



HARVINAISTEN MAAMETALLIEN TALTEENOTTO VAIHTOEHTOISISTA RAAKA-AINEISTA

Tiina Saario (toim.)



Kaakkois-Suomen
ammattikorkeakoulu

Tiina Saario (toim.)

HARVINAISTEN MAAMETALLIEN TALTEENOTTO VAIHTOEHTOISISTA RAAKA-AINEISTA



Vipuvoimaa
EU:lta
2014–2020



**Kouvola
Innovation**



XAMK KEHITTÄÄ 150

**KAAKKOIS-SUOMEN AMMATTIKORKEAKOULU
MIKKELI 2021**

© Tekijät ja Kaakkois-Suomen ammattikorkeakoulu

Kannen kuva: Manu Eloaho, Xamk

Taitto ja paino: Grano Oy

ISBN: 978-952-344-335-8 (nid.)

ISBN: 978-952-344-336-5 (PDF)

ISSN: 2489-2467 (nid.)

ISSN: 2489-3102 (verkkajulkaisu)

LUKIJALLE

Harvinaisten maametallien talteenotto vaihtoehtoisista raaka-aineista -hanke toteutettiin yhteistyössä Lappeenrannan–Lahden teknillisen yliopiston, Kaakkois-Suomen ammattikorkeakoulun Metsä, ympäristö ja energia -vahvuusalan ja Kouvola Innovation Oy:n kesken. Hankkeen päärahoittajana olivat Etelä-Savon maakuntaliitto, Etelä-Karjalan liitto ja Kymenlaakson liitto Euroopan aluekehitysrahastosta. Hanketta rahoittivat myös Outotec Oyj, Renlundin säätiö ja Kaakkois-Suomen hankintarengas.

Hanke toteutettiin ajalla 1.11.2018–30.4.2021. LUT-yliopiston osion projektipäällikkönä oli apulaisprofessori, TkT Eveliina Repo ja tutkijoina toimivat Irina Makarava, Markku Laatikainen, Chanbai Li ja Parminder Kaur. Kinnossa osiota toteutti DI Kari Laine. Xamkin osion projektipäällikkönä oli FM, ins. (AMK) Tuija Ranta-Korhonen ja 1.10.2019 alkaen DI Tiina Saario, tutkimusinsinööreinä toimivat DI Tiina Saario, FT Shila Jafari, FM Tatu Kauppi ja ins. (AMK) Teija Härkönen sekä hankeasiantuntijana Hanna-Maija Penttinen ja yhteyshenkilönä TkT Hanne Soininen.

Hankesuunnitelman mukaista hankkeen toteutumista seurasi ohjausryhmä, johon kuuluivat specialist Mika Haapalainen Outotec Oyj:stä, projektipäällikkö Hanna Alatalo Kaakkois-Suomen hankintarenkaasta, turvallisuus-, laatu- ja ympäristöjohtaja Helena Kumpulainen Ovako Imatra Oy Ab:sta, toimitusjohtaja Juha Räsänen ja toimitusjohtaja (alkaen huhtikuu 2019) Ville Holopainen Riikinvoima Oy:stä, senior R&D engineer Mika Hyrylä UPM-Kymmene Oy:stä, tutkimuspäällikkö Hanne Soininen Kaakkois-Suomen ammattikorkeakoulusta, apulaisprofessori Eveliina Repo, professori Tuomo Sainio ja 1.12.2019 saakka professori Mika Sillanpää Lappeenrannan–Lahden teknillisestä yliopistosta ja asian-tuntija Kari Laine Kouvola Innovation Oy:stä, kehittämispäällikkö Teemu Räihä ja ympäristöpäällikkö Sanna Poutamo Etelä-Savon maakuntaliitosta, hankekoordinaattori Merja Taipale Etelä-Karjalan liitosta ja aluekehityssihteeri Pia Lindgren Kymenlaakson liitosta.

Hankkeen toteuttajat kiittävät hankkeen rahoittajia kehittämistyön mahdollistamisesta sekä hankkeeseen osallistuneita yrityksiä aktiivisesta osallistumisesta hanketyöhön.

Tekijät 23.4.2021

TEKIJÄT

IRENE AUVINEN, insinööri (ylempi AMK), ympäristöinsinööri
Etelä-Savon Energia Oy

TEIJA HÄRKÖNEN, insinööri (AMK), tutkimusinsinööri
Kaakkois-Suomen ammattikorkeakoulu, Metsä, ympäristö ja energia -vahvuusala

SHILA JAFARI, FT, tutkimusinsinööri
Kaakkois-Suomen ammattikorkeakoulu, Metsä, ympäristö ja energia -vahvuusala

TATU KAUPPI, FM, tutkimusinsinööri
Kaakkois-Suomen ammattikorkeakoulu, Metsä, ympäristö ja energia -vahvuusala

KARI LAINE, DI, asiantuntija
Kouvola Innovation Oy

TUIJA RANTA-KORHONEN, FM, insinööri (AMK), TKI-asiantuntija
Kaakkois-Suomen ammattikorkeakoulu, Metsä, ympäristö ja energia -vahvuusala

EVELIINA REPO, TkT, apulaisprofessori
Lappeenrannan-Lahden teknillinen yliopisto

TIINA SAARIO, DI, projektipäällikkö
Kaakkois-Suomen ammattikorkeakoulu, Metsä, ympäristö ja energia -vahvuusala

MARKUS SALORANTA, insinööri (AMK), tutkimusavustaja
Kaakkois-Suomen ammattikorkeakoulu, Metsä, ympäristö ja energia -vahvuusala

HANNE SOININEN, TkT, Tutkimuspäällikkö
Kaakkois-Suomen ammattikorkeakoulu, Metsä, ympäristö ja energia -vahvuusala

SISÄLTÖ

LUKIJALLE.....	3
TEKIJÄT.....	4
HARVINAISTEN MAAMETALLIEN TALTEENOTTO VAIHTOEHTOISISTA RAAKA-AINEISTA	6
Eveliina Repo & Kari Laine & Tiina Saario & Hanne Soininen	
HARVINAISET MAAMETALLIT JA NIIDEN ESIINTYMINEN SIVUVIRROISSA	9
Tuija Ranta-Korhonen & Teija Härkönen	
TUHKIEN POTENTIAALI HARVINAISTEN MAAMETALLIEN RAAKA-AINELÄHTEENÄ KAAKKOIS-SUOMESSA	18
Kari Laine & Eveliina Repo	
JÄTTEENPOLTTO- JA ENERGIANTUOTANTOLAITOSTEN TUHKIEN OMINAISUUDET JA EROT.....	22
Tiina Saario & Teija Härkönen	
HARVINAISTEN MAAMETALLIEN TALTEENOTTO JA NIIDEN EROTUSMENETELMÄT	31
Teija Härkönen & Tuija Ranta-Korhonen & Markus Saloranta	
TUHKANÄYTTEIDEN HAJOTUS JA KÄSITTELY ELEKTROLYYSIKENNOLLA	44
Tiina Saario & Tatu Kauppi & Shila Jafari	
METALLIEN RIKASTAMINEN VAAHDOTTAMALLA ENERGIANTUOTANTOLAITOKSEN SIVUVIRRASTA.....	56
Tiina Saario & Teija Härkönen	
PILOT- JA DEMONSTRAATIOVAIHEEN KOKEET PROSESIYMPÄRISTÖSSÄ	65
Tiina Saario & Hanne Soininen & Irene Auvinen	

HARVINAISTEN MAAMETALLIEN TALTEENOTTO VAIHTOEHTOISISTA RAAKA-AINEISTA

Eveliina Repo & Kari Laine & Tiina Saario & Hanne Soininen

Harvinaisten maametallien (REE, Rare Earth Elements) kysyntä kasvaa koko ajan teknologian kehittyessä. Kuitenkin näiden materiaalien käytännössä ainoa mineraalilajostaja on Kiina. Tästä syystä on herännyt tarve turvata REE-metallien saanti myös tulevaisuudessa. Lappeenrannan–Lahden teknillisen yliopiston LUT-yliopiston, Kouvola Innovationin ja Kaakkois-Suomen ammattikorkeakoulu Xamkin yhteishanke ”Harvinaisten maametallien talteenotto vaihtoehtoisista raaka-aineista” paneutui juuri tähän kysymykseen. Hankkeen tavoitteena oli kehittää uusia sähkökemiallisiin ilmiöihin sekä ioninvaihtoon perustuvia harvinaisten maametallien talteenottoratkaisuja sivuvirroista kuten elektroniikkaromusta, kuonasta, tuhkasta ja lietteistä, sekä tutkia näiden menetelmien tehokkuutta ja taloudellisuutta. Hanketta rahoittivat Etelä-Savon maakuntaliitto, Etelä-Karjalan liitto ja Kymenlaakson liitto Euroopan aluekehitysrahastosta sekä Outotec Oyj, Renlundin säätiö ja Kaakkois-Suomen Hankintarengas. Lisäksi yhteistyötä tehtiin muun muassa Riikinvoima Oy:n ja Ovako Imatra Oy Ab:n kanssa.

HANKKEEN TOIMENPITEET

Hankkeessa oli viisi toimenpidettä, joista kolmen toteuttajana toimi LUT, yhden Xamk ja yhden Kinno (kuva 1). LUT vastasi päätoteuttajana erilaisista sähkökemiallisista talteenotomenetelmistä sekä ilmiöiden mallintamisesta, Xamk tutki eri jättemateriaaleista tehtävää talteenottoa ja Kinno teki selvitystyötä alueen REE-sivuvirroista sekä keräsi verkostoja. Tämän lisäksi kaikki osapuolet vastasivat raportoinnista ja tulosten soveltamisesta käytäntöön.



KUVA 1. Harvinaisten maametallien talteenotto vaihtoehtoisista raaka-aineista -hankkeen toimenpiteet

YRITYSYHTEISTYÖTÄ JA REE-METALLIEN TALTEENOTTOA ERI JÄTEMATERIAALEISTA

LUT-yliopiston osuudessa analysoitiin REE-metallien pitoisuuksia erilaisista sivuvirroista ja tutkittiin erityisesti sähkökemiallisia menetelmiä REE-metallien talteenotossa. Menetelmiä olivat muun muassa sähkökemiallinen liuotus ja saostus sekä elektrodialyysi. Pyrkimyksenä oli optimoida menetelmien selektiivisyys niin, että REE-metallit pystytään erottamaan muista metalleista kuten raudasta ja kalsiumista. Lisäksi talteenotossa mallinnetaan sekä kemiallisia että sähkökemiallisia prosesseja.

Kinnon osiossa kartoitettiin potentiaalisia yrityksiä ja niiden sivuvirtoja harvinaisten maametallien talteenottoon. Yrityksille välitettiin tietoa hankkeesta, esiteltiin yleisemmin aihealuetta sekä kartoitettiin yhteistyössä tutkimuksiin soveltuvat sivuvirtanäytteet. Erilaisia näytteitä tutkittiin metsäteollisuuslaitosten, kunnallisten jätevesilaitosten, jätteenpolttolaitosten ja biokaasulaitoksen sivuvirroista. Näyteanalyysien valmistuttua niistä koottiin yrityksille esitysmateriaalit, jotka käytiin tapaamisissa yhdessä läpi. Sivuvirtojen hyödyntämistä ja teollisia symbiooseja voitiin myös edistää Motivan koordinoiman kansallisen teolliset symbioosit (FISS) -toiminnan kautta, jossa Kinno toimii Kymenlaakson aluekoordinaattorina. Konkreettisenä työkaluna FISS-toimintaan liittyy hankkeen aikana julkaistu Materiaalitori, joka toimii kohtaamispaikkana jätteiden ja sivuvirtojen tuottajille ja hyödyntäjille.

Xamkin osuudessa tavoitteena oli käydä läpi erilaisia jättejakeita, erityisesti erilaisten polttolaitosten tuhka- ja sivuvirtoja ja selvittää niiden REE-pitoisuuksia ja uusia käyttökohteita. Xamkin Mikkelin kampuksen ympäristölaboratoriossa tutkittiin hankkeen aikana erilaisia tuhkan esikäsittely-, erotus- ja talteenottomenetelmiä. Energiantuotanto- ja jätteenpolttolaitoksilta sekä läjitysalueilta kerätyistä erilaisista tuhkanäytteistä analysoitiin näiden REE-pitoisuuksia, jotta nähtiin, kuinka kannattava metallilähde minkäkin tyyppinen tuhka- ja sivuvirta voi mahdollisesti olla. Kerättyjä tuhkanäytteitä käsiteltiin mikroaaltolahotuksella ja niistä pyrittiin pelkistämään REE-metalleja Xamkin laboratoriossa rakennetulla sähkökemiallisella elektrolyytikennolla. Lisäksi tutkittiin erilaisten vaahdotuskemikaalien kykyä erottaa REE-metalleja lentotuhkajakeesta laboratoriomittakaavan vaahdotuslaitteistolla. Osiossa tehtiin pilot-kokeita kahdella energiantuotantolaitoksella, joista toisella on käytössä turvepääasiallisena polttoaineena ja toisella sivupolttoaineena. Koronatilanteen takia pilot-kokeet suoritettiin vallitsevien rajoitusten mukaisesti.

REE-METALLIEN TALTEENOTTO EDISTÄÄ KIERTO-TALOUTTA JA LUO UUSIA LIIKETOIMINTA-MAHDOLLISUUKSIA

Hankkeessa on luotu yhteistyöllä uusia ratkaisuja harvinaisten maametallien ja muiden arvometallien talteenottoon vaihtoehtoisista raaka-aineista, kuten elektroniikkaromusta sekä teollisista että kunnallisista sivuvirroista. Esimerkiksi elektroniikkaromua käytetään yhtenä raaka-ainevirtana metallintuotannossa, mutta harvinaiset maametallit jäävät näissä suurissa tuotantolaitoksissa erottelematta. Lisäksi kuonia ja tuhkia käytetään esimerkiksi teiden rakennusaineina ilman käsittelyä, jolla arvometallit voitaisiin niistä erottaa. Poltosta syntyvästä tuhkasta voi kuitenkin löytyä merkittävä REE-metallien lähde. Hanke on lisännyt tietämystä Etelä-Savon, Etelä-Karjalan ja Kymenlaakson maakuntien potentiaalista tuottaa harvinaisia maametalleja ja muita arvokkaita metalleja vaihtoehtoisista raaka-aineista. Kokonaisuuden tuloksilla on suuri merkitys kiertotalouden edistämisen ja omavaraisuuden kannalta. Sivuvirroista ja jätteistä saatavien REE-metallien hyödyntäminen vähentää neitseellisten REE-metallien tarvetta. Lisäksi tämä voi tuoda aivan uudenlaista liiketoimintaa Suomeen.

HARVINAISET MAAMETALLIT JA NIIDEN ESIINTYMINEN SIVUVIRROISSA

Tuija Ranta-Korhonen & Teija Härkönen

HARVINAISTEN MAAMETALLIEN MÄÄRITELMÄ JA OMINAISUUDET

Harvinaisia maametalleja on 17, ja ne sijoittuvat alkuainetaulukossa siirtymämetallien ryhmään. Harvinaisiin maametalleihiin luetaan skandium, yttrium sekä 15 lantanoidia (lantaani, cerium, praseodyymi, neodyymi, prometium, samarium, europium, gadolinium, terbium, dysprosium, holmium, erbium, tulium, ytterbium ja lutetium) (Wallenius 2012a, 12). Maametallit ovat puhtaina yleensä väriltään harmaita tai hopeanvärisiä, kiiltäviä, pehmeitä ja taipuisia eli helposti muokattavia. Harvinaiset maametallit jaetaan keveisiin (Light Rare Earth Elements, LREE) ja raskaisiin maametalleihiin (Heavy Earth Elements, HREE). (Tiihonen 2014, 2)

Harvinaiset maametallit ovat uloimmalta elektronikuoreltaan samankaltaisia. Tästä syystä ne ovat myös ominaisuuksiltaan samankaltaisia ja voivat korvata toisiaan esimerkiksi kiderakenteissa. Yhteneviä ominaisuuksia ovat myös elektropositiivisuus ja poikkeukselliset magneettiset ja optiset ominaisuudet. (Wallenius 2012a, 12) Nimitys harvinaiset maametallit on hieman hämäävä, sillä ne eivät varsinaisesti ole erityisen harvinaisia ja niitä on maankuoressa enemmän kuin esimerkiksi kultaa. Nimitys juontaakin juurensa 1700-luvulle, jolloin ensimmäiset harvinaiset maametallit löydettiin.

Kaikki REE-metallit ovat litofilisiä alkuaineita, mikä tarkoittaa sitä, että ne muodostavat sidoksia hapen kanssa ja esiintyvät muun muassa oksideina, karbonaateina, silikaatteina tai fosfaatteina. Samankaltaisuutensa vuoksi ne harvoin esiintyvät mineraalimuodossa yksistään, vaan tyypillisesti jonkun muun REE-alkuaineen kanssa. Kaivannaisista monatsiitti, bastnäsiitti, ksenotiimi tai erilaiset savet ovat suurimpia REE-metallien lähteitä. (Zhang 2018, 4)

HARVINAISTEN MAAMETALLIEN KÄYTTÖKOHEET

Maametallien merkitys on viime vuosina entisestään kasvanut, sillä niitä tarvitaan erilaisissa uusissa tekniikoissa, kuten tuuliturbiineissa tai hybridiautoissa. Taulukkoon 1 on koottu harvinaisten maametallien käyttökohteita.

TAULUKKO 1. Harvinaisten maametallien käyttökohteet (Wallenius 2012).

Nimi	Tunnus	Käyttökohteet
Skandium	Sc	Alumiiniyhdisteet (polkupyörät, lentokoneet), elohopea-lamput → valon luonnollistaminen
Yttrium	Y	Laserit, suprajohteet, energiansäästölamput, kuituoptiikka, televisiolaitteet
Lantaani	La	Kameran linssi, akut, krakkauskatalyytit
Cerium	Ce	Hiontajauhe, kellertävä väri lasihin ja keramiikkaan
Praseodyymi	Pr	REE-magneetit, laser, lentokoneen moottorit
Neodyymi	Nd	Magneetit, kovalevyt, tuuliturbiinit, hybridiautot, aseteknologia, jne. Violetti väri lasiin ja keramiikkaan
Prometium	Pm	Atomiparistot, kellot ja sydämentahdistajat
Samarium	Sm	Magneetit, laserit ja lasi.
Europium	Eu	Punainen väri tv-kuvassa. Energiansäästölamput ja optiset kuidut
Gadolinium	Gd	Magneetit, tietokoneen muisti, laserit, röntgenputket
Terbium	Tb	Loiste- ja energiansäästölamput, magneetit
Dysprosium	Dy	Magneetit, laserit, aseteknologia
Holmium	Ho	Voimakkaat teollisuusmagneetit, laserit
Erbium	Er	Vahvistimena kuituoptisissa sovelluksissa
Tulium	Tm	Säädettävät röntgenlaitteet
Ytterbium	Yb	Infrapunaserit, aseteknologia
Lutetium	Lu	PET-laitteistot, linssit ja lasit, öljyteollisuuden katalyytit

HARVINAISET MAAMETALLIT ERI JÄTEJAKEISSA

Harvinaisten maametallien suurin mineraalijalosteiden tuottaja maailmassa on Kiina, joka vastaa 96 prosenttisesti harvinaisten maametallien tuotannosta. Harvinaisia maametalleja esiintyy myös eri jätejakeissa, mutta niiden talteenotto voi olla teknisesti vaikeaa toteuttaa ja taloudellisesti kannattamatonta. Harvinaisia maametalleja löytyy pieninä pitoisuuksina useista teollisten prosessien sivuvirroista, esimerkiksi fosfokipsistä, kaivosteollisuuden sivuvivistä tai jätevesistä. Suuren volyymin ansiosta näistä eri sivuvirroista olisi kuitenkin mahdollista ottaa talteen huomattavia määriä harvinaisia maametalleja. (Zhang 2018,

7) Kierrätettyjen harvinaisten maametallien käyttö uusien tuotteiden valmistuksessa on EU-tasolla viimeisimmän katsauksen mukaan matala (kuva 1). Tyypillisesti materiaaleja kierrätetään kuitenkin enemmän kuin niitä hyödynnetään uusien tuotteiden valmistamisessa. Esimerkiksi terbiumin kokonaiskierrätysaste on noin 30 prosenttia, mutta sen uusiokäyttöaste on ainoastaan 22 prosenttia. (Raw Material Scoreboard 2018, 72)

H											>50%	>25-50%	>10-25%	1-10%	<1%	He	
Li	Be											B*	C	N	O	F*	Ne
0 %	0 %											0.6 %				1 %	
Na	Mg											Al	Si	P*	S	Cl	Ar
	13 %											12 %	0 %	17 %	5 %		
K*	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
0%		0 %	19 %	44 %	21 %	12 %	31 %	35 %	34 %	17 %	31 %	0 %	2 %		1 %		
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
		31 %		0 %	30 %		11 %	9 %	9 %	55 %		0 %	32 %	28 %	1 %		
Cs	Ba	L-Lu ¹	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
	1 %		1 %	1 %	42 %	50 %		14 %	11 %	20 %			75 %	1 %			
Fr	Ra	Ac-Lr ²	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn	Uut	Fl	Uup	Lv	Uus	Uuo

¹ Lantanoidit	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
	1 %	1 %	10 %	1 %		1 %	38 %	1 %	22 %	0 %	1 %	0 %	1 %	1 %	1 %
² Aktinoidit	Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr

*F=fluori, P=fosfaattikivi, K=kaliumpikronaatti, Si=pii, B=boraatti

Betonin täyteaineet	Bentoniitti	Kivihili	Pimaa	Maasälpä	Kipsi	Kaoliinisavi	Kalkkikivi	Magnesiitti
7 %	50 %	0 %	0 %	10 %	1 %	0 %	58 %	2 %
Luonnon korkki	Luonnon grafiitti	Luonnon kumi	Luonnon tiikkipuu	Perliitti	Sapelepuu	Silikaahiekka	Talkki	5 %
8 %	3 %	1 %	0 %	42 %	15 %	0 %		

KUVA 1. Kierrätetyn alkuaineen osuus uustuotannossa (EOL-RIR) [%] (mukailten Raw Material Scoreboard 2018).

YHDYSKUNTAJÄTE

Yhdyskuntajätteeseen sisältyvät erilliskerätyt jätelajit sekä sekalainen yhdyskuntajäte (Ympäristöministeriö 2015, 11). Harvinaisia maametalleja käytetään erilaisissa elektronisissa laitteissa, ja niinpä käytetyt laitteet, esimerkiksi tietokoneet, kestopagneetit tai loiste- ja energiansäästölampit, ovat potentiaalisia kohteita metallien talteenotolle. Esimerkiksi yttriumia, gadoliniumia ja europiumia käytetään luminoivana aineena ledivaloissa. Yttriumia käytetään lisäksi litteissä näytöissä. Kiintolevyjen kestopagneetit puolestaan sisältävät neodyymiä sekä pieniä määriä praseodyymiä ja dysprosiumia. (Kulomäki 2016, 7)

Elektroniikkajätteen määrä lisääntyy jatkuvasti, ja vuotuisen kasvun on arvioitu olevan 4–5 prosenttia. E-jäte muodostaa noin 35 prosenttia yhdyskuntajätteen määrästä ja sen on arvioitu tulevaisuudessa olevan merkittävä sekundäärinen lähde erilaisille jalometalleille ja harvinaisille maametalleille. (Kulomäki 2016, 7)

Harvinaisten maametallien talteenottoa jo suljetuilta kaatopaikoilta ja jätetäyttöjen hienoaineksesta on tutkittu eri menetelmillä. Hienoaineksen on todettu sisältävän suhteellisen suuria määriä erilaisia arvokkaita metalleja, esimerkiksi harvinaisia maametalkeja. Tutkimuksissa on todettu, että kaatopaikoilta kaivetusta materiaalista noin 50 prosenttia on läpimitaltaan alle 40 mm ja 40 prosenttia alle 10 mm. Etenkin vanhemmat jätetäytöt, jotka ovat peräisin ajalta ennen lajittelun yleistymistä, voivat sisältää harvinaisia maametalkeja jopa yli 80 mg/kg. Kaatopaikkakaivauksissa on löydetty etenkin metalleja, jotka kuuluvat keveitten harvinaisten maametallien (LREE) ryhmään. (Burlakovs ym. 2018) Harvinaisten maametallien talteenotto kaatopaikoilta on kuitenkin taloudellisesti kannattamatonta ja hankalahkoa tämän hetkiselällä teknologialla. Kiertotalousajattelun näkökulmasta kaatopaikat ovat kuitenkin merkittävä varalla oleva resurssi, jota ehkä tulevaisuudessa pystytään hyödyntämään täysimääräisesti. (Burlakovs ym. 2018)

TEOLLINEN JÄTE

Erilaiset kaivos- ja metalliteollisuuden sivuvirrat voisivat tulevaisuudessa olla harvinaisten maametallien merkittävä lähde. Esimerkiksi Suomessa Siilinjärvellä Yaran fosforilannoitteen tuotannon sivuvirtana syntyy fosfokipsiä, jonka on todettu sisältävän muun muassa neodyymiä, erbiomia ja europiumia. Fosfokipsivuoria on laskettu olevan maailmanlaajuisesti ainakin 53 maassa ja kipsiä on vuosittain arvioitu syntyvän 150–200 miljoonaa tonnia.

Suomessa fosfokipsiä on tällä hetkellä noin 55 miljoonaa tonnia ja uutta fosfokipsiä syntyy vuositasolla noin 1,5 miljoonaa tonnia (VTT 2014). On myös tutkittu harvinaisten maametallien erotusta suoraan fosforikivestä siten, että erotuksen lopputuloksena saataisiin fosfaattia, metalleja ja puhdasta kipsiä. Erotuksen lopputulos riippuu luonnollisesti käsiteltävän fosforikiven ominaisuuksista. (Wu ym. 2018) Myös alumiinin valmistuksessa syntyvän bauksiittijätteen (punasaven) on todettu olevan mahdollinen REE-metallien lähde. Suomessa tämä REE-lähde ei kuitenkaan ole käytettävissä, sillä Suomessa ei ole alumiinin tuotantoa. (Zhang 2018, 10)

Tyypillisesti REE-metallit esiintyvät yhdessä karbonatiitti- ja alkalikivien kanssa. Etelä-Savon alueella potentiaalisia mutta hyödyntämättömiä REE-esiintymiä ovat esimerkiksi Virtasalmen kaoliiniesiintymä (Sillanpää 2016, 26), Mikkelin Halpasen karbonatiittiesiintymä sekä Puumalassa sijaitsevat Karhukosken-Lieviskän alueen monatsiittipitoiset graniittijuonet (Sarapää ym. 2010, 63 ja 76).

ROMUMETALLIJÄTE

Autoteollisuus on suurin harvinaisten maametallien käyttäjä. Uusissa autoissa on runsaasti erilaisia pieniä sähkömoottoreita ja antureita, joiden valmistamisessa käytetään REE-metalleja. Polttomoottoriautoissa eniten REE-metalleja löytyy autojen katalysaattoreista. Autoteol-

lisuus käyttääkin katalysaattoreissa vuosittain noin 6000 tonnia harvinaisia maametalleja oksidimuodossa (REO). Katalysaattoreissa käytetään eniten ceriumia (90 %) sekä pieniä määriä lantaania, neodyymia ja praseodyymia. (Vesa 2017, 2)

Eniten harvinaisia maametalleja käytetään hybridi- ja sähköautoissa. Hybriditeknologia hyödyntää kestmagneetteja, joita valmistetaan seostamalla neodyymia raudan ja boorin kanssa. Hybridiauton moottorigeneraattorin valmistukseen tarvitaan neodyymia noin 1 kg. Lisäksi REE-metalleja löytyy huomattavia määriä hybridiautoissa käytettävistä nikkelimetallihybridiaakuista, jotka voivat sisältää harvinaisia maametalleja jopa 10 kg. Hybridiaakuja ja niissä käytettäviä REE-metalliseoksia on monenlaisia, mutta keskimäärin akuissa käytettävä REE-seos sisältää noin 50 prosenttia lantaania, 30 prosenttia ceriumia, 15 prosenttia neodyymia sekä pieniä määriä praseodyymia. (Wallenius, 2012b)

HARVINAISET MAAMETALLIT TUHKASSA

Erilaisia tuhkia syntyy muun muassa tuotettaessa energiaa polttamalla kiinteitä polttoaineita, kuten kivihiiltä, turvetta tai puuta. Lisäksi tuhkia syntyy suuria määriä jätteenpolttolaitoksilla. Koska tuhkia syntyy suuria määriä vuosittain Kaakkois-Suomenkin alueella, tarjoavat ne hankalan, mutta runsaan matriisin esimerkiksi ravinteiden ja erilaisten metallien talteenotolle.

KIVIHIILITUHKA

Kivihiilituhkaa syntyy noin 10–15 prosenttia poltettavan kivihiilen kosteasta massasta. Tuhka on pääasiassa palamattomia alkuaineita, jotka ovat sitoutuneet poltettavaan hiileen. Muodostuvasta tuhkasta noin 80–100 prosenttia on hienojakoista lentotuhkaa. Polttokattilan pohjalle jäävää pohjatuhkaa on 12 prosenttia ja savukaasujen puhdistusprosessissa syntyvää rikinpoiston lopputuotetta noin 5 prosenttia. (Korpijärvi ym. 2009, 16)

Savukaasujen puhdistusprosessissa syntyvä hienojakoinen lentotuhka on raekooltaan noin 20–100 µm, kun taas polttokattilan pohjalle jäävä pohjatuhka on 1,5–5 mm:n kokoista. Pohjatuhka koostuu pääasiassa alumiinisilikaateista, jotka ovat myös maaperän pääainesosia. Lentotuhkan pääkomponentit ovat piin, alumiinin ja raudan oksidit, joskin lentotuhka sisältää myös magnesium-, kalium- ja natriumoksiedeja, raskasmetalleja ja palamatonta hiiltä. Kivihiilen poltossa syntyvien raskasmetallien pitoisuus on huomattavasti korkeampi verrattuna puun- ja turpeenpolton tuhkaan. Raskasmetalleja, joiden liukoisuusominaisuuksia tutkitaan eniten, ovat arseeni, kromi, molybdeeni, seleeni ja vanadiini. (Korpijärvi ym. 2009, 16, Mäkelä ym. 1999, 13)

Tuhkan kemialliset ja fysikaaliset ominaisuudet sekä saantimäärät riippuvat käytettävän polttoaineen eli hiilen alkuperästä, koostumuksesta ja laadusta. Myös polttotekniikalla ja

sen parametreilla, kattiloiden kunnolla ja tuhkan talteenottojärjestelmällä on vaikutusta saatavan tuhkan laatuun. (Korpijärvi ym. 2009, 16)

Kivihiilivoimalaitoksen savukaasujen puhdistusprosessissa syntyy jauhemaista rikinpoiston lopputuotetta. Kivihiileen sitoutuneena ollut rikki kulkeutuu polttoprosessissa savukaasujen mukana laitteistoon, josta se kerätään talteen rikinpoistoprosessissa. Rikinpoiston lopputuotteen raskasmetallipitoisuus on huomattavasti vähäisempi kuin lentotuhkissa. Lopputuote sisältää kuitenkin haitallisia aineita, kuten liukoisia klorideja ja sulfaatteja. (Mäkelä ym. 1999, 13)

PUUN JA TURPEENPOLTON TUHKA

Puhtaasta puunpoltosta syntyy vain noin 0,5–2 prosenttia tuhkaa, josta 10–30 prosenttia on kalsiumia, 2–6 prosenttia kaliumia ja 1–3 prosenttia fosforia. Puunpoltton tuhka sisältää myös ravinteita, booria, kuparia ja sinkkiä. Puunpoltton tuhkapitoisuus ja tuhkan laatu riippuvat paljon muun muassa käytettävän puun kasvupaikasta ja puutyypistä. Puutuhka on emäksistä ja soveltuu hyvin metsämaan pH-arvon nostoon. Tuhka sisältää kuitenkin haitallisia aineita, joita ovat kadmium, arseeni, elohopea, kromi, lyijy ja nikkeli. Epäorgaanisten aineiden määrä on puunpoltton lopputuloksena lähes sama kuin alkuperäisessä polttomateriaalissa. (Isännäinen ym. 2006, 6–7, Moilanen 2009, 2)

Turpeenpoltton tuhkapitoisuus vaihtelee 2–10 prosentin välillä. Tuhka koostuu pääosin silikaateista, raudasta ja alumiinista, joista jokaista on tuhkassa yli 10 prosenttia. Tuhkan määrään ja laatuun vaikuttavat ympäristön happamuus, soistumistapa, suotyyppi, kasvi- ja sammaltypit sekä ilman epäpuhtauslaskeumat. Raskasmetalleista, joiden määrä on vähäisempi kuin puutuhkassa, turpeessa on keskimäärin eniten sinkkiä, kromia ja kuparia mutta myös nikkeliä ja lyijyä. (Moilanen 2009, 2, Alakangas 2011, 71)

Koska monipolttoainekattiloiden käyttö on yleistynyt, puhdasta puun tai turpeen tuhkaa ei nykyään juuri synny. Turve toimii täydentävänä polttoaineena puuperäisten polttoaineiden kanssa, jolloin syntyneet tuhkat ovat turpeen ja puun seostuhkia. Kuten polttoprosesseissa yleensä, myös turpeenpoltossa tuhkan laatuun vaikuttavat voimalaitosten käyttämä kattilatyyppe, polttotekniikka ja tuhkan talteenottojärjestelmät. (Moilanen 2009, 2)

JÄTTEENPOLTTOlaitosten TUHKA

Jätteenpolttolaitoksissa syntyy tuhkaa polttoprosessien eri vaiheissa. Palamisprosessin lopputuotteena muodostuvan tuhkan kemialliset ominaisuudet ja pitoisuudet riippuvat polttolaitokseen syötettävän jätteen koostumuksesta, polttokattilan tyypistä ja toimintaperiaatteesta. Yhdyskuntajätettä polttavien laitosten toimintaperiaatteet ovat joko leijupetipolttotai arinapolttotot. Leijupetipoltossa jäte poltetaan kattilassa hiekan ja tuhkan seassa kattilan pohjasta

tulevan ilmvirran leijuttamana, kun taas perinteisemmässä arinapolttotekniikassa jäte kulkeutuu poltettavaksi ritilälle, jossa se palaa ilman avulla. (Myllymaa ym. 2008, 42–47)

Jätteenpoltossa muodostuva tuhka on pääasiassa pohjatuhkaa ja -kuonaa, kattila- ja lentotuhkaa sekä savukaasujen puhdistusprosessin reaktiotuotteita. Polttokattilaan muodostuva pohjatuhka ja -kuona kerätään talteen polttoprosessin ensimmäisessä vaiheessa ja sen osuus poltettavan jätteen painosta on noin 20–30 prosenttia. Pohjatuhkasta 15–45 prosenttia on palamatonta materiaalia, kuten lasia, metallia, orgaanista ainesta ja maamineraaleja, ja koostumus on kivimäistä ja karkearakeista. Pohjatuhkan sisältämien metallien liukoisuus on yleensä vähäistä. (Pöyry 2015, 9, Kaartinen ym. 2007, 15)

Ennen savukaasujen puhdistusprosessia eroteltavan hienojakoisen ja pölymäisen lentotuhkan osuus poltettavan jätteen massasta on noin kaksi prosenttia. Lentotuhka sisältää liukoisia haitta-aineita kuten arseenia, elohopeaa, lyijyä, kadmiumia ja kromia, mutta myös huomattavan määrän harvinaisia maametalleja. Kaasujen puhdistusprosessin tuloksena muodostuu ns. Air Pollution Control (APC) -jätteitä, jotka luokitellaan lentotuhkan tavoin vaaralliseksi jätteeksi liukenevien haitta-aineiden muun muassa kloridin vuoksi. (Pöyry 2015, 9, Kaartinen ym. 2007, 16–17.)

LÄHTEET

- Alakangas, E., Hölttä, P., Juntunen, M., Vesisenaho, T. 2011. Energiaturpeen tuotantotekniikka. Koulutusaineisto. Jyväskylän ammattikorkeakoulun julkaisuja.
- Burlakovs, J., Jani, Y., Kriipsalu, M., Vincevica-Gaile, Z., Kaczala, F., Celma, G., Ozola, R., Rozina, L., Rudovica, V., Hogland, M., Viksna, A., Pehme, K.-M., Hogland, W., Klavins M. 2018. On the way to 'zero waste' management: Recovery potential of elements, including rare earth elements, from fine fraction of waste. *Journal of Cleaner Production* 186 (2018), 81–90.
- Isännäinen, S., Rinne, S., Järvelä E., Lindh, T. 2006. Tuhkan käyttö metsälannoitevalmisteenä. VTT:n tiedote / RecAsh-projekti.
- Kaartinen T., Laine-Ylijoki, J., Wahlström M. 2007. Jätteen termisen käsittelyn tuhkien ja kuonien käsittely- ja sijoitusmahdollisuudet. VTT tiedotteita 2411.
- Korpijärvi, K., Mroueh, U.-M., Merta E., Laine-Ylijoki, J., Kivikoski, H., Järvelä E., Wahlström, M., Mäkelä, E. 2009. Energiantuotannon tuhkien jalostaminen maarakennuskäyttöön. VTT tiedotteita 2499.
- Kulomäki, S. 2016. Piirilevyjen koostumuksesta ja kierrätyksestä. Jyväskylän yliopisto. Kemian laitos. Pro gradu -tutkielma.
- Moilanen, M. 2009. Metsätuhkan ravinteet takaisin metsään. Motiva Oy:n julkaisuja.
- Myllymaa, T., Moliis, K., Tohka, A., Rantanen P., Ollikainen, M., Dahlbo H. 2008. Jätteiden kierrätyksen ja polton käsittelyketjujen ympäristökuormitus ja kustannukset. Inventaarioraportti. Suomen ympäristökeskuksen raportteja 28 / 2008.
- Mäkelä, E., Wahlström, M., Pihlajaniemi, M., Mroueh, U.-M., Keppo M., Rämö, P. 1999. Kivihiilivoimaloiden rikinpoistotuotteet ja lentotuhka maarakentamisessa. Jatkotutkimus. VTT tiedotteita.
- Pöyry Management Consulting Oy 2015. Energiateollisuus ry, Jätteiden energiahyödyntäminen Suomessa. Loppuraportti.
- Raw Material Scoreboard 2018. European Innovation Partnership on Raw Materials. European Unionin julkaisuja 2018.
- Sarapää, O., Ahtola, T., Al-Ani, T., Kärkkäinen, N., Lahti, S., Laxström, H., Lahti, S.,

Lehtonen, M., Torppa, A., Turunen, P. 2010. Hi-tech metallien globaalit varannot, tuotanto ja käyttö sekä Suomen potentiaali. Geologian tutkimuskeskuksen julkaisuja.

Sillanpää, S. 2016. Tonni- ja pitoisuusmallit Suomen karbonatiitti- ja alkalikivi-isäntäisille REE- ja P-esiintymille. Turun yliopisto. Maantieteen ja geologian laitos. Pro gradu -tutkielma.

Tiihonen, A. 2014. Harvinaisista maametalleista ja niiden erotusmenetelmistä. Jyväskylän yliopisto. Kemian laitos. Pro gradu -tutkielma.

Vesa, J. 2017. Kriittiset metallit ja huoltovarmuus. Huoltovarmuusorganisaation julkaisu.

VTT 2014. Harvinaisten metallien talteenotto kipsivuorista ja teollisuuden sivuvirroista käynnistyy suomalaisvenäläisenä tutkimusyhteistyönä. VTT tiedotteita 8.10.2014.

Wallenius, J. 2012a. Harvinaiset maametallit pyörittävät maailmaa. *Kemia* 1/2012, 12–15.

Wallenius, J. 2012b. Auto on täynnä harvinaisia maametalleja. *Turun Sanomat* 23.1.2012.

Wu, S., Zhao, L., Wang, L., Huang, X., Zhang, Y., Feng, Z., Cui, D. 2018. Simultaneous Recovery of Rare Earth Elements and Phosphorus from Phosphate rock by Phosphoric Acid Leaching and Selective Precipitation: Towards Green Process. *Journal of Rare Earths*, accepted manuscript. Accepted 28.9.2018.

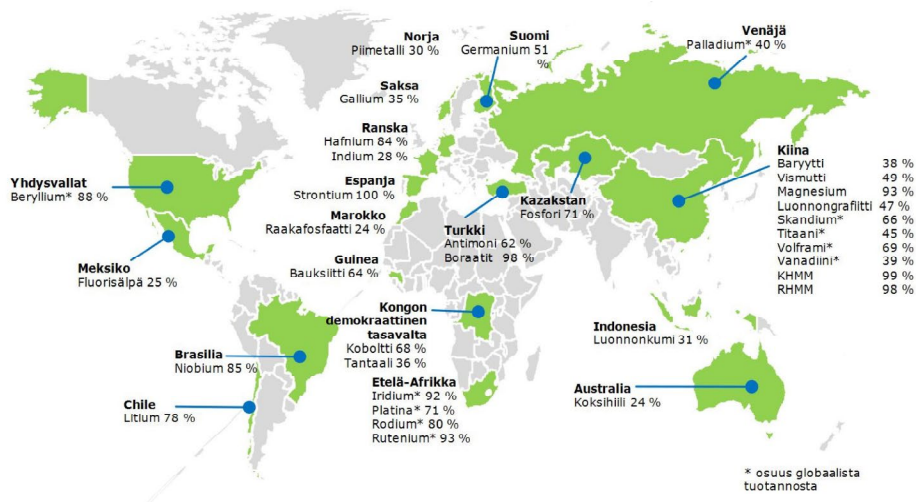
Ympäristöministeriö 2015. Jätelakiopas – Yhdyskuntajätehuoltoa ohjaavat säännökset. Ympäristöhallinnon ohjeita 5/2015.

Zhang, W. 2018. Metal (IV) Phosphate Based Functional Materials for Selectively Harvesting Rare-Earth Elements from Bauxite Residue. Helsingin yliopisto. Kemian laitos. Väitöskirja.

TUHKIEN POTENTIAALI HARVINAISTEN MAAMETAL- LIEN RAAKA-AINELÄHTEENÄ KAAKKOIS-SUOMESSA

Kari Laine & Eveliina Repo

Nykyinen yhteiskunta ja korkean teknologian tuotteet ovat riippuvaisia lukuisista kriittisistä raaka-aineista. Monet raaka-aineet tai niiden tuotanto ja jalostus ovat hyvin keskittyneitä tietyille alueille, mikä myös aiheuttaa globaaleja jännitteitä maiden välille. EU ylläpitää ja päivittää kolmen vuoden välein luetteloa EU:n kannalta kriittisistä raaka-aineista. Ne ovat taloudellisesti tärkeimpiä raaka-aineita, joihin liittyy suuri toimitusriski ja määrittelyn kahtena pääkriteerinä pidetään taloudellista merkitystä ja hankintariskiä. Vuonna 2020 EU:n luettelossa oli 30 raaka-ainetta, mukaan lukien harvinaiset maametallit (REE, Rare Earth Elements). EU on harvinaisten maametallien osalta täysin riippuvainen Kiinasta, joka toimittaa 98 prosenttia EU:n hankkimista harvinaisista maametalleista. (Euroopan komissio 2020)



KUVA 1. Kriittisten raaka-aineiden tärkeimmät tuottajamaat EU:hun. Kuvassa KHMM = kevyet harvinaiset maametallit, RHMM = raskaat harvinaiset maametallit (Euroopan komissio 2020)

Harvinaisten maametallien tuotanto ja jalostus keskittyvät Kiinaan, ja tuotanto tapahtuu neitseellisistä raaka-aineista. Kiertotaloudella, kierrätyksellä ja uusiutuotannolla on vielä tällä hetkellä hyvin vähäinen merkitys teknisten ja taloudellisten syiden takia. Esimerkiksi elektroniikkatuotteiden sisältämät harvinaiset maametallit päätyvät pääasiassa jättejakeisiin. Kestomagneetit ovat yksi harvinaisten maametallien tärkeimmistä sovelluksista ja tutkimusten kohteena, mutta talteenottoa ei vielä tehdä teollisessa mittakaavassa. (Karppinen ym. 2016, UNEP 2011)

Harvinaisten maametallien nykyiset tuotantotavat aiheuttavat merkittäviä ympäristö- ja ilmastovaikutuksia, ja kestävämmille kiertotalousratkaisulle on tarvetta. Elektroniikkaromun ja kestmagneettien lisäksi monet teollisuuden sivuvirrat sisältävä myös harvinaisia maametallega, minkä takia niillä on paljon potentiaalia tulevaisuuden raaka-ainelähteenä.

TUHKAT POTENTIAALINEN RAAKA-AINELÄHDE KAAKKOIS-SUOMESSA

Kaakkois-Suomessa volyymillisesti suurin teollisuuden sivuvirta muodostuu voimalaitosten tuhista. Asiaa osaltaan selittää alueen globaalisti merkittävä metsäteollisuuskeskittymä. Metsäteollisuudessa polttoprosesseissa muodostuvien biopohjaisten tuhkien lisäksi tuhkia muodostuu myös erillisissä energiantuotantolaitoksissa sekä jätteenpolton yhteydessä. Muun muassa tuhkien potentiaalia harvinaisten maametallien lähteenä selvitettiin LUT-yliopiston, Kaakkois-Suomen ammattikorkeakoulun ja Kouvola Innovationin EAKR-hankkeessa ”Harvinaisten maametallien talteenotto vaihtoehtoisista raaka-aineista”.

Suomessa kaikenlaisia tuhkia arvioidaan muodostuvan vuodessa lähes 1,5 miljoonaa tonnia. Näistä puu- ja turvepohjaista tuhkaa metsä- ja energiateollisuudessa syntyy keskimäärin lähes 600 000 tonnia vuodessa. (Arnkil 2020)

Kaakkois-Suomessa, Kymenlaakson, Etelä-Savon ja Etelä-Karjalan maakuntien alueella, polttoprosessien tuhkia (lentotuhka ja pohjatuhka) ja kuonia muodostuu noin 100 000 tonnia. Näistä suurimman määrän muodostavat lentotuhkat, joita muodostuu noin 65 000 tonnia. Kaakkois-Suomen tuhkamääriä arvioitiin käyttämällä ympäristöluvanvaraisten toimijoiden vuonna 2017 raportoimia jätemassatietoja sekä hyödyntämällä teollisuuslaitosten ympäristölupia ja vuosiraportteja. Näiden lisäksi alueella myös käsitellään ja loppusijoitetaan muualla tuotettuja voimalaitoksen tuhkia.

Hankkeessa tutkittiin metsäteollisuuden sivuvirtoja kolmelta isolta tuotantolaitokselta Kaakkois-Suomesta. Kaikista tuotantolaitoksista tutkittiin lentotuhkan sisältämät harvinaisten maametallien pitoisuudet. Muita tutkittuja sivuvirtoja olivat muun muassa pohjatuhka ja lietteet kahdelta laitokselta sekä soodasakka yhdeltä laitokselta. Tutkituista näytteistä lentotuhkassa mitattiin korkeimmat REE-pitoisuudet, ja niiden kokonaispitoisuuksien vaih-

teluväli kolmen tutkitun näytteen osalta oli 150–450 mg/kg, eli pitoisuuksissa oli selkeästi eroa tutkittujen näytteiden välillä. Taulukossa 1 on esitetty näytteiden REE -pitoisuuksien vaihteluväli jaoteltuna alkuainekohtaisesti. Korkeimpia pitoisuuksia mitattiin ceriumissa (Ce), neodyymissä (Nd), lantaanissa (La) ja yttriumissa (Y).

TAULUKKO 1. Tutkittujen näytteiden REE-pitoisuuksien vaihteluväli alkuaineittain.

Sc mg/kg	Y mg/kg	La mg/kg	Ce mg/kg	Pr mg/kg	Nd mg/kg	Sm mg/kg	Eu mg/kg
9,7-23,5	14,1-46,1	25,6-65,7	60,9-135,1	5,8-18,8	19,8-72,0	3,4-13,3	1,0-1,2
Gd mg/kg	Tb mg/kg	Dy mg/kg	Ho mg/kg	Er mg/kg	Tm mg/kg	Yb mg/kg	Lu mg/kg
3,3-12,5	0,8-1,6	1,9-9,5	0,4-1,9	1,0-5,8	BD-0,8	1,8-2,5	BD-0,8

Metsäteollisuuden sivuvirtojen lisäksi Kaakkois-Suomen alueen muita mahdollisia REE-metallien raaka-aineita ovat jätteenpoltossa syntyvät kuonat ja tuhkat sekä jätevedenpuhdistamojen lietteet. Erilaisia tuhkia ja puolipalanutta materiaalia löytyy myös läjitettynä jätehuoltoyhtiöiden läjitysalueilta. Hankkeessa tutkittujen näytteiden perusteella (yli 20 näytettä edellä esitetyistä lähteistä) REE-metalleja havaittiin kaikissa näissä sivuvirroissa, ja korkeimmat pitoisuudet löytyivät jätteenpolton lentotuhkista.

Määritettyjen pitoisuuksien ja suuren volyymin perusteella lentotuhkassa voisi olla potentiaalia harvinaisten maametallien raaka-aineena, ja aihetta on syytä tutkia myös jatkossa. Lisäksi lentotuhkan sisältämien muiden metallien talteenottomahdollisuuksia olisi hyvä selvittää tarkemmin. Kaikki arvokkaat alkuaineet olisi järkevää ottaa talteen ennen tuhkan hyödyntämistä esimerkiksi lannoituksessa tai maarakentamisessa. Asiaa tulee tarkastella teknisistä ja taloudellisista näkökulmista, ja kiertotalouden edistämiseksi tarvitaan kehitystyötä.

LÄHTEET

Arnkil, N., Joensuu, S., Kauppila, M., Kontinen, K., Kotiharju, A., Lahti, E., Tenhola, T. 2020. Tuhka osana kestävää liiketoimintaa – Opas tuhkan tuottajille ja käyttäjille. Tapion raportteja 42. Tapio Oy.

Euroopan komissio. 2020. Komission tiedonanto COM (2020) 474 final - Kriittisiin raaka-aineisiin liittyvä häiriönsietokyky: miten lisätä toimitusvarmuutta ja kestävyyttä.

Karppinen, M., Lammi, M., Kauranen, P., Serna, R., Kallio, T., Lundström, M., Kivikytö-Reponen, P., Aaltonen, M., Kinnunen, P., Uusitalo, T., Antikainen, M., Koskinen, J., Laitinen, T. 2016. Korkean jalostusarvon materiaalit suljetussa raaka-ainekierrossa (CloseLoop-konsortio): Tilannekuvaraportti 2016. Suomen akatemia.

UNEP, A Report of the Working Group on Global Metal Flows to the International Resource Panel. Graedel, T.E., Allwood, J., Birat, J-P., Reck, B.K., Sibley, S.F., Sonnemann, G., Buchert, M., Hagelüken, C. 2011. Recycling Rates of Metals – A Status Report.

JÄTTEENPOLTTO- JA ENERGIAN- TUOTANTOLAITOSTEN TUHKIEN OMINAISUUDET JA EROT

Tiina Saario & Teija Härkönen

Polttolaitoksilla syntyy erityyppisiä tuhkavirtoja, esimerkiksi hienoa lentotuhkaa, karkeaa pohjatuhkaa ja APC-tuhkaa. Näitä syntyy polton eri vaiheista ja sitä myöten niiden ominaisuudet ja koostumukset vaihtelevat. Harvinaisten maametallien talteenotto vaihtoehtoisista raaka-aineista -hankkeessa kerättiin tuhkanäytteitä erilaisilta polttolaitoksilta ja läjityspaikoilta. Näistä tuhista määritettiin niiden eri kemiallisia ominaisuuksia ja metallipitoisuuksia, jotta nähtiin, millaisia eroja esiintyy erilaisten polttolaitosten välillä. Samalla verrattiin myös eri tuhkatyyppien ominaisuuksia.

TUHKIEN KEMIALLISET OMINAISUUDET

Xamkin ympäristölaboratoriossa analysoitiin eri tuhkanäytteistä niiden pH ja johtokyky. Lisäksi määritettiin 550 °C:n lämpötilassa palamatta jääneen orgaanisen aineen osuus, VS (Volatile Solids) sekä 950 °C:n lämpötilassa hehkutushäviö LOI (Loss on Ignition). Analyysit tehtiin kuivatuista näytteistä, joten esimerkiksi orgaanisen aineen pitoisuuden laskennassa kuiva-ainepitoisuuden arvioitiin olevan 100 prosenttia. Kuiva-ainepitoisuuden määrittäminen näytteistä olisi ollut kannattamatonta, koska osa näytteistä kerättiin läjitysalueelta ulkoa, taivasalta ja osa jopa tihkusateessa. Kuiva-ainepitoisuus ei olisi näin ollen antanut luotettavaa tietoa tuhkan kosteuspuiteisuudesta. Saadut tulokset on esitetty taulukossa 1.

TAULUKKO 1. Tuhkanäytteiden kemialliset ominaisuudet

		pH, (-)	Johtokyky, (mS/cm)	Org. aineen pitoisuus VS (%)	Hehkutushäviö LOI (%)
Jätteenpolttolaitos	Lentotuhka	10,11	23,0	2,72	8,01
	APC-tuhka	11,90	61,7	8,91	22,39
	Hieno pohjatuhka	11,23	1,96	0,12	0,31
Lämpölaitos	Lentotuhka 1	11,60	1,39	3,76	4,21
	Lentotuhka 2	10,89	1,39	3,34	3,46
Teollisuuden energiantuotantolaitos	Lentotuhka	12,65	19,5	6,30	17,17
	Pohjatuhka	11,95	2,83	0,53	0,94
Tuhkan läjitysalue	Lentotuhka	10,25	2,89	6,84	9,05
	Puolipalanut 1	12,29	8,64	13,70	19,16
	Pohjatuhka	10,73	0,50	0,01	0,03
	Puolipalanut 2	12,21	5,10	28,80	36,46

Tuloksista nähdään, että tuhkien välillä ei pH-arvoissa ole suuria muutoksia. Kaikki arvot ovat välillä 10,1–12,7. Myöskään suoraa korrelaatiota ei ole siitä, että esimerkiksi lentotuhkan pH olisi alhaisempi kuin pohjatuhkan. Tähän luonnollisesti vaikutti polttolaitostyyppi sekä polttoaine. Johtokyvyissä on huomattavasti enemmän vaihtelua. Alhaisimmillaan johtokyky on 0,5 mS/cm läjitysalueen pohjatuhkanäytteessä ja korkeimmillaan jätteenpolttolaitoksen APC-tuhkassa 61,7 mS/cm. Johtokyvyissä on vielä mahdollisempaa löytää tuhkatyyppien sisäistä korrelaatiota, koska esimerkiksi lentotuhkan johtokyky vaihtelee muutamasta yksiköstä jopa arvoon 23 mS/cm.

Hehkutushäviön tulosten perusteella tuhkan läjitysalueen puolipalaneessa tuhka 2:ssa on ollut vielä lähes kolmasosa palavaa ainesta, sillä sen LOI-arvo on 36,46 prosenttia. Myös saman läjitysalueen puolipalaneessa tuhkassa 1 ja teollisuuden energiantuotantolaitoksen lentotuhkassa hehkutushäviö on lähes 20 prosenttia. Jätteenpolttolaitoksen APC-tuhkan LOI-arvo on samoissa lukemissa, 22,39 prosenttia. Lentotuhkanäytteitä verratessa jätteenpolttolaitoksen ja tuhkan läjitysalueen lentotuhkien LOI-arvot ovat lähes samat 8,01 prosenttia ja 9,05 prosenttia, kun taas lämpölaitoksen lentotuhka 1- ja lentotuhka 2-näytteiden hehkutushäviö on vain 4,21 prosenttia ja 3,46 prosenttia. Pohjatuhkissa hehkutushäviö on alle 0,5 prosenttia.

Hehkus 950 °C:n lämpötilassa sai aikaan myös erilaisia visuaalisia muutoksia tuhkanäytteissä (kuva 1). Pohjatuhkat pysyivät pitkälti samanlaisina ja läjitysalueen puolipalaneet

lähinnä paloivat loppuun, mutta lento- ja APC-tuhkat saattoivat muuttaa väriään täysin. Lämpölaitoksen sekä läjitysalueelta kerätyn lentotuhkan väri muuttui oranssinpunaiseksi ja jätteenpolttolaitoksen lentotuhka vaalean hiekan väriseksi (kuva 2). APC-tuhka taas meni niin sanotusti kasaan ja muuttui vihertäväksi värjäten samalla myös upokkaan reunat myrkyinvihreäksi.



KUVA 1. Tuhkanäytteet hehkutushäviömäärityksen jälkeen. (kuva Tiina Saario)

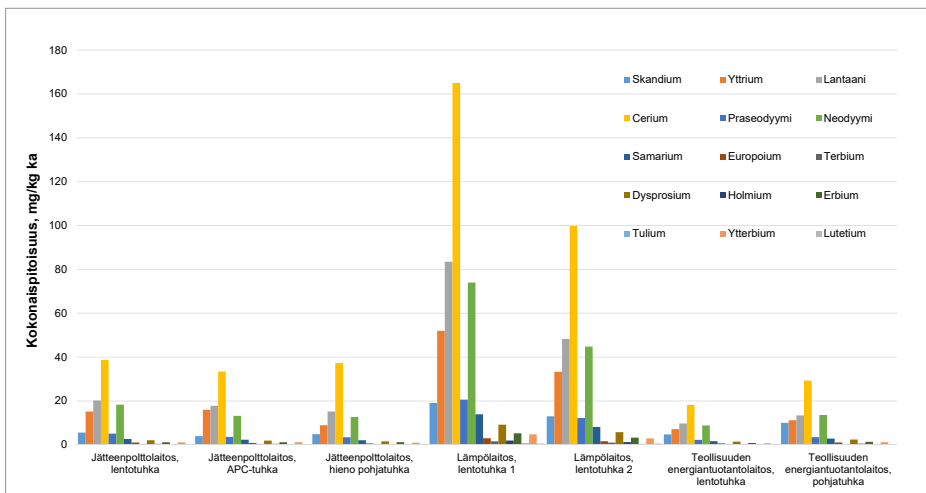


KUVA 2. Tuhkanäytteiden värimuutokset hehkutushäviön määrittämisessä. Lämpölaitoksen lentotuhka (yllä) ja jätteenpolttolaitoksen lentotuhka (alla). (Kuvat Tiina Saario)

TUHKIEN METALLIPITOISUUDET

Tuhkista määritettiin REE-metallipitoisuudet hankkeen aikana useamman ulkopuolisen analyysipalvelun toimesta. Tämä analyysi osoittautui ongelmalliseksi, koska ainakin yhdellä analyysipalvelulla oli suuria ongelmia saada tuhkanäyte nestemäiseen muotoon analyyseja varten. Tästä syystä saatujen tulosten tarkastelussa jouduttiin olemaan hyvin kriittisiä ja osa tuloksista jouduttiin suoranaisesti hylkäämään epäluotettavan liuotuksen ja selkeästi poikkeavien tulosten perusteella.

ALS Global analysoi REE- ja raskasmetallipitoisuudet seitsemästä tuhkanäytteestä. Nämä näytteet olivat peräisin kolmelta eri polttolaitokelta. Tuhkista päädyttiin määrittämään raskasmetallipitoisuudet tuhkien muita mahdollisia jatkokäyttöjä ajatellen. Saadut tulokset on esitetty kuvassa 3 ja taulukossa 2 ja 3.



KUVA 3. Jätteenpoltto- ja energiantuotantolaitostuhkien REE-pitoisuudet (analyysit ALS Global)

Näytteet analysoi ALS Globalin yksikkö ALS Scandinavia Ruotsissa. He käyttivät näytteiden hajotukseen typpihappo-suolahappo-vetyfluoridi-hajotusta, joka tuottaa ongelmia varsinkin skandiumin kanssa, koska vetyfluoridi muodostaa herkästi skandiumin kanssa liukenemattoman yhdisteen. Tästä syystä varsinkin kyseisen alkuaineen pitoisuudet ovat hyvin alhaiset ja mahdollisesti todelliset pitoisuudet voivat olla korkeammat.

TAULUKKO 2. Jätteenpolttto- ja energiantuotantolaitosten REE-pitoisuudet (mg/kg ka.) (analysit ALS Global)

	Jätteenpolttolaitos, lentotuhka	Jätteenpolttolaitos, APC-tuhka	Jätteenpolttolaitos, hieno pohjatuuhka	Lämpölaitos, lentotuhka 1	Lämpölaitos, lentotuhka 2	Teollisuuden energiantuotantolaitos, lentotuhka	Teollisuuden energiantuotantolaitos, pohjatuuhka
Skandium	5,57	3,97	4,86	19,1	13,0	4,71	9,99
Yttrium	15,2	16,0	8,94	52,0	33,3	7,14	11,2
Lantaani	20,2	17,8	15,2	83,5	48,3	9,72	13,4
Cerium	38,7	33,4	37,3	165,0	99,8	18,2	29,3
Praseodyymi	5,09	3,60	3,42	20,6	12,2	2,26	3,46
Neodyymi	18,3	13,2	12,7	74,0	44,8	8,81	13,6
Samarium	2,62	2,31	2,06	13,9	8,13	1,65	2,84
Europoium	1,02	0,85	0,621	2,98	1,63	0,66	1,06
Terbium	0,42	0,41	0,259	1,59	1,00	0,25	0,38
Dysprosium	2,07	1,92	1,56	9,17	5,75	1,46	2,39
Holmium	0,44	0,43	0,321	1,93	1,23	0,30	0,50
Erbium	1,18	1,18	1,21	5,25	3,25	0,83	1,33
Tulium	0,17	0,17	0,132	0,76	0,44	0,12	0,19
Ytterbium	1,11	1,19	0,961	4,74	2,92	0,70	1,16
Lutetium	0,21	0,08	0,237	0,57	0,57	0,13	0,27

ALS Globalin tulosten perusteella tuhkissa on harvinaisista maametalleista eniten ceriumia. Sitä löytyy lämpölaitoksen lentotuhkasta noin 100–165 mg/kg kuiva-ainetta. Seuraavaksi eniten löytyy lantaania, neodyymia ja yttriumia. Vähiten näitä metalleja esiintyy teollisuuden energiantuotantolaitoksen tuhkissa. Lämpölaitoksen tuhkissa näitä taas on selkeästi enemmän, ja se voi selittyä laitoksen käyttämästä turvepoltttoaineesta.

TAULUKKO 3. Jätteenpoltto- ja energiantuotantolaitosten tuhkien raskasmetallipitoisuudet (mg/kg ka.) (analyysit ALS Global)

	Jätteenpolttolaitos, lentotuhka	Jätteenpolttolaitos, APC-tuhka	Jätteenpolttolaitos, hieno pohjätuhka	Lämpölaitos, lentotuhka 1	Lämpölaitos, lentotuhka 2	Teollisuuden energiantuotantolaitos, lentotuhka	Teollisuuden energiantuotantolaitos, pohjätuhka
Antimoni, Sb	186	95,2	176	< 0,50	< 0,50	0,74	< 0,50
Arseni, As	11,9	6,68	19	17,8	8,12	< 0,50	< 0,50
Barium, Ba	116	405	371	724	404	215	1010
Beryllium, Be	0,65	0,2	0,986	1,31	0,868	0,236	0,52
Elohopea, Hg	< 0,20	3,28	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20
Fosfori, P	5 140	2 320	2 800	8 840	4 910	7 910	2 490
Hopea, Ag	11,1	9,88	1,58	0,55	< 0,50	< 0,50	< 0,50
Kadmium, Cd	17,1	20,5	2,32	1,33	< 0,40	4,51	< 0,40
Koboltti, Co	31,1	12,2	13,7	16,5	11,9	12,8	23,2
Kromi, Cr	251	105	215	41,7	34,4	35	21,6
Kupari, Cu	4 070	3 030	1 490	182	119	86,6	61
Litium, Li	48,6	22,8	24,4	13,3	12,4	28,8	27,5
Lyijy, Pb	1 520	1 910	135	87,9	24,1	33,6	< 1,0
Mangaani, Mn	903	534	886	628	438	7 970	2 300
Molybdeeni, Mo	16,4	8,44	11,9	16,4	12	6,52	0,47
Nikkeli, Ni	88,6	32,1	71,1	45,4	37,3	31,5	46,4
Rauta, Fe	25 900	9 360	20 800	91 100	99 200	28 100	51 000
Sinkki, Zn	5 920	2 450	2 180	169	101	1 360	1 54
Strontium, Sr	257	153	232	864	335	921	416
Tina, Sn	106	45,1	91	2,2	< 1,0	< 1,0	< 1,0
Tallium, Tl	< 0,50	< 0,50	< 0,50	< 0,50	< 0,50	< 0,50	< 0,50
Vanadiini, V	76,6	25,7	180	95,6	61	75,4	46,6

Raskasmetalleista selkeästi eniten tuhista löytyi rautaa, jota jokaisessa tuhkanäytteessä oli vajaasta 10 grammasta lähes 100 grammaan per kilo. Lisäksi korkeita pitoisuuksia löytyi fosforia muutamasta grammasta lähes 10 grammaan, lyijyä, sinkkiä ja kuparia jätteenpolttolaitoksen tuhista sekä teollisuuden energiantuotantolaitoksen tuhista samoin mangaa-

nia ja sinkkiä. Elohopeaa löytyi pääasiallisesti alle 0,2 mg/kg (määritysraja). Ainoastaan APC-tuhkasta löytyi enemmän eli noin 3,3 mg/kg. Arsenia löytyi korkeahkoja määriä jätteenpolto- ja lämpölaitoksen tuhkista, mutta teollisuuden energiatuotantolaitoksella sitä oli alle määritysrajan (0,5 mg/kg).

TUHKIEN SOVELTUVUUS JATKOKÄYTTÖÖN

Tuhkista määritettyjä metallipitoisuuksia verrattiin eri laitosten asettamiin määritysrajoihin: Ympäristöministeriön maaperän raja-arvoihin sekä Ruokaviraston lannoitevalmisteiden raja-arvoihin. Ympäristöministeriön maarakentamiseen asetettuihin raja-arvoihin (ns. MARA-asetus) arvoja ei pystytty vertaamaan, koska asetuksessa on määritetty rajat liukoisuuksina eikä kokonaispitoisuuksina.

Taulukossa 4 on esitetty ympäristöministeriön (2007) asettamat maaperän kynnys- ja ohjearvot. Kynnysarvo tarkoittaa suurinta vaikutuksetonta pitoisuutta (SVP), alempi ohjearvo vastaa suurinta hyväksyttävää pitoisuutta (SHP) ja ylempi ohjearvo vastaa suurinta hyväksyttävää pitoisuutta teollisuusalueella (SHPT).

TAULUKKO 4. Ympäristöministeriön määrittämät raja-arvot raskasmetalleille maaperässä tai maaperän parannukseen käytettävissä aineissa (Ympäristöministeriö 2007).

	Luontainen pitoisuus (mg/kg)	Maaperän haitallisten aineiden kynnys- ja ohjearvot (mg/kg)		
		Kynnysarvo (SVP)	Alempi ohjearvo (SHP)	Ylempi ohjearvo (SHPT)
Antimoni, Sb	0,02	2	10	50
Arseeni, As	1	5	50	100
Elohopea, Hg	0,005	0,5	2	5
Kadmium, Cd	0,03	1	10	20
Koboltti, Co	8	20	100	250
Kromi, Cr	31	100	200	300
Kupari, Cu	22	100	150	200
Lyijy, Pb	5	60	200	750
Nikkeli, Ni	17	50	100	150
Sinkki, Zn	31	200	250	400
Vanadiini, V	38	100	150	250

Kun verrataan hankkeessa analysoitujen jätteenpoltto- ja energiantuotantolaitosten tuhkien alkuainepitoisuuksia ympäristöministeriön asettamiin raja-arvoihin maaperän parannukseen käytettäville aineille, ainoastaan lämpölaitoksen tuhkat alittavat vähintään ylemmän ohjearvon pitoisuuden kaikkien alkuaineiden kohdalla. Näistäkin ainoastaan kupari ylittää alemman ohjearvon toisen tuhkanäytteen kohdalla. Teollisuuden energiantuotantolaitoksen tuhkat alittavat alemman ohjearvon muuten, mutta sinkkipitoisuus on liian korkea. Jätteenpolttolaitoksen tuhkat taas ylittävät ylemmän ohjearvon antimonin, kuparin ja sinkin kohdalla. Lisäksi APC-tuhka ylittää arvon kadmiumin ja APC- sekä lentotuhka lyijyn pitoisuuksissa.

Arvoja verrattiin myös Ruokaviraston (2020) asettamiin rajoihin lannoitevalmisteille (taulukko 5). Lannoitevalmisteille on asetettu kaksi eri raja-arvoa: Suomessa myytävien ja käytettävien ja muiden lannoitevalmisteiden haitallisten aineiden enimmäispitoisuudet sekä hieman korkeammat pitoisuudet salliva haitallisten aineiden enimmäispitoisuus metsätaloudessa käytettävissä tuhkalannoitteissa ja niiden raaka-aineissa.

TAULUKKO 5. Ruokaviraston määrittämät raja-arvot raskasmetalleille lannoitevalmis-teissa ja niiden raaka-aineissa (Ruokavirasto 2020).

	Lannoitteiden ja lannoitevalmisteiden enimmäispitoisuus (mg/kg)	Metsätaloudessa käytettävien tuhkalannoitteiden ja niiden raaka-aineiden enimmäispitoisuus (mg/kg)
Arseni, As	25	40
Elohopea, Hg	1	1
Kadmium, Cd	1,5	25
Kromi, Cr	300	300
Kupari, Cu	600	700
Lyijy, Pb	100	150
Nikkeli, Ni	100	150
Sinkki, Zn	1500	4500

Ruokaviraston asettamiin rajoihin soveltuvat sekä lämpölaitoksen että teollisuuden energi-
antuotantolaitoksen tuhkat. Tosin energiatuotantolaitoksen tuhkat soveltuvat ainoastaan
metsätalouden lannoitteisiin, koska lentotuhka ylittää kadmiumin ja pohjatuhka sinkin koh-
dalla tavalliselle lannoitteelle asetetut ylärajat. Jätteenpolttolaitoksen kaikki tuhkat ylittävät
rajat lyijyn ja kuparin kohdalla sekä APC-tuhka elohopean kohdalla. Jätteenpolttolaitoksen
lentotuhka ylittää myös sinkin kanssa metsätalouden lannoitteille asetetun ylärajan, mutta
ylitys 6 000 mg/kg ka. voidaan sallia metsätalouden lannoitteissa tietyin ehdoin.

Vertailun pohjalta voidaan todeta, että käsitellyistä tuhkanäytteistä ainoastaan lämpölaitoksen tuhka soveltuu sekä maaperän parannukseen että lannoitevalmisteeksi tai sen raaka-aineeksi. Maaperän parannuksessa voi olla, että tuhka soveltuu vain teollisuusaluelle riippuen kuparipitoisuudesta. Teollisuuden energiantuotantolaitoksen tuhka soveltuisi muuten myös molempiin käyttökohteisiin, mutta sen korkea sinkkipitoisuus estää käytön maaperän parannuksessa. Jätteenpolttolaitoksen tuhka sisältää poltettavan materiaalin vaihtelun vuoksi paljon enemmän haitallisia raskasmetalleja, jotka estävät sen mahdollisen jatkokäytön molemmissa kohteissa.

LÄHTEET

Haitalliset aineet. 2020. Ruokavirasto – Lannoite ja lannoitevalmisteet. Www-dokumentti. Päivitetty 16.6.2020. Saatavissa: <https://www.ruokavirasto.fi/yriytykset/rehu--ja-lannoiteala/lannoitevalmisteet/laatuvaatimukset/haitalliset-aineet-ja-hygienia/> [viitattu 31.3.2021]

Ympäristöministeriö. 2007. Liite 2 - Valtioneuvoston asetus (214/2007) maaperän pilaantuneisuuden ja puhdistustarpeen arviointi. Ympäristöhallinnon ohjeita 2.

HARVINAISTEN MAAMETALLIEN TALTEENOTTO JA NIIDEN EROTUSMENETELMÄT

Teija Härkönen & Tuija Ranta-Korhonen & Markus Saloranta

Harvinaisten maametallien talteenottomenetelmissä lähtökohtana on ensimmäisessä vaiheessa erottaa REE:t muista alkuaineista. Usein tämä tapahtuu liuottamalla esikäsitelty rikastemineraali happoon tai emäkseen ja saostamalla ei-toivotut alkuaineet, (usein radioaktiiviset aineet) erilleen. Varsinaisten REE-metallien erottaminen toisistaan on haastavampaa, sillä ne ovat kemiallisilta ominaisuuksiltaan hyvin samankaltaisia. Monivaiheinen neste-nesteutto on yksi käytetyimmistä menetelmistä, ja siinä hyödynnetään maametallien liukoisuuseroja eri nestefaasien välillä. Koska erot ovat vähäisiä, on prosessi toistettava moneen kertaan. (Paju & Aittoniemi 2013, 69–70)

Riippuen tutkittavasta materiaalista esimerkiksi siitä, onko kyseessä tuhka, magneetti vai elektroniikkajäte, erotusmenetelmäksi pyritään valitsemaan kaikkein tehokkain harvinaisten maametallien talteenottoa varten. Esimerkiksi REE:n erottamiseen magneeteista käytetään uuttamista ja REE:n erottamiseen tuhkasta liuotusmenetelmiä. Erotusmenetelmissä hyödynnetään usein harvinaisten maametallien keskinäisiä emäksisyyseroja. (Saari 2019, 9, 11, Tiihonen 2014, 30) Jyväskylän Energia Oy:lle on myönnetty patentti vuonna 2013 polttoprosessien tuhkien, erityisesti lentotuhkien, käsittelymenetelmälle. Myöhemmin rauenneella nesteuttoon perustuvalla patenttimenetelmällä on mahdollista eristää tuhkista jalometalleja sekä harvinaisia maametalleja. (Väisänen ym. 2013, 1)

KIIITEÄ-NESTEUUTTO

Kiinteä-nesteutossa käytetään liuottimena usein vahvaa mineraalihappoa tai emästä, jonka avulla harvinaiset maametallit ja mahdolliset muut aineet saadaan siirrettyä vesiliuokseen. Eniten käytetty emäksinen kiinteä-nesteuttomenetelmä on natriumhydroksidilla tapahtuva uutto. Menetelmällä pyritään muuttamaan harvinaiset maametallit veteen liukenemattomiksi hydroksideiksi ja liuottamaan epäpuhtaudet, kuten boori ja rauta. (Kangas 2017, 25)

Kiinteä-nesteuttoa käytetään harvinaisia maametalleja sisältävien NdFeB-magneettien erottamiseen. Menetelmän avulla NdFeB-magneeteista erotetaan erilleen harvinaiset maametallit sekä muut alkuaineet. Menetelmä ei sovellu kuitenkaan harvinaisten maametallien erottamiseen toisistaan, sillä saman hapetusasteen maametallit käyttäytyvät samalla tavalla

kyseisissä menetelmissä. (Kangas 2017, 25–26) Varsinainen harvinaisten maametallien erotus toisistaan tapahtuu jatkokäsittelyn, kuten neste-nesteuuton tai kromatografisen erotusjärjestelmän avulla (Tiihonen 2014, 28).

Kiinteä-nesteuuttoon käytetään sekä vahvaa mineraalihappoa tai emästä sekä reagenssia, jolloin magneeteista liukenevan raudan määrä pysyy pienenä ja liukenevien harvinaisten maametallien määrä mahdollisimman suurena. Uuton tehokkuuteen vaikutetaan reagenssin valinnalla, liuoksen lämpötilalla ja sekoittamisella. (Kangas 2017, 25–26)

NESTE-NESTEUUTTO

Monivaiheinen neste-nesteuutto on yksi käytetyimmistä harvinaisten maametallien erotusmenetelmistä, ja siinä hyödynnetään maametallien liukoisuuseroja eri nestefaasien välillä. Menetelmä on läheinen prosessi adsorption ja ioninvaihdon kanssa. Neste-nesteuutossa käytetään kahta toisiinsa liukenematonta liuotinta erottamaan yhdisteitä toisistaan. Yleisimpiä teollisia uuttoaaineita ovat happamat, emäksiset ja neutraalit liuottimet, kuten D2EHPA, EHEHPA ja TBT. (Perämäki 2014, 23–24)

Paju ja Aittoniemi (2013, 69) kuvaavat prosessia vastavirtaperiaatteen reaktoriketjuiksi, joissa erotetaan kahta eri maametallia tai maametalliryhmää kerrallaan. Alussa erotellaan raskaat ja keveät maametallit toisistaan ja seuraavassa vaiheessa erotellaan raskaat maametallit kahteen jakeeseen. Erottelun jälkeen maametallit ovat oksidimuodossa ja monet niistä käyttökelpoisia sellaisenaan. Koska REE-metallien erot toisiinsa nähden ovat vähäisiä, on prosessi toistettava moneen kertaan.

Neste-nesteuuton alkuvaiheessa sivuaineet poistetaan liuoksesta happokäsittelyllä. REE:t erotetaan toisistaan monivaiheisella neste-nesteuutolla yksittäisiin maametallioksideihin tai kevyisiin ja raskaisiin maametalleihin. Neste-nesteuutossa kaksi toisiinsa liukenematonta nestettä sekoitetaan keskenään ja erotettavat soluutit (metalli-ionit) jäävät näiden kahden nestefaasin väliin. Yleensä käytössä on vesiliuos ja orgaaninen liuotin, jotka eivät sekoitu keskenään. Prosessin alkuvaiheessa soluutit pyritään siirtämään useiden uuttokertojen jälkeen vesifaasista orgaaniseen faasiin, jolloin epäpuhtaudet jäisivät vesifaasiin. Koska myös epäpuhtauksia siirtyy orgaaniseen faasiin, uutetaan liuosta vielä puhtaalla vesifaasilla, jotta epäpuhtaudet jäävät siihen. Useiden uuttovaiheiden jälkeen metalli-ioneja voidaan jatkokäsittää esimerkiksi saostuksella tai kiteytyksellä. Erotusmenetelmän etuina on korkea harvinaisten maametallien latautuminen orgaaniseen faasiin. (Hidayah & Abidin 2018, 148–149, Perämäki 2014, 23–24)

Jyväskylän Energia Oy:n patentoidussa menetelmässä tuhkaa käsitellään eri vaiheissa, jolloin jalometallit ja harvinaiset maametallit saadaan hallitusti, edullisesti ja ympäristöystävällisesti talteen. Menetelmään kuuluu kaksi uuttoprosessia, joista toisessa eristetään jalometalleja ja

toisessa harvinaisia maametalleja. Koska etenkin tuhkaa on haastavaa liuottaa, käytetään liuotuksessa oksalaattipitoista vesiliuosta, jolloin tuhkassa olevat jalometallit liukenevat liuokseen selektiivisesti. Käytettävä vesiliuos on joko oksaalihappoa tai ammoniumoksaalattia. Uuttoprosessin niin sanotussa toisessa vaiheessa liuotetaan harvinaisia maametalleja rikki- ja typpihappoliuoksella. Jäljelle jäänyt silikaattipitoinen jäännös on hyödyntämiskelpoista esimerkiksi maanrakennuksessa, sillä jalometallit, harvinaiset maametallit sekä haitalliset aineet on saatu poistettua prosessin aikana. (Väisänen ym. 2013, 7–9)

Jalometallien ja harvinaisten maametallien uuttoprosesseista saadut liuokset saostetaan uuttojen jälkeen kahdessa vaiheessa. Harvinaiset maametallit saostuvat happamasta liuoksesta oksalaatteina. Menetelmää voidaan soveltaa esimerkiksi kiinteitä polttoaineita polttavien laitosten lentotuhkien käsittelyyn. (Väisänen ym. 2013, 7–11)

Useissa neste-nesteuuttokokeissa on testattu pH:n vaikutusta tietyn alkuaineen erottumiseen. Esimerkiksi D2EHFA- ja EHEHFA-uuttoaineita käytettäessä liuoksen optimaalinen pH on lähellä arvoa 1. Myös sekoitus- ja ravistelutajuudella voidaan vaikuttaa faasien erottumiseen. (Kangas 2017, 33)

Erotusmenetelmässä käytettävät uuttoaineet jaetaan tyypillisesti kolmeen ryhmään: happamiin, emäksisiin sekä neutraaleihin uuttoaineisiin. Uuttoaineen valintaan vaikuttavat sen kyky erottaa metalli-ioneja selektiivisesti ja sopia yhteen vesifaasin kemiallisten ominaisuuksien kanssa. Taulukossa 1 on tyypillisimpiä harvinaisten maametallien erotukseen käytettäviä uuttoaineita. (Kangas 2017, 29–30)

TAULUKKO 1. Harvinaisten maametallien erottamiseen käytettyjä kaupallisia uuttoaineita (Kangas 2017, 30).

Uuttoaine	Molekyylikaava	Uuttoainetyyppi
Tributyylifosfaatti (TBT)	$(C_4H_9O)_3PO$	Neutraali
Di-2-etyyliheksyylifosforihappo (HDEHP) (D2EHFA)	$(C_8H_{17}O_2)POOH$	Hapan
(2-etyyliheksyyli)fosforihappo-mono-(2etyyliheksyyli)esteri (EHEHFA) Kauppanimi: PC88A	$(C_8H_{17}O)C_8H_{17}POOH$	Hapan
Versatic acid (Versatic 10)	$(R1.R2.R.3).COOH$ $C_9H_{19}C.COOH$; (R1. R2.R3 = C_8H_{19})	Hapan
Trialkyylimetyyliammoniumkloridi Kauppanimi: Aliquat 336	$R_3CH_3N^+Cl^-$	Emäksinen

IONINVAIHTO

Ioninvaihdon käytännön sovellukset eivät ole yhtä yleisiä verrattuna esimerkiksi neste-nesteuuton sovelluksiin. Ioninvaihtoa käytetään, kun tarvitaan puhtaita REE-yhdisteitä liuoksista, joiden REE-pitoisuus on matala. Ioninvaihtohartsissa tai ioninvaihtimessa on negatiivisesti tai positiivisesti varautuneita ioneja, jotka ovat kiinnittyneet liukenemattomaan orgaaniseen matriisiin. Kationinvaihtohartsin ionit ovat positiivisesti varautuneita ja anioninvaihtohartsin ionit negatiivisesti. Kun hartsi viedään suolaliuokseen, siinä kiinni olevat ionit voivat korvautua liuoksessa olevilla ioneilla siten, että korkeamman varauksen omaava ioni korvaa pienemmän varauksen. Jos ioneilla on sama varaus, suuremman säteen omaava ioni korvaa pienempisäteisen. (Perämäki 2014, 22)

Ioninvaihtimet perustuvat erilaisiin materiaaleihin, joita ovat esimerkiksi mineraalit, synteettiset epäorgaaniset materiaalit, ioninvaihtohartsit ja -hiilet eli aktiivihielet ja nestemäiset ioninvaihtimet. Ioninvaihtohartsit ovat luonteeltaan hydrofobisia lukuun ottamatta niiden funktionaalisia ryhmiä, joiden perusteella hartsit jaetaan neljään ryhmään: vahvat ja heikot kationin- ja anioninvaihtajat. Hartsit voivat olla myös kelatoivia. (Virolainen 2014, 26)

Liuoksen ionien latautumista hartsiin kutsutaan adsorptiovaiheeksi ja ionien desorptoitumista hartsista liuokseen eluutiovaiheeksi (Perämäki 2014, 22). Käytännön sovelluksissa harvinaiset maametallit adsorboidaan kationinvaihdossa kolonneissa, minkä jälkeen erotus tapahtuu adsorptio- ja eluutiosarjoissa käyttämällä kelatoivia aineita kuten EDTA:a ja sitruunahappoa. Kun ioninvaihtohartsi on kyllästetty syöttöliuoksesta otetulla halutulla metallilla, adsorboituneet metallit eluoituvat. Lopuksi hartsi muutetaan haluttuun ionimuotoon happo-, emäs- tai suolaliuoksen avulla. Näiden prosessivaiheiden välillä hartsi pestään vedellä tai suolaliuoksella sekoittumisen estämiseksi. (Menad 2011, 8, Virolainen 2013, 27)

HARVINAISIA MAAMETALLEJA SISÄLTÄVIEN NÄYTTEIDEN LIUOTTAMINEN

Harvinaisia maametalleja sisältävien näytteiden liuottamiseen käytetään usein happoja ja emäksiä sekä useamman hapon seoksia yhdistettynä termiseen hajotukseen. Esimerkiksi natriumoksidilla (Na_2O) ja natriumhydroksidilla (NaOH) on saatu korkeita REE-metallien pitoisuuksia tuhkanäytteistä. REE-metallien liuotusprosessia muokataan hapoilla, emäksillä, lisää- ja apuaineilla sekä liuoksen konsentraatiolla. Esimerkiksi yttriumin ja eurobiumin on todettu erottuvan muista REE-metalleista laimeammissa liuoksissa. (Saari 2019, 20)

Perämäen (2014, 77–78) väitöstutkimuksessa käytettiin turpeen ja biomassan polttoprosessissa syntyvää teollista lentotuhkaa. Lentotuhkanäytteet sisältävät huomattavia pitoisuuksia harvinaisia maametalleja, aina 560 mg/kg. Väitöstutkimuksessa kehitettiin REE:n liuotusmenetelmä, jossa laimennettua rikkihappoa käytettiin lentotuhkan käsittelyyn.

Menetelmällä saatiin talteen noin 70 prosenttia harvinaisista maametalleista. Tutkimuksessa huomattiin, että vahvempi rikkihapon pitoisuus ei välttämättä paranna saantoa, joskin optimaalinen pitoisuus on löydettävissä.

MAGNEETTINEN EROTUS

Magneettinen rikastus perustuu mineraalien erilaisiin magneettisiin ominaisuuksiin. Magneetteja käytetään mineraaliteollisuudessa muun muassa raudan poistamiseksi, jotta se ei vahingoittaisi välineistöä. Suurin osa rautamalmeista rikastetaan magneettierotuksen avulla, ja menetelmä soveltuu myös epäpuhtauksien poistamiseen magneettisista aineista. (Lukkarinen 1987, 228)

Aineet jaetaan magneettisuuden perusteella (Lukkarinen 1987, 231–232) kolmeen ryhmään, joita ovat diamagneettiset, paramagneettiset ja ferromagneettiset aineet:

1. Diamagneettiset aineet: useimmat metallit, kuten Cu, Ag, Au sekä raudattomat sulfidit CuS, PbS, ZnS ja Sb₂S₃
2. Paramagneettiset aineet: monet metallit, kuten Al, Ti, Cr, W, Mo, V sekä rautam mineraalit lukuun ottamatta magnetiittia
3. Ferromagneettiset aineet: Fe, Ni, Co sekä magnetiitti. Rikastuksen kannalta ferromagneettisia aineita on helpoin erottaa.

Magneettisessa erotuksessa hyödynnetään harvinaisten maametallien sivukivien voimakasta ferromagneettisuutta, toisten sivukivien epämagneettisuutta tai mineraalien poikkeavaa paramagneettisuutta. Mineraalit, jotka sisältävät harvinaisia maametalleja, ovat usein paramagneettisia. (Tiihonen 2014, 36–37)

Magneettierottimet voidaan jakaa heikko- ja vahvamagneettisiin erottimiin, joista kummatkin jaetaan vielä kuiva- ja märkäerottimiin. Heikkomagneettisia erottimia käytetään vahvasti magneettisten eli ferromagneettisten, materiaalien erotukseen. Teollisuudessa heikkomagneettisia erottimia käytetään muun muassa rautaesineiden poistoon kuljettimilta, romun lajitteluun sekä magnetiittien erotukseen. (Iyer 2011, 1538, Lukkarinen 1987, 238)

Heikkomagneettisiin erottimiin kuuluvat rumpu- ja hihnaerottimet, joista rumpuerottimet jaetaan vielä myötä- ja vastavirtaerottimiin. Myötävirtaerotusta käytetään otettaessa talteen pieni määrä magneettista materiaalia ja vastavirtaerottimia taas suuremmilla määrillä rikastetta. Rumpuerottimia käytetään laajasti malmeilla, joiden rautapitoisuus on lähes 50 prosenttia (magnetiitti, hematiitti). (Iyer 2011, 1538, Lukkarinen 1987, 238)

Vahvamagneettiset erottimet soveltuvat paramagneettisten eli heikosti magneettisten hiukkasten erottamiseen raaka-aineista kuten kvartsi, maasälpä ja kalsiitti. Vahvamagneettisiin erottimiin kuuluvat myös suurgradienttierottimet ja suprajohtavat magneettierottimet, joita käytetään muun muassa jätteiden käsittelyyn. Vahvamagneettista erotusta käytetään sekä kuiva- että märkäerotuksena. (Iyer 2011, 1537–1538)

Kestomagneettisissa rumpu- ja hihnaerottimissa käytetään harvinaisia maametalleja esimerkiksi NdFeB ja SmCo-metalleja, joilla on huomattavat magneettiset voimat. Näitä magneettierottimia käytetään kuivan, hienojakoisen ja heikosti magneettisen materiaalin erotukseen. Kestomagneettien sisältämät harvinaiset maametallit otetaan talteen puolestaan kiinteä-nesteuton avulla. (Iyer 2011, 1541–1542)

PAINOVOIMAEROTUS

Ominaispainoerotus rikastusmenetelmänä perustuu mineraalien tiheyseroihin tietyssä väliaineessa. Kun kaksi eri tiheydet omaavaa mineraalia viedään väliaineeseen, jonka iheys on näiden mineraalien välillä, nousee kevyempi mineraali väliaineen pintaan raskaamman vajotessa alaspäin. Erotusmenetelmän onnistuminen riippuu useista tekijöistä, joita ovat muun muassa raskaan ja kevyen mineraalin tiheydet, väliaineen viskositeetti ja tiheys, raekoko ja jakauma sekä käytettävä laitteisto. Menetelmä soveltuu parhaiten yli 0,05 mm:n partikkeleiden erottamiseen. Käytettäviä laitteita ovat esimerkiksi hydrosyklonit, hytkytimet, tärypöydät, spiraalit ja rännit. (Karjalahti 1987, 146–147, Subasinghe 2011, 1507)

Hytkytin on yksi vanhimmista painovoimaerotuksen menetelmistä. Sitä käytetään erityisesti hiili-, kasiteriitti-, kulta- ja rautamalmiteollisuudessa malmeille, joiden halkaisija on noin 2–10 mm. Erottimella pystytään käsittelemään jatkuvatoimisesti useita tonneja materiaalia. Harvinaisten maametallien erotuksessa käytetympi erotustapa on tärypöytä, joka takaa korkean saannin ja soveltuu parhaiten keskikarkeiden rakeiden erotukseen. Tärypöytä on kalteva ja pituussuunnassa uritettu iskuliikkeessä oleva pöytä, jonka pinnalla liikkuvat mineraalijakeet erotetaan pesuveden avulla. Raskaat hiukkaset jäävät kiinni urien väliin ja kevyemmät mineraalit kulkeutuvat urien yli pöydän toiselle puolelle, josta ne kerätään talteen. (Subasinghe 2011, 1508–1511)

SÄHKÖSTAATTINEN EROTUS

Sähköstaattisessa erotusprosessissa käytetään hyödyksi mineraalilajien sähkönjohtavuuden (konduktanssin) tai pinnan varauksen eroja. Alun perin menetelmää on käytetty painavien mineraalien erotukseen rantahiekoista, mutta nykyään se on suosittu menetelmä muovin ja metallin kierrätyksessä. Sähköstaattista erotusta käytetään usein jonkin toisen erotusmenetelmän rinnalla. Menetelmä ei sovellu hienojakoisten materiaalien erottamiseen, vaan rakkoon on oltava noin 0,6 mm. (Iyer 2011, 1543–1545, Lukkarinen 1987, 271–272)

Erotusmenetelmä perustuu mineraalirakeiden pinnoille muodostuviin varauksiin, joita voidaan muuttaa myös kemikaaleilla. Erotukseen vaikuttavat tekijät ovat partikkeleiden varaukset, partikkeleiden välinen etäisyys ja väliaineen permittiivisyys. Mineraalit jaetaan sähkönjohtamiskyvyn mukaan kolmeen ryhmään: johteisiin, puolijohteisiin ja eristeisiin, jotka kaikki saavat sähköisessä kentässä erilaisen varauksen. Johteiden sähkönjohtokyky on hyvä, puolijohteiden sähkönjohtokyky on näiden kahden välillä ja eristeet eivät johda sähköä juuri lainkaan. (Lukkarinen 1987, 262–263)

Erottelumenetelmässä annetaan hiukkasille sähköstaattinen varaus kontaktisähköistyksen, influenssin, triboelektrifikaation tai ionipommituksen avulla. Näitä tapoja voidaan hyödyntää jälkikäteen rakennettaessa sähköstaattista erotinta. (Iyer 2011, 1543–1544, Lukkarinen 1987, 262–263)

Triboelektrifikaatiossa kaksi sähköä johtamatonta mineraalilajia saavat vastakkaiset varaukset kontaktista toistensa kanssa. Näin ollen vastakkaisesti latautuneet hiukkaset voidaan erottaa sähkökentän avulla, sillä hiukkasten pintarakenne on eri. Esimerkiksi pii-ioni saa voimakkaan negatiivisen pintavaruksen kosketuksessa karbonaattien ja fosfaattien kanssa. Putki- ja levytyyppisiä triboelektronisia erottimia käytetään muun muassa piihiekan ja kalsiumkarbonaatin käsittelyssä. Haasteena erottimissa on saada hiukkasille haluttu pintavaraus ja myös säilyttämään se erotusprosessin ajan. (Iyer 2011, 1544)

VAAHDOTUS

Vaahdotus erotusmenetelmänä perustuu kivi- ja mineraalilajien pintojen vedenhylkivyyserojen ominaisuuksiin. Tutkittavat aineet ovat joko luonnostaan hydrofiilisiä (vesihakuisia) tai hydrofobisia (vesipakoisia). Vesiseoksessa (vesipitoinen liete), johon syötetään ilmakuplia ulkoisen lähteen kautta, vesipakoiset partikkelit kiinnittyvät seokseen muodostuvaan vaahtoon, joka poistetaan prosessista erillisenä stabiilina faasina. Hydrofiiliset partikkelit jäävät vesiseokseen, ja ne poistetaan nestefaasin, lietteen, mukana. Monipuolinen erotusmenetelmä soveltuu esimerkiksi sulfidimineraalien erottamiseen piidioksidista, kaliumkloridin erottamiseen natriumkloridista, hiilen erottamiseen tuhkaa muodostavista mineraaleista tai silikaattimineraalien poistamiseen rautamalmista. (Kawatra 2011, 1517, 1519)

Vaahdotusprosessissa tarvitaan useita reagensseja aikaansaamaan parhaimmat ominaisuudet vaahdotuksen onnistumiseksi. Reagensseilla voidaan muuttaa partikkeleiden hydrologisia ominaisuuksia siten, että saadaan aikaan ja pystytään ylläpitämään oikeanlaiset vaahto-ominaisuudet. Reagenssikemikaalit jaetaan kokooja-, säännöstely- ja vaahdotekemikaaleihin. (Kawatra 2011, 1519)

Tutkittavien partikkeleiden vesihakuisuus tai -pakoisuus voi olla luontaista tai kemiallisesti muokattua. Tähän käytettävät kemikaalit ovat niin sanottuja kokoojia, joiden avulla mine-

raalien pintaominaisuuksia muutetaan siten, että kuplat tarttuvat partikkeleiden pintaan helpommin. Kokoojat muodostavat hiukkasten pinnoille kalvon hydrofobisista hiilivedyistä. Kokoojat voidaan jakaa ionivaruksen perusteella anionisiin ja kationisiin sekä ei-ionisiin kokoojiin, jotka sitoutuvat mineraalien pintaan kemiallisesti ja samalla pysyvästi. (Kawatra 2011, 1520)

Anioniset ja kationiset kokoojat vaikuttavat mineraaleihin eri tavalla. Kationisten kokoojien positiivisesti varautunut amiiniryhmä kiinnittyy negatiivisesti varautuneen mineraalin pintaan. Kationisia kokoojia käytetään pääasiassa silikaattien ja Ree-metallioksidien vaahdotusprosessissa sekä esimerkiksi kaliumkloridin erottamiseen natriumkloridista. Kationiset kokoojia ovat usein ionisoituvia orgaanisia yhdisteitä kuten rasvahappojen amiineja tai amiinisuoloja (Lukkarinen 1987, 61). Anionisten kokoojien vaikutus on päinvastainen kationisiin verrattuna, sillä ne puolestaan kiinnittyvät positiivisesti varautuneiden metallipartikkeleiden pintoihin. Anionisina kokoojina käytetään usein heikkoja happoja tai happosuoloja, joiden ionisoituminen vedessä saa aikaan negatiivisesti varautuneen polaarisen pään sekä hiilivetyypään. (Kawatra 2011, 1521–1523)

Kokoojien kiinnittymistä mineraalien pintaan edistetään säätelyreagenssien avulla, joihin kuuluvat aktivoijat, painajat ja pH-säätäjät. Aktivoijat mahdollistavat kokoojien adsorboitumisen pinnoille, joihin ne eivät muutoin voisi kiinnittyä. Painajilla on päinvastainen vaikutus kuin aktivoijilla, ja ne estävät kokoojia tarttumasta tietyille pinnoille, jolloin halutut mineraalit poistuvat prosessista. (Kawatra 2011, 1524–1525)

Myös pelkällä pH:n säätämällä pystytään vaikuttamaan pintaominaisuuksiin aktivoijien ja painajien tapaan. Happamat olosuhteet saavat aikaan positiivisen pintavaruksen ja emäksiset olosuhteet negatiivisen, jolloin myös kokoojien kiinnittyminen pintaan helpottuu. Esimerkiksi sulfidimalmien vaahdotuksessa pH:ta säädetään rikkihapon, hienokalkin tai poltetun kalkin avulla. Lietteen pH on tärkeä osa vaahdotuksen onnistumisesta, koska erilaiset mineraalit sitoutuvat kokoojiin erilaisissa pH-olosuhteissa. (Kawatra 2011, 1524, Kauppila ym. 2011, 28)

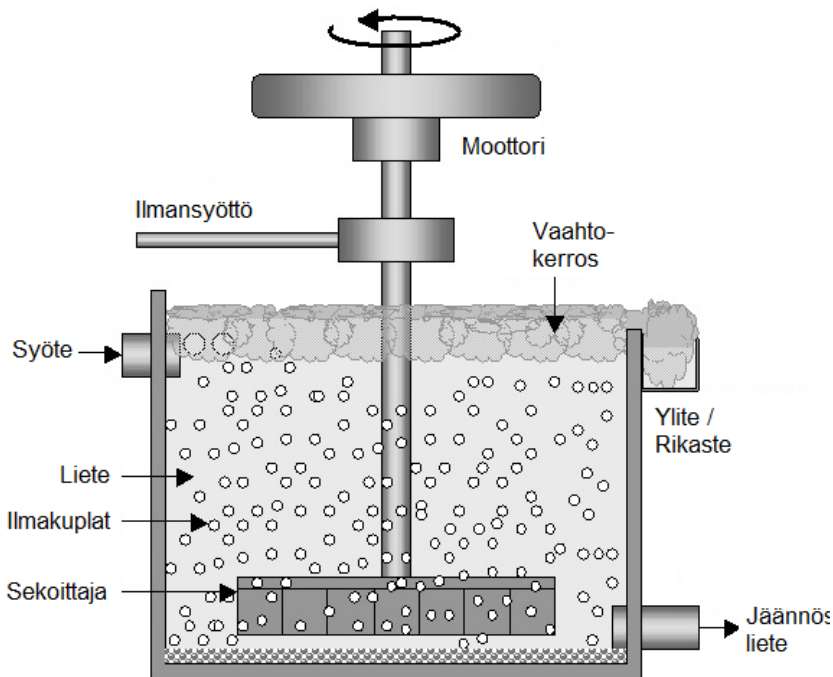
Vaahdotekemikaalit edistävät stabiilin vaahdon syntymistä, jolloin se kestää paremmin ilmakupliin kiinnittyneiden mineraalipartikkeleiden kuorman. Vaahdon on säilyttävä stabiilina, kunnes rikastetta sisältävä vahto siirtyy rikasteränniin. Yleisimmin käytettyjä vaahdottimia ovat alkoholit ja erityisesti vesiliukoiset polymeerit, kuten polypropyleenilykolit, joskin kresolit ja mäntyöljy ovat soveltuvia kemikaaleja. (Kawatra 2011, 1523)

VAAHDOTUSPROSESSI JA LAITTEISTO

Vaahdotusprosessi sisältää useita eri vaiheita, joista ensimmäisenä on yleensä niin sanottu lietteen valmennus. Kokoojareagenssit lisätään lietteeseen tässä vaiheessa ja samalla sääde-

tään pH-arvo sopivaksi. Esimerkiksi Mäntylän (2016, 23) tutkimassa kvartsin ja maasälvän erotusprosessissa pH:n säätö arvoon 2,5 tapahtuu 1 molaarisella rikkihapolla. Sekoituksen jälkeen lietteeseen lisätään muut halutut reagenssit ja vaahdotekemikaali. Liete esi-, ripe- ja kertausvaahdotetaan parhaimman lopputuloksen saamiseksi, joskin suurin osa rikasteesta saadaan talteen jo esivaahdotuksen aikana. (Kawatra 2011, 1525–1529, Käyhkö 2016, 14–15)

Vaahdotuskoneen toimintaperiaatteena on pitää tutkittava mineraaliaines suspensiona vesiliitteessä ja syöttää ilmakuplia lietteeseen vaahdon aikaansaamiseksi, jolloin ilmakuplat ja mineraaliainekset saadaan törmäämään toisiinsa. Hydrofobiset materiaalit sitoutuvat muodostuvaan vaahtoon, joka poistetaan prosessista erillisenä faasina rikasteränniä pitkin. Vaahdotusaltaan pohjalle jäävä rikastushiekka poistetaan jätelaatikon kautta. Tutkittavan mineraalin ja veden sekoitus eli liete pumpataan altaaseen vaahdotuskennon yläpuolen syöttölaatikon kautta tai mitataan suoraan vaahdotuskennoon riippuen käytettävästä mallista (kuva 1) (Kawatra 2011, 1519–1520)



KUVA 1. Yksinkertaistettu vaahdotusprosessi (mukailtu Kramer 2012).

VAAHDOTUKSEN SEURATTAVAT ILMIÖT

Vaahdotuksessa rikastetta sisältävän vaahdon väriin vaikuttaa itse rikaste. Kun muodostuvan vaahdon ja kuplien väri muuttuu kirkkaaksi, rikastetta ei enää tartu kupliin. Vaahdotuksessa seurattavia keskeisiä ilmiöitä ovat kuplien koko ja tiheys, vaahdon väri, paksuus ja jäykkyys, kuplien muoto sekä aika, kuinka kauan rikastetta sisältävää vaahtoa nousee kennon pinnalle. (Mäntylä 2016, 23–24) Esimerkiksi energianpolttolaitoksen lentotuhkan rikastuksessa vaahto on prosessin alussa väriltään tummaa, kuplat ovat tasakokoisia ja stabiileja (kuva 2). Vaahdotuksen edetessä vaahdon väri vaaleenee, kuplien koko pienenee merkittävästi eikä ylitettä enää juuri muodostu (kuva 3).



KUVA 2. Vaahdotuksen alkuvaihe, jossa kuplat ovat tasakokoisia ja vaahto on väriltään tummaa (kuva Teija Härkönen).



KUVA 3. Vaahdotuksen loppuvaihe, jossa kuplien koko on epätasainen, vaahdon väri vaaleampi ja vaahto epästabili. (kuva Teija Härkönen)

SAOSTUS JA KITEYTYS

Saostuksessa liuoksesta erotetaan haluttu aine kiintoaineksi eli sakaksi. Erotusmenetelmällä saadaan nostettua rikasteen kiintoainepitoisuutta ja poistettua ylimääräistä vettä. Kiteytys ja osittainen saostus ovat perusmenetelmiä harvinaisten maametallien erotuksessa, mutta nykyisin niiden tilalla käytetään pääasiassa ioninvaihtoa ja neste-nesteuuttoa. (Kauppi 2018, 9, Lukkarinen 1987, 293)

Saostuksessa osa harvinaisista maametalleista poistetaan liuoksesta kemiallisen reagenssin avulla, joka muodostaa niiden kanssa vähemmän liukoisen yhdisteen. Loput liuoksessa olevista REE-metalleista saostetaan myöhemmässä vaiheessa. Saostuksessa käytetään usein hydroksideja ja kaksoissulfaatteja. Esimerkiksi kaksoiskromaattisaostusta on käytetty erottamaan muut harvinaiset maametallit yttriumista. (Perämäki 2014, 21)

Harvinaiset maametallit on mahdollista erottaa myös ryhmänä. Yleisin tekniikka ryhmien erotukseen on saostaa ne oksalaateiksi käyttämällä oksaalihappoa. Saostuksen jälkeen REE:t voidaan lämpökäsitellä edelleen oksideiksi. Toinen yleinen menetelmä on saostaa REE:t kaksoissulfaateiksi ja jälleen hydroksideiksi. Menetelmää on tutkittu etenkin REE-metallien erottamisessa NiMH-paristoista. (Perämäki 2014, 21)

LÄHTEET

Hidayah, N., Abidin, S. 2018. The evolution of mineral processing in extraction of rare earth elements using liquid-liquid extraction: A review. *Minerals Engineering* 121 (2018), 146–157.

Iyer, P.V. 2011. Magnetic and Electrostatic Separation. Teoksessa Darling, P. (toim.) *Mining Engineering Handbook*. 3. painos. Society for Mining, Metallurgy and Exploration, Inc., 1533–1545.

Kangas, S. 2017. Harvinaisten maametallien talteenotto NdFeB-magneeteista. Jyväskylän yliopisto. Kemian laitos. Pro gradu -tutkielma.

Karjalahti, K. 1987. Yleinen prosessitekniikka 1. Mekaaniset prosessit. 2.–3. painos. Helsinki: Ammattikasvatustalutus, Valtion painatuskeskus.

Kauppara, P., Räisänen, M. L., Mylloja, S. (toim.) 2011. Metallimalikaivostoiminnan parhaat ympäristökäytännöt. Suomen ympäristökeskuksen julkaisu 29/2011.

Kawatra, S.K. 2011. Fundamentals Principles of Froth Flotation. Teoksessa Darling, P. (toim.) *Mining Engineering Handbook*. 3. painos. Society for Mining, Metallurgy and Exploration, Inc., 1517–1531.

Kramer, A., Gaulocher, S., Martins, M., Leal Fihlo, L.S. 2012. Surface tension measurement for optimization of flotation control. Teoksessa *Procedia Engineering* 46 (2012), 111–118.

Käyhkö, T. 2016. REE-mineraalien rikastusmenetelmät. Oulun yliopisto. Prosessitekniikan koulutusohjelma. Kandidaatintyö.

Lukkarinen, T. 1987. Mineraalitekniikka. Osa 2. Mineraalien rikastus. 1. painos. Helsinki: Insinööritieto Oy.

Menad, N., Houwelingen van J.A. 2011. Identification and Recovery of Rare Metals in Electric and Electronic Scrap, ResearchGate, 2011.

Mäntylä, A. 2016. Kvartsin ja maasälvän erotus vaahdottamalla. Centria-ammattikorkeakoulu. Kemiantekniikan koulutusohjelma. Opinnäytetyö.

Paju, M., Aittoniemi, K. 2013. Harvinaiset maametallit. *TIEDE & TEKNIikka* 2/2013, 69-73. PDF-dokumentti. Päivitetty 24.6.2013. Saatavissa: Harvinaiset maametallit - PDF Ilmainen lataus (docplayer.fi) [Viitattu 2.2.2021]

Perämäki, S. 2014. Method development for determination and recovery of rare earth elements from industrial fly ash. Jyväskylän yliopisto. Kemian laitos. Väitöskirja.

Saari, R.-M. 2019. Harvinaisten maametallien talteenotto. Jyväskylän yliopisto. Kemian laitos. Pro gradu -tutkielma.

Subasinghe, N. 2011. Gravity Concentration and Heavy Medium Separation. Teoksessa Darling, P. (toim.) Mining Engineering Handbook. 3. painos. Society for Mining, Metallurgy and Exploration, Inc., 1507–1516.

Tiihonen, A. 2014. Harvinaisista maametalleista ja niiden erotusmenetelmistä. Jyväskylän yliopisto. Kemian laitos. Pro gradu -tutkielma.

Virolainen, S. 2013. Hydrometallurgical recovery of valuable metals from secondary raw materials. Lappeenrannan teknillinen yliopisto. Kemian laitos. Väitöskirja.

Väisänen, A., Valkonen, J., Perämäki, S., Soikkeli, V., Ryymin, R., 2013. Menetelmä tuhkan, erityisesti lentotuhkan käsittelemiseksi. Patentti No 123432. Saatavissa: certificate.jsp (prh.fi) [Viitattu 2.2.2021]

TUHKANÄYTTEIDEN HAJOTUS JA KÄSITTELY ELEKTROLYYSIKENNOLLA

Tiina Saario & Tatu Kauppi & Shila Jafari

Harvinaisten maametallien erotus sähkökemiallisesti vaatii tuhkan muuttamista nestemäiseen muotoon. Tällöin nesteeseen liunneet REE-metallit toimivat elektrolyysikennossa elektrolyytin tavoin. Harvinaisten maametallien saattamiseksi nestemäiseen muotoon on olemassa eri menetelmiä ja tähän liittyvää tutkimusta tapahtuu alati. Tällä hetkellä käytössä ovat happoliuotus tehostettuna mikroaaltohajotuksella sekä alkalinen sintraus. Nämä menetelmät ovat kuitenkin usein pitkäkestoisia ja vaativat runsaasti energiaa ja lämpöä.

Toinen ongelma on tuhkan sisältävän runsaan alkuainematriisin reagoiminen käsittelymenetelmiin. Esimerkiksi osa alkuaineista liukenee hyvinkin helposti, toiset taas saattavat muodostaa liukenemattoman sakan liuotuskemikaalin kanssa. Tästä syystä täydellisen liukenemisen saavuttaminen voi olla lähes mahdotonta. Ennen varsinaisia elektrolyysikennolla tehtäviä kokeita joudutaan tekemään runsaasti esiselvityksiä ja -kokeita, jotta löydetään optimaalinen käsittelymenetelmä, jolla tuhka saadaan parhaiten liukenemaan.

TUHKANÄYTTEIDEN HAPPOLIUOTUS

Yleisesti tuhkanäytteiden saattamiseen liunneeseen muotoon käytetään happoliuotusta, jota voidaan tehostaa mikroaaltohajotuksella. REE-metallit liukenevat pääasiallisesti hyvin happoihin, mutta hapon valinnassa kannattaa olla tarkkana. Tutkimuksissa käytetään liuotushappoina usein typpi- (HNO_3), suola- (HCl) ja/tai rikkihappoa (H_2SO_4), mutta myös fluorivetyhappoa (HF) (esimerkiksi Pan ym. 2021, Mondal ym. 2019, Tripathy ym. 2015). Näistä esimerkiksi fluorivetyhappo voi harvinaisten maametallien kanssa tuottaa ongelmia, koska se tuottaa skandiumin kanssa liukenemattoman yhdisteen. HF :n käyttö tuottaa muutenkin haasteita sen terveydelle ja ympäristölle vaarallisten ominaisuuksien (OVA-ohje) takia sekä tavasta liuottaa lasiastioista piiyhdisteitä. Joka tapauksessa tuhkien happohajotus on haastavaa, ja monissa artikkeleissa mainitaankin, että hajotuksen jälkeen näyte jouduttiin sentrifugoimaan, koska täydellistä hajoamista ei saatu aikaan.

Kaksi hankkeen lentotuhkanäytettä, toinen jätteenpolttolaitokselta ja toinen lämpölaitokselta, lähetettiin kahden eri analyysipalvelun analysoitavaksi: Eurofins Labtium ja ALS Global. Labtium testasi lentotuhkanäytteiden hajotusta kahdella eri menetelmällä. He

käyttivät metodiin 1068 pohjautuvaa typpihappo-vetyperoksidi-liuotusta sekä metodiin 310 pohjautuvaa suolahappo-fluorivetyhappo-typpihappo-seosuuuua mikroaaltouunissa. Molemmilla menetelmillä liuokseen jäi selkeä sakka. ALS Globalin näytteen analysoi ALS Scandinavia AB, joka käytti näytteiden hajotukseen ASTM D3682- ja D4503-menetelmiä, joissa näyte hajotetaan typpihappo-suolahappo-vetyfluoridi-käsittelyssä. Samat näytteet analysoitiin myös Lappeenrannan-Lahden teknillisen yliopiston laboratoriossa, jossa käytössä on typpihappo-suolahappo-hajotus ja ultraWAVE Single Reaction Chamber Microwave Digestion -laitteisto. Kaikkien analyysien tulokset on esitelty taulukossa 1.

TAULUKKO 1. Lentotuhkanäytteiden REE-pitoisuudet kolmen eri laboratorion määrittämänä (mg/kg)

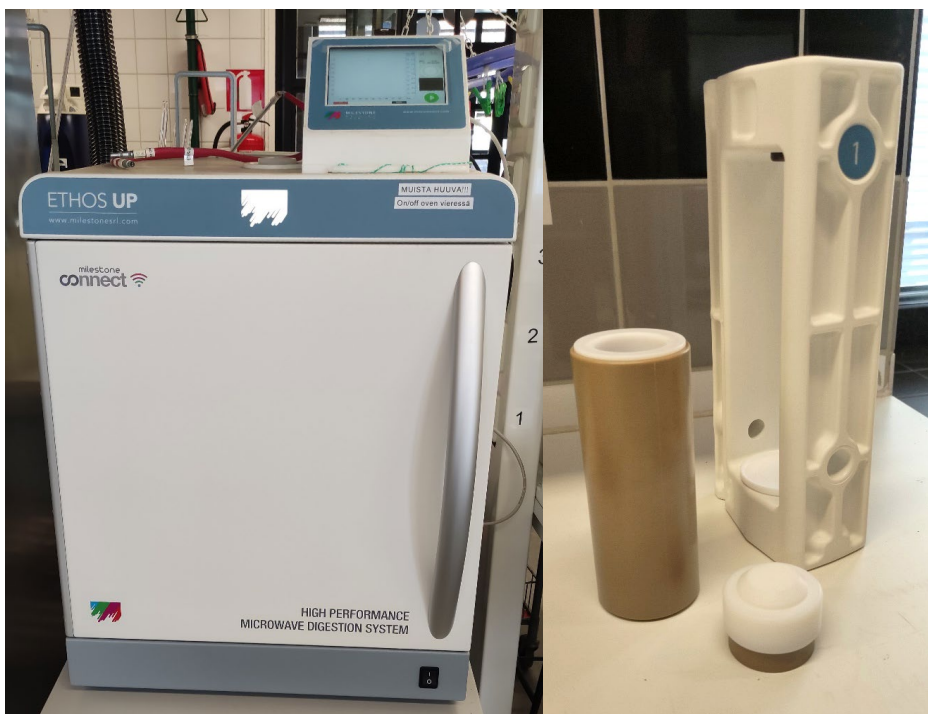
	Jätteenpolttolaitos, lentotuhka			Lämpölaitos, lentotuhka		
	LUT	Labtium	ALS	LUT	Labtium	ALS
Skandium	111,28	1,25	5,57	97,64	3,66	19,1
Yttrium	49,98	< 0,8	15,2	41,47	5,14	52
Lantaani	83,87	0,77	20,2	71,47	21,4	83,5
Cerium	166,50	2,20	38,7	146,74	57,7	165
Praseodyymi	19,90	0,20	5,09	16,95	4,44	20,6
Neodyymi	78,14	0,77	18,3	64,33	16,1	74
Samarium	13,97	0,12	2,62	12,23	2,45	13,9
Europium	2,80	0,12	1,02	2,34	0,46	2,98
Gadolinium	12,17	0,18	-	10,10	2,04	-
Terbium	1,44	0,02	0,424	1,34	0,25	1,59
Dysprosium	9,40	0,09	2,07	8,01	1,35	9,17
Holmium	1,84	< 0,02	0,439	1,58	0,26	1,93
Erbium	5,10	0,05	1,18	4,74	0,78	5,25
Tulium	0,73	< 0,01	0,168	0,63	0,11	0,755
Ytterbium	5,58	0,05	1,11	4,68	0,68	4,74
Lutetium	0,67	< 0,01	0,21	0,61	0,09	0,57

< x,x Pitoisuus alle määrittämissä

Analyytitulosten välillä on suuria eroja, erityisesti jätteenpolttolaitoksen lentotuhkanäytteen kanssa. Erityisesti skandiumin kohdalla huomaa eron käytetyssä hajotusmenetelmässä. LUT:n tulokset ovat huomattavasti korkeampia kuin kahden muun analyysipalvelun. Tämä johtuu siitä, että LUT on ainoa näistä kolmesta, joka ei käytä hajotuksessa vetyfluoridia. Tästä syystä heidän määrittämänsä alkuainepitoisuudet olivat joiden harvinaisten maametallien kohdalla jopa 100-kertaisia.

MIKROALTOHAJOTUS XAMKIN YMPÄRISTÖLABORATORIOSSA

Xamkin ympäristölaboratoriossa on Milestonen Ethos UP -mikroaltohajotuslaitteisto (kuva 1), jota käytettiin tässä hankkeessa saattamaan tuhkanäytteet liuenneeseen muotoon. Tässä laitteistossa pystytään tekemään samanaikaisesti 15 näytteelle mikroaltohajotus, mikä mahdollistaa useamman rinnakkaisnäytteen valmistamisen samalla kertaa. Kokeissa testattiin erityyppisiä tuhkia, eri happoseoksia ja -suhteita sekä käsittelyaikoja. Ensimmäisissä kokeissa testattiin kolmea erityyppistä tuhkaa: lentotuhkaa ja hienoa pohjatuuhkaa sekä tuhkaa, joka sisälsi osittain palamatonta ainesta. Näillä kokeilla pyrittiin testaamaan eri tuhkatyyppien käyttäytymistä hajotuksessa. Käytetyt happoseokset valittiin eri artikkeleissa käytettyjen happoseosten pohjalta (esimerkiksi Mester ym. 1999, Das ym. 2001). Esikokeissa käytetyt tuhkat, happoseokset, näytekoot ja yhteenvedot on esitetty taulukossa 2. Jokainen esikoe tehtiin vähintään kolmella rinnakkaisella näytteellä.

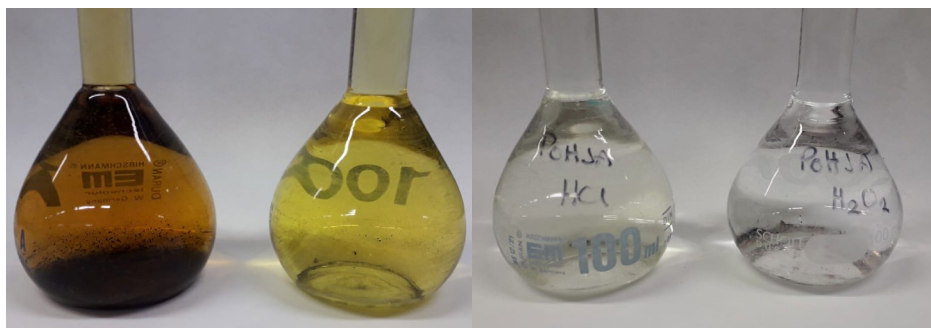


KUVA 1. Milestonen Ethos UP High -mikroaltohajotuslaitteisto (vas.) sekä näyteastia ja teline (oik.) (kuvat Tiina Saario)

TAULUKKO 2. Tuhkanäytteiden hajotuskokeiden järjestelyt ja lopputulokset

Tuhkatyyppi	Happoseos	Näyteko	Lopputulos
Lentotuhka, hieno pohjatuhka, puolipalanut	10 ml HNO ₃ (väk.)	0,5 g	Selkeää hajoamista ei ole tapahtunut. Puolipalaneen tuhkan kapseleista nousi avattaessa sankka keltainen kaasupilvi.
Lento	5 ml HNO ₃ (väk.) + 3 ml HF + 2 ml HCl / H ₂ O ₂	0,3 g	Vaalea sakka molempien pohjalta. Molemmat kirkkaita, HCl-käsittelyn neste kellertävää.
Hieno pohjatuhka	5 ml HNO ₃ (väk.) + 3 ml HF + 2 ml HCl / H ₂ O ₂	0,3 g	Hieman vaaleaa sakkaa molempien pohjalla. Molemmat kirkkaita, HCl-käsittelyn neste kellertävää. H ₂ O ₂ -käsittelyn pohjalla enemmän hiekkaa.
Puolipalanut	5 ml HNO ₃ (väk.) + 3 ml HF + 2 ml HCl / H ₂ O ₂	0,3 g	Molemmat sävyltään kellertäviä. HCl-käsittelyn seassa paljon mustaa sakkaa.

Esikokeissa todettiin, että näytteen määrällä, käsittelyajalla ja happoseoksella on suuri merkitys tuhkan hajoamiseen (kuva 2). Verrattaessa suolahapon ja vetyperoksidin vaikutusta yhdessä typpihapon ja fluorivetyhapon kanssa huomattiin, että jos tuhka sisälsi hiekkaa (esim. pohjatuhka), suolahappo hajotti jonkin verran paremmin. Jos taas näytteessä oli huomattavia määriä orgaanista ainetta (palamatonta ainesta sisältänyt tuhka), vetyperoksidiä sisältänyt happoseos toimi paremmin kuin suolahappoa sisältänyt seos. Lentotuhkan kanssa ei samanlaisia eroja pystytty huomaamaan muuten kuin liuoksen sävyn kevyenä muutoksena.



KUVA 2. Tuhkanäytteiden esikäsittely mikroaaltohajottimella. Vasemmanpuoleisissa pulloissa pohjatuhkaa ja oikeanpuoleisissa puolipalanutta ainesta sisältävä tuhka. Kaikissa typpihappo-fluorihappo-seos ja tehoaineena suolahappo (vas.) / vetyperoksidi (oik.). (kuvat Tiina Saario)

Esikokeiden, selvitysten ja LUT:n käyttämän happoseoksen pohjalta elektrolyysikennokokeita varten tehtiin happohajotus typpihappo-suolahappo-seoksella. Alkuaineanalyyysien perusteella tuhkiiksi valittiin lämpölaitoksen lentotuhka sekä jätteenpolttolaitoksen lentotuhka ja

APC-tuhka (Air Pollution Control -tuhka). Lentotuhkissa oli LUT:n analyysien perusteella korkeimmat skandium-pitoisuudet ja APC-tuhkassa korkein kuparipitoisuus. Näiden alkuaineiden pohjalta lähdettiin tutkimaan elektrolyysikennoa ja REE-metallien sähkösaostusta.

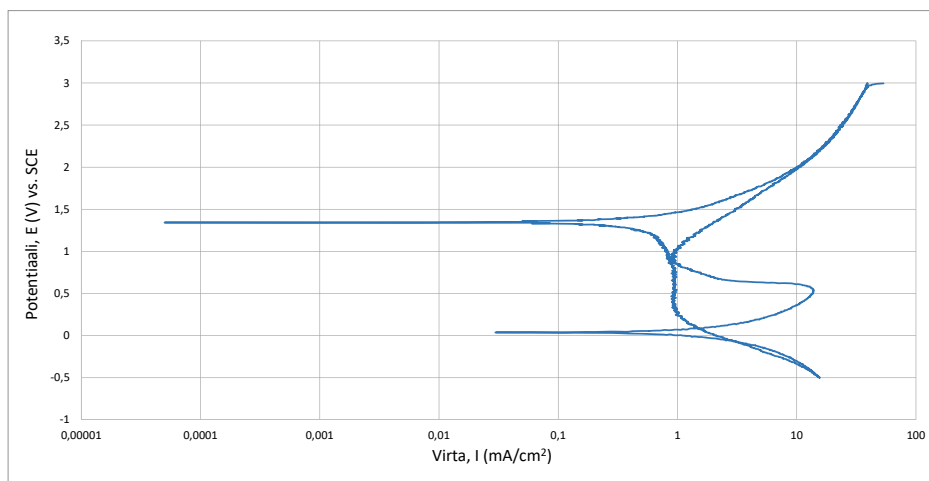
ELEKTROLYYSIKENNO JA POTENTIOSTAATTI

Xamkin tutkimusosion sähkökemiallisissa kokeissa päätavoitteena oli saada pelkistettyjä REE-metalleja suoraan elektrodille nestefaasista. Tähän käytettiin Xamkin materiaaliteknikan laboratorion Gamryn potentiostaattia (kuva 3).



KUVA 3. Gamryn potentiostaatti (vas.) ja käytetyt elektrodit: hiilsauvat, SCE (kesk.), Ag/AgCl, Glassy carbon ja platinalanka (oik.). (kuvat Tatu Kauppi)

Potentiostaatti oli ollut monta vuotta käyttämättömänä, joten sen toimivuus testattiin ennen varsinaisia kokeita. Laitteiston testauksessa käytettiin 0,1 molaarista kuparisulfaattiliuosta sekä grafiittielektrodeja. Referenssielektrodina käytettiin SCE:tä. Testaus tehtiin Gamryn laitteiston Cyclic Voltamery -ohjelmalla (kuva 4). Testissä saatiin grafiittisauvalle pelkistettyä kuparia (kuva 5).

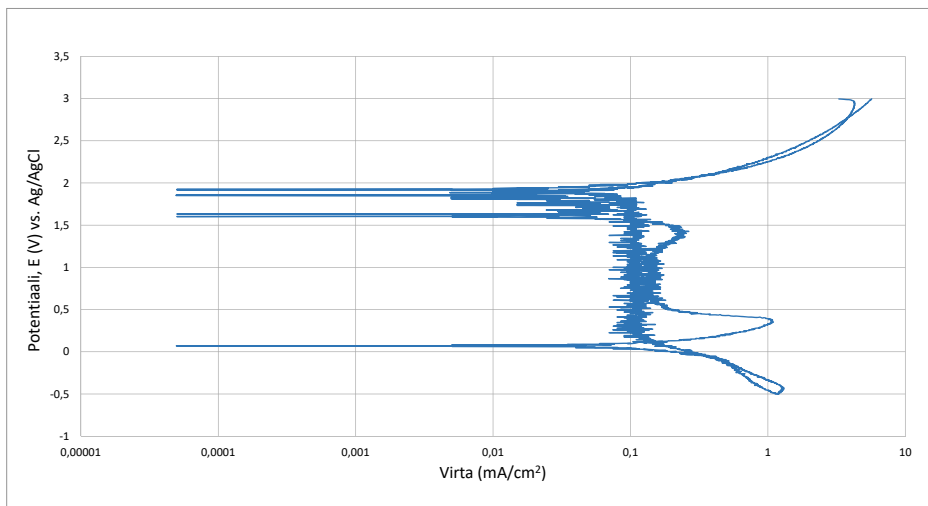


KUVA 4. Laitteiston testaus, 0,1 M CuSO₄. Työ- ja vastaelektrodina grafiittisauva, referenssielektrodina SCE.



KUVA 5. Grafiittisauvalle pelkistynyt kupari. (kuva Tatu Kauppi)

Sähkökemiallisia kokeita varten ostettiin 50 ml:n elektrolyysikenno sekä platina-, grafiitti- ja Ag/AgCl-elektrodit. Myös tämän laitteiston toimivuutta testattiin ennen varsinaisia kokeita kuparisulfaattiliuoksella. Polarisaatiokäyrä testauksesta on esitetty kuvassa 6.



KUVA 6. Laitteiston testaus, 0,1 M CuSO₄. Työelektrodina platinalanka, vastaelektrodina glassy carbon ja referenssielektrodina Ag/AgCl-elektrodi.

TUHKALIUOSTEN SÄHKÖPELKISTYSKOKEET

Kun laitteiston toiminta ja menetelmien ominaisuudet oli varmistettu, jatkettiin sähkökemiallisia kokeita liuotetuilla tuhkanäytteillä. Sähköpelkistyksellä on erittäin haastavaa pelkistää puhdasta REE-metallia. Menetelmällä voidaan myös pelkistää metallikomplekseja, jotka sisältävät REE-metalleja. Näin ollen pelkistys voisi toimia erotusprosessin yhtenä osana ja saataisiin REE-pitoisempi fraktio. Tuhkat sisältävät eniten skandiumia ja ceriumia, joten niiden pelkistys oli loogisinta. Näistä skandium on kuitenkin selkeästi stabiilimpi alkuaine, joten mittausten tavoitepotentiaali määriteltiin skandiumin mukaan.

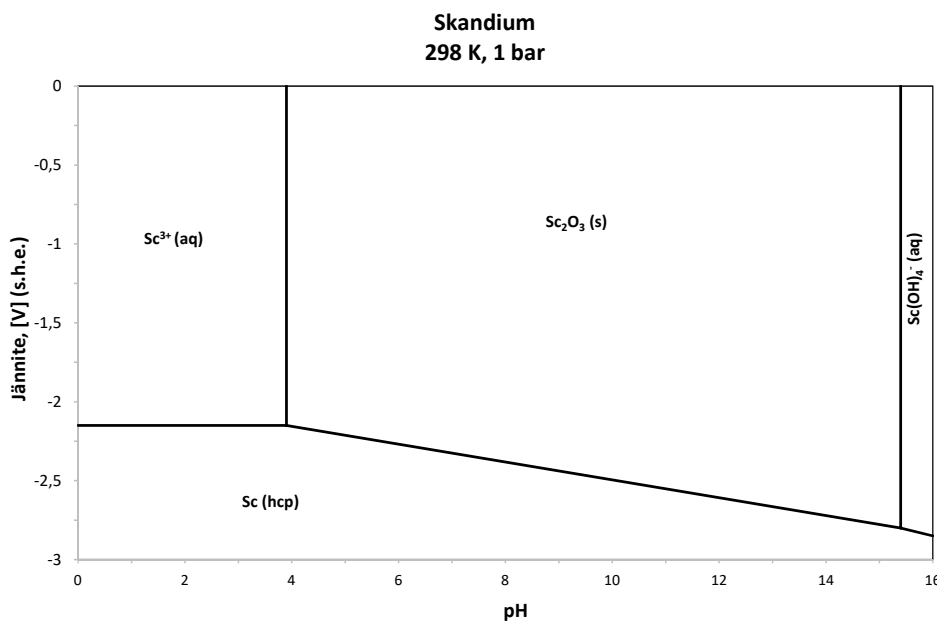
Ensimmäisissä kokeissa testattiin eri tuhkaliuoksia (eri tuhkia, eri happoseoksia, eri tuhkamääriä) ja näiden pohjalta virallisiin kokeisiin valittiin jätteenpolttolaitoksen ja lämpölaitoksen lentotuhkaliuokset, joissa happoina oli typpi- ja suolahappo. Molempien liuosten valmistukseen oli käytetty noin 4 g tuhkaa ja 120 ml typpi- ja 28 ml suolahappoa, ja näiden liuosten kokonaistilavuus oli 1 litra. Kummankaan tuhkan hajoaminen ei ollut täydellistä, vaan liuokset sisälsivät sakkaa.

Tuhkaliuoksia testattiin eri elektrodi- ja kennoyhdistelmillä. Skandiumin talteenottoa testattiin 800 ml:n dekanterilasilla, jossa näytettä oli noin 600 ml. Kokeessa työkappaleena oli platina ja virransyöttäjänä toimi graffitisauva tai toisinpäin. Referenssielektrodina toimi Ag/AgCl-elektrodi. Kokeessa sekoitus tapahtui magneettisekoittajan avulla. Koejärjestely on esitetty kuvassa 7.



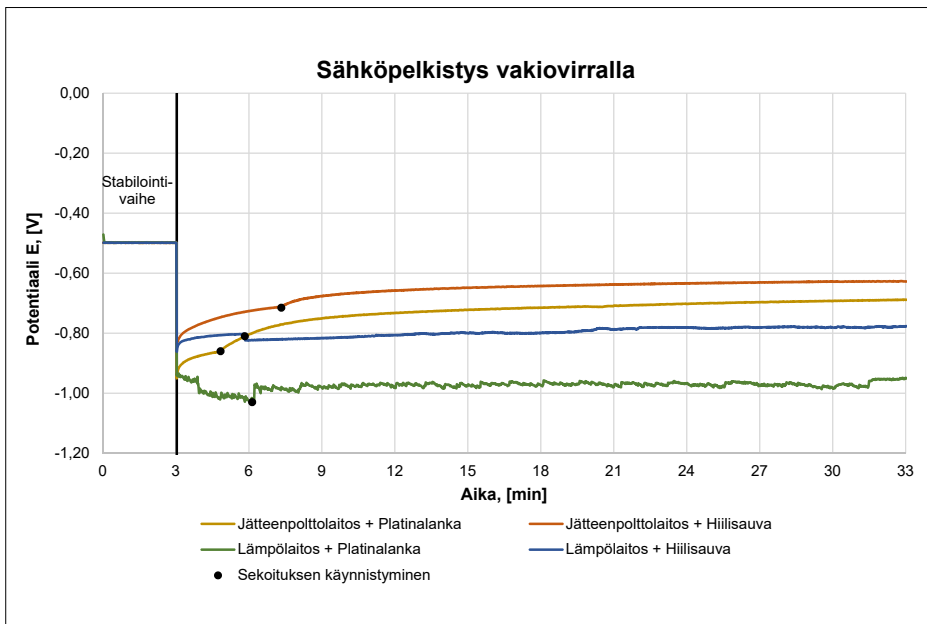
KUVA 7. Elektrolyysikenna magneettisekoittajalla. Vastaelektrodina platinalanka, työelektrodina hiilisauva ja referenssielektrodina Ag/AgCl-elektrodi. (kuva Tiina Saario)

Skandiumin talteenotossa käytettävä potentiaaliarvo $-2,5$ V valittiin Pourbaix-diagrammin avulla (kuva 8). Käytetty tavoitepotentiaali päätettiin ajaa vielä taulukon esittämää raja-arvoa alemmaksi, koska oli mahdollista, että ajossa vesi alkaa hajoamaan ja näin ollen osa energiasta kuluu vedyn tuottoon. Koe aloitettiin lyhyellä stabilointiajalla (3 min) $-0,5$ V:n potentiaalissa. Varsinainen ajo kesti 30 minuuttia. Sekoitus kytkettiin päälle muutama minuutti varsinaisen ajon käynnistymisen jälkeen. Tämä viive johtui siitä, että liuosta sekoitettaessa astian pohjalle kerääntynyt sakka lähti liikkeelle ja esti tällöin visuaalisen havainnoinnin elektrodien pinnan reaktioista.



KUVA 8. Skandiumin Pourbaix-kuvaaja (mukaillen Nikolaychuk 2016, 81).

Stabilointiajan jälkeen laitteisto saavutti maksimivirran (327 mA), minkä vuoksi asetettua potentiaalia katodilla ei tavoitettu. Tavoitepotentiaalın saavuttamiseksi kokeiltiin eri koejärjestelyjä, mutta potentiaali saavutti käytetyistä elektrodeista ja tuhkaluoksista riippuen arvon noin -1 ja $-0,8$ V:n välillä (kuva 8).



KUVA 9. Potentiaalin muutokset sähköpelkistyskokeissa. Vakiovirta stabilointivaiheen jälkeen 327 mA.

Vertailtaessa kokeiden välisiä potentiaalimuutoksia, niin havaittiin, että platinalangan toimiessa työelektrodina ja hiilisauvan vastaelektrodina, saatiin työelektrodin eli katodin potentiaali ajettua alemmaksi. Lisäksi lämpölaitoksen tuhkaluoksella saatiin potentiaali ajettua hieman alemmaksi kuin jätteenpolttolaitoksen tuhalla.

Harvinaisten maametallien saostumista tarkkailtiin ottamalla näyte liuksesta ennen joko koetta sekä kokeen jälkeen. Nämä liuokset lähetettiin ALS Globalin REE-analyyysiin. Saadut tulokset ja koejärjestely on esitetty taulukossa 3.

TAULUKKO 3. Elektrolyysikennon REE-tulokset, käytetty tuhkaliuos, työelektrodi ja saavutettu alin potentiaaliarvo. **Vihreä** = nesteestä saostunut, **Punainen** = nesteeseen liuennut. (analyysit ALS Global)

	Jätteenpolttolaitos lentotuhka – Hiilisauva – -0,84 V			Jätteenpolttolaitos lentotuhka – Platinalanka – -0,95 V			Lämpölaitos lentotuhka – Hiilisauva – -0,86 V			Lämpölaitos I lentotuhka – Platinalanka – -1,03 V		
	Alku µg/L	Loppu µg/L	Muu- tos %	Alku µg/L	Loppu µg/L	Muu- tos %	Alku µg/L	Loppu µg/L	Muu- tos %	Alku µg/L	Loppu µg/L	Muu- tos %
Skandium	21,2	22,0	3,77	20,2	21,5	6,44	86,1	89,8	4,30	69	66,4	-3,77
Yttrium	68,6	68,6	-	66,2	67,9	2,57	227	232	2,20	189	192	1,59
Lantaani	96,6	97,0	0,41	96,5	95,2	-1,35	396	400	1,01	317	323	1,89
Cerium	172	171	-0,58	171	168	-1,75	791	802	1,39	624	638	2,24
Praseodyymi	21,7	21,5	-0,92	21,3	21,3	-	89,3	91,5	2,46	72,9	74,0	1,51
Neodyymi	83,2	81,2	-2,40	81,1	81,2	0,12	343	355	3,50	282	287	1,77
Samarium	12,8	12,8	-	12,5	12,3	-1,60	62,8	63,7	1,43	50,4	51,3	1,79
Europium	2,7	2,6	-0,38	2,6	2,5	-1,95	11,2	11,4	1,79	9,2	9,3	1,20
Gadolinium	13,2	13,0	-1,52	12,8	13,1	2,34	51,2	51,9	1,37	42,6	43,1	1,17
Terbium	1,8	1,8	-1,63	1,7	1,7	-1,16	7,0	7,1	1,14	5,8	5,8	0,17
Dysprosium	9,0	9,1	1,68	8,5	8,3	-3,04	41,5	41,6	0,24	33,6	34,2	1,79
Holmium	1,7	1,8	0,57	1,7	1,7	-	8,2	8,2	0,61	6,8	6,7	-1,48
Erbium	4,9	4,8	-1,43	4,7	4,5	-2,78	23,9	24,2	1,26	19,3	19,7	2,07
Tulium	0,68	0,67	-2,20	0,65	0,61	-6,61	3,3	3,4	2,11	2,7	2,7	0,73
Ytterbium	4,6	4,5	-1,73	4,6	4,5	-0,22	22,0	22,8	3,64	18,6	18,5	-0,54
Lutetium	0,74	0,76	3,12	0,70	0,74	6,16	3,5	3,5	2,02	2,8	2,9	1,42
Hafnium	3,0	3,1	5,41	2,6	2,3	-10,38	3,2	3,3	3,77	3,3	3,3	-0,60

Taulukossa 2 esitetyistä tuloksista nähdään, että harvinaisten maametallien sähköpelkistys tuhkasta on haastava prosessi. Jonkinasteista metallien pelkistymistä anodille saatiin aikaiseksi, kun työelektronina käytettiin platinaa. Eniten liuoksen sisältämistä metalleista saatiin talteen jätteenpolttolaitoksen tuhkaliuoksesta, kun anodina käytettiin platinalankaa. Näitä metalleja olivat Hafnium, jota saatiin talteen 10 prosenttia ja Tulium, jota saatiin talteen 6,7 prosenttia.

Pelkistyminen jäi vähäiseksi, sillä Pourbaix diagrammista määritettyä tavoitepotentiaalia -2,5 V ei koejärjestelyillä saavutettu. Tavoitepotentiaali olisi mahdollista saavuttaa kasvatamalla potentiaalimuutokseen tarvittavaa virtamäärää. Jälkimmäinen ei koejärjestelyn tiimoilta ollut mahdollista, sillä Gamryn potentiostaatin maksimivirta oli 327 mA ja tämä maksimivirta käytettiin kokeessa.

Kaikissa testeissä näyttää siltä, että liuoksen tiettyjen REE-metallien pitoisuudet lisääntyivät käsittelyn aikana. Tämä näkyy erityisesti lämpölaitoksen testissä, jossa käytettiin hiilisauvaa. Tämä metallipitoisuuksien lisääntyminen voidaan selittää sillä, että kaikki tuhkaliuokset sisälsivät sakkaa. Käsittelyn aikana nesteen sisältämästä sakasta on voinut liueta harvinaisia maametalleja käsiteltävään liuokseen ja tämä on voinut nostaa pitoisuuksia niin sanotun 0-näytteen oton jälkeen.

LÄHTEET

Das, A., Chakraborty, R., de la Guardia, M., Cervera, M., Goswami, D. 2001. ICP-MS multielement determination in fly ash after microwave-assisted digestion of samples. *Talanta* 54. 975–981.

Mester, Z., Angelone, M., Brunori, C., Cremisini, C., Muntau, H., Morabito, R. 1999. Digestion methods for analysis of fly ash samples by atomic absorption spectrometry. *Analytica Chimica Acta* 395, 157–163.

Mondal, S., Ghar, A., Satpati, A.K., Sinharoy, P., Singh, D.K., Sharma, J.N., Sreenivas, T., Kain, V. 2019. Recovery of rare earth elements from coal fly ash using TEHDGA impregnated resin. *Hydrometallurgy* 185, 93–101.

Nikolaychuk P.A. 2016. The revised potential – pH diagram of Sc-H₂O system. *Series Natural Sciences* 25 (246) edition 37. 70–87.

OVA-ohje: fluorivety ja fluorivetyhappo. 2017. Onnettomuuden vaaraa aiheuttavat aineet -turvallisuusohjeet. Www-sivu. Saatavissa: <https://www.ttl.fi/ova/flurvet.html> [viitattu 29.3.2021].

Pan, J., Hassas, B.V., Rezaee, M., Zhou, C., Pisupati, S.V. 2021. Recovery of rare earth elements from coal fly ash through sequential chemical roasting, water leaching and acid leaching processes. *Journal of Cleaner Production* 284.

Park, S., Kim, M., Lim, Y., Yu, J., Chen, S., Woo, S.W., Yoon, S., Bae, S., Kim, H.S. 2021. Characterization of rare earth elements present in coal ash by sequential extraction. *Journal of Hazardous Materials* 402.

Tripathy, A.K., Sarangi, C.K., Tripathy, B.C., Sanjay, K., Bhattacharya, I.N., Mahapatra, B.K., Behera, P.K., Satpathy, B.K. 2015. Aluminium recovery from NALCO fly ash by acid digestion in the presence of fluoride ion. *International Journal of Mineral Processing* 138. 44–48.

METALLIEN RIKASTAMINEN VAAHDOTTAMALLA ENERGIAN- TUOTANTOLAITOKSEN SIVUVIRRASTA

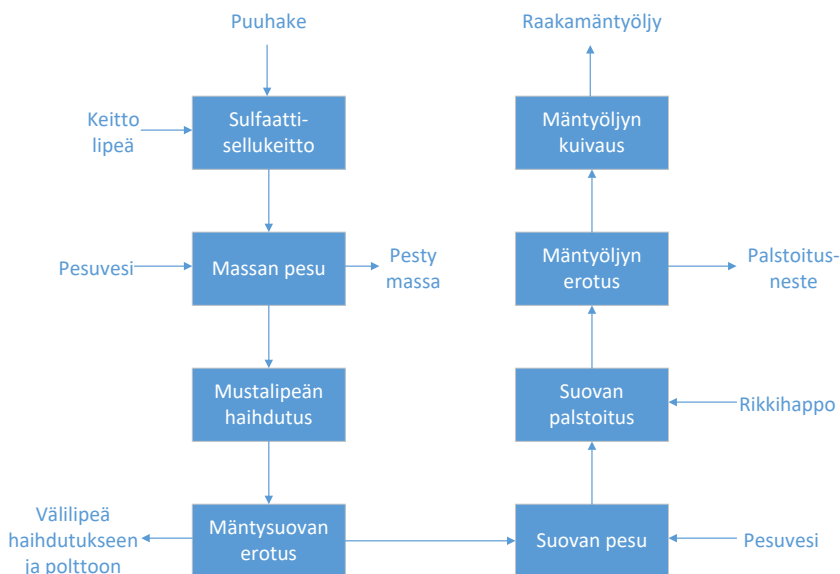
Tiina Saario & Teija Härkönen

Vaahdotus on perinteinen rikastusmenetelmä, jota on käytetty 1900-luvun vaihteesta lähtien malmien rikastamiseen ja puhdistukseen. Nykyään sitä käytetään tämän lisäksi erilaisten teollisuusmineraalien käsittelyyn sekä erilaisten sekundääristen kierrätysmateriaalien ja rikastushiekkojen käsittelyyn sekä vedenpuhdistukseen (GTK). Sen perusajatuksena on poistaa rikastuksen avulla orgaanista materiaalia ja saada hydrofobiset ainekset tarttumaan vaahtoon ja erottumaan näin materiaalista ylitteen mukana. Xamkin ympäristölaboratoriossa tehtiin vaahdotuskokeita lämpölaitoksen lentotuhkalle käyttäen vaahdotusaineina kahta eri mäntyöljyä sekä kokoojana dieseliä ja kerran kuumennettua rypsiöljyä.

VAAHDOTUSKEMIKAALIT

Xamkin ympäristölaboratoriossa tehdyissä kokeissa kokoojakemikaalina käytettiin dieseliä ja kerran kuumennettua rypsiöljyä. Diesel on perinteinen kokoojakemikaali, jota on käytetty paljon vaahdotuskemikaalina (mm. Valeev ym. 2019, Xu ym. 2017, Zhang & Honaker 2015). Lisäksi on tutkittu, miten dieselin erilaiset käsittelytavat vaikuttavat sen ominaisuuksiin vaahdotuksessa. Esimerkiksi Weiwei ym. (2012) ja Zhang & Liu (2019) ovat tutkineet, miten emulgointi vaikuttaa dieselin kykyyn toimia kokoojana. Toinen Xamkin kokeissa käytetty kokoojakemikaali eli kerran kuumennettu rypsiöljy sai inspiraationsa Weng ym. (2011) ja Yang ym. (2020) tekemistä vaahdotuskokeista, joissa he käyttivät kokooja-aineena käytettyjä paisto- ja friteerausöljyjä. Näiden käytettyjen öljyjen kierrätys ja uudet käyttökohteet tukisivat pitkään vallalla ollutta pyrkimystä kiertotalouteen.

Mäntyöljy on perinteinen vaahdotuskemikaali. Raakamäntyöljy valmistetaan selluproses- sissa syntyvästä mäntysuovasta palstoitusprosessissa (kuva 1). Tämän jälkeen raakamän- työljystä tislataan mäntyrasvahappoa ja mäntyhartsia sekä esiöljyä, mäntypikeä ja tislattua mäntyöljyä. (Riistama ym. 2005) Kokeissa käytettiin kahta eri mäntyöljyä, joista toinen mäntyöljynäyte oli peräisin selluloosatehtaalta (mäntyöljy 1) ja toinen mäntyöljytislaamolta (mäntyöljy 2).



KUVA 1. Mäntyöljyn talteenotto (mukaillen Riistama ym. 2005, 136).

Tuhka on hyvin moninainen materiaali, joka polttovaiheesta, raaka-aineesta ja/tai polton ominaisuuksista johtuen voi koostumukseltaan vaihdella hyvin paljon. Jotta vaahdotuksen onnistuminen ja halutun aineksen kerääminen olisi varmempaa, tutkittavalle näytteelle olisi kannattavaa suorittaa mineraloginen karakterisointi. Tämän määrittämisen tekeminen on kuitenkin erittäin haastavaa erityisesti lentotuhkalle sen pienen raekoon ja sen sisältämän suuren amorfisen aineksen määrän vuoksi (Lukkari 2021). Tästä syystä vaahdotuksen joutuu aloittamaan lähes sokkona, koska ei ole varmuutta halutun mineraalin hydrofobisesta tai hydrofiilisestä luonteesta eikä siitä, kuinka se käyttäytyy kunkin käsittelykemikaalin kanssa.

VAAHDOTUSLAITTEISTO

Harvinaisten maametallien talteenotto vaihtoehtoisista raaka-aineista -hankkeessa Xamkin ympäristölaboratorioon hankittiin laboratoriomittakaavan vaahdotuslaitteisto XFD-12 Lab Flotation Machine (kuva 2), jonka avulla pystyttiin testaamaan lentotuhkan vaahdotusta. Laitteistoon kuului kolme erikokoista sekoitinlapaa ja kuusi metallista vaahdotuskennoa (½, ¾, 1, 2, 4 ja 8 litraa). Maksimisekoitusnopeus laitteistossa on 2000 rpm, ja siihen saa yhdistettyä kahden kaasun syötön. Kaasunsyötön virtauksen määritykseen laitteistossa oli kaksi rotavaporia, joiden maksimilukema oli 0,4 l/min, mutta laitteisto kuitenkin salli suuremman kaasuvirtauksen. Xamkin kokeissa käytössä oli vain yksi kaasunsyöttö ja siihen oli kytketty paineilma.



KUVA 2. Vaahdotuslaitteisto (kuva Teija Härkönen).

VAAHDOTUSKOKEET

Xamkin ympäristölaboratoriossa toteutetut vaahdotuskokeet jaettiin esikokeisiin ja varsinaisiin vaahdotuskokeisiin. Esikokeissa testattiin laitteiston vaahdotusominaisuuksia eri sekoitusnopeuksilla ja ilmavirroilla sekä haettiin kokeisiin soveltuva annosmäärä kokooja-aineelle ja vaahdotekemikaalille. Kokooja-aineena käytettiin dieseliä sekä kertaalleen kuumennettua rypsiöljyä. Vaahdotteena esikokeissa toimi nestemäinen pesuaine ja varsinaisissa kokeissa mäntyöljy.

Esikokeet tehtiin yhden litran vaahdotuskennolla, johon tehtiin 10 prosentin tuhkaliete (100 g tuhkaa ja 900 g vettä). Lietteen pH säädettiin noin arvoon 6,15 M suolahapolla. Optimaalisen vaahdon muodostumiseen tarvittavan vaahdotteen määräksi arvioitiin esikokeiden perusteella noin 6 ml ja kokoojakemikaalin (dieselin/rypsiöljyn) määräksi 2 ml, kun käytössä oli litran seos. Vaahdotuksen onnistumista ja optimaalisia kemikaalimääriä arvioitiin visuaalisten muutosten perusteella: vaahdotuksen käynnistyminen ja vaahdon muodostuminen; miten vaahdon sävy muuttui kokeen edetessä (ruskeasta liejumaisesta vaahdosta kohti vaaleaa vaahtoa), kuinka kemikaalimäärät vaikuttivat samoilla käsitte-

lyajoilla ja asetuksilla ylitteen/alitteen määrään ja kuinka paljon mustaa jäännöshiiltä jäi alitteeseen tai kulkeutui ylitteeseen.

Viralliset vaahdotuskokeet tehtiin neljän litran astialla, jotta kokeista saatiin riittävä määrä näytettä alkuainemäärittäystä varten. Kokeissa käytettiin samaa tuhka-vesisuhdetta kuin esikokeissa (10 % liete). Valmennusaika seokselle oli 15 minuuttia, jonka aikana sekoitusnopeus oli 1200 rpm. Tämän jälkeen pH säädettiin 1,5 M suolahapolla lähelle arvoa 6. pH:n alkusäädön jälkeen lisättiin 8 ml kokooja-ainetta, jonka jälkeen pH säädettiin loppuun. Seokseen lisättiin 24 ml vaahdotetta ja sen annettiin sekoittua lietteeseen noin kaksi minuuttia. Reagenssien lisäys ja pH:n säätö veivät yhteensä noin seitsemän minuuttia.

Varsinainen vaahdotus aloitettiin nostamalla sekoitusnopeus ensin arvoon 1500 rpm ja siitä arvoon 2000 rpm sekä avaamalla kaasunsyöttö. Kaasuvirtausmittarin maksimiarvo 0,4 l/min ei riittänyt tarvittavaan vaahdon muodostukseen, joten virtaus nostettiin yli määritysrajan arviolta noin 0,8 l/min. Vaahdon muodostumisen ja ylitteen keräyksen myötä lietteen nestepinta vajosi kokeen aikana ja sen takia lisättiin vaahdotuksen aikana noin 2–3 erässä yhteensä 1000 ml vettä. Varsinaisen vaahdotuksen kokonaiskesto oli kaikissa kokeissa 15 minuuttia. Tässä ajassa kaikissa kokeissa vaahdon väri ehti selkeästi vaalentua ja siihen alussa kiinnittyneen hienon aineksen määrä vähentyä. Lisäksi ylitteen/vaahdon muodostus väheni. Pidempi käsittelyaika olisi vaatinut kokeen aikana kemikaalien lisäystä, erityisesti vaahdotusaineen, mutta tätä ei haluttu tehdä, koska kemikaalimäärät sekä käsittelyajat eri kokeiden välillä haluttiin pitää vakiona. Käytetyt reagenssit ja havainnot kokeista on esitetty taulukossa 1.

TAULUKKO 1. Vaahdotuskokeiden reagenssit ja vaahdotuksesta tehdyt havainnot.

Kokooja	Vaahdotin	Havainnot
Diesel	Mäntyöljy 1	Pieniä kuplia, jotka puhkesivat nopeasti. Väri vaaleni asteittain noin 10 minuutin vaahdotuksen jälkeen. Mutamainen ylite.
Diesel	Mäntyöljy 2	Keskikokoista ja pientä kuplaa. Ruskea väri, ei kovin stabiili vaahto. Noin 10 minuutin jälkeen kupla pienenee ja vaalenee, hieman nopeammin kuin mäntyöljy 1:n kanssa. Mutamainen ylite.
Rypsiöljy	Mäntyöljy 1	Kuplat pysyvät dieselkokeita paremmin kasassa, vaahtomaisempi koostumus, nopeammin stabiilimpi vaahto. Ylitettä muodostuu helpommin. Noin 11 minuutin jälkeen kirkkaampi vaahto.
Rypsiöljy	Mäntyöljy 2	Kuplat pysyvät dieselkokeita paremmin kasassa, vaahtomaisempi koostumus, nopeammin stabiilimpi vaahto. Ylitettä muodostuu dieseliä helpommin.

Laitteiston omat vaahdotusastiat loivat haasteita optimaalisen vaahdotuksen toteutukselle. Tämä tuli esiin, kun varsinaisissa kokeissa jouduttiin ottamaan käyttöön neljän litran vaahdotusastia. Tämän kanssa muodostuva vaahto ei jaksanut nousta astian korkean reunan yli, vaan sitä jouduttiin auttamaan lastalla. Lisäksi sekoitusnopeus ja ilmansyöttö jouduttiin nostamaan hyvin korkeiksi, mikä taas osaltaan vaikutti negatiivisesti vaahdon koostumukseen, kokoon ja stabiiliuteen. Näin ollen varsinaisissa kokeissa ei saatu aikaiseksi optimaalista kestäväää, stabiilia vaahtoa, joka nousee nesteen pinnalle ja valuu pitkälti oma-toimisesti ylitteenä keräysastiaan. Tämä kuitenkin saavutettiin pienemmillä sekoitusastioilla esikokeissa. Kokeissa muodostuneita vaahtoja on esitetty kuvissa 3–4.



KUVA 3. Dieselmokkeissa ylitteeksi muodostuva vaahto. Vaahdotusaineena mäntyöljy 1 (vas.) ja 2 (oik.) (kuva Teija Härkönen)



KUVA 4. Rypsiöljykokeissa ylitteeksi muodostuva vaahto. Vaahdotusaineena mäntyöljy 1 (vas.) ja 2 (oik.) (kuva Teija Härkönen)

Ylitevahto sekä jäännöslieite suodatettiin alipainesuodatuksella 8 mikrometrin paperilla (kuva 5). Erittäin liejumaisista näytteistä saatiin erotettua kirkas neste, joka antaa olettaa kiintoaineen erottuneen hyvin saostumaan. Näytteet kuivattiin 105 °C:n lämpötilassa uunissa täysin kuiviksi ja toimitettiin analysoitaviksi yhdessä nollanäytteen kanssa.



KUVA 5. Imusuodatus (kuva Teija Härkönen)

VAAHDOTUSNÄYTTEET JA NIIDEN ANALYSOINTITULOKSET

Kuivatuista alitteista ja ylitteistä analysoidut REE-tulokset on esitetty taulukossa 2. Lisäksi näytteistä analysoitiin raskasmetallipitoisuudet, jotka on esitetty taulukossa 3. Kokooja- ja vaahdotusaineilla oli vaikutuksensa alitteen/ylitteen kiintoaineen kokonaismäärään. Käytettäessä kokooja-aineena dieseliä selluloosatehtaalta peräisin olleen mäntyöljyn (mäntyöljy 1) kanssa ylitteen määrä oli huomattavasti suurempi kuin mäntyöljytislaamolta saadun mäntyöljyn kokeessa. Mäntyöljy 2:n kanssa alitteeseen jäi noin puolet, kun taas mäntyöljy 1:n alitteeseen jäi vain noin kolmannes alkuperäisestä kiintoaineesta. Rypsiöljyn ja eri mäntyöljyjen kokeissa alitteeseen jäi vähän alle puolet alkuperäisestä kiintoaineesta. Tarkkoja

massoja näistä ei kuitenkaan pystytty määrittämään, koska vaahdotuksessa kiintoainetta muun muassa tarttui astioiden pinnoille, roiskui yli ja jäi suodatuspaperiin sekä kuivatus-astioihin kiinni.

TAULUKKO 2. Vaahdotusnäytteiden REE-pitoisuudet (mg/kg ka.) (analyysit ALS Global)

	O-näyte	Diesel + mäntyöljy 1		Diesel + mäntyöljy 2		Rypsiöljy + mäntyöljy 1		Rypsiöljy + mäntyöljy 2	
		Alite	Ylite	Alite	Ylite	Alite	Ylite	Alite	Ylite
Skandium, Sc	13	13	11,5	10,2	11,5	12,5	9,18	11,4	9,85
Yttrium, Y	33,3	27	30,1	21,6	34,3	26,2	27	24	29,4
Lantaani, La	48,3	44,7	43,2	32,9	49,5	36,3	38,9	36	44,7
Cerium, Ce	99,8	73,8	87,2	68,4	101	76,5	81,7	76,3	93,5
Praseodyymi, Pr	12,2	9,13	10,7	8,22	12,4	9,43	9,92	9,16	11,3
Neodyymi, Nd	44,8	34,7	40	30,9	45,9	34,9	36,9	34,5	41,4
Samarium, Sm	8,13	6,39	7,49	5,68	8,43	6,5	6,81	6,54	7,62
Europium, Eu	1,63	1,44	1,51	1,32	1,67	1,55	1,46	1,52	1,48
Terbium, Tb	1	0,811	0,88	0,688	1,06	0,806	0,828	0,76	0,919
Dysprosium, Dy	5,75	4,75	5,19	4,1	6,09	4,73	4,94	4,76	5,22
Holmium, Ho	1,23	0,994	1,13	0,855	1,26	0,973	1,02	0,96	1,09
Erbium, Er	3,25	2,68	3,05	2,3	3,41	2,64	2,77	2,56	3,05
Tulium, Tm	0,443	0,384	0,421	0,313	0,504	0,376	0,422	0,361	0,424
Ytterbium, Yb	2,92	2,54	2,75	2,1	3,24	2,59	2,61	2,37	2,63
Lutetium, Lu	0,574	0,489	0,613	0,423	0,62	0,458	0,565	0,453	0,668
Hafnium, Hf	2,08	1,76	2,31	1,82	2,53	1,85	2,29	1,97	2,42

Taulukon 2 pitoisuuksista voidaan nähdä, että täydellistä erottumista ei saatu aikaiseksi yhdenkään alkuaineen kohdalla, vaan jokaista REE-metallia jäi sekä ylitteeseen että alitteeseen. Kuitenkin lähes pääsääntöisesti ylitteen pitoisuus oli korkeampi kuin alitteen, eli harvinaiset maametallit pyrkivät kulkeutumaan vaahdon mukana pois alkuperäisestä lietteestä. Pidempikestoisella vaahdotuksella parempi erottuminen olisi voinut tämän perusteella onnistua. Parhaiten erotuksessa onnistuttiin, kun käytettiin mäntyöljytislaamon mäntyöljyä vaahdottimena ja kokoojakemikaalina dieseliä. Tällä yhdistelmällä lähes jokaisen metallin pitoisuus oli korkeampi ylitteessä kuin alitteessa. Esimerkiksi skandium jäi kaikilla muilla kemikaaliyhdistelmillä alitteeseen. Myös dieselin kanssa lantaani ja rypsiöljyn kanssa europium jäivät kokonaispitoisuuksien pohjalta herkemmin alitteeseen kuin kulkeutuivat vaahdon mukana ylitteeseen.

TAULUKKO 3. Vaahdotusnäytteiden raskasmetallipitoisuudet (mg/kg ka.) (analyysit ALS Global)

	O-näyte	Diesel + mäntyöljy 1		Diesel + mäntyöljy 2		Rypsiöljy + mäntyöljy 1		Rypsiöljy + mäntyöljy 2	
		Alite	Ylite	Alite	Ylite	Alite	Ylite	Alite	Ylite
Antimoni, Sb	< 0,50	< 0,50	< 0,50	< 0,50	< 0,50	< 0,50	< 0,50	< 0,50	< 0,50
Arseeni, As	8,12	2,05	9,51	3,23	11,6	3,56	10,2	2,51	10
Barium, Ba	404	279	468	335	485	290	466	307	465
Beryllium, Be	0,87	0,66	0,99	0,77	1,02	0,67	0,99	0,70	0,97
Elohopea, Hg	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20
Fosfori, P	4 910	3 110	5 820	3 800	6 150	3 250	5 880	3 480	5 900
Hopea, Ag	< 0,50	< 0,50	< 0,50	< 0,50	< 0,50	< 0,50	< 0,50	< 0,50	< 0,50
Kadmium, Cd	< 0,40	< 0,40	0,90	< 0,40	1,15	< 0,40	0,83	< 0,40	0,91
Koboltti, Co	11,9	9,58	13,6	11,0	13,9	9,6	13,3	9,73	13,6
Kromi, Cr	34,4	36,3	41,7	37,9	39,0	34	37,5	35,2	36,8
Kupari, Cu	119	77,4	144	92,7	151	80,2	144	85,9	144
Litium, Li	12,4	10,7	12,4	11,6	12,5	10,2	12,1	10,5	12,1
Lyijy, Pb	24,1	9,6	32,9	12,7	36,5	10	34,4	10,4	35,3
Mangaani, Mn	438	348	490	401	497	355	480	370	484
Molybdeeni, Mo	12	6,14	10,3	7,39	10,3	6,48	8,73	6,88	9,4
Nikkeli, Ni	37,3	31,5	44,3	35,2	44,2	30,9	42,7	32,6	42
Rauta, Fe	99 200	73 300	112 000	86 800	115 000	76 900	110 000	80 100	110 000
Sinkki, Zn	101	49,7	131	61,2	145	49,1	139	52	141
Strontium, Sr	335	216	349	261	409	228	358	240	396
Tina, Sn	< 1,0	< 1,0	1,6	< 1,0	1,6	< 1,0	1,4	< 1,0	1,7
Tallium, Tl	< 0,50	< 0,50	< 0,50	< 0,50	< 0,50	< 0,50	< 0,50	< 0,50	< 0,50
Vanadiini, V	61	51,1	66,8	57,6	67,7	51,4	65	53,4	64,4

Raskasmetallit kulkeutuivat selkeästi pikemmin vaahdon mukana ylitteeseen kuin jäivät lietteeseen. Kokeissa käytettyjen kemikaalien: dieselin, rypsiöljyn tai eri mäntyöljyjen välillä ei käytännössä ollut suurta merkitystä. Kuten harvinaisten maametallien kohdalla nähtiin, myös raskasmetallien kohdalla ei ehtinyt tapahtua varmasti todettavaa täydellistä erottumista, mutta kuitenkin selkeitä muutoksia. Esimerkiksi lyijyn kohdalla pitoisuus alitteessa on vain noin kolmannes ylitteen pitoisuudesta ja kuparin kanssa alitteen pitoisuus on noin puolet ylitteen pitoisuudesta. Tässäkin tapauksessa pidemmällä käsittelyajalla olisi uskottavasti saatu vielä suurempia pitoisuuseroja.

LÄHTEET

- Lukkari, S. 2021. Geologian tutkimuskeskus GTK:n erikoistutkija. Suullinen tiedonanto. 19.1.2021.
- Riistama, K., Laitinen, J., Vuori, M. 2005. Suomen kemianteollisuus. Helsinki: Chemas Oy. 135–140.
- Vaahdotus. Geologian tutkimuskeskus – GTK. Saatavissa: <https://www.gtk.fi/tutkimusmenetelmat/vaahdotus/> [viitattu 31.3.2021]
- Valeev, D., Kunilova, I., Alpatov, A., Varnavskaya, A., Ju, D. 2019. Magnetite and carbon extraction from coal fly ash using magnetic separation and flotation methods. *Minerals* 9 (5).
- Weiwei, X., Kaiwy, H., Donghui, W., Yuran, Z., Xiu, L. 2012. Study on flotation properties of emulsified diesel oil. *Energy Procedia* 14, 750–755.
- Weng, X., Mei, G., Li, Y., Zong, J., Li, H. 2011. Preparation of flotation reagent from waste cooking oil. *Bioinformatics and Biomedical Engineering (iCBBE) - 5th International conference*.
- Xu, M., Zhang, H., Liu, C., Ru, Y., Li, G., Cao, Y. 2017. A comparison of removal of unburned carbon from coal fly ash using a traditional flotation cell and a new flotation column. *Physicochemical Problems of Mineral Processing* 53 (1), 628–643.
- Yang, L., Li, D., Zhang, L., Yan, X., Ran, J., Wang, Y., Zhang, H. 2020. On the utilization of waste fried oil as flotation collector to remove carbon from coal fly ash. *Waste management* 113, 62–69.
- Zhang, W., Honaker, R. 2015. Studies on carbon flotation from fly ash. *Fuel Processing Technology* 139, 236–241.

PILOT- JA DEMONSTRAATIO- VAIHEEN KOKEET PROSESSI- YMPÄRISTÖSSÄ

Tiina Saario & Hanne Soininen & Irene Auvinen

Harvinaisten maametallien talteenotto vaihtoehtoisista raaka-aineista -hankkeen aikana tehtiin kokeita energiantuotantolaitoksissa aidossa prosessiympäristössä. Maailmanlaajuisen pandemian takia koejärjestelyihin tuli muutoksia, ja suunnitellut demonstraatiokokeet toteutettiin laitosten koronarajoitukset huomioon ottaen. Kokeet tehtiin kahdessa Etelä-Savossa sijaitsevassa energiantuotantolaitoksessa, joissa toisessa käytetään turvetta pääpolttoaineena ja toisessa sivupolttoaineena.

TUHKAN PITOISUUDET TURVETTA PÄÄPOLTTO- AINEENA KÄYTTÄVÄLLÄ ENERGIANTUOTANTO- LAITOKSELLA

Pääpolttoaineenaan turvetta käyttävällä energiantuotantolaitoksella tehtiin kokeet seuraamalla päivän aikana tapahtuvia muutoksia lentotuhkan metallipitoisuuksissa. Näytteitä otettiin noin tunnin välein reilun neljän tunnin ajan lentotuhkan ruuvikuljettimelta 2-kenttäisen sähkösuodattimen jälkeen. Tuhkista määritettiin REE- ja raskasmetallipitoisuudet ja ne on esitetty taulukoissa 1 ja 2. Lisäksi taulukoissa on verrattu aiemmin laitokselta otetun yksittäisen lentotuhkan siilonäytteen metallipitoisuuksia.

TAULUKKO 1. Tuhkanäytteiden REE-pitoisuudet (mg/kg ka.) 5.3.2020 ja 7.12.2020.

	Tuhka-siilo 5.3. 2020	Vaihdettu tuhka-siilo 7.12. 2020	Tuhkakuljetin 7.12.2020				
			Klo 9:30	Klo 10:30	Klo 11:20	klo 12:25	Klo 13:40
Skandium	19,1	13	14,2	11,6	14,8	15,4	12,2
Yttrium	52	33,3	34,1	32,4	38	36,6	32
Lantaani	83,5	48,3	54	48,5	51,4	55	48,1
Cerium	165	99,8	109	103	104	112	96,1
Praseodyymi	20,6	12,2	13	12,5	13	14,1	11,7
Neodyymi	74	44,8	49,8	45,6	48,7	51,7	45,7
Samarium	13,9	8,13	9,14	8,71	8,89	9,43	8,34
Europium	2,98	1,63	1,89	1,74	1,92	1,99	1,69
Terbium	1,59	1	1,11	1,03	1,12	1,13	1,01
Dysprosium	9,17	5,75	6,48	6,17	6,42	6,49	5,71
Holmium	1,93	1,23	1,34	1,3	1,4	1,4	1,21
Erbium	5,25	3,25	3,68	3,55	3,7	3,85	3,41
Tulium	0,755	0,443	0,529	0,503	0,542	0,532	0,458
Ytterbium	4,74	2,92	3,32	3,2	3,5	3,62	3,11
Lutetium	0,57	0,574	0,608	0,569	0,591	0,643	0,595

Harvinaisten maametallien pitoisuuksissa ei näy suuria päivän sisällä tapahtuvia muutoksia tässä koejärjestelyssä. Pidemmällä aikavälillä muutosta on jonkin verran, ja siihen on syynä raaka-aineen muutokset. Koska laitos käyttää turvetta pääpolttoaineena, muutos voi syntyä jo silloin, kun turpeen keräyspaikkaa vaihdetaan. Pitkällä aikavälillä suurimmat muutokset näkyvät esimerkiksi lantaanin, ceriumin ja neodyymin pitoisuuksissa.

TAULUKKO 2. Tuhkanäytteiden raskasmetallipitoisuudet (mg/kg ka.) 5.3.2020 ja 7.12.2020.

	Tuhka- siilo 5.3. 2020	Vaih- dettu tuhka- siilo 7.12. 2020	Tuhkakuljetin 7.12. 2020				
			Klo 9:30	Klo 10:30	Klo 11:20	klo 12:25	Klo 13:40
Antimoni, Sb	< 0,50	< 0,50	< 0,50	2,17	< 0,50	< 0,50	0,83
Arseeni, As	17,8	8,12	8,7	6,07	5	6,72	5,61
Barium, Ba	724	404	445	454	427	450	429
Beryllium, Be	1,31	0,868	0,887	0,932	0,887	0,913	0,891
Elohopea, Hg	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20
Fosfori, P	8840	4910	5440	5690	5310	5680	5380
Hopea, Ag	0,55	< 0,50	< 0,50	< 0,50	< 0,50	< 0,50	< 0,50
Kadmium, Cd	1,33	< 0,40	< 0,40	0,6	0,42	0,47	0,44
Koboltti, Co	16,5	11,9	12,1	12,6	12	12,5	12,3
Kromi, Cr	41,7	34,4	38,6	40,8	38,8	39,5	38,3
Kupari, Cu	182	119	132	140	129	135	130
Litium, Li	13,3	12,4	14	14,5	13,7	14,2	13,6
Lyijy, Pb	87,9	24,1	28,4	34,6	28,5	30,4	27,9
Mangaani, Mn	628	438	554	556	530	551	525
Molybdeeni, Mo	16,4	12	12,4	13,1	12,3	13,2	12,7
Nikkeli, Ni	45,4	37,3	39,6	40,8	38,8	40,7	39
Rauta, Fe	91 100	99 200	102 000	105 000	102 000	106 000	101 000
Sinkki, Zn	169	101	137	159	125	132	126
Strontium, Sr	864	335	378	391	373	393	342
Tina, Sn	2,2	<1,0	2	2	1,4	2	1,9
Tallium, Tl	< 0,50	< 0,50	< 0,50	< 0,50	< 0,50	< 0,50	< 0,50
Vanadiini, V	95,6	61	62,2	63,9	62	64,7	62,7

Kuten harvinaisten maametallien kohdalla, myöskään raskasmetallipitoisuuksissa ei näy suuria päivän sisällä tapahtuvia muutoksia. Pitkällä aikavälillä suurimmat muutokset näkyvät esimerkiksi arseenin, bariumin, fosforin, lyijyn ja strontiumin pitoisuuksissa.

TUHKAN OMINAISUUKSIEN VAIHTELU ENERGIA-TUOTANTOLAITOKSEN SÄHKÖSUODATTIMEN ERI KENTISSÄ

Sivupolttoaineena turvetta käyttävällä energiantuotantolaitoksella päästiin vertailemaan sähkösuodattimen kahden eri kentän lentotuhkan ominaisuuksien vaihtelua. Vallitsevista olosuhteista johtuen näytteet otti laitoksen henkilökunta. Tuhkanäytteistä analysoitiin Xamkin ympäristölaboratoriossa pH, johtokyky, orgaanisen aineen pitoisuus sekä hehkutushäviö. Nämä tulokset on esitetty taulukossa 3.

TAULUKKO 3. Energiantuotantolaitoksen sähkösuodattimen eri kenttien tuhkien ominaisuuksia

	Yksikkö	Sähkösuodattimen kenttä 1	Sähkösuodattimen kenttä 2
pH	-	11,61	11,73
Johtokyky	mS/cm	11,48	6,78
Orgaanisen aineen pitoisuus, VS	%	2,84	8,41
Hehkutushäviö, LOI	%	3,99	14,56

Kenttien välillä ei pH:ssa ollut juurikaan eroja, mutta muissa analyyseissa näkyi selkeämmin eri kenttien vaikutus tuhkan ominaisuuksiin. Kentän 1 tuhkan johtokyky oli lähes kaksinkertainen kenttään 2 verrattuna, ja se sisälsi huomattavasti vähemmän palamatonta orgaanista ainetta. Kentän 1 lentotuhkan hehkutushäviö oli huomattavasti pienempi kuin kentässä 2. Tuhkista analysoitiin ulkopuolisen analyysipalvelun toimesta REE-pitoisuudet sekä raskasmetallipitoisuudet. Nämä tulokset on esitetty taulukoissa 4 ja 5.

TAULUKKO 4. Energiatuotantolaitoksen lentotuhkanäytteiden REE-pitoisuudet (mg/kg ka.) (analyysit ALS Global)

	Sähkösuodattimen kenttä 1	Sähkösuodattimen kenttä 2		Sähkösuodattimen kenttä 1	Sähkösuodattimen kenttä 2
Skandium	5,27	7,55	Terbium	0,329	0,54
Yttrium	11,8	18,7	Dysprosium	2,13	3,17
Lantaani	13,5	21,4	Holmium	0,461	0,701
Cerium	27,2	43,7	Erbium	1,21	1,88
Praseodyymi	3,28	5,61	Tulium	0,189	0,268
Neodyymi	13,1	22,3	Ytterbium	1,17	1,71
Samarium	2,52	4,29	Lutetium	0,222	0,322
Europium	0,885	0,956			

Harvinaisten maametallien kohdalla näkyy pieniä eroja sähkösuodattimen kenttien välillä. Kentän 2 lentotuhkanäyte näyttäisi sisältävän enemmän REE-metalleja kuin kenttä 1. Suuria eroja kenttien välillä ei ole, mutta selkeimmin ero näkyy ceriumin, neodyymin, lantaanin ja yttriumin kohdalla. Toisaalta pitoisuudet eivät välttämättä ole muutenkaan kovin suuria, joten se itsessään nostaa jo prosentuaalisten erojen merkittävyyttä.

TAULUKKO 5. Energiatuotantolaitoksen lentotuhkanäytteiden raskasmetallipitoisuudet (mg/kg ka.) (analyysit ALS Global)

	Sähkösuodattimen kenttä 1	Sähkösuodattimen kenttä 2		Sähkösuodattimen kenttä 1	Sähkösuodattimen kenttä 2
Antimoni, Sb	< 0,50	1,08	Litium, Li	19	22,2
Arseeni, As	4,52	17,5	Lyijy, Pb	9	40
Barium, Ba	486	95,6	Mangaani, Mn	2 130	7 280
Beryllium, Be	0,491	0,604	Molybdeeni, Mo	1,49	6,23
Elohopea, Hg	< 0,20	< 0,20	Nikkeli, Ni	17,8	31,7
Fosfori, P	4 750	13 100	Rauta, Fe	28 100	39 100
Hopea, Ag	< 0,50	< 0,50	Sinkki, Zn	416	1 760
Kadmium, Cd	1,36	5,33	Strontium, Sr	304	851
Koboltti, Co	5,76	9,05	Tina, Sn	< 1,0	2
Kromi, Cr	20,8	31,4	Tallium, Tl	< 0,50	< 0,50
Kupari, Cu	39,8	108	Vanadiini, V	29,4	41

Raskasmetallien kohdalla näkyi jonkin verran eroja sähkösuodattimen kenttien välillä. Suurimmat erot näkyivät bariumin, fosforin, kuparin, mangaanin, raudan, sinkin ja strontiumin välillä. Tietyt raskasmetallit kuten kadmium, arseeni, ja sinkki tiivistyvät usein pienten hiukkasten pinnalle, ja laskeutuvat näin ollen sähkösuodattimen jälkimmäisessä kentässä. Tulosta tukevat aiemmin tehdyt tutkimukset, joissa myös sähkösuodattimen kentän 2 tai kentän 3 tuhkanäytteet sisältävät suurempia pitoisuuksia raskasmetalleja kuin kentän 1 lentotuhka (Soininen 2018).

LÄHTEET

Soininen, H., 2018. Improving the environmental safety of ash from bioenergy production plants. Lappeenranta University of Technology. Doctoral Dissertations, 837, 71 p. ISBN 978-952-335-320-6.



XAMK
KEHITTÄÄ