia esiintyy luonnollisesti ja se on kaikista tihein tunnettu alkuaine. Osmiumin tiheys on  $20 \text{ }^\circ\text{C}$  asteessa  $22,588 \text{ g/cm}^3$  ja atomimassa  $190,23 \text{ g mol}^{-1}$ . Osmium ei reagoi veden eikä happojen kanssa, mutta reagoi sulien emästen kanssa. Osmiumjauhe reagoi hitaasti ilman hapen kanssa vapauttaen pieniä määriä osmiumtetroksidia ( $\text{OsO}_4$ ). Osmium ei itsessään ole myrkyllinen, mutta sen haihtuvat oksidit ovat. Osmiumilla on 36 tunnettua isotooppia massaluvuilla 162-197 joista seitsemän esiintyy luonnollisesti. Kolme näistä



isotoopeista on radioaktiivista. Osmium-187 muodostuu renium-187 radioaktiivisesta hajoamisesta, jolloin mitattaessa näiden kahden aineen isotooppien suhde kivinäytteestä tai meteoriitista saadaan määritetyksi kiven ikä.<sup>22</sup>

Osmiumin löysi englantilainen kemisti Smithson Tennant vuonna 1803. Hän liuotti metallista platinaa kuningasveteen ja huomasi että kaikki metalli ei liukene liuokseen. Aikaisemmin oli oletettu jäljelle jäävän jauheen olevan grafiittia, mutta Tennant havaitsi sen olevan jotain muuta ja hän jatkoi testejä. Hän yhdisteli happo- ja emäskäsittelyjä ja sai lopulta erotettua kaksi uutta metallia, osmiumin ja iridiumin. Osmium on saanut nimensä kreikan sanasta osme, joka tarkoittaa hajua, sillä metallista vapautuu osmiumtetroksidia, joka haisee pistävälle ja ärsyttävälle.<sup>22</sup>

Osmium on äärimmäisen harvinainen metalli ja sitä on maankuoressa ainoastaan  $1 \mu\text{g kg}^{-1}$  keskimäärin. Osmiumia voi esiintyä sitoutumattomana, mutta yleensä osmium esiintyy iridiumin ja muiden PGM:en kanssa. Osmiridium ja iridosmiini ovat osmiumin ja iridiumin muodostamia kiviä ja ne nimetään sen perusteella kumpaa ainetta ne sisältävät enemmän. Osmiridium sisältää enemmän iridiumia ja iridosmiini enemmän osmiumia. Osmiummalmit ovat harvinaisia, mutta niitä on löydetty samoilta alueilta kuin muitakin PGM:ja eli Venäjältä, Kanadasta, Etelä-Afrikasta ja Yhdysvalloista. Suurin osa osmiumista saadaan nikkelin tuotannon sivutuotteena Kanadan Ontarion nikkelimalmista. Vuodessa osmiumia tuotetaan vain noin 100 kg. Osmiumille on pieni kysyntä sen hankalan valmistustavan vuoksi. Osmiumjauhetta saadaan tuotettua sintraamalla  $2000 \text{ }^\circ\text{C}$  asteessa ja työskentelemällä korkeissa paineolosuhteissa. Nikkeliä ja kuparia puhdistetaan elektrokemiallisen kennon avulla, jolloin anodilla vapautuvat epäpuhtaudet valuvat kennon pohjalle. Näistä epäpuhtauksista saadaan eristettyä osmiumia hapettamalla se osmiumtetroksidiksi, joka saadaan tislattua pois. Lopulta osmiumtetroksidi pelkistetään vedyn avulla osmiumiksi.<sup>22</sup>

Osmiumia käytetään muutamissa seoksissa ja katalyyttinä teollisuudessa. Aikoinaan osmiumia käytettiin korkealaatuisten täytekyvien kärjissä, kompassin neuloissa, pitkäikäisissä gramofonin neuloissa ja kellon koneistoissa. Osmium on kova ja korroosionkestävä metalli, joten se soveltui hyvin näihin käyttökohteisiin. Osmiumia käytettiin myös vuonna 1897 keksityssä hehkulampun hehkulangassa, mutta sen huomattiin olevan hyvin herkkä katkeamaan ja se korvattiin vuonna 1905 tantaalilla, joka edelleen korvattiin volframilla.<sup>22</sup>

Nykyään osmiumia käytetään osmiumtetroksidina biologisena väriaineena elektronimikroskoopitutkimuksissa. Se toimii rasvahappojen silloittajana kalvojen välillä. Osmiumtetroksidi on uniikki siinä mielessä, että se kykenee järjestämään molekyylit paikalleen ja lisäksi korostamaan näytteen ominaisuuksia. Osmiumtetroksidia käytetään myös

hapettumiskatalyyttinä erityisesti olefiinien hapettamisessa cis-dioleiksi. Vuonna 2009 julkaistiin osmiumpohjaisia syöpälääkkeitä, joiden on havaittu olevan tehokkaita munasarja- ja paksusuolisyöpään, joihin esimerkiksi platinapohjainen sisplatiini ei tehoa, mutta niitä ei ole vielä tutkittu ihmisellä.<sup>22,33</sup>

#### 4.6 Iridium

Iridium on kova, hauras, kiiltävä ja hopeanvalkoinen metalli. Iridiumilla on osmiumin jälkeen toiseksi suurin tiheys. Sen tiheys on  $22,562 \text{ g/cm}^3$  ja moolimassa  $192,217 \text{ g mol}^{-1}$ . Iridium ei reagoi veden, ilman eikä happojen kanssa. Se liukenee ainoastaan sulaan natriumsyanidiin ja kaliumsyaniidiin. Iridiumilla on 36 isotooppia massaluvuilla 164-199. Ainoastaan kaksi isotooppia esiintyy luonnollisesti ja ne ovat iridium-191 ja iridium-193. Pysyvin radioaktiivinen isotooppi on iridium-192, jonka puoliintumisaika on 74 vuorokautta.<sup>22</sup>

Iridiumin löysi vuonna 1803 Smithson Tennant samalla osmiumin kanssa. Platinan liuotuksesta jäänyt jäännös sisälsi iridiumia ja osmiumia. Hän nimesi toisen metallin iridiumiksi, koska sen suolat ovat värikkäitä. Nimi juontaa latinankielen sanasta iris, joka tarkoittaa sateenkaaren jumalaa.<sup>22</sup>

Iridiumia on maankuoressa keskimäärin  $3 \text{ ng kg}^{-1}$ , joten se on todella harvinainen. Iridiumia on löydetty sitoutumattomana metallina ja kahtena iridium-osmium seoksena eli osmiridiumina ja iridosmiinina, joista osmiridium on yleisempi. Suurin osa iridiumista saadaan nikkelintuotannon sivutuotteena ja suurin osa siitä saadaan Kanadasta. Iridiumia tuotetaan vuosittain noin 3 tonnia. Varantoja ei ole arvioitu, mutta iridiumrikkaita lähteitä on havaittu Etelä-Afrikassa, Venäjällä ja Kanadassa yhdessä muiden PGM:en kanssa.<sup>22</sup>

Tuotetusta iridiumista 25 % käytetään kemianteollisuudessa katalyyttinä. Esimerkiksi etikkahapon valmistuksessa käytetty cativa-prosessi käyttää katalyyttinä iridiumkompleksia. Toiset 25 % käyttää elektroniikkateollisuus ja kolmannen 25 % elektrokemiallinen teollisuus. Iridiumia käytetään elektrokemiassa anodien valmistukseen. Sydämentahdistimet sisältävät platina-iridium elektrodeja. Radioaktiivinen iridium-192 lanka päällystettynä platinalla voidaan asettaa syöpäpotilaan kehoon kuljettamaan säteilyannoksia syöpähoitojen aikana.<sup>33</sup> Loput 25 % tuotetusta iridiumista päätyy upokkaisiin, sytytystulppiin ja erilaisiin seoksiin, joilta vaaditaan kestävyyttä. Iridiumupokkaita käytetään kristallien ja safiirien valmistuksessa, joita tarvitaan robottiohjattujen hitsaajien lasereissa. Iridium on kaikista metalleista kestävin korroosiota vastaan. Siksi sitä on aikanaan käytetty

päällysteenä täyttekynien kärjissä ja kompassien koneistoissa. Standardikilogramma on valmistettu myös osaksi iridiumista, sillä se on platinan ja iridiumin seos. Ilmailuala käyttää iridiumia pitkäikäisten moottorin osien valmistukseen ja iridium-titanium seosta käytetään korroosionkestävissä putkissa erilaisissa syvän veden projekteissa. Lisäksi iridiumia voidaan käyttää koruteollisuudessa lisäaineena parantamaan tuotteiden kestävyysominaisuuksia.<sup>22</sup>

#### 4.7 Kultra

Kultra on pehmeä, kiiltävä ja kellertävä metalli. Kullin tiheys on  $19,3 \text{ g/cm}^3$  ja sen atomimassa on  $196,967 \text{ g mol}^{-1}$ . Kultra ei reagoi ilman, veden, emäksien eikä happojen kanssa, lukuunottamatta kuningasvettä ja seleenihappoa. Ylikriittinen vesi myös liuottaa kultraa. Kultraa on helppo työstää sen pehmeuden ansiosta. Vaikka kultra on kemiallisesti heikosti reagoiva, tunnetaan sen muodostamia yhdisteitä pääosin hapetusasteella +1 ( $\text{AuCl}$ ). Myös hapetusasteilla +3 ( $\text{AuF}_3$ ) ja +5 ( $\text{AuF}_5$ ) olevia yhdisteitä tunnetaan. Kultra-atomit voivat myös muodostaa häkkirakenteita.<sup>22</sup>

Kultra on ollut tunnettu jo esihistorialliselta ajalta ja se onkin yksi ensimmäisistä metalleista, joita on työstetty. Kultraa on ollut helppo löytää virtaavasta joesta hippuina, mistä se on ollut helppo huuhtoa talteen. Niili on ollut tärkeä kullin lähde, mutta 2000 eaa. egyptiläiset alkoivat louhimaan kultraa etelä-Egyptin Numibiasta. Heidän kullin käyttönsä oli runsasta, sillä esimerkiksi faarao Tutankhamonin kuoleman maski ja arkku oli päällystetty suurella määrällä kultraa ja myös nykyisen Irakin alueen haudoista on löydetty taidokkaasti tehtyjä kultakoruja. Kullin kemiallinen merkki Au juontaa latinan kielen sanasta aurum tarkoittaen auringonnousun hehkua.<sup>22</sup>

Kultraa on maankuoressa keskimäärin  $1 \mu\text{g kg}^{-1}$ . Kultra esiintyy pääasiassa metallina, joskus kiteinä mutta yleisimmin jyvänä ja hiutaleina muissa kivissä. On myös muutamia kultamalmeja kuten sylvaniitti  $[(\text{AuAg})\text{Te}_4]$  sisältäen kultraa, hopeaa ja telluuria. On arvioitu, että viimeisen 500 vuoden aikana kultraa on louhittu noin 160 000 t. Suurin koskaan löydetty kultahippu on nimeltään welcome stranger ja se löydettiin Australian Victoriasta vuonna 1869 painaen noin 71 kg. Lisäksi Australiasta on löydetty suuria kultakimpaleita, joista yksi painoi 235 kg sisältäen kultraa 93 kg.<sup>22,34</sup>

Maailmassa yli 80 valtiolla on kultakaivoksia. Kaivettu kultra erotetaan yleisimmin muusta kiviaineksesta käyttämällä natriumsyanidia. Tämä muodostaa kullin kanssa vesiliukoisen ionin  $\text{Au}(\text{CN})_4^-$  ja liuokseen lisäämällä sinkkiä saadaan kultra saostettua metalliksi. Haasteellisista sulfidimalmeista on erotettu kultraa käyttämällä bakteeria, joka hajottaa rikkiä käyttäen sitä

polttoaineenaan. Jäljelle jää kaikki kulta mitä sulfidimalmeissa on, kun syanidimenetelmällä saadaan talteen vain noin puolet. Tätä menetelmää käytettiin Youanmin kultakaivoksessa Australiassa.<sup>22</sup> Myös Suomessa on muutamia kultakaivoksia, joista Suomen ja koko Euroopan suurin on Kittilän kultakaivos. Kaivoksen vuosituotanto on noin 6000 kg kultaa ja kaivoksen on arvioitu olevan toiminnassa vuoteen 2035.<sup>35</sup> Taulukossa 7 on esitetty kullan tuotantomäärät ja arvioidut varannot vuonna 2017.

Taulukko 7: Kullan tuotantomäärät ja arvioidut varannot vuonna 2017.<sup>36</sup>

Maa	Tuotanto (t)	Varannot (t)
Yhdysvallat	245	3000
Australia	300	9800
Brasilia	85	2400
Kanada	180	2200
Kiina	440	2000
Ghana	80	1000
Indonesia	80	2500
Kazakstan	70	1000
Meksiko	110	1400
Papua-Uusi-Guinea	60	1300
Peru	155	2300
Venäjä	255	5500
Etelä-Afrikka	145	6000
Uzbekistan	100	1800
Muut	845	12 000
Yhteensä	3150	54 000

Kultaa käytetään mm. harkoissa, koruteollisuudessa, lasissa, elektroniikassa, lääketieteessä ja hammaskorjauksissa. Kullan puhtausasteesta koruteollisuudessa voidaan puhua karaateista, jolloin puhdas kulta on 24 karaattia. Muita karaattiasteita ovat 22 K (kultaa 92 %), 18 K (75 %), 14 K (58 %) ja 9 K (38 %). Matalan karaattipitoisuuden kullassa on käytetty pinnoitteena paljon hopeaa tai kuparia sekä pieni määrä sinkkiä kovettamaan sitä. Koruteollisuus kuluttaa noin 75 % tuotetusta

kullasta. Koruteollisuudessa kullan väriä voidaan muuttaa lisäämällä siihen jotain muuta metallia. Silloin voidaan puhua mm. valkokullasta (esim. 90 % Au, 10 % Ni), punakullasta (esim. 50 % Au, 50 % Cu), viherkullasta (73 % Au, 27 % Ag) ja mustakullasta (75 % Au, 25 % Co).<sup>22</sup>

Kullalla on äärimmäisen hyvä muokattavuus ja siitä saadaan tehtyä todella ohuita filmejä. Kultaa voidaan käyttää pinnoitteina ilmailualan tuotteissa, jotka altistuvat koville lämpötiloille, tyhjiölle tai korkealle säteilylle. Kultaa voidaan käyttää heijastamaan infrapunasäteilyä esimerkiksi isojen rakennusten ikkunoissa estämään auringon lämpöä. Elektroniikassa kullasta voidaan muodostaa ohuita filmejä pinnoittamaan liittimiä ja piirilevyjä suojaamaan kuparikomponentteja ja juotettavuutta. Kulta on erinomainen pinnoitettaessa liittimiä, sillä se kestää äärimmäisen hyvin korroosiota ja liittimet eivät hajoa niin helposti. Kultapinnoitteita käytetään myös kellojen hammaspyörissä, tekoraajojen nivelissä sekä halvoissa koruissa.<sup>22</sup>

Kultaa voidaan käyttää katalyyttinä hiilimonoksidin (CO) hapettamisessa hiilidioksidiksi (CO<sub>2</sub>). Teollisuudessa kultaa käytetään katalyyttinä nanopartikkelimuodossa. Sitä käytetään uuden tyyppisissä suojamaskeissa ja polttokennoissa hävittämään kaikki CO jäämät. On myös mahdollista, että kulta voisi tulla osaksi katalyysattoria korvaamaan huomattavasti kalliimman platinan.<sup>22</sup>

Kulta on osana lääketieteellistä hoitoa nivelreumaa vastaan. Lääkkeenä sen tehon alkamisessa voi kestää jopa 10 viikkoa. Haittapuolena on, että hoitoa ei voi jatkaa loputtomiin haittavaikutusten vuoksi, sillä kulta alkaa kerääntyä kehoon. Kultaa sisältäviä lääkkeitä voidaan käyttää myös joihinkin loistauteihin ja syöpiin. Hammaslääketieteessä kultaa käytetään vuodessa noin 60 tonnia hampaiden korjauksissa käytettäviin täyteaineisiin, kruunuihin ja implantteihin. Hammaskultaan on lisätty hopeaa ja palladiumia sekä pieni määrä sinkkiä kovettamaan sitä, mutta kullan osuus on noin 75%.<sup>22</sup>

## 4.8 Hopea

Hopea on pehmeä metalli ja sille on ominaista sen hopeanvärinen hohto, kun metalli on kiillotettu. Hopean tiheys on 10,5 g/cm<sup>3</sup> ja sen atomimassa on 107,8682 g mol<sup>-1</sup>. Hopea on muokattavaa ja taottavaa kuten kulta. Hopeaa voidaan takoa erittäin ohueksi, lähes läpinäkyväksi. Hopea ei reagoi veden eikä hapen kanssa mutta se reagoi hiljalleen ilmassa olevien rikkiyhdisteiden kanssa muodostaen hopean pinnalle tumman sulfidikerroksen. Hopea liukenee rikki- ja typpihappoon. Yleisimmin hopea muodostaa +1 hapetusasteen yhdisteitä (AgCl, AgNO<sub>3</sub>) mutta myös harvemmin korkeamman hapetusasteen +2 yhdisteen (AgF<sub>2</sub>) ja +3 kompleksi-ionin (AgF<sub>4</sub><sup>-</sup>).<sup>22</sup>

Vaikka hopeamalmit ovat paljon yleisempiä kuin kultamalmit, tuli hopea käyttöön vasta paljon myöhemmin. Tämä johtuu siitä, että maaperästä sitä löydetään harvemmin metallisena. Kun hopeaa löydettiin ensi kertoja muinaisesta Egyptistä, oli se paljon arvokkaampaa kuin kulta. Hopeaa on puhdistettu jo noin 2500 eaa. Ateenan ja sen sivilisaation kasvun myötä perustettiin myös paikallisia hopeakaivoksia noin 600-300 eaa. Vuosituotanto oli tuolloin noin 30 tonnia ja pääosin hopeamalmi oli galeniittia eli lyijyhohdetta. Kaivokset toimivat myös Rooman imperiumin aikakauden. Etelä-Amerikan rikkaat hopeavarannot tulivat paremmin saataville Espanjan suorittaman asteekkivaltakunnan valloituksen jälkeen, jolloin vuonna 1535 löydettiin Perusta, vuonna 1545 Boliviasta ja vuonna 1548 Meksikosta rikkaita hopeaesiintymiä. Hopean nimi tulee anglosaksisen kielen sanasta *siolfur*. Hopean kemiallinen symboli *Ag* tulee latinan kielen sanasta *argentum* tarkoittaen valkeaa hohtoa.<sup>22</sup>

Hopeaa on maankuoressa keskimäärin  $70 \mu\text{g kg}^{-1}$  eli huomattavasti enemmän kuin muita jalometalleja. Mineraalirikkailla alueilla, joissa on aiemmin ollut hopeakaivantoja voi hopeaa olla jopa  $40 \text{ mg kg}^{-1}$ . Metallinen hopea voi esiintyä luonnollisesti kiteinä tai kullan kanssa seoksena, jolloin puhutaan elektrumista. Elektrumin hopeapitoisuus on yleensä 20-35 m-%<sup>37</sup>. Pieniä metallisen hopean esiintymiä löytyy Norjasta, Saksasta ja Meksikosta. Hopeamalmeja ovat esimerkiksi akantiitti (hopeasulfidi,  $\text{Ag}_2\text{S}$ ) ja stephaniitti (hopea antimonisulfidi,  $\text{Ag}_5\text{SbS}_4$ ), joista akantiitti on tärkeämpi ja sitä louhitaan Meksikossa, Boliviassa ja Hondurasissa. Stephaniittia saadaan louhittua Kanadassa. Muita malmeja ovat mm. sarvihopea (hopeakloridi,  $\text{AgCl}$ ) ja hopea arsenidi ( $\text{Ag}_3\text{As}$ ). Vain noin neljännes tuotetusta hopeasta saadaan sille omistautuneista kaivoksista, sillä yleisimmin hopeaa tuotetaan sivutuotteena muiden metallien kuten kuparin, lyijyn, sinkin ja kullan louhinnasta. Muita hopean suuria tuottajamaita ovat Peru, USA ja Australia.<sup>22</sup> Suomessa tuorein hopeakaivos on Sotkamo Silver Oy, jonka toiminnan on määrä alkaa maaliskuussa 2019 ja arvioitu tuotantomäärä vuodessa on noin 45 t hopeaa.<sup>38</sup> Taulukossa 8 on esitetty hopean tuotantomäärät ja varannot vuonna 2018.

Taulukko 8: Hopean tuotantomäärät ja varannot vuonna 2018.<sup>39</sup>

Maa	Tuotanto (t)	Varannot (t)
Yhdysvallat	900	25 000
Argentiina	1100	ei ilmoitettu
Australia	1200	89 000
Bolivia	1200	22 000
Chile	1300	26 000
Kiina	3600	41 000
Meksiko	6100	37 000
Peru	4300	110 000
Puola	1300	110 000
Venäjä	1200	45 000
Muut	4800	57 000
Yhteensä	27 000	560 000

Hopealla on kolme hyvää ominaisuutta: sillä on korkea sähkönjohtokyky, lämmönjohtokyky sekä heijastavuus. Tämän vuoksi hopeaa on ollut käytössä kauan erilaisissa sovelluksissa. Elektronisissa laitteissa hopeaa on käytetty sen hyvän sähköpiirien muodostamis- ja katkomisominaisuuksien vuoksi. Tämä on hyödyllinen mm. sähköpianossa sekä historiallisissa sähkösanoma eli telegrammilaitteistoissa. Lämmönjohtavuuden ansiosta hopeajuotetta käytetään timanttihiomapyörien valmistuksessa, jolloin muodostunut lämpö saadaan johdettua tehokkaammin pois.<sup>22</sup>

Hyvän heijastavuuden ansiosta hopeaa on käytetty aterimissa ja astioissa sekä koruissa, palkinnoissa ja peileissä. Pöytähopeaksi kutsutuissa astioissa on yleisimmin käytetty metalliseosta, jota kutsutaan Sterling hopeaksi. Sterling hopea sisältää kansainvälisen standardin mukaan vähintään 92,5 % hopeaa ja 6,5 % muuta metallia, joka on yleisimmin kuparia. Puhdas hopea on liian pehmeää käytettäväksi astioissa, joten kupari lisää metallin kovuutta.<sup>40</sup> Koruissa käytettävä metalliseos sisältää tyypillisemmin noin 80 % hopeaa ja 20 % kuparia. Elektrolyyttisesti pinnoitettu nikkelihopea oli aikanaan suosittu ruokailuvälineissä.<sup>22</sup>

Valokuvien kehittämisessä hopea on ollut tärkeä elementti ja osa käyttää sitä edelleen. Hopeabromidia ja -jodidia tarvitaan valokuvafilmissä sen valoherkkyyden vuoksi. Kun valo kulkee kameran läpi ja osuu filmille, hajoaa hopeabromidi tai -jodidi hopea-atomeiksi. Filmin kehitysvaiheessa filmi laitetaan kehitysliuokseen, jolloin hopeasuola hajoaa enemmän hopea-atomeiksi ja muodostuu negatiivi. Kun negatiivi on tarpeeksi muodostunut, liuotetaan reagoimaton hopeabromidi tai -jodidi kiinnitysliuoksessa jättäen jälkeensä valokuvafilmin. Hopeasuolat tulevat olemaan edelleen tärkeä osa valokuvausta digitalisaatiosta huolimatta, sillä se tuottaa tarkkoja kuvia ja suojaa niitä laittomilta kopioilta. Valoon reagoivat lasit ja ikkunat toimivat samalla periaatteella, jolloin auringonvalo saa lasissa olevat  $\text{Ag}^+$  -ionit muuttumaan metalliseksi hopeaksi tummentaen lasin.<sup>22</sup>

Hopeaa voidaan myös käyttää tuhoamaan vaarallisia aineita kuten hermokaasuja. Tällöin hopeanitraattia laitetaan sähkökemialliseen kennoon typpihapon ollessa elektrolyytinä. Kun kenno saa sähkövirtaa, muodostuu  $\text{Ag}^{2+}$  -ioneja jotka ovat voimakkaasti hapettavia ja kykenevät reagoimaan vaarallisten aineiden kanssa muodostaen hiilidioksidia, vettä ja suoloja. Hopealla voidaan vaihtoehtoisesti sterilisoida uima-altaita kloorauksen sijaan. Lisäksi sukissa, alusasuiissa ja tietyissä urheiluasusteissa voidaan käyttää hopeakuituja estämään hajua aiheuttavien bakteerien muodostumista.<sup>22</sup>

Lääketieteessä hopean on havaittu olevan tehokas tuhoamaan bakteereja. Tekoniveliä voidaan pinnoittaa hopealla, jotta bakteerikontaminaatiolta välttyttäisiin. Hopean on havaittu tehoavan myös antibiooteille resistentille bakteereille, viruksille ja sienille. Hammashoidossa hopeaa voidaan lisätä hampaan täyteaineisiin.<sup>22</sup>

#### 4.9 Hinnat

Taulukossa 9 on esitetty jalometallien maailman markkinahinnat Yhdysvaltain dollareina per kilogramma vuoden 2019 ensimmäisellä neljänneksellä. Hinnat vaihtelevat koko ajan maailman taloustilanteen, saatavuuden ja markkinoiden mukaan.



Taulukko 9: Jalometallien hinnat vuoden 2019 ensimmäisellä neljänneksellä.<sup>41</sup>

Alkuaine	Hinta (USD/kg)
Pd	43 930
Pt	26 500
Rh	80 780
Ru	8 680
Os <sup>42</sup>	12 860
Ir	47 580
Au	42 000
Ag	550

#### 4.10 Jalometallien määrät jätevesilietteessä

Krüger *et al.*<sup>12</sup> ilmoittivat tutkimuksessaan viiden jalometallien (Pd, Rh, Ag, Pt ja Au) pitoisuudet jätevesilietetuhkassa, jotka on esitetty taulukossa 10. Pitoisuudet on esitetty taulukossa 2. Palladiumia on tuhkassa konsentroituneena 0,147 mg kg<sup>-1</sup>, mikä on maankuoren pitoisuuteen (0,6 µg kg<sup>-1</sup>)<sup>22</sup> verrattuna moninkertainen määrä. Myös muita jalometalleja on lietetuhkassa enemmän kuin maankuoressa, mutta etenkin hopean huomattavan suuri määrä on mielenkiintoinen.

Taulukko 10: Krüger *et al.*<sup>12</sup> saamat pitoisuudet jalometalleille jätevesilietetuhkalle.

Jalometallit	Pd	Pt	Rh	Ag	Au
c (mg kg <sup>-1</sup> )	0,147	0,169	0,010	12,5	1,2

Jackson *et al.*<sup>43</sup> tutkivat PGM -pitoisuuksia Yhdistyneiden Kansakuntien jätevesilietteistä ja poltettujen jätevesilietteiden tuhkista sekä niiden lähdettä jätevesilietteissä. He havaitsivat PGM:en pitoisuuksissa vaihtelua lietteiden ja tuhkien välillä. Sheffieldin jätevesilietteessä havaittiin olevan platinaa ja palladiumia kumpaakin enintään 80 ppb (ppb, parts per billion) kun Birminghamin lietteessä platinaa oli 192 ppb ja palladiumia 191 ppb. Rodiumin, ruteniumin, iridiumin ja osmiumin pitoisuudet ovat huomattavasti alhaisemmat lietteessä pitoisuuksien ollessa Sheffieldin lietteessä alle 10 ppb ja Birminghamin lietteessä alle 20 ppb. Poltetussa lietetuhkassa pitoisuuksien havaittiin

olevan huomattavasti korkeammat, jolloin korkeimmat mitatut pitoisuudet Sheffieldin tuhkassa oli platinaa 457 ppb ja palladiumia 573 ppb. Birminghamissa vastaavat pitoisuudet olivat platinaa 602 ppb ja palladiumia 585 ppb. Tulosten perusteella lietteen Pt, Pd ja Rh -pitoisuudet ovat suhteessa alueiden asukaslukuun ja autojen määrään. Heidän mukaansa Pt:n, Pd:n ja Rh:n pitoisuudet lietteessä selittyvät pääasiassa autojen päästöistä ja katalysaattoreista metallien päätyessä tiepölyyn ja edelleen hulevesien mukana viemäriin. Ir:n, Ru:n ja Os:n pitoisuudet Sheffieldissä ja Lontoossa eivät selity autojen katalysaattoreilla vaan heidän mukaansa niiden lähde on mahdollisesti teollisuudesta.<sup>43</sup>

Leopold *et al.*<sup>44</sup> tutkivat palladiumin määrää tunneleiden tiepölyssä vuosien 1994 ja 2007 välissä sekä jätevesilietteiden tuhkassa vuosien 1972 ja 2006 välissä. Lietetuhkanäytteitä oli arkistoitu Stuttgartissa sijaitsevalta polttolaitokselta vuodesta 1972. Tutkimuksen tarkoituksena oli havainnollistaa palladiumin päätymistä jätevesilietteeseen ja tiepölyyn ajoneuvojen katalysaattoreista sekä hammaslääkäreiden käyttämistä palladiumia sisältävistä korjausaineista. Tuloksena he saivat vuonna 1994 otetuille tiepölynäytteille Pd:n pitoisuudeksi 14-22  $\mu\text{g kg}^{-1}$ . Vuonna 2007 samoista tunneleista otetuille näytteille Pd:n pitoisuudet olivat kasvaneet 311-516  $\mu\text{g kg}^{-1}$ . Tiepölynäytteiden pitoisuuksien kasvaminen johtuu heidän mukaansa pääasiassa Pd:a sisältävien ajoneuvojen katalysaattorien käyttöönotosta vuonna 1994. Lietetuhkanäytteissä Pd:n määrä kasvoi vuoden 1972 ja 1987 välillä pitoisuudesta 69  $\mu\text{g kg}^{-1}$  pitoisuuteen 405  $\mu\text{g kg}^{-1}$ . Samalla hopean määrä lietetuhkassa pieneni, jolloin heidän mukaansa Pd päätyy jätevesilietteeseen pääosin hammaslääketieteen käyttämistä Pd -metalliseoksista. Vuonna 2006 Pd:n määrä lietteessä oli laskenut 150  $\mu\text{g kg}^{-1}$ , joka on mahdollisesti seurausta sen käytön vähenemisestä hammaslääketieteessä, koska Pd:lla on havaittu olevan allergisoivia vaikutuksia.<sup>44</sup>

## 5. Harvinaiset maametallit

Harvinaisiin maametalleihin (REE, rare earth elements) kuuluu jaksollisen järjestelmän ryhmän kolme alkuaineista yhteensä 17 alkuainetta. Alkuaineilla on keskenään samankaltaiset kemialliset ominaisuudet. Harvinaisista maametalleista käytetään yleensä REE -lyhennettä, mutta IUPAC:n mukaan virallinen nimitys REM (REM, rare earth metals). Harvinaisiin maametalleihin kuuluu skandium (järjestysnumero 21), yttrium (39) sekä kaikki lantanoidit (57-71). Lantanoideihin kuuluvat alkuaineet lantaanista (La) lutetiumiin (Lu). Harvinaisten maametallien jaotteluun on useita tapoja, mutta yleisimmin käytetty tapa on jakaa metallit kevyisiin harvinaisiin maametalleihin (LREE, light rare earth elements) ja raskaisiin harvinaisiin maametalleihin (HREE, heavy rare earth elements). LREE:hin kuuluvat alkuaineet lantaanista gadoliniumiin ja HREE:hin terbiumista lutetiumiin ja yttrium. Yttriumilla on samankaltaiset kemialliset ominaisuudet dysposiumin ja holmiumin kanssa, joten se on luokiteltu HREE:hin. Skandium puolestaan eroaa kemiallisilta ominaisuuksiltaan muista REE:sta joten sitä ei ole luokiteltu näihin ryhmiin.<sup>45</sup> Taulukossa 11 on esitetty harvinaisten maametallien kemiallinen merkki, järjestysnumero ja atomin elektronikonfiguraatio.

Elektronikonfiguraatioista havaitaan niiden jakautuvan kahteen tyyppiin;  $6s^25d^14f^{n-1}$  ja  $6s^24f^n$ . REE:en samankaltaiset elektronikonfiguraatiot ja kemialliset ominaisuudet perustuvat näiden kahden elektronikonfiguraatiotyypin 5d ja 4f kuoren elektronien samankaltaisiin energioihin neutraalilla atomilla. REE:en ionisaatiopotentiaali on verrattain matala ja tämän vuoksi se on elektropositiivinen ja muodostaa ionisia yhdisteitä luonnossa. Pääasiassa REE:t muodostavat vain  $M^{3+}$  -muodon, mutta joillakin metalleilla esiintyy myös +2 ja +4 muotoja.<sup>46(s.8)</sup>

Ensimmäisenä harvinaisista maametalleista löydettiin yttrium suomalaisen kemistin Johan Gadolinin toimesta vuonna 1794. Yttrium sai nimensä ruotsalaisen kylän Ytterbyn mukaan, josta yttriumia sisältänyt mineraali löydettiin. Mineraali nimettiin myöhemmin gadoliniitiksi Gadolinin mukaan. Muut luonnollisesti esiintyvät harvinaiset maametallit löydettiin seuraavan sadan vuoden aikana. Pitkä aika johtuu luultavasti siitä, että harvinaiset maametallit esiintyvät aina luonnossa sitoutuneena toisiinsa. Metallien kemiallisten ja fysikaalisten ominaisuuksien samankaltaisuuden vuoksi niiden erottaminen toisistaan vaatii kalliita erotusprosesseja. Viimeisenä syntetisoitiin prometium vuonna 1947.<sup>45,47</sup>

Taulukko 11: Harvinaisten maametallien kemiallinen merkki, järjestysnumero ja atomin elektronikonfiguraatio.<sup>20</sup>

Alkuaine	Kemiallinen merkki	Järjestysnumero	Elektronikonfiguraatio
Skandium	Sc	21	[Ar]4s <sup>2</sup> 3d <sup>1</sup>
Yttrium	Y	39	[Kr]5s <sup>2</sup> 4d <sup>1</sup>
Lantaani	La	57	[Xe]6s <sup>2</sup> 5d <sup>1</sup>
Cerium	Ce	58	[Xe]4f <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup> 5d <sup>1</sup>
Praseodyymi	Pr	59	[Xe]4f <sup>3</sup> 6s <sup>2</sup>
Neodyymi	Nd	60	[Xe]4f <sup>4</sup> 6s <sup>2</sup>
Prometium	Pm	61	[Xe]4f <sup>5</sup> 6s <sup>2</sup>
Samarium	Sm	62	[Xe]4f <sup>6</sup> 6s <sup>2</sup>
Europium	Eu	63	[Xe]4f <sup>7</sup> 6s <sup>2</sup>
Gadolinium	Gd	64	[Xe]4f <sup>7</sup> 6s <sup>2</sup> 5d <sup>1</sup>
Terbium	Tb	65	[Xe]4f <sup>9</sup> 6s <sup>2</sup>
Dysprosium	Dy	66	[Xe]4f <sup>10</sup> 6s <sup>2</sup>
Holmium	Ho	67	[Xe]4f <sup>11</sup> 6s <sup>2</sup>
Erbium	Er	68	[Xe]4f <sup>12</sup> 6s <sup>2</sup>
Tulium	Tm	69	[Xe]4f <sup>13</sup> 6s <sup>2</sup>
Ytterbium	Yb	70	[Xe]4f <sup>14</sup> 6s <sup>2</sup>
Lutetium	Lu	71	[Xe]4f <sup>14</sup> 6s <sup>2</sup> 5d <sup>1</sup>

### 5.1 Esiintyminen maankuoressa ja tuotanto

Nimi harvinaiset maametallit on nimityksenä harhaanjohtava. Aikanaan kuviteltiin, että harvinaisia maametalleja saadaan eristettyä vain harvinaisista mineraaleista. Kun tutkitaan REE:en pitoisuuksia maankuoressa havaitaan, etteivät harvinaiset maametallit olekaan niin harvinaisia. Harvinaisten maametallien pitoisuudet maankuoressa on esitetty taulukossa 12.

Taulukko 12: Harvinaisten maametallien pitoisuudet maankuoressa.<sup>46(s.58)</sup>

Alkuaine	Pitoisuus maankuoressa (mg kg <sup>-1</sup> )
Sc	5-22
Y	28-70
La	5-39
Ce	20-70
Pr	3,5-9,2
Nd	12-41,5
Pm	ei esiinny luonnossa
Sm	4,5-8
Eu	0,14-2
Gd	4,5-8
Tb	0,7-2,5
Dy	4,5-7,5
Ho	0,7-1,7
Er	2,5-6,5
Tm	0,2-1
Yb	0,33-3,2
Lu	0,8-1,7

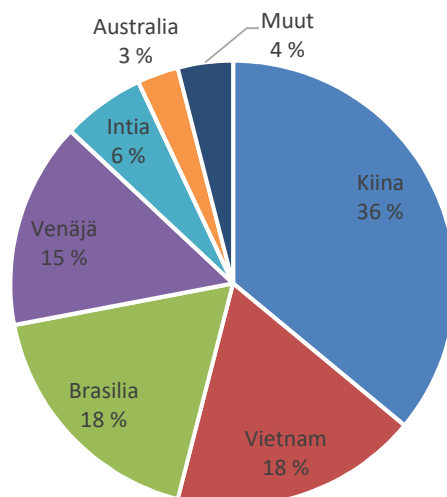
Harvinaiset maametallit ovat levittäytyneet laajalle alueelle maankuoressa, joten niiden louhiminen on haastavaa. Niitä esiintyy lähes ympäri maapalloa ja ne ovat konsentroituneet mm. karbonaatteihin, silikaatteihin ja fosfaatteihin.<sup>47</sup> REE:t esiintyvät aina seoksina sisältäen useampia harvinaisia maametalleja. Niitä löydetään basalteista, graniiteista, gneissistä, savikivestä, savista ja silikaattikivistä. Kaikista runsaiten REE:sta maankuoressa on ylivoimaisesti ceriumia. Seuraavaksi runsaiten on neodyymiä ja lantania, joita on noin puolet ceriumin pitoisuudesta. Kaikista runsaiten esiintyviä REE:ja on maankuoressa enemmän kuin kuparia, lyijyä, kultaa ja platinaa. Kaikista vähiten maankuoressa esiintyy lutetiumia. Monet REE:t eivät ole rikastuneet tarpeeksi mineraaleihin, jotta niiden erottaminen olisi taloudellisesti kannattavaa.<sup>48</sup> Kaikista tärkeimpiä REE mineraaleja ovat mm.

bastnäsiitti, monatsiitti, ksenotiimi ja gadoliniitti.<sup>45</sup> Kuvassa 6 on esitetty erilaisia REE mineraaleja. Mineraalien koostumus vaihtelee sen mukaan, mistä se on peräisin. Esimerkiksi bastnäsiittissa suurin osa on ceriumia (noin 50 %), seuraavaksi eniten on lantaania (20-30 %), neodyymiä (12-20 %) ja praseodyymiä (noin 5 %). Muita REE:ja esiintyy tyypillisesti alle 1 % kutakin metallia.<sup>20(ss. 1008)</sup>



Kuva 6: REE mineraaleja. Ylärivissä vasemmalta alkaen bastnäsiitti, monatsiitti, seriitti ja lopariitti sekä alarivissä ksenotiimi, gadoliniitti ja eukseniitti.<sup>45</sup>

Kaikkiaan REE varantoja on maailmassa 34 valtion alueella. Suurimmat louhittavat varannot maailmassa on Kiinalla ja samalla se on myös maailman suurin REE:en tuottaja. Yhteensä Aasiassa REE reservejä on 14 maan, Afrikassa 10 maan ja Euroopassa 6 maan alueella. Lisäksi muita alueita on Australiassa, Pohjois-Amerikassa ja Brasiliassa. Hiljalleen muidenkin maiden kuin Kiinan reservien louhinta on alkanut tulla kannattavaksi ja kilpailukykyiset markkinat REE:sta on odotettu korvaavan Kiinan dominoivat markkinat. Kiinan hallinto päätti vuonna 2010 alentaa asetettua vientikiintiötä harvinaisille maametalleille geopoliittisista ja ympäristösyistä. Tämä aiheutti REE:en hintojen kasvun ennätyslukemiin, sillä muut maat ovat olleet riippuvaisia Kiinan tuotannosta. Tämän seurauksena alettiin etsiä aktiivisesti uusia varantoja ja vuonna 2012 avattiin uudelleen aikaisemmin suljettu Mountain Passin kaivos Kaliforniassa. Vuonna 2013 hinnat palasivat takaisin kohtuullisiksi.<sup>45,49</sup> REE:en varantojen määrät maailmassa on esitetty kuvassa 7.



Kuva 7: REE varannot maailmassa vuonna 2017.<sup>50</sup>

Kuvasta 7 nähdään, että yli puolet REE varannoista sijoittuu Aasiaan Kiinan ja Vietnamin alueille sekä pieni osuus Intian alueelle. Brasilian ja Venäjän reservien osuus on yli kolmannes. Australiassa ja muissa maissa, joihin kuuluu Grönlanti, Yhdysvallat, Etelä-Afrikka, Kanada, Malawi, Malesia ja Thaimaa, reservejä on yhteensä noin 7 %. Yhteensä REE:en reservien määrä on noin 120 000 000 tonnia. REE:ja louhittiin vuonna 2017 yhteensä noin 130 000 tonnia. Kiinan ja Australian osuus louhinnasta oli yhteensä noin 125 000 tonnia. Yhdysvallat, Kanada, Grönlanti, Malawi ja Etelä-Afrikka ei louhinut yhtään.<sup>50</sup>

Suuria bastnäsiittiesiintymiä on löydetty Kiinasta ja Mountain Passin alueelta Kaliforniasta. Näistä esiintymistä muodostuu maailman suurin taloudellisesti merkittävä harvinaisten maametallien lähde. Maailman suurin REE esiintymä on Bayan Obon kaivoksessa Sisä-Mongoliassa, Kiinassa. Siellä bastnäsiitti ja monatsiitti saadaan rautamalmien louhinnan sivutuotteena. Titaanimalmin louhinnan sivutuotteena saadaan monatsiittia Australiassa, Brasiliassa, Intiassa, Koreassa, Malesiassa, Thaimaassa, Etelä-Afrikassa ja Yhdysvalloissa.<sup>45</sup>

## 5.2 Käyttökohteet

Harvinaisten maametallien käyttökohteita on useita. Niistä on tulossa tärkeitä metalleja vihreässä, vähähiilisessä taloudessa. Suositaan kasvattavat hybridi- ja sähköautot, tuulivoima ja fluoresoivat

valot aiheuttavat REE:en tarpeen ja hinnan kasvua. Yli 60 % REE:sta käytetään katalysointiin ja lasi-, valaistus-, ja metallurgisiin prosesseihin. Loput 40 % käytetään nopeasti kasvaviin teknologisiin kohteisiin kuten akkuihin, keramiikkaan ja magneetteihin. Eniten katalysoinnissa, lasiteollisuudessa ja valaistuksessa käytetään ceriumia (45 %), lantaania (39 %) ja yttriumia (8 %). Dysprosiumia, gadoliniumia, neodyymiä, praseodyymiä ja muita REE:ja tarvitaan vähemmän.<sup>51,52</sup> Kuvassa 8 on esitetty harvinaisten maametallien käyttökohteita ja prosenttiosuuksia vuonna 2008.

REE:en yksi suurimmista käyttökohteista on toimiminen katalyyttinä. Öljynjalostuksessa käytettävässä katalyyttisessä krakkauksessa pilkotaan raskaampia hiilivetyjä lyhyempiin ja kevyempiin hiilivetyihin. Tässä prosessissa katalyyttinä toimii zeoliitti, joka on dealuminisoitu ja korvattu harvinaisten maametallien oksideilla (REO, rare earth oxides) käyttäen ioninvaihtomenetelmää. REE:ja käytetään myös autojen katalysaattoreissa pääasiassa suojaavana pinnoitteena pääkatalyyteille (palladium ja platina). Lantaanioksidi ja ceriumoksidi ovat tärkeimmät REO:t katalyyttisissä prosesseissa.<sup>52</sup>

Lasiteollisuudessa REO:ja käytetään lisäaineena sekä kiillotusaineena. Lisäaineita lisätään lasiin jotta lasi saataisiin absorboimaan ultraviolettivaloa tai sen taitekerrointa halutaan muuttaa. Lisäksi REO:ja voidaan käyttää lisäaineena, jos halutaan värjätä tai kirkastaa lasia. Kirkastusjauhetta lisätään lasin valmistusvaiheessa, kun halutaan äärimmäisen kirkkaita lasipintoja. Ceriumoksidi ja lantaanioksidi ovat eniten käytettyjä REO:ja lasiteollisuudessa.<sup>52</sup>

Metallurginen teollisuus, poissulkien akkuteollisuus, käyttävät REE:ja lisäaineena pieniä määriä mm. raudassa ja teräksessä parantamaan metalliseoksen fysikaalisia ominaisuuksia. Eniten tässä kategoriassa käytetään ceriumoksidia, lantaanioksidia ja neodyymioksidia.<sup>52</sup>

Loisteaineita käytetään kuvaputkissa, fluoresoivissa valoissa ja muissa sovelluksissa, joissa tarvitaan valon värin muutosta. Tällaisia ovat esimerkiksi älypuhelimien ja televisioiden näytöt. Kaikki loisteaineet eivät sisällä REE:ja, mutta useimmat sisältävät. Loisteaineet muuttavat valon värin aineen sisältämien metallien ominaisuuksien mukaiseksi. Loisteaineissa käytetään eniten yttriumoksidia ja ceriumoksidia, mutta myös lantaanioksidia, europiumoksidia ja terbiumoksidia käytetään. 100 % europiumoksidin kulutuksesta kuluu loisteaineissa.<sup>48,52</sup>

Kehittyvillä markkinoilla, joihin kuuluu mm. keramiikka, magneetit ja ladattavat nikkeli-metalli-hydridiakut, käytetään iso osa tuotetuista REE:sta. Suurimmaksi osaksi näihin kohteisiin käytetään neodyymioksidia, lantaanioksidia, ceriumoksidia, praseodyymioksidia, yttriumoksidia, dysprosiumoksidia ja gadolinium- ja samariumoksidia.<sup>52</sup>

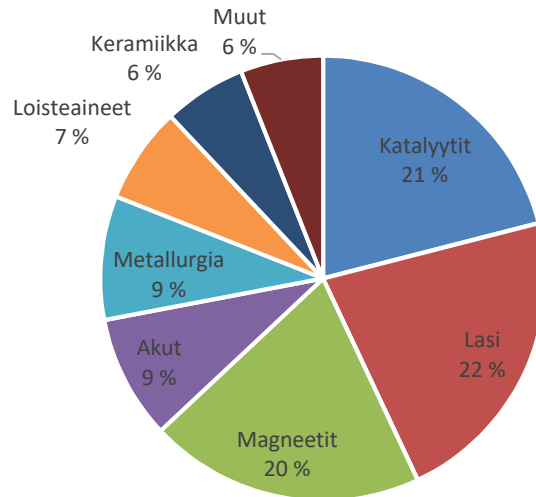


Keraamisien astioiden lasisiin pinnoitteisiin lisätään REO:ja, jotta lasitteen väriominaisuudet olisivat stabiilimmat. Yttriumoksidia voidaan lisätä zirconiaan ( $ZrO_2$ ), jolloin sen rakenteesta tulee korkeita lämpötiloja ja lämmönvaihteluita kestävä. Tätä stabilisoitua zirconiaa voidaan käyttää esimerkiksi pakokaasujen lambda-antureissa ja teollisissa prosesseissa mittaamaan happipitoisuutta sulassa lasissa, teräksessä sekä muissa metalleissa. Eniten keramiikassa käytetään yttriumia, mutta myös lantania, ceriumia, neodyymiä ja praseodyymiä käytetään.<sup>46(s. 40-42),52</sup>

REE:lla on hyvät magneettiset ominaisuudet. Tämän vuoksi niitä käytetään paljon pienissä ja isoissa sähkömoottoreissa ja generaattoreissa. Tällaisia pieniä moottoreita on esimerkiksi tietokoneen kovalevyissä ja auton sähköikkunoiden moottoreissa. Isompia moottoreita ovat mm. sähköauton moottorit ja tuulivoimalan generaattorit. Neodyymi-rauta-boori -magneetit ovat hyviä datansiirtoon käytettävissä magneeteissa sekä pienissä sähkömoottoreissa. Niitä käytetään myös lääketieteessä esimerkiksi magneettikuvauslaitteissa.<sup>46 (ss.36-38)</sup> Sähköauton moottorit voivat käyttää jopa 200 g neodyymiä ja 30 g dysprosiumia per moottori. Tuulivoimalan generaattori puolestaan saattaa sisältää jopa 1 t neodyymiä per megawatti. Eniten magneeteissa käytetään neodyymioksidia ja praseodyymioksidia sekä pienemmissä määrin dysprosiumoksidia, gadoliniumoksidia ja terbiumoksidia.<sup>52</sup>

Negatiiviset nikkeli-metalli-hydridi (NiMH) elektrodiakut ovat ladattavia paristoja ja akkuja. Ne sisältävät monia aineita, joiden pääasiallinen tehtävä on varastoida vetyä elektrodihilalle. Näihin aineisiin käytetään myös REE:ja. Kasvavan akkutarpeen vuoksi muiden materiaalien on toivottu korvaavan NiMH akut, jotta REE:ja ei kuluisi kohtuuttomasti. Eniten käytetään cerium- ja lantanioksidia. Lisäksi joskus käytetään myös neodyymi-, praseodyymi- ja samariumoksidia.<sup>52</sup>

Pienissä määrin REE:ja käytetään mm. erilaisissa kemikaaleissa, ase- ja puolustusteollisuudessa sekä satelliittijärjestelmissä. REE:ja käytetään mm suihkühävittäjän moottoreissa, ohjusten ohjausjärjestelmissä ja ohjustorjuntalaitteissa. Esimerkiksi suihkühävittäjän moottorissa niitä käytetään sulkueristeenä suojaamaan moottorin kuumia osia. Lisäksi REE:ja on käytetty radioaktiivisena lääkevalmisteena kasvainten sädehoidossa sekä lääketieteellisissä laitteissa.<sup>46(s.53-54),48,52</sup>



Kuva 8: REE:en käyttökohteet vuonna 2008 kokonaistuotettua määrää kohden.<sup>52</sup>

### 5.3 Harvinaisten maametallien määrät lietteessä

Krüger *et al.*<sup>12</sup> tutkimuksen mukaan REE:en kokonaismäärät saksalaisessa SSA:ssa vaihtelee 36,6 mg kg<sup>-1</sup> ja 729 mg kg<sup>-1</sup> välillä. Kaikkien näytteiden REE:en kokonaiskeskiarvotulos oli 136 mg kg<sup>-1</sup>. Heidän mukaansa tulos on samankaltainen kuin raportoidut maankuoren ja maaperän pitoisuudet. Lisäksi he vertasivat saatuja tuloksia yleisesti vertailuna käytettyyn australialaisen savikiven pitoisuuksiin, joita voidaan pitää luonnossa esiintyvänä pitoisuuksina, selvittääkseen REE:en lähdettä jätevesilietteessä. Tuloksena he havaitsivat metallien pitoisuuksien olevan samaa luokkaa kuin referenssimateriaalissa savikivessä, jolloin REE:en lähde on todennäköisesti luonnollinen.<sup>12</sup> Heidän tuloksensa on esitetty taulukossa 13.

Taulukko 13: Krüger *et al.*<sup>12</sup> saamat tulokset REE:en pitoisuuksille jätevesilietteessä.

Alkuaine	Pitoisuus (mg kg <sup>-1</sup> )
Sc	6,1
Y	11,6
La	32,0
Ce	49,2
Pr	4,9
Nd	17,2
Sm	3,3
Eu	0,7
Gd	4,6
Tb	0,5
Dy	2,4
Ho	0,5
Er	1,3
Tm	0,2
Yb	1,3
Lu	0,2

Folgueras *et al.*<sup>53</sup> tutkivat poltetun jätevesilietteen sekä bitumipohjaisen kivihiilen REE -pitoisuuksia sekä niiden mahdollisuuksia kriittisten REE:en lähteenä. He tutkivat kolmea erilaista lietettä, joita oli käsitelty jätevedenpuhdistuslaitoksella eri tavalla. Heidän saamiensa tulosten mukaan näiden kolmen lietteen REE -pitoisuudet ovat pääosin samanlaisia lukuunottamatta pieniä eroja Sc:n, Y:n, La:n, Ce:n ja Pr:n pitoisuuksissa.<sup>53</sup> Taulukossa 14 on esitetty Folgueras *et al.* REE pitoisuudet poltetussa jätevesilietteessä, joka on käynyt läpi anaerobisen hajotuksen.

Kawasaki *et al.*<sup>54</sup> saamat tulokset ovat jätevesilietteelle hieman erilaiset, sillä he tutkivat kuivattua jätevesilietettä eivätkä tuhkistanee näytteitään. Heidän lietenäytteensä olivat peräisin jätevedenkäsittelylaitoksilta, joissa käsiteltiin kunnallisia jätevesiä sekä ruokateollisuuden ja kemianteollisuuden jätevesiä. He vertasivat saatuja tuloksia maankuoren pitoisuuksiin. Lietteet, joiden pitoisuudet ylittivät maankuoren pitoisuudet, voivat olla sekundäärinen REE:n lähde. Pääosin heidän tulosten mukaan lietteiden REE -pitoisuudet olivat kumminkin samat kuin maankuoren

pitoisuudet. Yksittäisissä näytteissä havaittiin La:n, Ce:n, Pr:n ja Nd:n pitoisuuksien ylittävän maankuoren pitoisuudet, jolloin näiden lietteiden REE -pitoisuuksien arveltiin olevan peräisin kontaminaatiosta.<sup>54</sup> Taulukossa 14 on esitetty Kawasaki *et al.* saamat tulokset REE:lle jätevesilietteessä.

Taulukko 14: Kawasaki *et al.*<sup>54</sup> ja Folgueras *et al.*<sup>53</sup> saamat REE -pitoisuudet jätevesilietteelle ja jätevesilietetuhkalle.

Alkuaine	REE -pitoisuus (mg kg <sup>-1</sup> )	
	Kawasaki <i>et al.</i> <sup>54</sup>	Folgueras <i>et al.</i> <sup>53</sup>
Sc	-	9,1
Y	-	13
La	6,70	34,0
Ce	14,1	64
Pr	1,48	6,6
Nd	6,00	25,4
Sm	1,02	5
Eu	-	1,0
Gd	1,18	3,3
Tb	0,16	0,5
Dy	0,93	2,3
Ho	0,19	0,4
Er	0,57	1,1
Tm	0,08	0,2
Yb	0,54	1,1
Lu	0,08	0,2

## 6. Hydrometallurgia

Hydrometallurgia on yksi tärkeimmistä metallien valmistus- ja talteenottokeinoista. Sen avulla kiinteä materiaali, esimerkiksi malmi, saatetaan liuottimen avulla liuosmuotoon. Liuotin voi olla joko happo tai emäs. Hydrometallurgia voidaan jakaa kolmeen osa-alueeseen: uuttaminen, talteenotto ja erottaminen. Uuttovaihe on kustannusten kannalta kriittinen vaihe ja teollisuudessa se tulee optimoida mahdollisimman tehokkaaksi. Uuttamisen tehostamiseksi voidaan käyttää apuna esimerkiksi mikroaaltouunia ja ultraäänihaudetta.<sup>24</sup> Talteenottokeinoina voidaan käyttää metallista ja kustannuksista riippuen saostamista, neste-nesteuuttoa ja ioninvaihtoa. Lopuksi metallit tulee erottaa toisistaan esimerkiksi elektrolyysin tai selektiivisen saostuksen avulla.

### 6.1 Jalometallien liuotus

Monet jalometalleja sisältävät materiaalit liukenevat hapettaviin happoihin kuten vetykloorihappoon, typpihappoon ja kuningasveteen. Liuotus voidaan suorittaa joko normaalissa ilmanpaineessa tai korkeammassa paineessa ja korkeammassa lämpötilassa. Erittäin kestävät metallit kuten rodium ja iridium voidaan hajottaa kloorauksen avulla 500 °C asteessa, jota seuraa pelkistys vedyn kanssa 100-200 °C asteessa. Vaihtoehtoisesti rodium voidaan hapettaa rodiumoksidiksi (Rh<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) ja sitten pelkistää.<sup>24</sup>

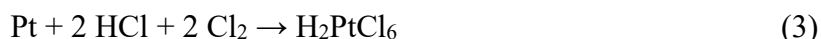
#### 6.1.1 Kuningasvesiliuotus

Kuningasvesi on vetykloorihapon ja typpihapon seos suhteessa 3:1. Tehokkain liukeneminen saavutetaan, kun kuningasvettä käytetään sen kiehumispisteessä. On havaittu, että PGM:lla happokonsentraation muuttaminen 6 M ja 12 M välillä vaikuttaa vain vähän liukenemiseen. Kuningasvesiliuotusta käytetään metalliselle platinalle sekä korkean platinapitoisuuden omaaville metalliseoksille. Kuningasvedessä tapahtuvat reaktiot on esitetty kaavoissa (1) ja (2).<sup>24</sup>



### 6.1.2 Vetykloorihapolla ja kloorilla liuotus

Liukenemisaste platinalla ja platinarikkailla metalliseoksilla on korkeimmillaan happoseoksen lämpötilan ollessa 80-90 °C astetta. Vetykloorihapon kiehumispisteessä (110 °C) reaktionopeus laskee huomattavasti, mutta se kasvaa jälleen lämpötilan kasvaessa. Palladiumille liukenemisnopeus on huomattavasti korkeampi. Platinan ja vetykloorihapon sekä kloorin reaktio on esitetty kaavassa (3).



Hapon kulutuksen kannalta sekä muodostuneiden jätekaasujen kannalta suositeltu happokonsentraatio on 6-8 M. Jo liuenneiden PGM:n määrä liuoksessa ei vaikuta liukenemisnopeuteen. Kloori toimii hapettimena prosessissa. Kloorin tilalla voidaan käyttää vetyperoksidia (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>). Vetyperoksidin määrää on vaikea arvioida, sillä se se hajoaa helposti hapeksi ja vedeksi.<sup>24</sup>

### 6.1.3 Vetykloorihapolla ja bromilla liuotus

Palladium liukenee nopeammin vetykloorihapon ja bromin seokseen kuin vetykloorihapon ja kloorin seokseen. Bromi liukenee paremmin vetykloorihappoon kuin kloori, joka mahdollistaa korkean halogeenipitoisuuden käytön. Kun lämpötila pidetään bromin kiehumispisteen alapuolella, jätekaasuhäviöt ovat bromille erittäin pienet. Hajoamisreaktiossa muodostunut bromidi voidaan hapettaa bromiksi kloorin avulla, jolloin bromi saadaan tislattua talteen ja käytettyä uudelleen. Bromidin muuttaminen bromiksi kloorin avulla voi tapahtua reaktioyhtälön (4) mukaan erillisesti tai samanaikaisesti hajoamisreaktion aikana reaktioyhtälön (5) mukaan. Platina ja sen rodiumia ja iridiumia sisältävät metalliseokset ovat heikommin liukenevia bromin kuin kloorin kanssa.<sup>24</sup>

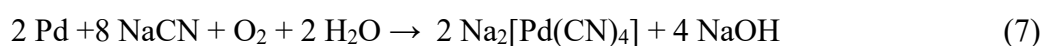


### 6.1.4 Muita liuotusmenetelmiä

Vahva typpihappo on sopiva liuottamaan palladiumia. Vahva rikkihappo liuottaa hienojakoista rodiumia, kun lämpötila on noin 300 °C mutta korkeammassa lämpötilassa rodium on liukenematon.

Vahva bromivetyhappo (HBr) on ainut reagenssi mikä liuottaa suoraan PGM:en oksideja kuten palladiumoksidia (PdO), platinaoksidia (PtO<sub>2</sub>), rodiumoksidia (Rh<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) ja iridiumoksidia (IrO<sub>2</sub>). Platina voidaan liuottaa bromivetyhapon ja bromin seoksella yli 100 °C asteen lämpötilassa ja paineistetussa reaktorissa. Metallinen rodium on puolestaan melko liukeneva vahvaan bromivetyhappoon lähellä sen kiehumispistettä. Jauhemaista ruteniumia ja osmiumia voidaan käsitellä emäksisellä kaliumperoksidisulfaatilla (K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>), jolloin muodostuu rutenaattia ja osmaattia. Happamissa olosuhteissa puolestaan osmium voidaan hapettaa peroksidisulfaatilla tai kromihapolla (H<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>) osmiumtetroksidiksi (OsO<sub>4</sub>). Lisäksi perkloorihapon (HClO<sub>4</sub>) on raportoitu liuottavan platinaa sekä ruteniumia ja osmiumia.<sup>24</sup>

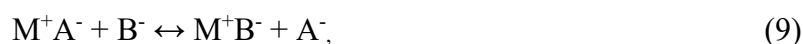
PGM:ja voidaan liuottaa myös käyttämällä natriumsyanidia (NaCN). Chen ja Huang<sup>55</sup> tutkivat PGM:en talteenottoa käytetyistä katalysaattoreista ja niiden liuotusta NaCN:lla autoklaavin avulla. He saivat saantoprosenteiksi Pt:lle 95-96 %, Pd:lle 97-98 % ja Rh:lle 90-92 %. NaCN muodostaa stabiileja komplekseja PGM:en kanssa, jolloin Pt, Pd ja Rh reagoivat yhtälöiden (6), (7) ja (8) mukaan. Samanlainen reaktio tapahtuu kullan syanidiliuotuksessa.<sup>55</sup>



## 6.2 Ioninvaihto

Ioninvaihtohartsit tai ioninvaihtajat ovat materiaaleja, joihin on kiinnitetty kiinteään faasiin sitoutuneita ioni- ja molekyyli- vaihtajia. Ioninvaihtohartsissa ionit ovat negatiivisia ja kationinvaihtohartsissa positiivisia. Kun hartsi siirretään suolaliuokseen, sen sisältämät ionit voivat korvautua liuoksessa olevilla ioneilla. Yleisesti ioni korkeammalla varauksella korvaa ionin matalammalla varauksella. Mikäli varaukset ovat samat, ioni jolla on suurempi säde korvaa pienempi säteisen ionin. Korvautuminen tapahtuu myös massavaikutuksen lain mukaan.<sup>46(ss. 163-168)</sup>

Ioninvaihtoreaktio voidaan ajatella molempiin suuntiin tapahtuvaksi reaktioksi kiinteän faasin eli ioninvaihtohartsin ja liuosfaasin ionien välillä. Anioninvaihtohartsia lisättäessä anioneita sisältävään liuokseen tapahtuu seuraava reaktio reaktioyhtälön (9) mukaan:



missä  $M^+A^-$  on ioninvaihtoharts,  $A^-$  hartsista liuokseen siirtyvä anioni ja  $B^-$  hartsiin ladattava anioni. Ioninvaihtoprosessissa elektroneutraliteetin tulee säilyä koko ajan niin ioninvaihtohartissa kuin liuoksessakin, jolloin ioninvaihtoa tapahtuu ekvivalentti määrä. Ioninvaihtohartsilla on tietty kapasiteetti minkä verran se pystyy vaihtamaan ioneita.<sup>56(kpl.1)</sup>

Ioninvaihtoon kuuluu kaksi vaihetta: ensimmäisessä vaiheessa ioninvaihtoharts ladataan eli adsorboidaan, jolloin liuoksessa olevat ionit korvaavat hartsissa olevat ionit. Toisessa vaiheessa eli eluutiovaiheessa olosuhteita muutetaan siten, että hartsiin ladatut ionit saadaan siirrettyä liuokseen. Kummassakin vaiheessa tapahtuu ionien siirtymistä liuoksesta hartsiin ja toisin päin. Kun liuoksessa on enemmän kuin yksi anioni tai kationi ja hartsilla on tietty selektiivisyys, kutsutaan prosessia ioninvaihtoerotukseksi. Kun ionit ovat jakaantuneet kahteen faasiin tasapaino-olosuhteissa, konsentraation suhde faasien välillä on vakio. Jakaantumisvakio  $D_A$  aineelle A on yhtälön (10) mukainen:

$$D_A = \frac{C_{A1}}{C_{A2}}, \quad (10)$$

missä  $C_{A1}$  on aineen A konsentraatio faasissa 1 ja  $C_{A2}$  faasissa 2. Toiselle aineelle jakaantumisvakio  $D_B$  on yhtälön (11) mukainen:

$$D_B = \frac{C_{B1}}{C_{B2}} \quad (11)$$

Arvot  $D_A$  ja  $D_B$  kertovat kuinka aineet ovat jakaantuneet eri faasien välille. Näiden arvojen avulla saadaan määritettyä erotuskerroin  $\alpha$  kaavalla (12)

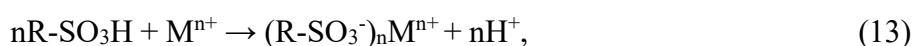
$$\alpha_B^A = \frac{D_A}{D_B}. \quad (12)$$

Mikäli erotuskerroin  $\alpha$  saa arvon 1, erottumista ei tapahdu, mutta jos  $\alpha$  poikkeaa arvosta 1 erottumista mahdollisesti tapahtuu.<sup>46(ss.163-168)</sup>

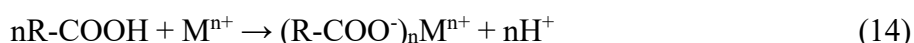
Ioninvaihto on havaittu jo 1800-luvun puolivälissä, kun havaittiin ammoniumsulfaatin muuttuvan kalsiumsulfaatiksi sen kulkiessa maaperällä täytetyn putken läpi. Nykyisin ioninvaihtomateriaalit voidaan jakaa orgaanisiin ja epäorgaanisiin. Epäorgaanisilla ioninvaihtomateriaaleilla on nykyään pienempi rooli ja ne ovat pääosin kerrossilikaatteja ja zeoliitteja. Orgaaniset ioninvaihtomateriaalit ovat huokoisia polymeerimatriiseja. Polymeerimatriiseista esimerkkinä on styreeni-divinyylibentseeni, jossa styreeniin on lisätty divinyylibentseeniä, jolloin polymeeri saadaan kopolymerisoitua ja siitä tulee liukenematon. Tämän jälkeen rakenteeseen lisätään jokin funktionaalinen ryhmä, jolloin ioninvaihtohartsit voidaan lajitella kationisiin ja anionisiin.<sup>57</sup>



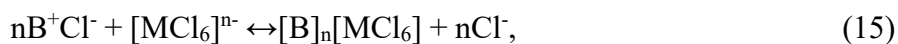
Nykyään käytössä olevat kationinvaihtohartsit voidaan jakaa vielä vahvoihin happamiin kationinvaihtohartseihin sekä heikkoihin happamiin kationinvaihtohartseihin. Vahvoissa happamissa ioninvaihtohartseissa polystyreeniketjuja käsitellään vahvalla rikkihapolla, jolloin saadaan kopolymerisoitu verkkomainen polystyreenirakenne, johon on kiinnittyneenä sulfonihapporyhmiä (SO<sub>3</sub>H). Tämän tyyppin kationinvaihtohartsi on kaikista laajimmin käytetty vahvasti hapan hartsi sekä se on toimintakykyinen koko pH-alueella.<sup>57,58</sup> Yleisimmin käytetyt heikosti happamat kationiset ioninvaihtohartsit sisältävät karboksyylihapporyhmän (-COOH). Heikosti happamat kationinvaihtohartsit eivät ole aktiivisia pH-arvon ollessa alle 4-6<sup>58</sup>. Vetyionit sulfonihapporyhmissä ja karboksyylihapporyhmissä toimivat vaihtuvina ioneina liuoksessa olevien metalli-ionien kanssa. Vahvasti happamassa kationinvaihtohartsissa tapahtuu reaktio reaktioyhtälön (13) mukaan:<sup>59</sup>



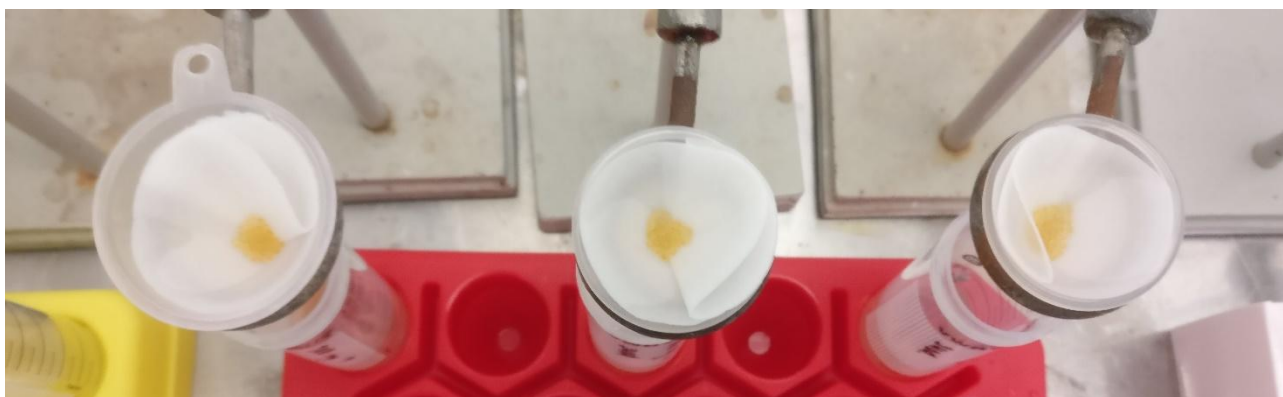
missä R on ioninvaihtajan hiilivetyketju ja M<sup>n+</sup> liuoksessa oleva metalli-ioni. Heikosti happamassa kationinvaihtoreaktiossa tapahtuu reaktio reaktioyhtälön (14) mukaan:<sup>59</sup>



Anioninvaihtohartsi saadaan ensin kloorimetyloimalla polystyreeniketjua kloorimetyylimetyylieetterillä käyttäen katalyyttinä alumiinikloridia tai tinakloridia. Toisessa vaiheessa kloorimetyloitu ryhmä voidaan korvata amiiniryhmällä tai jopa ammoniakilla. Valitun reaktion perusteella anioninvaihtohartsin emäksisyys vaihtelee vahvasti emäksisestä heikosti emäksiseen, sillä amiinien kirjo on laaja. Vahvasti emäksiset anioninvaihtohartsit sisältävät kvaternäärisen ammoniumryhmän ja ne voidaan vielä jakaa tyyppin 1 ja tyyppin 2 hartseihin. Kun kloorimetyloitua polystyreeniketjua käsitellään trimetyyliamiinilla saadaan polystyreeniketjuun bentsyyli(trimetyyli)ammonium (RCH<sub>2</sub>N(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub><sup>+</sup>Cl<sup>-</sup>) ryhmiä, jotka ovat vahvasti emäksisiä tyyppin 1 hartseja. Kun taas polystyreeniketjua käsitellään dimetyylietanoliiniamiinilla saadaan bentsyyli(dimetyyli)etanoliiniammoniumryhmiä (RCH<sub>2</sub>N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>OH)<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup>), jotka ovat vahvasti emäksisiä tyyppin 2 hartseja. Tyyppin 2 hartsit ovat hieman heikompia emäksiä kuin tyyppin 1 hartsit. Heikosti emäksiset ioninvaihtohartsit valmistetaan käsittelemällä kloorimetyloitua polystyreeniketjua esimerkiksi tertiäärillä trimetyyliamiinilla, metyyliamiinilla tai dimetyyliamiinilla, jolloin muodostuu sekundäärinen (RCH<sub>2</sub>NH(CH<sub>3</sub>)) tai tertiäärinen (RCH<sub>2</sub>N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) ammoniumryhmä.<sup>56(kpl.2),57</sup> Kuvassa 9 on suodatettuja DOWEX 21K Cl<sup>-</sup> anioninvaihtohartseja suodatinpaperilla. PGM:t muodostavat klorokomplekseja happamissa olosuhteissa kloridin läsnäollessa. Tämän vuoksi ne ovat kykeneväisiä anioninvaihtoreaktioihin anioninvaihtohartsin kanssa, joka tapahtuu reaktioyhtälön (15) mukaan:<sup>60</sup>



missä B on anioninvaihtohartsin hiilivetyketju ja M platinaryhmän metalli.



Kuva 9: Suodatettuja DOWEX 21K Cl<sup>-</sup> anioninvaihtohartsia.

Metalli-ionit kykenevät muodostamaan vahvoja komplekseja tiettyjen funktionaalisten ryhmien kanssa. Näitä funktionaalisia ryhmiä voidaan liittää ioninvaihtohartsin polymeeriin, jolloin se saadaan kelatoimaan liuoksessa olevia metalli-ioneja spesifisesti. Näin ioninvaihtohartseja voidaan käyttää selektiivisesti keräämään tiettyjä metalleja liuoksesta niin talteenotto- kuin puhdistusmielessä. Tämän tyyppisistä hartseista käytetään nimitystä kelatoivat tai kompleksoivat hartsit. Samaa funktionaalista ryhmää käytettäessä voidaan sen spesifisyyttä vaihdella muuttamalla pH-arvoa liuoksessa.<sup>56(kpl.2),57</sup> Taulukossa 15 on esitetty esimerkkejä kelatoivien hartsiin funktionaalisista ryhmistä sekä niiden spesifisyydet.

Taulukko 15: Esimerkkejä kelatoivissa ioninvaihtohartseissa käytetyistä funktionaalisista ryhmistä.<sup>56(kpl.2),57</sup>

Funktionaalinen ryhmä	Rakenne	Spesifisyys
Tioli	-SH	Pt, Pd, Au, Hg
Iminodietikkahappo	-CH <sub>2</sub> N(CH <sub>2</sub> COOH) <sub>2</sub>	Fe, Ni, Co, Cu, Ca, Mg
Aminofosfonihappo	-CH <sub>2</sub> NHCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> PO <sub>3</sub> H	Pb, Cu, Zn, Ca, Mg
N-metyyli-glukamiini	$\text{---CH}_2\text{---N---(CHOH)}_4\text{CH}_2\text{OH}$ $\quad \quad \quad  $ $\quad \quad \quad \text{CH}_3$	B

Westerhoff *et al.*<sup>3</sup> tutkivat Yhdysvalloissa jätevesilietteestä 58 alkuaineen pitoisuudet. Lietenäytteet olivat kahdesta Arizonassa sijaitsevasta aktiivilietemenetelmää käyttävästä jätevedenpuhdistuslaitoksesta. Lisäksi analysoitiin vanhempia lietenäytteitä 94 jäteveden puhdistuslaitokselta ympäri Yhdysvaltojen. Näytteet hajotettiin teflonastioissa HNO<sub>3</sub>:n ja H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>:n seoksella ja mikroaaltouunia käyttämällä. Näytteet analysoitiin käyttämällä ICP-MS -laitteistoa. Näytteistä määritettiin alkuaineiden pitoisuudet kuivaa lietettä kohden, liete-vesi -kerroin sekä rikastumiskerroin (EF, enrichment factor). Lopuksi määritettiin suhteellinen talteenottopotentiaali 30 alkuaineelle edellä määritettyjen arvojen sekä metallien hintojen perusteella. EF määritettiin vertaamalla lietteestä mitattujen alkuaineen pitoisuuden sekä referenssialkuaineen pitoisuuden (Al, alumiini) suhdetta maankuoressa esiintyvien pitoisuuksien suhteeseen. Mikäli EF saa arvon 1, ei alkuaine ole rikastunut lietteeseen suhteessa maaperän pitoisuuksiin. Tutkimuksen mukaan REE:en kohdalla rikastumista ei juurikaan ole tapahtunut lietteeseen vaan pitoisuudet ovat lähellä maankuoren pitoisuuksia. Poikkeuksena he havaitsivat Gd:n ja Eu:n vähäistä rikastumista. PGM:en kohdalla he havaitsivat huomattavaa rikastumista EF:en ollessa >1000. Palladiumilla suurin EF:n arvo on > 10 000. Heidän tulostensa mukaan mm. palladium, hopea, iridium ja kulta ovat erittäin kiinnostavia metalleja talteenoton kannalta niiden rikastumiskertoimien ja hinnan puolesta. Koska REE:t eivät ole rikastuneet lietteeseen, niiden talteenotto olisi hankalaa ja ei niin kustannustehokasta.<sup>3</sup>

Won ja Yun<sup>61</sup> tutkivat palladiumin talteenottoa vetykloorihappoliuoksista käyttämällä Lewatit MonoPlus TP 214 -anioninvaihtohartsia, johon oli kiinnittyneenä funktionaalisen ryhmänä tiourea. Kun Pd on adsorboitu hartsiin, on havaittu, että vetykloorihapolla happamoitu tiourealiuos on toiminut hyvin hartsin desorptioon. Tässä tutkimuksessa he kuitenkin polttivat Pd:lla ladatut hartsit tutkien polttolämpötilan ja Pd:n määrän vaikutusta talteenoton tehokkuuteen ja puhtausasteeseen. He havaitsivat, että Pd:n adsorptiotasapaino hartsiin saavutettiin 21 h aikana ja hartsin maksimilataus oli 241,1 mg g<sup>-1</sup> Pd:a. Kun ladatut hartsit poltettiin 600 °C asteen sijasta 800 °C asteessa, parantui talteenoton tehokkuus 35 %:sta 75 %:iin ja Pd:n puhtausaste 20 %:sta 94 %:iin. Tutkitun hartsin Pd -pitoisuus oli 32,4 mg g<sup>-1</sup>. Myös Pd:n määrällä hartsissa havaittiin olevan suuri rooli saantoprosentteihin ja puhtausasteeseen. Mitä enemmän hartsiin oli latautuneena Pd:a, sitä parempi saantoprosentti ja puhtausaste. Suurin saantoprosentti oli 99,0 % ja puhtausaste 96,1 %.<sup>61</sup>

Nikoloski *et al.*<sup>62</sup> tutkivat Pd:n, Pt:n ja Rh:n talteenottoa happamista kloridiuuttoliuoksista käyttämällä kolmea erilaista ioninvaihtohartsia. Heidän näyteliuoksensa oli käytettyjen autojen katalysaattoreiden liuotuksesta saatu eri matriisialkuaineita sisältävä liuos sekä synteettinen liuos, joka sisälsi ainoastaan Pd:a, Pt:a ja Rh:a. Käytetyt ioninvaihtohartsit olivat Lewatit M + MP 600 (vahvasti emäksinen, tyyppi 2), Purolite S985 (heikosti emäksinen) ja XUS 43600.00 (kelatoiva,

funktionaalinen ryhmä tiourea). Heidän saamansa talteenotto prosentit jokaiselle hartsille on esitetty taulukossa 16. Tuloksien perusteella paras hartsi sitomaan Pd:a ja Pt:a oli XUS 43600.00, jolla saatiin adsorboitua lähes 100 % kumpaakin metallia näyteliuoksesta. Rh:lle puolestaan paras hartsi on purolite S985, jolla saatiin noin 88 % adsorboitua. He myös kokeilivat neljää erilaista eluutioliuosta metallien irrottamiseksi hartsista. Käytetyt eluutioliuokset olivat 2 M HCl, 2 M NaSCN (natriumtiosyanaatti), 1 M tiourea + 2 M HCl ja 1 M tiourea + 2 M NaOH. Parhaaseen eluutiotehokkuuteen päästiin käyttämällä happamoitua tiourealiuosta (1 M tiourea + 2 M HCl), jolloin saavutettiin Pt:lle hartsista riippuen 98-100 % ja Pd:lle 91-98 % eluutio. Rh:lla eluutio oli huomattavasti heikompaa parhaan tuloksen ollessa 24 %.<sup>62</sup>

Taulukko 16: Nikoloski *et al.*<sup>62</sup> saamat talteenotto prosentit palladiumille, platinalle ja rodiumille kloridiliuoksista kolmella eri ioninvaihtohartsilla.<sup>62</sup>

Ioninvaihtohartsi	Alkuaine	Talteenotto (%) Synteettinen näyte	Käytettyjen katalysaattoreiden uuttoliuos
XUS 43600.00	Pt	99,9	99,7
	Pd	99,9	99,6
	Rh	86,4	75,3
Lewatit M + MP 600	Pt	97,3	97,2
	Pd	84,1	91,8
	Rh	37,0	8,2
Purolite S985	Pt	75,6	81,6
	Pd	52,3	58,8
	Rh	94,8	87,8

## Kokeellinen osa

### 7. Virhetarkastelu ja toteamis- ja määrittäysrajat

Mittaustulosten virhetarkastelu suoritettiin keskihajonnan avulla. Näytteistä tehtiin rinnakkaisnäytteitä, jotta saatiin laskettua tuloksille keskiarvo kaavalla (16).

$$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n}, \quad (16)$$

missä  $\bar{x}$  on keskiarvo,  $x_i$  on yhden rinnakkaisnäytteen tulos ja  $n$  rinnakkaisnäytteiden määrä. Keskihajonta  $s$  saadaan määritettyä keskiarvon ja rinnakkaisnäytteiden tuloksien perusteella kaavan (17) mukaan:

$$s = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2} \quad (17)$$

Hajontaa seurattiin mittauksien aikana ja tehtiin uudet mittaukset, mikäli hajonta oli suurta. Saantoprosenttien taulukoihin on merkattu sulkeilla tulokset, joihin liittyy tavallista suurempaa mittausepävarmuutta.

Uuttokokeissa tuloksille laskettiin saantoprosentit. Saantoprosentti laskettiin uuttokokeissa kaavan (18) mukaan:

$$\text{Saanto-\%} = \frac{c_{\text{uuttoliuos}}}{c_{\text{kokonaishajotus}}} \cdot 100\%, \quad (18)$$

missä  $c_{\text{uuttoliuos}}$  on näytteestä tutkittu pitoisuus ja  $c_{\text{kokonaishajotus}}$  kokonaishajotetussa näytteessä oleva pitoisuus. Talteenottokokeissa sitoutumismäärä prosentteina laskettiin kaavan (19) mukaan:

$$\text{Sitoutumismäärä} = \frac{c_{\text{uuttoliuos}} - c_{\text{uuttoliuos lopussa}}}{c_{\text{uuttoliuos}}} \cdot 100\%, \quad (19)$$

missä  $c_{\text{uuttoliuos}}$  on liuoksen alkuperäinen pitoisuus ja  $c_{\text{uuttoliuos lopussa}}$  näytteestä mitattu pitoisuus hartsikäsittelyn jälkeen.

Toteamisraja (LOD, limit of detection) ja määrittäysraja (LOQ, limit of quantification) määritettiin tuloksille nollanäytteiden avulla. Nollanäytteitä mitattiin mittauksien yhteydessä 6-10 kertaa ja mittauksien jälkeen tuloksista määritettiin LOD kaavan (20) avulla ja LOQ kaavan (21) avulla.

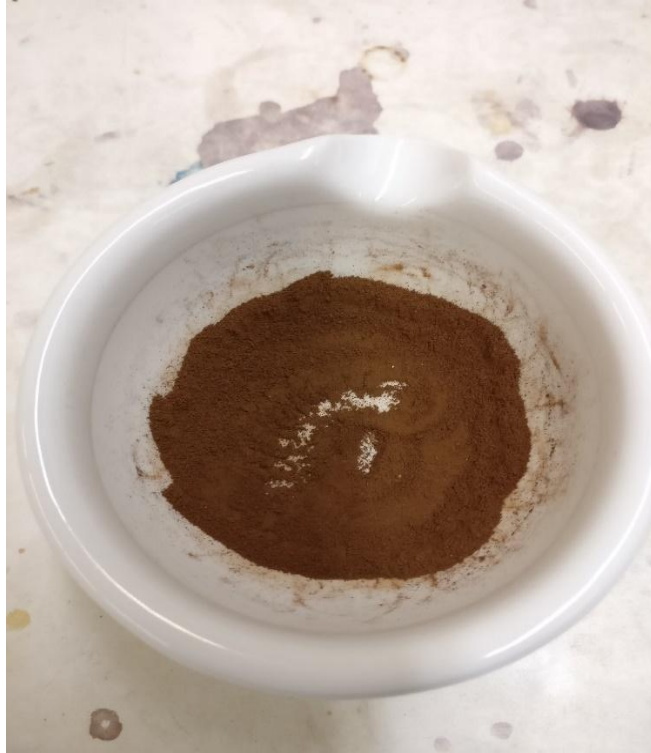
$$\text{LOD} = y_b + 3s_b \quad (20)$$

$$\text{LOQ} = y_b + 10s_b, \quad (21)$$

missä  $y_b$  on menetelmänollanäytteiden tulosten keskiarvo ja  $s_b$  keskihajonta.

## 8. Työssä käytetty näyte, reagenssit ja laitteistot

Työssä käytetty näyte oli peräisin Jyväskylän Nenäinniemen jätevedenpuhdistamolta. Liete oli kostea, mädätettyä jätevesilietettä. Kuvassa 10 on esitetty tuhkistettua ja homogeeniseksi jauhettua jätevesilietettä.



Kuva 10: Tuhkistettu jätevesiliete.

Työssä käytetyt reagenssit, niiden valmistajat ja puhtausasteet on esitetty taulukossa 17. Käytetty vesi oli ultrapuhdasta vettä, joka valmistettiin ELGA Purelab Ultra -laitteistolla.

Taulukko 17: Työssä käytetyt reagenssit, valmistajat ja puhtausasteet.

Reagenssi	Valmistaja	Puhtausaste
HNO <sub>3</sub>	Honeywell Fluka	≥ 65 %
HNO <sub>3</sub> (analphure)	Analytika	67-69 %
HCl	Sigma-Aldrich	≥37 %
HCl (analphure)	Analytika	64-37 %
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Sigma-Aldrich	95-97 %
Tiourea	Merck	99 %
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	VWR Chemicals	30,7 %
NaCl	VWR Chemicals	100 %

Jalometallit ja REE:t mitattiin ICP-MS laitteistolla, jolloin käytettiin kaupallisia PerkinElmerin toimittamia multistandardeja. Jalometallien mittauksissa käytettiin multistandardi 4:ää ja REE:en mittauksissa multistandardi 2:ta. Taulukossa 18 on esitetty multistandardi 2:n ja 4:n sisältämät alkuaineet sekä niiden pitoisuudet.

Taulukko 18: PerkinElmer:n valmistamien Multi-Element Calibration Standard -liuosten sisältämät alkuaineet ja niiden pitoisuudet.

Liuos	Alkuaineet	Pitoisuus
Multistandardi 2	Ce, Dy, Er, Eu, Gd, Ho, La, Lu, Nd, Pr, Sc, Sm, Tb, Th, Tm, Y, Yb	10 µg/ml
Multistandardi 4	Au, Hf, Ir, Pd, Pt, Rh, Ru, Sb, Sn, Te	10 µg/ml

ICP-MS -mittauksissa käytetyt sisäiset standardit sisälsivät berylliumia, indiumia, iridiumia ja reniumia. Nämä liuokset valmistettiin käyttämällä kaupallisia PerkinElmerin valmistamia 1000 mg/l vahvuisia perusliuoksia. ICP-MS -mittauksissa näytteissä ja standardeissa käytettiin Analytikan toimittamia analpure happoja. Näytteeseen lisättiin myös talteenottovaiheessa palladiumia, jolloin kaupallisesta PerkinElmerin 1000 mg/l perusliuoksesta valmistettiin sopiva laimennos. Lisäksi



muiden alkuaineiden mittauksiin valmistetuissa standardiliuoksissa käytettiin natriumin (Na) ja kaliumin (K) laitoksella valmistettuja 10 000 mg/l perusliuoksia, kalsiumilla (Ca) ja fosforilla (P) 1000 mg/l perusliuoksia ja magnesiumilla (Mg), raudalla (Fe), alumiinilla (Al), piillä (Si) ja rikillä (S) PerkinElmerin 1000 mg/l kaupallisia perusliuoksia.

Työssä käytetyt laitteistot ja niiden valmistajat ja mallit on esitetty taulukossa 19. ICP-MS laitteisto oli varustettu Elemental Scientific prepFAST 4DX näytteensyöttösystemillä ja ICP-OES PerkinElmerin autosamplerilla.

Taulukko 19: Työssä käytetyt laitteistot, valmistajat ja mallit.

Laite	Valmistaja ja malli
ICP-MS	PerkinElmer NexIon 350D
ICP-OES	PerkinElmer Optima 8300
Ultraäänihaude	Bandelin Sonorex
Uuni	Carbolite CWF 1300
Sentrifugi	Thermo Scientific Heraeus Labofuge 400
Sekoituslaite	Stuart SF 1

## 9. Työn suoritus

### 9.1 Kosteusprosentti ja hehkutusjäännös

Jätevesilietteestä määritettiin aluksi kosteusprosentti ja hehkutusjäännös. Näytettä laitettiin taarattuihin upokkaisiin ja ne laitettiin lämpökaappiin 105 °C asteeseen noin 17 h ajaksi. Kosteusprosentti laskettiin kaavalla 22.

$$\text{kosteus-\%} = \frac{m_1 - m_2}{m_1} \cdot 100\%, \quad (22)$$

missä  $m_1$  on kostean lietteen massa ja  $m_2$  kuivatun lietteen massa.

Hehkutusjäännös laskettiin kuivattujen näytteiden avulla. Taaratut upokkaat näytteineen siirrettiin tuhkitumaan uuniin 500 °C asteeseen 4 h ajaksi. Hehkutusjäännös laskettiin kaavalla 23.

$$\text{hehkutusjäännös} = \frac{m_3}{m_2} \cdot 100\%, \quad (23)$$

missä  $m_3$  on tuhkitetun näytteen massa.

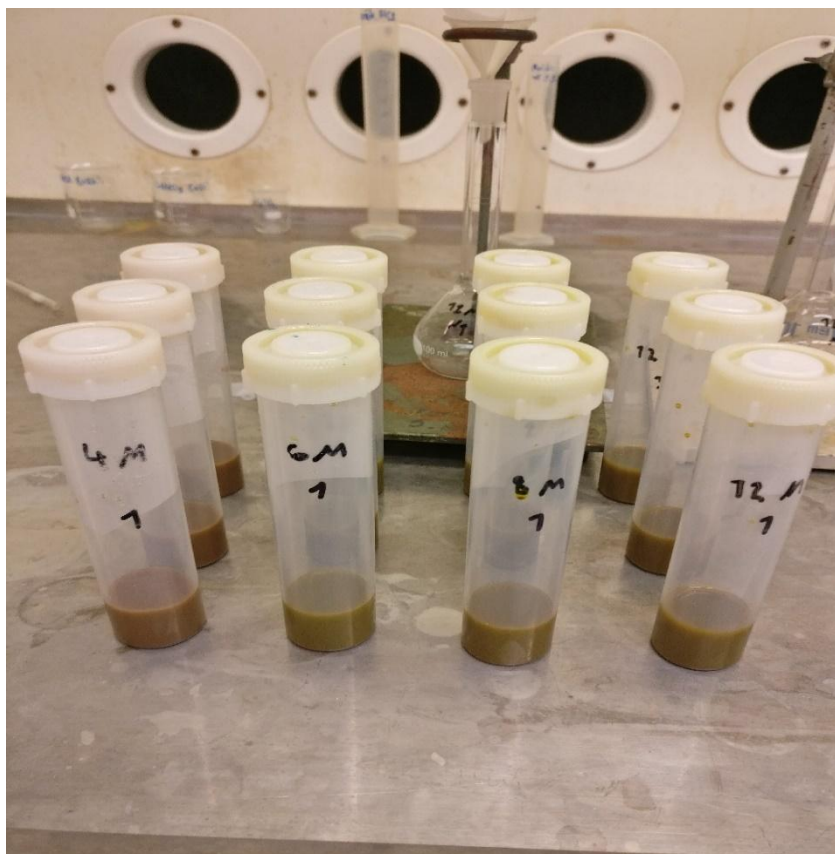
### 9.2 Näytteen kokonaishajotus

Tuhkistettu näyte jauhettiin huumareessa homogeeniseksi. Jauhettua näytettä otettiin noin 0,5 g neljään hajotusputkeen. Putkiin lisättiin 10 ml kuningasvettä ja 3 tippaa vetyfluoridihappoa tippapullosta. Kuningasvesi valmistettiin HCl:n ja HNO<sub>3</sub>:n 3:1 seoksena käyttämällä 45 ml HCl:a ja 15 ml HNO<sub>3</sub>. Seoksen annettiin tekeytyä noin 10 min ennen käyttöä. Näytteitä hajotettiin ultraäänen avulla 3x3 min jaksoissa, 35 °C lämpötilassa ja aina välissä sekoittaen. Ultraäänen avulla voidaan tehostaa alkuaineiden liukenemistä. Ultraäänen jälkeen näytteet suodatettiin Whatman no 42 suodatinpaperin läpi 100 ml muovisiin mittapulloihin ja pullot täytettiin mittatilavuuteen ultrapuhtaalla vedellä. Näytteet jouduttiin suodattamaan toisen kerran havaitun kiintoaineksen vuoksi. Näytteet siirrettiin muovisiin säilytyspulloihin.

### 9.3 Lietteiden uuttokokeiden suoritus

Lietteelle tutkittiin happojen avulla ultraääniavusteisia uuttoja, joilla saataisiin uutettua lietteestä mahdollisimman hyvin palladiumia, mutta myös harvinaisia maametalleja sekä ravinteista erityisesti fosforia, joita lietteen on havaittu sisältävän suhteellisen paljon. Muiden alkuaineiden liukeneminen olisi hyvä olla mahdollisimman vähäistä, jotta happoa ei kuluisi turhaan.

Uuttokokeissa 50 ml muovisiin sentrifugiputkiin punnittiin 0,5 g tuhkistettua lietettä ja joukkoon lisättiin 10 ml uuttoliuosta. Uuttoliuksina oli 4-12 M HCl ja 6 M HCl:n ja 30 % H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>:n seos, jolloin vetyperoksidi toimii lisähapettimena mahdollisesti tehostaen liukenemistä. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>:a käytettiin 0,5 – 2,0 ml ja HCl:a 8,0 – 9,5 ml. Lisäksi kokeiltiin H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>:n ja HCl:n kaksivaiheista uuttoa, jolloin ensin käytettiin 0,5 – 1,0 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>:a, jonka jälkeen suoritettiin uusi uutto samalle lietenäytteelle 6 M HCl:lla. Jokaiselle uuttoliuokselle valmistettiin kolme rinnakkaisnäytettä. Uuttoja tehostettiin käyttämällä ultraäänihautetta. Näytteitä pidettiin ultraäänihauteessa 3 x 3 min. jaksoissa noin 70-80 °C asteen lämpötilassa aina välissä sekoittaen sekä painetta pois päästäten. Vetyperoksidia käytettäessä ensimmäinen 3 min. ultraäänijakso jaettiin kahteen osaan, jolloin kuohuminen ja paineenmuodostus eivät kasvaisi liian suuriksi. Ultraäänihautteen jälkeen näytteet suodatettiin Whatman no.42 suodatinpaperin läpi 100 ml lasisiin mittapulloihin ja pullot täytettiin mittatilavuuteen ultrapuhtaalla vedellä. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> -uuttojen jälkeen näytteitä sentrifugoitiin 3500 rpm nopeudella 10 min, jolloin uuttoliuos voitiin pipetoida 100 ml lasisiin mittapulloihin. Rikkihappouuttoliukset suodatettiin Whatman no.42 suodatinpaperin läpi ennen mittatilavuuteen täyttämistä ultrapuhtaalla vedellä. Kuvassa 11 on esitetty HCl -uuttoja ultraäänihautteen jälkeen.



Kuva 11: Vetykloorihappouuttoja.

#### 9.4 Palladiumin talteenottokokeet ioninvaihtohartsilla

Aluksi valmistettiin uuttoliuosta käyttämällä 2,5 kertaista kiinteä/neste –suhdetta verrattuna uuttokokeissa käytettyihin suhteisiin. Tuhkistettua lietettä punnittiin 1,25 g kahteen 50 ml muoviseen sentrifugiputkeen ja toiseen putkeen lisättiin 20 ml 6 M HCl:a ja 5 ml 30 % H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>:a ja toiseen 25 ml kuningasvettä. Ultraäänihajotus suoritettiin samalla tavalla kuin uuttokokeissa HCl:n ja H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>:n seosta käytettäessä. Näytteet suodatettiin Whatman no.42 suodatinpaperin läpi 250 ml lasisiin mittapulloihin. Ennen mittatilavuuteen täyttämistä mittapulloihin tehtiin 50 µg l<sup>-1</sup> Pd lisäys luotettavien mittaustulosten varmistamiseksi.

Ioninvaihtohartsina käytettiin DOWEX 21K Cl<sup>-</sup> -anioninvaihtohartsia. 50 ml muovisiin sentrifugiputkiin punnittiin 50 mg hartsia ja niihin lisättiin 20 ml uuttoliuosta. Molemmista happouutoista valmistettiin kaksi erää, joista toinen oli sekoituksessa 3h ja toinen 18 h. Lisäksi valmistettiin kaksi kontrollinäytettä, joihin lisättiin vain hartsi ja vesi. Sekoituksen jälkeen näytteet suodatettiin ruiskun ja pumpulin avulla

Aluksi palladiumin takaisinuuftoa kokeiltiin 0,1 % tiourealiuoksella molemmista valmistetuista uuttoliuoksista. Hartsit ladattiin samalla tavalla kuin edellisessä kokeessa käyttämällä 18 h sekoitusta. Hartsit suodatettiin ruiskun ja pumpulin avulla. Ensimmäiseksi hartsi pestiin 19,6 ml:lla ultrapuhdasta vettä ja lopuksi 19,6 ml tiourealiuoksella. Pesuliuokset otettiin talteen ja happotausta säädettiin 2 % kuningasvesitaustaksi.

Edellisten kokeiden jälkeen valmistettiin uudet uuttoliuokset takaisinuuftoja varten käyttämällä 8 ml 6 M HCl + 2 ml H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ja kuningasvesiliuoksia 0,5g/10 ml kiinteä/neste -suhteella. Näytteitä valmistettiin kolme rinnakkaista ja niihin tehtiin 50 µg l<sup>-1</sup> Pd lisäys. Takaisinuufto suoritettiin ravistelulaitteen avulla, jolloin ladattu hartsi suodatettiin Whatman no.41 suodatinpaperin läpi puhtaisiin 50 ml muovisiin sentrifugiputkiin. Hartsit pestiin suodatinpaperilla ultrapuhdalla vedellä ennen puhtaisiin putkiin siirtämistä. Takaisinuuftoliuoksena käytettiin 20 ml 0,1 % puhdasta tioureaa sekä 20-30 ml 0,1-0,5 % tioureaa, joka happamoitiin 1 % HNO<sub>3</sub>:lla tai 1 % HCl:lla. Lisäksi kokeiltiin 20 ml 1 % HNO<sub>3</sub>:a pesuliuoksena. Tiourea pesuja suoritettiin 1-2 kertaa peräkkäin.

Palladiumin sitoutumistehokkuutta tutkittiin eri hartsimäärien ja latausaikojen avulla HCl + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> -uuttoliuoksesta. Kokeissa käytettiin 20 ml liuostilavuutta ja 25-100 mg ioninvaihtohartsia ja latausaikana 2-18 h.

Hartsin valmistajan mukaan hartsi voidaan regeneroida uudelleenlatausta varten käyttämällä NaCl -liuosta. 1 M NaCl -liuos valmistettiin punnitsemalla 12,6022 g kiinteää NaCl:a, ja liuottamalla se ultrapuhdaaseen veteen sekä kaatamalla liuos 250 ml lasiseen mittapulloon ja täyttämällä mittatilavuuteen ultrapuhdalla vedellä. Hartsin regenerointi suoritettiin lisäämällä kertaalleen ladattujen hartsien joukkoon 10 ml NaCl -liuosta 50 ml muovisiin sentrifugiputkiin ja pitämällä niitä 30 min ravistelussa, suodattamalla hartsi Whatman no.41 suodatinpaperin läpi ja huuhtelemalla hartsi ultrapuhdalla vedellä suodatinpaperin päällä. Hartsin lataus suoritettiin kuten edellisillä latauskerroilla 6 h latausajalla ja 75 mg hartsimäärällä. Kaikki regeneroidut hartsit pestiin kaksi kertaa 0,1 % + 1 % HNO<sub>3</sub> tiourealiuoksella. Hartsierälle tehtiin kahdesti regenerointi ja uudelleenlataus.

## 9.5 Jalometallien ja REE:en mittaukset näytteestä ICP-MS:lla

Jalometallien mittauksia varten valmistettiin multistandardi 4:stä 1 µg/l standardi 50 ml muoviseen sentrifugiputkeen. Nollanäytteenä ja taustana oli 1% HNO<sub>3</sub> ja 1% HCl (0,725 ml ja 1,429 ml / 50 ml analpure happoja). Näytteestä näytteensyöttösystemi teki 1/50 laimennoksen. Samoin laite

laimentaa standardit haluttuihin pitoisuuksiin. Sisäisenä standardina mittauksissa oli indium ja renium.

PGM-mittauksille oli valittu aikaisemmissa lietemittauksissa parhaat massaluvut. Valitut massaluvut, standardien pitoisuusvälit ja määritetyt LOD ja LOQ arvot on esitetty taulukossa 20. LOD ja LOQ arvot on määritetty menetelmänollanäytteiden avulla ja laskettu kaavojen (20) ja (21) avulla. PGM-mittauksille Ce/CeO suhteeksi valittiin 0,023. Päivittäin laitteistolle tehtiin optimointi ennen mittauksia.

Taulukko 20: PGM -mittauksien massaluvut, standardien pitoisuusvälit ja LOD ja LOQ arvot.

Alkuaine ja massaluku	Standardit ( $\mu\text{g l}^{-1}$ )	LOD ( $\mu\text{g l}^{-1}$ )	LOQ ( $\mu\text{g l}^{-1}$ )
Ru (99)	0,05 - 1	0,00143	0,00455
Rh (103)	0,05 - 1	0,00592	0,0211
Pd (105)	0,05 - 1	0,00559	0,0178
Ir (191)	0,05 - 1	0,105	0,634
Pt (195)	0,05 - 1	0,00252	0,00785
Au (197)	0,05 - 1	0,00351	0,0119

REE:en mittauksia varten valmistettiin multistandardi 2:sta 1  $\mu\text{g/l}$  ja 100  $\mu\text{g/l}$  standardit 50 ml muovisiin sentrifugiputkiin. Standardeihin ja nollanäytteeseen lisättiin 0,725 ml/50 ml (1%) analpure  $\text{HNO}_3$ :a. Näytteen laimennokset teki näytteensyöttösystemi mittauslaitteistolla. Näytteestä laite teki 1/50 laimennoksen. Samoin laite laimensi standardit haluttuihin pitoisuuksiin. Sisäisenä standardina mittauksissa oli beryllium, indium ja iridium.

Aikaisemmissa lietemittauksissa ICP-MS laitteistolle on tehty metodi ja mittauksien optimointi, jolloin mittauksille on valittu parhaat massaluvut. REE mittauksille Ce/CeO suhteeksi valittiin 0,015. Päivittäin laitteistolle tehtiin optimointi ennen mittauksia. Standardien pitoisuusvälit, valitut massaluvut sekä määritetyt LOD ja LOQ arvot REE-mittauksille on esitetty taulukossa 21.

Taulukko 21: REE –mittauksien massaluvut, standardien pitoisuusvälit sekä LOD ja LOQ arvot.

Alkuaine ja massaluku	Standardit ( $\mu\text{g l}^{-1}$ )	LOD ( $\mu\text{g l}^{-1}$ )	LOQ ( $\mu\text{g l}^{-1}$ )
Sc (45)	0,05-1	0,110	0,289
Y (89)	0,05-1	0,0476	0,137
La (139)	1-100	0,0443	0,128
Ce (140)	1-100	0,0908	0,275
Pr (141)	0,05-1	0,0426	0,123
Nd (144)	1-100	0,0430	0,125
Sm (149)	0,05-1	0,0405	0,118
Eu (151)	0,05-1	0,0408	0,119
Tb (159)	0,05-1	0,0368	0,108
Gd (160)	0,05-1	0,0344	0,101
Dy (163)	0,05-1	0,0384	0,113
Ho (165)	0,05-1	0,0393	0,116
Er (167)	0,05-1	0,0644	0,186
Tm (169)	0,05-1	0,0728	0,211
Yb (174)	0,05-1	0,0705	0,204
Lu (175)	0,05-1	0,0642	0,185

### 9.6 Muiden alkuaineiden mittaukset näytteestä ICP-OES:lla

Taulukossa 22 on esitetty ICP-OES:lla käytetyt mittausparametrit.

Taulukko 22: ICP-OES mittausparametrit

Plasman teho	1500W
Plasman kaasuvirtaus	8 l/min
Apukaasuvirtaus	0,2 l/min
Sumutinkaasuvirtaus	0,60 l/min
Pumpun virtaus	1,50 ml/min
Sumutinkammio	Sykloninen
Sumutin	GemCone lowflow

Kokonaishajotetun näytteen mittauksia varten näytteille tehtiin 1/5 laimennokset 10 ml muovisiin sentrifugiputkiin. Laimennoksen jälkeen näytteen taustana on 2% kuningasvesitausta. Vetyfluorihappoa käytettiin hajotuksessa erittäin pieni määrä, joten mittauksissa käytettiin lasista sumutinkammiota. Rikkihapon ja vetykloorihapon kaksoisuuttokokeissa kokeiltiin indiumia sisäisenä standardina lisäämällä standardeihin, näytteisiin ja nollaan 0,1 ml 100 mg/l vahvuista indiumia 25 ml:aan näytettä, mutta mittauksissa havaittiin, ettei se toiminut sisäisenä standardina. Standardit mittauksia varten olivat valmiina ja pitoisuudet eri alkuaineille, valitut aallonpituudet sekä määritetyt LOD ja LOQ arvot on esitetty taulukossa 23. Aallonpituuksista valittiin sellaiset, jotka antoivat korkeimman intensiteetin ja pienet RSD-arvot (RSD, relative standard deviation). Hartsikokeissa muiden alkuaineiden standardiliuokset valmistettiin uudelleen, jolloin keskimmäisen ja vahvimman standardin rautapitoisuus oli 100 ja 200 mg/l ja kalsiumin 50 ja 100 mg/l ja skandium jätettiin pois. Hartsikokeissa näytteille tehtiin 1/10 laimennos.



Taulukko 23: ICP-OES standardien pitoisuudet muille alkuaineille, valitut aallonpituudet (nm) sekä LOD ja LOQ arvot.

Alkuaine ja aallonpituus (nm)	1. Standardi (mg l <sup>-1</sup> )	2. Standardi (mg l <sup>-1</sup> )	3. Standardi (mg l <sup>-1</sup> )	LOD (mg l <sup>-1</sup> )	LOQ (mg l <sup>-1</sup> )
Na (589,592)	2	10	20	0,280	0,475
K (766,490)	2	10	20	0,999	2,919
Mg (285,213)	2	10	20	0,076	0,089
Ca (317,933)	20	100	200	1,078	1,722
Fe (238,204)	40	200	400	3,073	3,256
Al (396,153)	5	25	50*	0,222	0,399
Si (251,611)	5	25	50	2,494	2,708
P (213,617)	10	50	100	0,408	0,591
S (180,669)	5	25	50	1,022**	1,505**
Sc (361,383)	0,01	0,05	0,1	0,001	0,002

\*4-12 M HCl uuttokokeissa käytetyissä standardeissa pitoisuus 100 mg/l

\*\* H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>:a sisältänyt nollanäyte jätetty huomiotta

## 10. Työn tulokset

### 10.1 Lietteen kosteusprosentti ja hehkutusjäännös

Lietteen kosteusprosentti laskettiin kaavan (22) avulla. Kosteusprosentti laskettiin kolmen näytteen keskiarvona ja tulokseksi saatiin 81,5%.

Hehkutusjäännös laskettiin kaavan (23) avulla. Hehkutusjäännös laskettiin kolmen näytteen keskiarvona ja tulokseksi saatiin 47,4%.

### 10.2 Kokonaishajotetun näytteen alkuainepitoisuudet

Jalometallien pitoisuudet ja keskihajonnat kokonaishajotetusta näytteestä kosteaa sekä tuhkistettua lietettä kohden on esitetty taulukossa 24. Kosteaa lietettä kohden tuloksissa on otettu huomioon lietteen kosteusprosentti ja hehkutusjäännös.

Taulukko 24: PGM-pitoisuudet ja keskihajonta kokonaishajotetusta näytteestä kosteaa- ja tuhkistettua lietettä kohden.

Alkuaine	Pitoisuus kosteaa lietettä kohden ( $\mu\text{g kg}^{-1}$ )	Pitoisuus tuhkistettua lietettä kohden ( $\mu\text{g kg}^{-1}$ )
Ru	$2,3 \pm 0,5$	$26 \pm 5$
Rh	$62 \pm 2$	$710 \pm 20$
Pd	$106 \pm 13$	$1200 \pm 150$
Ir	< LOD	< LOD
Pt	$29,8 \pm 0,4$	$339 \pm 5$
Au	$33 \pm 8$	$400 \pm 100$

Jalometallien pitoisuuksista havaitaan, että palladiumia on huomattavasti enemmän lietteessä kuin muita jalometalleja. Toiseksi eniten lietteessä on rodiumia ja kolmanneksi eniten kultaa. Näiden pitoisuuksiin verrattuna palladiumia on rodiumiin verrattuna kaksinkertaisesti ja kultaan verrattuna kolminkertaisesti.

REE:en pitoisuudet sekä keskihajonta kokonaishajotetusta näytteestä kosteaa ja tuhkistettua lietettä kohden on esitetty taulukossa 25.

Taulukko 25: Lietteen ICP-MS mittauksissa saadut REE-pitoisuudet ja keskihajonta kokonaishajotetusta näytteestä kosteaa ja tuhkistettua lietettä kohden.

Alkuaine	Pitoisuus kosteaa lietettä kohden (mg kg <sup>-1</sup> )	Pitoisuus tuhkistettua lietettä kohden (mg kg <sup>-1</sup> )
Sc	0,40 ± 0,06	4,6 ± 0,7
Y	0,49 ± 0,02	5,62 ± 0,12
La	4,84 ± 10	55,1 ± 1,1
Ce	44,4 ± 1,1	506 ± 13
Pr	0,451 ± 0,012	5,14 ± 0,13
Nd	1,73 ± 0,09	19,7 ± 1,0
Sm	0,188 ± 0,010	2,15 ± 0,11
Eu	0,040 ± 0,007	0,46 ± 0,08
Tb	0,039 ± 0,007	0,43 ± 0,08
Gd	0,173 ± 0,010	1,97 ± 0,11
Dy	0,105 ± 0,007	1,20 ± 0,08
Ho	0,035 ± 0,007	0,40 ± 0,08
Er	0,069 ± 0,006	0,79 ± 0,07
Tm	0,024 ± 0,006	0,27 ± 0,07
Yb	0,066 ± 0,007	0,75 ± 0,07
Lu	0,025 ± 0,007	0,29 ± 0,08
Yhteensä	≈ 53	≈ 605

Tuloksista havaitaan, että eniten lietteessä on ceriumia. LREE:ita on pitoisuuksina enemmän kuin HREE:ita. Ceriumia lukuunottamatta kaikkien muiden REE:ien pitoisuus lietteessä ovat matalammat kuin maankuoren pitoisuudet. Ceriumia on saman verran kuin maankuoressa keskimäärin.

Muiden alkuaineiden pitoisuudet kokonaishajotetussa näytteessä kosteaa ja tuhkistettua lietettä kohden on esitetty taulukossa 26.

Taulukko 26: ICP-OES mittauksen tulokset ja keskihajonta muille alkuaineille kokonaishajotetusta näytteestä kostea ja tuhkistettua lietettä kohden.

Alkuaine	Pitoisuus kostea lietettä kohden (mg kg <sup>-1</sup> )	Pitoisuus tuhkistettua lietettä kohden (mg kg <sup>-1</sup> )
Na	133 ± 15	1500 ± 150
K	282 ± 14	3200 ± 140
Mg	364 ± 7	4160 ± 70
Ca	4410 ± 60	50000 ± 600
Fe	22600 ± 300	258000 ± 3000
Al	3500 ± 80	39900 ± 800
Si	1070 ± 150	12200 ± 1500
P	7530 ± 110	85900 ± 1100
S	1472 ± 4	16780 ± 40
Sc	0,123 ± 0,005	1,40 ± 0,05

Tuloksista havaitaan, että lietteessä on arvokasta fosforia huomattava määrä. Rautaa on myös lietteessä paljon, joka johtuu fosforin saostuksessa käytetyistä rautaa sisältävistä kemikaaleista. Skandium mitattiin molemmilla ICP -laitteistoilla ja lopuissa mittauksista tulokset on otettu huomioon käytettäessä ICP-MS laitteistoa.

### 10.3 Uuttokokeiden tulokset

#### 10.3.1 HCl uuttojen tulokset

Tulokset ja keskihajonnat eri HCl vahvuuksille on esitetty taulukossa 27. Poikkeuksena näissä jalometallien mittauksissa näytteille tehtiin käsin 1/50 laimennos, ja tausta säädettiin 1 % HNO<sub>3</sub> ja 1 % HCl käyttämällä analpure -laatuisia happoja.

Taulukko 27: Jalometallien mittaustulokset sekä keskihajonnat eri HCl -happovahvuuksille tuhkitettua lietettä kohden.

Alkuaine	4 M HCl ( $\mu\text{g kg}^{-1}$ )	6 M HCl ( $\mu\text{g kg}^{-1}$ )	8 M HCl ( $\mu\text{g kg}^{-1}$ )	12 M HCl ( $\mu\text{g kg}^{-1}$ )
Ru	24 ± 3	40 ± 30	26 ± 5	28,8 ± 1,4
Rh	506 ± 7	610 ± 30	690 ± 30	800 ± 40
Pd	760 ± 20	790 ± 80	750 ± 140	820 ± 70
Ir	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD
Pt	260 ± 60	240 ± 20	198 ± 4	82 ± 8
Au	22 ± 7	40 ± 20	2 ± 11	22 ± 4

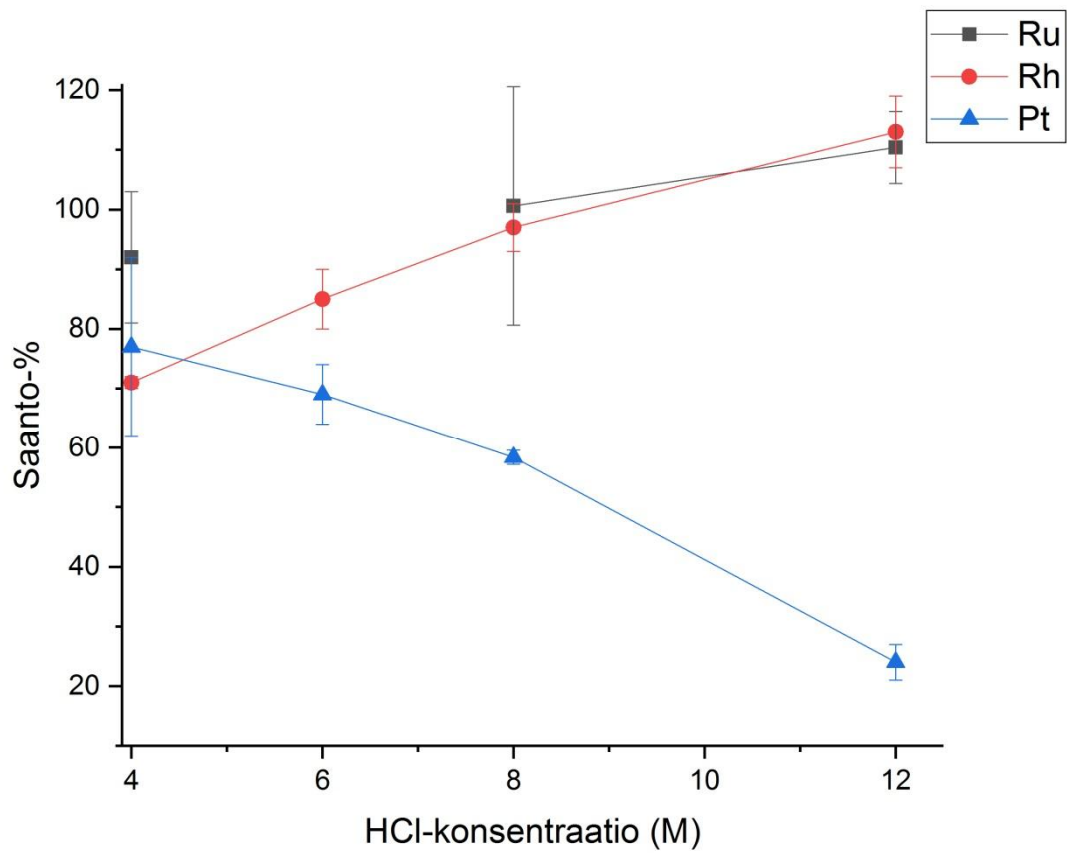
Osalla alkuaineista hajonta on suurempaa kuin muilla. Analyyttien pitoisuudet ovat niin pieniä etenkin kullalla, että pienikin kontaminaatio voi aiheuttaa hajontaa tuloksiin. Hajontaa suurentaa mahdollisesti käsin tehty laimennos, joka lisää virhelähteitä tuloksiin. Tuloksille laskettiin saantoprosentit kaavalla (18) ja tulokset on esitetty taulukossa 28. Näytteissä iridiumin pitoisuus oli alle LOD:n, joten se on jätetty pois tarkastelusta. Sulkeissa on esitetty tulokset, joiden RSD -arvo on poikkeuksellisen suuri kaikilla näytteillä (>10 %).

Taulukko 28: Jalometallien saantoprosentit ja keskihajonnat HCl-uutoissa, missä sulkeissa esitetyillä tuloksilla RSD-arvot ovat poikkeuksellisen suuria.

Alkuaine	4 M HCl (%)	6 M HCl (%)	8 M HCl (%)	12 M HCl (%)
Ru	92 ± 11	(140 ± 80)	(100 ± 20)	(110 ± 6)
Rh	71,4 ± 1,0	85 ± 5	97 ± 3	113 ± 6
Pd	63 ± 6	65 ± 6	62 ± 12	68 ± 6
Pt	77 ± 15	69 ± 11	58,4 ± 1,2	24 ± 3
Au	(6 ± 2)	(10 ± 6)	(1 ± 3)	(5,7 ± 1,0)

Saantoprosenteista on piirretty kuvaajat. Kuvassa 13 on esitetty palladiumin saantoprosenttikuvaaja eri uuttoliuksille. Kuvassa 12 on esitetty ruteniumin, rodiumin ja platinan saantoprosenttikuvaajat.

Kuvaajasta on jätetty huomioimatta ruteniumin 6 M -liuoksen saantoprosentti suuren virheen vuoksi. Kullalle ei ole piirretty kuvaajaa, sillä saantoprosentit ovat alhaiset ja mittausten hajonta suurta.



Kuva 12: Ruteniumin, rodiumin ja platinan saantoprosenttikuvaajat ja hajonnat HCl-uutoissa.

REE:ien HCl-uuttojen tulokset on esitetty taulukossa 29.

Taulukko 29: REE mittaustulokset sekä keskihajonnat eri HCl -happovahvuuksille tuhkistettua lietettä kohden.

Alkuaine	4 M HCl (mg kg <sup>-1</sup> )	6 M HCl (mg kg <sup>-1</sup> )	8 M HCl (mg kg <sup>-1</sup> )	12 M HCl (mg kg <sup>-1</sup> )
Sc	2,77 ± 0,10	2,75 ± 0,09	2,52 ± 0,06	2,63 ± 0,07
Y	6,28 ± 0,13	6,60 ± 0,13	5,63 ± 0,10	6,6 ± 0,2
La	54 ± 2	51,0 ± 0,5	70,7 ± 1,3	52,4 ± 0,8
Ce	483 ± 15	468 ± 9	450 ± 20	486 ± 5
Pr	4,48 ± 0,10	4,7 ± 0,2	5,18 ± 0,04	4,75 ± 0,04
Nd	13,8 ± 0,2	14,0 ± 0,3	16,4 ± 0,5	14,96 ± 0,09
Sm	1,88 ± 0,04	1,99 ± 0,10	1,97 ± 0,06	1,91 ± 0,04
Eu	0,249 ± 0,012	0,35 ± 0,11	0,258 ± 0,006	0,265 ± 0,011
Tb	0,217 ± 0,007	0,32 ± 0,11	0,237 ± 0,011	0,239 ± 0,012
Gd	1,68 ± 0,08	1,78 ± 0,11	1,842 ± 0,002	1,720 ± 0,006
Dy	0,96 ± 0,04	1,07 ± 0,12	1,10 ± 0,04	0,995 ± 0,011
Ho	0,189 ± 0,008	0,30 ± 0,12	0,210 ± 0,004	0,206 ± 0,008
Er	0,56 ± 0,02	0,65 ± 0,11	0,608 ± 0,008	0,5860 ± 0,0010
Tm	0,078 ± 0,003	0,18 ± 0,11	0,086 ± 0,001	0,091 ± 0,010
Yb	0,52 ± 0,03	0,63 ± 0,11	0,56 ± 0,01	0,565 ± 0,005
Lu	0,086 ± 0,005	0,19 ± 0,12	0,093 ± 0,002	0,098 ± 0,009

Tuloksille on laskettu saantoprosentit kaavalla (18) ja ne on esitetty taulukossa 30.

Taulukko 30: REE-saantoprosentit ja keskihajonnat HCl-uutoissa, missä sulkeissa on esitetty tulokset, joiden RSD-arvot ovat poikkeuksellisen suuria.

Alkuaine	4 M HCl (%)	6 M HCl (%)	8 M HCl (%)	12 M HCl (%)
Sc	60 ± 3	60 ± 2	55,0 ± 1,3	57,5 ± 1,5
Y	110 ± 3	120 ± 3	100 ± 2	120 ± 4
La	98 ± 3	92,4 ± 0,9	128 ± 3	95,0 ± 1,3
Ce	95 ± 3	93 ± 2	108 ± 4	96,1 ± 0,9
Pr	87 ± 2	91 ± 3	100,7 ± 0,8	92,3 ± 0,7
Nd	70,0 ± 0,9	71,1 ± 1,5	83 ± 3	75,9 ± 0,5
Sm	87 ± 2	93 ± 5	92 ± 3	89 ± 2
Eu	54 ± 3	(80 ± 30)	56 ± 2	58 ± 3
Tb	50,2 ± 1,5	(70 ± 30)	55 ± 3	55 ± 3
Gd	85 ± 4	90 ± 6	93,52 ± 0,10	87,3 ± 0,3
Dy	80 ± 3	(89 ± 10)	91 ± 3	82,9 ± 1,0
Ho	47 ± 2	(70 ± 30)	52,1 ± 0,8	51 ± 2
Er	71 ± 3	(83 ± 14)	77,3 ± 1,0	74,43 ± 0,12
Tm	29,0 ± 1,0	(70 ± 50)	32,1 ± 0,4	34 ± 4
Yb	70 ± 4	(85 ± 15)	75 ± 3	75,3 ± 0,7
Lu	30,0 ± 1,5	(70 ± 40)	32,6 ± 0,6	(34 ± 3)

Skandiumille, yttriumille, lantaanille, ceriumille, praseodyymille, neodyymille ja samariumille on piirretty saantoprosenttikuvaaja ja se on esitetty kuvassa 19 liitteessä 1. Muille REE:lle ei ole piirretty kuvaajaa, koska niiden pitoisuudet ovat huomattavasti alhaisemmat ja hajonnat suuria.

Muiden alkuaineiden pitoisuudet ja keskihajonnat HCl-uutoissa on esitetty taulukossa 31.



Taulukko 31: HCl -uuttokokeissa uutettujen muiden alkuaineiden pitoisuudet sekä keskihajonnat eri HCl -happovahvuuksilla tuhkistettua lietettä kohden.

Alkuaine	4 M HCl (mg kg <sup>-1</sup> )	6 M HCl (mg kg <sup>-1</sup> )	8 M HCl (mg kg <sup>-1</sup> )	12 M HCl (mg kg <sup>-1</sup> )
Na	1380 ± 30	1330 ± 60	1320 ± 40	1290 ± 20
K	1870 ± 130	1860 ± 70	2000 ± 200	1900 ± 200
Mg	3930 ± 40	3940 ± 50	4010 ± 40	4001 ± 13
Ca	50400 ± 900	49700 ± 900	49700 ± 600	50000 ± 600
Fe	256000 ± 5000	262000 ± 6000	263000 ± 5000	265000 ± 7000
Al	39100 ± 500	38700 ± 400	38900 ± 500	39300 ± 700
Si	2230 ± 60	1800 ± 40	1650 ± 30	1220 ± 120
P	84500 ± 1600	85700 ± 1300	86700 ± 700	86700 ± 1200
S	16600 ± 400	16200 ± 200	16450 ± 120	16600 ± 150

Tuloksien perusteella on muille alkuaineille laskettu saantoprosentit kaavalla (18) ja piirretty saantokuvaajat. Saantoprosentit on esitetty taulukossa 32. Kuvassa 20 liitteissä 1 on esitetty natriumin, kaliumin, magnesiumin, kalsiumin ja raudan saantokuvaaja. Kuvassa 21 liitteissä 1 on esitetty alumiinin, piin, fosforin ja rikin saantokuvaaja.

Taulukko 32: Muiden alkuaineiden saantoprosentit ja keskihajonnat HCl –uutoissa.

Alkuaine	4 M HCl (%)	6 M HCl (%)	8 M HCl (%)	12 M HCl (%)
Na	91 ± 2	88 ± 4	87 ± 3	85,2 ± 1,3
K	58 ± 4	58 ± 2	61 ± 7	59 ± 6
Mg	94,6 ± 0,9	94,8 ± 1,0	96,5 ± 1,0	96,3 ± 0,3
Ca	100 ± 2	99 ± 2	99,0 ± 1,1	99,5 ± 1,2
Fe	99 ± 2	101 ± 3	102 ± 2	103 ± 3
Al	97,9 ± 1,1	96,8 ± 1,0	97,4 ± 1,3	98 ± 2
Si	18,3 ± 0,5	14,7 ± 0,3	13,5 ± 0,2	10,0 ± 1,0
P	98 ± 2	99,8 ± 1,5	101,0 ± 0,8	101,0 ± 1,3
S	99 ± 2	96,8 ± 1,2	98,0 ± 0,8	98,9 ± 0,9

Vetyperoksidia käytettiin lisähapettimena kokeiltaessa 6 M HCl –liuoksen ja vetyperoksidin seosta. Jalometallien pitoisuudet on esitetty taulukossa 33 ja saantoprosentit on esitetty taulukossa 34, jotka on laskettu kaavalla (18). Tuloksista on piirretty saantoprosenttikuvaajat, jotka on esitetty kuvassa 14. Palladiumille on piirretty saantoprosenttikuvaaja eri uuttoliuoksille ja se on esitetty kuvassa 13.

Taulukko 33: Jalometallien pitoisuudet ja keskihajonnat HCl + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> uutoissa tuhkistettua lietettä kohden, missä sulkeissa on esitetty tulokset joiden RSD-arvot ovat poikkeuksellisen suuria.

Alkuaine	6 M HCl + 2 ml H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (µg kg <sup>-1</sup> )	6 M HCl + 1 ml H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (µg kg <sup>-1</sup> )	6 M HCl + 0,5 ml H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (µg kg <sup>-1</sup> )
Ru	(24 ± 6)	(27 ± 5)	(22 ± 4)
Rh	620 ± 20	620 ± 10	592 ± 13
Pd	1220 ± 40	1230 ± 60	1380 ± 130
Pt	310 ± 10	320 ± 8	300 ± 30
Au	(180 ± 80)	(270 ± 80)	260 ± 140

Taulukko 34: Jalometallien saantoprosentit ja keskihajonnat HCl + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> uutoissa, missä sulkeissa esitetyillä tuloksilla on poikkeuksellisen suuri hajonta.

Alkuaine	6 M HCl + 2 ml H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (%)	6 M HCl + 1 ml H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (%)	6 M HCl + 0,5 ml H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (%)
Ru	90 ± 20	100 ± 20	83 ± 13
Rh	88 ± 3	87,5 ± 1,4	83 ± 2
Pd	101 ± 3	101 ± 5	106 ± 11
Pt	90 ± 3	94 ± 3	87 ± 8
Au	(50 ± 20)	(70 ± 20)	(70 ± 40)

REE:lle saadut pitoisuudet on esitetty taulukossa 35 ja saantoprosentit taulukossa 36 HCl + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> uutoissa. Saantoprosentit on laskettu kaavalla (18)

Taulukko 35: REE:en pitoisuudet ja keskihajonnat HCl + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> uutoissa tuhkistettua lietettä kohden.

Alkuaine	6 M HCl + 2 ml H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (mg kg <sup>-1</sup> )	6 M HCl + 1 ml H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (mg kg <sup>-1</sup> )	6 M HCl + 0,5 ml H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (mg kg <sup>-1</sup> )
Sc	2,51 ± 0,04	2,51 ± 0,06	2,48 ± 0,03
Y	5,84 ± 0,11	5,98 ± 0,03	5,84 ± 0,05
La	57,9 ± 0,9	59 ± 2	57,8 ± 1,1
Ce	500 ± 20	504 ± 10	489,9 ± 1,5
Pr	4,89 ± 0,03	4,9 ± 0,2	4,83 ± 0,13
Nd	15,3 ± 0,3	15,5 ± 0,5	15,11 ± 0,08
Sm	1,92 ± 0,03	1,96 ± 0,04	1,98 ± 0,06
Eu	0,246 ± 0,006	0,27 ± 0,03	0,251 ± 0,005
Tb	0,234 ± 0,002	0,25 ± 0,03	0,231 ± 0,002
Gd	1,79 ± 0,02	1,78 ± 0,04	1,79 ± 0,04
Dy	1,05 ± 0,03	1,05 ± 0,02	1,09 ± 0,03
Ho	0,208 ± 0,006	0,207 ± 0,007	0,207 ± 0,007
Er	0,599 ± 0,011	0,606 ± 0,004	0,589 ± 0,013
Tm	0,082 ± 0,001	0,084 ± 0,004	0,082 ± 0,005
Yb	0,560 ± 0,03	0,580 ± 0,02	0,568 ± 0,006
Lu	0,092 ± 0,006	0,100 ± 0,020	0,090 ± 0,003

Taulukko 36: REE:en pitoisuudet ja saantoprosentit virheineen HCl + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> uutoissa.

Alkuaine	6 M HCl + 2 ml H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (%)	6 M HCl + 1 ml H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (%)	6 M HCl + 0,5 ml H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (%)
Sc	54,7 ± 0,9	54,7 ± 1,3	54,1 ± 0,5
Y	104 ± 2	106,4 ± 0,6	103,9 ± 0,9
La	105 ± 2	106 ± 4	105 ± 2
Ce	100 ± 4	99 ± 2	96,8 ± 0,3
Pr	95,1 ± 0,6	96 ± 4	94 ± 3
Nd	77,7 ± 1,3	78 ± 3	76,6 ± 0,4
Sm	89,4 ± 1,3	91 ± 2	92 ± 3
Eu	53,5 ± 1,2	59 ± 6	54,7 ± 1,1
Tb	54,1 ± 0,5	57 ± 5	53,5 ± 0,4
Gd	90,8 ± 0,9	91 ± 2	91 ± 2
Dy	87 ± 3	87,8 ± 1,5	90 ± 3
Ho	51,7 ± 1,3	51 ± 2	51 ± 2
Er	76,1 ± 1,4	77,0 ± 0,5	75 ± 2
Tm	30,5 ± 0,2	31,3 ± 1,4	30 ± 2
Yb	75 ± 3	77 ± 3	75,8 ± 0,7
Lu	32 ± 2	33 ± 6	31,6 ± 0,8

REE:lle piirrettiin saantoprosenttikuvaajat eri uuttoliuksille ja ne on esitetty kuvissa 22, 23, 24 ja 25 liitteessä 2.

Muiden alkuaineiden pitoisuudet on esitetty taulukossa 37 ja saantoprosentit taulukossa 38 HCl + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> –uutoissa. Saantoprosentit laskettiin kaavalla (18).

Taulukko 37: Muiden alkuaineiden pitoisuudet ja keskihajonnat HCl + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> uuttoissa tuhkistettua lietettä kohden.

Alkuaine	6 M HCl + 2 ml H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (mg kg <sup>-1</sup> )	6 M HCl + 1 ml H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (mg kg <sup>-1</sup> )	6 M HCl + 0,5 ml H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (mg kg <sup>-1</sup> )
Na	1057 ± 11	1050 ± 70	1030 ± 20
K	2010 ± 100	2000 ± 300	1840 ± 60
Mg	4060 ± 100	4020 ± 100	4140 ± 100
Ca	48900 ± 800	49400 ± 1100	50500 ± 1300
Fe	255000 ± 4000	259000 ± 7000	266000 ± 7000
Al	38100 ± 800	38000 ± 1200	38600 ± 600
Si	< LOD	< LOD	< LOD
P	85800 ± 800	87000 ± 3000	89200 ± 1200
S	16700 400	16490 150	17500 200

Taulukko 38: Muiden alkuaineiden saantoprosentit ja keskihajonnat HCl + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> uuttoissa.

Alkuaine	6 M HCl + 2 ml H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (%)	6 M HCl + 1 ml H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (%)	6 M HCl + 0,5 ml H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (%)
Na	69,9 ± 0,7	69 ± 5	68,3 ± 1,3
K	63 ± 3	62 ± 9	57 ± 2
Mg	98 ± 3	97 ± 3	100 ± 3
Ca	190 ± 3	190 ± 5	200 ± 5
Fe	98,6 ± 1,5	101 ± 3	103 ± 3
Al	95 ± 2	95 ± 3	96,5 ± 1,4
Si	< LOD	< LOD	< LOD
P	100,0 ± 1,0	102 ± 4	103,8 ± 1,4
S	100 ± 3	98,2 ± 0,9	104,4 ± 1,1

Tuloksille piirrettiin saantoprosenttikuvaajat eri uuttoliuksille, jotka on esitetty kuvissa 26 ja 27 liitteessä 2.

### 10.3.2 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ja HCl kaksoisuuttojen tulokset

Jalometallien pitoisuudet on esitetty taulukossa 39 ja saantoprosentit taulukossa 40 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>:n ja HCl:n kaksivaiheisille uutoille. Saantoprosentit ovat liuoksien omia pitoisuuksia eikä tuloksia ole yhdistetty ja ne on laskettu kaavalla (18). Esimerkiksi palladiumin tapauksessa 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> liuottaa 23,1 % palladiumista ja 6 M HCl lisäksi 28,2 %. 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> liuosta ei pystytty mittaamaan saostuman vuoksi, joka johtui mahdollisesti liian alhaisesta happotaustasta, mutta sen jälkeinen HCl-uutto on mitattu omana näytteenään.

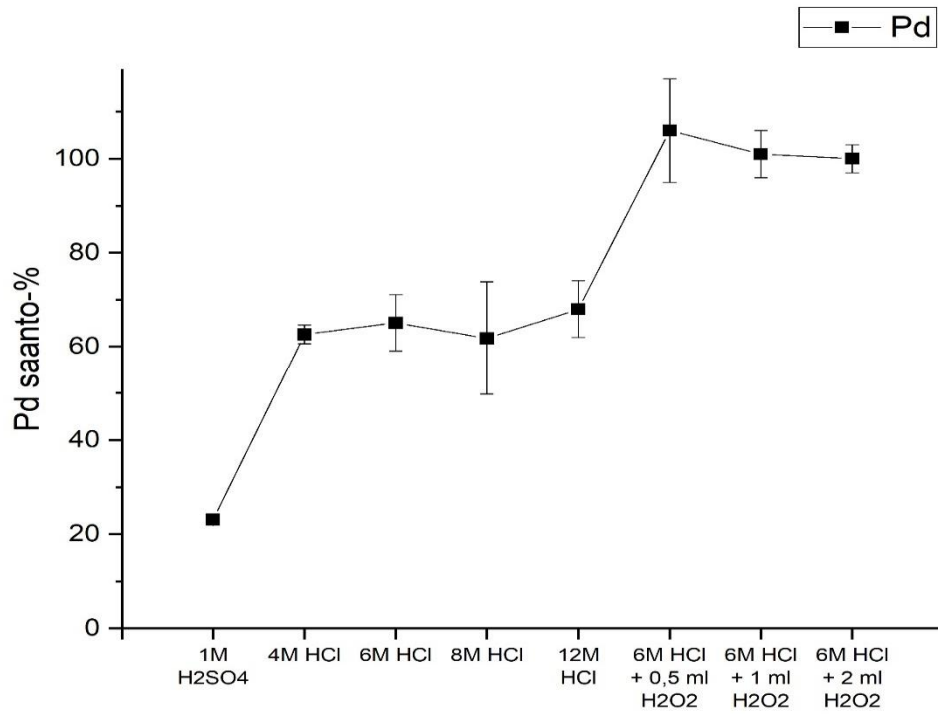
Taulukko 39: Jalometallien H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + HCl uuttojen pitoisuudet ja keskihajonnat tuhkistettua lietettä kohden.

Alkuaine	1 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ( $\mu\text{g kg}^{-1}$ )	0,5 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 6 M HCl ( $\mu\text{g kg}^{-1}$ )	1 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 6 M HCl ( $\mu\text{g kg}^{-1}$ )
Ru	15 ± 8	15 ± 9	14,3 ± 0,2
Rh	350 ± 8	481 ± 4	410 ± 20
Pd	279 ± 14	420 ± 60	340 ± 60
Pt	100 ± 30	119 ± 4	67 ± 3
Au	< LOD	< LOD	< LOD

Taulukko 40: Jalometallien H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + HCl uuttojen saantoprosentit ja keskihajonnat, missä sulkeissa on esitetty tulokset, joiden RSD-arvot ovat poikkeuksellisen suuria.

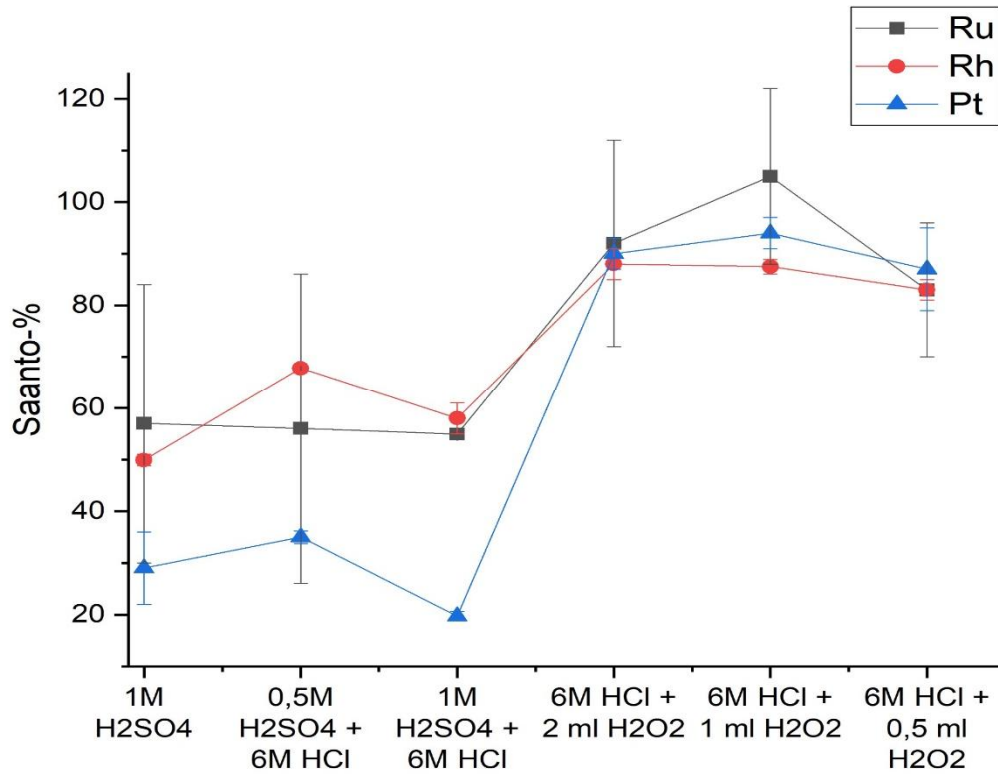
Alkuaine	1 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (%)	0,5 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 6 M HCl (%)	1 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 6 M HCl (%)
Ru	(60 ± 30)	60 ± 40	54,9 ± 0,8
Rh	49,9 ± 1,1	67,8 ± 0,5	58 ± 3
Pd	23,1 ± 1,1	35 ± 5	28 ± 5
Pt	29 ± 7	35,0 ± 1,2	19,7 ± 0,9
Au	< LOD	< LOD	< LOD

Palladiumille on piirretty saantoprosenttikuvaaja eri uuttoliuoksille ja se on esitetty kuvassa 13. Kaksivaiheisten uuttojen toisen uuton saantoprosentit on jätetty huomiotta palladiumille, sillä ne olivat alhaiset. Ruteniumille, rodiumille ja platinalle on piirretty saantoprosenttikuvaaja  $\text{H}_2\text{SO}_4$  uutolle ja  $\text{H}_2\text{SO}_4 + 6 \text{ M HCl}$  uutolle ja se on esitetty kuvassa 14.



Kuva 13: Palladiumin saantoprosentit eri uuttoliuoksille.





Kuva 14: Ru:n, Rh:n ja Pt:n saantoprosenttikuvaajat saantoprosenttikuvaajat H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> sekä HCl ja H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> uutoissa.

REE:lle mitatut pitoisuudet on esitetty taulukossa 41 ja saantoprosentit taulukossa 42 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ja HCl kaksivaiheisille uutoille. Saantoprosentit on laskettu kaavalla (18).

Taulukko 41: REE:en pitoisuudet ja keskihajonnat H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + HCl uutoissa tuhkistettua lietettä kohden.

Alkuaine	1 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (mg kg <sup>-1</sup> )	0,5 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 6 M HCl (mg kg <sup>-1</sup> )	1 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 6 M HCl (mg kg <sup>-1</sup> )
Sc	2,45 ± 0,03	0,66 ± 0,15	0,462 ± 0,013
Y	5,33 ± 0,13	1,2 ± 0,4	0,898 ± 0,015
La	42,2 ± 1,0	2 1 ± 3	16,8 ± 0,8
Ce	355 ± 13	210 ± 20	170 ± 5
Pr	3,22 ± 0,13	2,2 ± 0,2	1,75 ± 0,05
Nd	10,4 ± 0,5	6,5 ± 0,7	5,27 ± 0,17
Sm	1,44 ± 0,05	0,69 ± 0,10	0,54 ± 0,02
Eu	0,188 ± 0,005	0,082 ± 0,015	0,061 ± 0,003
Tb	0,181 ± 0,011	0,070 ± 0,013	0,052 ± 0,003
Gd	1,39 ± 0,07	0,53 ± 0,09	0,391 ± 0,011
Dy	0,87 ± 0,06	0,27 ± 0,07	0,203 ± 0,007
Ho	0,17 ± 0,02	0,050 ± 0,013	0,037 ± 0,002
Er	0,52 ± 0,03	0,14 ± 0,05	0,101 ± 0,010
Tm	0,076 ± 0,008	0,019 ± 0,005	0,013 ± 0,001
Yb	0,49 ± 0,04	0,12 ± 0,04	0,084 ± 0,003
Lu	0,082 ± 0,010	0,018 ± 0,005	0,013 ± 0,001

Taulukko 42: REE:en saantoprosentit ja keskihajonnat H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + HCl uutoissa, missä sulkeissa on esitetty tulokset, joiden RSD-arvot olivat poikkeuksellisen suuret.

Alkuaine	1 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (%)	0,5 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 6 M HCl (%)	1 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 6 M HCl (%)
Sc	53,3 ± 0,6	14 ± 4	10,1 ± 0,3
Y	95 ± 3	22 ± 7	16,0 ± 0,3
La	77 ± 2	39 ± 5	30,5 ± 1,5
Ce	70 ± 3	42 ± 4	33,6 ± 1,0
Pr	63 ± 3	43 ± 4	34,0 ± 0,8
Nd	53 ± 3	33 ± 4	26,7 ± 0,7
Sm	67 ± 3	32 ± 5	24,9 ± 0,9
Eu	41,0 ± 1,1	(18 ± 4)	13,4 ± 0,7
Tb	42 ± 3	16 ± 3	12,0 ± 0,7
Gd	71 ± 4	27 ± 5	19,9 ± 0,6
Dy	73 ± 5	(22 ± 6)	16,9 ± 0,6
Ho	43 ± 4	12 ± 4	9,2 ± 0,5
Er	(66 ± 4)	18 ± 6	12,8 ± 1,2
Tm	(28 ± 3)	7 ± 2	(4,7 ± 0,4)
Yb	(65 ± 5)	16 ± 5	(11,2 ± 0,4)
Lu	(29 ± 4)	6 ± 2	(4,4 ± 0,3)

REE:lle piirrettiin saantoprosenttikuvaajat eri uuttoliuksille ja ne on esitetty kuvassa 22, 23, 24 ja 25 liitteessä 2.

Muiden alkuaineiden pitoisuudet on esitetty taulukossa 43 ja saantoprosentit taulukossa 44 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ja HCl kaksivaiheisille uutoille. S:n tuloksia ei ole esitetty, koska käytettiin H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>:a jolloin sen pitoisuus kasvaa näytteessä. Saantoprosentit laskettiin kaavalla (18).

Taulukko 43: H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + HCl uuttojen pitoisuudet ja keskihajonnat muille alkuaineille tuhkistettua lietettä kohden.

Alkuaine	1 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (mg kg <sup>-1</sup> )	0,5 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 6 M HCl (mg kg <sup>-1</sup> )	1 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 6 M HCl (mg kg <sup>-1</sup> )
Na	890 ± 20	< LOD	< LOD
K	1440 ± 70	< LOD	< LOD
Mg	3240 ± 120	900 ± 300	710 ± 40
Ca	19000 ± 3000	31900 ± 900	29000 ± 3000
Fe	148000 ± 5000	172000 ± 5000	112400 ± 1500
Al	32600 ± 1200	6000 ± 3000	3900 ± 300
Si	< LOD	< LOD	< LOD
P	62200 ± 1300	28000 ± 5000	20500 ± 200

Taulukko 44: H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + HCl uuttojen saantoprosentit ja keskihajonnat muille alkuaineille.

Alkuaine	1 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (%)	0,5 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 6 M HCl (%)	1 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 6 M HCl (%)
Na	58,8 ± 1,3	< LOD	< LOD
K	45 ± 2	< LOD	< LOD
Mg	78 ± 3	23 ± 6	17,1 ± 1,0
Ca	75 ± 8	125 ± 4	114 ± 9
Fe	57 ± 2	66 ± 2	43,5 ± 0,6
Al	82 ± 3	14 ± 7	9,7 ± 0,6
Si	< LOD	< LOD	< LOD
P	72,4 ± 1,5	33 ± 5	23,9 ± 0,3

Muiden alkuaineiden H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 6 M HCl kaksivaiheisille uutoille on piirretty saantoprosenttikuvaajat ja ne on esitetty kuvissa 26 ja 27 liitteessä 2.

### 10.3.3 Uuttojen yhteenveto

Kuvan 13 perusteella palladiumilla parhaaseen saantoon päästiin 12 M HCl-liuoksella käytettäessä pelkkää HCl:a, jolloin saantoprosentti oli 68 %. Happovahvuuden kasvaessa eivät saantoprosentit kasva merkittävästi, joten uuttoiin riittää laimeampikin HCl-liuos. HCl –uuttojen saantoprosenteista havaitaan kullan saannon jääneen alhaiseksi ja suurimmassa osassa mittauksia hajonta on suurta. Tämä johtuu siitä, että kulta on niukkaliukoinen vetykloorihappoon ja vaatisi liuetakseen kuningasvettä. Lisäksi mittauksissa on kullan osalta mahdollisesti kontaminaatiota. Kuvan 14 perusteella platinan osalta parhaaseen saantoon päästiin 4 M HCl –liuoksella, jolloin saantoprosentti oli 77 %. Happovahvuutta ei kannata platinan tapauksessa kasvattaa yli 4 M, sillä saantoprosentit lähtivät laskemaan mitä vahvemmaksi HCl-liuos muuttui. Rodiumin tapauksessa saantoprosentit kasvavat mitä vahvempaa HCl-liuosta käytetään. Muiden jalometallien pitoisuudet olivat niin pieniä, että hajonta kasvaa suureksi, jolloin tulokset eivät ole kovin luotettavia. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> näyttää tulosten perusteella olevan käyttökelpoinen HCl –uutoissa. Verrattaessa taulukon 28 ja 34 tuloksia havaitaan, että HCl:n ja H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>:n seosta käytettäessä jalometallien saannot paranevat huomattavasti verrattuna pelkkään HCl –liuokseen ja ovat lähellä 100 %. Palladiumin osalta saanto nousi H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>:a käytettäessä 100 %:iin. HCl:n ja H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>:n parantaa myös muidenkin jalometallien liukenemistä. Talteenottokokeissa päädyttiin käyttämään kyseistä uuttoliuosta. Tuloksien perusteella olisi mahdollista kokeilla vielä laimeampaa HCl:n liuosta H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>:n kanssa. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>:n ja HCl:n kaksoisuutto ei ole kannattavaa ainakaan käytetyillä happoliuoksilla. Saannot jäävät alhaisiksi ja virhelähteet ja kontaminaatoriski kasvavat työvaiheiden määrän lisääntyessä.

REE:en tuloksien tarkastelussa ei huomioida HREE:ja, sillä niiden määrät ovat vähäisiä. Kuvan 19 perusteella nähdään, että 8 M HCl-uuttoliuoksen kohdalla on mahdollisesti mittausvirhettä lantaanin ja ceriumin osalta, sillä saantoihin tulee kasvupiikki kyseisen happovahvuuden kohdalla. Saannot ovat muilla happovahvuuksilla lähes 100 %. Yttriumin saanto on koko ajan yli 100 %. Skandiumin osalta happovahvuuden kasvattaminen 4 M jälkeen ei ole kannattavaa, sillä saannot lähtevät pieneen laskuun. Praseodyymillä 8 M liuos on kannattavin, jolloin saantoprosentti on lähes 100 %. Neodyymin ja samariumin osalta parhaaseen saantoon päästään käyttämällä 8 M HCl-liuosta, jolloin saantoprosentit ovat 80-90 %. Verrattaessa taulukon 30 ja 36 tuloksia havaitaan, että käytettäessä vetyperoksidia lisähapettimena ei REE:en saannot parane juuri ollenkaan verrattuna pelkkään HCl-liuokseen. Eroa on vain muutamia prosentteja ja parannuksia ei voida pitää merkittävänä. Verrattaessa taulukon 30, 36 ja 42 tuloksia havaitaan, että pääsääntöisesti käytettäessä pelkkää HCl:a ja HCl:n ja H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>:n seosta, liukenee REE:t paremmin kuin H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>:a käytettäessä. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> -uuton jälkeisessä HCl -

uutossa havaitaan, että suurin osa REE:sta on jo liuennut rikkihappoon. Harvinaisista maametalleista La:n, Ce:n, Pr:n, Nd:n ja Sm:n kohdalla  $\text{H}_2\text{SO}_4$  -uuton sekä HCl:n ja  $\text{H}_2\text{O}_2$ :n seosuuton välinen saantoprosenttiparannus on jopa yli 30 % käytettäessä  $\text{H}_2\text{O}_2$ :a lisähapettimena. Skandiumin kohdalla eroa ei juurikaan ole. Tuloksien perusteella käytetyistä uuttoliuoksista kannattavinta on käyttää 6-8 M HCl:a REE:en liuottamiseen lietteestä.

Kuvista 20 ja 21 nähdään ettei muiden alkuaineiden tapauksessa HCl-konsentraation kasvattaminen 4 M vahvuuden jälkeen ole kannattavaa, sillä saannot eivät parane sen jälkeen merkittävästi. Saannot ovat yli 90 % natriumilla ja magnesiumilla. Noin 100 % saantoihin päästään kalsiumin, raudan, alumiinin, fosforin ja rikin kohdalla. Kaliumin saanto on noin 60 %. Paras saanto kaliumille saatiin 8 M vetykloorihapolla. Piin saanto jäi kaikilla happovahvuuksilla alhaiseksi, sillä se vaatii HF:n liuetakseen. Paras saanto piille saatiin 4 M vetykloorihapolla, jolloin se oli 18 %. Verrattaessa taulukon 32 ja 38 tuloksia havaitaan, että  $\text{H}_2\text{O}_2$ :a käytettäessä saannot ovat natriumia ja kaliumia lukuunottamatta 100 % luokkaa, jotka ovat samaa tasoa kuin HCl -uutoissa.  $\text{H}_2\text{O}_2$ :a käytettäessä kalsiumin saantoprosentit ovat lähes 200 %, joka johtuu mahdollisesti kontaminaatiosta tai mittausvirheestä.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ :a käytettäessä saannot ovat alhaisemmat kuin muilla kokeilla. Esimerkiksi fosforille saavutetaan vain noin 70 % saanto, kun muilla liuoksilla päästiin 100 %. Kyseisessä kokeessa loput 30 % fosforista saadaan liuotettua toisessa vaiheessa HCl:lla. Tulosten perusteella ei ole kannattavaa käyttää  $\text{H}_2\text{SO}_4$ :n ja HCl:n kaksoisuuttoa vaan muille alkuaineille toimii jo 4 M HCl -liuos.

## **10.4 Palladiumin talteenottokokeiden tulokset**

### **10.4.1 Kaikkien alkuaineiden sitoutumisen esikokeet**

Ensimmäisestä talteenottokokeisiin valmistetuista lietenäytteistä tutkittiin kaikkien aiemmin tutkittujen jalometallien, REE:en ja muiden alkuaineiden pitoisuudet, jotta nähtäisiin sitoutuvatko ne DOWEX 21K  $\text{Cl}^-$  anioninvaihtohartsiin. Samalla tutkittiin happotaustan ja kontaktiajan vaikutusta sitoutumiseen. Kokeissa käytettiin 50 mg hartsimäärää ja 20 ml liuostilavuutta. Lietteiden uutovaiheessa ei valmistettu ajatusvirheen vuoksi rinnakkaisia näytteitä, joten tulokset ovat suuntaa antavia. Tulokset jalometalleille molemmilla happotaustoilla sekä 3 h ja 18 h kontaktiajalla on esitetty taulukossa 45 ja REE:lle taulukossa 46. Hartsiin sitoutunut määrä laskettiin kaavalla (19).

Taulukko 45: Alkutilanne ja liuksesta poistuneiden jalometallien määrä DOWEX 21K Cl<sup>-</sup> anioninvaihtohartsia käyttämällä kuningasvesiliuoksesta ja HCl + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> liuksesta, missä sulkeissa esitetyillä tuloksilla on poikkeuksellisen suuri RSD-arvo.

Alkuaine	Kuningasvesi alkutilanne (µg l <sup>-1</sup> )	Kuningasvesi hartsiin sitoutunut määrä 3h (%)	Kuningasvesi hartsiin sitoutunut määrä 18h (%)	HCl + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> alkutilanne (µg l <sup>-1</sup> )	HCl + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> hartsiin sitoutunut määrä 3h (%)	HCl + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> hartsiin sitoutunut määrä 18h (%)
Pd	67,95	72,1 ± 0,6	77,7 ± 1,4	64,20	90,9 ± 0,5	94,1 ± 1,3
Ru	0,275	(40 ± 20)	(38 ± 15)	0,196	(35 ± 10)	(24 ± 15)
Rh	3,085	3 ± 3	2 ± 4	2,838	0	0
Pt	2,677	51 ± 1	54 ± 3	1,561	71 ± 2	88 ± 2
Au	5,291	95,4 ± 0,4	96,8 ± 1,5	2,370	97 ± 1	94,9 ± 0,7

Tuloksista havaitaan palladiumin sitoutuvan hartsiin tehokkaasti HCl:n ja H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>:n seoksesta, sillä kolmen tunnin kontaktiajalla saavutetaan noin 90 % sitoutuminen. Kontaktiaikaa pidentämällä havaitaan vain noin 5 % paraneminen sitoutumistehokkuudessa. Kuningasvesiliuoksesta palladiumia sitoutuu hartsiin vain noin 75 %. Platinan pitoisuudet ovat näytteessä pieniä, mutta tuloksista voidaan havaita, että HCl + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> -liuksesta saavutetaan huomattavasti parempi sitoutuminen kuin kuningasvesiliuoksesta. Platinalla kontaktiajan pidentäminen näyttää parantavan sitoutumista. Myös kulta näyttäisi sitoutuvan hartsiin tehokkaasti kumpaakin uuttoliuosta käyttämällä ja sekoitusajalla ei näyttäisi olevan vaikutusta. Radium ei sitoudu hartsiin lähestulkoon ollenkaan. Ruteniumin tuloksissa havaitaan suurta hajontaa ja näin ollen tuloksista ei voida päätellä sitoutumista.

Taulukko 46: Alkutilanne ja liuoksesta poistuneiden REE:en määrä DOWEX 21K Cl<sup>-</sup> anioninvaihtohartsia käyttämällä kuningasvesiliuoksesta ja HCl + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> liuoksesta, missä sulkeissa esitetyillä tuloksilla on poikkeuksellisen suuri RSD-arvo.

Alkuaine	Kuningasvesi alkutilanne (µg l <sup>-1</sup> )	Kuningasvesi hartsiin sitoutunut määrä 3h (%)	Kuningasvesi hartsiin sitoutunut määrä 18h (%)	HCl + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> alkutilanne (µg l <sup>-1</sup> )	HCl + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> – hartsiin sitoutunut määrä 3h (%)	HCl + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> – hartsiin sitoutunut määrä 18h (%)
Sc	12,163	3 ± 4	1 ± 2	17,255	25 ± 2	23 ± 2
Y	27,802	3 ± 3	4,9 ± 1,1	33,619	15,5 ± 0,8	14,7 ± 0,9
La	286,70	2,8 ± 0,7	3 ± 3	295,10	2 ± 3	0
Ce	2374,0	0,3 ± 0,8	0	2530,0	0	0
Pr	24,915	2,0 ± 1,1	0,5 ± 3	26,910	8 ± 3	8 ± 3
Nd	72,657	0,2 ± 0,2	0	77,080	0	0
Sm	9,033	0	0	11,115	11 ± 3	12,4 ± 1,4
Eu	1,287	(0)	7 ± 2	2,570	(47 ± 7)	51,7 ± 1,4
Tb	1,087	(0)	5 ± 6	2,157	(40 ± 10)	48,0 ± 1,1
Gd	8,406	2 ± 5	3 ± 3	9,695	10 ± 4	10 ± 2
Dy	4,804	(0)	4 ± 3	6,019	(16 ± 4)	17 ± 3
Ho	0,953	0	2 ± 3	1,784	42 ± 10	45,1 ± 0,3
Er	2,746	0	6 ± 3	3,356	(12 ± 7)	17,2 ± 0,9
Tm	0,369	(0)	0	0,954	(52 ± 15)	59,1 ± 0,6
Yb	2,438	0	0	3,158	(13 ± 4)	15,7 ± 0,9
Lu	0,424	(0)	0	0,935	(45 ± 14)	54 ± 0,4

Tuloksista havaitaan, ettei REE:ja juurikaan sitoudu hartsiin. Lähes kaikkien kuningasvesitaustaisten mittausten tuloksista huomataan, ettei sitoutumista tapahdu juuri ollenkaan. Tuloksien perusteella DOWEX 21K Cl<sup>-</sup>-hartsia ei ole soveltuva REE:en talteenottoon.

Muiden alkuaineiden tapauksessa mikään mitatuista alkuaineista ei sitoutunut hartsiin. Natriumin pitoisuus näytteessä kasvoi jopa kolminkertaiseksi hartsikäsitteilyn aikana, jolloin hartsista on



mahdollisesti siirtynyt natriumia liuokseen. Tulosten perusteella DOWEX 21K Cl<sup>-</sup> anioninvaihtohartsit ei ole soveltuva tutkittujen muiden alkuaineiden talteenottoon.

#### 10.4.2 Palladiumin takaisinuutto eri tiourealiuoksilla ja happoliuoksella.

Edellisessä kokeessa käytetyistä uuttoliuoksista valmistettiin 18 h kontaktiajalla ladatut hartsit molemmilla happotaustoilla. Kokeissa käytettiin 50 mg hartsimäärää ja 20 ml liuostilavuutta. Hartsit suodatettiin ruiskun ja pumpulin avulla ja hartsia pestiin vedellä sekä 0,1 % tiourealiolla. Tuloksista havaittiin, että vesipesu ei vapautta palladiumia hartsista ollenkaan ja tiourealiuos vain 3-4 %. Matalaan takaisinuuttotehokkuuteen vaikutti mahdollisesti lyhyt kontaktiaika, sillä liuos valui nopeasti hartsin ja pumpulin läpi. Tämän kokeen jälkeen ruisku ja pumpulin suodatuksesta luovuttiin. Uusilla uuttoliuoksilla kokeiltiin tiourealiuoksen kanssa pidempää kontaktiaikaa. 2 h kontaktiajan ja ravistelulaitteen avulla saavutettiin palladiumille 23-26 % takaisinuutto hartsista.

Seuraavissa kokeissa 0,1 % tiourealiuos happamoitettiin 1 % HNO<sub>3</sub>:lla. Taulukossa 47 on esitetty takaisinuuton tulokset happamoitua tioureaa käytettäessä. Vesipesun tuloksia ei ole merkattu taulukkoon vähäisen irrottautumisen vuoksi. Hartsiin sitoutunut määrä laskettiin kaavalla (19) ja takaisinuuttojen tulokset saantoprosentteina kaavalla (18)

Taulukko 47: Palladiumin peseminen hartsista happamoidulla tiourealiuoksella kuningasvesi (AR) ja HCl + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> uutoista.

Alkuaine		Lähtötilanne (µg l <sup>-1</sup> )	Hartsin sitoutunut (%)	Hartsin vesipesu (%)	0,1 % tiourea + 1 % HNO <sub>3</sub> pesu (%)
Pd	AR	51,8 ± 1,3	62 ± 5	1,2 ± 0,2	69 ± 5
	HCl	51,3 ± 0,4	88,4 ± 0,8	0,17 ± 0,06	64,8 ± 1,3

Seuraavassa takaisinuuttokokeessa kokeiltiin 0,1 % tioureaa, joka oli happamoitu 1 % HCl:lla sekä toisena liuoksena oli 0,5 % tiourea happamoituna 1 % HNO<sub>3</sub>:lla. Kokeessa käytettiin edellisten tulosten perusteella ainoastaan HCl + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> -uutosta, sillä palladium sitoutui kyseisellä uuttoliuoksella huomattavasti paremmin hartsin. Lisäksi hartsille kokeiltiin kahta pesukertaa peräkkäin puhtailla happamoiduilla tiourealiuoksilla. Taulukossa 48 on esitetty takaisinuuton tulokset kahdelle eri tiourealiuokselle, missä hartsin pesu on suoritettu kaksi kertaa peräkkäin. Toisen pesun

tulokset ovat kyseisten näytteiden pitoisuuksia, eikä tuloksia ole yhdistetty ensimmäisen pesun kanssa. Hartsiin sitoutunut määrä laskettiin kaavalla (19) ja takaisinuuottojen tulokset kaavalla (18)

Taulukko 48: 0,1 % ja 0,5 % happamoitu tiourea pesu, jossa hartsia pestiin kaksi kertaa peräkkäin

Alkuaine	Lähtötilanne ( $\mu\text{g l}^{-1}$ )	Hartsiin sitoutunut (%)		1.pesu (%)	2.pesu (%)
		0,1 % tiourea + 1 % HCl	87,6 $\pm$ 0,4		
Pd	51,3 $\pm$ 0,4	0,1 % tiourea + 1 % HCl	87,6 $\pm$ 0,4	77 $\pm$ 2	21,5 $\pm$ 0,9
		0,5 % tiourea + 1 % HNO <sub>3</sub>	87,2 $\pm$ 0,8	75,9 $\pm$ 0,6	20,9 $\pm$ 0,7

Tulevissa kokeissa haluttiin minimoida kontaminaatio mittauksissa, joten kaikki käytetyt astiat happopestiin ennen käyttöä. Varalta mitattiin myös käytetyt tiourealiuokset, joissa palladiumia havaittiin 0,4 – 1,1  $\mu\text{g/l}$ . Palladiumin määrä on suurimmillaan noin 2 % kokonaispitoisuudesta, joten pitoisuus ei ole kovin merkittävä ja voi johtua muistakin lähteistä kuin tioureaasta.

Palladiumin takaisinuuottoa hartsista kokeiltiin lisäksi kasvattamalla tioureatilavuutta 30 ml ja hartsimäärää 75 mg. Latausvaiheessa kontaktiaikana oli 6 h. Takaisinuuottoliuoksena oli 0,1 % tiourea, joka oli happamoitu 1 % HNO<sub>3</sub>:lla. Näytteitä valmistettiin 6 kpl, joista kolmessa näytteessä oli takaisinuuottovaiheessa 2 h kontaktiaika ja toisessa kolmessa 3h kontaktiaika. Tulokset suhteutettiin 20 ml tilavuuteen, jolloin kaikki tulokset ovat vertailukelpoisia keskenään. Tulokset 2 h ja 3 h kontaktiajalle ja 30 ml liuostilavuudelle takaisinuuottovaiheessa on esitetty taulukossa 49. Hartsiin sitoutunut määrä laskettiin kaavalla (19) ja takaisinuuottojen tulokset kaavalla (18).

Taulukko 49: 2h ja 3h kontaktiajat 30 ml tioureatilavuudelle takaisinuuottovaiheessa, missä tulokset suhteutettuna 20 ml tilavuuteen.

Alkuaine	Hartsiin sitoutunut (%)		Hartsista pesty (%)	
	2h	3h	2h	3h
Pd	94 $\pm$ 0,5	93,8 $\pm$ 0,3	62,0 $\pm$ 1,3	71,6 $\pm$ 1,5

Tulosten perusteella palladiumille kokeiltiin myös 6 h tiourea pesua, jotta nähtäisiin parantaako pesuajan kasvattaminen saantoa. 75 mg hartsia ladattiin 20 ml näytettä 6 h kontaktiajalla, jonka jälkeen takaisinuuotto suoritettiin samalla tiourealiuoksella kuin edellisessä kokeessa 6 h

kontaktiajalla. Tulokset takaisinuuuolle 6 h kontaktiajalle ja 75 mg hartsimäärälle on esitetty taulukossa 50. Hartsiin sitoutunut määrä laskettiin kaavalla (19) ja takaisinuuuttojen tulokset kaavalla (18).

Taulukko 50: 6 h tioureapesu 75 mg hartsimäärälle.

Alkuaine	Hartsiin sitoutunut (%)	Hartsista pesty (%)
Pd	94,9 ± 0,5	75,1 ± 1,3

Takaisinuuuttoliuoksena kokeiltiin lopuksi pelkkää 1 % HNO<sub>3</sub> happoliuosta. 75 mg hartsia ladattiin 20 ml näytettä 6 h kontaktiajalla. Takaisinuuutto suoritettiin kaksi kertaa peräkkäin 20 ml:lla puhdasta 1 % HNO<sub>3</sub>:a 2 h kontaktiajalla. Tulokset 1 % HNO<sub>3</sub> takaisinuuuttokokeille on esitetty taulukossa 51. Toisen pesun tulokset ovat kyseisien näytteiden pitoisuuksia, eikä tuloksia ole yhdistetty ensimmäisen pesun kanssa. Hartsiin sitoutunut määrä laskettiin kaavalla (19) ja takaisinuuuttojen tulokset kaavalla (18).

Taulukko 51: Takaisinuuuttokokeiden tulokset käytettäessä 1 % HNO<sub>3</sub> -pesuliuosta ja 2 h kontaktiaikaa.

Alkuaine	Hartsiin sitoutunut (%)	1. pesu	2. pesu
Pd	95,5 ± 1,0	26 ± 7	19 ± 6

Pelkkää happoliuosta käyttämällä takaisinuuutto ei ole tehokasta.

#### 10.4.3 Hartsimäärän ja latausajan vaikutus hartsin latautumiseen

Edellisten tulosten perusteella haluttiin tietää, onko käytetty 18 h kontaktiaika latausvaiheessa välttämätön sen pituuden vuoksi sekä parantuisiko lataustehokkuus käyttämällä eri määriä ioninvaihtohartsia. Kokeissa käytettiin 25 mg, 75 mg ja 100 mg hartsia sekä 20 ml näytettä ja 18 h kontaktiaikaa, jotta saataisiin paras hartsimäärä selville. Toisessa vaiheessa suoritettiin 6 h kontaktiajalla 25 mg, 50 mg, 75 mg ja 100 mg hartsimäärällä sama latauskoe. Tulokset 25 mg, 75 mg ja 100 mg 18 h kontaktiajalle on esitetty taulukossa 52 ja 6 h kontaktiajalle taulukossa 53. Hartsiin sitoutunut määrä laskettiin kaavalla (19).

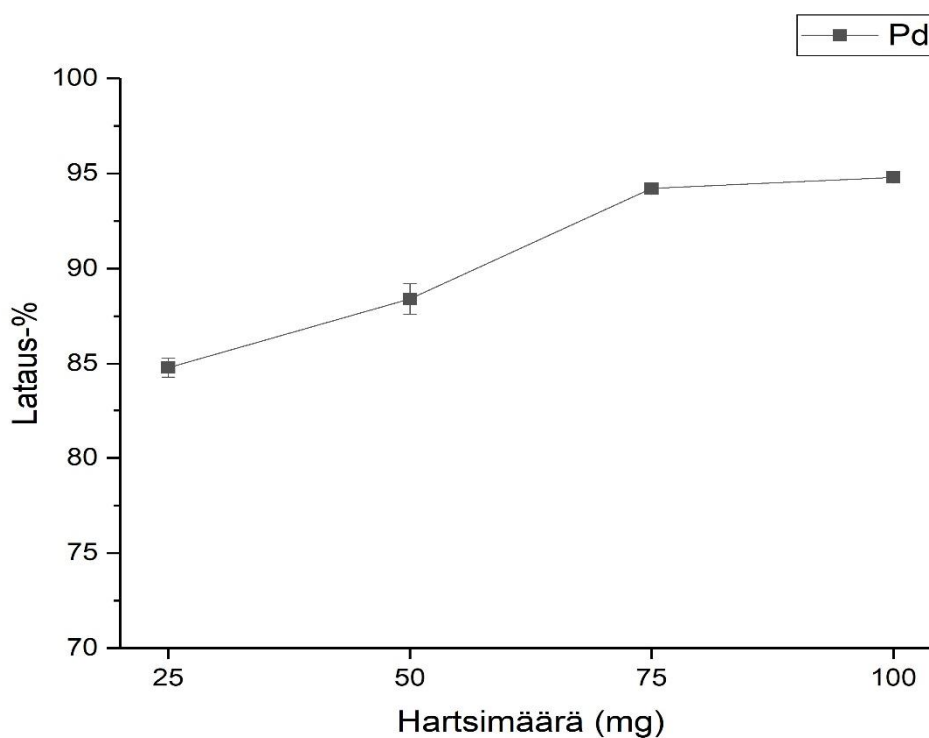
Taulukko 52: 25 mg, 75 mg ja 100 mg hartsimäärien latausprosentit 18 h latausajalla.

Alkuaine	25 mg (%)	75 mg (%)	100 mg (%)
Pd	84,8 ± 0,5	94,21 ± 0,13	94,8 ± 0,3

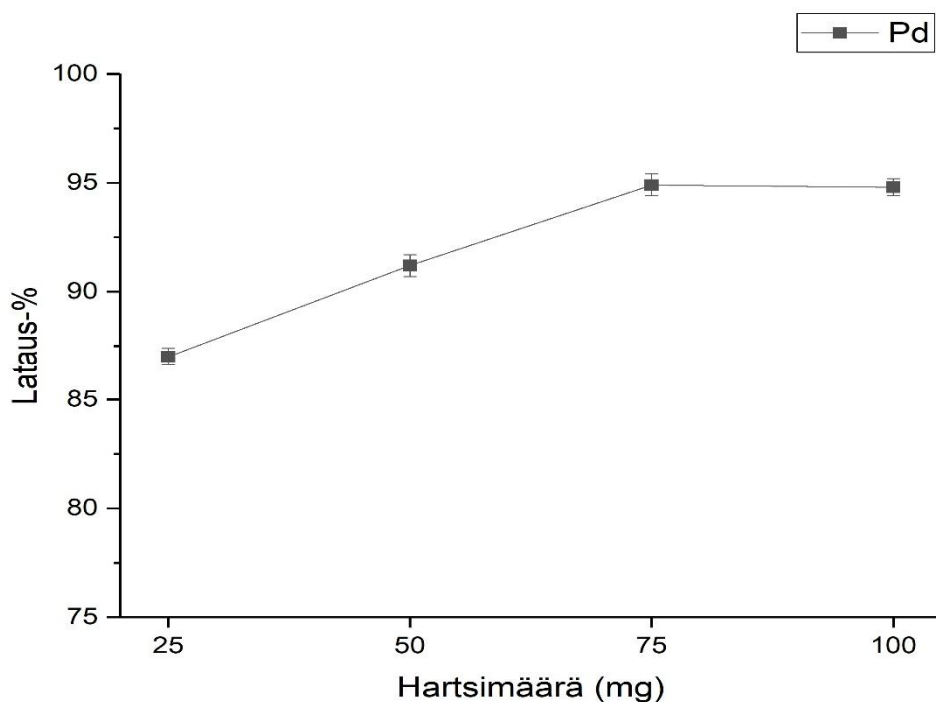
Taulukko 53: 25 mg, 50 mg, 75 mg ja 100 mg hartsimäärien latausprosentit 6 h latausajalla.

Alkuaine	25 mg (%)	50 mg (%)	75 mg (%)	100 mg (%)
Pd	87,0 ± 0,4	91,2 ± 0,5	94,9 ± 0,5	94,8 ± 0,4

Palladiumille on piirretty kuvaaja lataustehokkuudesta 18 h kontaktiajalle, joka on esitetty kuvassa 15. Kuvaajaan on otettu 50 mg lataustulokset taulukosta 47. 6 h kontaktiajalle on piirretty kuvaaja, joka on esitetty kuvassa 16.



Kuva 15: Latausprosentit palladiumille eri hartsimäärille 18 h kontaktiajalla.



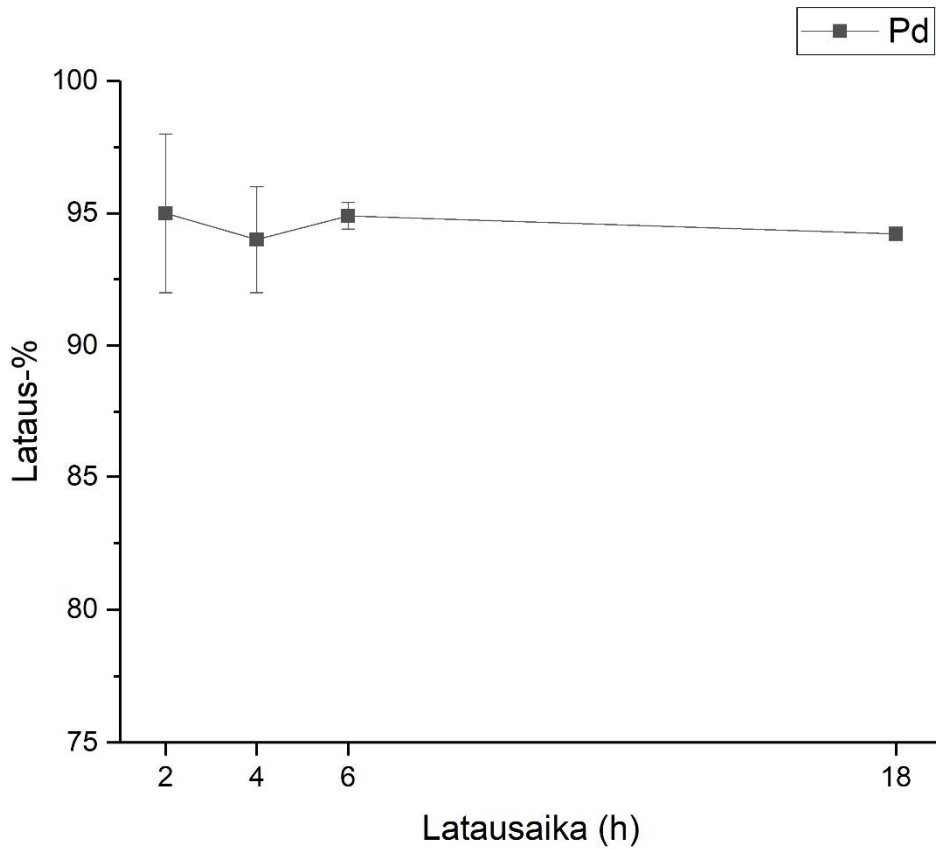
Kuva 16: Latausprosentit palladiumille eri hartsimäärille 6 h kontaktiajalla.

Latausaika on edelleen kohtuullisen pitkä, joten seuraavaksi kokeiltiin 75 mg hartsia 2 h ja 4 h kontaktiaikaa latausvaiheessa ja sen vaikutusta sitoutumiseen. Tulokset 2 h ja 4 h kontaktiajalle on esitetty taulukossa 54. Hartsiin sitoutunut määrä laskettiin kaavalla (19).

Taulukko 54: 2 h ja 4 h latausaika 75 mg hartsimäärälle.

Alkuaine	2 h (%)	4 h (%)
Pd	95 ± 3	94 ± 2

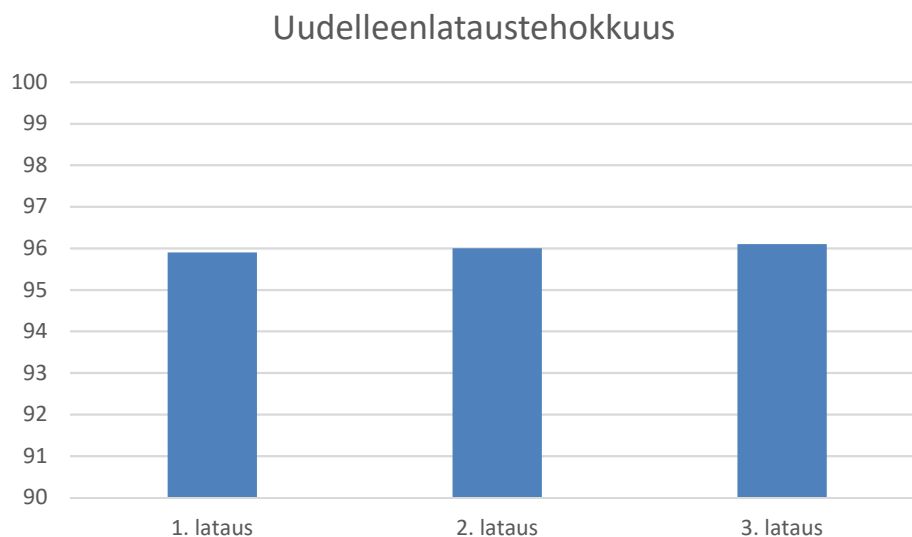
Latausajan vaikutuksesta palladiumin latautumiseen on piirretty kuvaaja, joka on esitetty kuvassa 17. 6 h ja 18 h latausajan tulokset on otettu taulukoista 52 ja 53.



Kuva 17. Kontaktiajan vaikutus palladiumin sitoutumiseen 75 mg hartsimäärällä.

#### 10.4.4 Hartsin uudelleenlataus

Hartsille kokeiltiin uudelleenlatauksen toimivuutta. Yksi näytteistä pilaantui hartsin tioureapesuvaiheessa, joten tulokset ovat kahden rinnakkaisen näytteen tuloksia. Uudelleenlatauksien latausprosentit palladiumille on esitetty kuvassa 18.



Kuva 18. Uudelleenlatauksen tulokset palladiumille.

#### 10.4.5 Talteenottokokeiden yhteenveto

Palladiumin havaittiin sitoutuvan DOWEX 21K Cl<sup>-</sup> anioninvaihtohartsiin HCl liuoksesta kiitettävästi. Kuningasvesitaustaisesta liuoksesta sitoutuminen oli noin 20 % heikompaa. Käytettäessä 20 ml liuostilavuutta ja 75 mg hartsia, sitoutui 95 % palladiumista hartsiin. Tällöin 1 g:aan hartsia sitoutui 690 mg palladiumia. Suurempaa hartsimäärää käytettäessä ei sitoutuminen enää parantunut. Latausvaiheessa havaittiin 2 h kontaktiajan hartsin ja näytteen välillä olevan riittävä.

Takaisinuuuttokokeissa havaittiin happamoidun 0,1 % tiourealiuoksen olevan sopiva irrottamaan palladiumia ladatusta hartsista. Happotaustana tiourealiuoksissa oli 1 % HNO<sub>3</sub> sekä 1 % HCl ja näiden välillä havaittiin eroa eri kokeiden välillä. Käytettäessä 2 h kontaktiaikaa ja 20 ml liuostilavuutta, saavutettiin noin 10 % parempi irrottautuminen HCl -taustan hyväksi. Kontaktiajan kasvattaminen 3 h näyttäisi parantavan irrottautumisen samalle tasolle myös HNO<sub>3</sub> taustalla, jolloin hartsista on irrottautunut yli 70 % palladiumista. Tiourealiuoksen vahvuuden kasvattaminen 0,5 % HNO<sub>3</sub> taustaisesta liuoksesta 2 h kontaktiajalla irrottaa myös yli 70 % palladiumista. Tioureatilavuuden kasvattaminen 30 ml ei paranna irrottautumista ollenkaan. Käytetyissä kokeissa parhaisiin tuloksiin päästiin käyttämällä 0,1 % tioureaan ja 1 % HCl liuoksen seosta, 20 ml liuostilavuutta, 2 h kontaktiaikaa ja suorittamalla kaksi pesua peräkkäin samalle hartsille, jolloin yhteensä lähes 100 % palladiumista irrottautui.

Hartsin regenerointi onnistui hyvin. Tässä tutkimuksessa uudelleenlatauksen tuloksia voidaan pitää esikokeina, sillä tulokset ovat vain kahden rinnakkaisen näytteen tuloksia. Hartsin uudelleenlataus toimii hyvin palladiumille ja kolmannella kerralla hartsiin sitoutui vielä noin 96 % palladiumista. Uudelleenlatausta voisi tutkia vielä pidemmälle kokeilemalla, kuinka monesti hartsi voidaan regeneroida ja uudelleenladata tehokkaasti. Tässä tutkimuksessa aika ei siihen riittänyt.



## 11. Yhteenveto

Jalometalleiden on havaittu rikastuneen jättevesilietteeseen ja niiden talteenotto kyseisten metallien hinnan vuoksi voisi olla kannattavaa. PGM:n metalleista palladiumia on jättevesilietetuhkassa jopa  $1200 \mu\text{g kg}^{-1}$ . Harvinaisia maametalleja on myös lietteessä, mutta ne eivät ole rikastuneet siihen yhtä tehokkaasti. Eniten REE:sta oli ceriumia, jota oli jättevesilietetuhkassa noin  $500 \text{ mg kg}^{-1}$ . Muiden REE:en osuudet olivat huomattavasti pienempiä ja pitoisuudet olivat alhaisempia kuin maankuoressa olevat pitoisuudet. Nykypäivänä kiinnostuksen kohteena ovat muutenkin erilaisten kriittisten materiaalien talteenotto jättevirroista, johon INKI-hanke keskittyi. Työn suurimpana tavoitteena oli palladiumin talteenotto tuhkitetusta jättevesilietteestä ioninvaihtohartsilla. Lisäksi haluttiin kokeilla erilaisia uuttoliuoksia ja niiden vaikutusta liukenemisen tehokkuuteen.

Kaiken kaikkiaan tuloksista havaitaan, että yhdyskuntajättevesilietteestä saadaan uutettua tehokkaasti kaikki jalometallit käyttämällä  $6 \text{ M HCl} + \text{H}_2\text{O}_2$  -uuttoliuosta sekä ultraäänihaudetta. Palladium saatiin liotettua 100 %:sti. Mahdollisesti laimeampikin vetykloridihappo ja pienempi määrä vetyperoksidia olisi riittänyt uuttamaan kaikki halutut alkuaineet ja sitä olisikin hyödyllistä tutkia reagenssikulutuksen minimoimiseksi. Ravinteiden ja harvinaisten maametallien osalta myös  $6 \text{ M HCl} + \text{H}_2\text{O}_2$  toimii tehokkaasti, mutta varsinkin harvinaisten maametallien osalta pelkällä  $\text{H}_2\text{SO}_4$ :lla päästään myös samoihin uuttotuloksiin. Osalla ravinteista  $\text{H}_2\text{SO}_4$  toimii hieman heikommin verrattuna  $6 \text{ M HCl} + \text{H}_2\text{O}_2$  uuttoihin.

Ioninvaihtohartsi DOWEX 21K  $\text{Cl}^-$  näyttäisi toimivan erinomaisesti palladiumin talteenottoon. Palladiumille saavutettiin jopa 95 % sitoutuminen. Latautumiskokeiden perusteella 20 ml näytetilavuudelle riittää 75 mg hartsia ja 2 h latausaika, jolloin saavutetaan 95 % sitoutuminen palladiumille. Takaisinuuhtokokeissa palladiumille saadaan lähes 100 % saanto käyttämällä kahta peräkkäistä tiourealiuosta. Tiourealiuoksen massaprosenttisuuden kasvattaminen ei paranna pesutulosta, mutta tiourealiuos tulee olla hapanta, jotta se toimisi halutulla tavalla. Yhdellä pesukerralla voidaan saavuttaa palladiumille jopa 75 % saanto. Tässä tutkimuksessa näytteisiin tehtiin palladiumlisäys, joten tulokset ovat palladiumille luotettavampia kuin muille jalometalleille suurempien pitoisuuksien vuoksi. Työn loppuvaiheessa kokeiltiin myös hartsin uudelleenlatautumista ja regenerointia  $\text{NaCl}$  -liuoksella. Kolmen uudelleenlatauskerran jälkeen hartsin latautumiskyky ei heikentynyt ja regenerointi toimi hyvin. Uudelleenlatausta olisi mahdollista kokeilla useita kertoja ja tutkia kuinka monesti regenerointi toimii tehokkaasti, mutta tässä tutkimuksessa aika ei siihen riittänyt.

## Kirjallisuusluettelo

1. Euroopan komissio, Komission tiedonanto Euroopan parlamentille, neuvostolle, Euroopan talous- ja sosiaalikomitealle ja alueiden komitealle vuoden 2017 EU:n kannalta kriittiset raaka-aineiden luettelosta, 2017.
2. Tontti, T.; Lehto, M.; Suominen, K. ja Tyrväinen, U., *Puhdistamolietteen käyttö maataloudessa kpl2*, Vesilaitosyhdistys, 2013.
3. Westerhoff, P.; Lee, S.; Yang, Y.; Gordon, G. W.; Hristovski, K.; Halden, R. U. ja Herckes, P., Characterization, Recovery Opportunities, and Valuation of Metals in Municipal Sludges from U.S. Wastewater Treatment Plants Nationwide, *Environ. Sci. Technol.*, **2015**, *49*, 9479–9488.
4. Miten jätevesiä ennen puhdistettiin | HSY, <https://www.hsy.fi/fi/asiantuntijalle/vesihuolto/jatevedenpuhdistus/historia/Sivut/default.aspx> (13.9.2018).
5. Nenäinniemen puhdistamo - Jyväskylän Seudun Puhdistamo Oy, <http://www.js-puhdistamo.fi/puhdistamot/nenainniemen-puhdistamo/> (13.6.2018).
6. Jyväskylän Seudun Puhdistamo Oy vuosikertomus, JS-Puhdistamo, 2016.
7. Hajautetun energiatuotannon modulaarinen yhdyskunnan sivuainevirtoja hyödyntävä CHP-laitos, Tutkimusraportti, Lappeenrannan teknillinen yliopisto, 2008.
8. Biologinen puhdistus | Jätevedenpuhdistus, <https://jatevedenpuhdistus.wordpress.com/jatevedenpuhdistus/puhdistusprosessi/biologinen-puhdistus/> (14.9.2018).
9. Biokaasuyhdistys, <http://www.biokaasuyhdistys.net/tietoa-biokaasusta/kaytto/> (17.9.2018).
10. Viikinmäen jätevedenpuhdistamo HSY, <https://www.hsy.fi/fi/asiantuntijalle/vesihuolto/jatevedenpuhdistus/Viikinmaki/Sivut/default.aspx> (7.9.2018).
11. Kelessidis, A. ja Stasinakis, A. S., Comparative study of the methods used for treatment and final disposal of sewage sludge in European countries, *Waste Manag.*, **2012**, *32*, 1186–1195.
12. Krüger, O.; Grabner, A. ja Adam, C., Complete Survey of German Sewage Sludge Ash,

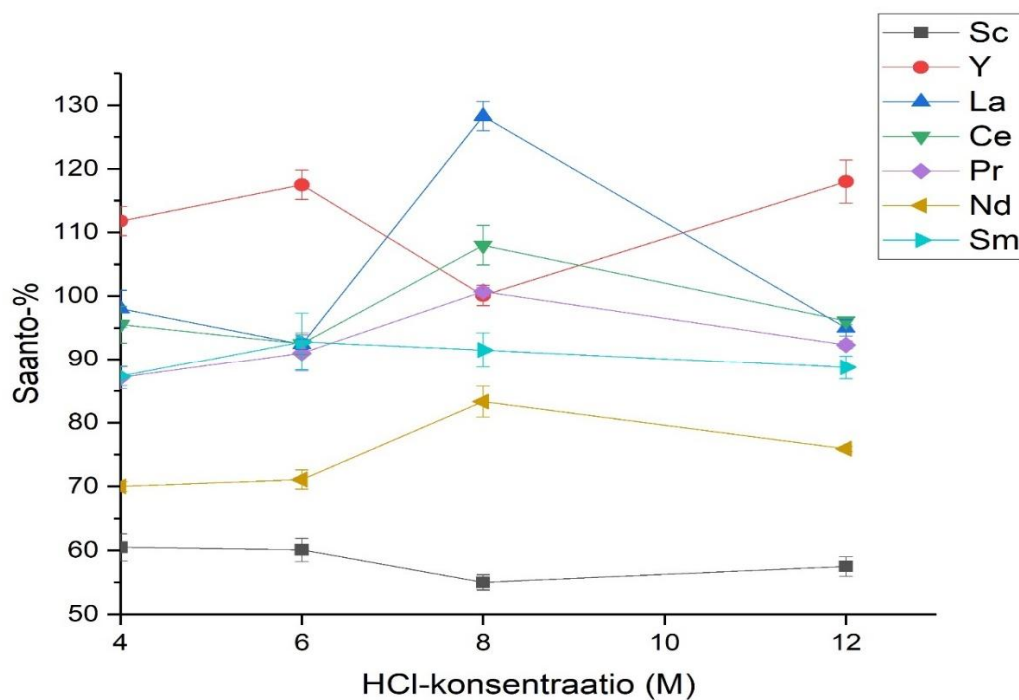
- Environ. Sci. Technol.*, **2014**, *48*, 11811–11818.
13. Fytily, D. ja Zabaniotou, A., Utilization of sewage sludge in EU application of old and new methods-A review, *Renew. Sustain. Energy Rev.*, **2008**, *12*, 116–140.
  14. Monzo, J.; Paya, J.; Borrachero, M. V ja Girbesgirbes, I., Reuse of sewage sludge ashes (SSA) in cement mixtures: the effect of SSA on the workability of cement mortars, *Waste Manag.*, **2003**, *23*, 373–381.
  15. Donatello, S. ja Cheeseman, C. R., Recycling and recovery routes for incinerated sewage sludge ash (ISSA): A review, *Waste Manag.*, **2013**, *33*, 2328–2340.
  16. Opening of the largest sewage sludge treatment plant in the world | Veolia, <https://www.veolia.com/en/veolia-group/media/news/sludge-treatment-plant-hong-kong> (4.10.2018).
  17. Parker, K. R., *Applied Electrostatic Precipitation*, Springer Netherlands, 1996.
  18. Euroopan parlamentin ja neuvoston direktiivi 2000/76/EY jätteenpoltosta, 2000.
  19. Marani, D.; Braguglia, C. M.; Mininni, G. ja Maccioni, F., Behaviour of Cd, Cr, Mn, Ni, Pb, and Zn in sewage sludge incineration by fluidised bed furnace, *Waste Manag.*, **2003**, *23*, 117–124.
  20. Housecroft, C. ja Shape, A., *Inorganic chemistry*, 4. painos, Pearson, 2012.
  21. Rao, C. R.M.; ja Reddi, G. ., Platinum group metals (PGM); occurrence, use and recent trends in their determination, *TrAC Trends Anal. Chem.*, **2000**, *19*, 565–586.
  22. Emsley, J., *Nature's building blocks: An A-Z guide to the elements*, Oxford university press, 2011.
  23. 10 Most Common Uses of Palladium in Everyday Life - Az Chemistry, <https://azchemistry.com/most-common-uses-of-palladium> (5.11.2018).
  24. Renner, H.; Schlamp, G.; Kleinwächter, I.; Drost, E.; Lüscho, H. M.; Tews, P.; Panster, P.; Diehl, M.; Lang, J.; Kreuzer, T.; Knödler, A.; Starz, K. A.; Dermann, K.; Rothaut, J.; Drieselmann, R.; Peter, C. ja Schiele, R., Platinum Group Metals and Compounds. Teoksessa: *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, 2001.

25. Hodges, G. J. ja Clifford, R. K., Recovering Platinum and Palladium at Stillwater, *JOM*, **1988**, *40*, 32–35.
26. Loferski, P. J., Platinum Group Metals, U.S.G.S Mineral Commodity Summaries, 2018.
27. 5 Top Countries for Palladium and Platinum Production | INN, <https://investingnews.com/daily/resource-investing/precious-metals-investing/platinum-investing/top-platinum-palladium-producing-countries/> (2.11.2018).
28. Palladium - History, Applications, Production, Prices and Trading, <http://www.agiboo.com/commodity-knowledge-center/commodities/palladium/> (2.11.2018).
29. Production - Resources in South Africa - PMM, <http://www.platinum.matthey.com/about-pgm/production/resources-in-south-africa> (2.11.2018).
30. Schäfer, J. ja Puchelt, H., Platinum-Group-Metals (PGM) emitted from automobile catalytic converters and their distribution in roadside soils, *J. Geochemical Explor.*, **1998**, *64*, 307–314.
31. Hartley, F. R., *Chemistry of the platinum group metals : recent developments*, Elsevier, 1991.
32. Stokes, J., Platinum in the Glass Industry, *Platin. Met. Rev.*, **1987**, *31*, 54–62.
33. Seymour, R. J. ja O’Farrelly, J., Platinum-Group Metals. Teoksessa: *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, USA, 2012, ss. 1–37.
34. Suomen Geologinen Seura, <http://www.gtk.fi/geologia/kiviharrastus/kulta/suurimmat.html> (19.3.2019).
35. Operations – Agnico Eagle Finland, <http://agnicoeagle.fi/about-us/operation/?lang=fi> (7.2.2019).
36. W. George, M., Gold, U.S.G.S. Mineral Commodity Summaries, 2018.
37. Kinnunen, K. A., Metallisen luonnonkullan kemiallisesta koostumuksesta, 1998.
38. Sotkamo Silver AB, [http://www.silver.fi/sivu/fi/projects/taivaljarvi\\_history/](http://www.silver.fi/sivu/fi/projects/taivaljarvi_history/) (21.3.2019).
39. Bennet, S. M., Silver, U.S.G.S. Mineral Commodity Summaries, 2019.

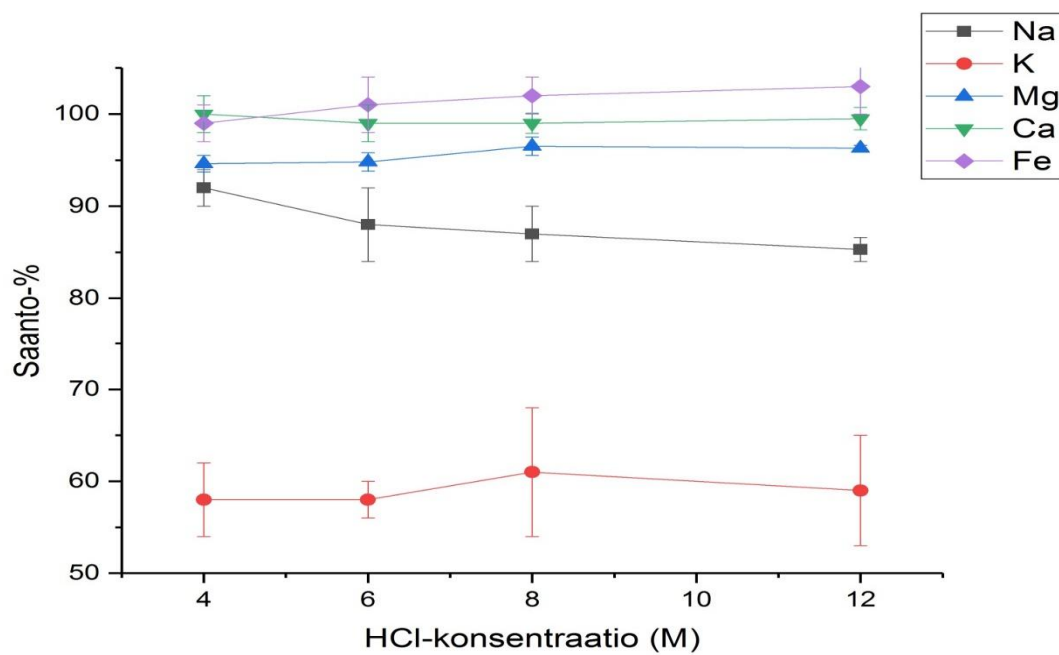
40. Nisaratanaporn, E.; Wongsriruksa, S.; Pongsukitwat, S. ja Lothongkum, G., Study on the microstructure, mechanical properties, tarnish and corrosion resistance of sterling silver alloyed with manganese, *Mater. Sci. Eng. A*, **2007**, 445–446, 663–668.
41. Latest Gold News, Prices & Rates Across the World - MetalsDaily.com, <https://www.metalsdaily.com/> (22.3.2019).
42. Live PGM Prices - Price of Iridium, Rhodium, Rhenium & Osmium, <https://www.metalsdaily.com/live-prices/pgms/> (5.2.2019).
43. Jackson, M. T.; Prichard, H. M. ja Sampson, J., Platinum-group elements in sewage sludge and incinerator ash in the United Kingdom: Assessment of PGE sources and mobility in cities, *Sci. Total Environ.*, **2009**, 408, 1276–1285.
44. Leopold, K.; Maier, M.; Weber, S. ja Schuster, M., Long-term study of palladium in road tunnel dust and sewage sludge ash, *Environ. Pollut.*, **2008**, 156, 341–347.
45. Bünzli, J.-C. G., Lanthanides. Teoksessa: *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, USA, 2013, ss. 1–43.
46. Gupta, C. K. ja Krishnamurthy, N., *Extractive Metallurgy of Rare Earths*, CRC Press, 2005.
47. McGill, I., Rare Earth Elements. Teoksessa: *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, 2000.
48. Humphries, M., *Rare earth elements: The Global Supply Chain*, 2013.
49. Chen, Z., Global rare earth resources and scenarios of future rare earth industry, *J. Rare Earths*, **2011**, 29, 1–6.
50. Gambogi, J., *Rare Earths, U.S.G.S Mineral Commodity Summaries*, 2018.
51. Binnemans, K.; Jones, P. T.; Blanpain, B.; Van Gerven, T.; Yang, Y.; Walton, A. ja Buchert, M., Recycling of rare earths: a critical review, *J. Clean. Prod.*, **2013**, 51, 1–22.
52. G. Goonan, T., *Rare Earth Elements - End Use and Recyclability*, U.S. Department of the Interior, U.S. Geological Survey, 2011.
53. Folgueras, M. B.; Alonso, M. ja Fernández, F. J., Coal and sewage sludge ashes as sources of rare earth elements, *Fuel*, **2017**, 192, 128–139.

54. Kawasaki, A.; Kimura, R. ja Arai, S., Rare earth elements and other trace elements in wastewater treatment sludges, *Soil Sci. Plant Nutr.*, **1998**, *44*, 433–441.
55. Chen, J. ja Huang, K., A new technique for extraction of platinum group metals by pressure cyanidation, *Hydrometallurgy*, **2006**, *82*, 164–171.
56. Harland, C. E. ja Grimshaw, R. W., *Ion Exchange: Theory and Practise*, 2nd Editio, Royal Society of Chemistry, 1994.
57. de Dardel, F. ja Arden, T. V., Ion Exchangers. Teoksessa: *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, 2008.
58. Nasef, M. M. ja Ujang, Z., Introduction to Ion Exchange Processes. Teoksessa: *Ion Exchange Technology I*, Springer Netherlands, Dordrecht, 2012, ss. 1–39.
59. Fu, F. ja Wang, Q., Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review, *J. Environ. Manage.*, **2011**, *92*, 407–418.
60. Bernardis, F. L.; Grant, R. A. ja Sherrington, D. C., A review of methods of separation of the platinum-group metals through their chloro-complexes, *React. Funct. Polym.*, **2005**, *65*, 205–217.
61. Won, S. W. ja Yun, Y.-S., Recovery of metallic palladium from hydrochloric acid solutions by a combined method of adsorption and incineration, *Chem. Eng. J.*, **2013**, *218*, 303–308.
62. Nikoloski, A. N.; Ang, K.-L. ja Li, D., Recovery of platinum, palladium and rhodium from acidic chloride leach solution using ion exchange resins, *Hydrometallurgy*, **2015**, *152*, 20–32.

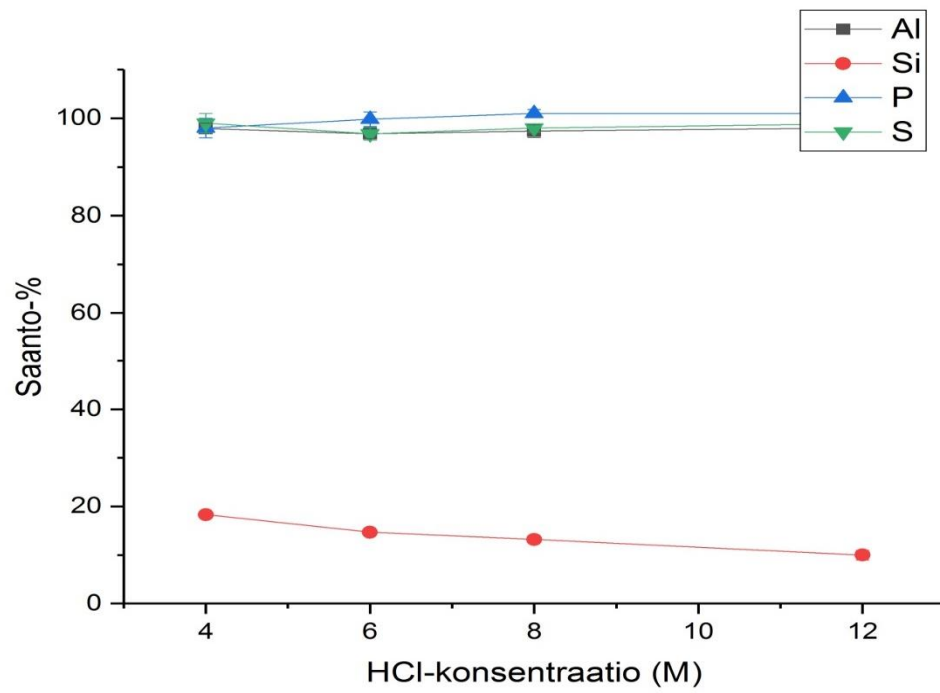
## Liitteet



Kuva 19: Skandiumin, yttriumin, lantaanin, ceriumin, praseodyymin, neodyymin ja samariumin saantoprosenttikuvaaja HCl -uutoissa.

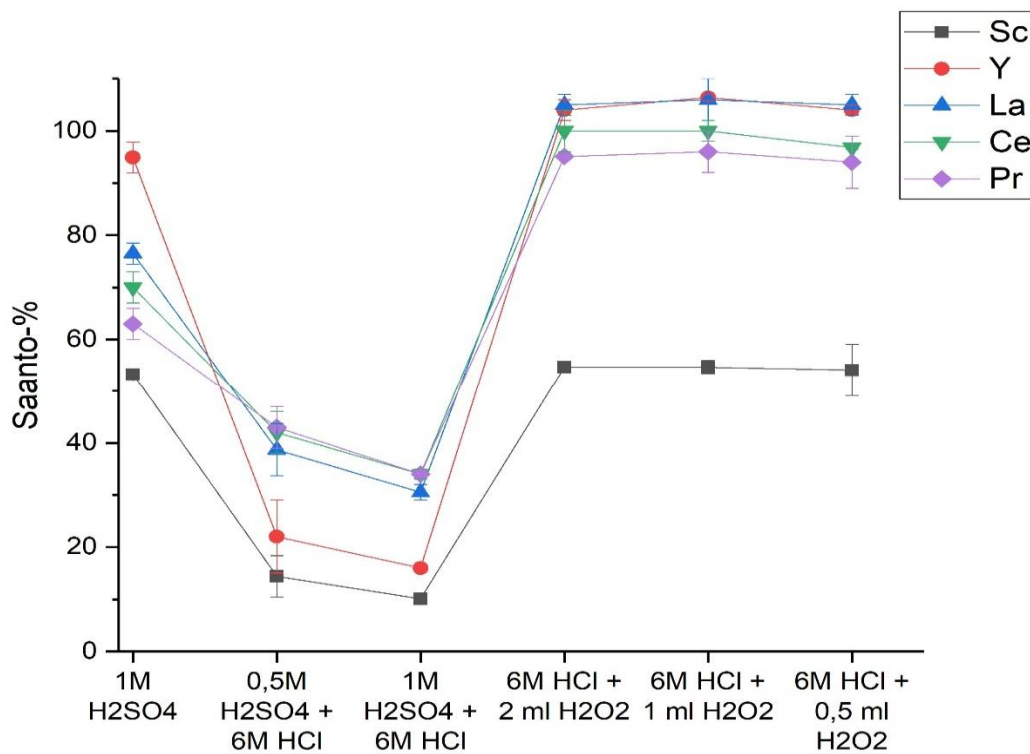


Kuva 20: Natriumin, kaliumin, magnesiumin, kalsiumin ja raudan saantoprosenttikuvaaja HCl -uutoissa

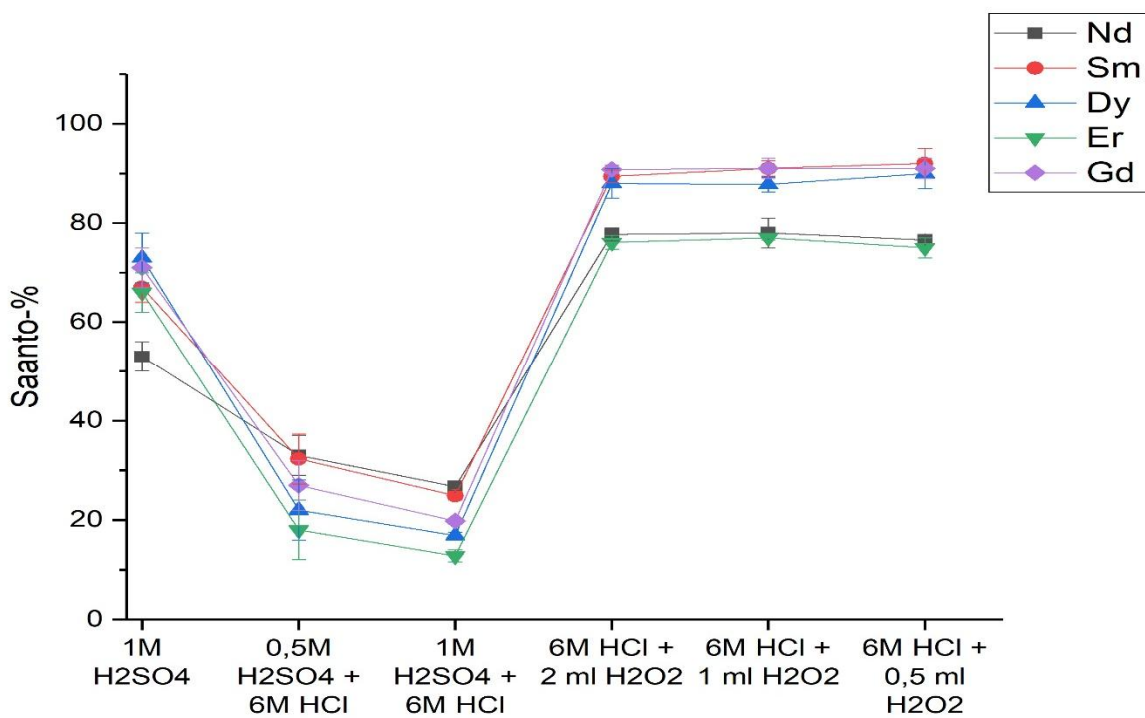


Kuva 21: Alumiinin, piin, fosforin ja rikin saantoprosenttikuvaaja HCl -uutoissa

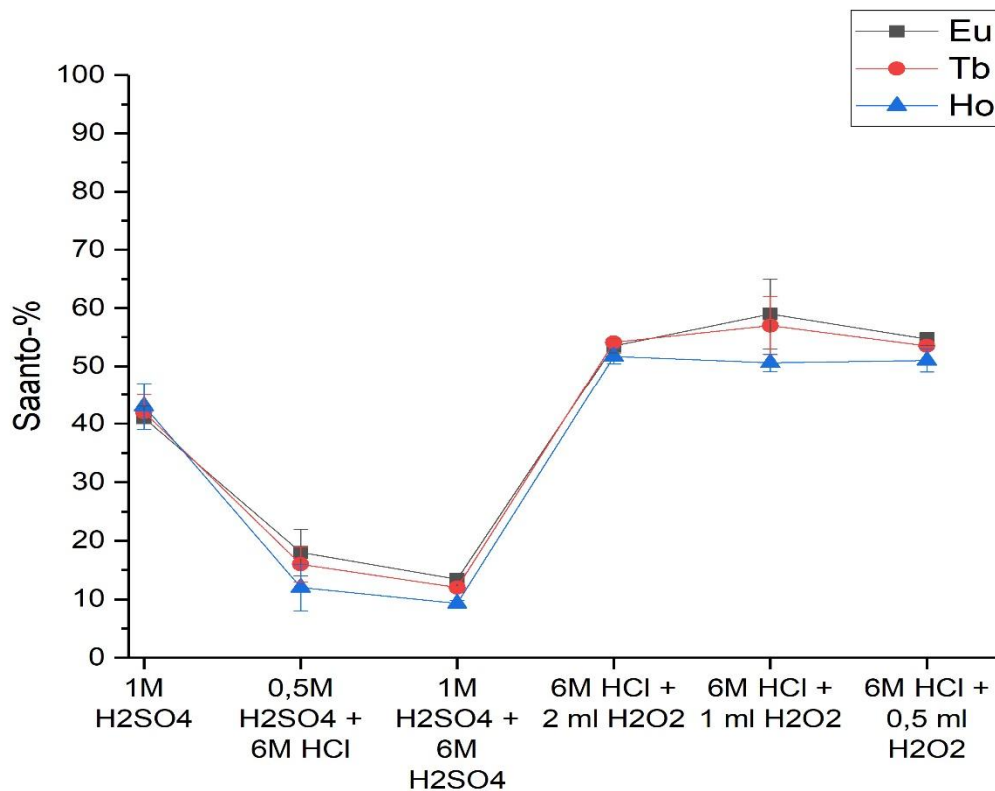




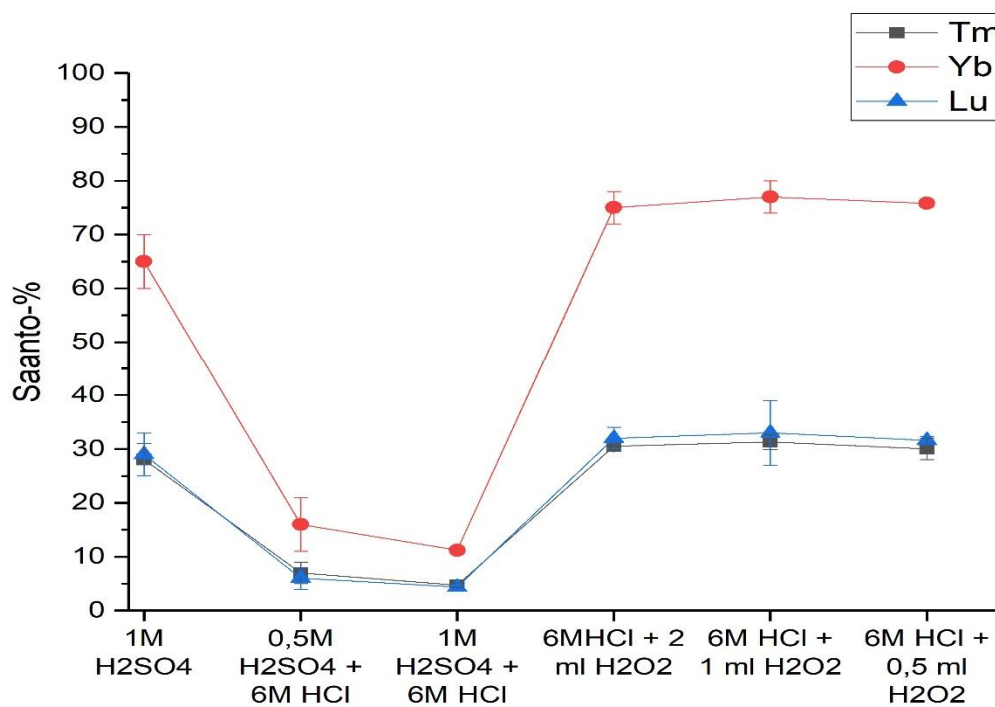
Kuva 22: Skandiumin, yttriumin, lantaanin, ceriumin ja praseodyymin saantoprosenttikuvaajat H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> sekä HCl + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> uutoissa



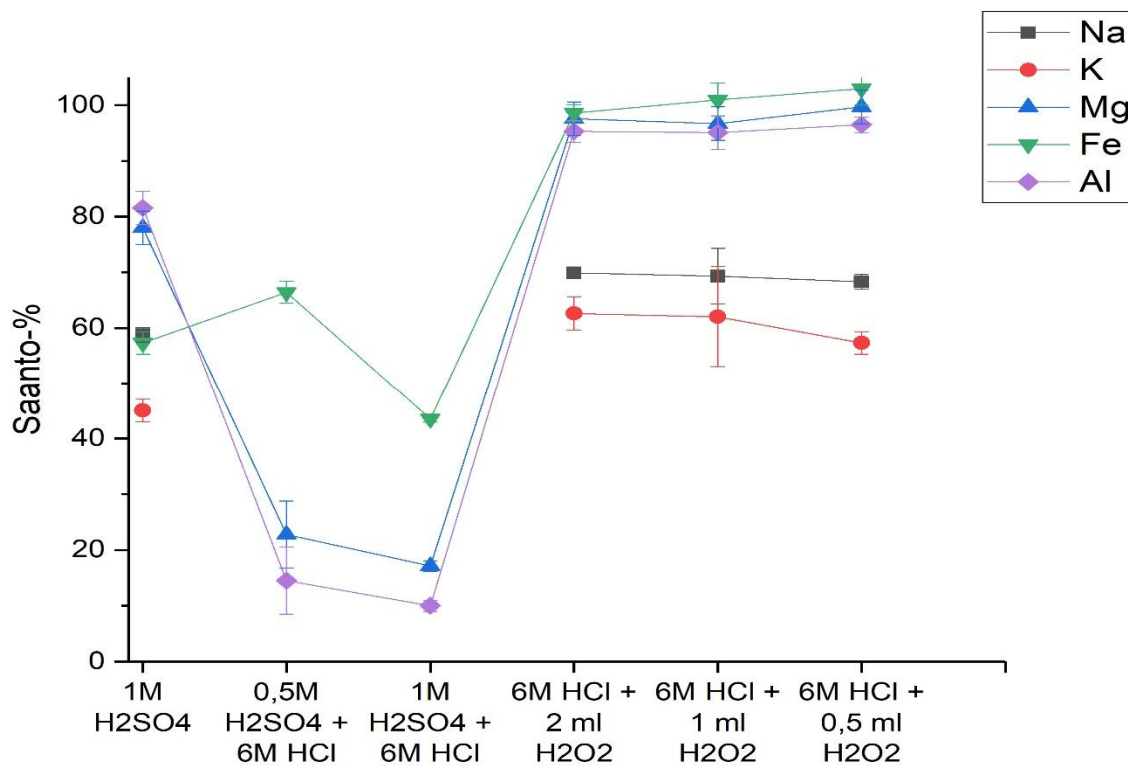
Kuva 23: Neodyymin, samariumin, dysprosiumin, erbiumin ja gadoliniumin saantoprosenttikuvaajat H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> sekä HCl + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> uutoissa.



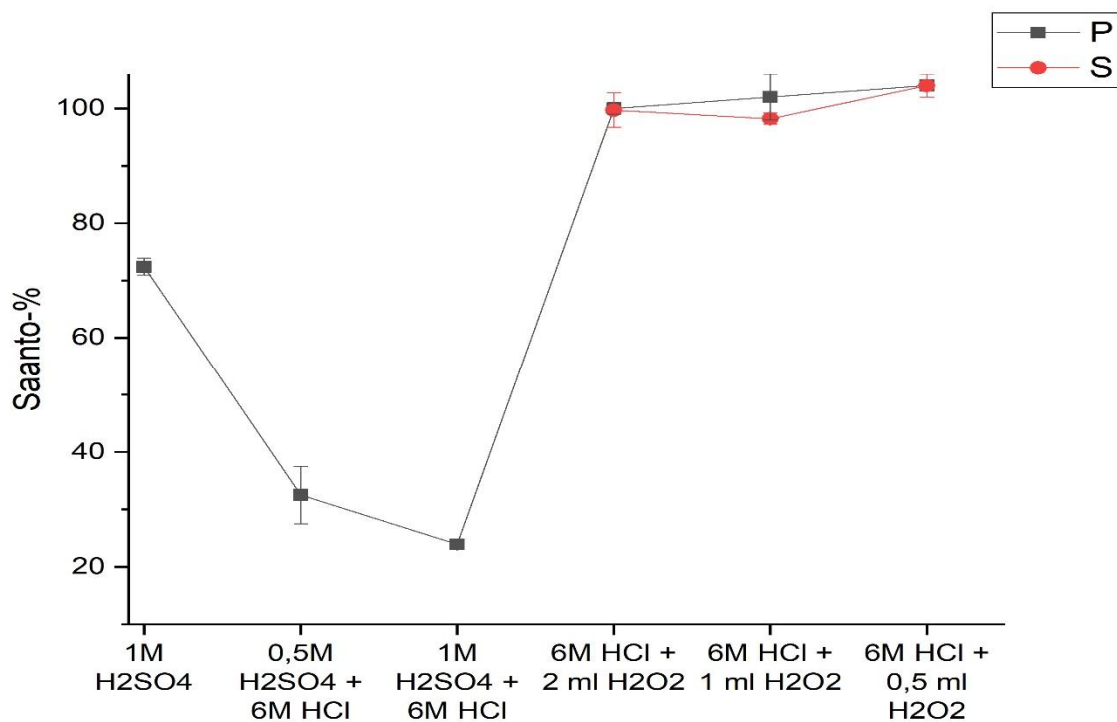
Kuva 24: Europiumin, terbiumin ja holmiumin saantoprosenttikuvaajat H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> sekä HCl + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> uutoissa.



Kuva 25: Tuliumin, ytterbiumin ja lutetiumin saantoprosenttikuvaajat H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> sekä HCl + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> uutoissa.



Kuva 26: Natriumin, kaliumin, magnesiumin, raudan ja alumiinin saantoprosenttikuvaajat H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> sekä HCl + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> uutoissa.



Kuva 27: Fosforin ja rikin saantoprosenttikuvaajat H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> sekä HCl + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> uutoissa.