

Opinnäytetyö

TURUN AMMATTIKORKEAKOULU

Prosessi- ja materiaalitekniikka

2019

Melina Väkiparta

**RUOSTUMATTOMAN  
TERÄKSEN  
VALMISTUSPROSESSISSA  
SYNTYVÄN KUONAN KÄYTTÖ  
KALSIUMKARBONAATIN  
VALMISTUKSESSA**

OPINNÄYTETYÖ (AMK) | TIIVISTELMÄ

TURUN AMMATTIKORKEAKOULU

Prosessi- ja materiaalietsintä

2018 | 32 sivua, 23 liitesivua

Melina Väkiparta

# RUOSTUMATTOMAN TERÄKSEN VALMISTUSPROSESSISSA SYNTYVÄN KUONAN KÄYTTÖ KALSIUMKARBONAATIN VALMISTUKSESSA

Tämän opinnäytetyön toimeksiantajina olivat CrisolteQ Oy ja Tapojärvi Oy. CrisolteQ on erikoistunut tutkimaan kemian- kaivos- ja metalliteollisuuden sivuvirtoja sekä keräämään niistä muodostuvia metalleja. Tapojärvi Oy:n toiminta on keskittynyt kaivosurakointiin, materiaalinkäsittelyyn sekä tehdas- ja teollisuusprosessien hoitoon. Opinnäytetyöhön liittyvät tutkimukset suoritettiin Smart Chemistry Parkissa CrisolteQ:n laboratoriotiloissa.

Opinnäytetyö aloitettiin sammuttamalla kuona erilaisten vesipitoisten liuosten avulla ja tavoiteltiin mahdollisimman suurta kalsiumin liukenevuutta kuonasta liuokseen. Liuokseen liuenneesta kalsiumista valmistettiin kalsiumkarbonaattia eri olosuhteissa, joiden säätö kuului tutkimukseen.

Opinnäytetyön tavoitteena oli systemaattisen tutkimuksen avulla määrittää oleelliset muuttujat ja rajoittavat tekijät kuonaprosessissa sekä saostetun kalsiumkarbonaatin prosessissa. Tutkimuksen aikana selvitettiin, miten kuona liukenee eri lisäaineisiin yhdistettynä.

Loppupäätelmänä opinnäytetyölle voidaan pitää sitä, että kuonasta on mahdollista valmistaa sekä sokeriuton että muurahaishappuuton jälkeen kalsiumkarbonaattia. Parhaat uutto-olosuhteet selvittämällä voidaan vaikuttaa kalsiumkarbonaatin puhtauteen.

ASIASANAT:

Kalsium, saostettu kalsiumkarbonaatti, karbonointi, MP-AES, FTIR, muurahaishappo

BACHELOR'S THESIS | ABSTRACT

TURKU UNIVERSITY OF APPLIED SCIENCES

Chemical and Materials Engineering

2018 | 32 pages, 23 pages in appendices

Melina Väkiparta

## USE OF STEEL SLAG IN PRECIPITATED CALCIUM CARBONATE

This thesis was commissioned by CrisolteQ Oy and Tapojärvi Oy. CrisolteQ specializes in exploring the side streams of the chemical industry and metal industry and recovering metals from the side streams. Tapojärvi Oy specializes in mining, material handling and management of factory and industrial process. Bachelor's Thesis were conducted at CrisolteQ's laboratory facilities in Smart Chemistry Park, Turku.

The project was started by extinguishing the slag with various aqueous solutions and the aim was to maximize the solubility of calcium from slurry to solution. Calcium dissolved in the solution was used to produce calcium carbonate under different conditions, the optimization of which was included within in this scope of this study.

The aim of this thesis was to find out by means of a systematic study the essential variables and limiting factors in the slag and precipitated calcium carbonate process. It was determined how the slag dissolves together with the various additives.

A conclusion of this thesis is that it is possible to create calcium carbonate through sucrose precipitation and through formic acid precipitation. The purity of the calcium carbonate can be affected by optimizing the extraction conditions.

### KEYWORDS:

calcium, precipitated calcium carbonate, carbonation, MP-AES, FTIR, formic acid

# SISÄLTÖ

<b>1 JOHDANTO</b>	<b>1</b>
<b>2 KUONA</b>	<b>3</b>
<b>3 KALSIMUMKARBONAATTI</b>	<b>4</b>
3.1 Jauhettu kalsiumkarbonaatti GCC	4
3.2 Saostettu kalsiumkarbonaatti PCC	5
<b>4 ANALYYSIMENETELMÄT</b>	<b>8</b>
4.1 Mikroaaltoplasma-atomiemissiospektrofotometri	8
4.2 FTIR	9
4.3 Röntgendiffraktio	10
4.4 Pyyhkäisyelektronimikroskooppi	10
<b>5 KÄYTÄNNÖN KOKEET</b>	<b>11</b>
<b>6 TULOKSET</b>	<b>17</b>
<b>7 LOPPUPÄÄTELMÄ</b>	<b>23</b>
<b>LÄHTEET</b>	<b>25</b>
<b>LIITTEET</b>	<b>27</b>

## LIITTEET

Liite 1 Uuttoreseptit .....	27
Liite 2 Uuttoreseptien kommentit .....	30
Liite 3 Uuttoliuosten analyysitulokset .....	33
Liite 4 Uuttosakan analyysitulokset .....	36
Liite 5 Kalsiumkarbonaatin valmistuksen reseptit.....	40
Liite 6 Kalsiumkarbonaatin valmistuksen kommentit.....	41
Liite 7 Kalsiumkarbonaattiliuosten analyysitulokset .....	42
Liite 8 Kalsiumkarbonaattisakkojen analyysitulokset.....	44

## KUVAT

Kuva 1 Kromikuonan kemiallinen koostumus <sup>3</sup>	3
Kuva 2 Kalsiumkarbonaatin käyttökohteet <sup>4</sup>	4
Kuva 3 Kalsiumkarbonaatin käyttöteollisuudet <sup>5</sup>	5
Kuva 4 PCC:n kolme rakennetta <sup>10</sup>	6
Kuva 5 Opinnäytetutkimuksen aikana valmistettua kalsiumkarbonaattia	7
Kuva 6 MP-AES-laite CrisolteQ	9
Kuva 7 FTIR Smart Chemistry Park	9
Kuva 8 SEM-kuvat valmistetuista kalsiumkarbonaatti näytteistä	10
Kuva 9 Sokeriliuoksesta kalsiumkarbonaattia	12
Kuva 10 Muurahaishappoliuoksesta kalsiumkarbonaattia	13
Kuva 11 Muurahaishappoprosessi	15
Kuva 12 Sokeriprosessi	16

## TAULUKOT

Taulukko 1 Suodoksessa oleva kalsiumin määrä (g/kg kuonaa)	17
Taulukko 2 Suodoksessa oleva kalsiumin määrä (g/kg kuonaa)	18
Taulukko 3 Kalsiumkarbonaattisakan sisältämä kalsiumin määrä (g/kg kuonaa)	18
Taulukko 4 Kalsiumkarbonaattisakan sisältämä kalsiumin määrä (g/kg kuonaa)	18
Taulukko 5 Muurahaishappouuton suodoksen Ca-pitoisuus (g/kg kuonaa)	19
Taulukko 6 Kosteudenpoiston vaikutus muurahaishappouutossa	19
Taulukko 7 Kosteudenpoiston vaikutus sokeriuutossa	20
Taulukko 8 Sokeriprosessi uuton jälkeiset kalsiummäärät	20
Taulukko 9 Kalsiumkarbonaatin kalsiumpitoisuus	21
Taulukko 10 Kalsiumkarbonaatin koostumus	22
Taulukko 11 Geelien metallipitoisuuksia	22

## KÄYTETYT LYHENTEET TAI SANASTO

Ca	Kalsium
CaCl <sub>2</sub>	Kalsiumkloridi
CaCO <sub>3</sub>	Kalsiumkarbonaatti
Ca(HCOO) <sub>2</sub>	Kalsiumformiaatti
CaO	Kalsiumoksidi
CaSiO <sub>3</sub>	Kalsiumsilikaatti
CO <sub>2</sub>	Hiilidioksidi
FTIR	Fourier muunnokseen pohjautuva infrapuna-absorptio spektrofotometria
GCC	Ground calcium carbonate, jauhettu kalsiumkarbonaatti
MP-AES	Mikroaaltoplasma-atomiemissiospektrofotometri
NaOH	Natriumhydroksidi
PCC	Precipitated calcium carbonate, saostettu kalsiumkarbonaatti
SEM	Pyyhkäisyelektronimikroskooppi
XR - F	Röntgenfluoresenssianalyysi

# 1 JOHDANTO

Opinnäytetyössä tarkasteltiin, miten kuonaa voidaan hyödyntää saostetun kalsiumkarbonaatin valmistuksessa. Tutkimuksessa selvitettiin miten eri lisäaineet vaikuttavat kalsiumin liukenemiseen vesiliuoksessa sekä kuinka paljon eroja on valmistetussa saostetussa kalsiumkarbonaatissa, kun käytetään eri lisäaineita. Työssä keskityttiin uuttamaan mahdollisimman paljon kalsiumia kuonasta ja valmistamaan siitä mahdollisimman puhdasta kalsiumkarbonaattia.

Opinnäytetyön toimeksiantaja oli CrisolteQ Oy. Tutkimus toteutettiin Smart Chemistry Parkissa CrisolteQin laboratoriotiloissa. CrisolteQ Oy on erikoistunut metallien talteenottoon sivuvirroista. Yritys perustettiin vuonna 2005 ja sen tuotantotoiminta alkoi Kokkolassa 2008. Yrityksen toiminta on vuodesta 2014 alkaen jakautunut Raisioon ja Harjavaltaan. Harjavallassa sijaitsee yrityksen teollinen toiminta ja Raisiossa, Smart Chemistry Parkin tiloissa, on kehitys- sekä tutkimustoiminta. CrisolteQ Oy:n toiminta keskittyy teollisten sivuvirtojen, kierrätysmateriaalien ja biomassojen prosessointiin sekä metallien talteenottoon.<sup>1</sup>

Tapojärvi Oy on CrisolteQ Oy:n asiakas, jonka kanssa yhteistyössä opinnäytetyö tehtiin. Tapojärvi Oy on Esko Tapojärven vuonna 1955 perustama kaivosteollisuusyritys. Tapojärvi Oy:n toiminta keskittyy kaivosalan palveluihin, teollisuusprosesseihin sekä materiaalien käsittelyyn. Tapojärvi Oy pyrkii kehitys- ja tutkimustyöllään etsimään ratkaisuja, joiden avulla vähennetään käyttökelpoisten mineraalien päätymistä jätteeksi. Tapojärvi Oy toimii Torniossa Outokummun terästehtaalla ferrokromi- ja teräskuonarikastamoilla.<sup>2</sup>

Opinnäytetyön tavoitteena on tutkia, löytyykö kalsiumkarbonaatin tuottamiselle kustannustehokkaampaa valmistustapaa. Kalsiumkarbonaattia tuotetaan joko rikastetusta, hienoksi jauhetusta kalsiumkarbonaatista tai saostamalla poltettua kalkkikiveä. Saostettu kalsiumkarbonaatti on hienojakoista valkoista jauhetta, jota voidaan käyttää täyteaineena paperinvalmistuksessa sekä maali- ja keramiikkateollisuudessa. Kalsiumkarbonaattia valmistetaan kalsinoimalla kalkkikiveä ja sammuttamalla se vedellä. Syntynyt liete karbo-

noidaan kalsiumkarbonaattilietteeksi. Tavoitteena on selvittää, kuinka paljon on mahdollista liuottaa kalsiumia vesipohjaisessa uuttoprosessissa sekä mitä yhdisteitä siitä on mahdollista valmistaa. Näihin tavoitteisiin pyrittiin tutkimalla kuonan liuottamista ja saostetun kalsiumkarbonaatin valmistusta eri olosuhteissa sekä käyttämällä eri lisäaineita. Tutkimusten perusteella pyrittiin myös selvittämään, pystytäänkö kalsiumkarbonaatin valmistuksesta muodostuvaa jäännösluosta hyödyntämään jatkojalostuksella. Tutkimuksella pyrittiin valmistamaan suurirakeisempaa kalsiumkarbonaattia, jotta suodatus olisi helpompaa. Tutkittiin myös, miten sokerivesiliuos uuttaa kalsiumia kuonasta ja olisiko sitä mahdollista hyödyntää teollisuusmittakaavassa.

Tutkimuksissa käytettiin teräksenvalmistuksesta syntyvää kuonaa, jonka kalsiumpitoisuus vaihtelee 40–60 % riippuen kuonan laadusta. Käytännön kokeet koostuivat ensin kuonan liuotuksesta, jonka jälkeen suodatettiin liuos ja sakka erilleen. Kuonaa voidaan liuottaa vesi-sokeri- ja vesi-muurahaishappoliuotuksella, joiden lisäksi kokeiltiin kuonan sammuttamista veteen ja sammutetun kuonan käsittelyä dispergointiaineella. Liuoksista mitattiin lämpötilaa, uuttoaikaa ja pH:ta. Kun tuottavin menetelmä oli saatu optimoitua, aloitettiin tutkimus kalsiumkarbonaatin valmistamiseksi liuksesta. Saostetun kalsiumkarbonaatin valmistusprosessiin kuului Ca-pitoisen liuoksen karbonointi hiilidioksidilla, jolloin muodostui kalsiumkarbonaattia ( $\text{CaCO}_3$ ). Kun liukseen oli lisätty hiilidioksidia, syntynyt saostuma suodatettiin. Kuivaamisen jälkeen sakka ja suodos analysoidaan MP-AES laitteella metallipitoisuuksien selvittämiseksi.



## 2 KUONA

Tässä opinnäytetyössä käytettävä kuona on peräisen ruostumattoman teräksen valmistuksesta, eikä sille ole vielä löydetty vakiintunutta hyötykäyttöä. Kuona koostuu suurilta osin kalsiumin, piin ja magnesiumin oksideista ja se sisältää pienempiä määriä myös alumiinin, kromin ja raudan oksideja. Näiden metallien lisäksi kuonassa on kalsiumia, kuparia sekä muita alkuaineita ja yhdisteitä.

Kromikuonaa hyödynnetään jätevesien puhdistuksessa, betonin valmistuksessa, maa- ja tierakentamisessa sekä hiilidioksidin talteenotossa. Kuonasta voidaan erottaa fosforia aktiivifillerin avulla. Tätä menetelmää hyödynnetään jätevesien puhdistuksessa.

Kuonasta voidaan erottaa myös jäteterästä murskaamalla, lajittelulla, magneettisen erotelulla sekä seulonnalla. Kuonaa käytetään betonin valmistuksessa lisäämään betonin painoa ja painuma-arvoja sekä lisäämään betonin puristuslujuutta. Kromikuonan kromipitoisuudella on vaikutusta myös betonin kulutuskestävyyteen.<sup>3</sup>

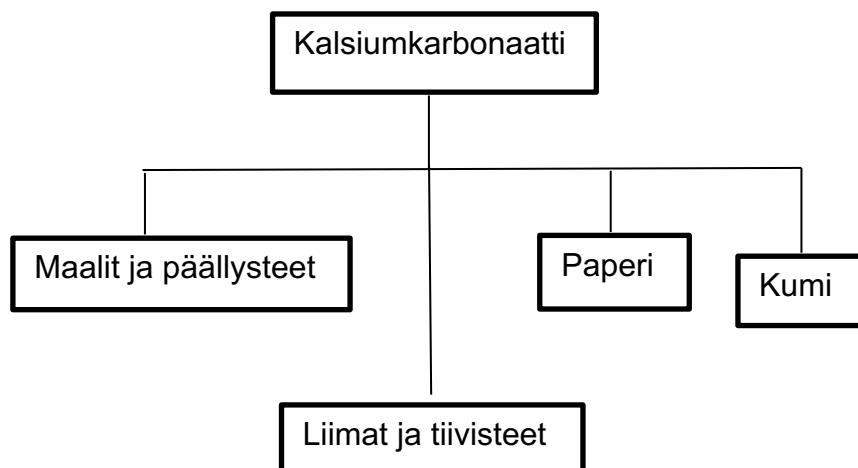
Kuvassa 1 on jaoteltuna ferrokromikuonan kemialliset koostumukset prosentteina.

Yhdiste/(%)	Kuona 1 Elazig ferrokromitehdas, Turkki (Erdem ym. 2005)	Kuona 2 Bergslagens Stålservice AB, Ruotsi (Huaiwei ym. 2011)	Kuona 3 Balasore Alloys Limited, Intia (Acharya ym. 2016)
CaO	0,50	46,9	9,04
SiO <sub>2</sub>	28,89	33,5	27,50
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	29,64	2,3	24,70
MgO	31,51	6,22	22,50
MnO	—	2,6	—
Cr	5,2	3,22	0,00006
Fe	1,4	1,56	—
Na <sub>2</sub> O + K <sub>2</sub> O	—	0,28	0,40
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	—	—	3,81
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	—	—	9,34

Kuva 1 Kromikuonan kemiallinen koostumus<sup>3</sup>

### 3 KALSIUMKARBONAATTI

Kalsiumkarbonaatti on mineraali, joka esiintyy luonnossa kalkkikivenä, liituna tai marmorina. Kalsiumkarbonaatti jaetaan jauhettuun ja saostettuun kalsiumkarbonaattiin. Kalsiumkarbonaatin laatuun vaikuttavat sen vaaleus, kirkkaus ja keltaisuus.<sup>4,5</sup> Kuvassa 2 on esitettyä kalsiumkarbonaatin käyttökohteita.



Kuva 2 Kalsiumkarbonaatin käyttökohteet<sup>4</sup>

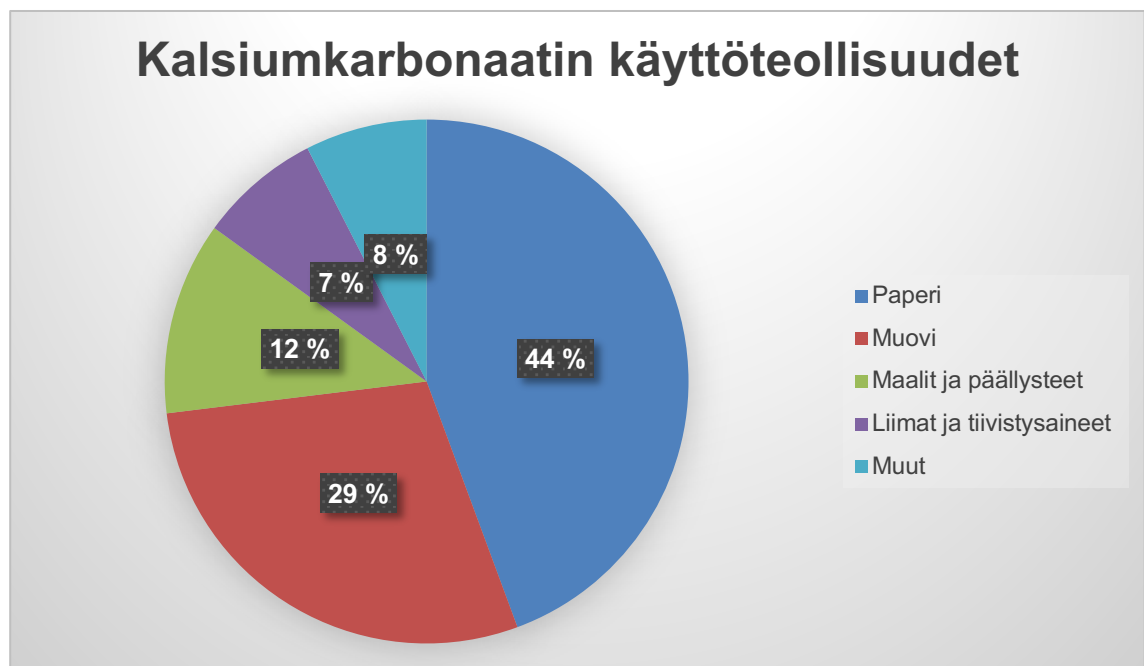
#### 3.1 Jauhettu kalsiumkarbonaatti GCC

Jauhettu kalsiumkarbonaatti (GCC) saadaan jauhamalla korkealuokkaista neitseellistä kalkkikiveä. Karkeampilaatuista GCC:tä käytetään täyteaineina pakkauskartongeissa ja puupitoisessa paperissa, ja hienojakoisempaa GCC:tä käytetään lisäaineina hienopaperissa. Jauhetun kalsiumkarbonaatin käyttökohteita ovat hienopaperi, maalit, pakkauskartonki sekä puupitoinen paperi. GCC:tä käytetään myös esimerkiksi liimoissa sekä tiivisteissä säätämään reologisia ominaisuuksia sekä värin luomiseksi. GCC muokkaa jäykkyyttä ja läpinäkyvyyttä sekä lisää veto- ja iskulujuutta sellaisilla tuotteilla, joissa GCC:tä on käytetty täyteaineena.<sup>6,7</sup>

### 3.2 Saostettu kalsiumkarbonaatti PCC

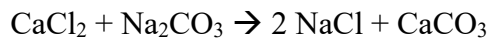
Suurimmat PCC:n hyödyntäjät ovat paperi-, selluloosa- ja muovialat. Paperiteollisuudessa PCC:tä on käytetty täyteaineena ja päällystysmateriaalina. PCC parantaa paperin optisia ja fysikaalisia ominaisuuksia. Saostettu kalsiumkarbonaatti toimii täyteaineena hienopaperissa. PCC:n puhtaus ja rakenne vaikuttaa paperin laatuun.<sup>8</sup>

Muoviteollisuudessa kalsiumkarbonaattia käytetään epäorgaanisena täyteaineena polyvinyylikloridin (PVC) valmistuksessa. PCC parantaa muovin kestävyyttä ja lopputuotteiden muovautuvuutta. PCC:n hinta on myös alhaisempi verrattuna muihin täyteainemineeraaleihin. Muoviteollisuudessa käytetyn PCC:n hiukkaskoko sekä substituutiosuhde ovat tärkeitä ominaisuuksia, sillä ne vaikuttavat muovin fysikaalisiin ominaisuuksiin, esimerkiksi pienempi hiukkaskoko parantaa iskunkestoa. Kuvassa 3 on esiteltyä kalsiumkarbonaatin jakautuminen eri teollisuusaloille.<sup>9</sup>

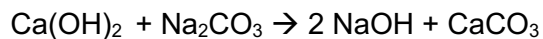


Kuva 3 Kalsiumkarbonaatin käyttöteollisuudet <sup>5</sup>

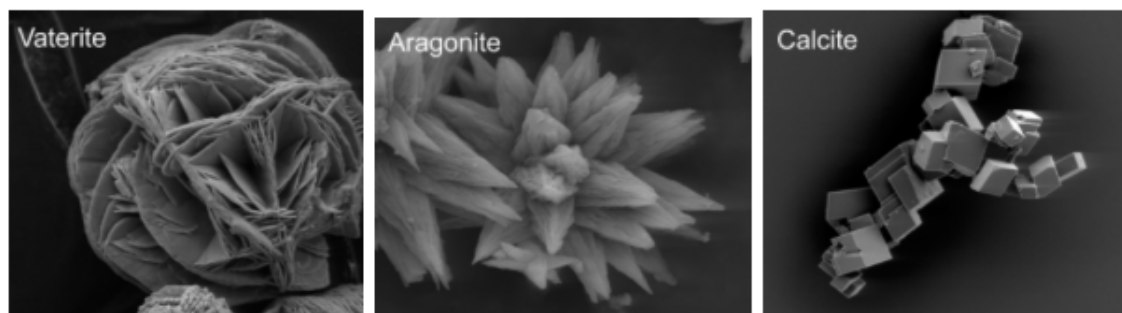
Saostettua kalsiumkarbonaattia voidaan valmistaa useilla eri tavoilla. Yleisimmin PCC valmistetaan kalsinoimalla kalkkikiveä, sammuttamalla se vedellä ja karbonoimalla syntynyt kalsiumhydroksidiliete. PCC:tä voidaan valmistaa kalkkikivestä myös natriumsuolaprosessilla sekä kalkkikiven karbonointiprosessilla. Natriumsuolaprosessissa kalsiumkloridi reagoi natriumkarbonaatin kanssa, jolloin muodostuu natriumkloridia sekä kalkkikiveä:



Kalkkikiven karbonointiprosessissa kalkkimaito reagoi natriumkarbonaatin kanssa, jolloin muodostuu natriumhydroksidia sekä kalkkikiveä sivutuotteena:



Valmistusolosuhteita muuttamalla voidaan vaikuttaa partikkelikokoon sekä partikkelien muotoon. Prosessin aikana muutettavat parametrit, kuten pH, lämpötila sekä lisäaineet vaikuttavat PCC:n morfologiaan. PCC voi kiteytyä kolmeen eri rakenteeseen riippuen parametreista sekä lisäaineista. Nämä rakenteet ovat kalsiitti, aragoniitti ja vateriitti. Kalsiitti on stabiilein, aragoniittia esiintyy kuumissa olosuhteissa, ja vateriitti on metastabiilirakenne, joka muuttuu kalsiitiksi tai aragoniitiksi.<sup>8,9</sup> Kuvassa 4 esitettyinä PCC:n kolme rakennetta.



Kuva 4 PCC:n kolme rakennetta<sup>10</sup>

Paperin laatuun vaikuttaa PCC:n puhtaus, kiderakenne sekä hiukkaskoko. Kristallisoituminen mahdollistaa paperiteollisuudelle muunnettavia suorituskykyominaisuuksia, esimerkiksi kirkkaus ja läpinäkyvyys. Tärkein paperin laatuun kohdistuva parametri on PCC:n puhtaus, sillä se vaikuttaa suoraan paperin kirkkauteen ja vaaleuteen. PCC:n epäpuhtauksina voi esiintyä mangaania ja rautaa, jotka aiheuttavat PCC:n värjäytymisen. Kaupallisen PCC:n puhtaus on yleisimmin vähintään 97 %. Kuvassa 5 tutkimuksissa valmistettujen kalsiumkarbonaattien värierot havainnollistettuna.



Kuva 5 Opinnäytetutkimuksen aikana valmistettua kalsiumkarbonaattia

## 4 ANALYYSIMENETELMÄT

Tutkimuksissa tuotettu sakka ja suodos analysoitiin MP-AES-laitteella, jotta saatiin selville mitä metalleja ne sisältävät. MP-AES-laitteella analysoitiin myös valmistetut kalsiumkarbonaatit sekä niiden jäännösluokset eri metallien havaitsemiseksi. FTIR -analyysit tehtiin valmistetuille kalsiumkarbonaattijauheille, jotta saatiin selville, onko niissä kalsiumkarbonaatille olennaisia piikkejä. Valmistetuille kalsiumkarbonaattijauheille tehtiin myös röntgenfluoresenssianalyysi ja ne kuvattiin myös pyyhkäiselektronimikroskoopilla. Röntgenfluoresenssianalyysillä selvitettiin, sisälsivätkö näytteet piitä. Pyyhkäiselektronimikroskoopilla saatiin kuvattua jauheiden raekoot.

### 4.1 Mikroaaltoplasma-atomiemissiospektrofotometri

Mikroaaltoplasma-atomiemissiospektrofotometriassa (MP-AES) liuosmuodossa oleva näyte hajotetaan ja viritetään plasmassa. Emissiosignaalia mittaamalla saadaan määritettyä analyytin pitoisuus. MP-AES käyttää typpeä, joka on eristetty ilmasta Agilent 4107 typpigeneraattorilla. MP-AES -laitteessa näyte ohjataan sumuttimeen, jossa se liittyy typ-pikaasuun, jolloin muodostuu aerosolia. Näyte johdetaan plasmasoituun, jossa se virityy. Aallonpituuden emissiot havaitaan laitteen detektorilla. Tämän opinnäytetyön näytteet analysoitiin Agilent Technologies 4200-mallin MP-AES -laitteella.<sup>1,11,12</sup> Kuvassa 6 on tutkimuksissa käytetty MP-AES-laite.



Kuva 6 MP-AES-laite CrisolteQ

#### 4.2 FTIR

FTIR-spektrofotometrialla tarkoitetaan fourier-muunnokseen perustuvaa infrapunaspektrofotometriaa. FTIR-spektrometrissa signaali luodaan interferometrin avulla. FTIR-spektrofotometriaa käytetään tunnistamaan yhdisteitä, määrittämään näytteen koostumus sekä seoksen aineiden suhteiden tunnistamiseen. FTIR-spektrofotometrin avulla voidaan detektoida suuria aallonpituusalueita. FTIR-spektrofotometria perustuu molekyylien värähtelyliikkeeseen.<sup>13,14,15,16</sup> Kuvassa 7 on tutkimuksissa käytetty FTIR-laite.



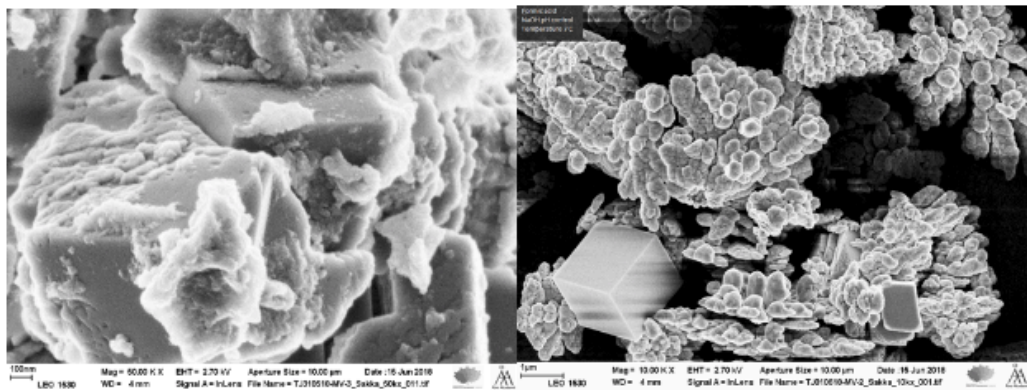
Kuva 7 FTIR Smart Chemistry Park

### 4.3 Röntgendiffraktio

Röntgendiffraktion avulla voidaan määrittää aineen kiderakenne ja koostumus. Sitä voidaan käyttää myös tunnistamaan mineraaleja. Röntgendiffraktion toiminta perustuu röntgensäteilytykseen. Röntgensäteilytyksen avulla atomit muokataan tilaan, josta ne palautuvat emittoiden fluoresenssisäteilynä. Mineraalien tunnistus perustuu mineraalien tapaan sirota sädettä.<sup>17,18</sup>

### 4.4 Pyyhkäisyelektronimikroskoopi

Pyyhkäisyelektronimikroskoopilla (SEM) analysoidaan pintoja ja pinnan rakenteita. SEM-mikroskoopin toiminta perustuu elektronisuihkuun, joka muodostuu elektronytökin avulla. Muodostuva elektronisuihku ohjataan sähkömagneettisen linssin avulla näytteen pinnalle. SEM-mikroskoopi muodostaa näytteen rakenteesta ja pinnasta digitaalisen kuvan.<sup>19</sup> Kuvassa 8 on tutkimuksissa tehtyjen kalsiumkarbonaattien SEM-kuvat.



Kuva 8 SEM-kuvat valmistetuista kalsiumkarbonaattinäytteistä



## 5 KÄYTÄNNÖN KOKEET

Tässä opinnäytetyössä käytännön kokeiden avulla testattiin muuttujia, jotka edistivät parhaiten kalsiumin liukenemistä kuonasta liuottimeen. Muuttujina olivat aika, lämpötila, pH sekä lisäaineet, sokeri ja muurahaishappo. Käytännön kokeissa liuotusten ajat vaihtelivat 0,5 – 16 tunnin välillä.

Käytetyt sokeripitoisuudet olivat 10 m-% ja 20 m-% veden massasta. Muurahaishappoa testattiin 50 %:n ja 200 %:n suhteilla veden määrään verrattuna. Lämpötilaa muunneltiin uuttovaiheessa sekä kalsiumkarbonaatin valmistusvaiheessa 0 – 80 °C. Käytännön kokeissa testattiin myös kuonan kosteuden vaikutus. Kuonaa kuivattiin 110 °C:ssa kahden tunnin ajan. Liuotusvaiheessa pH:ta ei säädetty vaan vasta valmistaessa kalsiumkarbonaattia säädettiin pH:ksi 7-8,2.

Sokeri-vesiuutossa punnittiin ensin vesi ja sokeri, jonka jälkeen ne yhdistettiin. Kuona lisättiin liuokseen vasta, kun kaikki sokeri oli liuennut veteen. Tulosten varmistamiseksi testattiin myös sokerin lisäystä kuonan lisäämisen jälkeen. Uuton jälkeen seos suodatettiin imusuodatuksella.

Muurahaishappo-vesiuutossa punnittiin ensin muurahaishappo, johon lisättiin vesi. Kuona punnittiin ja lisättiin liuokseen vasta hapon ja veden yhdistämisen jälkeen. Uuton jälkeen seos suodatettiin imusuodatuksella.

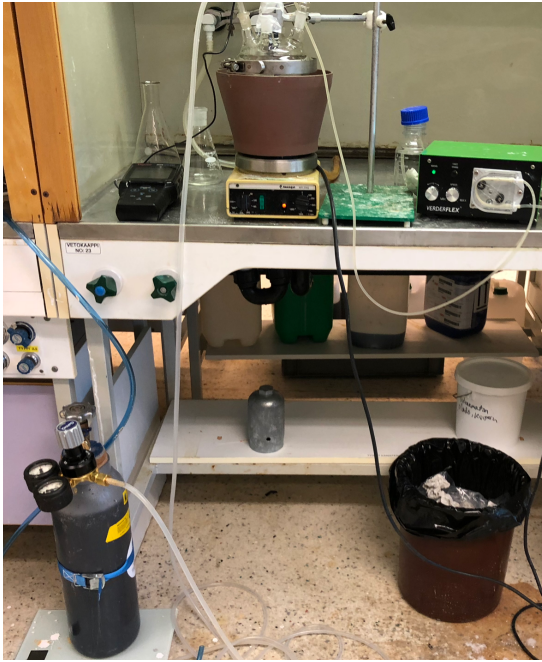
Molempien uuttojen suodos otettiin talteen, jonka jälkeen pestiin jäljelle jäänyt sakka kiehuvalle vedelle. Sakka kuivattiin lämpökaapissa, jonka jälkeen sen annettiin jäähtyä ja se punnittiin. Sakka ja suodos analysoitiin MP-AES:llä, jotta saatiin tietää kuinka paljon kalsiumia oli liuennut kuonasta liuokseen. Suodos otettiin talteen kalsiumkarbonaatin valmistusta varten.

Kalsiumkarbonaatin valmistusprosessi oli hieman erilainen riippuen siitä, oliko käytetty liuoksessa sokerivesi- vai muurahaishappovesi -seosta. Kun valmistettiin sokerivesiliuoksesta kalsiumkarbonaattia, lisättiin liuokseen hiilidioksidia, kunnes pH oli laskenut arvoon 7-8. Kuvassa 9 on laitteisto, jonka avulla valmistettiin sokeriliuoksesta kalsiumkarbonaattia.



Kuva 9 Sokeriliuoksesta kalsiumkarbonaattia

Ennen kalsiumkarbonaatin valmistusta muurahaishappoliuoksesta poistettiin muodostunut geeli suodattamalla. Muurahaishappovesi -liuoksesta valmistettaessa kalsiumkarbonaattia lisättiin liuokseen yhtä aikaa hiilidioksidia ja emästä. Emäksinä testattiin natriumhydroksidia ja ammoniakkivettä. Kalsiumkarbonaatin valmistusvaiheessa muunneltiin hiilidioksidin ja emäksen syöttöaikaa, mutta pH-arvo pidettiin samana koko ajan. Kuvassa 10 on kuvattuna laitteisto, jota käytettiin, kun valmistettiin muurahaishappouutosta kalsiumkarbonaattia.

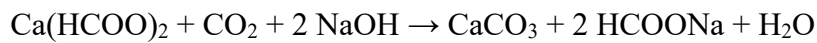


Kuva 10 Muurahaishappoliuoksesta kalsiumkarbonaattia

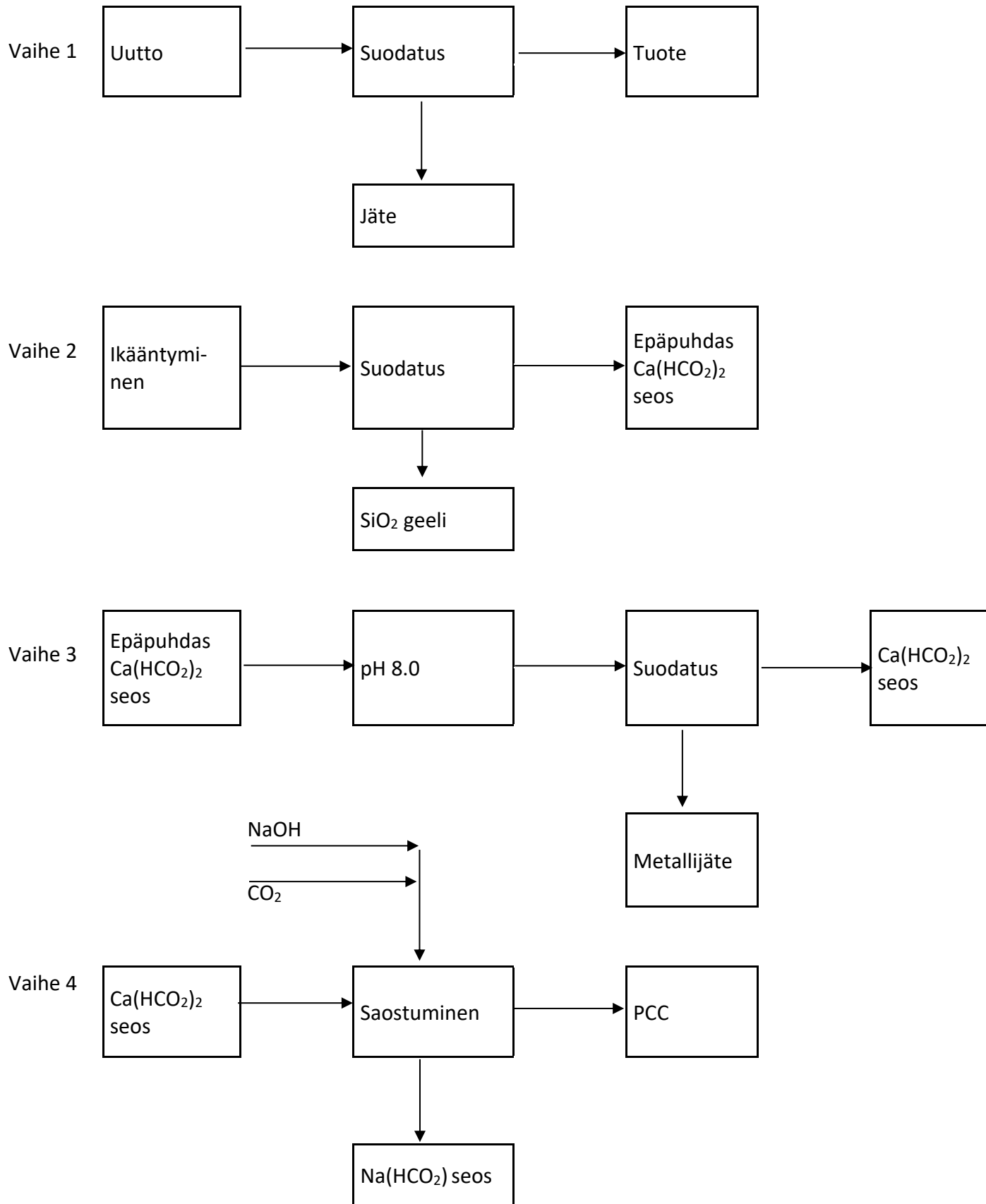
Kun karbonointivaihe oli tehty, suodatettiin neste ja kiinteä aine erilleen imusuodatuksella. Suodatuksen jälkeen sakka pestiin kiehuvalle vedelle ja se kuivattiin lämpökaapissa. Suodos ja sakka analysoitiin MP-AES:llä, jotta saatiin tietää mitä metalleja sakka ja suodos sisältävät. Satunnaisesti valitut kalsiumkarbonaattisakat analysoitiin myös FTIR:llä, SEM:llä sekä vaaleusmittauksella.

Opinnäytetutkimukseen kuului myös koko muurahaishappokierron käyminen läpi alusta loppuun. Muurahaishappokierto aloitettiin uuttamalla kuonaa 120 min ajan huoneenlämmössä. Uuton jälkeen sakka ja liuos erotettiin imusuodatuksella. Tämän jälkeen sakka kuivatettiin ja suodoksesta otettiin näyte. Tämän jälkeen suodoksen annettiin ikääntyä muutama päivä, jolloin se geeliintyi.

Sakasta, suodoksesta sekä geelistä otettiin näytteet, jotka analysoitiin. Tämän vaiheen jälkeen kalsiumformiaattiliuokseen lisättiin hiilidioksidia ja emästä, jolloin saostui kalsiumkarbonaattia.



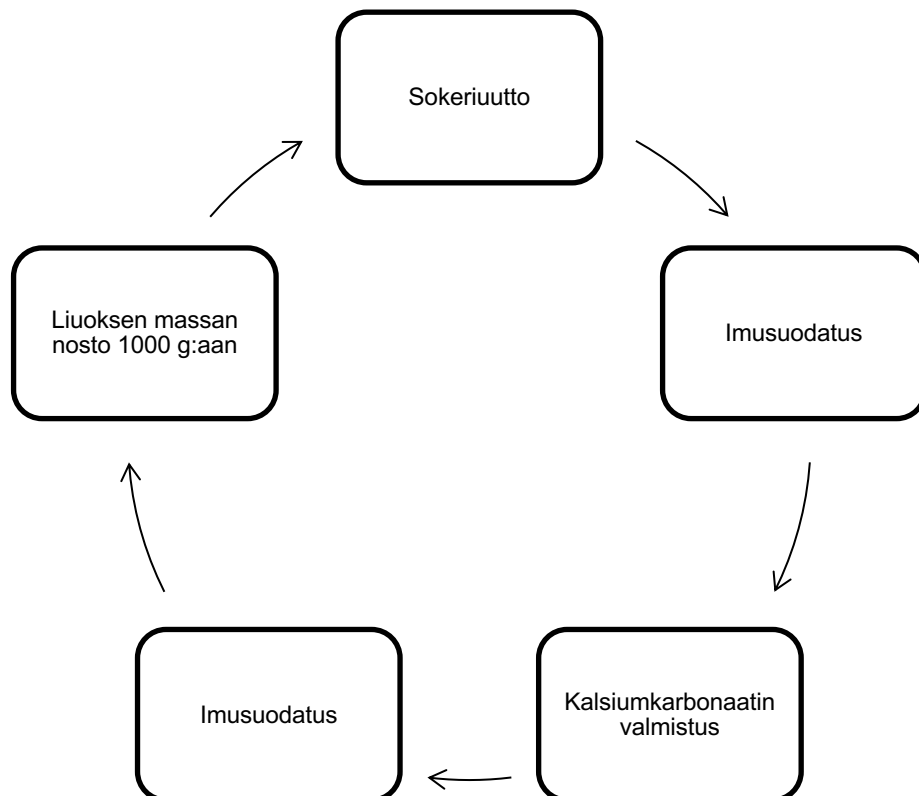
Emästä tarvittiin pH:n säätelyyn, jotta saadaan mahdollisimman puhdasta kalsiumkarbonaattia. Valmistettu kalsiumkarbonaatti erotettiin natriumformiaattiliuoksesta imusuodatuksella. Tämän jälkeen kalsiumkarbonaatti kuivatettiin ja analysoitiin. Kuvassa 11 on kaavio muurahaishappoprosessista.



Kuva 11 Muraahaishappoprosessi

Opinnäytetyötutkimukseen kuului myös sokeriprosessin tutkiminen. Sokeriprosessissa uutettiin kuonaa 10 %: ssa sokerivesiliuoksessa 120 min ajan huoneenlämmössä. Uuton jälkeen sakka ja suodos erotettiin imusuodatuksella, jonka jälkeen sakka kuivattiin ja suodoksesta otettiin näyte. Suodokseen lisättiin hiilidioksidia saostamaan kalsiumkarbonaatti.

Hiilidioksidia lisättiin, kunnes pH oli 7,0-7,5. Tämän jälkeen saostunut kalsiumkarbonaatti ja liuos erotettiin imusuodatuksella. Kalsiumkarbonaatti kuivatettiin ja analysoitiin. Jäljelle jääneestä liuoksesta otettiin näyte, jonka jälkeen lisättiin siihen 10 %:sta sokerivettä niin, että saatiin massa nostettua edelleen 1000 g:aan. Tämän jälkeen lisättiin uutta kuonaa ja aloitettiin uutto uudelleen, josta kierto lähti liikkeelle edelleen siten, että kalsiumkarbonaattia valmistettiin yhteensä seitsemän kertaa. Kuvassa 12 kuvattuna sokerikierto pääpiirteittäin.



Kuva 12 Sokeriprosessi

## 6 TULOKSET

Sokeriuttoprosessien uuttoaasteet vaihtelivat 6-9 % välillä. Sokeriutoissa kuonasta liukeni kalsiumia 8300-14700 mg/kg liuokseen, josta valmistettiin kalsiumkarbonaattia. Sokeriutussa tutkittiin myös, onko sokerin ja veden suhteella vaikutusta. Opinnäytetyössä tutkittiin myös vaikuttaako sokeriuton aika kalsiumin liukenemiseen. Tulosten perusteella ajalla on vaikutusta siihen, kuinka paljon kalsiumia liukenee. Suurin ero tulee tunnin ja kahden tunnin välillä.

Opinnäytetyön aikana tutkittiin myös vaikuttaako sokeriuton lämpötila kalsiumin liukenemiseen uuton aikana. Tulosten perusteella huoneenlämmössä saataisiin uutettua hie-man enemmän kalsiumia liuokseen. Taulukossa 1 on esiteltynä suodoksessa olevan kalsiumin määrä (g/kg kuonaa) 10 m-%:n sokerivesiuuton jälkeen. Taulukossa 2 on esiteltynä suodoksessa olevan kalsiumin määrä (g/kg kuonaa) 20 m-%:n sokerivesiuuton jälkeen. Molemmissa taulukoissa on huomioituna uuttoaika, sokerivesisuhde sekä uuttolämpötila. Taulukossa 3 on esiteltynä kalsiumkarbonaattisakan sisältämä kalsiumin määrä (g/kg kuonaa) uuton jälkeen 10 m-%:n sokevesiliuoksessa. Taulukossa 4 kalsiumkarbonaattisakan sisältämä kalsiumin määrä (g/kg kuonaa) uuton jälkeen 20 m-%:n sokevesiliuoksessa.

Taulukko 1 Suodoksessa oleva kalsiumin määrä (g/kg kuonaa)

Lämpötila (°C)	Kalsiumin määrä g/kg kuonaa		
	uuttoaika 120 min	uuttoaika 180 min	uuttoaika 360 min
<b>7</b>	9,5	-	-
<b>20</b>	10,2	-	-
<b>80</b>	9,3	15	10,6

Taulukko 2 Suodoksessa oleva kalsiumin määrä (g/kg kuonaa), uuttoaika 120 min

Lämpötila (°C)	Kalsiumin määrä g/kg kuonaa
7	
20	118
80	141

Taulukko 3 Kalsiumkarbonaattisakan sisältämä kalsiumin määrä (g/kg kuonaa)

Lämpötila (°C)	Kalsiumin määrä g/kg kuonaa		
	uuttoaika 120 min	uuttoaika 180 min	uuttoaika 360 min
7	348	-	-
20	379	-	-
80	384	375	356

Taulukko 4 Kalsiumkarbonaattisakan sisältämä kalsiumin määrä (g/kg kuonaa), uuttoaika 120 min

Lämpötila (°C)	Kalsiumin määrä g/kg kuonaa
7	
20	375
80	360

Muurahaishapolla tehdyissä uutoissa kuonan massa pieneni 85-95%. Muurahaishappouutossa kalsiumia liukeni kalsiumia 17-32 g/kg. Muurahaishappoliuotusta testattiin eri muurahaishappopitoisuuksilla, mutta tulokset eivät vaihdelleet merkittävästi. Nostettaessa muurahaishaponpitoisuutta suhteessa veteen, alkoi seos geeliytyä nopeasti, jolloin suodatus laboratorio-oloissa muuttui mahdottomaksi. Tutkittiin muurahaishappouutossa myös vaikuttaako aika kalsiumin liukenemiseen.

Tulosten perusteella liuokseen liukenevan kalsiumin määrä lisääntyy suhteessa liuotusaikaan. Tutkimusten perusteella erittäin pitkä uuttoaika on epäkäytännöllistä, sillä liuos geeliintyy, mikä vaikeuttaa huomattavasti suodatusta. Tämän takia myöskään tulosta ei voi pitää luotettavana 1000 minuutin kohdalla. Muurahaishappouuton aikana tutkittiin



myös vaikuttaako lämpötila kalsiumin imeytymiseen uuton aikana. Tulosten perusteella huoneenlämmössä tehdyissä uutoissa keskiarviona liukenisi enemmän kalsiumia luokseen kuin lämmitetyssä uutossa. Taulukossa 5 on esiteltyä muurahaishappouuton suodoksen kalsiumpitoisuuksia. Muurahaishappoa on käytetty kaksinkertainen määrä verrattuna kuonan massaan.

Taulukko 5 Muurahaishappouuton suodoksen kalsiumpitoisuus (g/kg kuonaa)

Lämpötila (°C)	Kalsiumin määrä g/kg kuonaa		
	uuttoaika 120 min	uuttoaika 240 min	uuttoaika 1000 min
20	24	27	28
80	26		

Työssä testattiin myös, vaikuttiko uuttoon se, poistettiinkö kosteus ensin 110 °C:ssa lämpökaapissa vai uutettiinkö se tuoreena. Mittausten perusteella muurahaishappouutoissa kosteuden poistolla ei juurikaan ollut vaikutusta. Taulukossa 6 on esitettyä, kuinka paljon kalsiumpitoisuudessa oli eroa kuivaamattoman ja kuivatun kuonan uuttotulosten välillä.

Taulukko 6 Kosteudenpoiston vaikutus muurahaishappouutossa

	Kuonaa kuivattu 2h 110 °C, 20 % muurahaishappouutto, 120 min, huoneenlämpötila	Kuivaamaton kuona, 20 % muurahaishappouutto, 120 min, huoneenlämpötila
<i>Uuttoaste, %</i>	92,6	89,9
<i>Liuennut kalsiumin määrä g/kg kuonaa</i>	25	23

Sokeriuutoissa kosteuden poistolla saatiin keskimäärin viiden prosentin ero uuttoaasteissa. Tutkimukset sisälsivät yhden tuloksen, jonka oli uuttoaaste 18,9 %. Tätä ei saatu toistettua uudelleen, jolloin se luokiteltiin mittausvirheeksi. Uuttoaasteet laskettiin käsittelemättömän sekä käsitellyn kuonan massan erosta. Taulukossa 7 on esitettyä, kuinka paljon oli eroja kuivaamattoman sekä kuivatun kuonan välillä.

Taulukko 7 Kosteudenpoiston vaikutus sokeriuutossa

	<b>Kuonaa kuivattu 2h 110 °C, 20 % sokeriuutto, 120 min, huoneenlämpötila</b>	<b>Kuivaamaton kuona, 20 % sokeriuutto, 120 min, huoneenlämpötila</b>
<i>Uuttoaste, %</i>	11	6,5
<i>Liuennut kalsiumin määrä g/kg</i>	11	8,3

Sokeriprosessissa uuttoaasteet karbonoinnin jälkeen olivat 4,4 – 6,2 %. Sokeriprosessissa uuttoaasteen kasvamisessa ei ollut näkyvissä asteittain nousua vaan uuttoprosentti vaihteli satunnaisesti eri uuttojen välillä. Kuonaa uutettiin kaikkiaan yhdeksän kertaa. Taulukosta 8 näkee uuttojärjestyksessä, kuinka paljon kunkin uuton jälkeen kalsiumia liukeni soke-riveteen.

Taulukko 8 Sokeriprosessi uuton jälkeiset kalsiummäärät

<i>ID</i>	<i>Kalsiumin määrä liu- oksessa, g/kg</i>
<i>TJ050718-MV-3</i>	8,0
<i>TJ060718-MV-1</i>	8,2
<i>TJ090718-MV-1</i>	7,6
<i>TJ090718-MV-3</i>	7,8
<i>TJ100718-MV-2</i>	7,7
<i>TJ100718-MV-4</i>	7,8
<i>TJ110718-MV-2</i>	10,1
<i>TJ110718-MV-4</i>	10,1
<i>TJ160718-MV-2</i>	11,3

Sokeriprosessiin kuului myös uutetun liuoksen karbonointi kalsiumkarbonaatin valmistamiseksi. Karbonoinnissa saatiin valmistettua kalsiumkarbonaattia, joskin se oli hieman kellertävää. Taulukossa 9 näkyy valmistettujen kalsiumkarbonaattien kalsiumpitoisuus.

Taulukko 9 Kalsiumkarbonaatin kalsiumpitoisuus

<i>ID</i>	<i>Kalsiumin määrä sakassa, g/kg</i>
<i>TJ050718-MV-5</i>	381
<i>TJ060718-MV-2</i>	450
<i>TJ090718-MV-2</i>	439
<i>TJ100718-MV-1</i>	446
<i>TJ100718-MV-3</i>	437
<i>TJ110718-MV-1</i>	368
<i>TJ110718-MV-3</i>	364
<i>TJ160718-MV-1</i>	331

Muurahaishappokierron toteutuksessa uuttoasteeksi saatiin 92,2 %. Liuokseen saatiin liuotettua kalsiumia 24,5 g/kg kuonaa. Muurahaishappokierrossa annettiin liuoksen geeliintyä ennen karbonointia. Karbonoinnin jälkeen erotettiin valmistettu kalsiumkarbonaatti liuoksesta ja analysoitiin MP-AES:llä. Taulukossa 10 näkyy valmistetun kalsiumkarbonaatin koostumus. Pitoisuudet ilmoitettu g/kg:nä.

Taulukko 10 Kalsiumkarbonaatin koostumus

<i>ID</i>	<i>Ni</i>	<i>Cu</i>	<i>Mg</i>	<i>Fe</i>	<i>Na</i>	<i>Ca</i>	<i>K</i>	<i>Mn</i>	<i>Cr</i>	<i>Al</i>
<i>TJ270618- MV-1 Sakka</i>	<0,2	<0,2	2,5		0,51	381		0,9	<0,2	0,46

Ikäännyttäessä muurahaishappoliuotuksesta erotettavaa liuosta se alkoi geeliintyä. Annettiin geelin kuivua lämpökaapissa, jonka jälkeen se analysoitiin koostumuksen selvittämiseksi. Taulukossa 11 on MP-AES-analyysin tulokset geelin metallipitoisuuksista (g/kg).

Taulukko 11 Geelien metallipitoisuuksia

<i>ID</i>	<i>Ni</i>	<i>Cu</i>	<i>Mg</i>	<i>Fe</i>	<i>Na</i>	<i>Ca</i>	<i>K</i>	<i>Mn</i>	<i>Cr</i>	<i>Al</i>
<i>TJ070518- MV-3 Sakka</i>			19	1,1		12,4	<0,25	0,8	0,3	4,3
<i>TJ170518- MV-5 Sakka</i>	<0,2	<0,01	22	1,2		153	0,6	0,7	0,3	4,5
<i>TJ080618- MV-3 Sakka</i>	0,4		16	0,5		122	<0,5	0,7	0,3	4,8

Geeli analysoitiin vielä XRF- ja XRD-analyyseillä. Näiden kokeiden tarkoituksena oli selvittää, sisältääkö geeli pii:tä, jota saattaisi liueta sakasta uuttovaiheessa. XRD- ja XRF-kokeiden tulosten perusteella geelinäytteet eivät sisältäneet pii:tä.

## 7 LOPPUPÄÄTELMÄ

Tämän opinnäytetyön tarkoituksena oli systemaattisen tutkimuksen avulla selvittää kuonan sokeri- ja muurahaishappouutolle parhaat olosuhteet sekä tutkia, onko uutoksesta mahdollista valmistaa kalsiumkarbonaattia. Uutto-olosuhteissa muunneltiin lämpötilaa, uuttoaikaa, sokeriveden pitoisuus, muurahaishapon määrä sekä käsittelemättömän kuonan määrää. Kalsiumkarbonaatin valmistusprosessissa testattiin lämpötilaa, pH:ta sekä karbonointiaikaa.

Tutkimuksissa uutettiin ruostumattoman teräksen valmistusprosessissa syntyvää kuonaa sokerivesi- ja muurahaishappouutolla. Sokeri-vesiuutossa sakkaa uutettiin 10 %:ssa sokerivedessä. Muurahaishappouutossa sakkaa uutettiin liuoksessa, jossa oli 200 % muurahaishappoa verrattuna sakan massaan. Muurahaishappo laimennettiin vedellä. Kun sakkaa oli uutettu valituissa, parhaissa olosuhteissa, se suodatettiin, minkä jälkeen suodos analysoitiin ja sakka kuivattiin ja kuiva sakka analysoitiin. Kummastakin uuttosuodoksesta onnistuttiin valmistamaan kalsiumkarbonaattia karbonoimalla liuos hiilidioksidilla.

Muurahaishappouutossa on mahdollisuus yli 90 %:n uuttoaasteisiin, mikä on tutkitusti kannattavaa kuonajätteen vähentämiseksi. Pelkän muurahaishapon käyttö uuttoaaineena on kallista. Mikäli kalsiumkarbonaatin valmistuksen saisi yhdistettyä sellaiseen prosessin sivulle, jossa syntyy muurahaishappojätettä, olisi sitä taloudellisesti kannattavampaa yrittää. Muurahaishappouutossa uuttoaasteet saatiin nousemaan noin 90 %:iin. Kalsiumia saatiin liuotettua tulosten perusteella 17 – 318 g/kg. Työssä valmistetut kalsiumkarbonaatit eivät olleet väriltään täysin vaaleita vaan varsinkin sokerivesiuuton liuoksesta tehdyt tuotteet olivat hieman kellertäviä. Tämä voi mahdollisesti johtua siitä, että liuokseen on jäänyt sokeria uutтовaiheesta eikä sitä ole saatu huuhdeltua tarpeeksi hyvin pois. MP-AES-tutkimusten perusteella kalsiumkarbonaatit sisälsivät keskimäärin 330 g/kg kalsiumia.

Sokerivesiuutossa uuttoaasteet saatiin nousemaan 5-10 %:iin. Kalsiumia saatiin uutettua tulosten perusteella 8 - 14 g/kg. Kierrätetyn sokeriliuoksen käytöllä ei ollut vaikutuksia liuotustulokseen, joten liuos on kierrätettävissä, mikä vähentää sokerin lisäyksen tarvetta ja siten prosessikustannuksia.

Mahdollisuuksia uuttaa enemmän kalsiumia voisi parantaa, mikäli sakkaa käsiteltäisiin esimerkiksi teollisuusmagneetilla, jolla poistettaisiin metalleja. Kokeissa tutkittiin metallien poistoja magneettisauvan avulla, mutta magneettisauvan avulla ei onnistuttu poistamaan merkittävästi metalleja. Metallien poistolla on mahdollisesti merkitystä tuotettavan PCC:n vaaleuteen ja puhtauteen, uuttoaasteeseen tällä ei ole merkittävää vaikutusta.

Yhteenvetona tutkimusten perusteella voidaan todeta, että on mahdollista valmistaa kalsiumkarbonaattia sekä sokeripohjaisella että muurahaishappopohjaisella uutolla. Pohdittavaksi jää onko kumpikaan tapa kannattavaa. Sokerivesiuutossa uuttoaasteiden pienuus on ongelmana, kun taas muurahaishappouutossa kustannukset saattavat nousta liian korkeaksi. Sokeriuutossa uuttoaasteet jäävät pieneksi, mikä tekee siitä sekä kallista että hankalaa.

## LÄHTEET

- [1] Turun Ammattikorkeakoulu, Paula Kivelä. Analyysimenetelmän validointi MP-AES -laitteella. Viitattu 21.11.2018. Saatavilla internetissä: [http://www.theseus.fi/bitstream/handle/10024/113664/Kivela\\_Paula.pdf?sequence=1&isAllowed=y](http://www.theseus.fi/bitstream/handle/10024/113664/Kivela_Paula.pdf?sequence=1&isAllowed=y)
- [2] Tapojärvi. Viitattu 20.9.2018. Saatavilla Internetissä: <http://www.tapojarvi.com/tapojarvi-oy-2/tapojarvi-oy.html>
- [3] Oulun yliopisto, Karoliina Emilia Markuksela. Terästehtaan rakeistetun kuonan hyötykäyttö. Viitattu 28.10.2018. Saatavilla Internetissä: <http://jultika.oulu.fi/files/nbnfioulu-201705031655.pdf>
- [4] Krishna. Calcium Carbonate. Viitattu 8.8.2018. Saatavilla Internetissä: [http://krishna.nic.in/PDFfiles/MSME/Chemical/calcium%20carbonate\[1\].pdf](http://krishna.nic.in/PDFfiles/MSME/Chemical/calcium%20carbonate[1].pdf)
- [5] Global Industry Analysts, Inc. The Global Calcium Carbonate Market. Viitattu 8.8.2018. Saatavilla Internetissä: [https://www.strategy.com/MarketResearch/Calcium\\_Carbonate\\_Market\\_Trends.asp](https://www.strategy.com/MarketResearch/Calcium_Carbonate_Market_Trends.asp)
- [6] Nordkalk. Kalkki paperin valmistuksessa. Viitattu 10.8.2018. Saatavilla Internetissä: <http://www.nordkalk.fi/kayttokohteet/teollisuus/paperi/>
- [7] Zirox. Ground Calcium Carbonate. Viitattu 11.8.2018. Saatavilla Internetissä: <http://www.zirox.co.in/images/pdf/gcc.pdf>
- [8] Aalto yliopisto, Angela Bartel. Laboratory Scale Experiments on the Production of Precipitated Calcium Carbonate from Steelmaking Slag via Spray Carbonation. Viitattu 11.8.2018. Saatavilla Internetissä: [https://aaltodoc.aalto.fi/bitstream/handle/123456789/25164/master\\_Bartel\\_Angela\\_2017.pdf?sequence=1&isAllowed=y](https://aaltodoc.aalto.fi/bitstream/handle/123456789/25164/master_Bartel_Angela_2017.pdf?sequence=1&isAllowed=y)
- [9] Lappeenrannan teknillinen yliopisto, Jaakko Ylätaalo. Kalsinointinopeuden määrittäminen benchscale-testilaitteistolla. Viitattu 2.10.2018 Saatavilla Internetissä: <http://lut-pub.lut.fi/bitstream/handle/10024/93432/Kalsinointinopeuden%20määrittäminen%20benchscale-testilaitteistolla.pdf?sequence=2&isAllowed=y>
- [10] Sidney Omelon's Research at McGill University. Viitattu 29.8.2018. Saatavilla internetissä: <https://sites.google.com/site/omeloncrystallizationlab/home/research/biological-apatite-nucleation-1>.
- [11] Agilent. Overview of the 4200 MP-AES. Viitattu 15.8.2018. Saatavilla Internetissä: <https://www.agilent.com/cs/library/eseminars/public/4200%20MP-AES%20for%20Mining%20Playlist.pdf>
- [12] Agilent. Agilent 4200 MP-AES. Viitattu 16.8.2018. Saatavilla Internetissä: <https://www.agilent.com/cs/library/specifications/public/5991-3445EN.pdf>
- [13] ThermoFisher Scientific. Introduction to FTIR spectroscopy. Viitattu 20.8.2018. Saatavilla Internetissä: <https://www.thermofisher.com/us/en/home/industrial/spectroscopy-elemental-isotope-analysis/spectroscopy-elemental-isotope-analysis-learning-center/molecular-spectroscopy-information/ftir-information/ftir-basics.html>
- [14] Helsingin yliopisto, Minna Kyrö. FTIR-Spektroskopia kasviuutteiden analysoinnissa. Viitattu 20.8.2018 Saatavilla Internetissä: [https://helda.helsinki.fi/bitstream/handle/10138/26102/Gradu\\_Minna%20Kyro.pdf?sequence=1&isAllowed=y](https://helda.helsinki.fi/bitstream/handle/10138/26102/Gradu_Minna%20Kyro.pdf?sequence=1&isAllowed=y)

- [15] AEL, FTIR-spektroskopia. Viitattu 21.8.2018. Saatavilla Internetissä: <https://www.ael.fi/koulutustarjonta/ftir-spektroskopia>
- [16] Jyväskylän yliopisto, TK, FTIR-työ. Viitattu 22.8.2018. Saatavilla Internetissä: <https://koppa.jyu.fi/avoimet/kemia/kems430/tyoohjeet/co2-ftir>
- [17] Top Analytica Oy Ab. Röntgenfluoresenssi. Viitattu 24.8.2018. Saatavilla Internetissä: [https://www.topanalytica.com/R%C3%B6ntgenfluoresenssi-\(XRF\)](https://www.topanalytica.com/R%C3%B6ntgenfluoresenssi-(XRF))
- [18] Holger X Hartmann. Kuinka XRF-analysaattori toimii? Viitattu 15.9.2018. Saatavilla Internetissä: <https://www.holgerhartmann.fi/blogi/kuinka-xrf-analysaattori-toimii>
- [19] Kalle Yli-Hukkala. Pyyhkäisyelektronimikroskoopin käyttö materiaaliympäristössä. Viitattu 3.9.2018. Saatavilla Internetissä: [http://www.theseus.fi/bitstream/handle/10024/72892/Yli-Hukkala\\_Kalle.pdf;jsessionid=3C1A0685AEFB9F77A7CC0F2E6DB0F9E6?sequence=1](http://www.theseus.fi/bitstream/handle/10024/72892/Yli-Hukkala_Kalle.pdf;jsessionid=3C1A0685AEFB9F77A7CC0F2E6DB0F9E6?sequence=1)



## LIITTEET

### Liite 1 Uuttoreseptit

<i>ID</i>	<i>Kuona, g</i>	<i>H<sub>2</sub>O, g</i>	<i>Sokeri, g</i>	<i>HCOOH, g</i>	<i>t, min</i>	<i>T, C</i>
<i>TJ240418-MV-1</i>	20	110		19	120	80-90
<i>TJ250418-MV-1</i>	500	1000			200	0-7
<i>TJ260418-MV-1</i>	500,03	1000,7	200,02		120	20
<i>TJ260418-MV-2</i>	500,01	1000,6	100,04		120	20
<i>TJ260418-MV-3</i>	20,11	110,74		9,98	120	30
<i>TJ260418-MV-4</i>	500,11	100,54			120	20
<i>TJ270418-MV-1</i>	200,02	1002,2	100,02		120	20
<i>TJ270418-MV-2</i>	20,03	110,15		9,95	120	80
<i>TJ300418-MV-1</i>	500,59	1000,33	100,1		120	0-7
<i>TJ020518-MV-1</i>	150,17	300,67	30,22		360	20
<i>TJ020518-MV-2</i>	250,32	500,48			120	20
<i>TJ030518-MV-1</i>	10,33	110,65		20,44	120	80
<i>TJ030518-MV-2</i>	50	1700			240	20
<i>TJ030518-MV-3</i>	10,57	110,43		20,01	120	80
<i>TJ040518-MV-1</i>	500,97	1000,89	100,27		120	20
<i>TJ070518-MV-1</i>	10,08	100,3		21,9	120	20
<i>TJ070518-MV-2</i>	10,51	101,22		21	120	20
<i>TJ070518-MV-3</i>					120	20
<i>TJ080518-MV-1</i>	99,7	200,71			120	20
<i>TJ090518-MV-1</i>	500,72	1000,58			120	20
<i>TJ090518-MV-2</i>	10,21	100,38		20,46	240	20
<i>TJ090518-MV-3</i>	10,09	100,86		21,3	240	20
<i>TJ090518-MV-4</i>	99,99	200,48	20,17		120	20
<i>TJ100518-MV-1</i>	100,56	1001,32		201,82	240	20

<i>TJ100518-MV-2</i>	10,1	500,19			120	20
<i>TJ150518-MV-1</i>	500,88	1001,04	200,74		120	70-80
<i>TJ150518-MV-2</i>	501,76	1000,24	200,82		120	20
<i>TJ150518-MV-3</i>	500,53	1000,17	207,83		120	20
<i>TJ160518-MV-2</i>	494,72	1000,87	200,98		120	70-80
<i>TJ160518-MV-3</i>	500,26	1000,97			120	20
<i>TJ170518-MV-1</i>	100,58	1000,06		202,41	360	20
<i>TJ170518-MV-2</i>	500,07	1000,46	200,24		120	20
<i>TJ170318-MV-3</i>	100,39	200,2	20,31		120	20
<i>TJ170518-MV-4</i>	500,31	1000,13	100,65		120	20
<i>TJ170518-MV-5</i>					120	20
<i>TJ180518-MV-1</i>	100,3	210,05	20,12		120	20
<i>TJ180518-MV-2</i>	99,51	200,53	20,27		120	20
<i>TJ180518-MV-3</i>	100,23	200,22	60,1		120	12
<i>TJ210518-MV-4</i>	99,71	202,39	20,55		120	80
<i>TJ230518-MV-1</i>	50,09	100,17	10,88		120	20
<i>TJ230518-MV-2</i>	50,08	100,81	10,4		120	20
<i>TJ230518-MV-3</i>	50,04	100,46	10,59		120	20
<i>TJ230518-MV-4</i>	500,16	1000,1	100,08		120	20
<i>TJ290518-MV-1</i>	500,05	1000,05			120	0-7
<i>TJ290518-MV-2</i>	200,12	400,17	40,04		120	20
<i>TJ080618-MV-1</i>	100,91	1000,28		201,89	240	20
<i>TJ080618-MV-2</i>	100,58	1000,29		212,4	360	20
<i>TJ110618-MV-1</i>	113,38	200,51	20,06		120	20
<i>TJ150618-MV-1</i>	495,78	1000,21	100,16		30	80
<i>TJ150618-MV-2</i>	496,20	1000,21	100,16		60	80
<i>TJ180618-MV-1</i>	495,95	1000,20	100,16		120	80
<i>TJ180618-MV-2</i>	496,26	1000,22	100,16		180	80
<i>TJ180618-MV-3</i>	475,02	679,86			120	20
<i>TJ180618-MV-5</i>	300	1000	100		30	20

TJ190618-MV-1	495,90	1000,13	100,03		240	80
TJ190618-MV-2	400,27	794,43			120	20
TJ190618-MV-3	466,03	1000,08	100,10		120	20
TJ190618-MV-4	151,5	500	50,00		30	0-7
TJ190618-MV-6	149,07	1000,09		300,01	1000	20
TJ190618-MV-7	198,99	1000,27		400,03	1000	20
TJ190618-MV-8	248,47	1000,32		500,32	1000	20
TJ200618-MV-1	497,49	1000,43	100,03		300	80
TJ200618-MV-2	496,46	1000,07	100,08		360	80
TJ250618-MV-1	100,33	1000,08		200,14	120	20
TJ260618-MV-1	500,07	1000,77	100,76		120	20
TJ260618-MV-3	472,76	1000,34	100,35		120	20
TJ260618-MV-4	436,39	873,86			120	20
TJ270618-MV-1	465,15	1000,28	100,31		120	20
TJ290618-MV-1	338,75	678,95			120	20
TJ020718-MV-1	155,83	499,49			120	20
TJ040718-MV-3	161,07	322,15			120	20
TJ050718-MV-2	119,02	238,75			120	20
TJ050718-MV-3	500,32	1000,12	100,11		120	20
TJ060718-MV-1	500,04	1000,02			120	20
TJ090718-MV-1	500,57	1000,21			120	20
TJ090718-MV-3	500,57	1001,28			120	20
TJ100718-MV-2	500,42	1006,67			120	20
TJ100718-MV-4	500,38	1001,38			120	20
TJ110718-MV-2	500,09	1004,85			120	20
TJ110718-MV-4	500,75	1000,01			120	20
TJ160718-MV-2	500,54	1010,23			120	20
TJ170718-MV-2	500,27	1000,54	100,24		1000	20
TJ170718-MV-3	500,36	1000,68	100,12		1000	20
TJ180718-MV-1	500,57	1000,51	100,06		1000	20

TJ180718-MV-2	500,29	1000,12	100,34		1000	20
TJ200718-MV-1	250,25	500,11			120	20
TJ200718-MV-2	250,08	500,56			120	20

Liite 2 Uuttoreseptien kommentit

<b>ID</b>	<b>Kommentit</b>
TJ240418-MV-1	80°C geeliytyi -> isompi , muurahaishappo orgaaninen
TJ250418-MV-1	Jäiden lisäys n. 30 min välein, rheos org, rheosperse = dispergointi aine
TJ260418-MV-1	
TJ260418-MV-2	Tuote palanutta sokeria-> pesu sakalle tärkeää
TJ260418-MV-3	
TJ260418-MV-4	
TJ270418-MV-1	
TJ270418-MV-2	Kuona TJ260418-MV-4 sakasta
TJ300418-MV-1	
TJ020518-MV-1	
TJ020518-MV-2	
TJ030518-MV-1	Kuona TJ020518-MV-2 Sakasta, kaatui pöydälle
TJ030518-MV-2	Hidas uutto
TJ030518-MV-3	Kuona TJ020518-MV-2 Sakasta
TJ040518-MV-1	
TJ070518-MV-1	
TJ070518-MV-2	Kuona TJ020518-MV-2 Sakasta
TJ070518-MV-3	TJ070518-MV-1/2 Geeli
TJ080518-MV-1	Kuivattu kuonaa (100,13g) 110C 2h ennen liuotusta
TJ090518-MV-1	
TJ090518-MV-2	Kuona TJ020518-MV-2 sakasta
TJ090518-MV-3	

<i>TJ090518-MV-4</i>	Kuivattu kuonaa (100,27g) 110C 2h ennen liuotusta
<i>TJ100518-MV-1</i>	
<i>TJ100518-MV-2</i>	Kuona 090518-MV-1 Sakasta
<i>TJ150518-MV-1</i>	
<i>TJ150518-MV-2</i>	Kuona kuivattu 2h ennen liuotusta
<i>TJ150518-MV-3</i>	Kuonaa kuivattu 6h
<i>TJ160518-MV-2</i>	Kuonaa kuivattu 2h
<i>TJ160518-MV-3</i>	Pelkkä dekantointi
<i>TJ170518-MV-1</i>	
<i>TJ170518-MV-2</i>	Kuonaa kuivattu 2h
<i>TJ170318-MV-3</i>	Kuonaa kuivattu 2h
<i>TJ170518-MV-4</i>	Kuonaa kuivattu 2h
<i>TJ170518-MV-5</i>	TJ170518-MV-1 Geeli
<i>TJ180518-MV-1</i>	Kiehautettiin kuona + H <sub>2</sub> O 5min --> sokerin lisäys
<i>TJ180518-MV-2</i>	Kuonaa kuivattu 2h
<i>TJ180518-MV-3</i>	
<i>TJ210518-MV-4</i>	Kuonaa kuivattu 2h
<i>TJ230518-MV-1</i>	100 rpm sekoitus, kuonaa kuivattu 2h
<i>TJ230518-MV-2</i>	300 rpm sekoitus, kuonaa kuivattu 2h
<i>TJ230518-MV-3</i>	600 rpm sekoitus, kuonaa kuivattu 2h
<i>TJ290518-MV-1</i>	
<i>TJ290518-MV-2</i>	Keitettiin sokerivesi liuosta n 5 min ennen kuonan lisäystä
<i>TJ080618-MV-1</i>	
<i>TJ080618-MV-2</i>	
<i>TJ110618-MV-1</i>	Laitettiin 115,48g filleriä uuniin 300 asteeseen 2h ajaksi
<i>TJ150618-MV-1</i>	Kuonaa kuivattu 2h
<i>TJ150618-MV-2</i>	Kuonaa kuivattu 2h
<i>TJ180618-MV-1</i>	Kuonaa kuivattu 2h
<i>TJ180618-MV-2</i>	Kuonaa kuivattu 2h
<i>TJ180618-MV-3</i>	314,16g TJ180618-MV-4 liuosta

TJ180618-MV-5	
TJ190618-MV-1	Kuivattiin 500,16 g kuonaa 2h, sokerivesi kiehautti sakan kovaksi, vesi ei huuhdeltaessa mennyt läpi, sokerijäämiä sakassa
TJ190618-MV-2	
TJ190618-MV-3	Kuona TJ180618-MV-2 Sakasta
TJ190618-MV-4	
TJ190618-MV-6	Sekoitettiin yön yli, kuonaa kuivattu 2h, geelintyi, ei suodattunut
TJ190618-MV-7	Sekoitettiin yön yli, kuonaa kuivattu 2h, geelintyi, ei suodattunut
TJ190618-MV-8	Sekoitettiin yön yli, kuonaa kuivattu 2h, geelintyi, ei suodattunut
TJ200618-MV-1	Kuonaa kuivattu 2h, lisättiin 250 mL vettä
TJ200618-MV-2	Kuonaa kuivattu 2h, lisättiin 500 mL vettä
TJ250618-MV-1	
TJ260618-MV-1	
TJ260618-MV-3	Kuona TJ260618-MV-1 Sakasta
TJ260618-MV-4	Liuos TJ260618-MV-2
TJ270618-MV-1	Kuona TJ260618-MV-3 Sakasta
TJ290618-MV-1	Liuos TJ270618-MV-3
TJ020718-MV-1	Liuos TJ290618-MV-2
TJ040718-MV-3	Liuos TJ040718-MV-1
TJ050718-MV-2	Liuos TJ050718-MV-1
TJ050718-MV-3	
TJ060718-MV-1	Liuos TJ050718-MV-5 868,61g ja lisättiin loput 1000:n 10% sokerivettä(131,41g)
TJ090718-MV-1	TJ060718-MV-2 Liuosta 792,10 g ja 208,11g 10% sokerivettä
TJ090718-MV-3	TJ090718-MV-2 Liuosta 776,48g ja 10% sokerivettä 224,80g
TJ100718-MV-2	TJ100718-MV-1 Liuosta751,34g ja 10% sokerivettä 255,33g
TJ100718-MV-4	Liuos TJ100718-MV-3 756,13g ja 10% sokerivettä 245,25g
TJ110718-MV-2	TJ110718-MV-1 Liuosta 734,11g ja 10% sokerivettä 270,74g
TJ110718-MV-4	TJ110718-MV-3 Liuosta 707,89g ja 10% sokerivettä 292,12g
TJ160718-MV-2	TJ160718-MV-1 liuosta 740,96g ja 10% sokerivettä 269,27g
TJ170718-MV-2	Kuivattu 2h, yön yli sekoitus

TJ170718-MV-3	Yön yli sekoitus
TJ180718-MV-1	Kuivattu 2h, yön yli sekoitus,kuivauksen jälkeen magneetilla poistettu metalleja
TJ180718-MV-2	Poistettu magneetilla metallit, yön yli sekoitus
TJ200718-MV-1	Liuos TJ170718-MV-1, kuona TJ170718-MV-2
TJ200718-MV-2	TJ270618-MV-1 liuosta 400,09 g ja 10%sokerivettä 100,47 g, kuona TJ170718-MV-3

Liite 3 Uuttoliuosten analyysitulokset

ID	mg/kg									
	Ni	Cu	Mg	Fe	Na	K	Ca	Mn	Cr	Al
TJ240418-MV-1	10	10	5930	300	130	540	30260	260	90	510
TJ250418-MV-1		15	40	40	180	<100	2020	<10	<10	60
TJ260418-MV-1	30		50	30			8330	10	<10	230
TJ260418-MV-2	40	<10	80	40	<40	<250	8310	20	<10	280
TJ260418-MV-3	<20		100	20		<10	17890			
TJ260418-MV-4										
TJ270418-MV-1	<10			20			3600	<10		80
TJ270418-MV-2	20		70	20						
TJ300418-MV-1	<200	<20		170	430	190	9450	30	20	150
TJ020518-MV-1	<200	20		170	570	200	11120	40	30	680
TJ020518-MV-2	<200	20	<100	140	770	370	1010	10	<20	
TJ030518-MV-1	<200	40	3600	350	800	490	26000	150	80	680
TJ030518-MV-2	<200	<10		100	820	230	190	10	<20	
TJ030518-MV-3	<200	20	3460	260	610	260	25170	150	70	500
TJ040518-MV-1	50	<20	30	60	290	170	8390	20	<10	310
TJ070518-MV-1		<10	3200	200	230	180	22990	150	50	680
TJ070518-MV-2	<20	<10	3130	160	280	210	23810	150	50	680
TJ070518-MV-3										
TJ080518-MV-1	50	<10		<20	830	260	1090		<10	

TJ090518-MV-1	60	<10		<20	310	190	960		<10	
TJ090518-MV-2	60		3550	140	160	280	25930	140	20	710
TJ090518-MV-3	90	<30	4060	220	280	220	24730	160	60	660
TJ090518-MV-4	<100			20	160	390	9380	<20	<10	440
TJ100518-MV-1		10	4600	310	260	430	30100	190	70	780
TJ100518-MV-2	<100	10	4000	30	200	280	1000	<100		
TJ150518-MV-1		10	70	90	180	330	13500	90	10	1900
TJ150518-MV-2		10	50	80	100	230	12300	30		570
TJ150518-MV-3		10								
TJ160518-MV-2		10	80	110	210	230	14700	110	10	2000
TJ160518-MV-3	40		<100		530	360	860	<100	10	
TJ170518-MV-1	30	10	4800	300	160	600	29800	180	70	790
TJ170518-MV-2	80	<100	180	70	180	660	13300	35	10	450
TJ170518-MV-3	90	<100	100	50	130	500	10700	30	10	450
TJ170518-MV-4	<100		80	30		200	10100	30	10	530
TJ170518-MV-5										
TJ180518-MV-1	<100	<100	50	40	<250	440	9900	30	10	40
TJ180518-MV-2	<100	<100	60	50	<250	310	10700	30	10	570
TJ180518-MV-3	30	<100	40	220	130	230	10700	20	10	140
TJ210518-MV-4	<100	<100	80	50	<250	450	12490	80	20	1610
TJ230518-MV-1	<100	<30	160	<100	<100	360	12660	20	<20	600
TJ230518-MV-2	260	210	150	1150		360	12950	<100	<100	600
TJ230518-MV-3	210	<50	220	260	<150	390	13040	30	<10	590
TJ230518-MV-4	50	20	120	170		300	12980	30	<20	690
TJ290518-MV-1	<100				320	740				
TJ290518-MV-2	<100			<100		630	18500	<100		1000
TJ080618-MV-1	90	30	4020	130	<250	<100	29060	190	90	980
TJ080618-MV-2	130	20	3920	100		200	27570	180	80	940



TJ110618-MV-1	<100	<30	80	<20	<50	<250	10300	30	20	1080
TJ150618-MV-1	<100	<100	<100	150	<250	<250	2300	10	25	210
TJ150618-MV-2	150	<100	50	<100		150	2200	10	20	260
TJ180618-MV-1	60	30	40	60	<100	<250	6200	50	20	720
TJ180618-MV-2	60	20	90	70	<250	<100	15340	70	30	1100
TJ180618-MV-3	<60	20	40	<30	<100	<250	5890	20	20	120
TJ180618-MV-5										
TJ190618-MV-1	<100	40	200	290		<250	33900	160	<100	2700
TJ190618-MV-2	210	<100	80	100	<250	490	7900	20	20	300
TJ190618-MV-3	180	30	40	50	<250	<250	3800	10	20	190
TJ190618-MV-4	<100	<100	60	<100		<250	6200	10	10	140
TJ190618-MV-6	100	20	4900	260		<250	28100	220	100	1300
TJ190618-MV-7	110	<100	7300	430		210	31800	310	140	1900
TJ190618-MV-8	110	30	7900	410			28300	310	160	2100
TJ200618-MV-1	150		<100				10300	50	<100	860
TJ200618-MV-2	180		80				10600	60	<100	1000
TJ250618-MV-1	140		3500	<100			24500	160	<100	860
TJ260618-MV-1	250	<100	160	<100	<250	400	8600	<100	<100	160
TJ260618-MV-3	170		<100				1600		<100	<100
TJ260618-MV-4	160		<100				7400	<100	<100	<100
TJ270618-MV-1	160	<100	2100	<100	21000		13000	<100	<100	
TJ290618-MV-1	140	<100	<100				8200	<100	<100	<100
TJ020718-MV-1	<100	<100	<100		<250	<250	5500	<100	<100	<100

TJ040718-MV-3	<100	<100	<100		<100	<250	7400	<100	<100	<100
TJ050718-MV-2	230	<100	80		120	180	7800	<100	<100	90
TJ050718-MV-3	<100	<100	<100		100	100	8000	<100	<100	130
TJ060718-MV-1	170	<100	<100		<250	<250	8200	<100	<100	100
TJ090718-MV-1	150	<100		<100	<250		7600	<100	<100	110
TJ090718-MV-3	120	<100		<100	<250		7800	<100		120
TJ100718-MV-2	110	<100		<100	<250		7700	<100		110
TJ100718-MV-4	<100	<100		<100	<250	<250	7800	<100	<100	130
TJ110718-MV-2		110	<100		390	270	10100	<100		<100
TJ110718-MV-4		<100	<100			830	10100	<100		<100
TJ160718-MV-2	<100	<100	130	100	<100	<250	11300	1000	<100	<100
TJ170718-MV-2	<100	<100	<100	<100	<100	800	14800	<100	<100	560
TJ170718-MV-3	<100	<100	<100	<100	<250	520	14000	<100	<100	390
TJ180718-MV-1	100	<100	<100	<100	<250	550	14800	<100	<100	460

Liite 4 Uuttosakan analyysitulokset

ID	mg/kg									
	Ni	Cu	Mg	Fe	Na	Ca	K	Mn	Cr	Al
TJ240418-MV-1	240	10	5930	300	130	30260	540	260	90	510
TJ250418-MV-1		15	40	40	180	2020	<100	10	<10	60
TJ260418-MV-1			50	30		8330		10	<10	230
TJ260418-MV-2		<10	80	40	<40	8310	<250	20	<10	280

TJ260418-MV-3			100	20		17890	<10			
TJ260418-MV-4	130									
TJ270418-MV-1	100			20		3600		<10		80
TJ270418-MV-2	90		70	20						
TJ300418-MV-1	<400	<20		170	430	9450	190	30	20	150
TJ020518-MV-1	<400	20		170	570	11120	200	40	30	680
TJ020518-MV-2	<400	20	<100	140	770	1010	10	<20		
TJ030518-MV-1	<400	40	3600	350	800	26000	490	150	80	680
TJ030518-MV-2	<400	<10		100	820	190	230	10	<20	
TJ030518-MV-3	<400	20	3460	260	610	25170	260	150	70	500
TJ040518-MV-1	<40	<20	30	60	290	8390	170	20	<10	310
TJ070518-MV-1	80	<10	3200	200	230	22990	180	150	50	680
TJ070518-MV-2	440	<10	3130	160	280	23810	210	150	50	680
TJ070518-MV-3										
TJ080518-MV-1	220	<10		<20	830	1090	260		<10	
TJ090518-MV-1	210	<10		<20	310	960	190		<10	
TJ090518-MV-2	320		3550	140	160	25930	280	140	50	710
TJ090518-MV-3	390	<30	4060	220	280	24730	220	160	60	660
TJ090518-MV-4	200			20	160	9380	390	<20	<10	440
TJ100518-MV-1	380	10	4600	310	260	30100	430	190	70	780
TJ100518-MV-2	200	10	4000	30	200	1000	280	<100		
TJ150518-MV-1	170	10	70	90	180	13500	330	90	10	1900
TJ150518-MV-2	200	10	50	80	100	12300	230	30		570
TJ150518-MV-3										
TJ160518-MV-2	170	10	80	110	210	14700	230	110	10	2000
TJ160518-MV-3	200		<100		530	860	360	<100	10	
TJ170518-MV-1	290	10	4800	300	160	29800	600	180	70	790
TJ170518-MV-2	150	<100	180	70	180	13300	660	35	10	450
TJ170318-MV-3	100	<100	100	50	130	10700	500	30	10	570
TJ170518-MV-4	300		80	30		10100	200	30	10	530

TJ170518-MV-5	<200									
TJ180518-MV-1	110	<100	50	40	<250	9900	440	30	10	40
TJ180518-MV-2	100	<100	60	50	<250	10700	310	30	10	570
TJ180518-MV-3	230	<100	40	220	130	10700	230	20	10	140
TJ210518-MV-4	190	<100	80	50	<250	12490	450	80	20	1610
TJ230518-MV-1	60	<30	160	<100	<100	12660	360	20	<20	600
TJ230518-MV-2	170	210	150	1150		12950	360	<100	<100	600
TJ230518-MV-3	360	<50	220	260	<150	13040	390	30	<10	590
TJ230518-MV-4	210	20	120	170		12980	300	30	<20	690
TJ290518-MV-1	150				320		740			
TJ290518-MV-2	140			<100		18500	630			1000
TJ080618-MV-1		30	4020	130	<250	29060	<100	190	90	980
TJ080618-MV-2		20	3920	100		27570	200	180	80	940
TJ110618-MV-1		<30	80	<20	<50	10300	<250	30	20	1080
TJ150618-MV-1	480	<100	<100	150	<250	2300	<250	10	25	210
TJ150618-MV-2	300	<100	50	<100		2200	150	10	20	260
TJ180618-MV-1	400	30	40	60	<100	6200	<250	50	20	720
TJ180618-MV-2	200	20	90	70	<250	15340	<100	70	30	1100
TJ180618-MV-3	400	20	40	<30	<100	5890	<250	20	20	120
TJ180618-MV-5	270									
TJ190618-MV-1	310	40	200	290		33900	<250	160	<100	2700
TJ190618-MV-2	260	<100	80	100	<250	7900	490	20	20	300
TJ190618-MV-3	600	30	40	50	<250	3800	<250	10	20	190
TJ190618-MV-4		<100	60	<100		6200	<250	10	10	140
TJ190618-MV-6	500	20	4900	260		28100	<250	220	100	1300
TJ190618-MV-7	560	<100	7300	430		31800	210	310	140	1900
TJ190618-MV-8	830	10	7900	410		28300		310	160	2100

TJ200618-MV-1	300		<100			10300		50	<100	860
TJ200618-MV-2	660		80			10600		60	<100	1000
TJ250618-MV-1	530		3500	<100		24500		160	<100	860
TJ260618-MV-1		<100	160	<100	<250	8600	400	<100	<100	160
TJ260618-MV-3	360		<100			1600			<100	<100
TJ260618-MV-4	270		<100			7400		<100	<100	<100
TJ270618-MV-1	<200	<100	2100	<100	2100	13000		<100	<100	
TJ290618-MV-1	380	<100	100			8200		<100	<100	<100
TJ020718-MV-1	850	<100	<100		<250	5500	<250	<100	<100	<100
TJ040718-MV-3	<100	<100	<100		<100	7400	<250	<100	<100	<100
TJ050718-MV-2	230	<100	80		120	7800	180	<100	<100	90
TJ050718-MV-3	<100	<100	<100		100	8000	100	<100	<100	130
TJ060718-MV-1	170	<100	<100		<250	8200	<250	<100	<100	100
TJ090718-MV-1	150	<100		<100	<250	7600		<100	<100	110
TJ090718-MV-3	120	<100		<100	<250	7800		<100		120
TJ100718-MV-2	110	<100		<100	<250	7700		<100		110
TJ100718-MV-4	<100	<100		<100	<250	7800	<250	<100	<100	130
TJ110718-MV-2		110	<100	150	390	10100	570	<100		<100
TJ110718-MV-4		<100	<100	130		10100	830	<100		<100
TJ160718-MV-2										
TJ170718-MV-2	<200	<200	50900	2100	<500	350800	1400	2600	2300	13800
TJ170718-MV-3	<200	210	55000	2200	<500	353700	1600	2900	1900	14900
TJ180718-MV-1	<200	210	53600	2200	<500	345800	1300	2600	1700	14100

## Liite 5 Kalsiumkarbonaatin valmistuksen reseptit

<i>ID</i>	<i>Käytetty uuttoliu- oksen ID</i>	<i>pH</i>	<i>t, min</i>	<i>T, °C</i>	<i>Liuos, g</i>	<i>Sakka, g</i>
<i>TJ310518-MV-2</i>	<i>TJ020518-MV-2</i>	7,96	20	20	233,44	0
<i>TJ310518-MV-3</i>	<i>TJ150518-MV-1</i>	8	30	20	315,32	15,91
<i>TJ010618-MV-1</i>	<i>TJ300518-MV-1</i>	7,82	10	20	288,31	6,74
<i>TJ010618-MV-2</i>	<i>TJ100518-MV-1</i>	8,2	60	7	320,24	20,42
<i>TJ040618-MV-1</i>	<i>TJ150518-MV-2</i>	8	12	10	327,62	9,9
<i>TJ040618-MV-2</i>	<i>TJ150518-MV-2</i>	8	11	0	442,02	14,04
<i>TJ050618-MV-1</i>	<i>TJ040518-MV-1</i>	8,02	4	80	273,63	10,61
<i>TJ050618-MV-2</i>	<i>TJ070518-MV-1 &amp; 2</i>	8,03	60	80	61,89	11,46
<i>TJ130618-MV-1</i>	<i>TJ160518-MV-1</i>	7,02	20	20	875,61	31,85
<i>TJ180618-MV-4</i>	<i>TJ180618-MV-1</i>	7	15	20	314,16	6,92
<i>TJ190618-MV-5</i>	<i>TJ190618-MV-2</i>	7	20	20	525,66	10,23
<i>TJ260618-MV-2</i>	<i>TJ260618-MV-1</i>	7,13	15	20	894,38	19,87
<i>TJ270618-MV-1</i>	<i>TJ250618-MV-1</i>	8,5	120	20	355,73	21,18
<i>TJ270618-MV-3</i>	<i>TJ260618-MV-4</i>	7,13	15	20	678,95	15,46
<i>TJ290618-MV-2</i>	<i>TJ290618-MV-1</i>	7,05	10	20	499,49	11,55
<i>TJ040718-MV-1</i>	<i>TJ020718-MV-1</i>	7,02	10	20	351,17	4,96
<i>TJ050718-MV-1</i>	<i>TJ040718-MV-3</i>	7,06	10	20	238,75	4,79
<i>TJ050718-MV-4</i>	<i>TJ050718-MV-2</i>	7	10	20	151,11	3,08
<i>TJ050718-MV-5</i>	<i>TJ050718-MV-3</i>	7,16	20	20	868,61	18,37
<i>TJ060718-MV-2</i>	<i>TJ060718-MV-1</i>	7,08	25	20	819,01	19,11
<i>TJ090718-MV-2</i>	<i>TJ090718-MV-1</i>	7,09	20	20	799,68	17,04
<i>TJ100718-MV-1</i>	<i>TJ090718-MV-3</i>	7,04	20	20	772,65	16,87
<i>TJ100718-MV-3</i>	<i>TJ100718-MV-2</i>	7,1	15	20	781,82	17,79
<i>TJ110718-MV-1</i>	<i>TJ100718-MV-4</i>	7,05	15	20	753,78	17,49
<i>TJ110718-MV-3</i>	<i>TJ110718-MV-2</i>	7,42	15	20	734,06	16,88
<i>TJ160718-MV-1</i>	<i>TJ110718-MV-4</i>	7,08	15	20	758,71	17,68

TJ170718-MV-1	TJ160718-MV-2	7,04	15	20	791,98	17,71
---------------	---------------	------	----	----	--------	-------

## Liite 6 Kalsiumkarbonaatin valmistuksen kommentit

<i>ID</i>	<i>Kommentit</i>
TJ310518-MV-2	Sakka niin hienojakoista, että meni suodatinpaperin läpi, vesiuutto liuos
TJ310518-MV-3	
TJ010618-MV-1	Liuos Ca(OH) <sub>2</sub> + sokeri
TJ010618-MV-2	
TJ040618-MV-1	
TJ040618-MV-2	
TJ050618-MV-1	
TJ050618-MV-2	
TJ130618-MV-1	
TJ180618-MV-4	
TJ190618-MV-5	Liuos kaksi kertaa peräkkäin uutossa, ei välissä karbonointia ( uutto -> karbonointi->uutto->uutto->karbonointi)
TJ260618-MV-2	
TJ270618-MV-1	
TJ270618-MV-3	
TJ290618-MV-2	
TJ040718-MV-1	
TJ050718-MV-1	
TJ050718-MV-4	
TJ050718-MV-5	
TJ060718-MV-2	
TJ090718-MV-2	
TJ100718-MV-1	
TJ100718-MV-3	
TJ110718-MV-1	
TJ110718-MV-3	

TJ160718-MV-1	
TJ170718-MV-1	

## Liite 7 Kalsiumkarbonaattiliuosten analyysitulokset

ID	mg/kg									
	Ni	Cu	Mg	Fe	Na	Ca	K	Mn	Cr	Al
TJ310518-MV-2	100		<10		3950		70			20
TJ310518-MV-3										
TJ010618-MV-1	300	<40	<20	<30	170		430			<10
TJ010618-MV-2	290		2650		24190	20020	260	60	<10	<10
TJ040618-MV-1	280		<20		180		220		<1+	<20
TJ040618-MV-2	350		<20		140		200		<30	<20
TJ050618-MV-1	270				120		170			30
TJ050618-MV-2			<30		12470		340			<10
TJ130618-MV-1	90	10	<50			430	<250	<10	10	
TJ180618-MV-4										
TJ190618-MV-5	220	<100	100	100		1200	250	<100	20	150
TJ260618-MV-2	140		<100			<250	<250			
TJ270618-MV-1										
TJ270618-MV-3	140	<100	<100			700		<100	<100	
TJ290618-MV-2	150	<100	<100			870		<100	<100	



<i>TJ040718-MV-1</i>	<100	<100	<100		<250	670	<250	<100	<100	<100
<i>TJ050718-MV-1</i>	<250	<100	<100		<250	1300	260	<100	<100	<100
<i>TJ050718-MV-4</i>	220	<100	<100			1300	100			<100
<i>TJ050718-MV-5</i>	<100	<100								
<i>TJ060718-MV-2</i>	150	<100	<100			1100	<250	<100	<100	<100
<i>TJ090718-MV-2</i>	260	<100		<100	<250	270			<100	<100
<i>TJ100718-MV-1</i>	110	<100		<100	<250	380				<100
<i>TJ100718-MV-3</i>		<100	<100	<100	<250	380	<250	<100	<100	<100
<i>TJ110718-MV-1</i>			<100	150	1100	950	940	<100		<100
<i>TJ110718-MV-3</i>			<100	100	<250	720	830	<100		<100
<i>TJ160718-MV-1</i>	<100	<100	<100	<100	<250	470	760	<100	<100	<100
<i>TJ170718-MV-1</i>	<100	<100	<100	<100	<250	610	670	<100	<100	<100

## Liite 8 Kalsiumkarbonaattisakkojen analyysitulokset

ID	mg/kg									
	Ni	Cu	Mg	Fe	Na	Ca	K	Mn	Cr	Al
TJ310518-MV-2										
TJ310518-MV-3	250		1260	930	350	350100	310	1750	280	42500
TJ010618-MV-1	230	<20	670	420	<500	353000	1270	60	<20	180
TJ010618-MV-2	<200	<30	920	650	1360	349200	1980	70	80	350
TJ040618-MV-1	540	20	380	950	2080	319800	2230	440	240	20390
TJ040618-MV-2	250	20	380	940	2080	315600	2060	320	240	19800
TJ050618-MV-1	<200	40	2130	1290	1790	327600	2680	590	210	10240
TJ050618-MV-2	540	<200	2390	340	4510	336200	1940	290	50	380
TJ130618-MV-1			1750	660		315600		830	220	17630
TJ180618-MV-4	<200	<10	300	2760		321700	<500	1850	480	34540
TJ190618-MV-5	410		330	980		317200		720	230	6980
TJ260618-MV-2	230	<200	590	480		348800		610	250	3600
TJ270618-MV-1	<200	<200	2500		510	353300		850	<200	460
TJ270618-MV-3	360	<200	910	360		326900		650	240	2700
TJ290618-MV-2	270	<200	710	460		349800		620	290	2400

<i>TJ040718-MV-1</i>		<250		600	620	365200	<500	730	<250	2500
<i>TJ050718-MV-1</i>	<250	<250	<250	490	900	390900	<500	700	<250	2200
<i>TJ050718-MV-4</i>	<250	<250	<250	530	620	369700	<500	660	<250	2700
<i>TJ050718-MV-5</i>	<250	<250	<250	700	360	381300	<500	620	<250	4600
<i>TJ060718-MV-2</i>		<200	950	1100		450300	620	620	200	3000
<i>TJ090718-MV-2</i>		250	600	1100		439100	1100	690	220	3500
<i>TJ100718-MV-1</i>		<200	870	1100		446300	730	710	240	3300
<i>TJ100718-MV-3</i>		<200	800	1000		437700	570	640	220	3000
<i>TJ110718-MV-1</i>	450	180	700	600	<500	368100	1300	620	170	2600
<i>TJ110718-MV-3</i>	<200	<200	770	640	<500	364100	910	520	<200	2400
<i>TJ160718-MV-1</i>	250	<200	570	400	<500	330500	<500	530	<200	2300
<i>TJ170718-MV-1</i>	<200	260	760	800	630	357300	2100	720	270	2000

## Kemin kuonasta valmistettu PCC 18.7.-18



Ominaisuudet	TJ 090718- MV2 sakka	TJ 170718- MV1 sakka	TJ 060718- MV2 sakka	TJ 260618- MV2 sakka	TJ 100718- MV3 sakka
L* 420 D65/10	96,88	96,58	96,64	96,36	95,61
L* D65 D65/10	96,88	96,59	96,65	96,36	95,62
a* 420 D65/10	-0,20	-0,48	-0,06	-0,28	-0,30
a* D65 D65/10	-0,18	-0,47	-0,05	-0,26	-0,30
b* 420 D65/10	2,65	2,72	2,90	3,10	3,59
b* D65 D65/10	2,61	2,69	2,86	3,07	3,56
CIE W 420 D65/10	80,32	79,20	78,60	76,99	72,86
CIE W D65 D65/10	80,51	79,39	78,81	77,11	73,02
CIE Fluor D65 D65/10	0,19	0,18	0,21	0,12	0,17
R457 420	88,74	87,99	87,84	86,95	84,59
R457 D65	88,80	88,07	87,91	86,99	84,65
R457 C	88,76	88,02	87,86	86,97	84,62
R457 Fluor D65	0,06	0,07	0,07	0,05	0,06
R457 Fluor C	0,02	0,02	0,01	0,02	0,03

Confidential

**measur****RAPORTTI****18.10.2018**

Peik Ekman  
CrisolteQ Oy  
Rikkihappotehtaantie 6  
29200 Harjavalta  
Y-tunnus: 2000019-8

**Menetelmäkuvaus**

Analyysit suoritettiin PANalytical X'Pert Pro MPD diffraktometrilla ja tulkittiin PANalyticalin Highscore Plus ohjelmistolla käyttäen ICDD:n, ICSD:n ja COD:n referenssikirjastoja.

**Tulokset**

Liitteen 1 ylin spektri on edellisten mittausten näyte TJ270618-MV-2 SAKKA. Se on käytännössä identtinen uusien näytteiden TJ080618-MV-3 SAKKA ja TJ100518-MV-1 GEELI kanssa (merkitty kuvaan). Nämä kolme näytettä vastaavat melko hyvin kalsiumformiaatin kirjallisuusarvoja.

Liitteen 1 näyte TJ081618-MV-4 SAKKA poikkeaa liitteen 1 ylemmistä näytteistä hieman. Näyte sisältää samaa yhdistettä (mahdollisesti kalsiumformiaattia) kuin TJ270618-MV-2 SAKKA, TJ080618-MV-3 SAKKA ja TJ100518-MV-1 GEELI, mutta sen lisäksi näytteessä on myös muita piikkejä. Spektrikirjastoon verraten parhaiten ylimääräisiin piikkeihin sopii natriumalumiinisilikaattihydraatti. Näyte siis koostuu mahdollisesti kalsiumformiaatista ja natriumalumiinisilikaattihydraatista.

Liitteen 1 alin spektri TJ240918-MV-1 SAKKA (suurennettuna liitteessä 2) sisältää ainakin kalsiumsilikaattia (vertailu kalsiumsilikaatin piikkien kirjallisuusarvoihin liitteessä 2). Muiden piikkien paikat eivät vastaa mitään yhtä faasia, joten näyte todennäköisesti sisältää kalsiumsilikaatin ohella enemmän kuin yhtä muuta ainetta.

Raportin on tarkastanut ja hyväksynyt:



Espoossa 18.10.2018

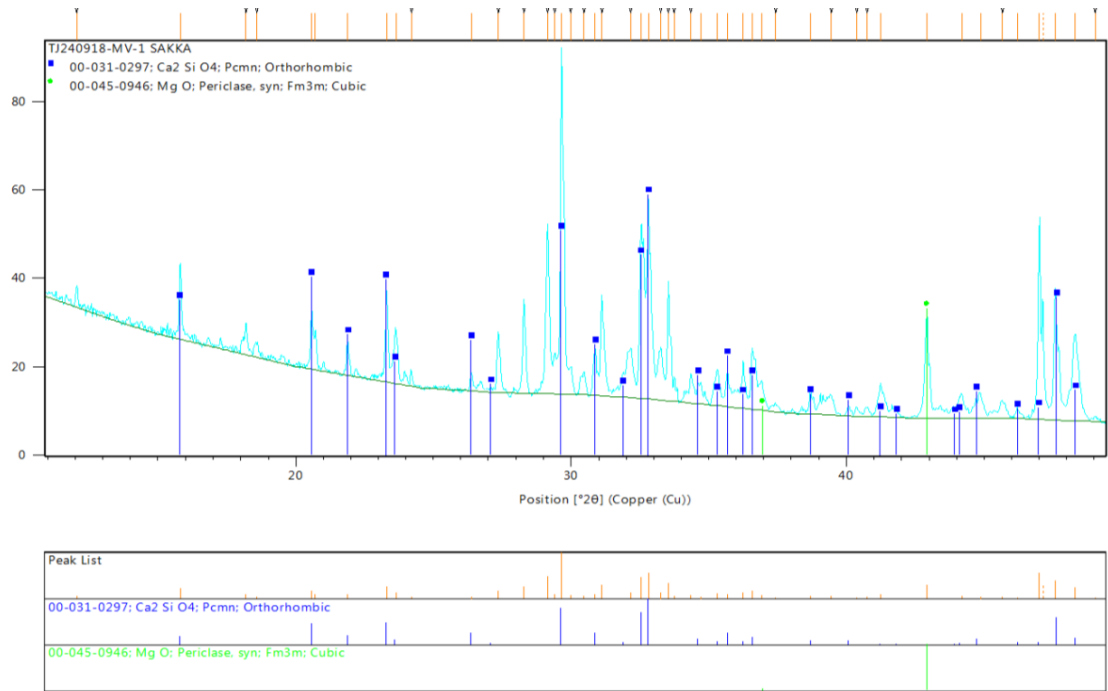
Teemu Myllymäki  
Measur Oy  
+358407354843  
teemu.myllymaki@measur.fi

---

**Measur Oy**  
Porintie 9 F 70  
00350 Helsinki  
Y-tunnus: 2820461-1

teemu.myllymaki@measur.fi  
www.measur.fi

”TJ250918-MV-1 SAKKA: Hirvittävä määrä heijastuksia, varmoina voinee pitää allaolevaan kuvaan merkittyjä  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$  ja  $\text{MgO}$ . Lisäksi mahdollisesti  $\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7$ , ehkä myös  $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$  ja  $\text{MgSiO}_3$ , voi olla hieman muutakin.” , Teemu Myllymäki.



”Loput kolme ovat melko samankaltaisia keskenään (kts. alla) ja vastaavat aiemmin mitaamaani näytettä TJ270618-MV-2 SAKKA. Todennäköisimmin ne ovat siis etupäässä kalsiumformaattia, muutama muu heijastus on, joihin en edelleenkään löydä järkevää vastaavuutta tietokannoista. Ainoastaan TJ080618-MV- 4 SAKKA sisältää jotain mitä muut eivät, mutta siihenkään en löydä XRF mielessä pitäen mitään (ainakaan epäorganista vaihtoehtoa).” , Teemu Myllymäki.

