



TEKNILLINEN TIEDEKUNTA

Metallien talteenotto kiertotaloudessa

Samu Anttila

TUTKINTO-OHJELMA

Kandidaatintyö

Tammikuu 2024

TIIVISTELMÄ

Metallien talteenotto kiertotaloudessa

Samu Juhani Anttila

Oulun yliopisto, Prosessitekniiikan kandidaatin tutkinto ohjelma

Kandidaatintyö 2024

Työn ohjaajat yliopistolla: Juha Ahola, Marja Mikola

Happouutto on jo käytössä oleva käsittelytapa yhdyskuntajätteenpoltossa syntyneelle lentotuhkalle. Lentotuhka on se osuus yhdyskuntajätteenpoltossa syntyneestä tuhkasta, joka pyrkii kaasujen mukaan. Lentotuhka sisältää arvokkaita metalleja ja raskasmetalleja. Arvokkaiden metallien erottamista tuhkasta on haluttua niiden rahallisen arvon ja vastaavasti raskasmetallien erottamista tuhkan mahdollisen jatkokäytön takia. Happouutto on uuttomenetelmä, jossa liuottimena käytetään happovesiliuosta. Uutettaessa tavoitteena on saada halutut metallit liukenemaan nestemäiseen muotoon, josta ne voidaan myöhemmin erotella jatkokäsittelyllä. Lentotuhkan voidaan esikäsitellä ennen happouuttoa pesemällä se vedellä, jolloin veteen liukenee happoa kuluttavia emäksisiä aineita. Yleisesti parhaita tuloksia happouutosta on saatu mineraalihapoilla. Mineraalihapoista parhaiten happouuttoon soveltuu suolahappo sen ominaisuuksien ansiosta. Sveitsissä on jo toiminnassa yhdyskuntajätteen poltossa syntyvän lentotuhkan happokäsittelylaitos, jossa käytetään suolahappoa happouuttoprosessissa.

Tässä työssä tutkittiin kokeellisesti, soveltuuko muurahaishappo liuottimeksi ei esipestyille lentotuhkalle happouutossa. Kokeissa tutkittiin hapon väkevyyden ja neste/kiinteä -suhteen vaikusta metallien liukenemiseen. Kokeet suoritettiin myös suolahapolla vertailun vuoksi. Happouutolla käsitelty tuhka tutkittiin ennen ja jälkeen happouuton XRF-analyysillä. Tuloksissa todetaan, että muurahaishappoa voi käyttää happouutto happona, mutta suolahappo soveltuu silti sitä paremmin metallien erottamiseen lentotuhkasta.

SISÄLLYSLUETTELO

1 Johdanto	4
2 Kirjallisuuskatsaus	5
2.1 Lentotuhka.....	5
2.2 Happouutto	5
2.3 Happojen vaikutus lentotuhkaa uutettaessa	6
2.4 Happouutto lentotuhkan käsittelynä.....	7
2.5 Happouutto teollisuudessa	8
3 Tutkimuksen suorittaminen.....	10
3.1 Koesuunnitelma.....	10
3.2 Kokeiden suoritus.....	11
4 Tulosten tarkastelu	13
4.1 Lentotuhkan koostumus	13
4.2 H/T vaikutus liukoisuuteen	15
4.3 L/S vaikutus happouuttoon	21
5 Johtopäätökset ja suositukset	26
LÄHDELUETTELO	28

1 JOHDANTO

Elämme kiertotaloudessa, jossa olemme tottuneet tiettyyn elintasoon ja palveluihin. Tarveaineet ja palvelut tuotetaan maapallon resursseja käyttäen ja muuttamalla materiaaleja halutuiksi. Tämän mahdollistaa teollisuus ja raaka-aineiden järkevä käyttö. Kehitys kuitenkin on aiheuttanut sen, että tuotamme suuria määriä jätettä niin teollisuudessa kuin myös kotitalouksissa. Maapallon raaka-ainevarat eivät ole ehtymättömiä ja siksi kierrättäminen sekä raaka-aineiden uudelleenkäyttö tulee olemaan tulevaisuudessa yhä tärkeämpää.

Yhdyskuntajäte on yleistermi syntyvälle jätteelle, jota ihmisten toiminta tuottaa. Yhdyskuntajätettä voidaan säilyttää kasaamalla sitä kaatopaikoille tai sitä voidaan hyödyntää uudelleen raaka-aineina ja energiana. Yhdyskuntajätteen hyödyntäminen polttamalla vähentää sen viemää varastointitilaa ja mahdollistaa resurssien uudelleen käytön. Poltettaessa yhdyskuntajätteestä syntyy energiaa ja tuhkaa, joka sisältää teollisuudelle arvokkaita metalleja kuin myös raskasmetalleja. Arvokkaat metallit pyritään erottamaan tuhkasta niiden rahallisen arvon takia. Raskasmetallien erotus tuhkasta on tärkeää tuhkan jatkokäytön mahdollistamiseksi esimerkiksi täyttömateriaalina tai rakennusmateriaalina.

Happouutto on kemiallinen käsittely, jossa kiinteästä materiaalista liuotetaan liuottimeen liukenevia aineita. Happouuttoa voidaan toteuttaa joko painovoimalla tai paineistetussa astiassa. Valittaessa happouuttoon käytettävää happoa on tärkeää tietää, mitä halutaan erottaa. Happouutossa voidaan käyttää useita mineraalihappoja, mutta myös orgaanisia happoja. Tässä työssä tarkastellaan jo olemassa olevia tutkimuksia happouuton käytöstä metallien talteenotossa ja perehdytään, mitä happoja on tähän käyttötarkoitukseen tutkittu. Lisäksi vertaillaan tutkimuksien tuloksia ja menetelmiä.

Tässä työssä tutkitaan kokeellisesti muurahaishapolla metallien uuttamista tuhkasta ei-paineistetussa astiassa. Muurahaishapon käyttöä happouuttoon tuhkasta metalleja talteen otettaessa ei ole vielä tutkittu ja siksi tutkimus on tarpeellinen. Tuloksien perusteella tarkastellaan hapon väkevyyden ja sakeuden vaikutusta metallien liukenemiseen.

2 KIRJALLISUUSKATSAUS

2.1 Lentotuhka

Yhdyskuntajätteen varastointi ei ole tulevaisuuden kannalta kestävä ratkaisu, vaan parempi vaihtoehto olisi hyödyntää sitä polttamalla ja kierrättämällä syntyvä lentotuhka raaka-aineeksi. Polttaminen vähentää huomattavasti tilavuutta, jonka yhdyskuntajätteen säilytys veisi. Lentotuhkaa syntyy palamisreaktiossa sivutuotteena. Lentotuhka on se osuus tuhkasta, joka hienojakoisuutensa ansiosta pyrkii palamisreaktiossa syntyvän kaasun mukana pois. Lentotuhka sisältää monia arvokkaita ja teollisuuden kannalta tärkeitä hivenaineita. Se sisältää yleensä piitä, natriumia, kaliumia, klooria, kalsiumia, alumiinia, rikkiä, rautaa ja magnesiumia. (Wang ym., 2021) Lisäksi lentotuhka sisältää merkittäviä määriä raskasmetalleja ja teollisuuden tärkeitä metalleja. Lentotuhkaa pystytään hyödyntämään raaka-aineeksi usean eri materiaalin tuotannossa. Esimerkkejä ovat sementti- ja betonituotteiden valmistus, rakenteellinen täyttö- ja peitemateriaalina hyödyntäminen, tie- ja päällystekäyttö, rakennusmateriaalina ja täyttömateriaalina käyttö (Ahmaruzzaman, 2010, s. 331). Lentotuhkan esikäsittely on tärkeää, etteivät sen sisältämät nykyiselle yhteiskunnalle arvokkaat metallit mene hukkaan ja etteivät sen sisältämät ympäristölle haitalliset metallit pääse saastuttamaan luontoa.

2.2 Happouutto

Uutto on kemiallinen erotusmenetelmä, jossa liuotetaan kiinteästä materiaalista liukenevaa ainetta liuottimeen. Uuttamista voidaan käyttää tuotantoprosessina, jolloin tuotettava aine on liuottimen ja liukenevan materiaalin seos, tai erotus prosessina, jossa tuotettavasta materiaalista erotetaan jotain ei haluttuja epäpuhtauksia pois. Uutettaessa uutettavaa materiaali liukenee liuottimeen tai se voi myös reagoida liuottimen kanssa muodostaen seoksen. Nestemäinen yhdiste voidaan erottaa kiinteästä materiaalista esimerkiksi suodattamalla. (Richardson ym., 2002, s. 502) Happouutto on kemiallinen uuttomenetelmä, jossa liuottimena toimii joko mineraalihappo tai orgaanien happo. Hapolla uutettaessa uutettava materiaali voi joko liueta happoliuokseen tai reagoida sen kanssa.

Happouuttoon vaikuttaa eniten uutettavan materiaalin koostumus ja happo, jota liuottamiseen käytetään. Liuotin tulee valita sen mukaan, mitä uutettavasta materiaalista halutaan erottaa. Uuton nopeuteen voi kuitenkin vaikuttaa myös moni muu tekijä. Uutettaessa liukeneminen tapahtuu uutettavan materiaalin pinnalla, mikä tarkoittaa, että mitä pienempi partikkelikoko uutettavassa materiaalissa on, sitä isommalla pinta-alalla voi tapahtua liukenemistä tai kemiallisia reaktioita. Kuitenkin mitä pienempi partikkelikoko materiaalissa on, sitä haastavampaa nesteen erottaminen kiinteästä materiaalista on. Lämpötilan nostamisella voi olla positiivisia vaikutuksia uuton nopeuteen, koska liukoisuus kasvaa yleensä lämpötilan nousun myötä (Richardson ym., 2002, s. 503).

Lentotuhkan käsittelyssä on huomattu, että varsinkin pH:lla on merkitystä materiaalien reagoimiseen. Myös nesteen määrällä suhteessa kiinteään on merkittävä vaikutus happouuton saantoon. Hapon määrää merkitään H/T (mol/kg):

$$\frac{H}{T} = \frac{\text{Paljonko } H^+ \text{ - ioneita lisätty}}{\text{Tuhkan massa}} \left(\frac{\text{mol}}{\text{kg}} \right) \quad (1)$$

Nesteen määrä suhteessa kiinteään merkitään L/S (l/kg):

$$\frac{L}{S} = \frac{\text{Liuottimen tilavuus}}{\text{Tuhkan massa}} \left(\frac{\text{l}}{\text{kg}} \right) \quad (2)$$

(Herck ym., 2000). Happouuton on todettu olevan melko hyvä ja vakiintunut käsittelyprosessi lentotuhkan jatkokäyttöä varten. Erilaisten happojen käytöstä on paljon tutkimusta ja happojen tehokkuus vaihtelee suuresti. Happouutettaessa lentotuhkaa on hyvä tietää, että happoa tarvitaan suuria määriä, lentotuhkan sisältämien emäksisten yhdisteiden takia (Tang & Steenari, 2016).

2.3 Happojen vaikutus lentotuhkaa uutettaessa

Tangin ja Steenarin 2016 julkaisemassa tutkimuksessa tarkasteltiin suola-, typpi- ja rikkihapon vaikutuksia lentotuhkan happouuttoon. Tutkimuksessa tarkasteltiin pH, L/S-suhdetta ja lämpötilan vaikutusta. pH:n vaikutusta tarkastelevissa kokeissa tuloksista nähdään suolahapon soveltuvan näistä edellä mainituista hapoista parhaiten liuottimeksi,

koska sillä saatiin parhaiten erottumaan kupari, sinkki, kadmium ja lyijy. Rikkihappo toimi lähes samoin lukuun ottamatta sen vaikutusta lyijyyn. Rikkihappo aiheuttaa lyijyn saostumisen lyijysulfaatiksi. Saostumisen takia sitä ei pystytä erottamaan lentotuhkasta vaan se jää jäännöstuhkaan. Riippuen tuhkan mahdollisesta jatkokäytöstä tämä voi olla epähaluttua, sillä lyijysulfaatti määritellään myrkylliseksi aineeksi. pH tutkimuksissa käy myös ilmi, että tuhkan ja liuottimen tasapainottumisessa kestää noin 20 tuntia hapon pH:n ollessa kolme. Ajallisesti teollisessa mittakaavassa 20 tuntia on pitkä aika, minkä vuoksi tämä ei välttämättä olisi kannattavaa. Saavutetulla pH:lla toki on tähän vaikutusta. Tutkimuksessa pH:n ollessa alle kaksi tuhkasta liukeneva osuus liukenee paljon nopeammin. (Tang & Steenari, 2016) pH:n ollessa kaksi mineraalihappojen liuotus ominaisuudet olivat parhaita (Huang ym., 2011; Tang & Steenari, 2016). pH tutkimuksissa L/S-suhde oli 20. Toisessa osassa Tang ja Steenari 2016 tutkimusta tarkastellaan L/S suhteen vaikutusta happouuttoon. Tutkimuksissa suolahapon määrän nostamisella suhteessa tuhkaan määrään oli positiivisia vaikutuksia suurimmalle osalle metalleista, mutta lyijyn liukenemiseen se vaikuttaa negatiivisesti (Tang & Steenari, 2016). Vaikka lyijyä pystytään osittain liuottamaan, sen liuotus ei ole optimaalista. Suolahapon ja rikkihapon ongelmaksi mainitaan etteivät ne pysty liuottamaan lyijyn muodostamia $PbSO_4$ ja $PbCl_2$ niukkaliukoisia suoloja (Huang ym., 2011).

Happouuttoon soveltuu mineraalihappojen lisäksi myös osa orgaanisista hapoista. Orgaanisten hapoista lupaavia tuloksia on antanut sitruunahappo, jolla pystyttiin liuottamaan hyvällä saannolla alumiinia, kalsiumia, kuparia, sinkkiä ja lyijyä. Sen huomattiin myös pystyvän liuottamaan 67% tuhkassa olevasta raudasta. Sitruunahapon oli tehokkaampi liuotin pH:n ollessa kolme kuin suolahappo, rikkihappo tai typpihappo ja sen todettiin saavuttavan tyydyttäviä liuotusarvoja 20 minuutissa L/S ollessa 40 (Huang ym., 2011).

2.4 Happouutto lentotuhkan käsittelynä

Happouutto on hyvä erotusmenetelmä. Se takaa hyvän saannon lähes kaikille arvokkaille metalleille ja myös myrkyllisille metalleille, ei kuitenkaan yhtäaikaisesti. Vaikka esimerkiksi suolahapolla saadaan melko hyviä tuloksia yleisesti, se ei silti pysty irrottamaan kaikkea, vaikka sen määrää tai konsentraatiota nostettaisiin. On selvää, että tuhkan kemia ja fysikaalinen rakenne vaikuttavat tuhkassa olevien metallien

liukenemiseen, tämän vuoksi onkin tärkeää tutkia tuhkan koostumusta ja tietää, mitä tuhkasta halutaan ulos (Tang & Steenari, 2016). Täydelliseen metallien erottamiseen voidaan joutua tekemään kaksi erillistä happouuttoa eri hapoilla, jotka valitaan tuhkan ominaisuuksien ja erotettavien metallien mukaan. Happouuttoa edeltävän vedellä tehtävän esipesun on myös todettu olevan hyvä esikäsittely, sillä lentotuhka sisältämät kalsium, natrium, kalium ja kloori voivat kuluttaa happojen tehoa merkittävästi, minkä takia niiden erottaminen on rahallisessa mielessä järkevää (Fedje ym., 2010; Huang ym., 2011). Tuhkalle vedellä tehtävällä esipesulla on myös todettu olevan muita hyviä vaikutuksia. Se vaikuttaa happouuton tehokkuuteen, sillä sen jälkeen tuhka jää huokoiseksi, jolloin tuhkan reaktiopinta-ala kasvaa, mikä tehostaa sen jälkeistä happouuttoa (Fedje ym., 2010).

2.5 Happouutto teollisuudessa

Happouuttoa käytetään teollisessa mittakaavassa jätteenpolton yhteydessä syntyvän lentotuhkan käsittelyyn melko vähän. Sveitsissä kuitenkin lentotuhkaa käsitellään happouutolla. Prosessia kutsutaan FLUWA-prosessiksi, ja se on ollut toiminnassa 1995 vuodesta lähtien. Sveitsin jätteenpoltossa poltetaan myös elektroniikkaa ja paristoja, minkä vuoksi lentotuhka rikastuu arvokkaista- ja raskasmetalleista. Lentotuhka koostuu 6,6 % sinkistä, 1,9 % lyijystä, 0,6 % kuparista ja 0,05 % kadmiumista. (Weibel ym., 2021) Sveitsin jätteenpoltossa syntyvä lentotuhka on huomattavasti enemmän arvokkaita metalleja ja raskasmetalleja, kuin Suomen yhdyskuntajätteenpoltossa syntyvään lentotuhkaan verrattuna. Tämä selittää miksi lentotuhkan käsittely happouutolla on käytössä Sveitsissä, mutta ei Suomessa.

Fluwa-prosessi hyödyntää kolmea ylivuotoreaktoria. Uuttoaika on kaiken kaikkiaan 60 minuuttia, joka koostuu 20 minuutista reaktoria kohti. Reaktoreihin syötetään suolahappoliuosta. FLUWA-prosessiin syötetään kiinteän lentotuhkan lisäksi savukaasujen puhdistuksesta peräisin olevaa pesuvettä, joka on emäksistä. Reaktoreiden jälkeen uuttoliuos ohjataan nauhasuodattimelle, jolla erotetaan happoliuos ja kiinteä tuhka. Lopputuotteina saadaan erillään oleva happoliuos ja metalliköyhä tuhkasakka. Edellä mainitussa sveitsiläisessä happokäsittelylaitoksessa tuhkasakkaa ei varsinaisesti hyödynnetä raaka-aineena, vaan se varastoidaan kaatopaikalle. Happoliuosta voidaan jatkokäsittää ja erottaa siitä metalleja erilleen. FLUWA-prosessissa syntyvää

happoliuosta on tarkoitus käsitellä FLUREC-prosessilla, jossa tavoitteena on tuottaa puhdasta sinkkiä ja sivutuotteina lyijyä, kadmiumia ja kuparia. (Weibel ym., 2021)

3 TUTKIMUKSEN SUORITTAMINEN

3.1 Koesuunnitelma

Tämän työn kokeellisessa osuudessa testattiin muurahaishapon vaikutusta yhdyskuntajätteen poltossa syntyneeseen lentotuhkan uuttamiseen ilman esipesua. Kokeissa tarkasteltiin sakeuden ja hapon väkevyyden vaikutusta muurahaishapon liuotuskykyyn. Vertailukohteeksi tehtiin suolahapolla samat kokeet. Kokeita suoritettiin yhteensä 12 kappaletta. Kokeet suoritettiin taulukon 1 koesuunnitelman mukaisesti.

Taulukko 1. Työssä käytetty koesuunnitelma.

Näyte	Happo	Vahvuus (M)	Sakeus (%)
MVS31	HCOOH	1	10
MVS32	HCOOH	1	15
MVS33	HCOOH	1	20
MVS34	HCOOH	2	10
MVS35	HCOOH	2	15
MVS36	HCOOH	2	20
MVS37	HCl	1	10
MVS38	HCl	1	15
MVS39	HCl	1	20
MVS40	HCl	2	10
MVS41	HCl	2	15
MVS42	HCl	2	20

Sakeuden muutoksen vaikutusta testattiin muuttamalla tuhkan määrää ja pitämällä nestemäisen hapon määrä vakiona. Tuhkan massat ja hapon liuosmäärät kuvattu taulukossa 2.

Taulukko 2. Tuhkan ja hapon määrät eri sakeuksilla.

Sakeus	Tuhka m (g)	Happo V (ml)	L/S
10 %	5	50	10,00
15 %	7,5	50	6,67
20 %	10	50	5,00

pH vaikutusta tutkittiin tekemällä molemmille hapoille taulukon 2 mukaiset sakeuskokeet 1 molaarisella ja 2 molaarisella hapolla. Tämä toistettiin sekä muurahaishapolla, että suolahapolla vertailun vuoksi.

3.2 Kokeiden suoritus

Happouutto suoritettiin suljetussa näyteastiassa. Jotta tuhka ei laskeutuisi näyteastian pohjalle, käytettiin magneettisekoittajaa. Happouutto toteutettiin 50 °C lämpötilassa uunissa. Tuhkan annettiin liueta happoon puolen tunnin ajan. Uuton jälkeen tuhkasta suodatettiin neste erilleen imusuodatuksella. Suodatuksessa käytettiin 1,2 µm suodatinpaperia. Irralleen saatu neste suodatettiin lisäksi 0,4 µm ruiskusuodattimen läpi. Suodatettuun nesteeseen lisättiin happoa, jotta uuton jälkeistä saostumista ei tapahtuisi. Suodatettu tuhka kerättiin ja kuivattiin 105 °C uunissa. Tuhka punnittiin ennen happouuttoa ja kuivauksen jälkeen.

Taulukko 3. Suodatetun liuoksen happamoitus

Näyte	Happo	Vahvuus (M)	pH	Liuokseen lisätty HCl (ml)
MVS31	HCOOH	1	3,5	2,5
MVS32	HCOOH	1	4,5	2,5
MVS33	HCOOH	1	5,5	2,5
MVS34	HCOOH	2	3,0	2,5
MVS35	HCOOH	2	4,0	2,5
MVS36	HCOOH	2	4,5	2,5
MVS37	HCl	1	1,5	0,4
MVS38	HCl	1	3,5	0,4
MVS39	HCl	1	5,0	0,4
MVS40	HCl	2	1,0	0,4
MVS41	HCl	2	1,0	0,4
MVS42	HCl	2	2,5	0,4

Taulukossa 3 on kuvattu happouuton suodatetun uuttoliuoksesta mitattu pH ja myös uuttoliuokseen lisätyn väkevän HCl liuoksen määrä. HCl liuosta lisättiin, kunnes pH oli vähintään 2. Tarkoituksena oli analysoida suodatettu neste, mutta neste muodosti noin viikon sisällä saostumaa, joka myöhemmin muutti suodoksen hyytelömäiseksi geeliksi. Geelin muodostuminen esti nesteen analysoinnin. Vastaavanlaisiin ongelmiin on törmätty

muissakin tutkimuksissa. Hyytelön muodostuminen voi johtua liuoksen ylikyllästymisestä joidenkin komponenttien suhteen. (Tang & Steenari, 2016)

Jäännöstuhka analysoitiin XRF:llä, joka on tapa määrittää kemiallisten alkuaineiden määrän. XRF toiminta perustuu röntgensäteiden ja materiaalin välillä tapahtuvaan vuorovaikutukseen. (*What Is X-Ray Fluorescence (XRF)*, 2023) Tällä menetelmällä pystytään siis selvittämään mistä alkuaineista tuhka koostuu ennen ja jälkeen happouuton, mutta ei mitä yhdisteitä se sisältää.

4 TULOSTEN TARKASTELU

4.1 Lentotuhkan koostumus

Lentotuhkan koostumus määritettiin XRF:llä tuhkasta, jolle ei suoritettu happouuttoa. Tuhkan koostumus on ilmaistu taulukossa 4 massaprosentteina.

Taulukko 4. Lentotuhkan koostumus.

Alkuaineet	Lentotuhka (m%)	Alkuaineet	Lentotuhka (m%)
O	39,8294	Fe	9,9204
Na	2,2832	Co	0,0131
Mg	1,7304	Ni	0,0197
Al	4,7917	Cu	0,3018
Si	10,2835	Zn	0,3370
P	1,2040	As	0,0174
S	4,5805	Br	0,0294
Cl	1,3251	Rb	0,0118
K	2,0620	Sr	0,0779
Ca	19,2731	Zr	0,0260
Ti	1,1248	Sb	0,0180
Cr	0,0490	Ba	0,1339
Mn	0,4283	Pb	0,1284

XRF löytää kaikki alkuaineet, mitä tuhkassa esiintyy. Tuhka koostuu 39.8 % hapesta, joka kertoo, että tuhka koostuu suurelta osin oksideista. Tuhkasta suurin osa on piitä, kalsiumia, rautaa, alumiinia ja rikkiä. Happouuton käsittelyn tarkoituksena oli tarkastella arvokkaiden metallien ja raskasmetallien talteenottoa, joten tarkastelua rajattiin pienemmälle määrällä alkuaineita. Metalleista keskitytään mangaaniin, rautaan, kupariin, sinkkiin, strontiumiin ja lyijyyn. Otetaan tarkasteluun mukaan natrium, pii, kalium ja kalsium, sillä ne muodostavat ison osan tuhkasta ja voivat kertoa kemiallisesta käyttäytymisestä. Tarkasteltavat metallit muodostavat 11,19 massaprosentin osuuden lentotuhkasta. Tästä osuudesta merkittävä määrä on rautaa.

Taulukoissa 5 ja 6 on kuvattu muurahaishapolla ja suolahapolla suoritetuissa happouutoissa liuenneiden alkuaineiden määrät. Koska XRF ei ole kaikista tarkin mittaustapa, voi tuloksissa esiintyä mittauseroita.

Taulukko 5. Muurahaishapolla liuenneen alkuaineen massa (g).

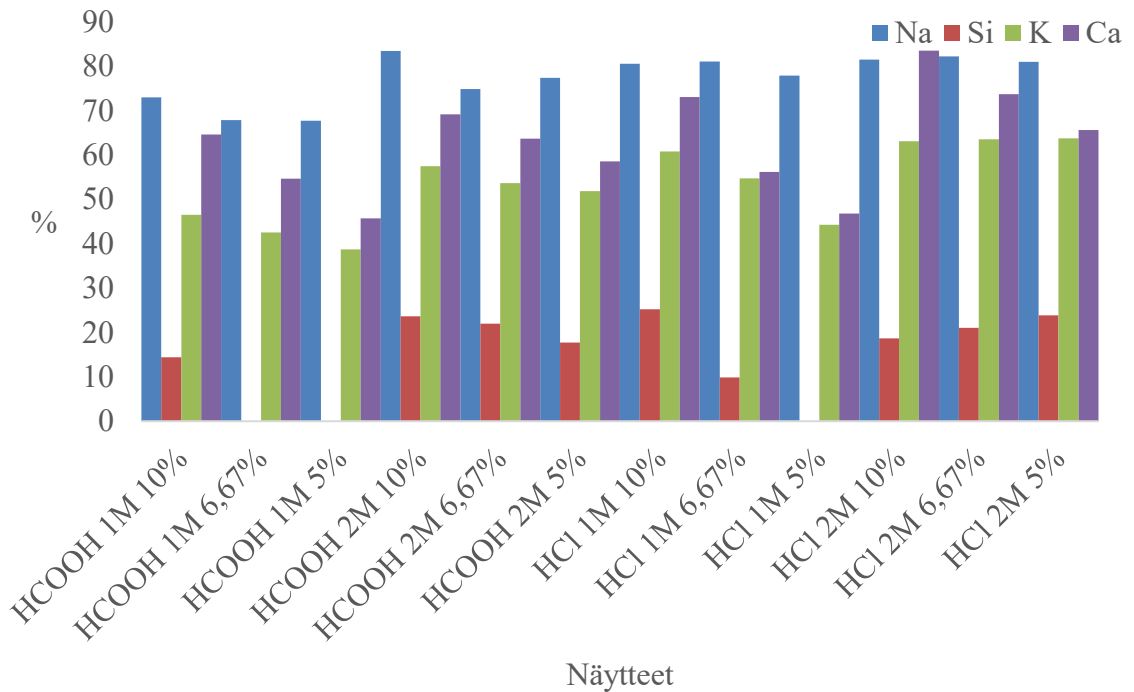
	M1	M1	M1	M2	M2	M2
M (g)	MVS31	MVS32	MVS33	MVS34	MVS35	MVS36
Na	0,0836	0,1164	0,1548	0,0958	0,1282	0,1769
Al	0,0490	0,0231	-0,0122	0,0707	0,1037	0,1093
Si	0,0744	-0,0225	-0,0718	0,1222	0,1700	0,1822
K	0,0481	0,0659	0,0799	0,0596	0,0830	0,1069
Ca	0,6244	0,7918	0,8826	0,6700	0,9211	1,1291
Mn	0,0063	0,0089	0,0094	0,0080	0,0123	0,0161
Fe	0,0076	0,0142	0,0479	0,0550	0,1025	0,1143
Cu	0,0035	0,0053	0,0066	0,0051	0,0075	0,0086
Zn	0,0076	0,0104	0,0126	0,0084	0,0124	0,0171
Sr	0,0017	0,0021	0,0021	0,0020	0,0027	0,0035
Pb	0,0007	-0,0010	-0,0004	0,0004	0,0020	0,0010

Taulukko 6. Suolahapolla liuenneen alkuaineen massa (g).

	1M	1M	1M	2M	2M	2M
M (g)	MVS37	MVS38	MVS39	MVS40	MVS41	MVS42
Na	0,0920	0,1390	0,1780	0,0931	0,1409	0,1852
Al	0,0972	0,0403	-0,0227	0,1079	0,1698	0,2149
Si	0,1298	0,0762	-0,0356	0,0962	0,1622	0,2454
K	0,0627	0,0847	0,0913	0,0651	0,0983	0,1316
Ca	0,7041	0,8127	0,9028	0,8051	1,0661	1,2672
Mn	0,0084	0,0097	0,0107	0,0102	0,0148	0,0188
Fe	0,0961	0,0530	0,0360	0,1291	0,2022	0,2242
Cu	0,0045	0,0026	0,0013	0,0059	0,0094	0,0137
Zn	0,0082	0,0122	0,0119	0,0086	0,0136	0,0181
Sr	0,0023	0,0026	0,0026	0,0027	0,0036	0,0046
Pb	0,0032	0,0017	-0,0012	0,0042	0,0063	0,0074

Taulukoissa 5 ja 6 esiintyy negatiivisia arvoja, eli XRF on mitannut alkuaineen massan olevan isompi kuin alkuperäisessä tuhassa. Tarkastelussa myöhemmin tulkitaan nämä arvot mittauspoikkeamiksi ja sen takia oletetaan, ettei tällöin alkuainetta ole liennut. Taulukoissa esimerkiksi lyijy saa melko paljon mittaus poikkeamia. Koska lyijyn erottuminen on metallien talteenoton kannalta tärkeää, tarkastellaan lyijyä, mutta oletetaan ettei sitä ole liennut näytteissä, jonka tulos on negatiivinen.

4.2 H/T vaikutus liukoisuuteen



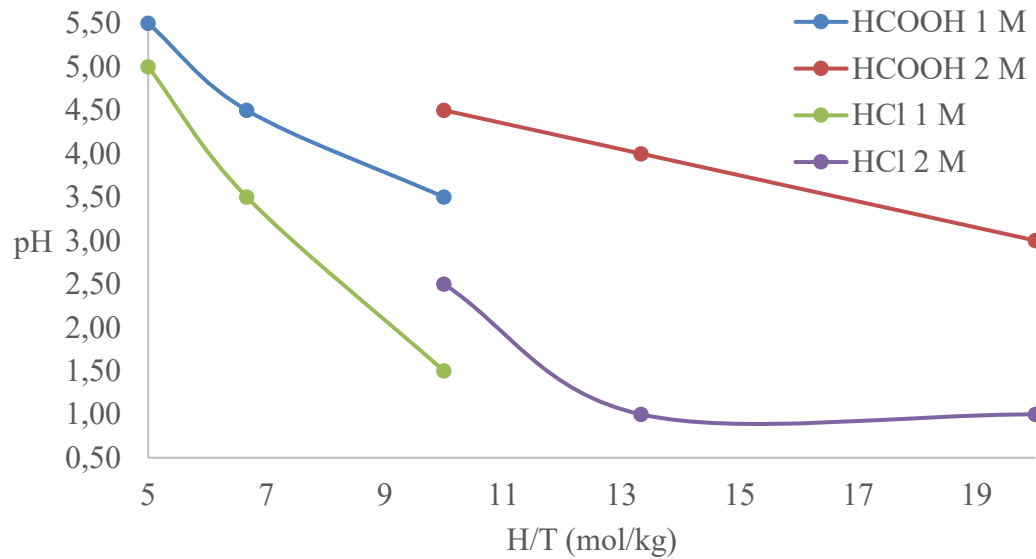
Kuva 1. Na, Si, K ja Ca liuenneet osuudet, suhteessa lähtömäärään.

Kuvassa 1 on kuvattu Na:n, Si:n, K:n ja Ca:n liuenneiden massojen prosentuaaliset osuudet alkuperäisistä alkuaineiden massoista. Ei haitallisista mineraaleista ja hivenaineista natrium, kalsium ja kalium liukenevat melko tehokkaasti, kuten oletettavissa olikin. Näiden erottaminen ei ole välttämätöntä, mutta ne nostavat liuoksen pH:ta, mikä vähentää happaman liuoksen kykyä liuottaa osaa alkuaineista. Natrium liukenee tehokkaasti kaikilla hapoilla ja sakeuksilla. Pii on selvästi niukkaliukoisin.

Happoa kuluttava vaikutus voidaan parhaiten nähdä taulukon 3 mitatusta pH arvosta ennen väkevöintiä. Reaktioseoksen happomäärää voidaan kuvata liuottimen sisältämän hapon ainemäärän ja tuhkan massan suhteen. Lasketaan kaavan 1 mukaan H/T suhde, kun massa ja molaarisuus tiedetään.

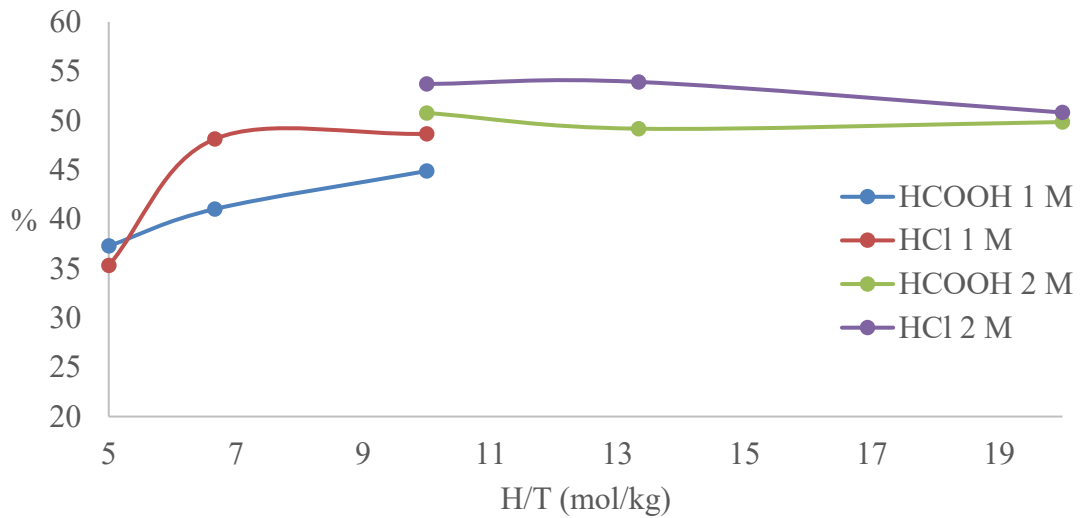
Taulukko 7. 1M ja 2M happo liuoksien H/T suhteet eri sakeuksilla.

Sakeus	H/T 1M	H/T 2M
10 %	10,0	20,0
15 %	6,7	13,3
20 %	5,0	10,0



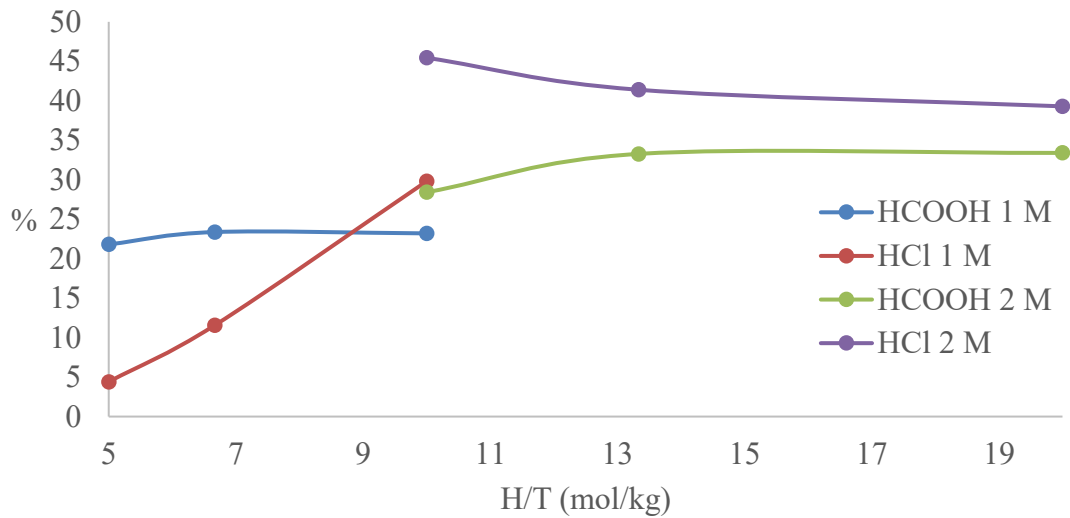
Kuva 2. Suodatetun liuoksen pH:n ja H/T:n suhde.

Kuvasta 2 pystytään näkemään, kuinka tuhkan lisääminen nostaa suodatetun liuottimen pH:ta. Suolahapolla pH pysyttelee kaikissa tapauksissa matalammalla kuin muurahaishapon pH. Tämä johtuu siitä, että suolahappo on vahva happo, ja sen protolysoitumisaste on huomattavasti suurempi kuin muurahaishapon.



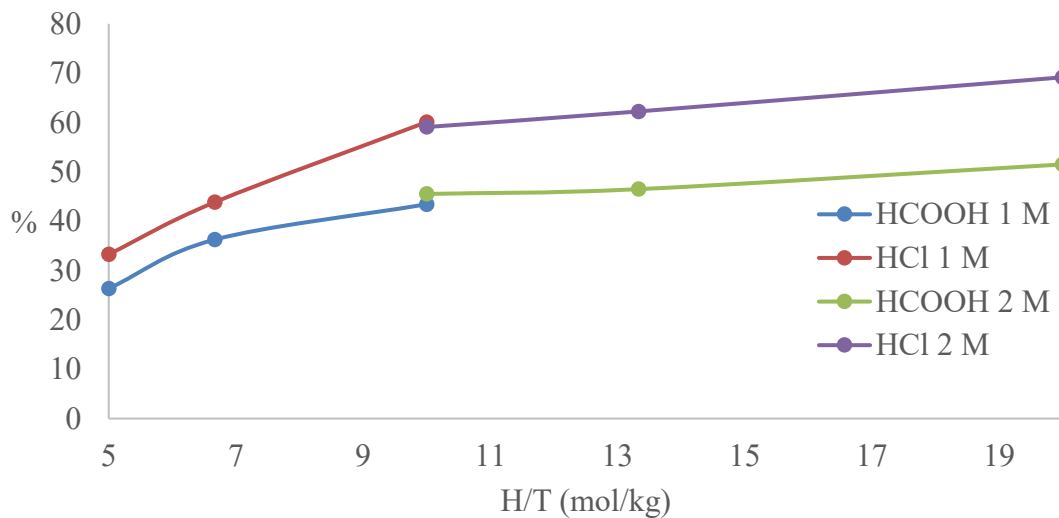
Kuva 3. H/T:n vaikutus suhteessa sinkin saantoprosenttiin.

Kuvassa 3 nähdään hapon määrän vaikutus sinkin liukenemiseen. Muurahaishapon ja suolahapon tulokset ovat yhdenmukaisia. Sinkki liukenee kuvan 3 mukaan parhaiten kaksi molaarisella suolahapolla, kun H/T on 13.3. Tällöin sinkkiä saatiin erotettua 42,7 % tuhkasta. Kaksi molaarisen suolahapon liuottavuus nousee aluksi 10–13.3 H/T:n välillä ja laskee sen jälkeen, mutta sen liuotustulokset pysyttelevät silti yli 50 %. Myös kaksi molaarinen muurahaishappo liuottaa sinkkiä tehokkaasti, mutta H/T:n kasvulla ei ole merkittäviä vaikutusta. Yksi molaarisista liuottimista suolahappo liuottaa muurahaishappoa paremmin H/T:n ollessa korkeampi ja muurahaishappo H/T:n ollessa matalampi. Kaikissa tapauksissa kaksi molaarinen muurahaishappo liuottaa sinkkiä paremmin kuin yksi molaarinen muurahaishappo.



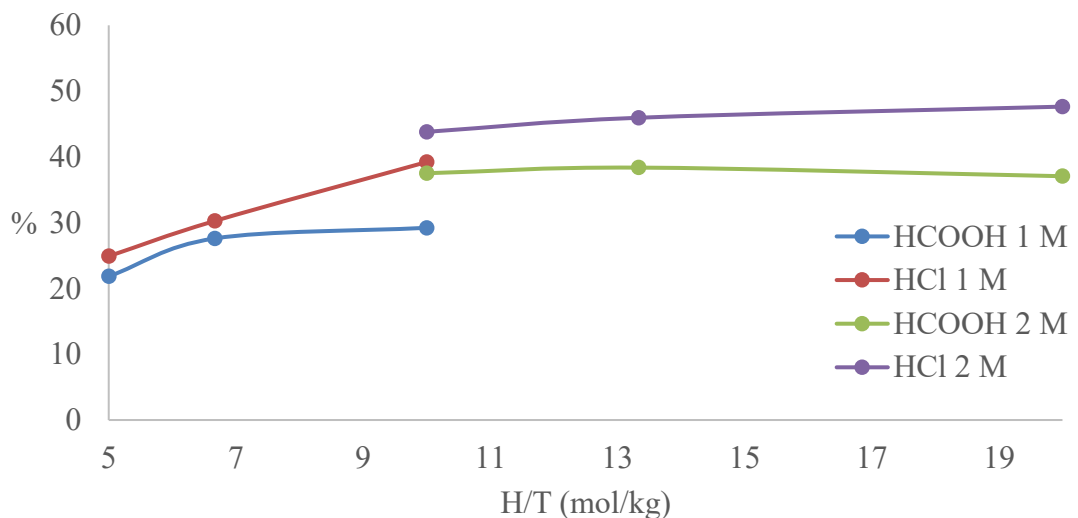
Kuva 4. H/T:n vaikutus suhteessa kuparin saantoprosenttiin.

Kuvassa 4 nähdään H/T:n vaikutus kuparin liukenemisen. Kuvasta näemme, etteivät suolahapon yksi ja kaksi molaaristen tulokset kohtaa, mikä kertoo, että liukenemiseen vaikuttaa jokin muukin, kuin vain molaarisuus ja sakeus. Kuparia saadaan parhaiten näiden kokeiden perusteella liuotettua kaksi molaarisella suolahapolla H/T:n ollessa 10. Kuvasta näemme H/T laskevan kaksi molaarisen suolahapon saantoprosenttia, mutta muutos on vähäistä. Yksi molaarisella muurahaishapolla saavutetaan jo yli 20 % saanto H/T:n ollessa matala, kun taas yksi molaariselle suolahapolle H/T kasvattaminen tuottaa paremman saannon. Suolahapolla yksi ja kaksi molaarisen liuoksien väliset erot sinkin liuottamisessa ovat suuret. Muurahaishapon tapauksessa kaksi molaarinen liuottaa sinkkiä hieman paremmin kuin yksi molaarinen liuos.



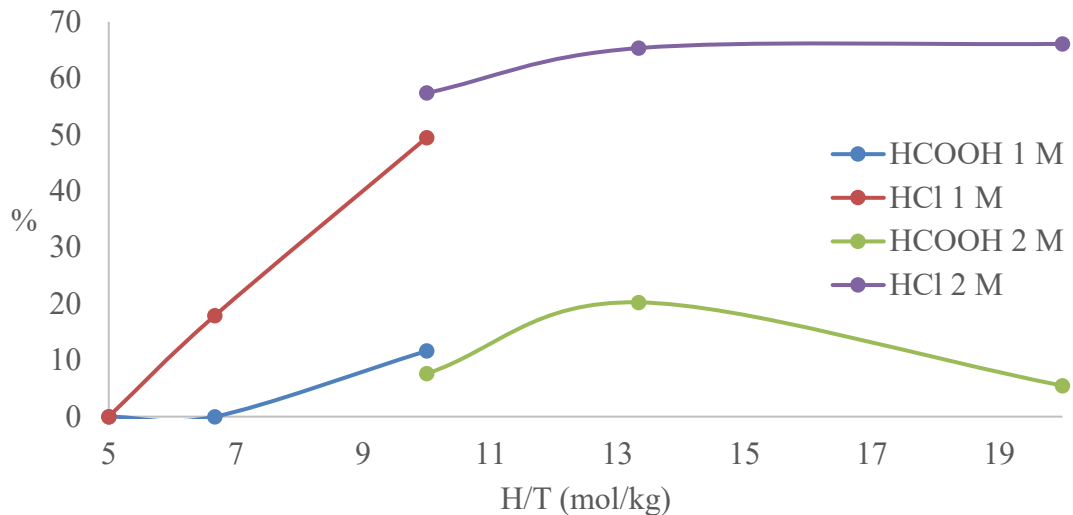
Kuva 5. H/T:n vaikutus suhteessa strontiumin saantoprosenttiin.

Kuvassa 5 on kuvattu strontiumin liukeneminen H/T:tä muutettaessa. Strontiumin liukoisuus eroaa selkeästi kuparin ja sinkin liukenemisestä. Huomattavin asia on se, että yksi molaariset tulokset yhtyvät H/T:n ollessa 10 kaksi molaarisiin tuloksiin; mitä enemmän happoa, sitä enemmän strontiumia liukenee. Kuvaajasta nähdään myös, että suolahappo on tehokkaampi liuottamaan strontiumia. Muurahaishapolla pystytään liuottamaan strontiumia, mutta heikommin kuin suolahapolla. Kuvaajasta voidaan myös todeta, että H/T:tä kasvattamisella on suurempi vaikutus suolahapolla saatuihin tuloksiin kuin muurahaishapolla.



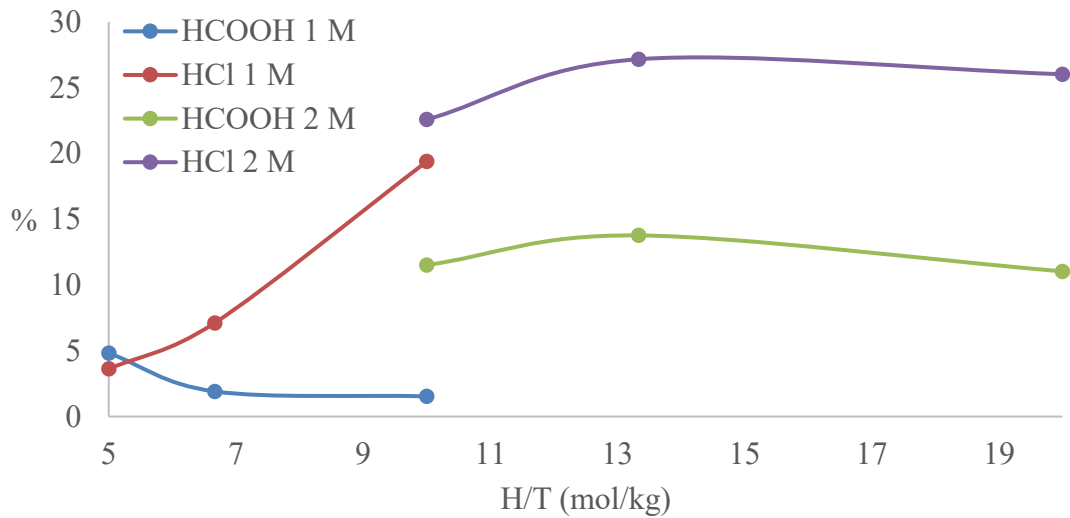
Kuva 6. H/T:n vaikutus suhteessa mangaanin saantoprosenttiin.

Kuvasta 6 nähdään mangaanin liukeneminen H/T:n eri arvoilla. Mangaanin liukeneminen on melko samanlaista strontiumin liukenemisen kanssa. Suolahapolla H/T:n nostaminen lisää liukoisuutta. Muurahaishapolla liukoisuus kasvaa, mutta lähtee niukasti laskemaan H/T:n ollessa 13.3. Suolahappo on tehokkaampi happo liuottamaan mangaania, mutta saantoprosenttien erot suolahapolla ja muurahaishapolla ovat pieniä.



Kuva 7. H/T:n vaikutus lyijyn saantoprosenttiin.

Kuvassa 7 on kuvattu lyijyn liukoisuus hapon määrän suhteen. Lyijystä on huomioitavaa, että nollassa olevat arvot ovat todellisuudessa negatiivisia, eli XRF tulosten mukaan lyijyä olisi ollut happouuton jälkeen enemmän. Tässä kuvaajassa ne on tulosten tarkastelun takia kuvattu nolliina. Lyijyn liukeneminen on melko hyvin kuvattavissa H/T:n kuvaajana eli yksi ja kaksi molaariset viivat yhtyvät melko hyvin H/T:n ollessa 10. Kuvaajasta nähdään, että suolahappo on huomattavasti tehokkaampi liuotin kuin muurahaishappo. Suolahapon tapauksessa voidaan todeta H/T:n lisäävän liukoisuutta merkittävästi. Muurahaishapolla tapahtuu lasku H/T:n arvolla 20. Siihen saakka muut kolme mittaustulosta ovat johdonmukaisesti nousevia, mutta tämä yksittäinen tulos on selkeästi muusta eroava. Kyseessä voi olla mittausvirhe. Lyijyn tulokset ovat hyvin pieniä, mikä korostaa myös mittausvirhettä.

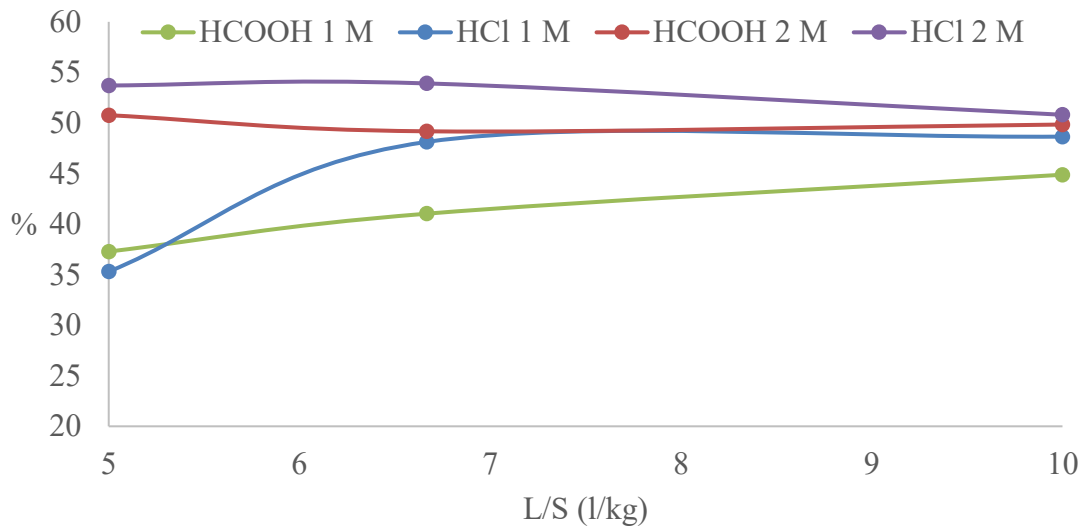


Kuva 8. H/T:n vaikutus raudan saantoprosenttiin.

Kuva 8 kuvaa raudan liukoisuutta H/T:n suhteen. Kuvaajasta voidaan huomata, että suolahapon tapauksessa raudan liukoisuus on lähes poikkeuksetta sitä parempi, mitä suurempi H/T arvo on. Kuitenkin suolahappo liuottaa parhaiten H/T:n ollessa 13.3. Sen jälkeen suolahapon saantoprosentin kasvu tasoittuu ja jopa laskee hieman. Yksi molaarinen muurahaishappo ei juuri liuota rautaa. Kaksi molaarinen muurahaishappo liuottaa selkeästi paremmin, mutta huonommin kuin suolahappo. Huomattavaa on, että muurahaishapon ja suolahapon kaksi molaaristen tulosten kuvaajat käyttäytyvät hyvin samalla tavalla.

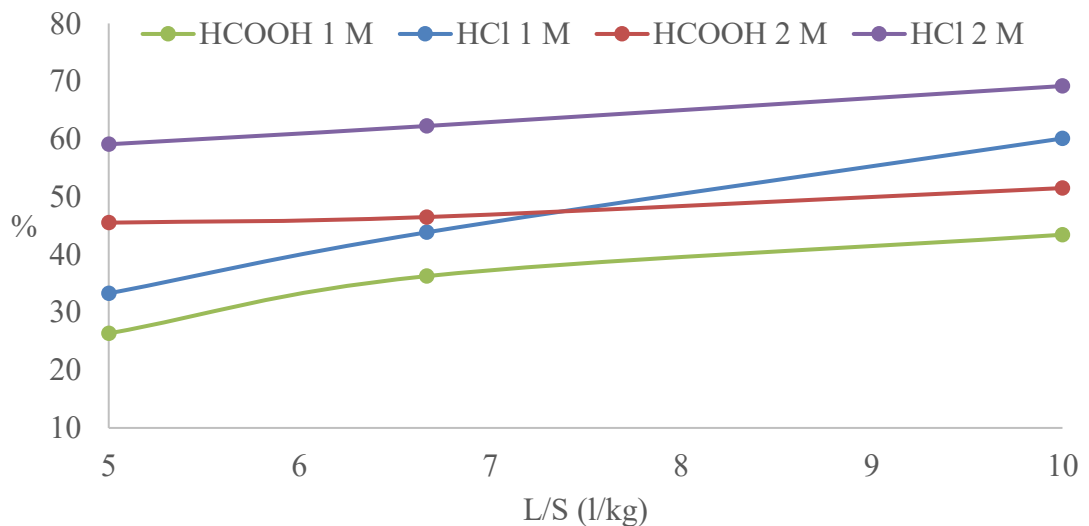
4.3 L/S vaikutus happouuttoon

Tutkitaan seoksen sakeuden vaikutusta happouuton saantoon. Tarkastellaan L/S suhteen muutoksen vaikutusta.



Kuva 9. L/S:n vaikutus sinkin liukenemiseen.

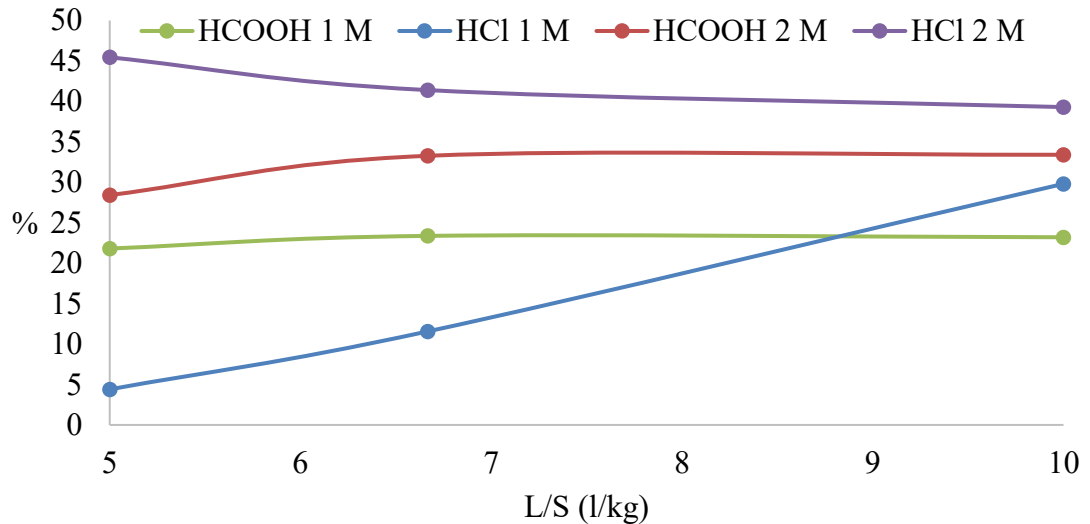
Kuvassa 9 on kuvattu sinkin liukenemisen L/S:n suhteen. Kuvaajasta nähdään selkeästi, että sakeudella on merkitystä yksi molaarisien happojen liuottavuudelle. Kaksi molaarisilla hapoilla liuottavuus laskee vähän, mutta muutos on vain kolme prosenttia joten saanto pysyy melko samana.



Kuva 10. L/S:n vaikutus strontiumin liukenemiseen.

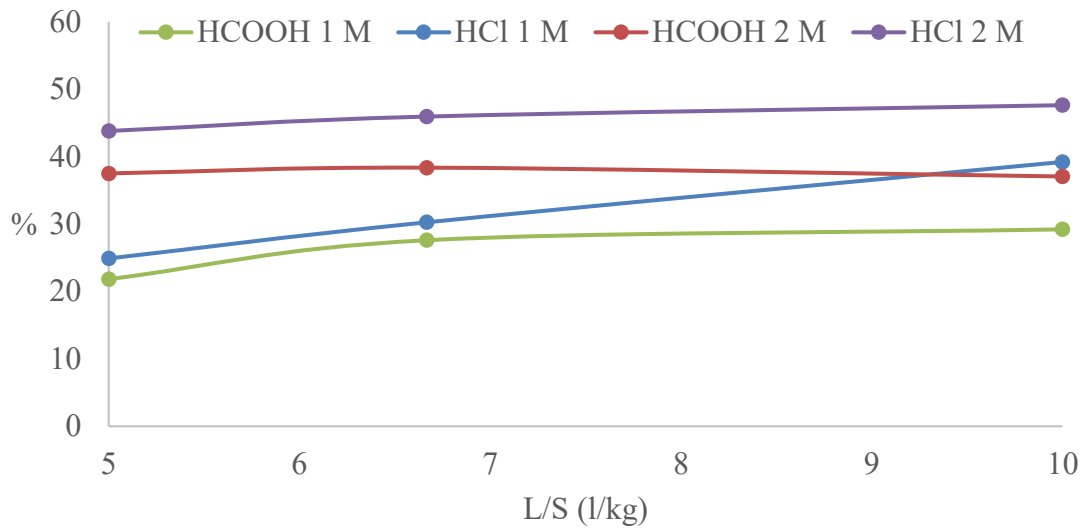
Kuvassa 10 nähdään strontiumin liukeneminen L/S:n suhteen. Kuvaajasta nähdään, että sakeuden L/S:n suhteen kasvattamisella saavutetaan paras liukoisuus. Suolahapolla saatuihin tuloksiin sakeuden muutos vaikuttaa selkeästi enemmän kuin mitä se vaikuttaa

muurahaishappoon. Yksi molaarisella suolahapolla saavutetaan myös parempi strontiumin saanto kuin kaksi molaarisella muurahaishapolla L/S:n ollessa 10.



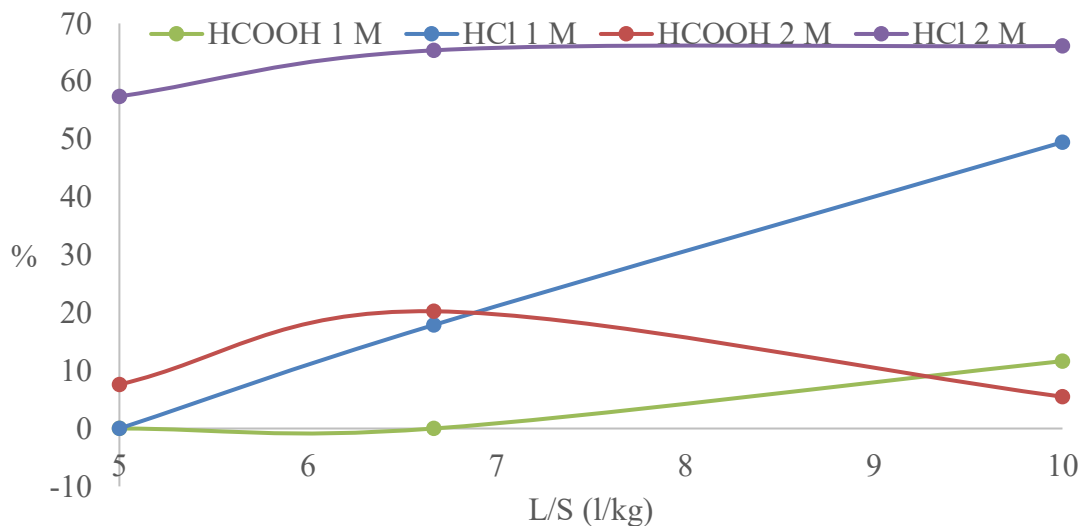
Kuva 11. L/S:n vaikutus kuparin liukenemiseen.

Kuvasta 11 nähdään, että L/S:n vaikutus kuparin liukenemiseen on varsin riippuvainen hapon vahvuudesta. Sakeuden muutos vaikuttaa merkittävimmin yksi molaarisen suolahapon saantoprosenttiin. Kaksi molaarisen suolahapon käyttäytyminen on varsin erikoista, sillä se laskee L/S:n suhteen noustessa, mutta muutos ei ole suuri. Kyseessä voi olla myös mittausvirhe. Sekä yksi kuin myös kaksi molaarisella muurahaishapolla saantoprosentti ei juuri muutu L/S:n suhteen ollessa 6.66 ja sitä suurempi. Huomioitavaa on kuitenkin, että yksi molaarisella muurahaishapolla saatiin L/S:n ollessa 5 liuotettua 21.8 % kuparia.



Kuva 12. L/S:n vaikutus mangaanin liukenemiseen.

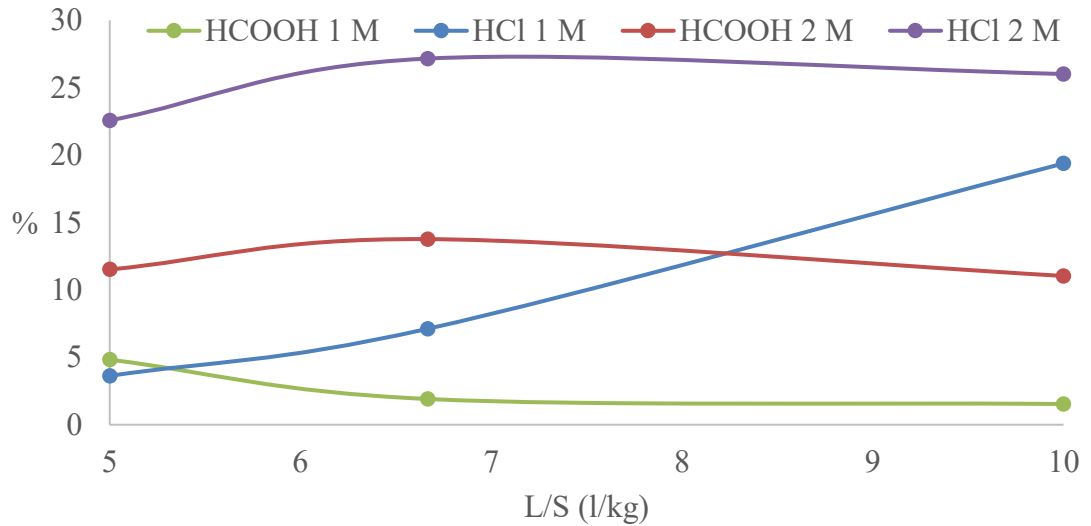
Kuvasta 12 nähdään mangaanin liukeneminen L/S:n muutoksen mukaan. Kuvasta huomataan, että L/S:n suhteen nosto vaikuttaa eniten yksi molaarisiin happoihin ja kaksi molaarisissa ei juuri tapahdu muutosta. Mangaanin liukeneminen on verrannollinen strontiumin liukenemisen kanssa.



Kuva 13. L/S vaikutus lyijyn liukenemiseen.

Kuvasta 13 nähdään lyijyn liukenemisen sakeuden muuttuessa. Kuvaajasta nähdään, että merkittävimmin L/S:n suhteen kasvattaminen vaikuttaa suolahappoon. Muurahaishaposta

saadut tulokset ovat poikkeavia, sillä niiden mukaan yksi molaarinen muurahaishappo liuottaisi lyijyä kaksi molaarista paremmin L/S:n ollessa 10.



Kuva 14. L/S vaikutus raudan liukenemiseen.

Kuvassa 14 nähdään raudan liukeneminen sakeuden muutoksena. Raudan liukeneminen käyttäytyy samankaltaisesti lyijyn, kuparin ja strontiumin liukenemistulosten kanssa. L/S:n suhteen nosto vaikuttaa eniten 1 molaariseen suolahappoon.

5 JOHTOPÄÄTÖKSET JA SUOSITUKSET

Suoritettujen kokeiden tuloksista nähdään happotyypin vaikutus yhdyskuntajätteiden poltosta syntyntä lentotuhkaa uutettaessa. Tulokset osoittavat, että neste/kiinteä -suhteella ja hapon väkevyydellä on vaikutusta tuhkan liukenemiseen. Merkittävä vaikutus liukenemiseen on myös tuhkan koostumuksella. Tulosten perusteella voidaan todeta, että molempia, muurahaishappoa ja suolahappoa, voidaan käyttää liuottimena lentotuhkaa uutettaessa. Samoin nähdään, että näiden kokeiden mukaan kummallakaan tutkitulla hapolla ei saada täysin erotettua arvokkaita metalleja ja raskasmetalleja. Liuottimen valinta täytyy siis tehdä tuhkan koostumuksen ja ominaisuuksien perusteella.

Tulosten perusteella voidaan todeta suolahapon olevan tehokkaampi liuotin kuin muurahaishappo. Tietyissä olosuhteissa osa metalleista liukenee kuitenkin myös yhtä hyvin muurahaishapolla. Muurahaishappo on selkeästi heikompi happo, joten sillä ei saavuteta vastaavaa happamuutta, kuin suolahapolla. Suolahapon parhaiksi ominaisuuksiksi havaittiin sen kyky liuottaa lyijyä ja rautaa selkeästi muurahaishappoa tehokkaammin.

Tulosten perusteella hapon väkevyydellä on vaikutus metallien liukenemiseen lentotuhkasta. Samoissa olosuhteissa väkevempi happo liuottaa poikkeuksetta paremmin metalleja kuin laimeampi happo. Neste/kiinteä -suhteella on myös vaikutus metallien liukenemiseen, mutta vaikutus on pienempi kuin hapon määrällä. Tuloksista havaittiin, että neste/kiinteä -suhteen muuttamisella on erilaisia vaikutuksia eri metallien liukenemiseen. Sakeudella ei ollut suurta vaikutusta kaksi molaarisiin happoihin, mutta vaikutus korostui yksi molaarisilla hapoilla; kun happoa on tarpeeksi, sakeuden merkitys vähenee. Suolahappoa käytettäessä sakeuden muutoksella on liukoisuutta lisäävä vaikutus, kun taas muurahaishapolla vaikutus on liuotettavasta metallista riippuvaa.

Emäksiset yhdisteet kuluttavat merkittävästi muurahaishappoa, joten tulisi tutkia muurahaishapon liuotusominaisuuksia esipestyillä lentotuhkalla. Tämä tutkimus ei myöskään ottanut kantaa lämpötilan vaikutukseen, jonka tutkiminen voisi olla järkevää, koska lämpötilan on havaittu parantavan useimpien aineiden liukenemistä. Muurahaishapon liuotusominaisuuksia olisi myös hyvä tutkia korkeammassa

nestekiinteä -suhteissa, koska orgaanisista hapoista tehdyt tutkimukset on yleensä suoritettu merkittävästi korkeammissa nestekiinteä -suhteissa.

LÄHDELUETTELO

- Ahmaruzzaman, M. (2010). A review on the utilization of fly ash. *Progress in Energy and Combustion Science*, 36(3), 327–363.
<https://doi.org/10.1016/j.pecs.2009.11.003>
- Fedje, K. K., Ekberg, C., Skarnemark, G., & Steenari, B.-M. (2010). Removal of hazardous metals from MSW fly ash—An evaluation of ash leaching methods. *Journal of Hazardous Materials*, 173(1), 310–317.
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.08.094>
- Herck, P. V., Bruggen, B. V. der, Vogels, G., & Vandecasteele, C. (2000). Application of computer modelling to predict the leaching behaviour of heavy metals from MSWI fly ash and comparison with a sequential extraction method. *Waste Management*, 20(2), 203–210. [https://doi.org/10.1016/S0956-053X\(99\)00321-9](https://doi.org/10.1016/S0956-053X(99)00321-9)
- Huang, K., Inoue, K., Harada, H., Kawakita, H., & Ohto, K. (2011). Leaching of heavy metals by citric acid from fly ash generated in municipal waste incineration plants. *Journal of Material Cycles and Waste Management*, 13(2), 118–126.
<https://doi.org/10.1007/s10163-011-0001-5>
- Richardson, J. F., Harker, J. H., Backhurst, J. R., & Coulson, J. M. (2002). *Chemical Engineering Volume 2: Vsk. 5th ed. J.F. Richardson and J.H. Harker with J.R. Backhurst*. Butterworth-Heinemann; eBook Academic Collection (EBSCOhost).
<https://pc124152.oulu.fi:9443/login?url=https://search.ebscohost.com/login.aspx?direct=true&db=e000xww&AN=92141&site=ehost-live&scope=site>
- Tang, J., & Steenari, B.-M. (2016). Leaching optimization of municipal solid waste incineration ash for resource recovery: A case study of Cu, Zn, Pb and Cd. *Waste Management*, 48, 315–322. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2016.05.012>

- Wang, H., Zhu, F., Liu, X., Han, M., & Zhang, R. (2021). A mini-review of heavy metal recycling technologies for municipal solid waste incineration fly ash. *Waste Management & Research*, 39(9), 1135–1148.
<https://doi.org/10.1177/0734242X211003968>
- Weibel, G., Zappatini, A., Wolffers, M., & Ringmann, S. (2021). Optimization of metal recovery from mswi fly ash by acid leaching: Findings from laboratory-and industrial-scale experiments. *Teoksessa Processes* (Vsk. 9, Numero 2, ss. 1–12).
<https://doi.org/10.3390/pr9020352>
- What is X-ray Fluorescence (XRF)*. (2023).
<https://www.horiba.com/int/scientific/technologies/energy-dispersive-x-ray-fluorescence-ed-xrf/what-is-x-ray-fluorescence-xrf/> (7.11.2023)