

Opinnäytetyö (AMK)

Prosessi- ja materiaalitekniikka

2021

Annika Salonen

MUSTAN MASSAN EPÄPUHTAUKSIEN KARAKTERISOINTI: ANALYYSIMENETELMIEN KARTOITUS



Annika Salonen

MUSTAN MASSAN EPÄPUHTAUKSIEN KARAKTERISOINTI: ANALYYSIMENETELMIEN KARTOITUS

Opinnäytetyö tehtiin Fortum Oyj:lle, jossa tavoitteena on varmistaa, että prosessin lopputuotteessa ei ole epäpuhtauksia, jotka ylittävät raja-arvot. Tämä edellyttää myös sitä, että raaka-aineen laadunvarmistukseen on oltava olemassa toimivat analyysimenetelmät.

Tässä opinnäytetyössä selvitettiin, mitä epäpuhtauksia litiumioniakkujen murskauksesta saatavassa mustassa massassa saattaa olla niiden komponenttien lisäksi, mitä ennestään oli yleisessä tiedossa. Lisäksi selvitettiin millä laitteilla ja menetelmillä epäpuhtauksia on mahdollista määrittää luotettavasti.

Käytännön osuudessa selvitettiin myös voidaanko TGA:lla määrittää mustassa massassa olevien liuottimien ja grafiitin pitoisuuksia. Näytteenottotarkastelussa tutkittiin myös, jakaantuuko musta massa säkissä tasaisesti ja parantaako kokoomanäytteen tekeminen näytteenoton luotettavuutta. Myös sitä testattiin saadaanko laboratoriossa ja tehtaassa tehdyistä liuotuksista samat tulokset.

Opinnäytetyössä todettiin, että ionikromatografilla on mahdollista määrittää fluoridipitoisuus, mutta kloridia oli liian vähän tai ei ollenkaan, jotta se olisi voitu määrittää käytetyllä standardisuoralla ja näytteen laimennoskertoimella. Työssä selvitettiin, miten näytettä on käsiteltävä, jotta se soveltuu mitattavaksi ionikromatografilla.

TGA:lla voi määrittää grafiitin, liuottimien ja muovien yhteismäärän luotettavasti. Sillä ei voi määrittää liuottimien määrää kvantitatiivisesti, koska hiilianalyysaattorilla mitattiin myös liuottimet, mutta ne poikkesivat selvästi TGA-määrittämisestä. Myöskään grafiittia ja muovia ei saatu mitattua erikseen TGA:lla. TGA-määrittäykset eivät olleet kovin toistettavia, koska musta massa on heterogeenista.

Viidessä eri mustassa massassa oli epäpuhtauksia erilaisia määriä. Havaittiin myös, että näytteenotossa kokoomanäytteen tekeminen on kannattavaa, koska musta massa ei ole tasalaatuista joka puolella suurta raaka-ainesäkkiä.

Myöhemmin näitä tuloksia voidaan verrata esimerkiksi kannettavalla XRF-laitteella mitattuihin tuloksiin, ja todeta, antaako kannettava analyysiaattori luotettavia tuloksia.

ASIASANAT:

musta massa, litiumioniakku, laadunvalvonta, epäpuhtaudet, liuotus, analyysimenetelmät, näytteenotto

BACHELOR'S THESIS | ABSTRACT

TURKU UNIVERSITY OF APPLIED SCIENCES

Chemical and Materials Engineering

2021 | number of pages: 58, number of pages in appendices: 22

Annika Salonen

CHARACTERIZATION OF BLACK MASS IMPURITIES: SURVEY OF ANALYSIS METHODS

Fortum wants to ensure that the final product of a process does not contain impurities that exceed the permitted limit values, so there must also be effective methods of analysis for raw material quality assurance.

In this thesis, it was investigated what impurities may be present in the black mass in addition to the components that were already generally known. In addition, equipment and methods allowing reliable determination of impurities were surveyed.

In the practical part, it was also investigated whether solvents and graphite can be determined from the black mass with TGA. It was also examined whether the black mass was evenly distributed in the bag and whether the aggregate sample improved the reliability of sampling. Furthermore, it was tested whether solutions obtained in the laboratory and in the factory gave the same results.

It was found possible to determine fluoride by ion chromatography, but there was too little or no chloride to be determined by the standard line used and the dilution factor of the sample. The thesis investigates how the sample must be treated to be suitable for measurement by ion chromatography.

With TGA, the total amount of graphite, solvents, and plastics can be determined reliably. It cannot quantify the amount of solvents because the solvents were also measured with a carbon analyzer, but they were different from the TGA determinations. Graphite and plastic could also not be measured separately with TGA. TGA assays were not very reproducible because the black mass is heterogeneous.

Five different black masses contained different amounts of impurities. It was also found that in sampling, it is profitable to make an aggregate sample because the black mass is not homogeneous on all sides of the large raw material bag.

Later, these results can be compared, for example, with those measured with a portable XRF, and it can be determined whether the portable analyzer gives reliable results.

KEYWORDS:

black mass, lithium-ion battery, quality control, impurities, dissolution, methods of analysis, sampling

SISÄLTÖ

LYHENTEET JA SYMBOLIT

| | |
|---|-----------|
| 1 JOHDANTO | 1 |
| 2 LITIUMIONIAKKU | 3 |
| 3 MUSTAN MASSAN EPÄPUHTAUDET | 9 |
| 4 NÄYTTEENOTTOSUUNNITELMA | 11 |
| 5 ANALYYSIMENETELMÄT | 12 |
| 6 OPINNÄYTETYÖN TOTEUTUS JA TULOKSET | 22 |
| 6.1 Näytteenotto | 22 |
| 6.2 Mustan massan liuotustestit | 23 |
| 6.3 Mustan massan liuotus typpihapolla: liuennneiden alkuaineiden ja anionien pitoisuudet | 28 |
| 6.3.1 Alkuainemääritykset | 29 |
| 6.3.2 Mustan massan fluoridi ja kloridipitoisuudet | 33 |
| 6.4 Musta massan liuotin- ja grafiittipitoisuudet | 36 |
| 6.4.1 Termogravimetriset analyysit | 36 |
| 6.4.2 Orgaanisen kokonaishiilen määräyty TOC-laitteella | 37 |
| 6.4.3 Gravimetrinen analyysi | 40 |
| 6.4.4 Grafiittipitoisuuden määräyty | 40 |
| 6.4.5 TGA- ja TOC-määritystulosten vertailu (liuottimet) | 42 |
| 6.4.6 TGA- ja gravimetristen määritystulosten vertailu (liuottimet, grafiitti ja muovit) | 43 |
| 6.4.7 Laskennallisen grafiittipitoisuuden vertailu TGA-mittauksella saatuun grafiittipitoisuuteen | 44 |
| 6.5 Säkitetyn mustan massan tasalaatuisuuden määritystulokset | 45 |
| 6.6 Laboratorioliuotuksen ero tehdasliuotukseen verrattuna | 50 |
| 7 YHTEENVETO JA KEHITYSEHDOTUKSET | 51 |
| LÄHTEET | 54 |
| LIITTEET | |

LIITTEET

- Liite 1. Raja-arvot osalle epäpuhtauksista
- Liite 2. Liuotustestit (MP-AES)
- Liite 3. Erilaiset mustat massat (ICP-OES)
- Liite 4. Cl- ja F- ionikromatografilla
- Liite 5. Liuottimet, grafiitti ja muovit
- Gravimetriset määritykset
- Termogravimetrinen analyysi (TGA)
- Orgaaninen kokonaishiili (TOC)
- Liite 6. Säkissä olevan näytteen tasalaatuisuus

KAAVAT

| | |
|--|----|
| Kaava 1. Orgaaninen kokonaishiili, ja laimennoskertoimen huomioiminen. | 38 |
| Kaava 2. Muunnos milligrammoiksi. | 38 |
| Kaava 3. Lasketaan tulos prosentteina. | 38 |
| Kaava 4. Keskiarvo liuottimista, grafiitista ja muovista. | 40 |
| Kaava 5. Grafiitin laskennallinen määrä, joka sisältää myös muovit. | 40 |

KUVAT

| | |
|--|----|
| Kuva 1. Yksinkertaistettu kaavio näytteen kulkeutumisesta MP-AES -laitteessa sekä osien sijainnit laitteessa. [18] | 13 |
| Kuva 2. ICP-OES-laitteiston osat. [20] | 14 |
| Kuva 3. ICP-OES -laitteen soihtu. [22] | 15 |
| Kuva 4. Kuva soihtukammista. [24] | 16 |
| Kuva 5. Ionikromatografian yksinkertaistettu toimintaperiaate. [26] | 18 |
| Kuva 6. Ionikromatografian osat. [27] | 18 |
| Kuva 7. TGA:n osat [29.] | 19 |
| Kuva 8. Polttokatalyyttisen hapetusmenetelmän osat hiilianalyysatorissa. [31] | 20 |
| Kuva 9. TOC-analyysin vaiheet [32] | 21 |
| Kuva 10. Sampling spear, näytteenottokeihäs [33]. | 22 |
| Kuva 11. Fluoridin standardisuora | 2 |
| Kuva 12. Kloridin standardisuora | 2 |
| Kuva 13. Ajoparametrit TGA:lle | 1 |

KUVIOT

| | |
|---|----|
| Kuvio 1. Testattiin, mihin happoon musta massa liukenee parhaiten. | 24 |
| Kuvio 2. Selvitettiin oikea näytemäärä. | 25 |
| Kuvio 3. Testattiin eri happopitoisuuksia. | 26 |
| Kuvio 4. Selvitettiin, mikä reaktioaika riittää liukenemiseen. | 27 |
| Kuvio 5. Analyysit, jotka tehtiin viidelle eri mustalle massalle. | 28 |
| Kuvio 6. Liuotettiin viittä eri mustaa massaa ja poltettiin jäljelle jääneet sakat. | 30 |
| Kuvio 7. Paljonko metalleja pitäisi olla mustassa massassa, ja paljonko niitä liukeni | 31 |
| Kuvio 8. Epäpuhtaudet eri mustissa massoissa | 32 |
| Kuvio 9. Pienet pitoisuudet epäpuhtauksissa (muut, kuin P ja Si). | 32 |
| Kuvio 10. Suuret pitoisuudet epäpuhtauksia (P ja Si). | 33 |
| Kuvio 11. Hiilianalysaattorilla mitatut tulokset. | 39 |
| Kuvio 12. Uunissa poltettujen näytteiden massan muutokset prosentteina. | 41 |
| Kuvio 13. TGA- ja TOC-tulosten vertailu. | 42 |
| Kuvio 14. TGA- ja gravimetrinen tulosten vertailu. | 43 |
| Kuvio 15. Laskennallisten ja TGA:lla mitattujen grafiittipitoisuuksien vertailu. | 44 |
| Kuvio 16. Säkistä eri korkeuksilta otettujen näytteiden ja kokoomanäytteen analysointi | 46 |
| Kuvio 17. Mustan massan alkuainepitoisuudet säkin eri korkeudella | 47 |
| Kuvio 18. Eri korkeuksilta otettujen näytteiden liuotustulokset. | 48 |
| Kuvio 19. Liuotuskokeiden sakkajäännösten analyysitulokset | 48 |
| Kuvio 20. Mustan massan alkuainepitoisuudet säkin eri korkeudelta | 49 |
| Kuvio 21. Muut alkuaineet, pienet pitoisuudet. | 49 |
| Kuvio 22. Harjavallassa suuressa mittakaavassa liuotettu näyte vs. laboratorioliuotukset MM5 -näytteellä. | 50 |
| Kuvio 23. Kaikki mustalle massalle tehtävät analyysit, jotka on havaittu toimiviksi. | 52 |
| Kuvio 24. Eri happojen testaaminen, liuosnäytteet | 1 |
| Kuvio 25. Eri hapot. Liuenneet alkuaineet yhteensä liuksissa | 1 |
| Kuvio 26. Eri happojen testaus, sakka -näytteet | 2 |
| Kuvio 27. Eri hapot. Sakoissa olevat pienet pitoisuudet, jotka eivät näy kaaviossa 18. | 2 |
| Kuvio 28. Eri hapot, sakkaan jääneet alkuaineet yhteensä. | 3 |
| Kuvio 29. Eri näytemäärät, liuosnäytteet | 3 |
| Kuvio 30. Eri näytemäärät. Alkuaineiden saannot yhteensä liuksissa. | 4 |
| Kuvio 31. Eri näytemäärät. Eri aineiden saannot sakoissa. | 4 |
| Kuvio 32. Happopitoisuudet, liuenneet alkuaineet liuksissa. | 5 |
| Kuvio 33. Testattiin eri happopitoisuuksia. Liuenneet alkuaineet yhteensä liuksissa. | 5 |
| Kuvio 34. Eri happopitoisuudet, sakkoihin jääneet alkuaineet. | 6 |
| Kuvio 35. Eri reaktioajat, liuenneet alkuaineet liuksissa | 7 |
| Kuvio 36. Reaktioajat. Eri alkuaineiden yhteismäärät liuksissa. | 7 |
| Kuvio 37. MM1 -näytteen liuotus | 1 |
| Kuvio 38. MM2 -näytteen liuotus | 1 |
| Kuvio 39. MM3 -näytteen liuotus | 2 |
| Kuvio 40. MM4 -näytteen liuotus | 2 |
| Kuvio 41. MM5 -näytteen liuotus | 2 |

TAULUKOT

| | |
|--|----|
| Taulukko 1. Litiumionikennon materiaalit ja niiden massaosuudet (tutkimus vuodelta 2012). [1] | 5 |
| Taulukko 2. Sakan massan muutos (%) ja liuenneet aineet yhteensä (mg) viidestä mustasta massasta. | 29 |
| Taulukko 3. Liuenneiden metallien yhteismäärän perusteella lasketut pitoisuudet eri mustille massoille verrattuna alkuperäsiin. | 30 |
| Taulukko 4. Ennen laimennoskertoimien huomioimista. | 34 |
| Taulukko 5. Fluoridi ja kloridi yksikössä mg/L. | 35 |
| Taulukko 6. Fluoridin pitoisuuden laskeminen yksikössä mg/kg. | 35 |
| Taulukko 7. Fluoridin ja kloridin tulokset. | 36 |
| Taulukko 8. TGA-tulokset neljälle mustalle massalle. | 37 |
| Taulukko 9. TGA-tulokset MM4 -näytteelle. | 37 |
| Taulukko 10. Orgaanisen kokonaishiilen määrityksen tulokset. | 39 |
| Taulukko 11. Gravimetristen analyysien tulokset. | 41 |
| Taulukko 12. Grafiitin (ja muovien) laskettu määrä | 41 |
| Taulukko 13. Verrataan TGA:lla mitattuja liuottimien määriä hiilianalysaattorilla saatuihin tuloksiin. | 42 |
| Taulukko 14. Mustien massojen TGA- ja gravimetriset tulokset | 43 |
| Taulukko 15. Mustien massojen laskennalliset ja mitatut grafiittipitoisuudet | 44 |
| Taulukko 16. Raja-arvot 1. Taulukko 17. Raja-arvot 2. | 1 |
| Taulukko 18. Viiden eri mustan massan ICP-OES tulokset. | 1 |
| Taulukko 19. Ionikromatografilla mitatut fluoridin ja kloridin tulokset. | 1 |
| Taulukko 20. TGA –tulokset neljästä mustasta massasta. | 5 |
| Taulukko 21. TGA –tulokset MM4 -näytteestä. | 5 |
| Taulukko 22. Sekvenssi TOC-analyysissä. | 6 |
| Taulukko 23. Kokonaishiilen määritykset. | 7 |
| Taulukko 24. Epäorgaanisen hiilen tulokset. | 7 |
| Taulukko 25. Orgaanisen kokonaishiilen tulokset uutetussa liuoksessa. | 7 |
| Taulukko 26. Gravimetrinen analyysi. Punnitustulokset ja lasketut keskiarvot. | 8 |
| Taulukko 27. Eri korkeuksilta otettujen näytteiden ja yhdistetyn näytteen ICP-OES tulokset liuoksista, jotka mitattiin Fortumin laitteella. | 1 |
| Taulukko 28. Eri korkeuksilta otettujen näytteiden ja yhdistetyn näytteen ICP-OES tulokset mustassa massassa, (kun 1/20 laimennos on huomioitu). | 1 |

LYHENTEET JA SYMBOLIT

| <u>Lyhenne</u> | <u>Lyhenteen selitys</u> |
|--------------------------------------|--|
| IC | Ion chromatography, ioninvaihtokromatografia |
| IC | Inorganic carbon, epäorgaaninen hiili |
| ICP-OES | Induktiivisesti kytketty plasma-optinen emissio spektrofotometri |
| LCO | Litiumkobolttioksidi (LiCoO_2) |
| LFP | Litium-rautafosfaatti (LiFePO_4) |
| Li-Po | Litiumioni-polymeeri |
| LiNiO_2 | Litium-nikkelioksidi |
| LiFeO_2 | Litium-rautaoksidi |
| LiCoPO_4 | Litium-koboltti-fosfaatti |
| $\text{Li}_2\text{Mn}_3\text{NiO}_8$ | Litium-mangaani-nikkelioksidi |
| LMO | Litium-mangaanioksidi (LiMn_2O_4) |
| LSVSY | Lounais-Suomen Vesiensuojeluyhdistys ry |
| LTO | Litium-titanaatti ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$) |
| MP-AES | Mikroplasma-atomiemissiospektrometri |
| NCA | Litium-nikkeli-koboltti-alumiinioksidi (LiNiCoAlO_2) |
| NMC | Litium-nikkeli-mangaani-koboltti-oksidi (LiNiMnCoO_2) |
| SFS | Suomen Standardisoimisliitto |

| | |
|-----|--|
| SEI | Solid Electrolyte Interface, kiinteä-elektrolyytti -rajapinta |
| TC | Total carbon, kokonaishiili |
| TGA | Thermogravimetric analysis, lämpögravimetrinen analyysi |
| TOC | Orgaaninen kokonaishiili |
| XRF | X-ray fluorescence, Röntgenfluoresenssi |

1 JOHDANTO

Tämän opinnäytetyön tarkoituksena on selvittää, millä menetelmillä tuotantoprosessin raaka-aineen puhtautta on mahdollista tarkkailla. Raaka-aine on murskattua ja jauhattua litiumioniakkua, jota kutsutaan mustaksi massaksi. Tavoitteena on selvittää, mitä prosessin kannalta ei-haluttuja aineita eli epäpuhtauksia mustassa massassa saattaa olla, ja mitkä olisivat parhaat keinot niiden pitoisuuksien määrittämiseen mahdollisimman yksinkertaisesti ja edullisesti. Opinnäytetyössä tutkitaan myös onko nykyisellä näytteenotomenetelmällä mahdollista saada tarpeeksi edustava näyte suuresta materiaalmäärästä.

Harjavaltaan tullaan rakentamaan tehdas, jossa litiumioniakkujen elektrodien materiaali käsitellään siten, että metalleja, kuten kobolttia ja nikkeliä, on mahdollista käyttää akkujen valmistuksessa. Laitoksessa tullaan käsittelemään akkujen purkamisesta jäljelle jäänyttä akkumassaa, jossa on sekaisin sekä anodi- että katodimateriaalia sekä pieniä määriä orgaanisia liuottimia.

Prosessin lopputuote on nikkeli- ja kobolttisulfaattiliuos, jonka on tarkoitus olla hyvin puhdasta, joten myös raaka-aineen epäpuhtaudet on tarkistettava ennen sen syöttämistä prosessiin. Liitteessä 1 on taulukko eräiden epäpuhtauksien raja-arvoista, jotka lopputuotteessa eivät saa ylittyä. Sähköautojen akuissa käytettävien materiaalien puhtausvaatimukset ovat tarkentuneet entisestään, koska akkujen sisältämä energia on nykyään aikaisempaa suurempi. Tällöin myös epäpuhtaudet aiheuttavat aiempaa suuremman riskin, kun kierrätysmateriaalista valmistetaan osia uuteen akkuun. [1]

Vaikka käsittelylaitos ei ole vielä valmistunut, Fortumilla varmistetaan alusta saakka se, että, että raaka-aineen laaduntarkkailuun on olemassa mahdollisimman helppokäyttöinen ja nopea menetelmä, jolla voidaan varmistaa, että lopputuotteessa olevien epäpuhtauksien pitoisuudet eivät ylitä sallittuja raja-arvoja. Nykyään laadunvarmistukseen on varattu 24 tuntia aikaa, joten raaka-aine on pystyttävä analysoimaan nopeasti, ennen kuin se menee prosessiin.

Litiumioniakut kierrätetään siten, että ensin ne murskataan osiin, jonka jälkeen materiaalit erotellaan toisistaan menetelmillä, jotka perustuvat mm. magneettisuuteen, erilaisiin tiheyksiin ja lujuseroihin. Tässä vaiheessa kupari, alumiini ja teräs saadaan otettua tal-

teen. Tämän jälkeen jäljelle jää hienojakoista mustaa massaa, joka jatkaa hydrometallurgisiin jatkokäsittelyihin, ja siten se on tulevien prosessien näkökulmasta raaka-aine. [1]

Opinnäytetyö koostuu kahdesta osasta. Ensimmäisessä osassa käsitellään aiheeseen liittyvää kirjallisuutta, ja selvitetään, mitä epäpuhtauksia akkumateriaalissa saattaa olla. Kirjallisuuden perusteella selvitetään, millä laitteilla kyseisiä aineita on mahdollista analysoida. Opinnäytetyön toisessa osassa suoritetaan näytteenottoa ja analyysejä hyviksi havaituilla mittalaitteilla. Mittaustuloksia verrataan eri määrittystapojen välillä ja arvioidaan niiden luotettavuutta. Liuotustuloksia verrataan myös tehtaassa ja laboratoriossa tehtyjen liuotusten välillä, jotta saadaan tietää, kuinka hyvin näyte edustaa kokonaismäärää.

2 LITIUMIONIAKKU

Akkujen ja paristojen ero on siinä, että paristot ovat kertakäyttöisiä akkuja, ns. primääriparistoja, joten niitä ei voi ladata uudelleen. Akkujen varausta on mahdollista purkaa ja ladata useita kertoja. Akkutyypistä ja sen käytöstä riippuu, kuinka monta kertaa akku on mahdollistaa ladata uudelleen. Esimerkiksi matkapuhelimen litiumioniakku kuluu nopeammin, jos sen antaa välillä tyhjentyä aivan tyhjäksi. [1]

Akun keskeisin yksikkö on kenno, joka sisältää kaksi elektrodia, näiden erottajan, elektrolyyttiliuoksen, positiivisen ja negatiivisen navan sekä akkuastian. Kennossa kemiallinen energia muuttuu sähköenergiaksi siten, että elektronit kulkevat negatiiviselta elektrodilta positiiviselle. [1]

Akut ja paristot koostuvat kennoista, joita voi olla yksi tai useampi. Sähköautossa tai ladattavassa hybridissä akkupaketti koostuu useista moduuleista, jotka ovat useiden kymmenten tai satojen sähköisesti ja mekaanisesti kytkettyjen kennojen muodostamia kokonaisuuksia. Lisäksi akkupaketti sisältää kontrollielektroniikkaa, lämmönhallintajärjestelmän ja kennojen monitorointijärjestelmän. Vain puolet akkupaketin painosta muodostuu kennoista. Eri autonvalmistajat tuottavat rakenteeltaan erilaisia akkupaketteja sähköautoihin. [1]

2.1 Litiumioniakkujen rakenne

Tunnusomaista litiumioniakuille on se, että elektrolyytissä ja positiivisessa elektrodissa eli katodissa on litiumoksidia. [2] Litiumioniakut eivät kuitenkaan aina ole samanlaisia, vaan niiden kennoissa käytettävät muut materiaalit vaihtelevat, jolloin myös akkujen ominaisuudet voivat olla hyvin erilaisia. Elektrodeissa voidaan käyttää mm. kobolttioksidia, mangaanioksidia, nikkeliä, alumiinia, rautafosfaattia, jotain polymeeria tai titanaattia. Joskus elektrodit ovat yhdistelmiä näistä materiaaleista. [2]

Anodit ovat usein grafiittia tai muuta kestäväää hiiltä, mutta niissä on nykyään alettu käyttää myös titaanioksidia. Hiilipohjaiset anodit ovat halpoja valmistaa ja niillä on parempi ominaiskapasiteetti, kuin katodeilla. Suuri osa akun hinnasta tulee juuri katodimateriaalista ja katodi on myös se osa akkuja, joka rajoittaa akun kapasiteettia. Tämän vuoksi niiden kehityksestä on oltu hyvin kiinnostuneita. [2]

Elektrolyytti, joka yhdistää elektrodeja ei kuitenkaan ole litiumioniakkujen toimintaympäristössä stabiili, vaan pelkistymispotentiaalin vaikutuksesta reaktioita tapahtuu anodin rajapinnassa. Ensimmäisen syklin aikana anodin pinnalle muodostuu kiinteä elektrodi suojaava kerros, eli SEI-kerros. Se päästää litiumionit siirtymään anodille, mutta estää elektronien siirtymistä elektrodien välillä ja hapetus-pelkistymisreaktioita elektrodien pinoilla. Kerros suojaa elektrolyyttiliuosta ylimääräisiltä reaktioilta sekä akkua varauksen purkautumiselta. Kerros ei ole täydellinen, joten elektrolyytti jatkaa pelkistymistään hitaasti SEI-kerroksesta huolimatta. Kun SEI -kerros on kerran muodostunut, sen määrä kasvaa hyvin hitaasti, joten se voi pitkän ajan kuluessa aiheuttaa anodin huokosrakenteen tukkeutumista. Jos akkua säilytetään lämpimässä paikassa, reaktiot elektrolyytin ja litiumionien välillä nopeutuvat ja SEI-kerros kasvaa tavallista nopeammin. [3]

Katodin rakenne on erittäin vaihteleva ja yleisimpiä katodityyppejä on kolme: siirtymämetallien kerrostetut oksidit, oliviinit ja spinellit. Kerrostetut oksidit ovat kapasiteettinsa ansiosta hyvä valinta, mutta ne ovat verrattaen kalliita, eivätkä ne ole turvallisin valinta. Kun katodi on rakenteeltaan oliviini, akku on pitkäikäisempi ja turvallisempi. Myös sen valmistuskustannukset ovat muihin tyypeihin verrattuna alhaiset. Oliiviini -muotoisella katodilla on myös heikkouksia, joita ovat matala jännite sekä heikko kapasiteetti. Spinellit tarjoavat korkean tehotehden edullisesti ja turvallisesti. Ne tosin eivät johda sähköä tehokkaasti, ja niissä ilmenee rakenteesta johtuvaa epästabiilisuutta. [1]

Orgaanisista liuottimista tehtyjä sekoituksia käytetään elektrolyytinä litiumioniakuissa. Seokset voivat olla esimerkiksi etyleeni-, dimetyyli- ja propyleenikarbonaattia. Etyleenikarbonaatti (EC, $C_3H_4O_3$) on elektrolyyttiliuoksista yleisin. Yleisessä käytössä on myös karbonaattiliuottimeen lisätty elektrolyyttisuola, erityisesti litiumheksafluorofosfaatti ($LiPF_6$). Elektrolyytti voi olla joko nestemäinen tai geelimäinen, jolloin se on imeytetty polymeeriin, esimerkiksi polyvinyylifluoridiin. [3]

Litiumioniakuissa on myös virrankeräin, separaattori ja akkukennon kotelo. Litiumioniakkujen anodin virrankeräin on kuparia ja katodin virrankeräin on alumiinia. Elektrodien väliin on asetettu separaattoriksi litiumionin läpäisevää polymeerikalvoa, joka pitää elektrodit erillään toisistaan, jotta välttyttäisiin oikosululta. Akkukennon kotelo voi olla materiaaliltaan alumiinia, terästä tai jotain polymeeriä. [1] Taulukossa 1 on yhteenveto akkukennon osien suhteellisista määristä.

Taulukko 1. Litiumionikennon materiaalit ja niiden massaosuudet (tutkimus vuodelta 2012). [1]

| Kennon osa | Materiaali | Paino-osuus kennosta % |
|---------------------------|--|------------------------|
| Kotelo | Al / Teräs / Polymeeri | 25 |
| Anodin aktiivimateriaali | Grafiitti (/amorfinen hiili / LTO / Si-yhdiste) | 17 |
| Katodin aktiivimateriaali | LCO/NCM/LFP/NCA/LMO tai kombinaatio, esim. LMO + NCM | 25 |
| Anodin virrankeräin | Cu | 8 |
| Katodin virrankeräin | Al | 5 |
| Elektrolyytti | LiPF ₆ + karbonaatit + orgaaninen sidosaine | 10 |
| Erottaja | Polymeeri | 4 |

2.2 Litiumioniakkutyypit

2.2.1 Litiumkobolttioksidi (LCO, LiCoO₂)

Ensimmäiset litiumioniakkujen katodit valmistettiin litiumkobolttioksidista (LiCoO₂) ja niissä hyödynnettiin kerrostetun oksidin tekniikkaa. Materiaali on edelleen laajasti käytössä sen hyvien ominaisuuksien vuoksi. Akkutyypin etuja ovat korkea jännite ja hyvä energiakapasiteetti, kobolttin ansiosta vain pienet muistiefektit ja toimivuuden kannalta laaja lämpötila-alue. Materiaalin heikkouksia ovat kuumentuminen, epästabiilius toistuvasti 'yliladattaessa' ja korkea hinta. Tätä akkutyyppeä käytetään usein esimerkiksi puhelimissa ja tableteissa. [3], [1]

2.2.2 Litium-nikkeli-mangaani-kobolttioksidi (NMC) ja litium-nikkeli-koboltti-alumiinioksidi NCA

Koska kobolttin käyttöä yritetään vähentää sen korkean hinnan sekä aineen haitallisuuden vuoksi, on kehitetty vähemmän kobolttia sisältäviä oksidimateriaaleja, joissa osa kobolttia on korvattu muilla metalleilla. Näitä seosoksideja ovat mm. litium-nikkeli-mangaani-kobolttioksidi (NMC) ja litium-nikkeli-koboltti-alumiinioksidi (NCA). Nämä seokset takaavat entistä paremman suorituskyvyn ja niiden ansiosta akkujen valmistuskustannuksia on saatu pienemmiksi. NMC:a käytetään sähköautojen akuissa, tableteissa ja kannettavissa tietokoneissa. NCA on käytössä sähköautojen akuissa. Molempien katodien kanssa käytetään grafiittianodia. [3], [1], [4], [5]

2.2.3 Litium-mangaanioksidi (LMO)

Litium-mangaanioksidia (LMO) on edullista valmistaa ja sitä on turvallista käyttää akuissa. Sen avulla saavutetaan hyvä teho ja melko hyvä kapasiteetti. LMO:ta voidaan käyttää yhdessä NMC:n ja NCA:n kanssa sähköautojen akuissa. [1]

2.2.4 Litium-rautafosfaatti (LFP, LiFePO_4)

Litium-rautafosfaattiakku on yksi litiumioniakun alalaji. Kuten nimestä voi päätellä, katodin materiaalina on litiumrautafosfaatti. Se on ympäristöystävällisin vaihtoehto akuista, jotka sisältävät litiumia, koska siinä ei ole lainkaan raskasmetalleja. Tämä tarkoittaa sitä, että akku ei ole ongelmajätettä. Lisäksi se on myös edullinen, pitkäikäinen eli kestää useita latauskertoja ja stabiili akkuvaihtoehto. Hyvien ominaisuuksiensa vuoksi tämä katodimateriaali soveltuu hyvin ajoneuvokäyttöön, ja sitä käytetään sähköautojen ja bussien akuissa erityisesti Kiinassa. Toisaalta, sillä on muita seoksia heikompi energiatiheys, joten akut ovat raskaampia. [2], [6], [1]

2.2.5 Litium-titanaatti (LTO, $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$)

LTO-akkutyypissä litiumioniakun anodi on valmistettu litiumtitanaatista, joka on litiumin ja titaanioksidin yhdiste. Tästä syystä akkua kutsutaan myös litiumtitaanioksidiakuksi. Katodina käytetään grafiittia. Litium-titanaattiakku on pitkäikäinen ja turvallinen vaihtoehto, mutta negatiivisina puolina sillä on korkea hinta ja pieni ominaisenergia. [6]

Litium-rautafosfaattiakku ja litium-titanaattiakku ovat lupaavimpia vaihtoehtoja sähköautotekniikassa, sillä niillä tehosiheyden, painon, ladattavuuden ja käyttöiän suhde on nykyisin olemassa olevien akkujen parhaimmista. [2]

Muita katodimateriaaleja ovat mm.

- LiNiO_2
- LiFeO_2
- LiCoPO_4
- $\text{Li}_2\text{Mn}_3\text{NiO}_8$ [7]

2.2.6 Litiumioni-polymeeriakku (Li-Po)

Litiumioni-polymeeriakussa elektrolyytti on imeytetty anodin ja katodin välissä olevaan erotuslevyyn, jonka litiumionit läpäisevät. Tällainen kiinteä polymeerielektrolyytti voidaan valmistetaa esimerkiksi polyakrylinitriilistä, polyetyleenioksidista ja polymetyylimetakrylaatista. Akkutyypille on ominaista korkea ominaisenergia eli suuri kapasiteetti suhteessa painoon, hyvä energiahyyötysuhde ja pitkä käyttöikä. Lisäksi se kestää suurta lämpötilojen vaihtelua sekä kovaa räsitusta ja on turvallinen, koska elektrolyytin vuotoriskiä ei ole. Akun huonoja puolia ovat sen korkea hinta ja huono sähkönjohtavuus. Litiumioni-polymeeriakkuja käytetään matkapuhelimissa, koska nämä akut ovat hyvin kevyitä. [8]

2.3 Litiumioniakkujen kierrätys nykyään

Nykyään litiumioniakkujen kierrätysprosesseissa hyödynnetään pyrometallurgisia, hydrometallurgisia ja mekaanisia menetelmiä. Koboltti ja nikkeli on mahdollista saada talteen pyrometallurgisin menetelmin, mutta alumiini ja litium jäävät kuonaan, josta ne on mahdollista jatkokäsitellä hydrometallurgisin menetelmin. On myös mahdollista hyödyntää mekaanisen ja hydrometallurgisen menetelmän yhdistelmää, jonka mekaanisesta vaiheesta saadaan talteen alumiini, kupari sekä teräs. Katodimateriaalin metallit saadaan talteen hydrometallurgisin menetelmin. [1]

Vuonna 2018 Kiina prosessoi 67 000 tonnia ja Etelä-Korea 18 000 tonnia elinkaarensa päähän tulleita akkuja. Kiinalaiset yritykset, kuten Taisen Recycling ja GEM sekä Etelä-Korealainen Ecopro [9], tuottavat nikkelisulfaattia, kobolttisulfaattia, ja litiumkarbonaattia, joita voi käyttää akkujen uudelleen tuottamisessa. Saksassa toimiva Duesenfeld ottaa metalleja talteen katodimateriaalista monimetallihydroksineina. [1]

Myös Suomessa on jonkin verran toimintaa litiumioniakkujen kierrätyksen parissa. AkkuSer kierrättää litiumioniakkujen lisäksi myös alkaliparistoja sekä nikkelimetallihydridiakkuja. Käytössä ovat mekaaniset prosessointimenetelmät, kuten murskaus ja mekaaninen erottelu. Myös URecycle osallistuu akkujen, paristojen ja teollisuusakkujen kierrätykseen. Yritys toimii Suomen lisäksi myös Isossa-Britanniassa ja Ruotsissa. Kuusakoski käsittelee sähköauton akut kennotasolle saakka ja ottaa talteen metallit, jotka on kierrätettävissä. [10] TraceGrow jalostaa Akkuserilta hankittua mustaa massaa siten, että akuissa olevat hivenaineet, kuten sinkki ja mangaani saadaan maatalouden hyötykäyttöön ravinteiksi. [1] Vaasassa on hanke nimeltä Gigavaasa, joka selvittää edellytyksiä

akkutehtaan perustamista varten yhdessä yritysten ABB, Wärtsilä, Danfoss ja Yaskawa kanssa. [11] Keski-Pohjanmaan litiumklusterin suunnittelussa ovat mukana OMG, Boliden ja Kemfine. [12] Terrafamessa on suunnitteilla akkukemikaalilaitos, joka tuottaisi kobolttisulfaattia nikkelikobolttisulfidista. [1]

3 MUSTAN MASSAN EPÄPUHTAUDET

Opinnäytetyössä tutkittavan raaka-aineen epäpuhtauksiksi luokitellaan kaikki ne alkuaineet ja yhdisteet, joille on määritelty enimmäismäärät mustassa massassa. (Liite 1) Lisäksi epäpuhtauksiin luetaan myös ne aineet, joita mustassa massassa on, mutta niitä ei tähän mennessä ole pystytty määrittämään tarpeeksi luotettavasti (esim. liuottimet ja grafiitti). Epäpuhtauksiksi luokitellaan myös ne alkuaineet, joita mustassa massassa saattaa olla niin pieniä määriä, että niiden määrittämiseen tarvitaan ICP-OES -tekniikkaa tai niitä ei jostain syystä ole tähän mennessä saatu mitattua MP-AES -laitteella. Tällainen aine on esimerkiksi Titaani. Se voidaan luokitella epäpuhtaudeksi, vaikka sitä olisikin mustassa massassa melko suuria määriä, sillä litium-titanaatti (LTO, $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$) -akkutyypissä anodit ovat titaanioksidia (TiO_2). [4]

Liitteessä 1 on mainittu myös ammoniumioni NH_4^+ . Ennakkoon tiedettiin, että ammoniakki ei ole ongelma mustassa massassa, joten siihen ei keskitytä tässä opinnäytetyössä. Myös nitraatti (NO_3^-) päätettiin jättää pois opinnäytetyöstä, koska sitä ei voi mitata, sillä musta massa liuotettiin typpihappoon (HNO_3).

Eri aineita sekoittamalla on mahdollista kasvattaa litiumioniakkujen stabiilisuutta ja kapasiteettia. Sekoitettavat materiaalit ovat joko kationisia tai anionisia materiaaleja, riippuen siitä, korvataanko niillä metalli (kationi) vai happi (anioni) metallioksidista. Seostettavalla metallilla on mahdollista korvata myös litiumioni. [3]

On havaittu, että seostamalla 2 % booria (B) katodimateriaaliin, materiaalin stabiilius parani. Katodimateriaalin lopullinen kaava oli tällöin: $\text{Li}(\text{Li}_{0,2} \text{Ni}_{0,13} \text{Co}_{0,13} \text{Mn}_{0,54})\text{BxO}_2$. Tutkimuksissa on myös havaittu, että ceriumin lisääminen (Ce) NCM-523:een, kasvatti materiaalin stabiiliutta verrattuna käsittelemättömään materiaaliin. Myös lantaanin (La) lisäämistä kobolttioksidisiin on testattu, ja todettiin että kun lantaania lisättiin 1 % tai enemmän, materiaaliin muodostui SEI -kerroksen kaltainen faasi, $\text{La}_2\text{Li}_{0,5} \text{Co}_{0,5} \text{O}_2$, joka lisäsi materiaalin stabiiliutta, koska se esti koboltin liukenemisen. Kun zirkoniumia (Zr) seostettiin NCM111:ään, havaittiin, että zirkonium muodostaa Li_2ZrO_3 -yhdisteen. Tämän kerroksen havaittiin suojaavan katodimateriaalia, kun jännite oli 4,5– 3,0V.

Tinan (Sn) ja piin (Si) lisäämisen vaikutusta litiumpitoiseen nikkeli-mangaani katodiin on tutkittu, kun rakennekaava oli: $\text{Li}[\text{Li}_{0,2} \text{Mn}_{0,568} \text{Ni}_{0,2} \text{X}_{0,032}] \text{O}_2$ (X=Mn, Sn, Si). Piin lisäyksen todettiin muuttavan katodimateriaalin rakennetta ja vaikuttavan lisäksi sähkökemiallisiin

ominaisuuksiin. Kun tinaa lisättiin, havaittiin, että litiumionit irtosivat helpommin rakenteesta ja irtoamisen helpottumisen havaittiin kasvattavan kapasitanssia. Katodimateriaalin stabiilius ei merkittävästi muuttunut seostamisen vaikutuksesta. [3]

Tiedetään myös, että elektrodit voidaan pinnoittaa stabiilimmalla materiaalilla, jolloin elektrodien reagoiminen elektrolyytin kanssa estyy. Mahdollisia pinnoitemateriaaleja ovat esimerkiksi Al_2O_3 , SiO_2 tai SnO_2 . Tällä tavoin estetään elektrolyytin ja litiumionien kulumisen ja voidaan kasvattaa akun käyttöikää sekä turvallisuutta. [3]

Kun katodimateriaaleihin on sekoitettu tai pinnoitukseen on käytetty: booria (B), ceriumia (Ce), lantania (La), zirkoniumia (Zr), tinaa (Sn) tai piitä (Si), katodin ominaisuuksien on osoitettu parantuneen. Koska nämä tiedot ovat yleisesti saatavilla, voidaan olettaa, että akunvalmistajat ovat voineet käyttää tietoja hyödykseen, joten voi olla mahdollista, että akut sisältävät pieniä määriä näitä alkuaineita.

Tässä opinnäytetyössä määritetään pitoisuudet seuraaville epäpuhtauksille: As, B, Bi, Cd, Ce, Hg, La, Mo, P, Pb, Sb, Se, Si, Sn, Ti, Te, V ja Zr. Fortumin ICP-laitteella ei ole mahdollista määrittää alkuaineita: Ce, La, Te ja Zr. Näiden pitoisuudet määritettiin Lounais-Suomen Vesiensuojeluyhdistys ry:n laboratoriossa (LSVSY).

4 NÄYTTEENOTTOSUUNNITELMA

Näytteenottosuunnitelman tarkoitus on varmistaa näytteen edustavuus ja helpottaa näytteenottoa. Näyte on edustava silloin, kun se kuvastaa tarkasti koko materiaalmäärän ominaisuuksia. Yksittäisnäytteiden näytekokoon ja lukumäärän on oltava riittävän suuria suhteessa alkuperäisen materiaalin määrään. Sopivat määrät tulee määritellä näytteenottosuunnitelmassa. Mikäli näyte otetaan manuaalisesti, näytteenotto suoritetaan yhdellä liikkeellä, ilman, että materiaalia poistetaan näytteestä. Myös pakkaamista ja varastointia koskevat vaatimukset on kirjattava näytteenottosuunnitelmaan. Kun toiminta on suunnitelmallista, systemaattisten ja satunnaisvirheiden määrä näytteenotossa vähenee. [13]

Yleensä analyysiä varten näytettä on esikäsiteltävä. Tällainen käsittely voi olla esimerkiksi näytteen pienentäminen testiannokseksi. Esimerkiksi MP-AES -analyysiä varten kiinteää näytettä punnitaan vain n. 0,2-0,25 g. Esikäsittelyssä on huolehdittava, että se ei vääristä varsinaista tulosta. Näytteen koostumus ei saa muuttua käsittelyn aikana. On myös huolehdittava, että osa näytteestä ei häviä ja näyte ei kontaminoidu käsittelyn aikana. Kaikkien osanäytteen on edustettava alkuperäistä näytettä. Näytteen esikäsittelyssä näytteen partikkelikokoa pienennetään tarvittaessa ja näytettä jaetaan osiin. [14]

Näytteenoton suunnittelun ensimmäisessä vaiheessa kerätään tiedot näytemateriaalista. Tietoihin kuuluu mm. näytteen alkuperäinen koko, palakoko, analyysin asettamat vaatimukset palakoolle sekä näytteen vähimmäiskoko. Näiden tietojen pohjalta kirjoitetaan esikäsittelysuunnitelma, jossa kuvaillaan menetelmät partikkelikoon pienentämiseen ja näytteen jakamiseen. [14]

Kun näytettä jaetaan, siitä tehdään rinnakkaisia osanäytteitä ja osanäytteiden määrää pienennetään. Näytettä voidaan jakaa manuaalisesti neliöimällä tai näytteenjakolaitteistolla. Partikkelikoon pienentämisessä tavoitteena on varmistaa, että näytteen edustavuus säilyy osanäytteissä, jotta osanäytteiden kokoa voidaan pienentää. [14] Jokaisessa vaiheessa, kun osanäytettä muodostetaan, materiaali tulee homogenisoida joko sekoittamalla näytettä manuaalisesti tai automaattisesti sekoituslaitteistolla. [15] Kun näyte on jaettu, osanäytteet kuivataan ja partikkelikokoa pienennetään jauhamalla. Lopuksi näytettä voi jakaa vielä pienempiin osanäytteisiin, jotta näyte vastaisi analyysin vaatimuksia. [16]

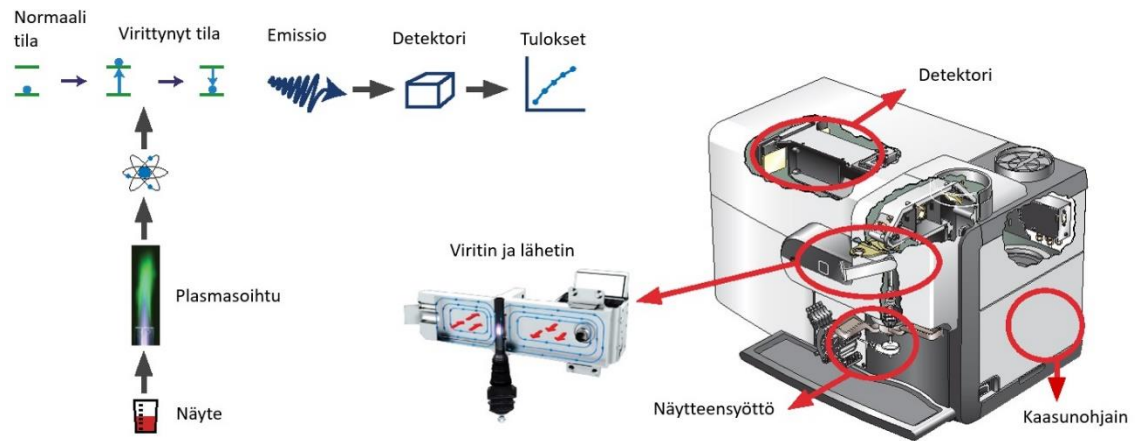
5 ANALYYSIMENETELMÄT

5.1 Mikroplasma-atomiemissiospektrometri (MP-AES)

MP-AES -lyhenne tulee englanninkielen sanoista Microwave Plasma-Atomic Emission Spectrophotometer. Analyysilaitteen tekniikka perustuu atomien emittoimaan säteilyyn tietyllä aallonpituudella. [17]

Näytteet syötetään liuosmuodossa laitteeseen joko manuaalisesti tai automaattisella näytteensyöttäjällä. Automaattinen näytteensyöttäjä ottaa näytteet analysoitavaksi tietokoneohjelmaan määrättyssä järjestyksessä. Näytteet kulkeutuvat laitteeseen rullien avulla toimivan peristalttisen pumpun kautta. Rullat ovat käytössä pumpussa, jotta näyttevirtaus olisi mahdollisimman tasainen. Pumpun letkujen kireyttä muuttamalla voidaan vaikuttaa näytteen sekä sumukammion valuneen jäteliuoksen virtausnopeuteen. Tietokoneelta säädetään pumpun virtausnopeus, joka riippuu mm. sumutintyyppistä sekä näytteen viskositeetista.

Näyte päätyy sumuttimeen, jossa neste muutetaan typpikaasun avulla aerosoliksi ja se sumutetaan sumukammioon. Sumutin tukkeutuu helposti, jonka vuoksi näytteet kantaa suodattaa, mikäli niissä on pieniä kiinteitä partikkeleja. Osa aerosolista on partikkelikooltaan liian suurta, joten se valuu sumukammion reunoja pitkin jäteletkuun ja päätyy jätetulloon. Pienimmät pisarat aerosolissa jatkavat edelleen plasmasoihtuun, joka kuivattaa, höyrystää ja atomisoi näytteen. Plasma on ionisoitunutta kaasua, tässä sovelluksessa kaasuna käytetään argonia ja typpeä. Atomit virittyvät korkeammalle energiatilalle 5000 K (4726,9 °C) lämpötilassa, joka saadaan aikaan argonikaasun sytyttävällä magneettikentällä. Argonia käytetään vain soihdun sytyttämiseen, ja plasman ylläpitoon käytetään typpeä. [17]



Kuva 1. Yksinkertaistettu kaavio näytteen kulkeutumisesta MP-AES -laitteessa sekä osien sijainnit laitteessa. [18]

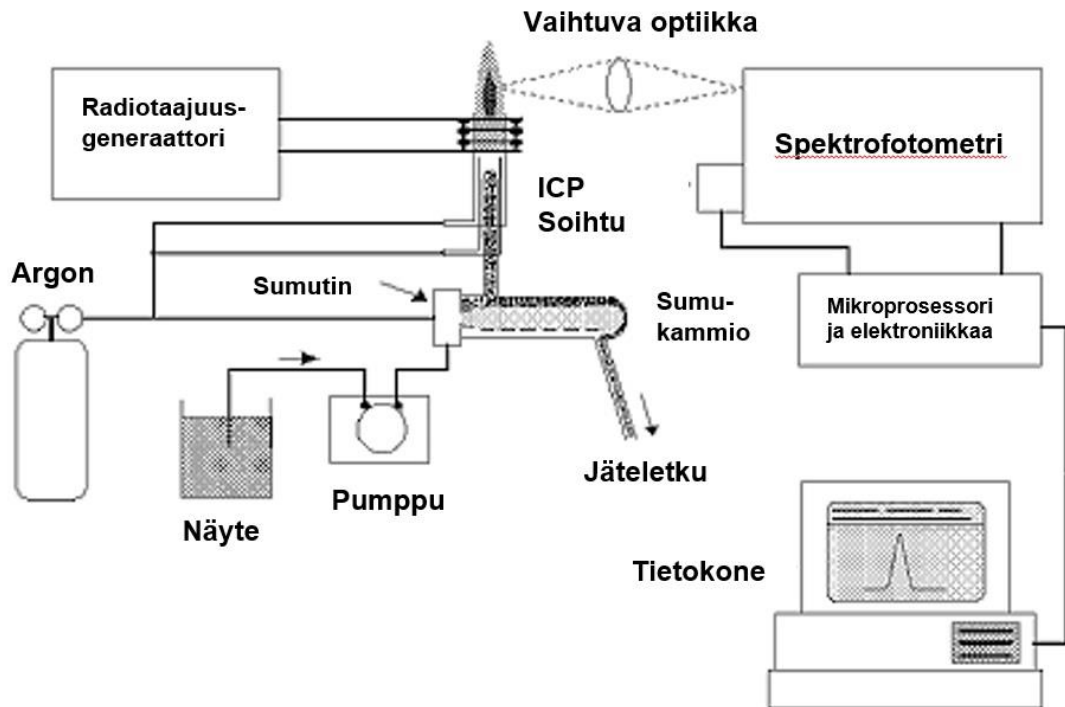
Detektori havaitsee emissioita, jotka muodostuvat viritystilasta purkautuessa ja piirtää spektrin, josta alkuaineet tunnistetaan aallonpituuksien mukaan. Kuvassa 1. on havainnollistettu emissioita tapahtumista soihdussa. Alkuainepitoisuudet lasketaan vertaamalla näytteen spektriä standardiliuosten intensiteetteihin, sillä alkuainepitoisuus on suoraan verrannollinen emissiointensiteetin voimakkuuteen. Jokaisella alkuaineella on sille ominainen emissiospektri, joten laitteella voidaan määrittää useita eri alkuaineita samanaikaisesti. [17]

Opinnäytetyön kiinteistä ja nestemäisistä näytteistä analysoitiin 13 eri alkuainetta, jotta voitiin verrata eri liuotusmenetelmien toimivuutta mustalle massalle. Koska laitteella on mahdollista analysoida vain nestemäisiä näytteitä, kiinteille näytteille tehtiin happohajotus mikroaaltouunissa ennen analyysiä. Hajotus tehdään punnitsemalla kiinteää näytettä n. 0,20-0,25 g ja liuottamalla näyte kuningasveteen. Happoliuoksessa oleva näyte laitetaan suljetussa teflon-putkessa mikroaaltouuniin, jossa näytettä kuumennetaan tietyn lämpötilagradientin mukaisesti.

5.2 Induktiivisesti kytketty plasma-optinen emissio spektrofotometri (ICP-OES)

ICP-OES on lyhenne, joka tulee sanoista "Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectroscopy". Laitteella voidaan mitata useita eri alkuaineita samanaikaisesti. Alkuainneiden lineaarinen määrittäminen on laaja, ja lisäksi tekniikalla on suuri herkkyys, joten

laitteella voidaan mitata hyvin pieniä sekä suuria pitoisuuksia tarkasti. Tämä tarkoittaa sitä, että laitteen käyttö on nopeaa, vaivatonta ja tarkkaa, koska näytteen esikäsittelyn, eli laimentamisen sekä konsentroinnin tarve vähenee, jolloin vältetään myös ylimääräiset virhelähteet. [19]

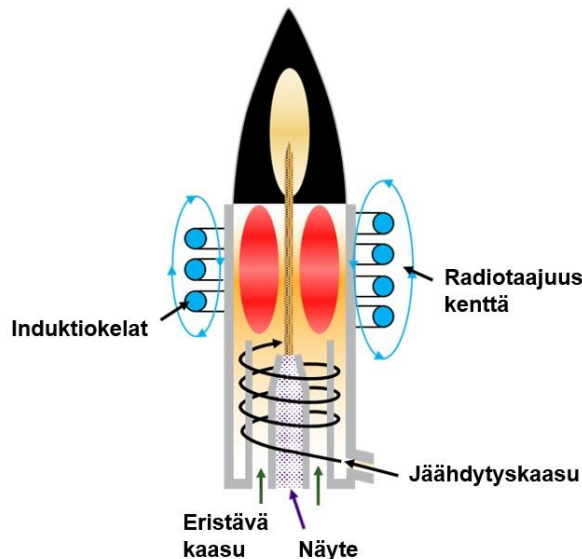


Kuva 2. ICP-OES-laitteiston osat. [20]

ICP-OES-laitteen näytteensyöttö toimii automaattisesti. Liuosmuodossa oleva näyte kulkee peristalttisen pumpun avulla kapillaarissa argonvirtauksella aikaansaadulle alipainealueelle, josta näyte päätyy sumuttimeen. Nopea kaasuvirtaus ja alhainen paine hajottaa näytteen aerosoliksi sumuttimessa. Sumuttimia on erilaisia, mutta yleisin on pneumaattinen sumutin. Aerosoli päätyy sumukammioon, jonka tarkoitus on poistaa suurimmat pisarat aerosolista. Pienimmät pisarat (noin 2-3 % aerosolista) kulkeutuvat plasmasoihtuun. Sumukammion toinen tehtävä on tasata pumpun sykettä, jotta soihtuun menevä näytevirta olisi mahdollisimman tasainen. [21] Kuva 2 havainnollistaa ICP-OES-laitteen toimintaa.

Plasma on ionisoitunutta kaasua, yleensä argonia. Induktiivisesti kytketty plasma on yleisin plasmatyyppejä ja sen lämpötila on 6000–10 000 K (5726,9–9726,9 °C). Plasma sytytetään siten, että argonkaasuun kohdistetaan sähkökipinä, jolloin argon ionisoituu. Tästä syntyy positiivisesti varautuneita argon -ioneja sekä negatiivisesti varautuneita vapaita

elektroneja. Ionisoituneet hiukkaset saavat energiaa soihtua ympäröivästä magneettikentästä, joka on radiotaajuudella. Kuvassa 3 havainnollistetaan tätä magneettikenttää. Tällöin ne ionisoivat lisää atomimuotoista argonia törmätessään niihin. Tällä tavoin magneettikenttä auttaa plasmaa pysymään toiminnassa. [21]



Kuva 3. ICP-OES -laitteen soihtu. [22]

Plasmasoihtu (esitetty kuvassa 3) koostuu kolmesta sisäkkäin asetetusta kvartsiputkesta. Näyte kulkee plasmaan sisintä putkea pitkin, apukaasu kulkee keskimmaisessä putkessa nostaen plasmaa, jotta soihtu ei sulaisi. Uloimmassa osassa kulkee argonkaasua, jonka tarkoitus on kvartsiputkien jäähdyttäminen. Soihtun plasma haihduttaa liuotimen ja näyte höyrystyy, atomisoituu ja myös ionisoituu osittain. Atomit ja ionit virittyvät korkeammalle energiatilalle lämmön vaikutuksesta, sillä lämpötila lisää kineettistä energiaa aineessa, mikä tarkoittaa sitä, että nopeammin liikkuvat atomit ja ionit törmäilevät toisiinsa useammin. Viritystilan purkautuessa kaikki eri atomit ja ionit emittoivat erilaista säteilyä, jotka havaitaan tietyillä aallonpituuksilla. [21]

Aallonpituudet valitaan polykromaattorilla, joka mahdollistaa usean eri aallonpituuden mittaamisen samasta näytteestä. Plasmasta tuleva valo ohjataan peilien avulla hilalle, joka hajottaa valon eri aallonpituuksiksi, jonka jälkeen valon kertaluvut erotellaan prismalla. Seuraavaksi valo ohjataan peilien kautta detektorille. [23] Detektori piirtää emissiospektrin, josta alkuaineet voidaan tunnistaa, sekä niiden pitoisuudet voidaan määrittää, kun spektriviivojen intensiteettiä verrataan standardiliuosten intensiteetteihin. [21]

Laitteen soihtukammiossa on plasmasoihdun lisäksi myös metallikartio, nokka sekä induktiokäämit. ICP-OES -laitteella näytettä voidaan mitata soihdusta sekä aksiaalisesti (pystysuunnassa, koko plasman pituudelta) metallikartion avulla, että radiaalisesti (vaakasuunnassa, vain yhdestä kohtaa plasmaa) nokan avulla. Kuvassa 4. metallikartio on soihdun yläpuolella ja nokka soihdun takana. Kun mittaus suoritetaan aksiaalisesti, mittauksen herkkyys voi olla parempi, mutta siinä saattaa ilmetä myös enemmän häiriötä. Käämi on kupariputkea ja sen sisällä kiertää vettä, jonka tarkoituksena on jäähdyttää soihtua. [23]



Kuva 4. Kuva soihtukammioista. [24]

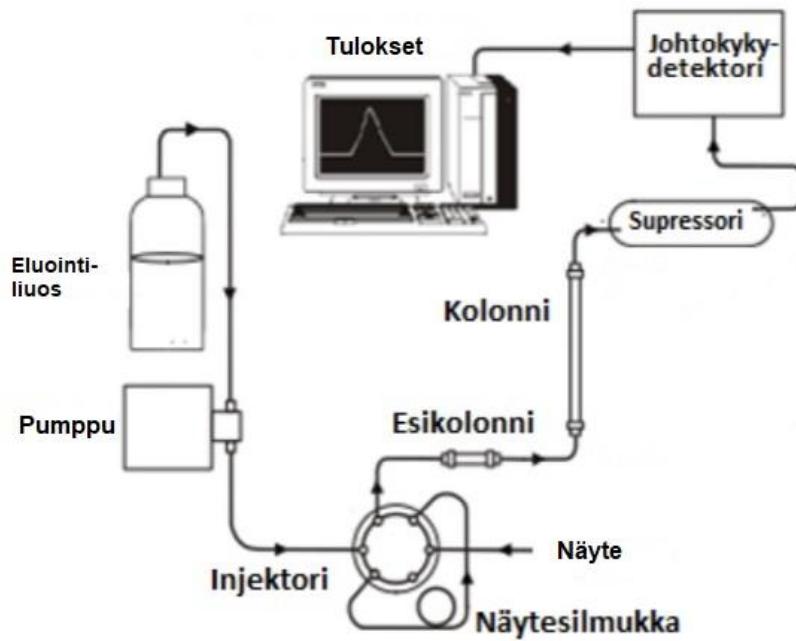
ICP-OES -laitteen toimintaperiaate on lähellä mikroplasmaemissiospektrofotometrin toimintaperiaatetta, mutta merkittävin ero on se, että näyte kulkeutuu soihtuun argonkaasun kanssa ja soihdun lämpötila on paljon korkeampi. Tästä syystä näyte atomisoituu ja osittain ionisoituu tehokkaammin kuin MP-AES -tekniikassa. ICP-OES -laitteella mittaus on nopeampi, kuin MP-AES -laitteella. Syy tähän on se, että MP-AES -tekniikassa on liikkuva hila, joka kääntyy erikseen jokaista aallonpituutta mitattaessa, mutta ICP-OES -tekniikassa tähän ei tarvita liikuteltavaa osaa, jolloin näytteen mittaaminen on nopeampaa.

5.3 Ionikromatografi (IC)

Kaikki ioneja erottavat kromatografiset menetelmät kuuluvat ionikromatografiaan. Sillä voidaan määrittää kationit ja anionit monimutkaisista seoksista. Ionikromatografilla on mahdollista analysoida kiinteitä, nesteitä ja kaasuja, mutta yleisimmin näytteet ovat nestemäisiä. Kiinteät ja kaasumaiset näytteet vaativat esikäsittelyn. Ionikromatografia on erityisesti käytössä ympäristöanalytiikassa, kuten vesien ja jätevesien tukimuksessa sekä energia-alalla, kun mitataan voimalaitosten höyryn epäpuhtauksia. Nykyään ionikromatografiaa on kolmea erilaista: ioninvaihtokromatografia (HPIC), ionieksklusiokromatografia (HPICE) ja ioniparikromatografia (MPIC). [25]

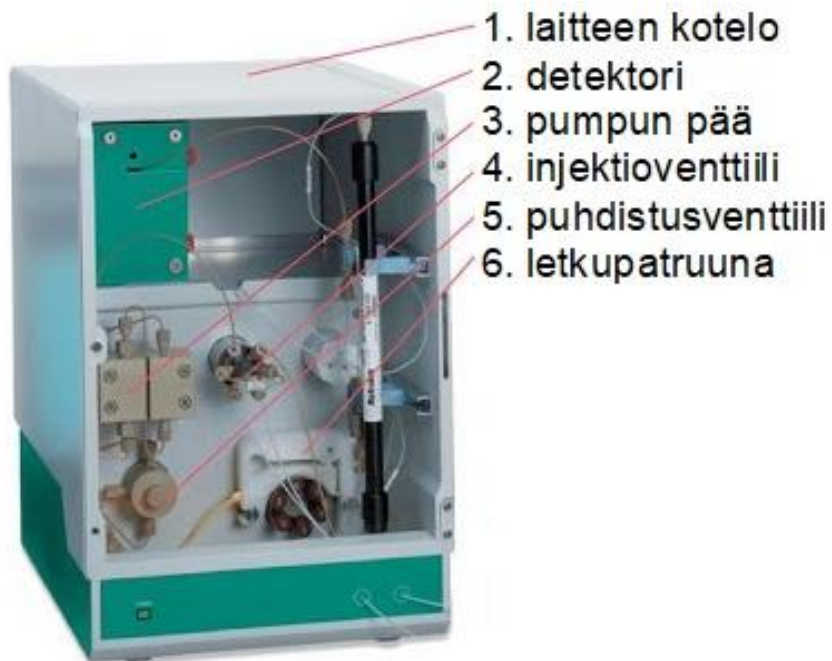
Ioninvaihtokromatografian kolonniin on kiinnittynyt ioneja kovalenttisin sidoksilla ja näihin on kiinnittynyt sähköstaattisilla sidoksilla varaukseltaan vastakkaisia ioneja. Eluentin kulkiessa kolonnin läpi, eluenttiliuoksessa olevat ionit korvaavat ionit, jotka ovat kiinnittyneet kolonniin sähkövarauksiin perustuvien sidoksien avulla. [25]

Eluentti pumpataan näytesilmukan tai näytteen injektioyksikön läpi kolonniin, josta se kulkee suppersorin eli vaimentimen kautta detektorille. Laitteen detektori siirtää mittaus-tiedot tietokoneelle, jossa tuloksia voidaan käsitellä. Pumpussa voidaan käyttää virtauksensäätelijää, jotta virtauksen tasaisuus voitaisiin varmistaa. Injektioyksikkö tarkistaa, että kolonniin menee juuri oikea määrä näytettä. Ionikromatografissa voidaan käyttää erilaisia detektoreita. Yleisdetektori mittaa kaikkia ioneja ja selektiivinen detektori mittaa vain tiettyä ionia. Massaspektrometri ja UV-VIS-spektrofotometri ovat esimekkeitä selektiivisistä detektoreista. Niiden tarkkuus on hyvä, koska taustasignaali niissä on pienempi kuin yleisdetektorilla. Kuva 5 havainnollistaa ionikromatografian toimintaa. [25]



Kuva 5. Ionikromatografian yksinkertaistettu toimintaperiaate. [26]

Kuvaan 6 on merkitty joitakin ioninvaihtokromatografian keskeisimpiä osia. Kolonne on kuvassa oikealla pystysuunnassa.



Kuva 6. Ionikromatografian osat. [27]

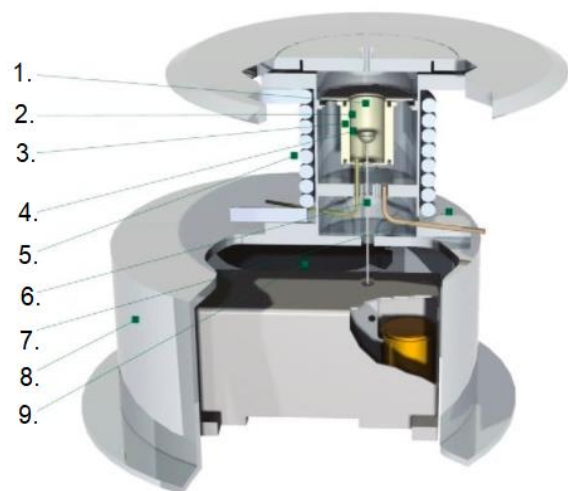
Ionikromatografia on selektiivisempi, herkempi ja nopeampi, kuin monet perinteiset anionien määrittämenetelmät, kuten gravimetria, titrimetria ja fotometria. Sen etuja ovat myös, että useita eri ioneja voi määrittää samanaikaisesti ja että näyte on mahdollista säilyttää analyysin jälkeen jatkokäsittelyä varten. [25]

5.4 Termogravimetrinen analyysi (TGA)

Termogravimetrinen analyysi on näytteen lämmittämiseen perustuva menetelmä, jonka avulla tutkitaan näytteen massan muutosta ajan funktiona lämpötilan muuttuessa. Menetelmällä voidaan tutkia reaktioita ja faasimuutoksia korkeissa lämpötiloissa. Lämpögravimetriaa käytetään mm. haihtuvien aineiden, kosteuspitoisuuden ja termisen hajoamisen määrittämisessä. [28]

Opinnäytetyössä käytettyyn TGA-laitteeseen on mahdollista asettaa 10 – 50 mg näytettä kerrallaan ja näytettä on mahdollista lämmittää hapen tai typen läsnä ollessa 1000 °C saakka. Analyysi perustuu siihen, että jokin näytteen komponentti poltetaan tai haihdutetaan pois ja laitteessa oleva vaaka mittaa, kuinka suuri osa näytteestä poistui suhteessa alkuperäiseen massaan. Laitteeseen on kytketty myös jäähdytin, jossa kulkee vettä. Kuvassa 7 on esitetty laitteen osat.

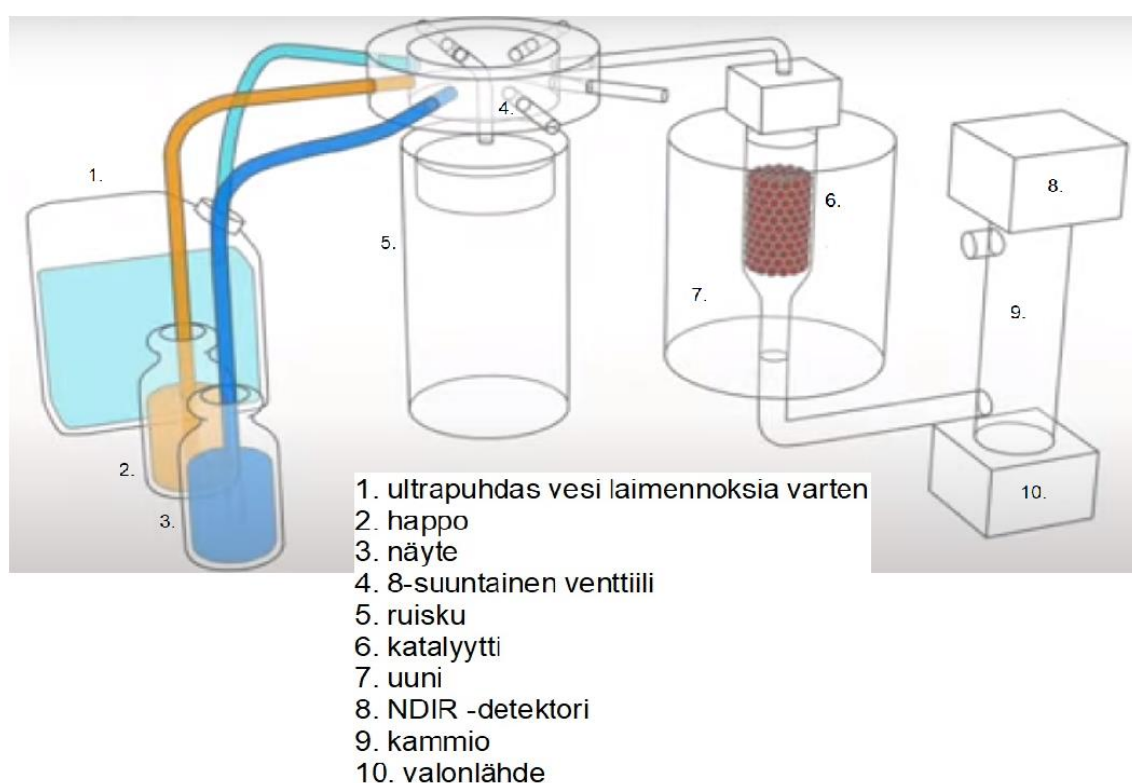
1. uunin sisäpuoli
2. vaakakuppi
3. uunin keraamiset seinät
4. näytteen lämpötila-anturi
5. uunin jäähdytysjärjestelmä
6. näytteeseen ohjattu kaasu
7. pakotettu ilmanjäähdytys
8. lämpöeristetty vaaka
9. vaa'an suojakaasu



Kuva 7. TGA:n osat [29.]

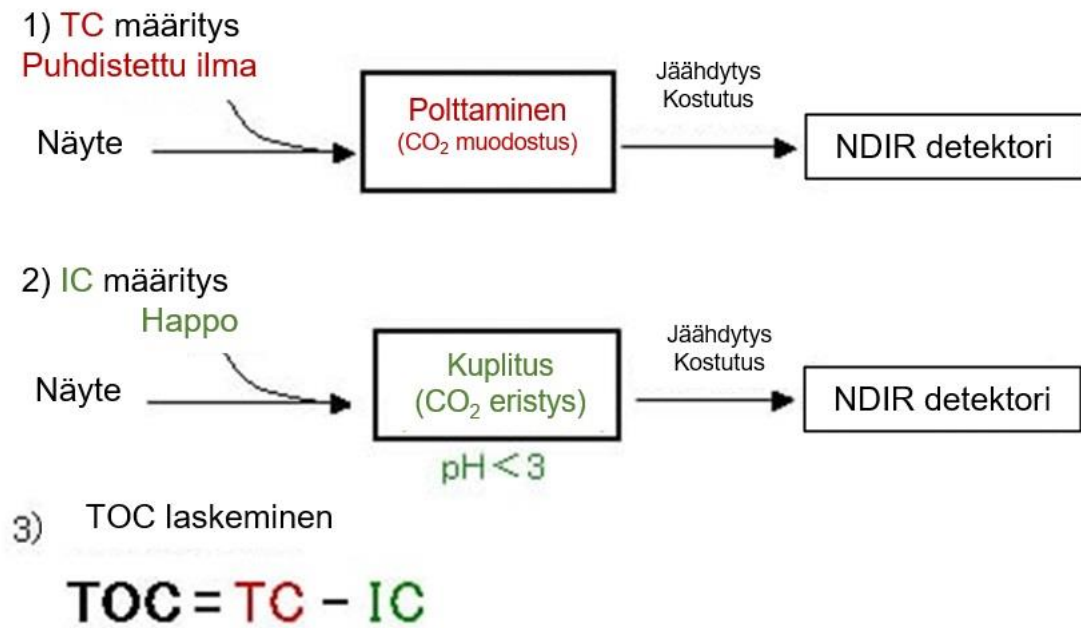
5.5 Orgaaninen kokonaishiili (TOC)

Opinnäytetyössä käytettiin Shimadzu TOC-L Laboratory Total Organic Carbon Analyzer:iä, jossa on 680 °C:n polttokatalyyttinen hapetusmenetelmä. Tässä menetelmässä näytteet kuumennetaan 680 °C:seen ympäristössä, jossa on paljon happea, jotta näyte palaa täydellisesti. Näyte poltetaan uunissa platinakatalyytin läsnäollessa. Hapetuksessa syntyvä hiilidioksidin määrä mitataan infrapunakaasuanalyysaattorilla (NDIR). Detektorin havaitsemisraja on 4 µg/L. Kuvassa 8 on esitetty hiilianalyysaattorin eri osat. [30]



Kuva 8. Polttokatalyyttisen hapetusmenetelmän osat hiilianalyysaattorissa. [31]

Jotta näytteen orgaanisen hiilen pitoisuus voidaan määrittää, mitataan erikseen kokonaishiilipitoisuus (total carbon, TC) ja epäorgaanisen hiilen pitoisuus (inorganic carbon, IC). Orgaanisen kokonaishiilen määrä (total organic carbon, TOC) lasketaan näiden erotuksena. Kuva 9. havainnollistaa molempia määrittämiä.



Kuva 9. TOC-analyysin vaiheet [32]

6 OPINNÄYTETYÖN TOTEUTUS JA TULOKSET

6.1 Näytteenotto

Näytteenottoon oli jo käytössä menetelmä, joten analysoitavat näytteet otetaan valmiiden ohjeiden mukaisesti.

Näytteenotto tehtiin seuraavan ohjeen mukaisesti: Kun mustaa massaa sisältävä säkki on punnittu, siitä otetaan näytteitä näytteenottokeihäällä (kuva 10.). Näytteenotto suoritetaan kolme kertaa kustakin erästä. Ensin varmistetaan, että näytteenottoväline on tyhjä sekä puhdas. Sitten keihäessä olevat luukut suljetaan ja keihäs painetaan mustan massan läpi pohjaan saakka. Keihään aukot avataan ja keihästä kierretään, jotta se täyttyisi näytteestä. Lopuksi aukot suljetaan ja keihäs otetaan pois säkistä.



Kuva 10. Sampling spear, näytteenottokeihäs [33].

Näytteet jaetaan kolmeen osaan sen perusteella, kuinka syvältä näytteet on otettu. Pinnasta otettu näyte otetaan maksimissaan 30 cm syvyydeltä, keskikohdan näyte 30 cm–60 cm syvyydeltä ja pohjalta otettu näyte on 60 cm–90 cm syvyydeltä.

Eri syvyyksien näytteistä yhdistetään kokoomanäyte, joka edustaa koko mustaa massaa. Jokaista osanäytettä sekoitetaan ja niistä kaikista otetaan yhtä monta lusikallista näytettä. Näytteen kokoamista jatketaan, kunnes sitä on muodostunut tarpeeksi tulevaa käyttöä varten.

6.2 Mustan massan liuotustestit

Liuotustesteissä selvitettiin, miten musta massa saadaan liuotettua mahdollisimman tehokkaasti. Tavoitteena oli, että mahdollisimman moni metalli liukenee, ja ettei sakkain jää paljon eri metalleja. Mustien massojen nimet päätettiin salata opinnäytetyöstä, joten niistä käytettiin nimiä: MM1, MM2, MM3, MM4 ja MM5. Liuotustestit tehtiin vain yhdellä mustalla massalla, joka oli MM5.

Aluksi testattiin, mihin happoon musta massa liukenee parhaiten. Testeissä käytettiin pelkkää rikkihappoa, pelkkää typpihappoa, rikkihappoa johon oli lisätty 2 % vetyperoksidia, rikkihappoa, johon oli lisätty 4 % vetyperoksidia ja pelkkää fosforihappoa. Kaikkien happojen pitoisuudet olivat samat, eli n. 20 %.

Sitten selvitettiin, mikä näytemäärä suhteessa liuostilavuuteen olisi toimivin. Liuostilavuus pidettiin vakiona, eli 100 ml. Testattavat näytteiden määrät olivat 5 g, 10 g, 15 g ja 20 g.

Seuraavaksi tarkistettiin, mikä happopitoisuus liuottaisi näytteen parhaiten. 20 % pitoisuuden lisäksi kokeiltiin happopitoisuuksia 10 %, 15 % ja 30 %.

Lopuksi tarkistettiin, kuinka pitkä aika riittää siihen, että kaikki metallit liukenevat. Reaktioajat, joita testattiin, olivat 1 h, 2 h, 3 h, 4 h, 5 h ja 6 h.

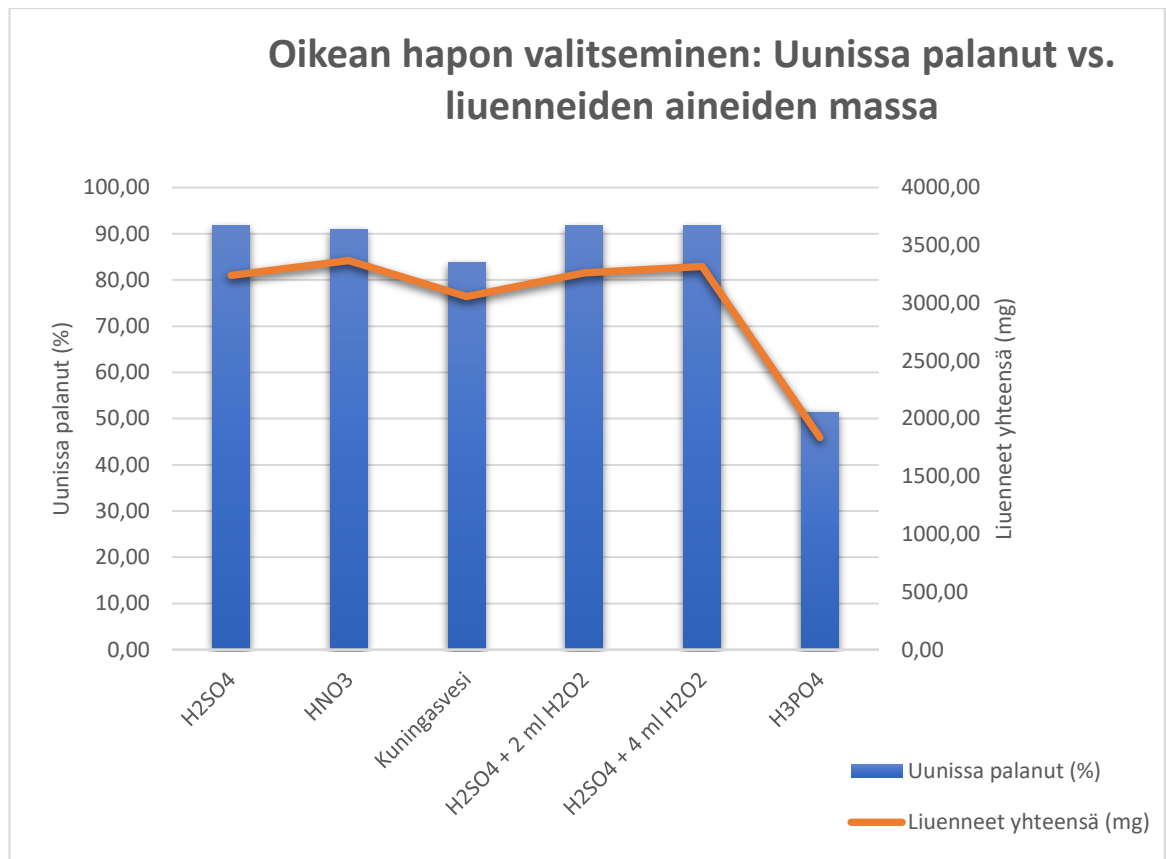
Liuokset analysoitiin MP-AES –laitteella, jotta voitiin tarkastella liuotusten onnistumista. Tässä oletettiin, että kun mahdollisimman moni MP-AES:lla mitattavissa oleva metalli liukenee, niin silloin myös muut (ICP-OES:lla ja IC:llä analysoitavat alkuaineet) siirtyvät liuokseen. Lisäksi sakat poltettiin sekä punnittiin ja punnitusten perusteella todettiin, mihin näytteeseen jää materiaalia vähiten. Tällä tavoin varmistettiin testin tulos, että mikä

menetelmä liuottaa mustasta massasta eniten materiaalia. Polttamisessa oli myös tarkoituksena saada grafiitti pois liukenemattomasta sakasta, jonka jälkeen niille voitiin tehdä mikrohajotus ja ne voitiin analysoida MP-AES -laitteella.

Liuksista ja liuotuksesta jäljelle jääneistä sakoista, sekä alkuperäisistä mustista massoista analysoitiin kationit: alumiini (Al), kalsium (Ca), koboltti (Co), kromi (Cr), kupari (Cu), rauta (Fe), kalsium (K), litium (Li), magnesium (Mg), mangaani (Mn), narium (Na), nikkeli (Ni), sinkki (Zn).

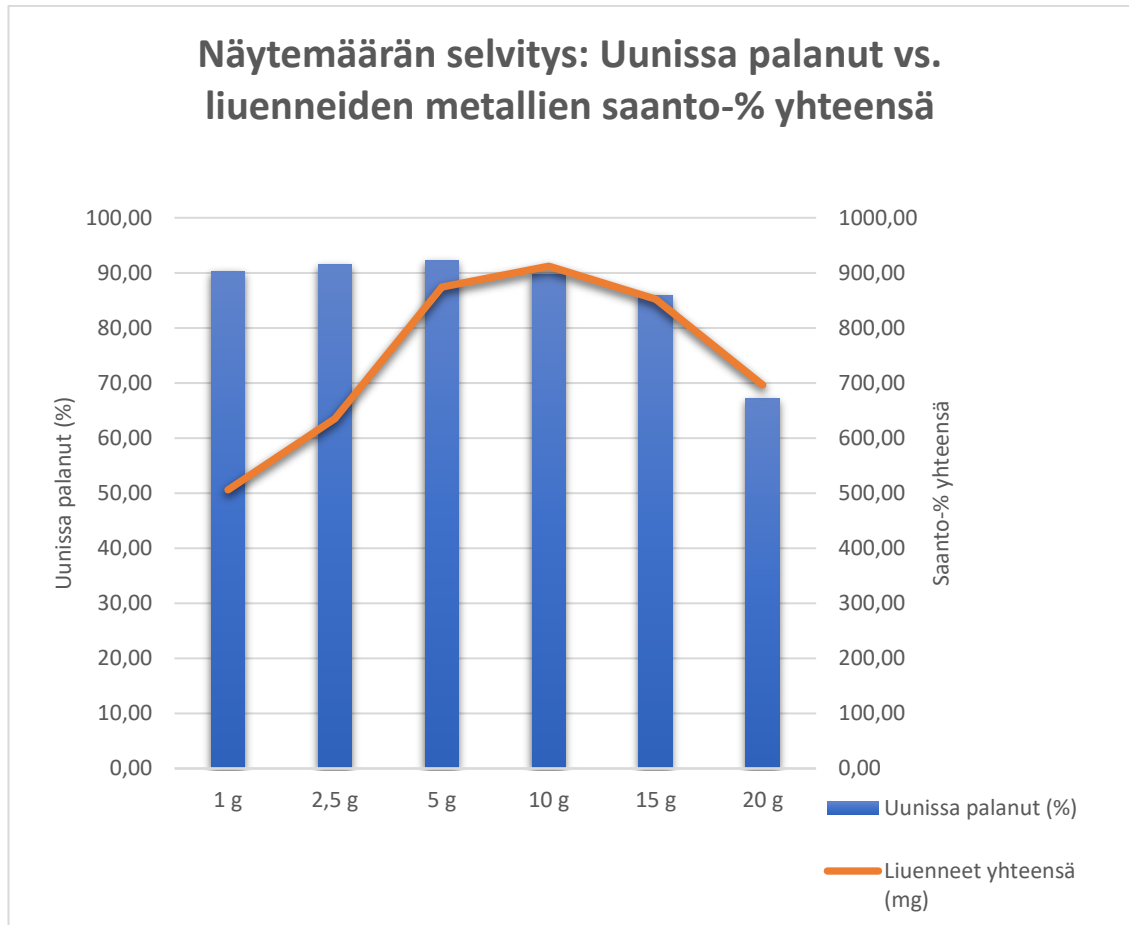
Liutustestien tulokset

Liukset ja sakat analysoitiin MP-AES-laitteella, tulokset esitetään kuviossa 1.



Kuvio 1. Testattiin, mihin happoon musta massa liukenee parhaiten.

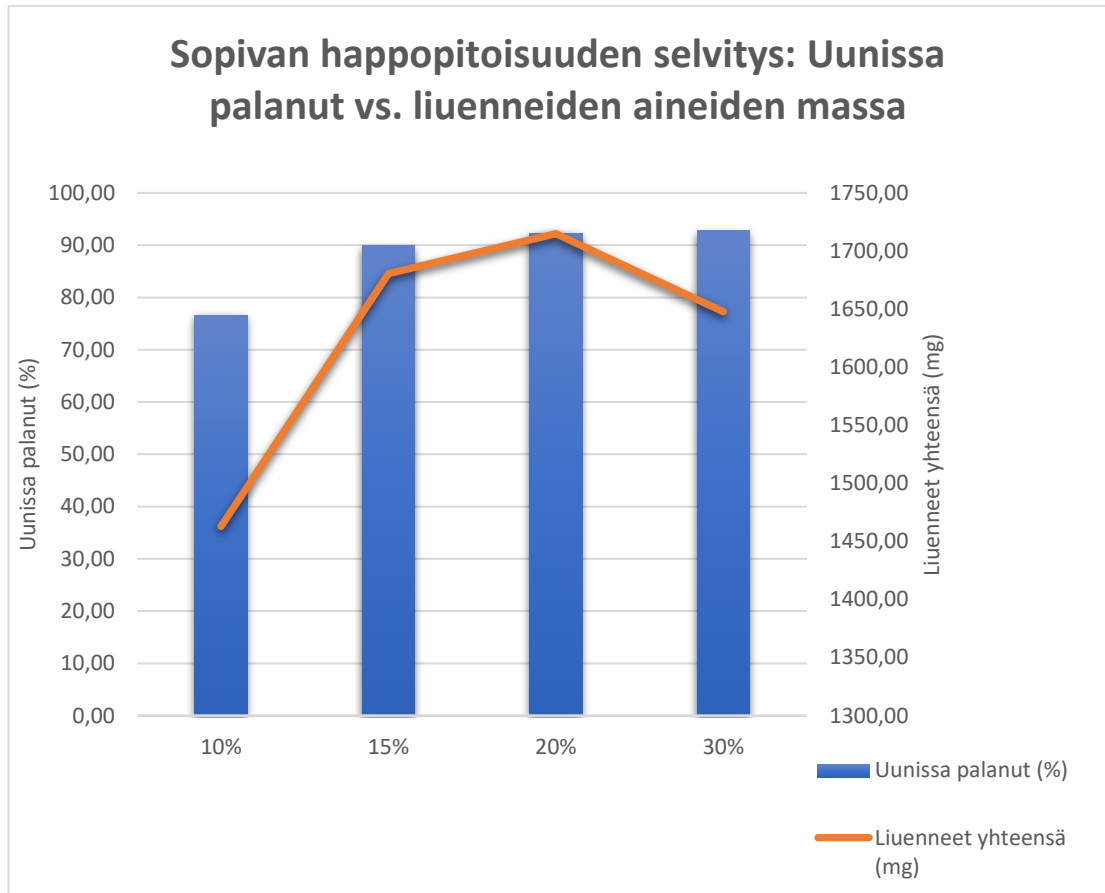
Näyte liukenee typpihappoon parhaiten, kun tarkastellaan eri alkuaineiden yhteenlasketuja milligrammoja. Typpihapolla liuotetusta massasta jää jäljelle myös hyvin vähän liukenematonta materiaalia uunissa polton jälkeen. Todettiin, että typpihappo toimii parhaiten, joten jatkossa kaikki liuotukset tehtiin typpihappoon.



Kuvio 2. Selvitettiin oikea näytemäärä.

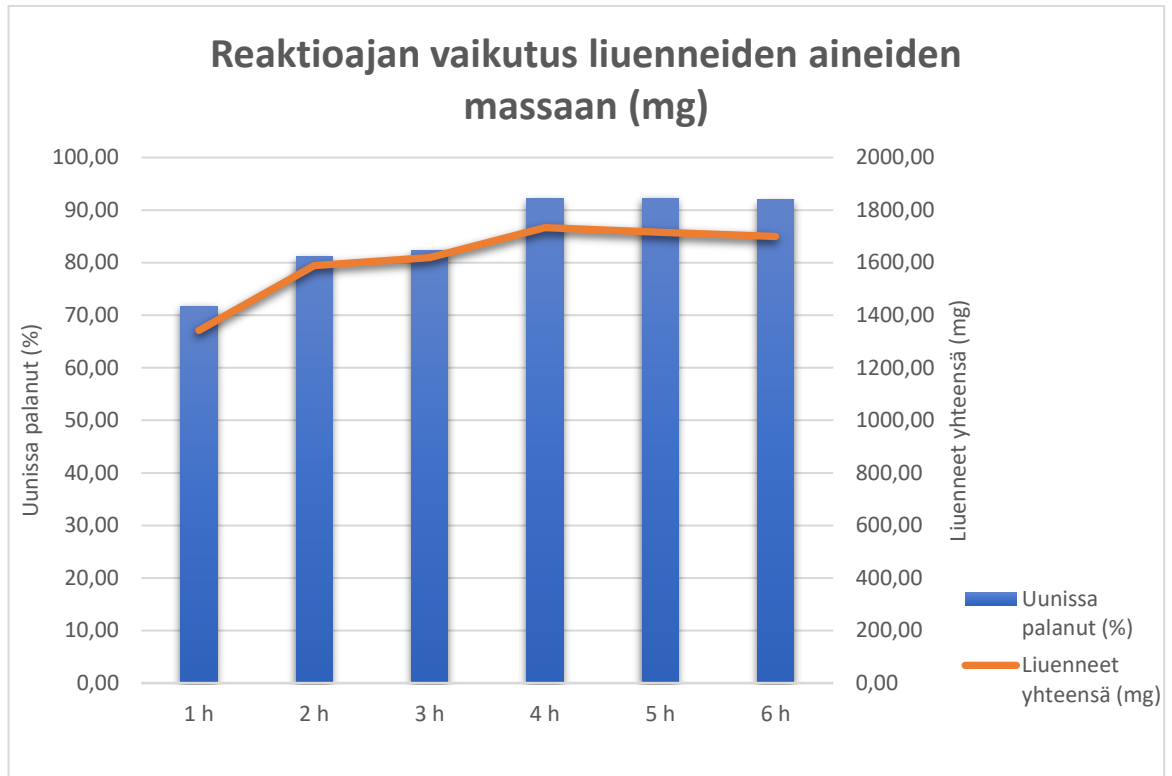
Tulokset esitetään saantoina (yksikkö: %), koska testeihin oli punnittu eri määrät mustaa massaa. Jotta saadaan tietää, mikä määrä massaa liukenei tehokkaasti, liuoksessa olevien metallien määrä piti ilmoittaa suhteessa niihin metallimääriin, jotka olivat liuotetussa mustassa massassa.

Kun näytettä on punnittu 10 g, metalleja liukenee yhteensä hieman enemmän, kuin 5 g -testissä, mutta suuremmasta määrästä jää jäljelle enemmän liukenemattomia metalleja. 5 g näytteessä metalleja liukenee yhteensä toiseksi eniten, jolloin sakkaan ei jää juuri lainkaan liukenemattomia metalleja. Tämä voidaan havaita kuviosta 2.



Kuvio 3. Testattiin eri happopitoisuuksia.

Liutukseen sopivaa typpihappopitoisuutta testattiin ja tulokset näkyvät kuviosta 3. Kun happopitoisuus on 20 %, metallit liukenevat parhaiten ja näytteestä jää jäljelle yhtä vähän sakkaa, kuin 30 % näytteestäkin.



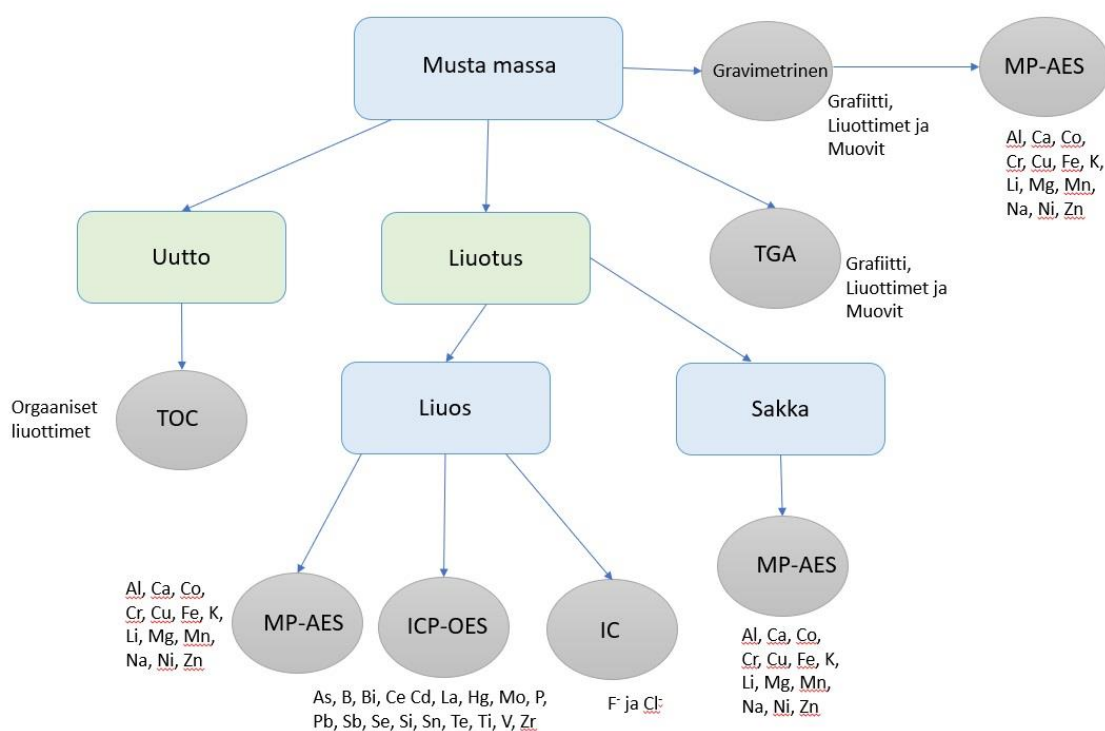
Kuvio 4. Selvitettiin, mikä reaktioaika riittää liukenemiseen.

Testien perusteella 4 h on sopiva reaktioaika, kuten kuviosta 4 näkee, sillä siihen mennessä kaikki liukenevat metallit ovat liuenneet.

Liutus kannattaa tehdä siten, että 5 g mustaa massaa liuotetaan 100 ml 20 % typpihappoa ja sekoitetaan 4 h. Tällöin suurin mahdollinen määrä metalleja on liukenee, eikä liukenematonta sakkaa jää jäljelle juuri lainkaan.

6.3 Mustan massan liuotus typpihapolla: liuenneiden alkuaineiden ja anionien pitoisuudet

Liuotettiin viittä eri mustaa massaa väkevään typpihappoon, joka osoittautui parhaaksi luottimeksi liuotuskokeiden perusteella. Mustaa massaa punnittiin 30 g ja se liuotettiin 600 ml:aan 20 %:sta typpihappoa. Eri mustista massoista käytetään opinnäytetyössä nimiä: MM1, MM2, MM3, MM4 ja MM5. Kuvio 5. havainnollistaa kaikkia näille raaka-aineille tehtyjä käsittelyitä ja analyysejä.



Kuvio 5. Analyysit, jotka tehtiin viidelle eri mustalle massalle.

Liuotuksista jäljelle jääneet sakat punnittiin, poltettiin uunissa 4 h, 800 °C ja punnittiin uudelleen ja massan muutokset laskettiin. Uunissa palanut näytteen osa on grafiittia ja muovia.

Jokaisesta viidestä mustasta massasta tehtiin kolme liuotusta, koska musta massa ei ole kovin tasalaatuista. Liuotukset tehtiin suuremmassa mittakaavassa (600 ml) kuin edellisessä vaiheessa (100 ml), jotta jäljelle jääneiden sakkujen määrä uunissa polttamisen jälkeen riittäisi analyyseihin paremmin. Rinnakkaisten näytteiden tekeminen sekä liuottaminen suuremmassa mittakaavassa parantavat analyyseiden luotettavuutta.

6.3.1 Alkuainemääritykset

Liukset ja poltetut sakat analysoitiin MP-AES:lla, mutta ICP:llä analysoitiin vain liukset. MP-AES-laitteella määritettiin samojen 13 alkuaineen pitoisuudet, jotka määritettiin edellä liuotustestien yhteydessä. Tällä varmistettiin, että liuotukset ovat onnistuneet.

Samoista näytteistä analysoitiin Fortumin ICP-OES laitteella arseeni (As), boori (B), vismutti (Bi), kadmium (Cd), elohopea (Hg), molybdeeni (Mo), fosfori (P), lyijy (Pb), antimoni (Sb), seleeni (Se), pii (Si), tina (Sn), titaani (Ti), vanadiini (V).

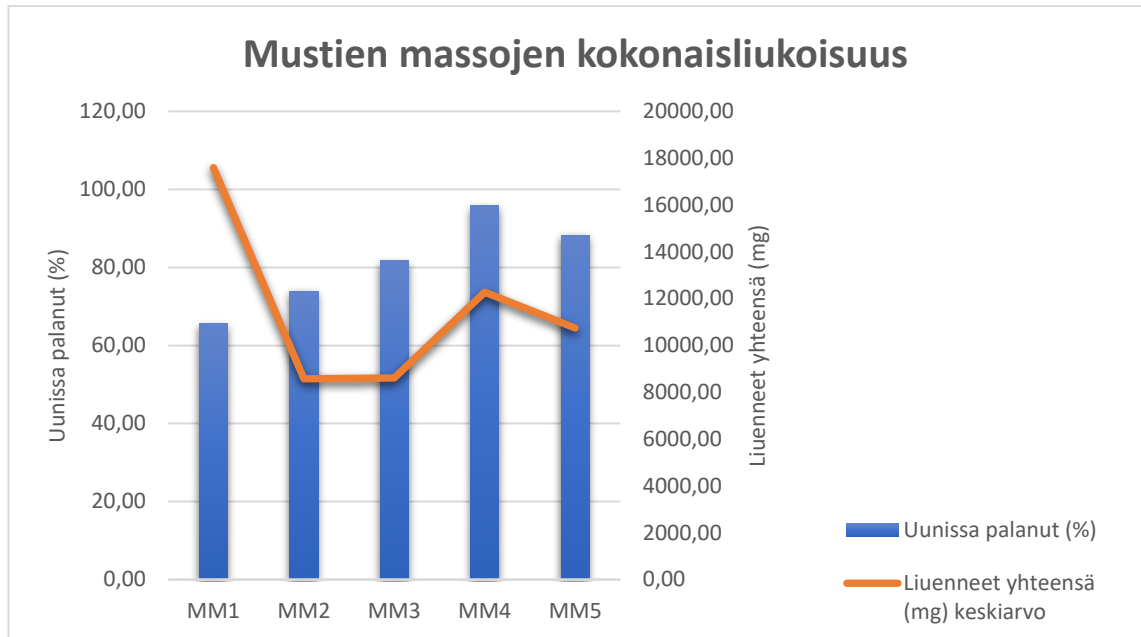
Lounais-Suomen vesi- ja ympäristötutkimuslaitoksen laboratoriossa analysoitiin cerium (Ce), lantaani (La), telluuri (Te) ja zirkonium (Zr), sillä Fortumilla ei ole standardeja näille alkuaineille.

Alkuainemääritysten tulokset

Taulukko 2 ja Kuvio 6 esittävät mustista massoista liuenneiden aineiden määrää ja massan muutosta sakkaa poltettaessa. MM1 -näytteestä liukenee paljon metalleja, mutta sakan massahäviö on pieni uunissa poltettaessa. Tämä johtuu siitä, että MM1 on jo ennestään poltetu uunissa, joten siinä ei pitäisi olla juuri ollenkaan liuottimia, grafiittia ja muovia. MM4-näytteestä sen sijaan ei jää uunikäsittelyn jälkeen jäljelle juuri mitään, kun uunissa näytteestä palaa pois 95,6 %.

Taulukko 2. Sakan massan muutos (%) ja liuenneet aineet yhteensä (mg) viidestä mustasta massasta.

| Eri mustat massat | Uunissa palanut (%) | Liuenneet yhteensä (mg) keskiarvo |
|-------------------|---------------------|-----------------------------------|
| MM1 | 65,52 | 17592,19 |
| MM2 | 73,89 | 8577,40 |
| MM3 | 81,69 | 8606,98 |
| MM4 | 95,89 | 12271,45 |
| MM5 | 88,25 | 10743,78 |

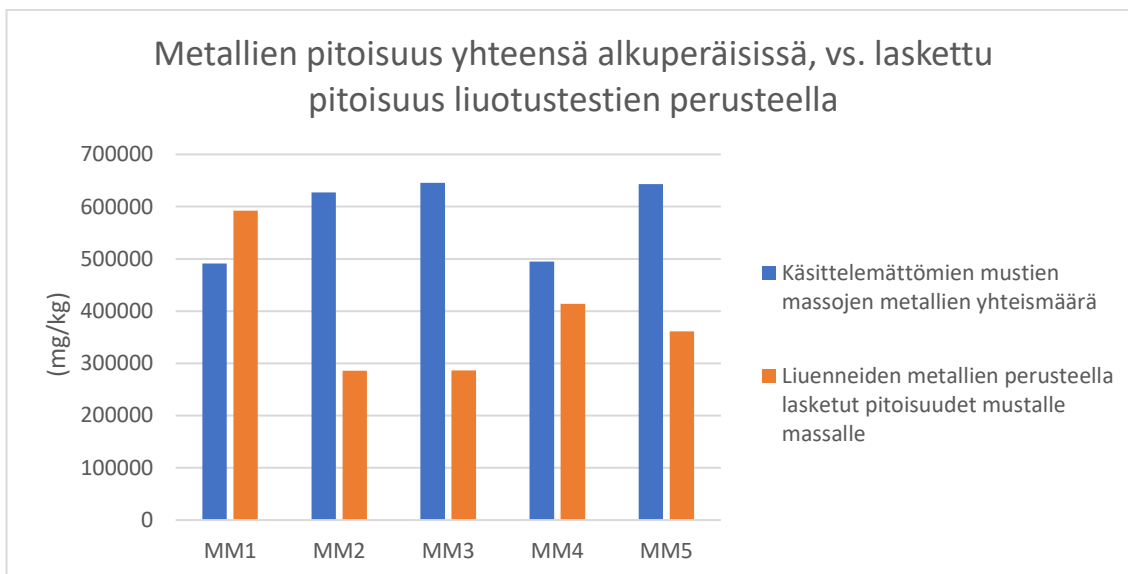


Kuvio 6. Liutettiin viittä eri mustaa massaa ja poltettiin jäljelle jääneet sakat.

Taulukko 3 ja kuvio 7 kuvaavat, liutusten onnistumista sen mukaan, että paljonko mustassa massassa pitäisi olla eri metalleja ja paljonko niitä saatiin liuotettua. Sama asia on kuvattuna kuviossa 7.

Taulukko 3. Liuenneiden metallien yhteismäärän perusteella lasketut pitoisuudet eri mustille massoille verrattuna alkuperäsiin.

| Käsittelemättömien mustien massojen metallien yhteismäärä (mg/kg) | Liuenneiden metallien perusteella lasketut pitoisuudet mustalle massalle (mg/kg) |
|---|--|
| 491 455 | 592 000 |
| 627 050 | 285 913 |
| 645 730 | 286 740 |
| 495 082 | 413 833 |
| 643 082 | 360 993 |



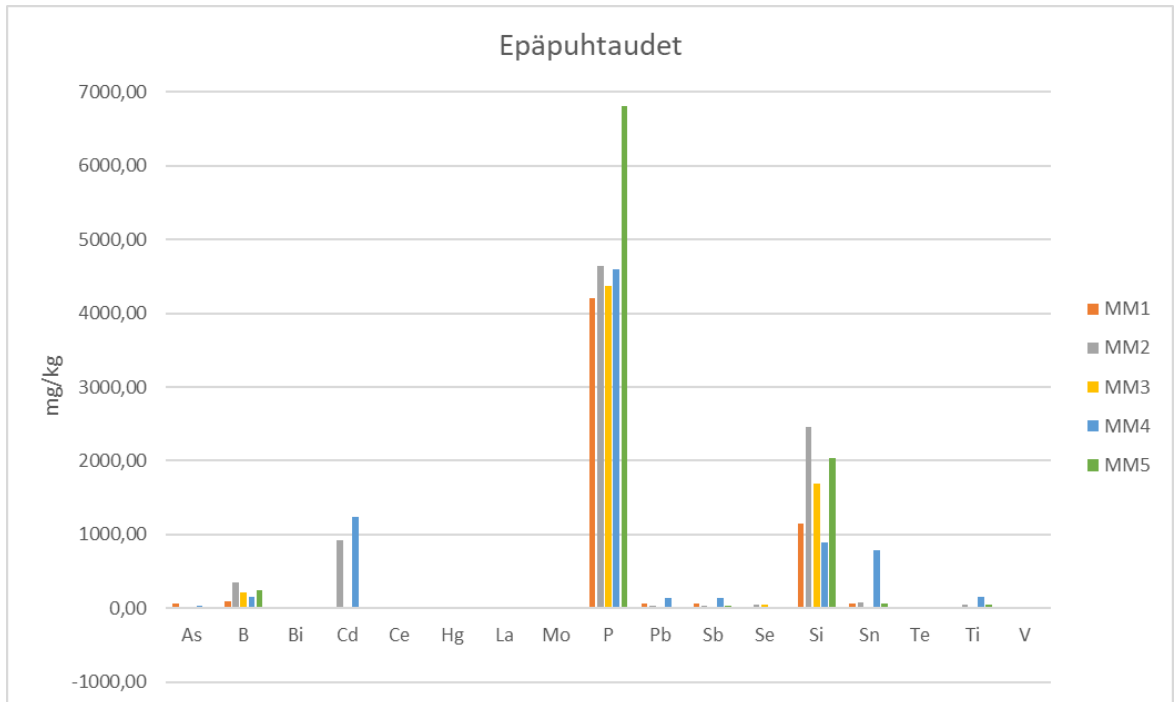
Kuvio 7. Paljonko metalleja pitäisi olla mustassa massassa, ja paljonko niitä liukeni

Tuloksista nähdään, että MM2 ja MM3 liukenivat selvästi muita huonommin. MM1 ja MM4 -liuoksissa lähes kaikki metallit ovat liuenneet, joten näistä liuoksista tehdyt määritykset ovat todennäköisesti luotettavimmat.

ICP-OES-laitteella mitattiin (As), boori (B), vismutti (Bi), cerium (Ce), kadmiun (Cd), elohopea (Hg), lantaani (La), molybdeeni (Mo), fosfori (P), lyijy (Pb), antimoni (Sb), seleeni (Se), pii (Si), tina (Sn), telluuri (Te), titaani (Ti), vanadiini (V) ja zirkonium (Zr).

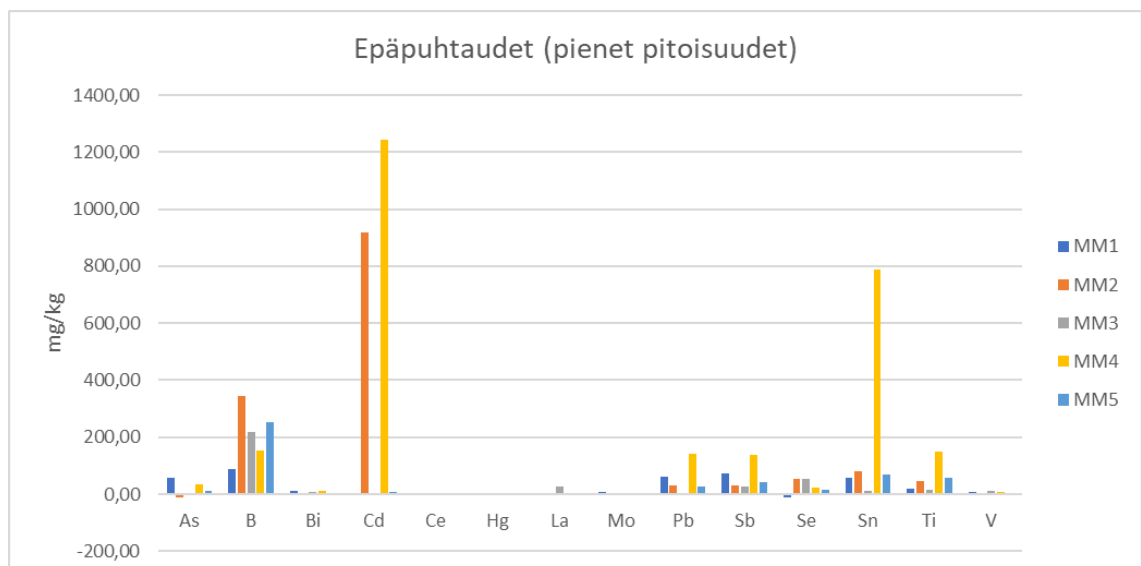
Liusmuotoisissa näytteissä liuenneiden aineiden määrissä on huomioitu laimennoskerroin, eli kuvioissa esitetään ne määrät, jotka testin mukaan olisi ollut alkuperäisessä mustassa massassa, jolloin yksikkönä käytetään mg/kg.

Kuviosta 8 näkee, että fosforia ja piitä on merkittävästi enemmän, kuin muita mitattuja epäpuhtauksia.



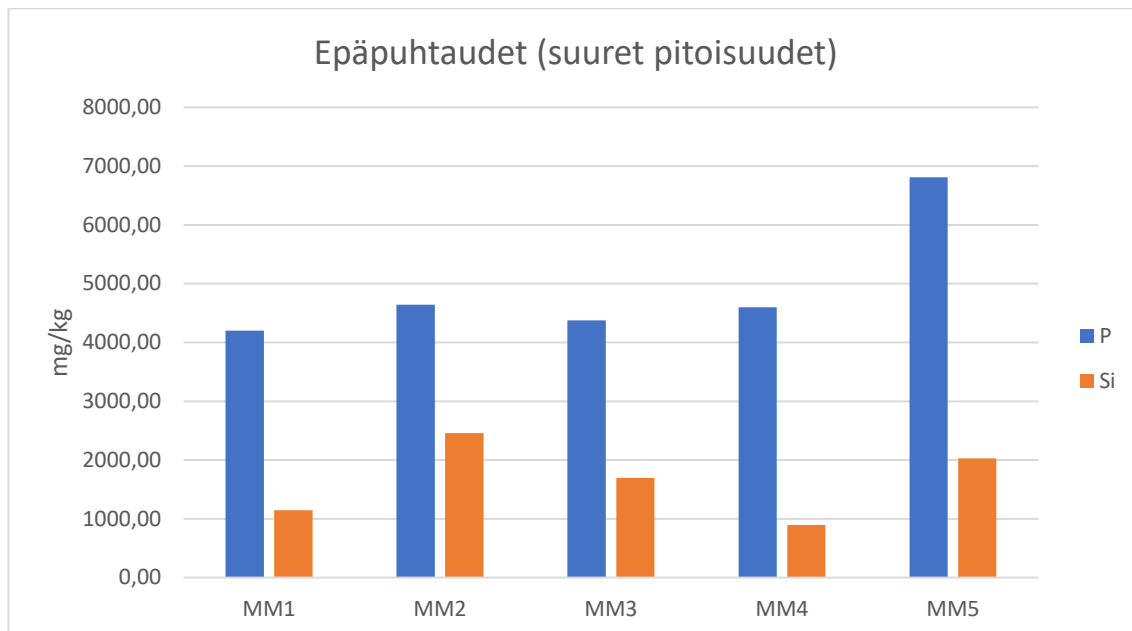
Kuvio 8. Epäpuhtaudet eri mustissa massoissa

Kuvioon 9 on koottu mittaustulokset niille alkuaineille, joita näytteissä oli vähemmän. Useimpia epäpuhtauksia oli alle 200 mg/kg, mutta kadmiumin määrät olivat jopa yli 1200 mg/kg. Myös booria oli useissa näytteissä reilusti enemmän kuin muita mitattuja alkuaineita.



Kuvio 9. Pienet pitoisuudet epäpuhtauksissa (muut, kuin P ja Si).

Suurista pitoisuuksista laadittiin vielä oma kaavionsa (Kuvio 10.) Tästä huomataan, että fosforin määrät olivat noin 4000 mg/kg ja piitä oli eri mustissa massoissa noin 1000-2500 mg/kg.



Kuvio 10. Suuret pitoisuudet epäpuhtauksia (P ja Si).

6.3.2 Mustan massan fluoridi ja kloridipitoisuudet

Turun ammattikoreakoulun ioninvaihtokromatografian kolonni kestää näyteliuoksia, joiden pH on 3-12 ja sähkönjohtavuus on alle 1000 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Näytteissä ei myöskään saisi olla paljon metalleja, erityisesti kuparia ja rautaa. Laitteen lineaariset mitta-alueet olivat 100-1000 ppb ja 1-10 ppm. Standardeiksi päätettiin valita: 0,625 ppm, 1,25 ppm, 2,5 ppm, 5,0 ppm ja 10 ppm.

Ennakkoon tiedettiin, että näyteliuokset saattavat sisältää fluoridia 500-1000 ppm ja kloridia 250 – 500 ppm, joten näytteet vaativat 1/100 laimennoksen, jotta pitoisuudet osuivat standardisuoralle.

Alkuperäisten näyteliuosten pH:t olivat 0,00 ja sähkönjohtavuudet 17 000-15 800 $\mu\text{S}/\text{cm}$, joten pH:ta oli nostettava, jolloin myös metallit saostuivat. Näytteistä saostettiin suurin osa metalleista nostamalla pH:t 7,6-7,7 ammoniumhydroksidilla (25 %), jota kului n. 20-28,5 ml. Liuokset suodatettiin ja näytteille tehtiin 1/10 laimennokset, jolloin pH:t olivat

8,42-8,76 ja sähkönjohtavuudet olivat: 1131-1195 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Jokaisesta näytteestä tehtiin kaksi rinnakkaista laimennosta.

Seuraavana päivänä näyteliuosten pohjalle oli muodostunut kiinteitä partikkeleja, joten liuokset suodatettiin 0,45 μm ruiskusuodattimilla. Näytteille tehtiin vielä 1/10 laimennokset samana päivänä, kun analyysit tehtiin, koska laimeat liuokset eivät yleensä säily.

Aluksi laite mittaa pohjaviivan. Laitteiston annettiin olla käynnissä n. 45 minuuttia, jotta se ehti huuhdella kolme supressoria, joihin kuhunkin kuluu aikaa noin 15 minuuttia. Vaihe oli valmis, kun sähkönjohtavuuslukema pysyi vakaana. Johtavuus asetui arvoon 16,71 $\mu\text{S}/\text{cm}$ ja paine oli 7,2 MPa.

Standardiliuokset injektoidiin laitteeseen 0,45 μm ruiskusuodattimen läpi laimeimmasta väkevimpään. Näytteet syötettiin laitteeseen suodattamatta, koska ne suodatettiin aikaisemmin samana päivänä ennen 1/10 laimennosta.

Liuos injektoidiin laitteeseen ruiskun avulla. Kun 20 μl näytesilmukka oli täynnä, osa liuoksesta poistui poistoletkun kautta ulos, tästä tiedettiin, että näytettä oli tarpeeksi. Yksi ajo kesti 18 minuuttia.

Standardisuoran pisteet: 0,625 ppm ja 2,5 ppm hylättiin, koska ne poikkesivat suoralta liikaa. Poistamalla nämä pisteet, suoran R^2 -arvo muuttui selvästi paremmaksi n. 0,92:sta n. 0,96:een. Standardisuorat ja analyysitulokset ovat liitteessä 4.

Taulukossa 4 on esitetty tulokset, jotka saatiin laskemalla tulokset standardisuoran kaavalla. MM2 ja MM3 tulokset ylittävät standardisuoran suurimman pisteen 10 ppm, mutta poikkeama ei ole kovin suuri.

Taulukko 4. Ennen laimennoskertoimien huomioimista.

| Näyte | F ⁻ pitoisuus (mg/L) | Cl ⁻ pitoisuus (mg/L) |
|-------|---------------------------------|----------------------------------|
| MM 1 | 1,76 | < 1 |
| MM 2 | 11,67 | < 1 |
| MM 3 | 10,68 | < 1 |
| MM 4 | 1,77 | < 1 |
| MM 5 | 8,06 | < 1 |

Taulukossa 5 on pitoisuudet, kun laimennoskerroin 100 on huomioitu. Tulokset kertovat pitoisuudet 600 ml happoliuoksessa.

Taulukko 5. Fluoridi ja kloridi yksikössä mg/L.

| Näyte | F ⁻ pitoisuus (mg/L) | Cl ⁻ pitoisuus (mg/L) |
|-------|---------------------------------|----------------------------------|
| MM 1 | 175,66 | < 100 |
| MM 2 | 1167,17 | < 100 |
| MM 3 | 1067,70 | < 100 |
| MM 4 | 176,85 | < 100 |
| MM 5 | 805,84 | < 100 |

Kiinteässä mustassa massassa olevan fluoridin pitoisuus (yksikössä mg/kg) saadaan, kun kerrotaan happoliuoksen fluoridipitoisuus sillä kertoimella, kuinka paljon musta massa laimeni happoliuotuksessa, kun 30 g mustaa massaa liuotettiin n. 600 ml:ksi. Kerroin on noin. 20. Lopulliset tuokset ja tulosten laskuun tarvittavat arvot esitetään taulukossa 6.

Taulukko 6. Fluoridin pitoisuuden laskeminen yksikössä mg/kg.

| Näyte | Mustaa massaa punnittu liuotukseen (g) | Liuoksen kokonaistilavuus (ml) | Liuotuksessa musta massa laimennettu n. 20 kertaisesti | Mustan massan F ⁻ pitoisuus (mg/kg) |
|-------|--|--------------------------------|--|--|
| MM1 | 30,00 | 595 | 19,8333 | 3483,94 |
| MM2 | 30,05 | 600 | 19,9667 | 23304,55 |
| MM3 | 30,02 | 600 | 19,9867 | 21339,78 |
| MM4 | 30,01 | 590 | 19,6601 | 3476,86 |
| MM5 | 30,00 | 596 | 19,8667 | 16009,32 |

Fluoridi- ja kloridimääritysten tulokset

Jokaisesta eri mustasta massasta mitattiin fluoridi ja kloridi ionikromatografilla, tulokset laskettiin ja lopulliset tulokset on esitetty taulukossa 7. Kloridia ei saatu määritettyä, koska sitä oli näytteessä liian vähän.

Taulukko 7. Fluoridin ja kloridin tulokset.

| Näyte | F ⁻ pitoisuus (mg/kg) | Cl ⁻ pitoisuus (mg/L) näyteliuoksessa |
|-------|----------------------------------|---|
| MM1 | 3484 | < 100 |
| MM2 | 23305 | < 100 |
| MM3 | 21340 | < 100 |
| MM4 | 3477 | < 100 |
| MM5 | 16009 | < 100 |

Koska fluoridia ja kloridia oli näytteissä selvästi eri pitoisuudet, niitä ei voi mitata standardiliuoksella, jossa molempia on sama määrä. Kuten taulukosta 7 nähdään, kloridia oli liian vähän tai ei ollenkaan, jotta se olisi voitu määrittää luotettavasti mittauksessa käytetyllä menetelmällä. Yksi vaihtoehto olisi määrittää se erikseen, ilman fluoridia.

6.4 Musta massan liuotin- ja grafiittipitoisuudet

6.4.1 Termogravimetriset analyysit

TGA -laitteella määritettiin, paljonko mustat massat sisältävät liuottimia, grafiittia ja muovia yhteensä ja yritettiin määrittää liuottimien ja grafiitin määriä erikseen. Näytteitä punnittiin laitteeseen 10–20 mg. Laitteen kaasuksi valittiin happi, jotta grafiitti palaisi kunnolla. Jäähdyttimen lämpötila oli 20 °C. Kaikki ajot tehtiin saman ohjelman mukaan, jossa näytettä lämmitettiin 50–250°C, 20°C/minuutti, jonka jälkeen lämmitystä jatkettiin 250–900°C, 10°C/minuutti. Liitteessä 5 on kuva ajoparametreista. Rinnakkaisia määrittäyksiä tehtiin niin kauan, kunnes saatiin kaksi tai kolme samankaltaista tulosta, ja näistä laskettiin keskiarvot. Koska jotkin mustan massan laadut ovat hyvin heterogeenisiä, niistä on vaikea saada edustavaa näytettä, kun punnitaan vain n. 10–20 mg, erityisesti MM4-näyte tuotti vaikeuksia.

Hiilianalyysaattorilla saatuja orgaanisen kokonaishiilen tuloksia verrataan TGA:lla mitattuihin liuottimien määriin. Gravimetrisesti määritettyjä massan muutoksia (kappaleessa 6.4.3. kuvattu) verrataan myös TGA-laitteella määritettyihin grafiitin, liuottimien ja muovien yhteissummaan.

TGA -tulokset

Taulukoissa 8 ja 9 on esitetty määritysten TGA-tulokset. Näytteiden MM1 ja MM4 tulosten perusteella ei voinut selvästi erottaa liuottimien ja grafiitin määrää toisistaan.

Taulukko 8. TGA-tulokset neljälle mustalle massalle.

| Näyte | Kokonaismassan muutos (%) | Liuottimet ja muovit (ennen 500°) (%) | Grafiitti (500° jälkeen) (%) |
|-------|---------------------------|---------------------------------------|------------------------------|
| MM1 | 1,08 | - | - |
| MM2 | 41,75 | 4,72 | 33,54 |
| MM3 | 50,77 | 4,87 | 41,84 |
| MM5 | 39,19 | 5,23 | 30,39 |

Taulukko 9. TGA-tulokset MM4 -näytteelle.

| Näyte | Kokonaismassan muutos (%) | 200–400°C (%) | 400–600°C (%) | Grafiitti n. 600–850°C (%) |
|-------|---------------------------|---------------|---------------|----------------------------|
| MM4 | 35,73 | 9,97 | 10,05 | 14,18 |

6.4.2 Orgaanisen kokonaishiilen määrittäminen TOC-laitteella

Orgaanisen kokonaishiilen pitoisuuden määrittämistä varten uutettiin viittä eri mustaa massaa siten, että näytettä punnittiin 10 g ja siihen lisättiin vettä, kunnes kokonaismassa oli 100 g. Liuosta sekoitettiin huoneenlämmössä 4 h ja sitten suodatettiin. Liuos suodatettiin vielä 22 µm ruiskusuodattimien läpi, jotta näytteisiin ei jäisi ylimääräistä grafiittia, joka vaikuttaisi määrittämisen tuloksiin.

Kokonaishiilipitoisuuden mittausalueeksi valittiin 1-10 ppm ja epäorgaanisen hiilen mittausalueeksi 0,1-1 ppm. Molempiin mittausalueisiin valmistettiin vain suurimman pitoisuuden liuos, sillä laite laimentaa loput standardisuoran liuoksista automaattisesti. Näytteitä laimennettiin 1/200 (0,5 ml 100 ml:ksi), jotta pitoisuudet osuisivat standardisuoralle. Kaikki laimennokset tehtiin ultrapuhtaalla vedellä.

Jokaiseen laitteen vialiin meni n. 25 ml liuosta, ja liokset asetettiin näytteensyöttölaitteeseen siten, että ensin oli kokonaishiilen standardit (5 kpl, 10 ppm), sitten näytteet, joista määritettiin kokonaishiilipitoisuudet. Näiden jälkeen laitettiin laitteen pesuohjelmaan kuuluva ultrapuhdas vesi. Tämän jälkeen laitteessa olivat epäorgaanisen hiilen standardit (5 kpl, 1 ppm) ja näiden jälkeen näytteet, joista määritettiin epäorgaanisen hiilen pitoisuudet. Lopuksi tehtiin kaksi pesua. Koko sekvenssi on esitetty liitteestä 5.

Yhteen standardi-vialiin mitattiin kaksi standardiliuoksen pistettä ja jokainen suoran piste määritettiin kaksi kertaa. Myös kaikista näytevialeista tehtiin kaksi rinnakkaista määrittystä.

Tulokset laskettiin alla olevien kaavojen mukaan (Kaavat 1-3), tulos ilmoitettiin massaprosentteina. Kaikki laskuvaiheiden välitulokset on esitetty liitteessä 5.

$$\begin{aligned} \text{kokonaishiilen keskiarvo } \left(\frac{mg}{L}\right) \cdot 200 - \text{epäorgaanisen hiilen keskiarvo } \left(\frac{mg}{L}\right) \cdot 200 \\ = \text{orgaaninen kokonaishiili } \left(\frac{mg}{L}\right) \end{aligned}$$

Kaava 1. Orgaaninen kokonaishiili, ja laimennoskertoimen huomioiminen.

$$\text{orgaaninen kokonaishiili } \left(\frac{mg}{L}\right) \cdot 0,1 = \text{orgaaninen kokonaishiili } (mg)$$

Kaava 2. Muunnos milligrammoiksi.

$$\frac{\text{orgaaninen kokonaishiili } (mg)}{\text{mustaa massaa punnittu uuttoon } (mg)} \cdot 100 \% = \text{orgaaninen kokonaishiili } (\%)$$

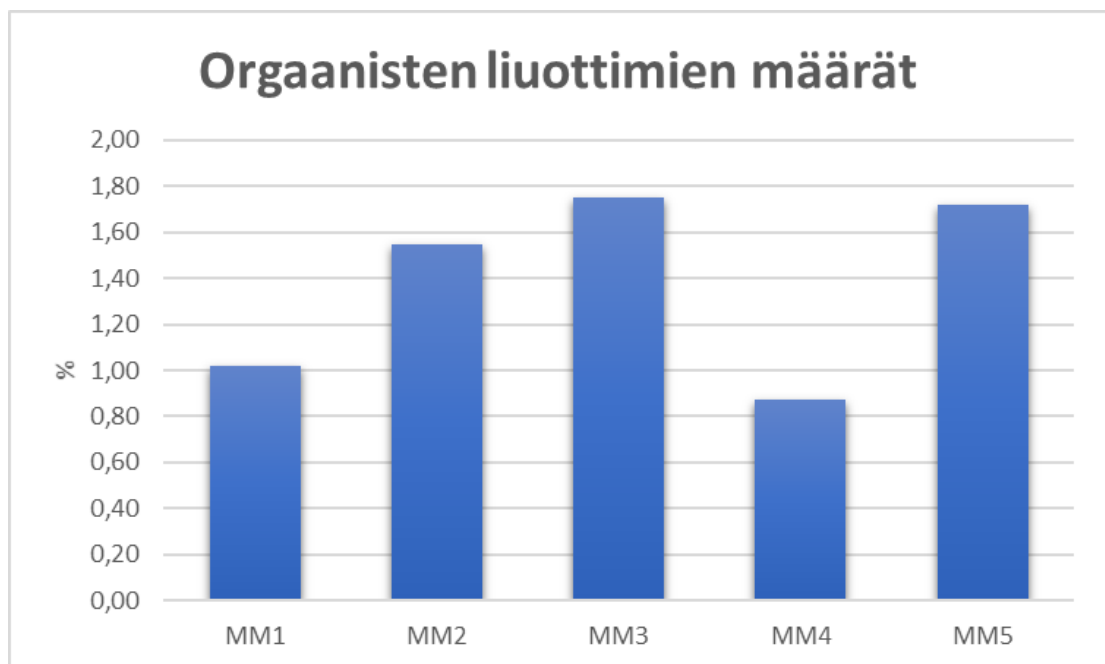
Kaava 3. Lasketaan tulos prosentteina.

TOC-määrittysten tulokset

Orgaanisen kokonaishiilen määrittysistä saatiin oletetun kaltaisia tuloksia. Aikaisemmin tiedettiin, että mustassa massassa on liuottimia noin 1–2 %, joten TOC-tulokset vaikuttavat melko luotettavilta. Myös tulos, että näytteissä MM1 ja MM4 oli orgaanisia liuottimia vähemmän kuin muissa mustissa massoissa oli odotettavissa. Nämä kaksi olivat koostumukseltaan kaikkein kuivimpia. Olen kuullut, että näyte MM1 on luultavasti poltettu uudessa aikaisemmin, jolloin osa sen liuottimista on haihtunut. Taulukossa 10 ja kuviossa 11 esitetään TOC -analyysin tulokset.

Taulukko 10. Orgaanisen kokonaishiilen määrittymisen tulokset.

| Näyte | Orgaaninen kokonaishiili (%) |
|-------|------------------------------|
| MM1 | 1,02 |
| MM2 | 1,55 |
| MM3 | 1,75 |
| MM4 | 0,87 |
| MM5 | 1,72 |



Kuvio 11. Hiilianalyysaattorilla mitatut tulokset.

6.4.3 Gravimetrinen analyysi

Gravimetristä analyysiä varten kutakin mustaa massaa punnittiin n. 10 g ja näyte poltettiin 4 h 800 °C uunissa, jonka jälkeen näyte punnittiin uudelleen. Punnitustulokset ovat liitteessä 5. Jokaisesta mustasta massasta tehtiin kolme rinnakkaista määrittystä. Tulosten perusteella laskettiin massan muutosten keskiarvot prosentteina kullekin mustalle massalle. Tämä massan muutos kertoo liuottimien, grafiitin ja muovien osuuden näytteestä.

6.4.4 Grafiittipitoisuuden määrittäminen

Grafiitin määrä näytteissä saadaan laskemalla TGA-analyysin ja gravimetrisen analyysin perusteella. (kaava 4). Gravimetristen analyysien tulokset esitetään taulukossa 11.

$$\frac{\text{TGA:lla mitatut kokonaismassan muutokset (\%)} + \text{gravimetriset analyysit (\%)}}{2}$$

= keskiarvo liuottimista, grafiitista ja muovista (%)

Kaava 4. Keskiarvo liuottimista, grafiitista ja muovista.

Vähennetään lasketusta keskiarvosta mitattu liuottimien määrä, jotka ovat näyvissä taulukossa 10. kaavan 5 mukaisesti. Tulos esitetään taulukossa 12.

$$\text{keskiarvo liuottimista, grafiitista ja muoveista} - \text{TOC:lla mitattu liuottimien määrä}$$

= grafiitin (ja muovien) laskennallinen määrä

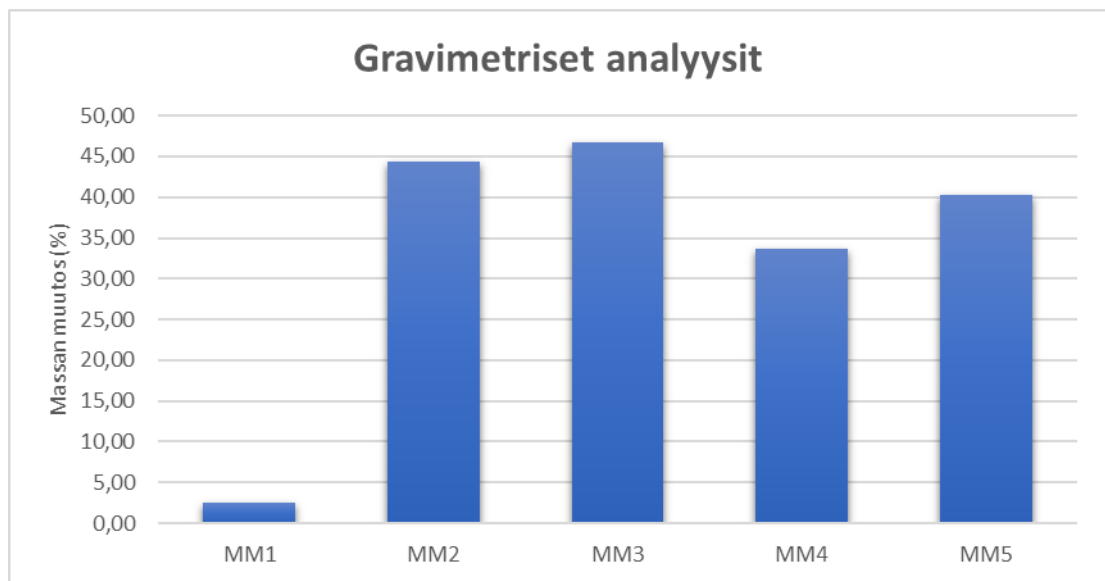
Kaava 5. Grafiitin laskennallinen määrä, joka sisältää myös muovit.

Grafiittimäärittäminen

Taulukkoon 11 on koottu gravimetristen määrittäminen tulokset. Kaikki punnitustulokset löytyvät liitteestä 5. Kuvio 12 havainnollistaa gravimetristen analyysien tulokset. Se, että MM1 sisältää vähiten grafiittia ja liuottimia oli ennustettavissa, koska tietääkseni se on aikaisemmin poltettu.

Taulukko 11. Gravimetristen analyysien tulokset.

| Näyte | Liuottimet, grafiitti ja muovit yhteensä (%) |
|-------|--|
| MM1 | 2,53 |
| MM2 | 44,38 |
| MM3 | 46,79 |
| MM4 | 33,63 |
| MM5 | 40,20 |



Kuvio 12. Uunissa poltettujen näytteiden massan muutokset prosentteina.

Mikäli orgaanisen kokonaishiilen tulokset olivat lähellä totuutta, voidaan grafiitin, muovien ja liuottimien yhteismäärästä vähentää liuottimet pois. Taulukkoon 12 on koottu laskennalliset grafiitin ja muovien tulokset.

Taulukko 12. Grafiitin (ja muovien) laskettu määrä

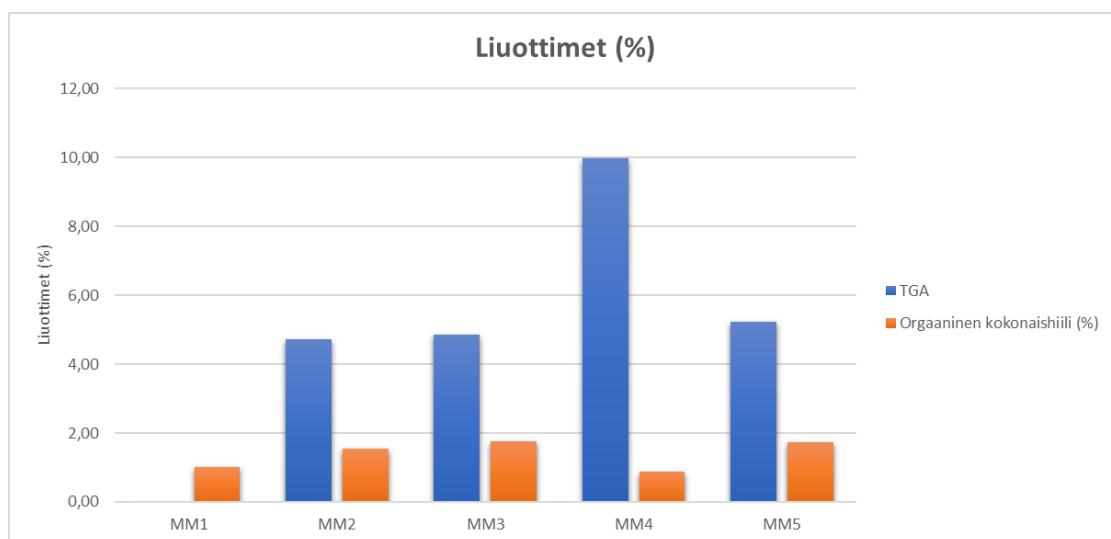
| Näyte | Liuottimet, grafiitti ja muovit yhteensä (%) | Orgaaninen kokonaishiili (%) | Grafiitti ja muovit (%) |
|-------|--|------------------------------|-------------------------|
| MM1 | 1,81 | 1,02 | 0,79 |
| MM2 | 43,07 | 1,55 | 41,52 |
| MM3 | 48,78 | 1,75 | 47,03 |
| MM4 | 34,68 | 0,87 | 33,81 |
| MM5 | 39,70 | 1,72 | 37,97 |

6.4.5 TGA- ja TOC-määritystulosten vertailu (liuottimet)

Taulukkoon 13 on koottu kunkin näytteen TGA- ja TOC-määritysten liuotinpitoisuudet. Vertailua varten laadittiin kuvio 13, jossa esitetään eri menetelmillä tehtyjen mittausten vastaavuutta.

Taulukko 13. Verrataan TGA:lla mitattuja liuottimien määriä hiilianalysaattorilla saatuihin tuloksiin.

| Näyte | Mustien massojen TGA ja TOC -tulokset (%) | |
|-------|---|--------------------------------|
| | TGA | Orgaaninen kokonaishiili (TOC) |
| MM1 | 0,00 | 1,02 |
| MM2 | 4,72 | 1,55 |
| MM3 | 4,87 | 1,75 |
| MM4 | 9,97 | 0,87 |
| MM5 | 5,23 | 1,72 |



Kuvio 13. TGA- ja TOC-tulosten vertailu.

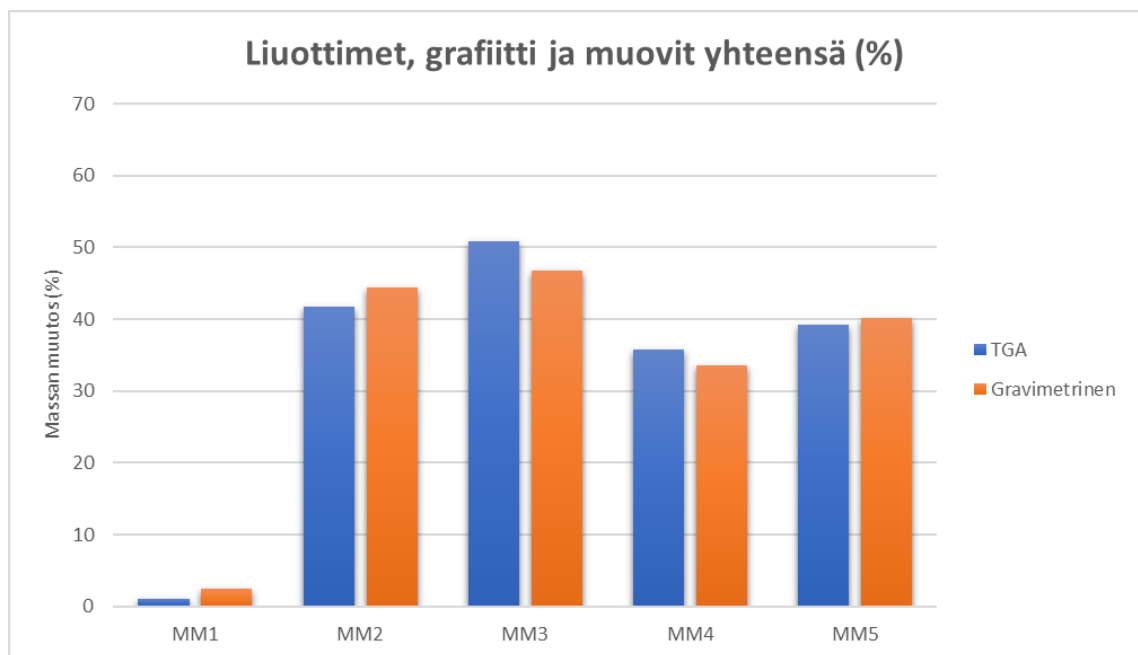
Tulokset eivät vastaa toisiaan, kuten taulukosta 13 ja kuviosta 13 nähdään. Tämän tarkastelun perusteella TGA:lla ei voi määrittää liuotinpitoisuutta, sillä tulokset eivät vastaa TOC -määrityksen tuloksia, joka on selvästi luotettavampi menetelmä.

6.4.6 TGA- ja gravimetristen määrittystulosten vertailu (liuottimet, grafiitti ja muovit)

Taulukossa 14 on esitetty näytteiden TGA -tulokset, sekä gravimetristen määrittäytysten tulokset. Tuloksia havainnollistetaan kuviossa 14.

Taulukko 14. Mustien massojen TGA- ja gravimetristen tulokset

| Näyte | Liuottimet, grafiitti ja muovit yhteensä (%) | |
|-------|--|---------------|
| | TGA | Gravimetrisen |
| MM1 | 1,08 | 2,53 |
| MM2 | 41,75 | 44,38 |
| MM3 | 50,77 | 46,79 |
| MM4 | 35,726 | 33,63 |
| MM5 | 39,19 | 40,20 |



Kuvio 14. TGA- ja gravimetristen tulosten vertailu.

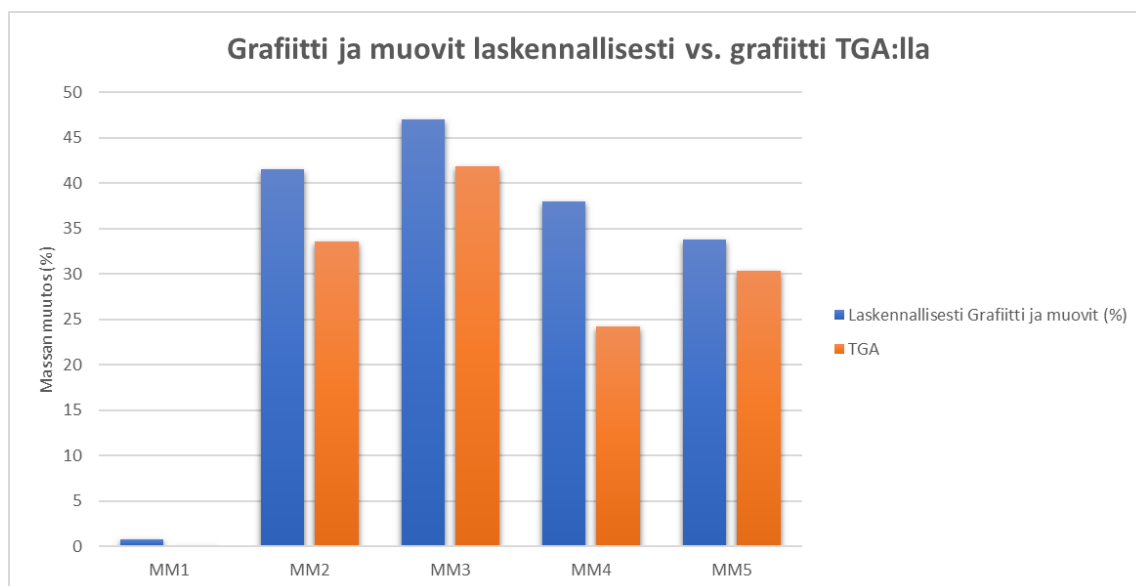
Taulukko 14 ja kuvio 14 osoittavat, että gravimetristen tulokset ovat samaa suuruusluokkaa TGA -määrittäytysten tulosten kanssa.

6.4.7 Laskennallisen grafiittipitoisuuden vertailu TGA-mittauksella saatuun grafiittipitoisuuteen

Koska MM4 -näytteestä oli vaikea määrittää erikseen liuotimen ja grafiitin pitoisuutta, tulkinta tehtiin aluksi ohessa olevan taulukon 15. mukaisesti. Gravimetrisissä analyyseissä havaittiin, että MM4 -näyte sisältää selvästi enemmän grafiittia, kuin TGA -kuvaajasta arvioitu 14,18 %, joten tulkinta on todennäköisesti väärä. Kuvaajat löytyvät liitteestä 5. Lasketaan yhteen 14,18 % ja sitä edeltävä osio: 10,05 %, joka kuvastaa massan muutosta alueella 400-600°C. MM4 -näytteen TGA-grafiitti -tulokseksi saadaan taulukossa 15 oleva 24,23 %.

Taulukko 15. Mustien massojen laskennalliset ja mitatut grafiittipitoisuudet

| Näyte | Laskennallisesti Grafiitti ja muovit (%) | TGA |
|-------|--|--------------|
| MM1 | 0,79 | 0,00 |
| MM2 | 41,52 | 33,54 |
| MM3 | 47,03 | 41,84 |
| MM4 | 37,97 | 24,23 |
| MM5 | 33,81 | 30,39 |



Kuvio 15. Laskennallisten ja TGA:lla mitattujen grafiittipitoisuuksien vertailu.

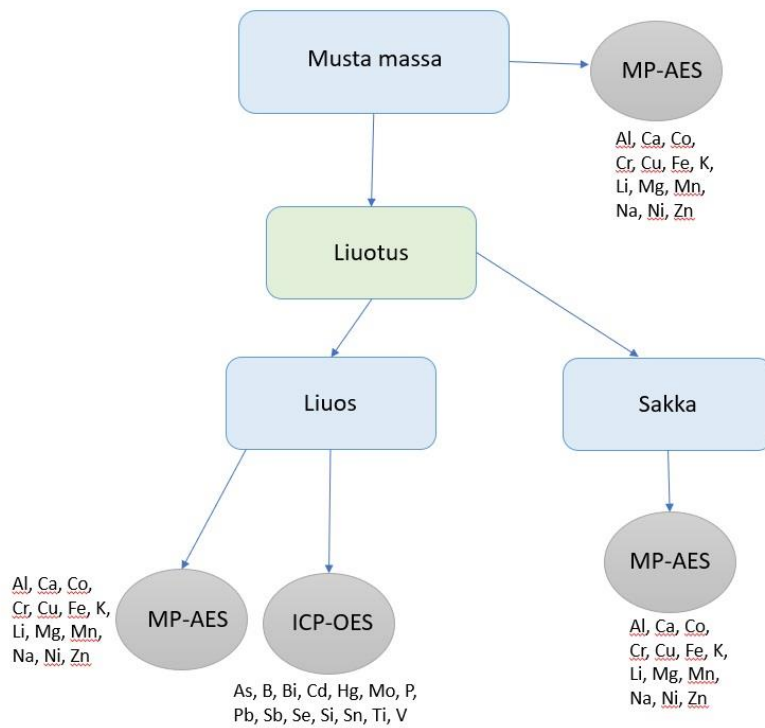
TGA -tulokset ovat systemaattisesti vähän pienempiä, kuin laskennallisesti määritetyn grafiitin ja muovin tulokset, kuten kuvioista 15 selvästi voi nähdä. Tuo ero todennäköisesti kuvastaa karkeasti näytteessä olevan muovin määrää. Tuloksissa oleva ero voi myös johtua siitä, että TGA -laitteeseen ei saatu asetettua tarpeeksi edustavaa näytettä, koska laitteeseen punnitaan hyvin pieni määrä näytettä ja musta massa on melko heterogeenistä.

6.5 Säkitetyn mustan massan tasalaatuisuuden määritystulokset

Näytteiden käsittely

Näytteen tasalaatuisuuden arvioimiseksi liuotettiin neljää eri näytettä liuotustesteissä toimivaksi havaitulla menetelmällä, näytteet olivat ”max. 30 cm syvyys”, ”30 cm–60 cm syvyys”, ”60 cm–90 cm syvyys” sekä näistä tehty kokoomanäyte. Kaikki neljä erää analysoitiin MP-AES -laitteella ensin siten, että ensin jauheista poltettiin grafiitti pois, jonka jälkeen niille tehtiin mikrohajotus.

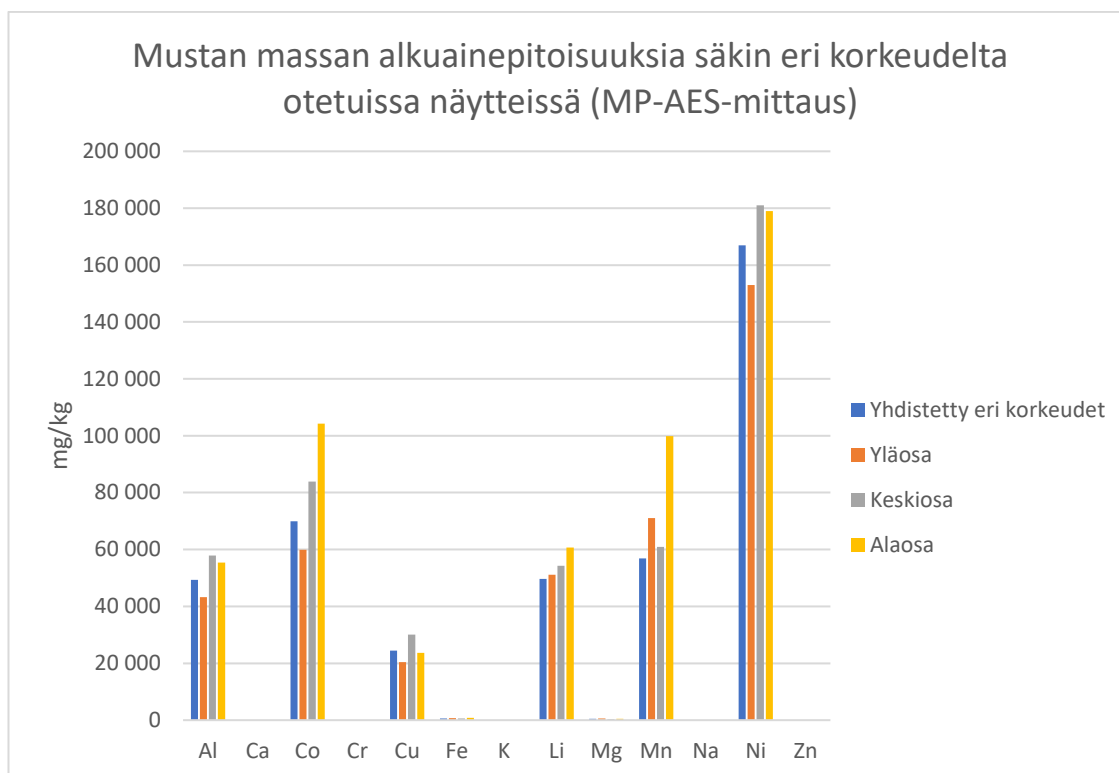
Sitten mustaa massaa punnittiin jokaisesta eri jaetusta osasta 5 g ja liuotettiin 100 ml:aan 20 %:sta typpihappoa. Liuotusta jatkettiin 4 tunnin ajan, jonka jälkeen näyteliuokset analysoitiin MP-AES:llä ja ICP-OES:llä. Tuloksia verrattiin tehtaalla tehdyn liuotuksen analyysituloksiin. Kuvio 16 havainnollistaa näytteille tehtyjä analyysejä.



Kuvio 16. Säkistä eri korkeuksilta otettujen näytteen ja kokoomanäytteen analysointi

Alkuainemittausten tulokset

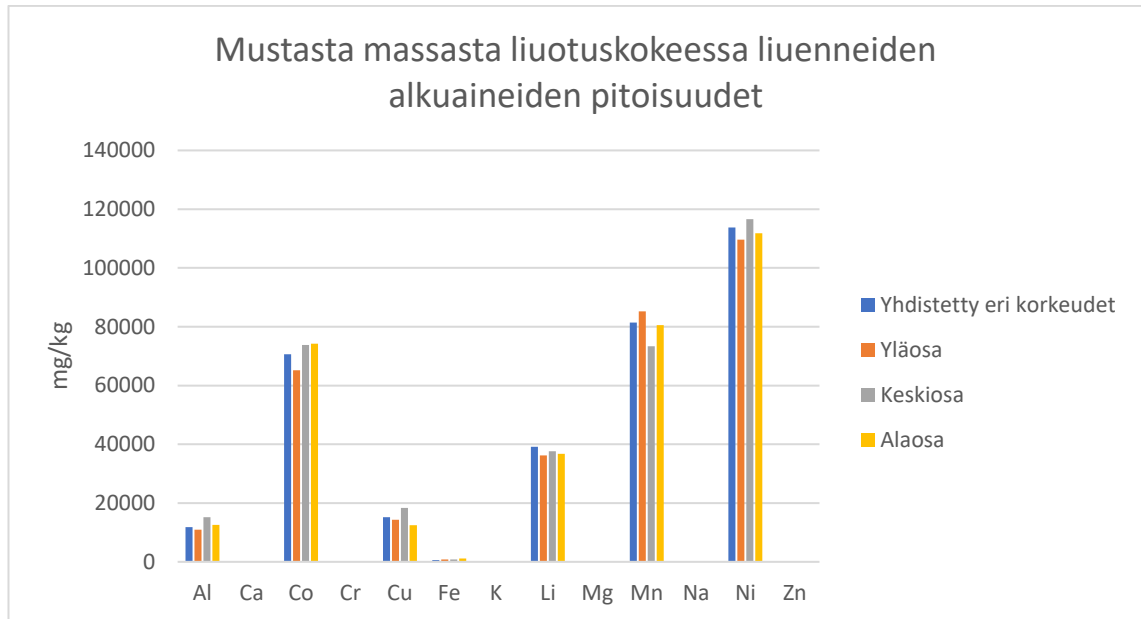
Kuviosta 17 näkee, että mustan massan alaosassa on eniten kobolttia, rautaa, litiumia ja mangaania. Keskiosassa on paljon nikkeliä ja alumiinia. Yläosassa on kaikkea vähiten, paitsi mangaania. Magnesiumia on tasaisesti jokaisella korkeudella.



Kuvio 17. Mustan massan alkuainepitoisuudet säkin eri korkeudella

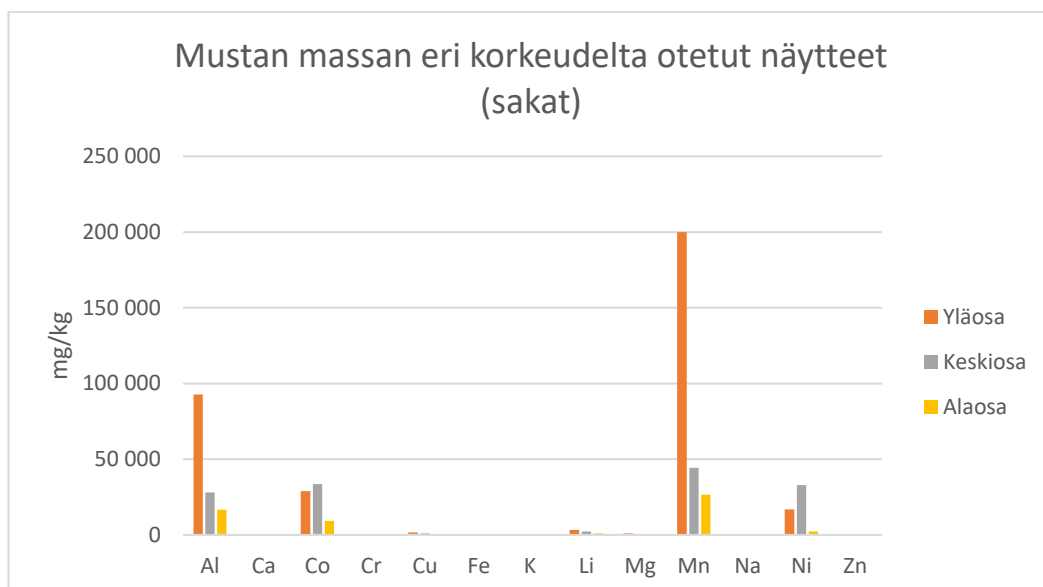
Kun sekoitetaan kaikkia korkeuksia yhdeksi näytteeksi, saadaan suurin piirtein keskiarvo alumiinista, koboltista, kuparista ja nikkelistä. Litiumia ja mangaania kokoomanäytteessä on vähemmän, kuin pitäisi olla.

Kuviosta 18 havaitaan, että liuotuskokeissa liuenneiden alkuaineiden määrissä ei ollut suuria eroja eri korkeuksilta otetuissa näytteissä. Kokoomanäytteessä on melkein kaikkea keskimääräisesti. Liuenneiden aineiden määrissä on huomioitu laimennoskerroin, eli kuvioissa esitetään ne määrät, jotka testin mukaan olisivat alkuperäisessä mustassa massassa, joten yksikkönä käytetään mg/kg.



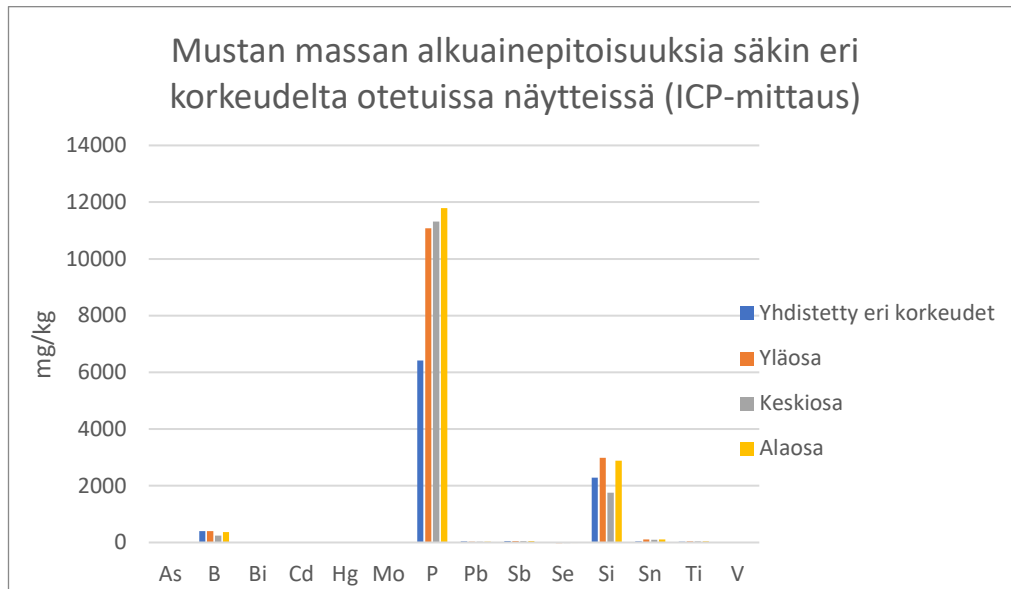
Kuvio 18. Eri korkeuksilta otettujen näytteiden liuotustulokset.

Liuotuskokeissa liukenematta jääneet sakat analysoitiin ja niistä saadut tulokset on esitetty kuviossa 19. Kuvaajasta voidaan havaita selviä eroja eri korkeuksilta otetuissa näytteissä. Säkkin yläosasta otettu näyte poikkeaa muista selvästi, sillä siinä on alumiinia ja mangaania selvästi eniten. Tämä johtuu mustan massan heterogeenisestä koostumuksesta, jossa kevyet metallit eivät vajoa säkissä, vaan jäävät helposti pinnalle. Tosin tuloksiin vaikuttaa myös se, että sakat eivät hajonneet täysin mikroaaltouunihajotuksessa.



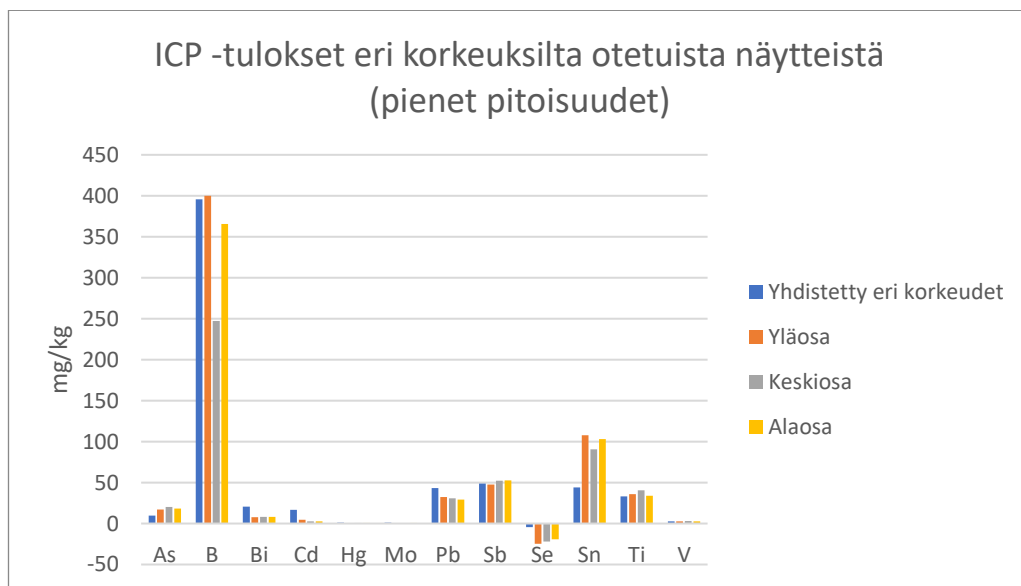
Kuvio 19. Liuotuskokeiden sakkajäännösten analyysitulokset

Kuviossa 20 on esitetty eri korkeuksilta säkistä otettujen näytteiden ICP-OES-laitteella mitatut mustan massan alkuainepitoisuudet. Eri osissa säkkiä fosforin ja piin pitoisuudet poikkeavat toisistaan, mutta kokoomanäyte tasaa eroja ainakin piin osalta. Kokoomanäytteen tulos on fosforin osalta erikoinen, sillä kokoomanäytteessä fosforia on selvästi vähemmän kuin muissa näytteissä.



Kuvio 20. Mustan massan alkuainepitoisuudet säkin eri korkeudelta

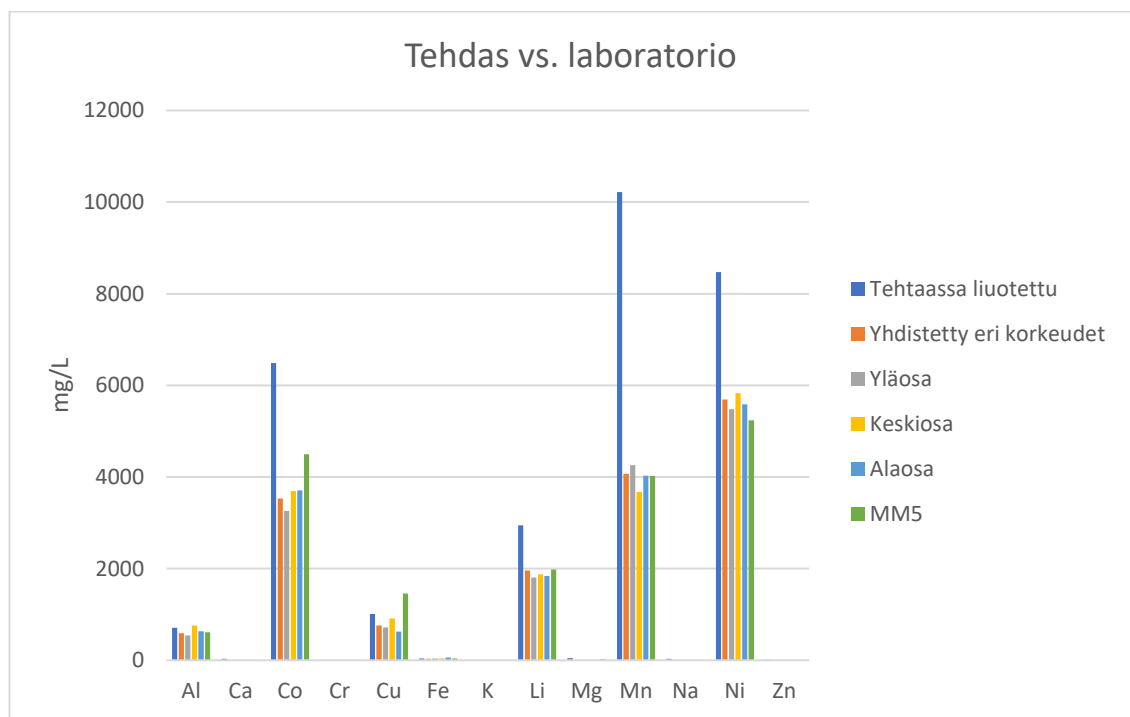
Fosforia ja piitä on selvästi enemmän kuin muita mitattuja alkuaineita, joten kuvioon 21 on koottu pienten alkuainepitoisuuksien analyysitulokset.



Kuvio 21. Muut alkuaineet, pienet pitoisuudet.

6.6 Laborioliuotuksen ero tehdasliuotukseen verrattuna

Kuten kuvio 22 näkee, suuressa mittakaavassa tehty liuotus on selvästi tehokkaampi, kuin pienessä mittakaavassa tehty liuotus. Tehtaassa liuotetussa näytteessä on kobolttia noin kaksinkertainen määrä, mangaania n. 2,5-kertainen määrä ja nikkeliä sekä litiumia 1,5-kertainen määrä verrattuna siihen, mitä laborioliuotuksissa. Liukoisuuseroja selittää osittain se, että tehtaassa käytettiin eri happoa, kuin opinnäytetyössä. Tämä on erikoista, koska laboratoriossa tehdyissä liukoisuustesteissä ei ollut havaittavissa suuria eroja eri happojen käytön välillä.



Kuvio 22. Harjavallassa suuressa mittakaavassa liuotettu näyte vs. laborioliuotukset MM5 -näytteellä.

7 YHTEENVETO JA KEHITYSEHDOTUKSET

Musta massa liukenee tehokkaasti, kun 5 g kiinteää ainetta liuotetaan 100 ml typpihappoon (20 %) ja annetaan sekoittua 4 h. Tästä liukseta voidaan analysoida epäpuhtaudet arseeni (As), boori (B), vismutti (Bi), kadmium (Cd), cerium (Ce), elohopea (Hg), lantaani (La), molybdeeni (Mo), fosfori (P), lyijy (Pb), antimoni (Sb), seleeni (Se), pii (Si), tina (Sn), titaani (Ti), telluuri (Te), vanadiini (V) ja zirkonium (Zr) ICP-OES -laitteella.

MM5 -näytteessä oli selvästi enemmän fosforia, kuin muissa mustissa massoissa. MM2 ja MM4 -näytteissä oli selvästi enemmän kadmiumia, ja muissa sitä ei ollut juuri lainkaan. MM4 -näytteissä oli myös tinaa monin kerroin enemmän, kuin muissa näytteissä.

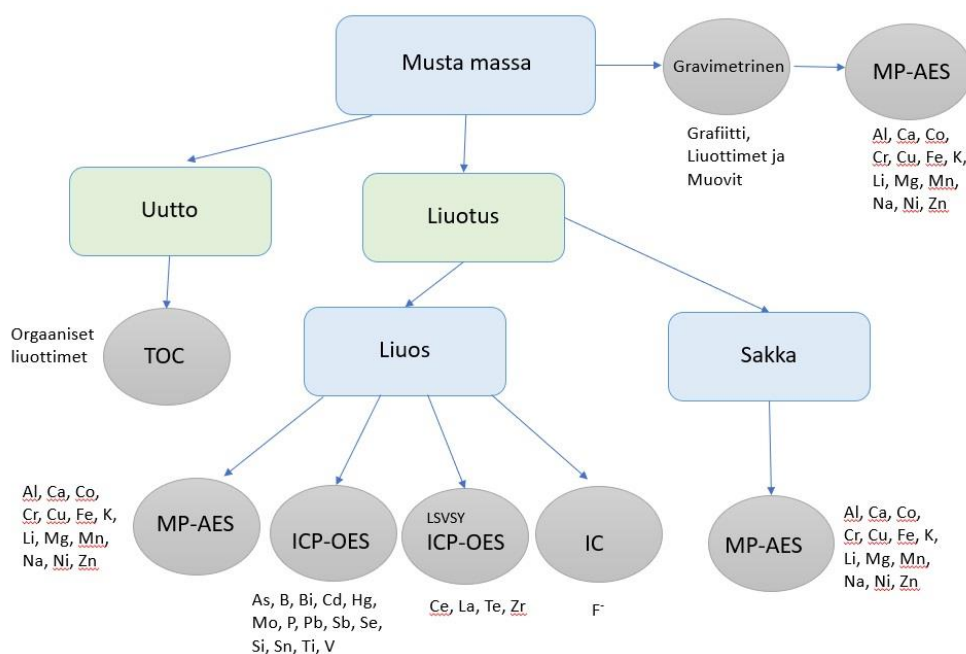
Fluoridipitoisuus on mahdollista määrittää ionikromatografilla. Näytteestä on vain saostettava metallit nostamalla pH yli 7:ään. Tämän jälkeen liuos tulee suodattaa ruis- kusuodattimilla ja laimentaa sadasosaan. Kloridia oli liian vähän tai ei ollenkaan, jotta se olisi voitu määrittää pitoisuusalueella 1,25-10 ppm, kun näytettä oli laimennettu 1/100. Nitraattipitoisuutta ei voitu mitata ionikromatografilla tässä opinnäytetyössä. Nitraattipitoisuus pitäisi määrittää sellaisesta näytteestä, jossa musta massa on liuotettu rikkihappoon eikä typpihappoon, kuten tässä opinnäytetyössä tehtiin.

Liutinpitoisuutta ei voi määrittää TGA:lla, koska saadut tulokset eivät vastaa hiilianalyysaattorilla (TOC) saatuja tuloksia. Grafiittipitoisuutta ei voi tarkasti määrittää TGA:lla, koska näytteissä saattaa olla myös muovia. Rinnakkaisten määritysten tulokset ovat melko toistettavia neljällä eri mustalla massalla, mutta MM4 -näyte oli liian heterogeeninen. Sen tulokset eivät olleet toistettavia, joten tuloksista havaitaan vain erittäin karkeasti suuruusluokat. Kun mitataan liuottimien, grafiitin ja muovien kokonaismäärää, TGA-mittauksella saadaan toistettavia ja oikean suuntaisia tuloksia. Tulokset eivät juuri poikkea gravimetrisen analyysin tuloksista.

Säkitetty musta massa –näyte ei ole täysin tasalaatuista, sillä alkuainemittaustulokset vaihtelivat pohjalta, keskiosasta ja pinnalta otetuissa näytteissä. Erot tasoittuivat lähemmäs keskiarvoa kun valmistettiin kokoomanäyte, jossa on kaikilta korkeuksilta otettua näytettä yhtä paljon.

Tehtaassa liuotetussa näytteessä on kobolttia noin kaksinkertainen määrä, mangaania n. 2,5-kertainen määrä ja nikkeliä sekä litiumia 1,5-kertainen määrä verrattuna laboratoriossa tehtyihin liuotuksiin. Muiden MP-AES:llä mitattujen alkuaineiden määrät vastaavat toisiaan pienessä ja suuressa mittakaavassa. Liuotukset tosin tehtiin eri hapoilla tehtaassa ja laboratoriossa. Opinnäytetyössä tehtyjen liuotustestien perusteella hapon valinnalla ei ole kovin suurta vaikutusta tuloksiin, päinvastoin, koboltti, mangaani ja nikkeli liukenevat erittäin hyvin typpihappoon.

Opinnäytetyössä todettiin, että TGA ei sovellu kvantitatiiviseksi analyysimenetelmäksi grafiitin ja liuottimien pitoisuuden mittaamiseen, mutta TOC soveltuu liuottimien määrittämiseen. Myös ionikromatografi on käyttökelpoinen fluoridin, mutta ei kloridin määrittämiseen. Nitraattipitoisuuden määrittäminen IC:llä saattaisi myös olla mahdollista, mutta opinnäytetyössä käytetty liuotin (HNO_3) esti tämän määrittämisen testaamisen. Kuvio 23. koostaa yhteen kaikki analyysit, jotka havaittiin mustalle massalle toimiviksi.



Kuvio 23. Kaikki mustalle massalle tehtävät analyysit, jotka on havaittu toimiviksi.

Jatkossa tässä opinnäyteyössä saatuja tuloksia voidaan verrata esimerkiksi kannettavalla XRF -laitteella saatuihin tuloksiin ja todeta, soveltuuko kannettava analysaattori epäpuhtauksien mittaamiseen kenttäolosuhteissa lähes reaaliaikaisesti. Kun myös kannettavaa analysaattoria on testattu, voidaan valita toimivin näytteen analysointimenetelmä ja kirjoittaa sen pohjalta tarkka näytteenottosuunnitelma, jonka avulla voidaan varmistaa heterogeenisen näytteen tarkka koostumus. Tällöin myös epäpuhtaudet voidaan määrittää raaka-aineesta ja niiden pitoisuuksia voidaan tarkkailla, että sallitut raja-arvot eivät ylittyisi.

LÄHTEET

[1.] Valio, Johanna 2019. Akkuekosysteemi – nykytilaselvitys. Sitra, Pirkanmaan liitto. s.24. Viitattu 25.8.2020, saatavilla:

<https://media.sitra.fi/2018/06/17112857/tulevaisuuden-akkuekosysteemi-nykytilaselvitys-2.0-10.06.2019.pdf>

[2.] Motiva: Ratkaisut, Kestävä liikenne ja liikkuminen, Akut. Viitattu: 25.8.2020, saatavilla:

https://www.motiva.fi/ratkaisut/kestava_liikenne_ja_liikkuminen/nain_liikut_viisaasti/valitse_auto_viisaasti/ajoneuvotekniikka/akut

[3.] Tuovinen, Teemu 2018. Seostettujen litiumioniakkumateriaalien karakterisointi. Kandidaatin tutkielma. Oulun yliopisto, Kemian tutkinto-ohjelma. Viitattu 25.8.2020, saatavilla: <http://jultika.oulu.fi/files/nbnfioulu-201811062965.pdf>

[4.] Matilainen, Matias 2019. Litiumioniakkujen kierrätys. Kandidaatintyö. Tampereen yliopisto, Informaatioteknologian ja viestinnän tiedekunta. Viitattu 28.8.2020, saatavilla: <https://trepo.tuni.fi/bitstream/handle/123456789/27499/Matilainen.pdf?sequence=4&isAllowed=y>

[5.] Lahti, Akseli 2019. Sähköajoneuvoihin soveltuvien litiumioniakkujen valmistuskapasiteetti. Kandidaatintyö. Lappeenrannan teknillinen yliopisto, Sähkötekniikka. Viitattu 25.11.2020, saatavilla:

<https://lutpub.lut.fi/bitstream/handle/10024/159473/Kandidaatinty%C3%B6%20Lahti%20Akseli.pdf?sequence=1&isAllowed=y>

[6.] Kesäniemi, Esa 2015. Sähköajoneuvojen akkujen uusiokäyttö. Kandidaatintyö. Lappeenrannan teknillinen yliopisto, sähkötekniikka, Viitattu 28.8.2020, saatavilla:

https://lutpub.lut.fi/bitstream/handle/10024/113730/Kandidaatinty%C3%B6%20Kes%C3%A4niemi_07092015.pdf?sequence=2

- [7.] Tukes, Tietoa Tukesista: Litiumioniakkujen elinkaari, Viitattu: 28.8.2020, saatavilla: <https://tukes.fi/litiumioniakkujen-elinkaari>
- [8.] Rukundo, Roger 2017. Litiumakkujen lataus, purku ja lämpötilakäyttäytyminen, Turun Ammattikorkeakoulu, Elektroniikan koulutusohjelma. Viitattu: 28.8.2020, saatavilla: <https://www.theseus.fi/bitstream/handle/10024/132184/Roger%20Rukundo%20Opinnaytetyon.pdf?sequence=1&isAllowed=y>
- [9.] Roskil, 2019. Batteries: GEM signs agreement to supply 170kt of raw materials to ECOPRO. Viitattu: 29.11.2020, saatavilla: <https://roskill.com/news/batteries-gem-signs-agreement-to-supply-170kt-of-raw-materials-to-ecopro/>
- [10.] Kuusakoski, 2020. Edelläkävijän matkassa - autokierrätyksen virstanpylväät 1970-luvulta tähän päivään. Viitattu: 29.11.2020, saatavilla: <https://www.kuusakoski.com/fi/finland/yritys/yritys/uutiset/2020/autokierrätyksen-historia2/>
- [11.] Gigavaasa. Viitattu: 29.11.2020, saatavilla: <https://www.gigavaasa.fi/energy-cluster/>
- [12.] Keski-Pohjanmaan liitto. Keski-Pohjanmaan litiumklusteri. Viitattu: 29.11.2020, saatavilla: https://www.chydenius.fi/fi/soveltava-kemia/kuvat-ja-tiedostot/tiedostot/litium_klusteri_web.pdf
- [13.] Ikonen, Jaana 2016. Jätteiden kemiallisten ominaisuuksien spektrometriset online-mittausmenetelmät. Diplomityö. Lappeenrannan teknillinen yliopisto, Ympäristötekniikan koulutusohjelma. s.15. Viitattu 30.8.2020, saatavilla: https://lut-pub.lut.fi/bitstream/handle/10024/122881/Diplomityo_Ikonen_Jaana.pdf?sequence=2

- [14.] SFS-FI 15443. 2011. Kiinteät kierrätyspolttoaineet. Laboratorionäytteen esikäsittelymenetelmät. Helsinki: Suomen standardisoimisliitto. s. 16, 26, 28,
- [15.] SFS-EN 15002. 2015. Characterization of waste. Preparation of test portions from the laboratory sample. Helsinki: Suomen standardisoimisliitto. s. 13
- [16.] SFS-FI 15443. 2011. Kiinteät kierrätyspolttoaineet. Laboratorionäytteen esikäsittelymenetelmät. Helsinki: Suomen standardisoimisliitto. s. 42
- [17.] Nurminen, Minna, 2018. Menetelmän käyttöönottotestaus MP-AES-Analysointirille. Opinnäytetyö. Turun Ammattikorkeakoulu. Prosessi- ja materiaalitekniikka. Viitattu 15.10.2020, saatavilla: https://www.theseus.fi/bitstream/handle/10024/157475/Nurminen_Minna.pdf?sequence=1&isAllowed=y
- [18.] Yoshida, Yuki 2013. Analysis of aluminum in beverages using the Agilent 4100 Microwave Plasma-Atomic Emission Spectrometer (MP-AES) Application note, (kuva, muokattu) Viitattu 23.10.2020, saatavilla: <https://www.semanticscholar.org/paper/Analysis-of-aluminum-in-beverages-using-the-Agilent-Yoshida/be90b0df962a264e66ad90ee9c3fa86ccb99bd99>
- [19.] Jaarinen, S. & Niiranen, J. 2008. Laboratorion analyysitekniikka. 5.-6. painos. Helsinki: Edita Prima Oy. s. 83
- [20.] Möhwald, Michael 2017. Aspherical, Nanostructured Microparticles For Pulmonary Gene Delivery To Alveolar Macrophages. Väitöskirja, Saarlandin yliopisto. (kuva, muokattu) s. 78 Viitattu 15.10.2020, saatavilla: https://www.researchgate.net/publication/324560723_Aspherical_Nanostructured_Microparticles_For_Pulmonary_Gene_Delivery_To_Alveolar_Macrophages
- [21.] Jaarinen, S. & Niiranen, J. 2008. Laboratorion analyysitekniikka. 5.-6. painos. Helsinki: Edita Prima Oy. s. 83-89

[22.] Thermofisher: ICP-OES Systems and Technologies, (kuva, muokattu) Viitattu 23.10.2020, saatavilla:

<https://www.thermofisher.com/fi/en/home/industrial/spectroscopy-elemental-isotope-analysis/spectroscopy-elemental-isotope-analysis-learning-center/trace-elemental-analysis-tea-information/icp-oes-information/icp-oes-system-technologies.html>

[23.] Henna Vähäsöyrinki 2017. ICP-menetelmän kehitys ja validointi raudan määrittämiseksi vesinäytteistä. Opinnäytetyö. Metropolia Ammattikorkeakoulu, Laboratorioanalytiikka. Viitattu 15.10.2020, saatavilla:

<https://www.theseus.fi/bitstream/handle/10024/133339/ICP.pdf?sequence=1&isAllowed=y>

[24.] Agilent, ICP-OES Torch Selection Guide. (kuva) Viitattu 15.10.2020, saatavilla:

<https://www.agilent.com/en/products/icp-oes/icp-oes-supplies/torches/icp-oes-torch-selection-guide>

[25.] Särelä, Pertti. Ionikromatografian käyttöönotto ja osittainen validointiviitattu. Opinnäytetyö Tampereen ammattikorkeakoulu, Laboratorioalan koulutusohjelma. Viitattu 15.10.2020, saatavilla:

https://www.theseus.fi/bitstream/handle/10024/69421/Sarela_Pertti.pdf?sequence=1

[26.] Viljamaa Emilia, 2018. Kationimenetelmän validointi ionikromatografille. Opinnäytetyö, Tampereen ammattikorkeakoulu, Energia- ja ympäristötekniikka. (kuva, muokattu) Viitattu 10.11.2020, saatavilla:

<https://core.ac.uk/download/pdf/161431247.pdf>

[27.] Metrohm AG. Metrohm Basic IC 792 Ion analysis by Metrohm AG. käyttäjämääli. (kuva, muokattu) Viitattu 10.11.2020, saatavilla:

<http://www.who-sells-it.com/cy/metrohm-ag-2111/metrohm-basic-ic-792-ion-analysis-10126.html>

[28.] Antila, A-M., Karppinen, M., Leskelä, M., Mölsä, H., & Pohjakallio, M. 2005. Tekniikan kemia. 10.-13. painos. Helsinki: Edita Prima Oy. s. 333.

[29.] Perkin Elmer, catalogs. TGA 4000 Thermogravimetric Analyzer. (kuva, muokattu)

Viitattu 10.11.2020, saatavilla:

<https://pdf.directindustry.com/pdf/perkinelmer/tga-4000-thermogravimetric-analyzer/14711-629922-2.html>

[30.] Shimadzu. TOC-L Series. Viitattu 10.11.2020, saatavilla:

<https://www.shimadzu.com/an/products/total-organic-carbon-analysis/toc-analysis/toc-l-series/index.html>

[31.] Shimadzu. TOC-L Series. (kuva, otettu pysäytetystä videosta ja muokattu)

Viitattu 10.11.2020, saatavilla:

<https://www.shimadzu.com/an/products/total-organic-carbon-analysis/toc-analysis/toc-l-series/index.html>

[32.] Shimadzu. TOC-L Series. (Kuva, muokattu) Viitattu 10.11.2020, saatavilla:

https://www.shimadzu.com/an/products/total-organic-carbon-analysis/toc-analysis/toc-l-series/features.html#anchor_0

[33.] Fortum, Vuori Leena, 2019. Sampling of Spent Battery Materials. Näytteenotto-ohje. (kuva)

LIITTEET

Liite 1. Raja-arvot osalle epäpuhtauksista

Taulukko 16. Raja-arvot 1.

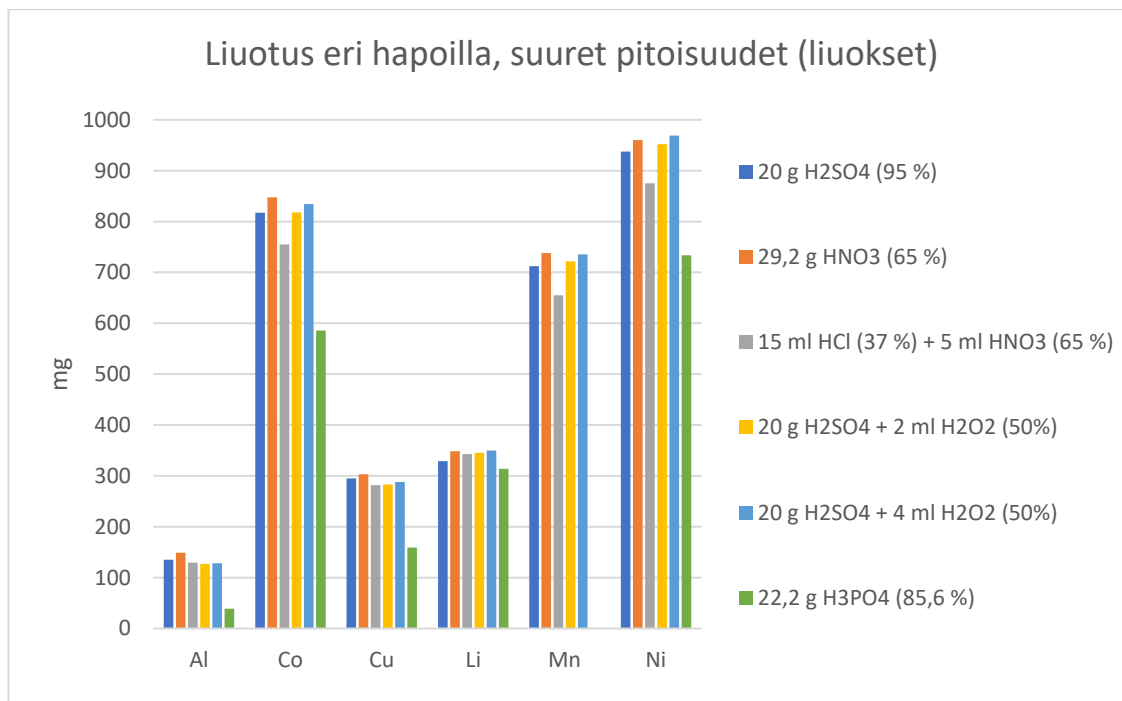
| Element | ppm |
|---------|-------|
| Al | 100 |
| Ca | 50 |
| Co | - |
| Cr | 10 |
| Cu | 5000 |
| Fe | 3000 |
| K | 1000 |
| Li | 1000 |
| Mg | 500 |
| Mn | 100 |
| Na | 20000 |
| Ni | - |
| Zn | 100 |
| F | 10 |
| Cd | 10 |
| Se | 10 |
| P | 10 |
| Hg | 10 |
| Mo | 10 |
| Pb | 20 |
| V | 10 |
| Sb | 10 |
| Ti | 10 |
| Bi | 10 |
| Te | 10 |
| Si | 20 |
| As | 20 |
| Cl | 10 |
| NO3 | 20 |
| NH4 | 4000 |
| TOC | 50 |

Taulukko 17. Raja-arvot 2.

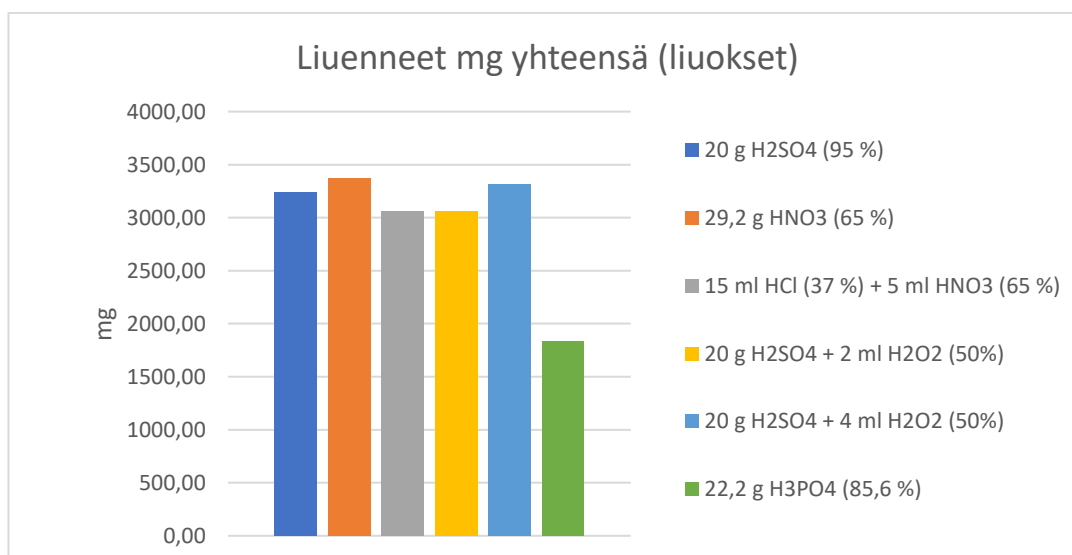
| Element | ppm |
|---------|-------|
| Al | 25 |
| Ca | - |
| Co | - |
| Cr | 5 |
| Cu | 200 |
| Fe | 2000 |
| K | 1000 |
| Li | 1000 |
| Mg | 500 |
| Mn | 300 |
| Na | 10000 |
| Ni | - |
| Zn | 10000 |
| F | 5 |
| Cd | 5 |
| Se | 5 |
| P | 5 |
| Hg | 5 |
| Mo | 10 |
| Pb | 15 |
| V | 5 |
| Sb | 5 |
| Ti | 5 |
| Bi | 5 |
| Te | 5 |
| Si | 20 |
| As | 5 |
| Cl | 5 |
| NO3 | 10 |
| NH4 | 2000 |

Liite 2. Liuotustestit (MP-AES)

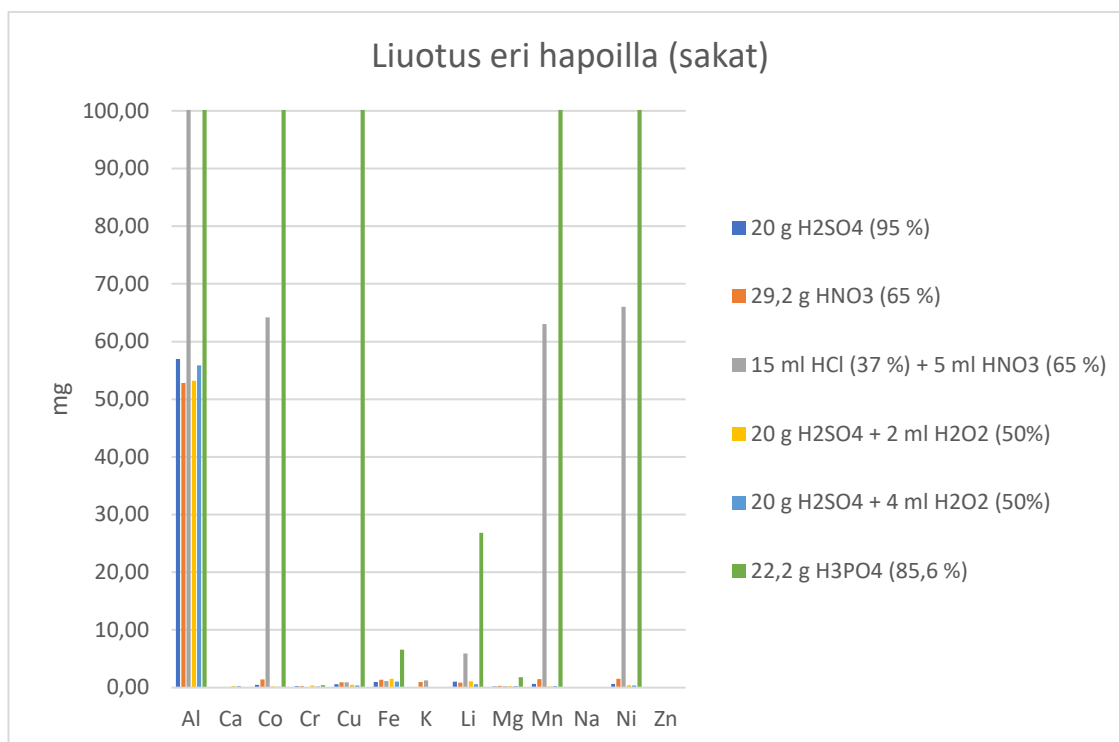
Mikä happo?



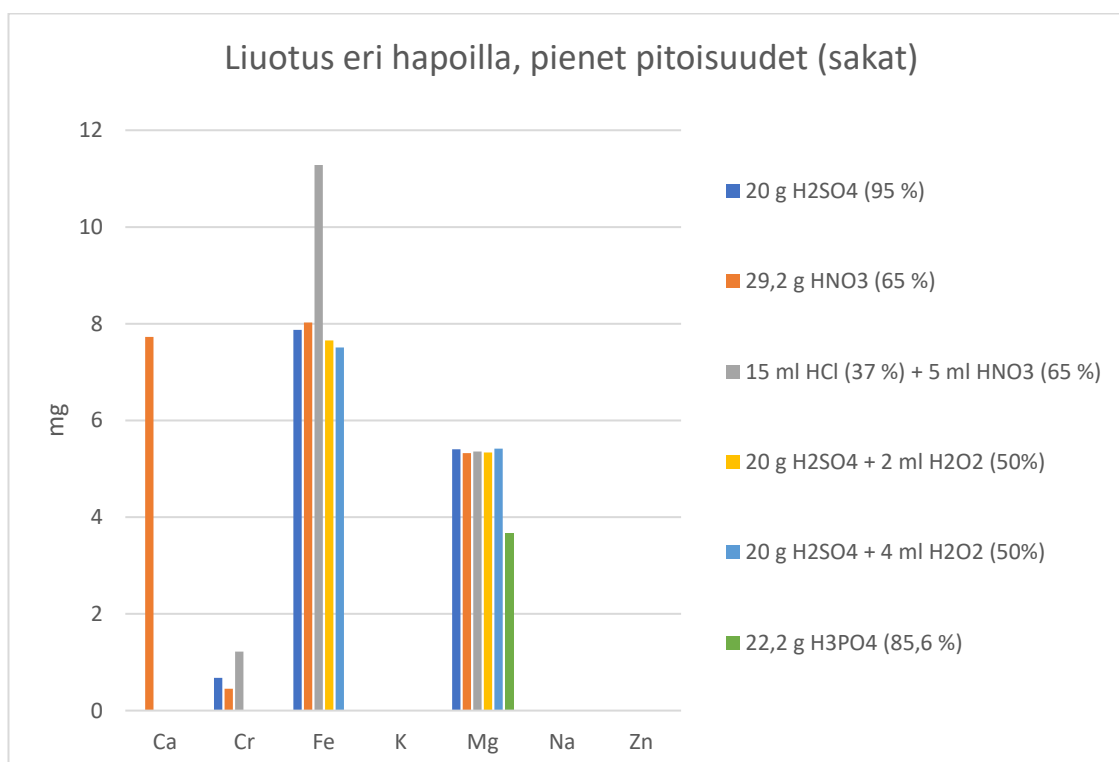
Kuvio 24. Eri happojen testaaminen, liuosnäytteet



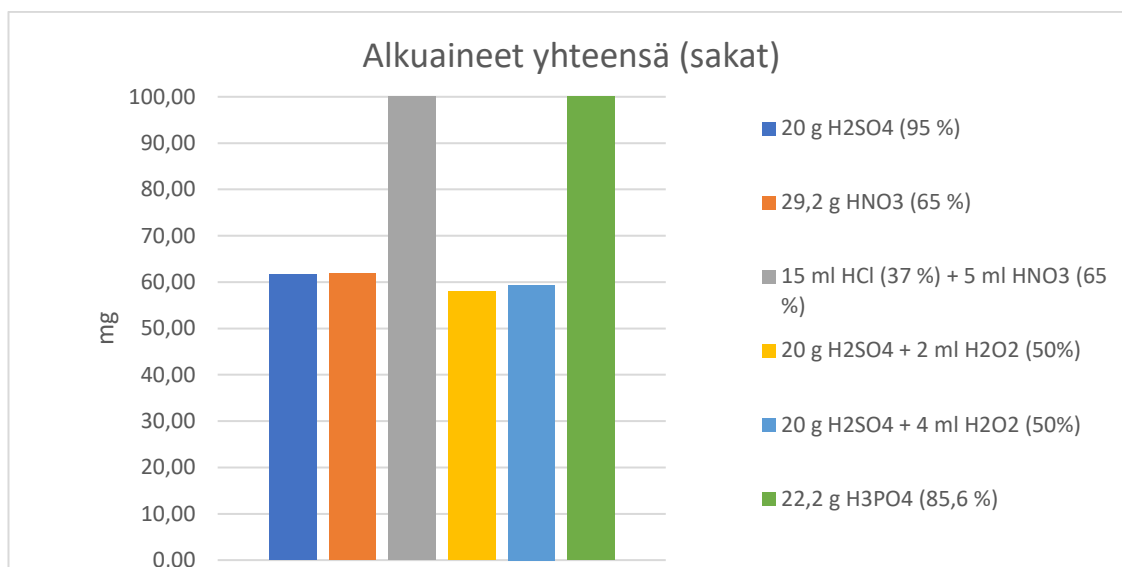
Kuvio 25. Eri hapot. Liuenneet alkuaineet yhteensä liuoksissa



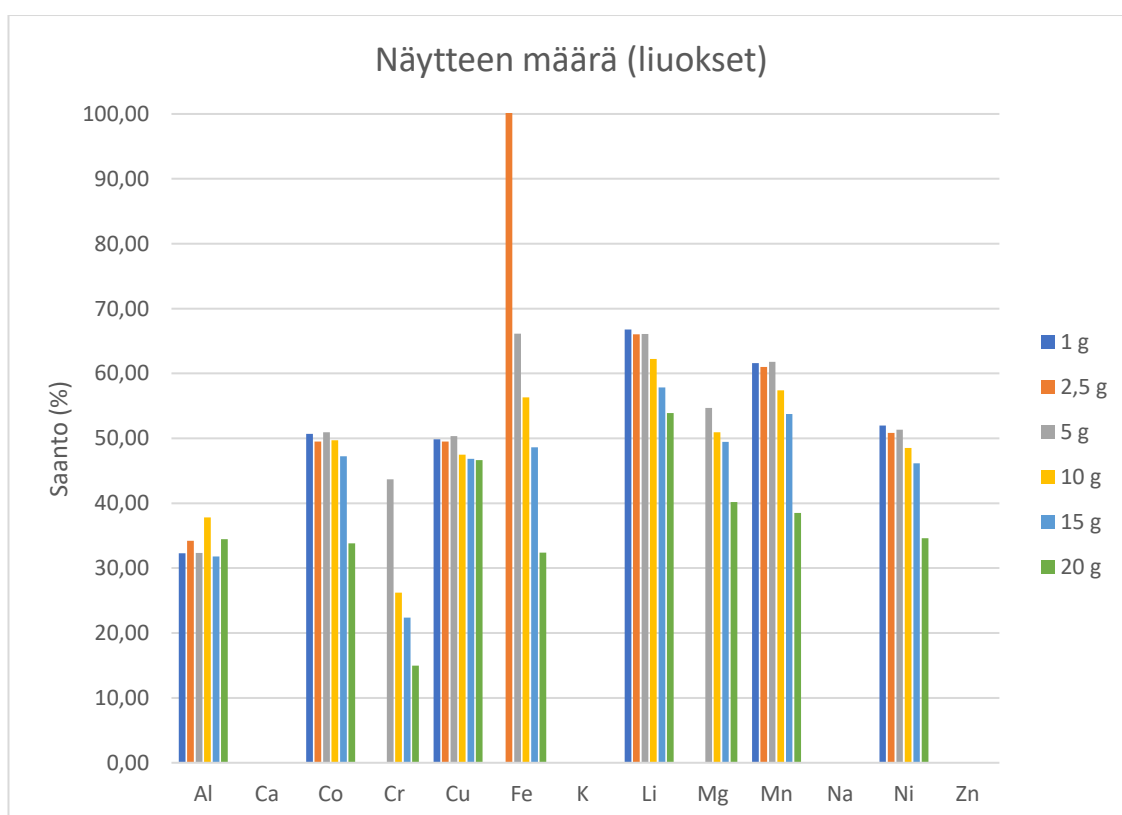
Kuvio 26. Eri happojen testaus, sakka -näytteet



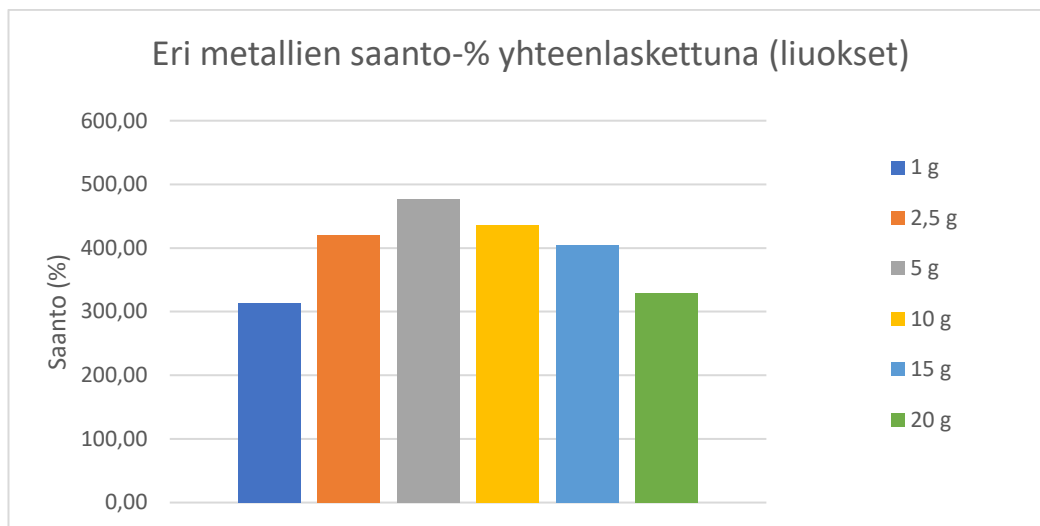
Kuvio 27. Eri hapot. Sakoissa olevat pienet pitoisuudet, jotka eivät näy kaaviossa 18.



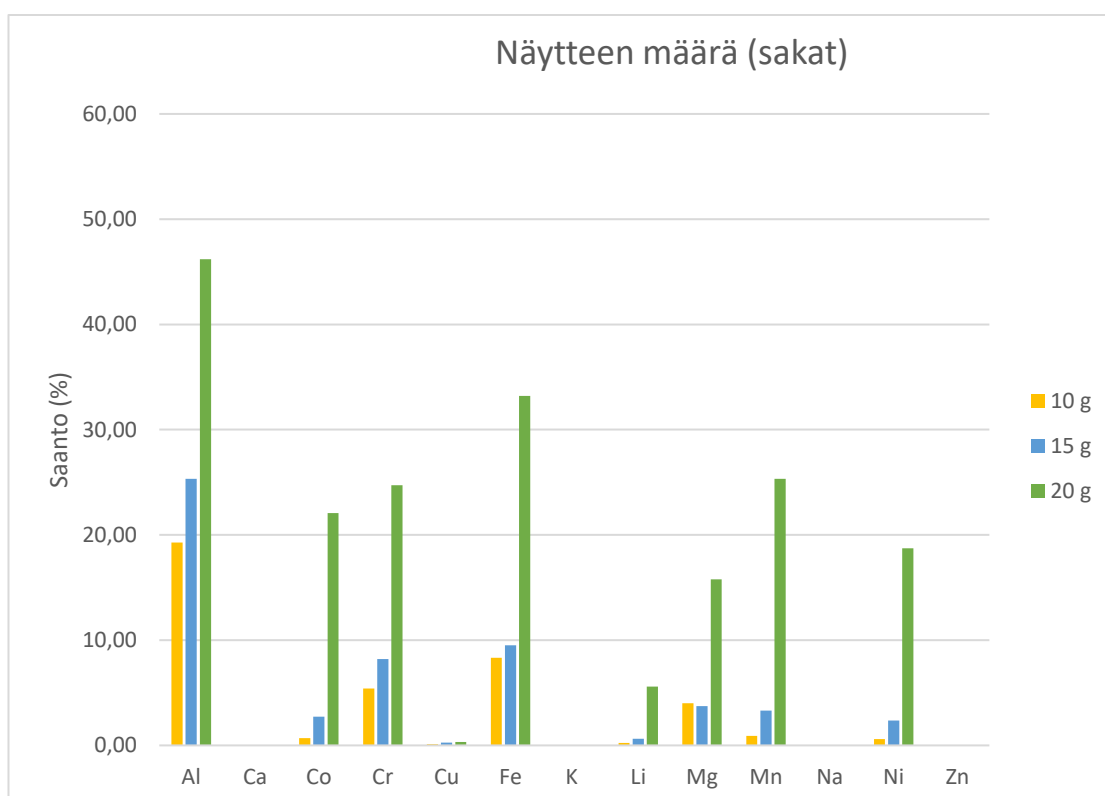
Kuvio 28. Eri hapot, sakkaan jääneet alkuaineet yhteensä.

Mikä näytemäärä?

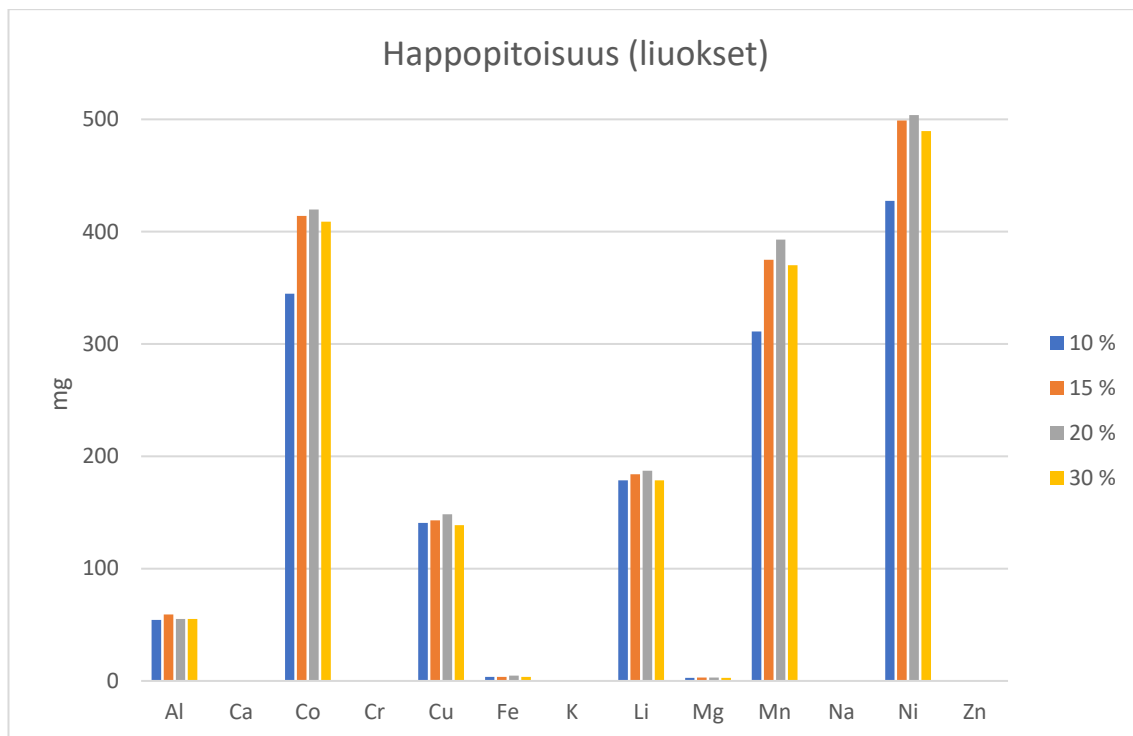
Kuvio 29. Eri näytemäärät, liuosnäytteet



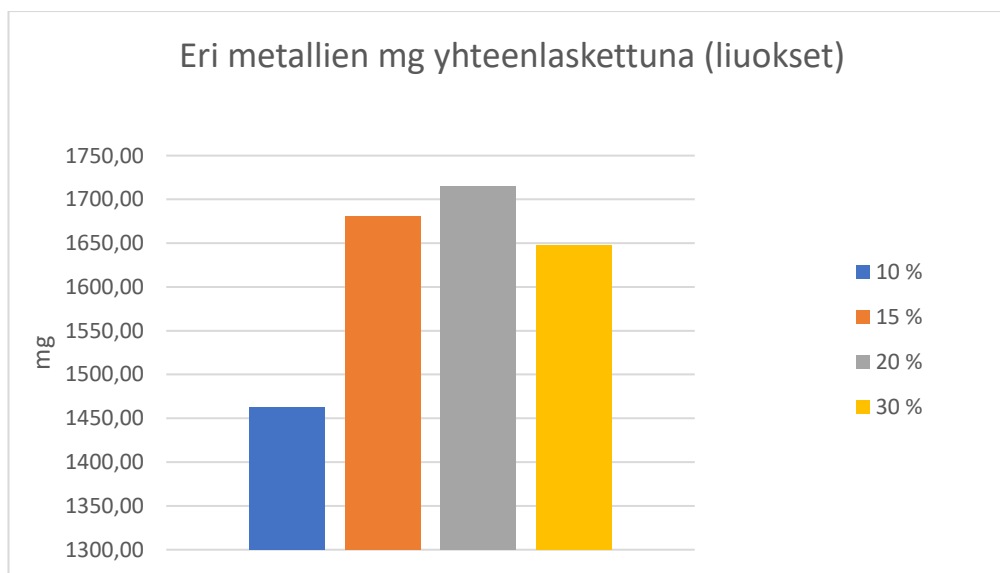
Kuvio 30. Eri näyttemäärät. Alkuaineiden saannot yhteensä liuoksissa.



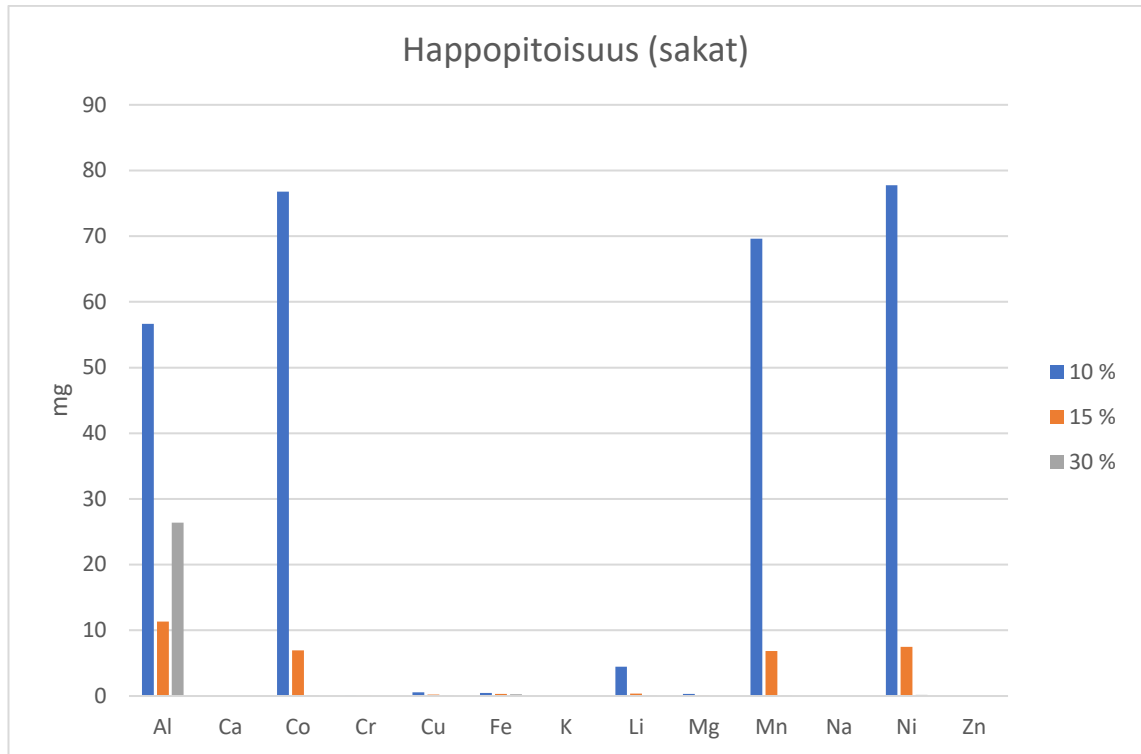
Kuvio 31. Eri näyttemäärät. Eri aineiden saannot sakoissa.

Mikä happopitoisuus?

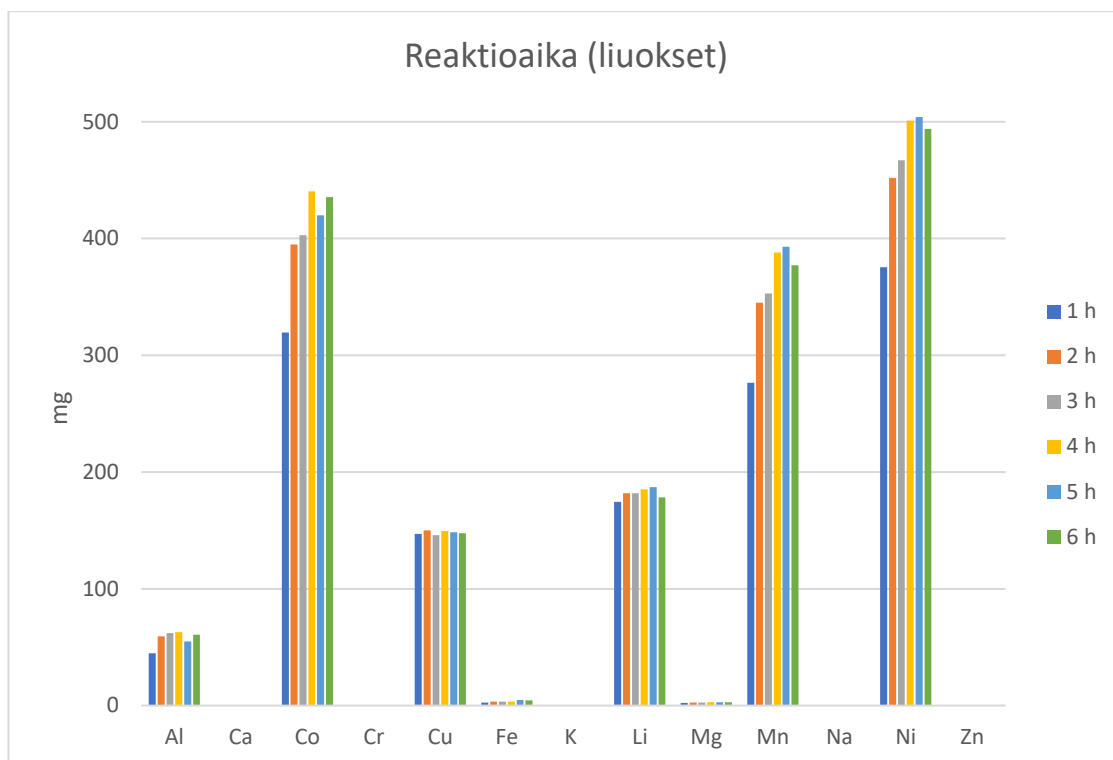
Kuvio 32. Happopitoisuudet, liuenneet alkuaineet liuksissa.



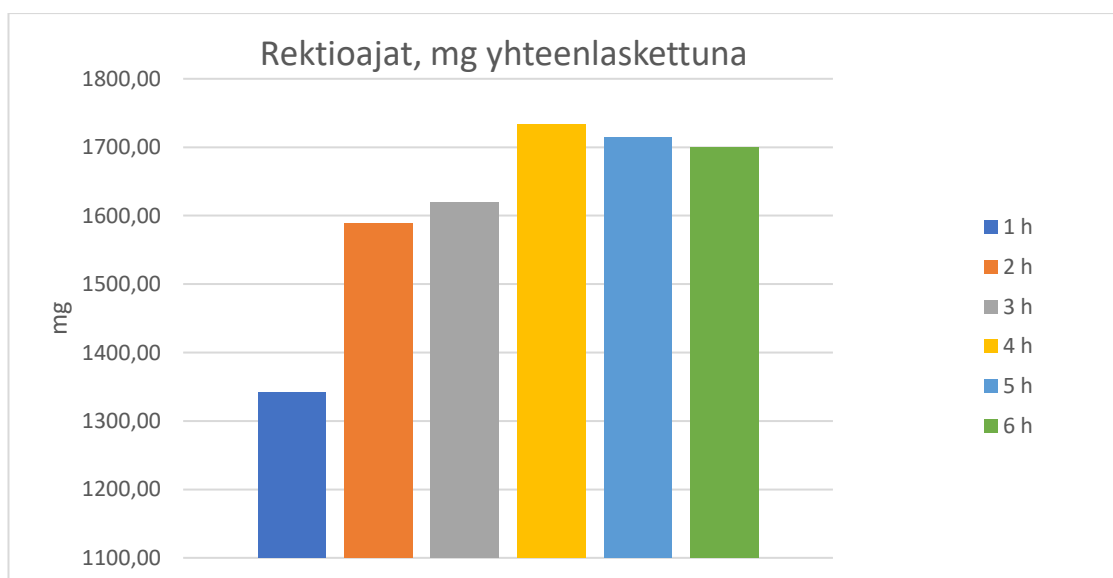
Kuvio 33. Testattiin eri happopitoisuuksia. Liuenneet alkuaineet yhteensä liuksissa.



Kuvio 34. Eri happopitoisuudet, sakkoihin jääneet alkuaineet.

Mikä reaktioaika?

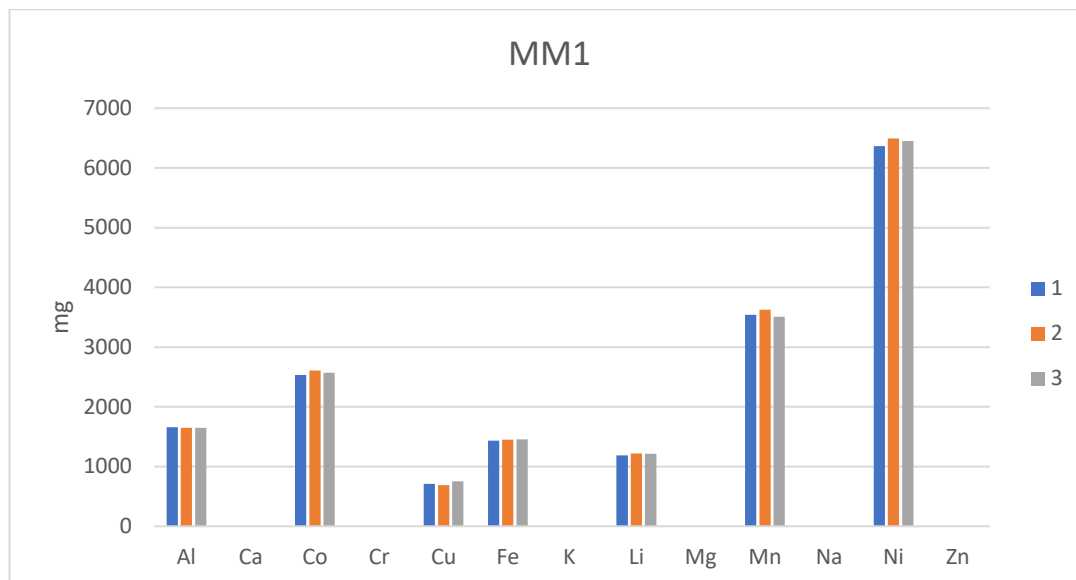
Kuvio 35. Eri reaktioajat, liuenneet alkuaineet liuksissa



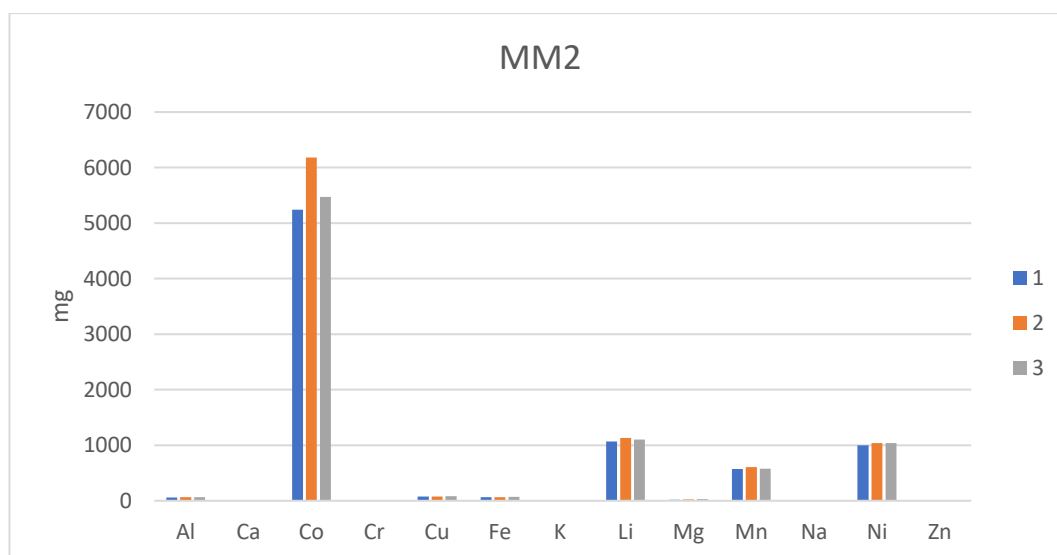
Kuvio 36. Reaktioajat. Eri alkuaineiden yhteismäärät liuksissa.

Liite 3. Erilaiset mustat massat

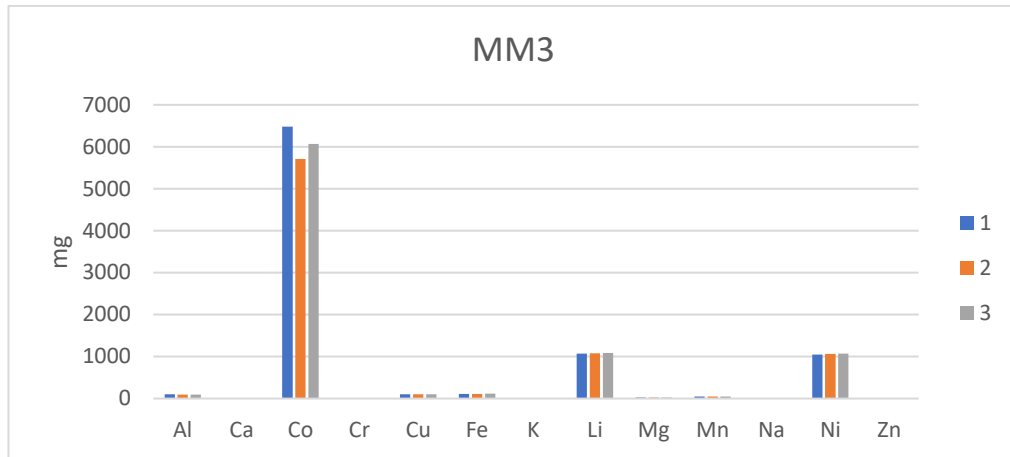
MP-AES



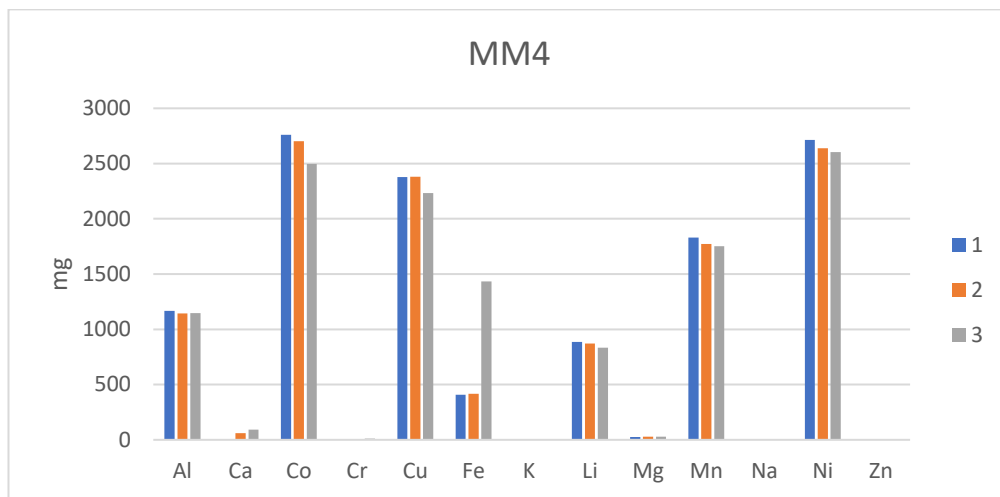
Kuvio 37. MM1 -näytteen liuotus



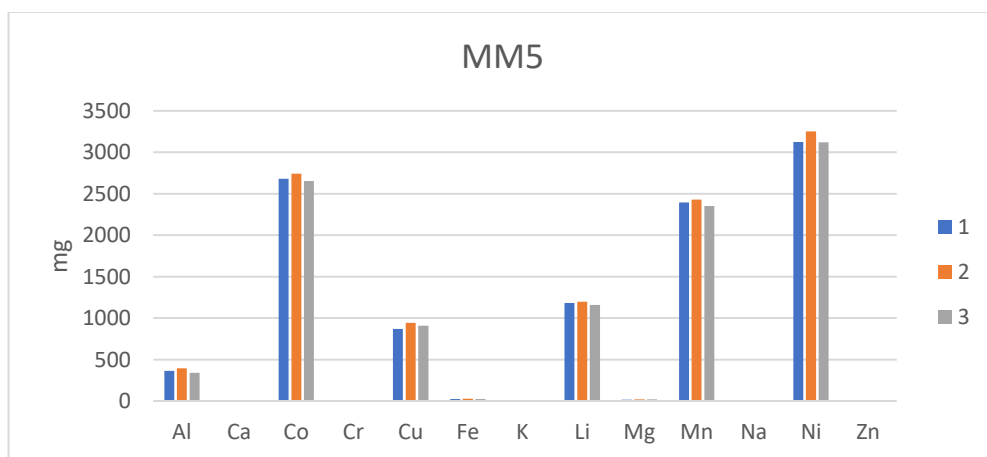
Kuvio 38. MM2 -näytteen liuotus



Kuvio 39. MM3 -näytteen liuotus



Kuvio 40. MM4 -näytteen liuotus



Kuvio 41. MM5 -näytteen liuotus

ICP-OES

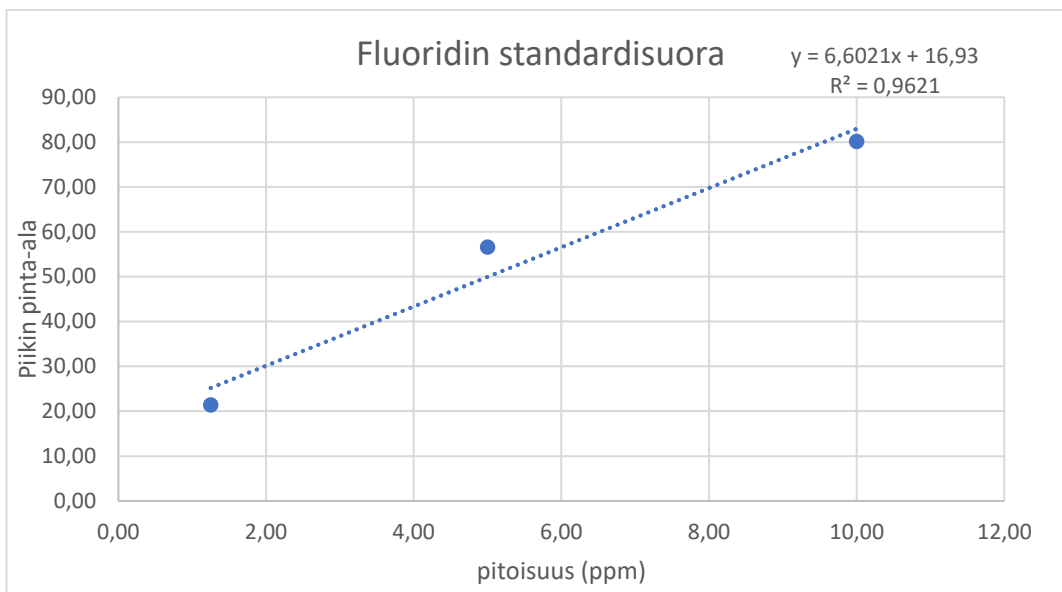
Taulukko 18. Viiden eri mustan massan ICP-OES tulokset.

| mg/kg | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|-------|--------|--------|-------|--------|-------|------|--------|------|---------|--------|--------|--------|---------|--------|-------|--------|-------|--------|
| Näyte | As | B | Bi | Cd | Ce | Hg | La | Mo | P | Pb | Sb | Se | Si | Sn | Te | Ti | V | Zr |
| MM1 | 57,32 | 87,60 | 11,83 | 1,98 | <7,93 | 1,52 | <19,83 | 7,60 | 4203,54 | 61,95 | 71,40 | -11,83 | 1144,32 | 56,86 | <7,93 | 18,38 | 7,80 | 9,92 |
| MM2 | -10,78 | 344,36 | -2,73 | 918,14 | <7,99 | 3,13 | <19,97 | 1,20 | 4639,99 | 30,82 | 31,75 | 51,78 | 2457,57 | 82,20 | <7,99 | 45,79 | 1,93 | 61,90 |
| MM3 | 5,13 | 217,32 | 7,59 | 2,20 | <7,99 | 3,46 | 25,98 | 1,47 | 4376,29 | -3,46 | 26,32 | 53,76 | 1694,47 | 9,79 | <7,99 | 14,79 | 12,72 | 211,86 |
| MM4 | 35,39 | 152,63 | 11,66 | 1245,1 | <7,86 | 1,57 | <19,66 | 2,03 | 4596,79 | 142,54 | 137,10 | 24,77 | 895,98 | 787,45 | <7,86 | 148,96 | 7,27 | 43,25 |
| MM5 | 10,73 | 251,98 | 5,36 | 9,34 | <7,95 | 1,59 | <19,87 | 1,66 | 6810,17 | 26,56 | 41,65 | 14,77 | 2030,05 | 70,00 | <7,95 | 56,69 | 2,98 | 669,51 |

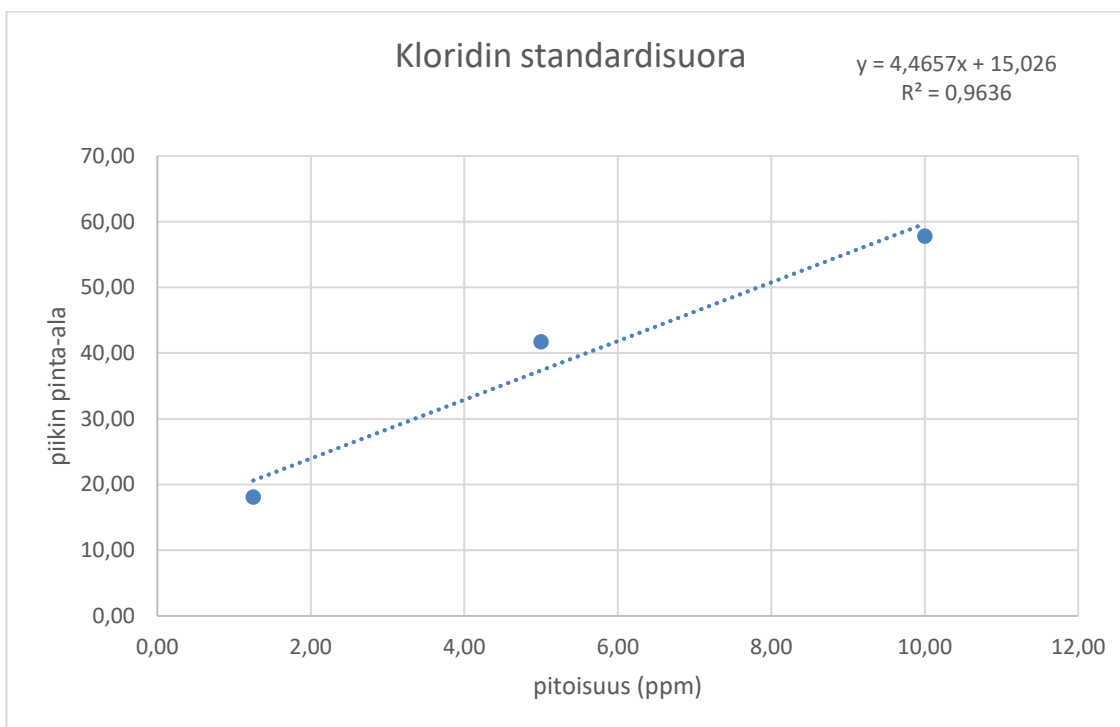
Liite 4. Cl⁻ ja F⁻ ionikromatografilla

Taulukko 19. Ionikromatografilla mitatut fluoridin ja kloridin tulokset.

| Näyte | F- pitoisuus (ppm) | Cl- pitoisuus (ppm) | F Piikin pinta-ala | Cl Piikin pinta-ala |
|-------------|--------------------|---------------------|--------------------|---------------------|
| standardi 2 | 1,25 | 1,25 | 21,3988 | 18,1043 |
| standardi 4 | 5,00 | 5,00 | 56,5615 | 41,7374 |
| standardi 5 | 10,00 | 10,00 | 80,1129 | 57,8051 |
| MM1 (A) | 2,86 | -1,43 | 35,7939 | 8,6611 |
| MM1 (B) | 0,66 | -3,36 | 21,2607 | 0,0000 |
| keskiarvo: | 1,76 | -2,40 | 28,5273 | 4,3306 |
| MM2(A) | 11,67 | -3,36 | 93,9626 | 0,0000 |
| MM2 (B) | 11,68 | -3,36 | 94,0128 | 0,0000 |
| keskiarvo: | 11,67 | -3,36 | 93,9877 | 0,0000 |
| MM3 (A) | 10,90 | -3,36 | 88,9048 | 0,0000 |
| MM3 (B) | 10,45 | -3,36 | 85,9365 | 0,0000 |
| keskiarvo: | 10,68 | -3,36 | 87,4207 | 0,0000 |
| MM4 (A) | 1,80 | -3,22 | 28,8294 | 0,6549 |
| MM4 (B) | 1,73 | -3,44 | 28,3820 | -0,3562 |
| keskiarvo: | 1,77 | -3,33 | 28,6057 | 0,1494 |
| MM5(A) | 8,30 | -2,97 | 71,7115 | 1,7822 |
| MM5 (B) | 7,82 | -3,19 | 68,5530 | 0,7873 |
| keskiarvo: | 8,06 | -3,08 | 70,1323 | 1,2848 |



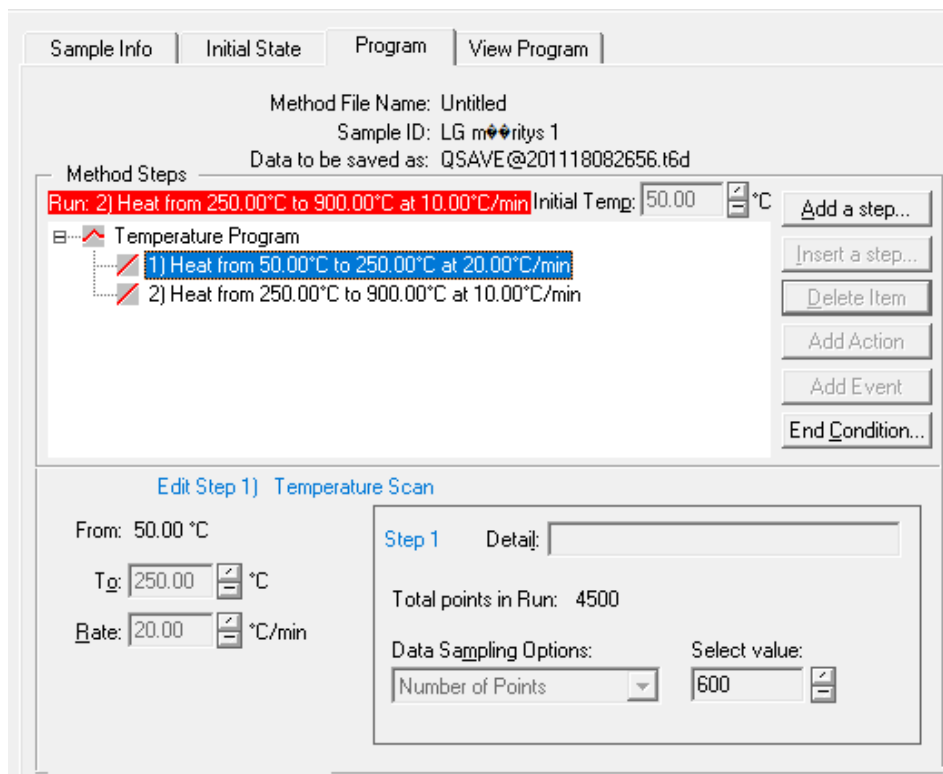
Kuva 11. Fluoridin standardisuora



Kuva 12. Kloridin standardisuora

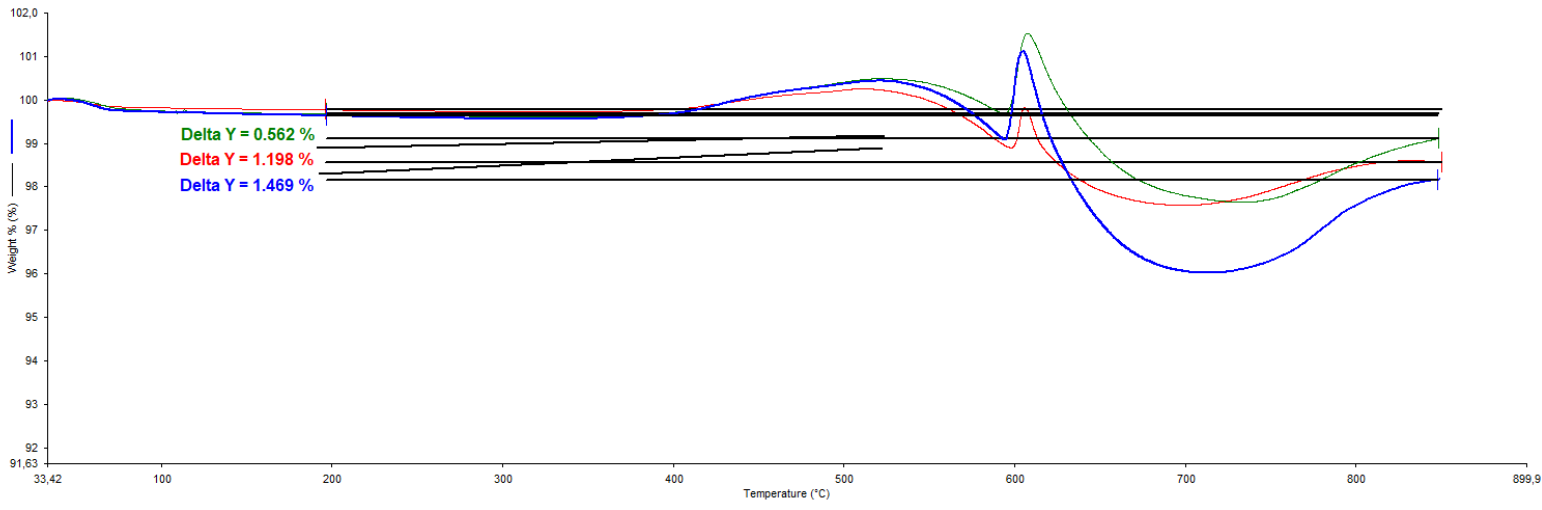
Liite 5. Liuottimet, grafiitti ja muovit

Termogravimetrinen analyysi (TGA)

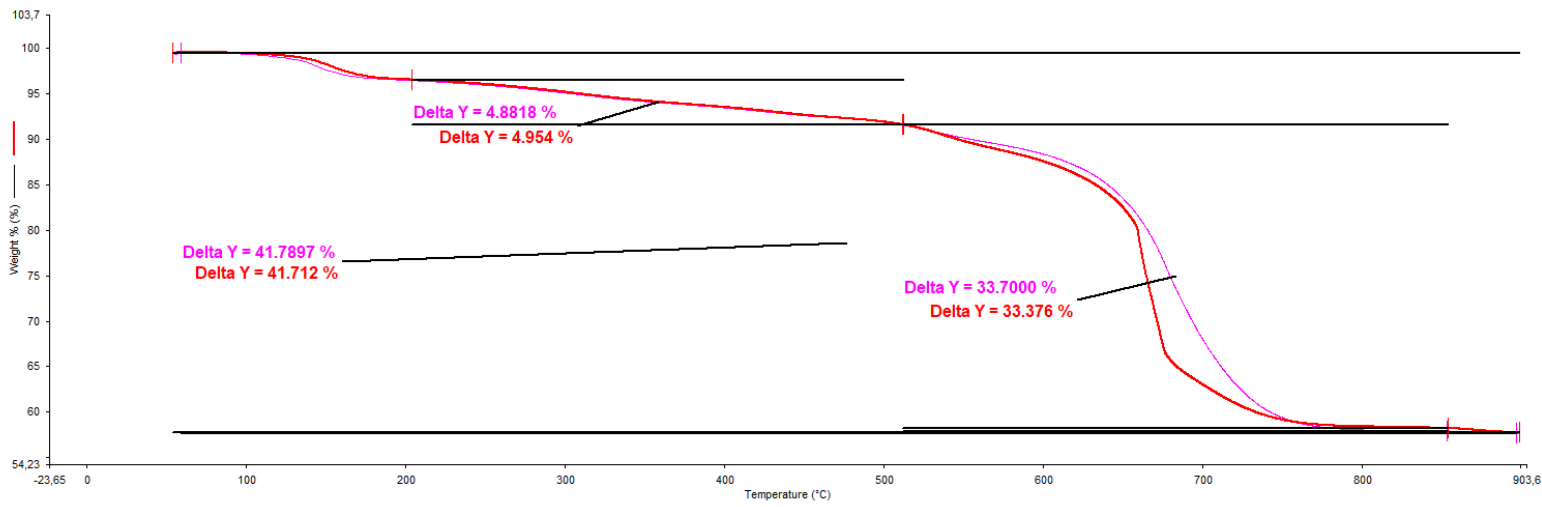


Kuva 13. Ajoparametrit TGA:lle

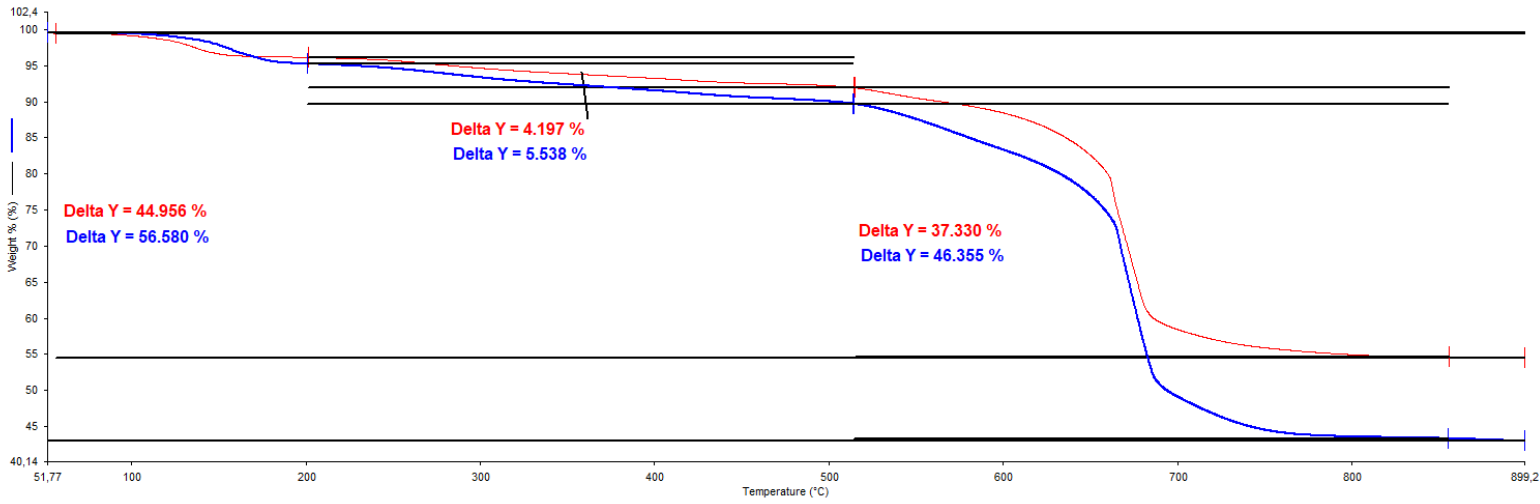
MM1



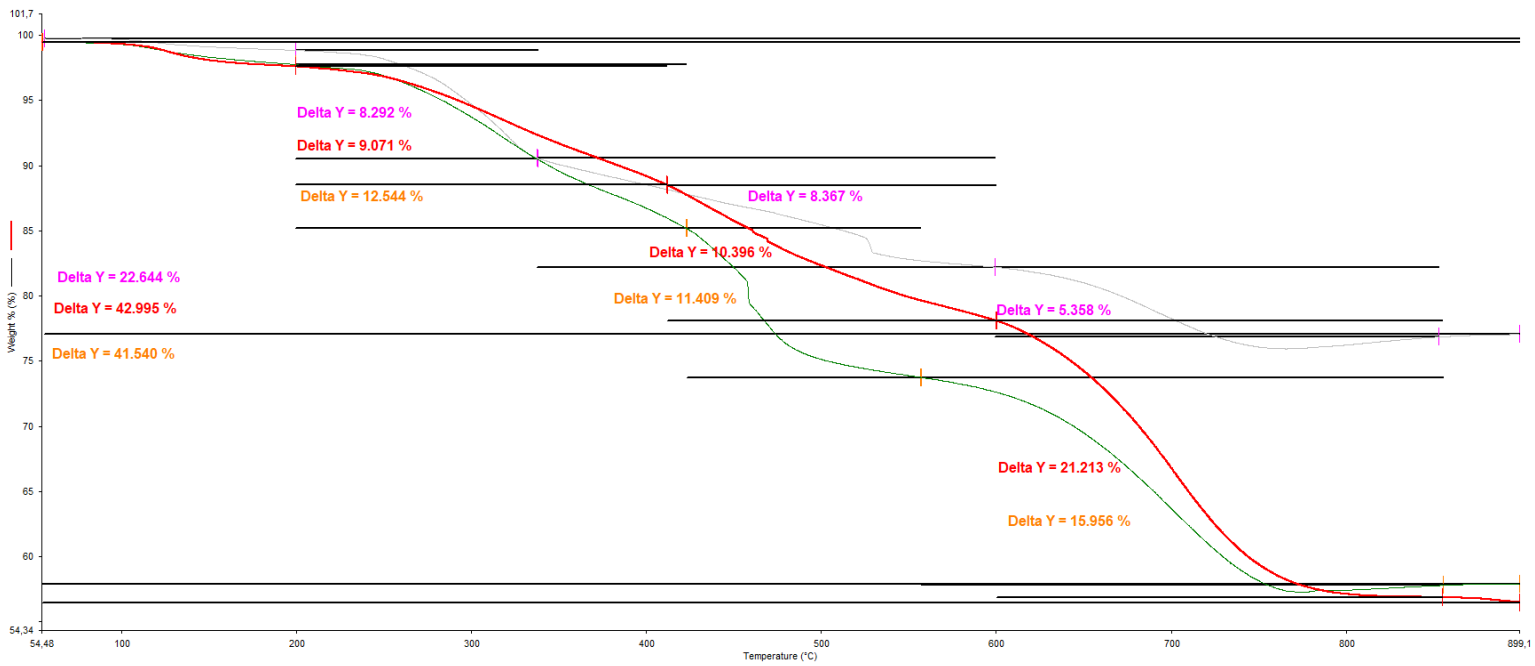
MM2



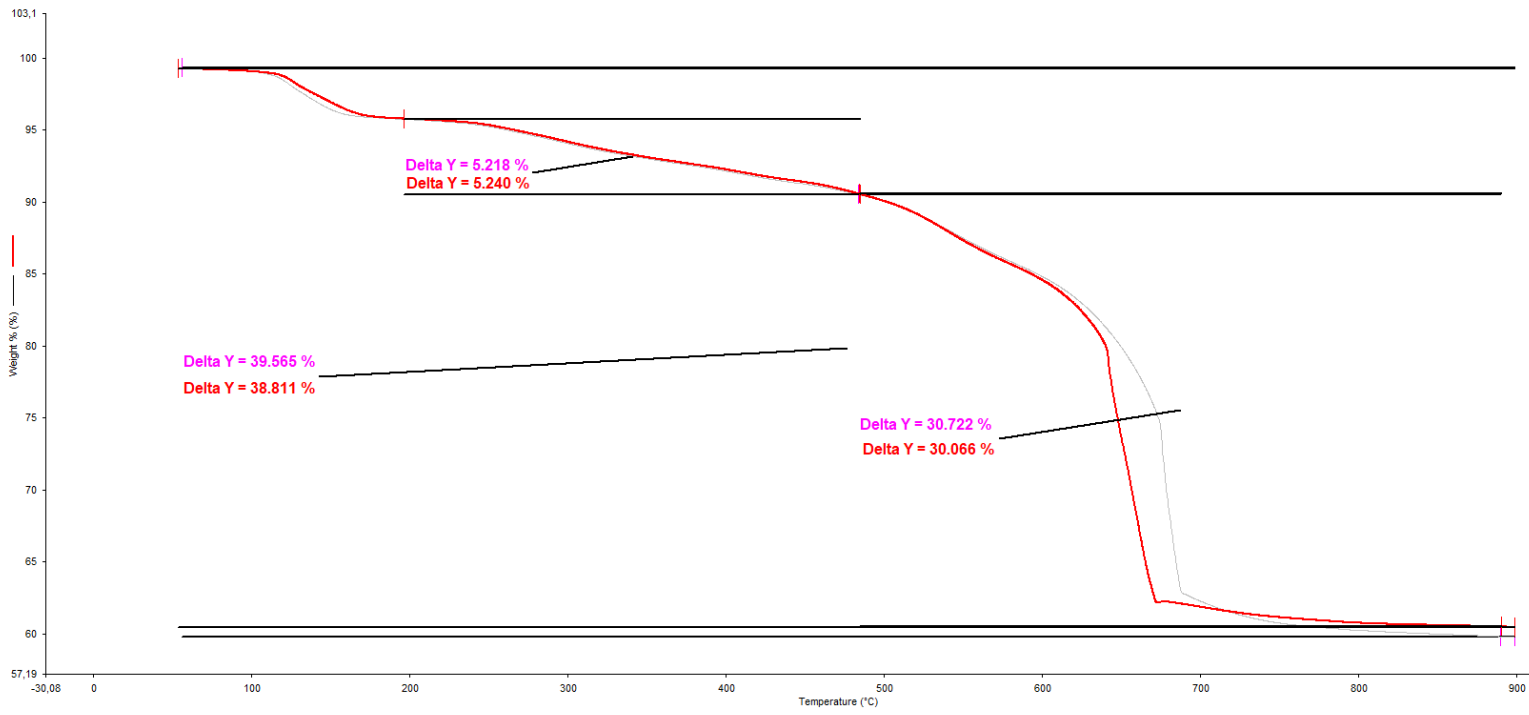
MM3



MM4



MM5



Taulukko 20. TGA –tulokset neljästä mustasta massasta.

| Näyte | Kokonaismassan muutos (%) | Liuottimet ja muovit (ennen 500°C) (%) | Grafiitti (500°C jälkeen) (%) |
|------------|---------------------------|--|-------------------------------|
| MM1 (A) | 0,562 | - | - |
| MM1 (B) | 1,198 | - | - |
| MM1 (C) | 1,469 | - | - |
| keskiarvo: | 1,076 | - | - |
| MM2 (A) | 41,790 | 4,488 | 33,700 |
| MM2 (B) | 41,712 | 4,954 | 33,376 |
| keskiarvo: | 41,751 | 4,721 | 33,538 |
| MM3 (A) | 44,956 | 4,197 | 37,330 |
| MM3 (B) | 56,580 | 5,538 | 46,355 |
| keskiarvo: | 50,768 | 4,868 | 41,843 |
| MM5 (A) | 39,565 | 5,218 | 30,722 |
| MM5 (B) | 38,811 | 5,240 | 30,066 |
| keskiarvo: | 39,188 | 5,229 | 30,394 |

Taulukko 21. TGA –tulokset MM4 -näytteestä.

| Näyte | Kokonaismassan muutos (%) | 200-400°C (%) | 400-600°C (%) | Grafiitti n. 600-850°C (%) |
|------------|---------------------------|---------------|---------------|----------------------------|
| MM4 (A) | 22,644 | 8,292 | 8,357 | 5,358 |
| MM4 (B) | 42,995 | 9,071 | 10,396 | 21,213 |
| MM4 (C) | 41,540 | 12,544 | 11,409 | 15,956 |
| keskiarvo: | 35,726 | 9,969 | 10,054 | 14,176 |

Orgaaninen kokonaishiili (TOC)

Taulukko 22. Sekvenssi TOC-analyysissä.

| Vial.nro | Nimi | Tarkennus | |
|----------|--------------|------------------|----------------------|
| 1. | pesu | ultrapuhdas vesi | |
| 2. | pesu | ultrapuhdas vesi | |
| 3. | TC-standardi | 10,0 ppm | → 1 ppm ja 2 ppm |
| 4. | TC-standardi | 10,0 ppm | → 3 ppm ja 4 ppm |
| 5. | TC-standardi | 10,0 ppm | → 5 ppm ja 6 ppm |
| 6. | TC-standardi | 10,0 ppm | → 7 ppm ja 8 ppm |
| 7. | TC-standardi | 10,0 ppm | → 9 ppm ja 10 ppm |
| 8. | MM1 | TC näyte | |
| 9. | MM1 | TC näyte | |
| 10. | MM2 | TC näyte | |
| 11. | MM2 | TC näyte | |
| 12. | MM3 | TC näyte | |
| 13. | MM3 | TC näyte | |
| 14. | MM4 | TC näyte | |
| 15. | MM4 | TC näyte | |
| 16. | MM5 | TC näyte | |
| 17. | MM5 | TC näyte | |
| 18. | pesu | ultrapuhdas vesi | |
| 19. | IC-standardi | 1,0 ppm | → 0,1 ppm ja 0,2 ppm |
| 20. | IC-standardi | 1,0 ppm | → 0,3 ppm ja 0,4 ppm |
| 21. | IC-standardi | 1,0 ppm | → 0,5 ppm ja 0,6 ppm |
| 22. | IC-standardi | 1,0 ppm | → 0,7 ppm ja 0,8 ppm |
| 23. | IC-standardi | 1,0 ppm | → 0,9 ppm ja 1,0 ppm |
| 24. | MM1 | IC näyte | |
| 25. | MM1 | IC näyte | |
| 26. | MM2 | IC näyte | |
| 27. | MM2 | IC näyte | |
| 28. | MM3 | IC näyte | |
| 29. | MM3 | IC näyte | |
| 30. | MM4 | IC näyte | |
| 31. | MM4 | IC näyte | |
| 32. | MM5 | IC näyte | |
| 33. | MM5 | IC näyte | |
| 34. | pesu | ultrapuhdas vesi | |
| 35. | pesu | ultrapuhdas vesi | |

Taulukko 23. Kokonaishiilen määritykset.

| Näyte | Kokonaishiili (mg/L) | | | |
|-------|----------------------|------------|-----------|---------------------------|
| | määritys 1 | määritys 2 | keskiarvo | 200 x laimennos huomioitu |
| MM1 | 5,293 | 5,275 | 5,284 | 1056,800 |
| MM2 | 8,550 | 8,496 | 8,523 | 1704,600 |
| MM3 | 9,032 | 9,098 | 9,065 | 1813,000 |
| MM4 | 5,144 | 5,093 | 5,119 | 1023,700 |
| MM5 | 8,948 | 9,061 | 9,005 | 1800,900 |

Taulukko 24. Epäorgaanisen hiilen tulokset.

| Näyte | Epäorgaaninen hiili (mg/L) | | | |
|-------|----------------------------|------------|-----------|---------------------------|
| | määritys 1 | määritys 2 | keskiarvo | 200 x laimennos huomioitu |
| MM1 | 0,1044 | 0,0895 | 0,0969 | 19,385 |
| MM2 | 0,7547 | 0,7836 | 0,7692 | 153,830 |
| MM3 | 0,2227 | 0,2020 | 0,2124 | 42,470 |
| MM4 | 0,7523 | 0,7620 | 0,7572 | 151,430 |
| MM5 | 0,3617 | 0,3374 | 0,3496 | 69,910 |

Taulukko 25. Orgaanisen kokonaishiilen tulokset uutetussa liuoksessa.

| Näyte | Orgaaninen kokonaishiili (mg) | Mustaa massaa punnittu (mg) | Orgaaninen kokonaishiili (%) |
|-------|-------------------------------|-----------------------------|------------------------------|
| MM1 | 103,742 | 10200 | 1,0171 |
| MM2 | 155,077 | 10020 | 1,5477 |
| MM3 | 177,053 | 10120 | 1,7495 |
| MM4 | 87,227 | 10020 | 0,8705 |
| MM5 | 173,099 | 10050 | 1,7224 |

Mustan massan gravimetriset määritykset

Taulukko 26. Gravimetrisen analyysi. Punnitustulokset ja lasketut keskiarvot.

| Näyte | Punnittu, massa (g) | Poltettu, massa (g) | Massan muutos (g) | Massan muutos (%) |
|-------|---------------------|-------------------------------|-------------------|-------------------|
| MM1 | 10,02 | 9,60 | 0,42 | 4,19 |
| | 10,03 | 9,85 | 0,18 | 1,79 |
| | 10,04 | 9,88 | 0,16 | 1,59 |
| | | Keskiarvo massan muutoksesta: | | 2,53 |
| MM2 | 10,07 | 5,59 | 4,48 | 44,49 |
| | 10,05 | 5,57 | 4,48 | 44,58 |
| | 10,03 | 5,61 | 4,42 | 44,07 |
| | | Keskiarvo massan muutoksesta: | | 44,38 |
| MM3 | 10,07 | 5,37 | 4,70 | 46,67 |
| | 10,01 | 5,29 | 4,72 | 47,15 |
| | 10,16 | 5,43 | 4,73 | 46,56 |
| | | Keskiarvo massan muutoksesta: | | 46,79 |
| MM4 | 10,00 | 6,56 | 3,44 | 34,40 |
| | 10,00 | 6,72 | 3,28 | 32,80 |
| | 10,15 | 6,73 | 3,42 | 33,69 |
| | | Keskiarvo massan muutoksesta: | | 33,63 |
| MM5 | 10,11 | 6,05 | 4,06 | 40,16 |
| | 10,06 | 5,98 | 4,08 | 40,56 |
| | 10,18 | 6,12 | 4,06 | 39,88 |
| | | Keskiarvo massan muutoksesta: | | 40,20 |

Liite 6. Säkissä olevan näytteen tasalaatuisuus

Taulukko 27. Eri korkeuksilta otettujen näytteiden ja yhdistetyn näytteen ICP-OES tulokset liuoksista, jotka mitattiin Fortumin laitteella.

| näyte | yksikkö | As* | B | Bi* | Cd* | Hg* | Mo* | P | Pb | Sb* | Se* | Si | Sn* | Ti | V* |
|--------------------------|---------|----------|------------|----------|------------|----------|------------|----------|------------|----------|----------|------------|----------|------------|------------|
| Yhdistetty eri korkeudet | mg/L | 0,480 | 19,790 | 1,030 | 0,840 | 0,050 | 0,050 | 320,950 | 2,170 | 2,430 | -0,210 | 114,510 | 2,200 | 1,660 | 0,140 |
| Yläosa | mg/L | 0,860 | 20,000 | 0,380 | 0,240 | 0,020 | -0,010 | 554,080 | 1,610 | 2,370 | -1,240 | 149,100 | 5,390 | 1,800 | 0,130 |
| Keskiosa | mg/L | 1,020 | 12,360 | 0,410 | 0,140 | 0,030 | 0,010 | 565,580 | 1,540 | 2,620 | -1,100 | 87,800 | 4,530 | 2,020 | 0,160 |
| Alaosa | mg/L | 0,910 | 18,290 | 0,400 | 0,140 | 0,030 | 0,040 | 589,660 | 1,470 | 2,640 | -0,970 | 144,010 | 5,160 | 1,700 | 0,140 |
| Määrittäysrajat (LOQ) | | 5 mg/l ? | 0,5 mg/l ? | 5 mg/l ? | 0,5 mg/l ? | 5 mg/l ? | 0,5 mg/l ? | 5 mg/l ? | 0,5 mg/l ? | 5 mg/l ? | 5 mg/l ? | 0,5 mg/l ? | 5 mg/l ? | 0,5 mg/l ? | 0,5 mg/l ? |

(Määrittämissä menetelmän testaus on kesken, määrittämissä rajat ovat alustavia. *-Merkillä ne alkuaineet, jotka ovat määrittämissä rajan alapuolella.)

Taulukko 28. Eri korkeuksilta otettujen näytteiden ja yhdistetyn näytteen ICP-OES tulokset mustassa massassa, (kun 1/20 laimennos on huomioitu).

| näyte | yksikkö | As* | B | Bi* | Cd* | Hg* | Mo* | P | Pb | Sb* | Se* | Si | Sn* | Ti | V* |
|--------------------------|---------|-------|--------|-------|-------|------|-------|----------|-------|-------|--------|---------|--------|-------|------|
| Yhdistetty eri korkeudet | mg/kg | 9,60 | 395,80 | 20,60 | 16,80 | 1,00 | 1,00 | 6419,00 | 43,40 | 48,60 | -4,20 | 2290,20 | 44,00 | 33,20 | 2,80 |
| Yläosa | mg/kg | 17,20 | 400,00 | 7,60 | 4,80 | 0,40 | -0,20 | 11081,60 | 32,20 | 47,40 | -24,80 | 2982,00 | 107,80 | 36,00 | 2,60 |
| Keskiosa | mg/kg | 20,40 | 247,20 | 8,20 | 2,80 | 0,60 | 0,20 | 11311,60 | 30,80 | 52,40 | -22,00 | 1756,00 | 90,60 | 40,40 | 3,20 |
| Alaosa | mg/kg | 18,20 | 365,80 | 8,00 | 2,80 | 0,60 | 0,80 | 11793,20 | 29,40 | 52,80 | -19,40 | 2880,20 | 103,20 | 34,00 | 2,80 |