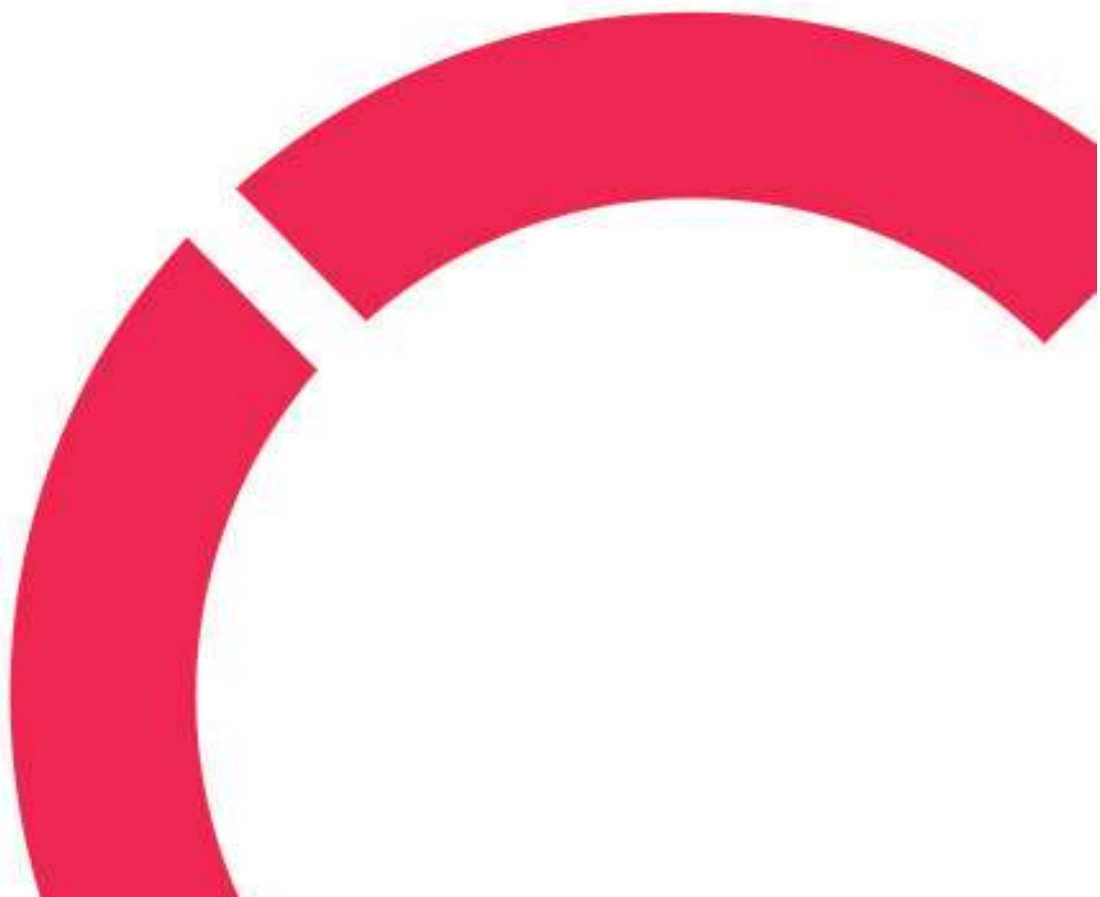


Santeri Lahti

METALLIEN TALTEENOTTO BIOLIETTEESTÄ

Opinnäytetyö
CENTRIA-AMMATTIKORKEAKOULU
Kemiantekniikan koulutus
Joulukuu 2022



TIIVISTELMÄ OPINNÄYTETYÖSTÄ

| | | |
|---|--|--|
| Centria-ammattikorkeakoulu | Aika Joulukuu 2022 | Tekijä/tekijät Santeri Lahti |
| Koulutus Kemiantekniikka | <input checked="" type="checkbox"/> AMK <input type="checkbox"/> YAMK | |
| Työn nimi Metallien talteenotto biolietteestä. | | |
| Työn ohjaaja Yliopettaja Jana Holm | Sivumäärä 21 | |
| Työelämäohjaaja - | | |
| <p>Bioliete on jäteveden puhdistuksessa käytetyssä aktiivilietemenetelmässä syntyvä, pääosin orgaanista materiaalia oleva bakteerimassa. Työn tarkoituksena oli erottaa metalleja biolietteestä ensin liuottamalla metallit happoon ja sitten saostamalla ne liuksesta. Kokeissa käytetty bioliete on peräisin UPM:n tehtaalta.</p> <p>Opinnäytetyön teoriaosuudessa kerrotaan biolietteestä ja laboratoriotöissä käytetyistä menetelmistä. Kokeellisessa osuudessa pyrittiin toteuttamaan metallien erottaminen laboratoriomittakaavassa ja erotettujen metallien määrän määrittäminen.</p> <p>Työn kokeellinen osuus tehtiin Centria-ammattikorkeakoulun opetuslaboratoriossa Kokkolassa. Laboratoriokokeiden tuloksena vain murto-osa biolietteen sisältämästä metalleista saatiin erotettua. Metallien talteen ottaminen biolietteestä tässä opinnäytetyössä käytetyillä menetelmillä todettiin taloudellisesti kannattamattomaksi.</p> | | |

| |
|---|
| Asiasanat Aktiiviliete, bioliete, puhdistamoliete, metallien talteenotto, liuotus, saostus. |
|---|

ABSTRACT

| | | |
|---|------------------------------|--------------------------------|
| Centria University of Applied Sciences | Date December 2022 | Author Santeri Lahti |
| Degree programme Chemical Engineering | | |
| Name of thesis RECOVERY OF METALS FROM BIO SLUDGE | | |
| Centria supervisor Jana Holm | Pages 21 | |
| Instructor representing commissioning institution or company - | | |
| <p>Bio sludge is a bacterial mass, which is mostly composed of organic material. It is formed in the activated sludge process, which is used in wastewater treatment. The purpose of this thesis was to recover metals from bio sludge by first dissolving them and then using a precipitation method to separate them from the solution. The bio sludge used for the laboratory work was from a pulp mill operated by UPM.</p> <p>The theoretical part of the thesis contains information about bio sludge itself, as well as information about the methods that were implemented in the practical part. The practical part is about recovering the metals from the sludge in a laboratory and measuring the quantity of metals recovered.</p> <p>The practical part of the thesis was completed in the teaching laboratory of Centria University of Applied Sciences in Kokkola. As a result of the laboratory work, only a fraction of the metals that the sludge contained were separated. Separating heavy metals from bio sludge with the methods used in this thesis was deemed not to be worthwhile economically.</p> | | |
| <p>Key words Activated sludge, biosludge, metal recovery, dissolution, precipitation.</p> | | |

TIIVISTELMÄ
ABSTRACT
SISÄLLYS

| | |
|---|-----------|
| 1 JOHDANTO | 1 |
| 2 BIOLIETE | 2 |
| 3 LIUOTUS JA SAOSTUS | 4 |
| 3.1 Liuotus | 4 |
| 3.2 Saostus | 5 |
| 4 ANALYTIKKA | 6 |
| 5 KOKEIDEN JÄRJESTELY | 8 |
| 5.1 Laboratoriokokeet | 8 |
| 5.2 Analysointi | 9 |
| 5.3 Suojaimet ja kemikaalit | 10 |
| 5.4 Bioliete | 10 |
| 6 LABORATORIO | 12 |
| 6.1 Laboratoriokoe 1 | 12 |
| 6.2 Laboratoriokoe 2 | 13 |
| 6.3 Laboratoriokoe 3 | 14 |
| 6.4 Laboratoriokoe 4 | 15 |
| 7 TULOKSET JA NIIDEN TARKASTELU | 18 |
| 8 JOHTOPÄÄTÖKSET | 20 |
| LÄHTEET | 21 |
| LIITTEET | |
| KUVIOT | |
| KUVIO 1. Hydroksidisaostusdiagrammi | 9 |
| KUVAT | |
| KUVA 1. Perkin-Elmer Analyst 200 AAS-laite | 6 |
| KUVA 2. Raudan ja mangaanin kalibrointikäyrät..... | 10 |
| KUVA 3. Laimentamattomat näyteliuokset..... | 16 |
| KUVA 4. AAS-analyysin standardiliuokset. | 16 |
| TAULUKOT | |
| TAULUKKO 1. UPM:n biolietteen alkuaineanalyysit..... | 11 |
| TAULUKKO 2. AAS-tulokset sekä saostettujen metallien määrä..... | 18 |
| TAULUKKO 3. Metallien saantiprosentit..... | 18 |

1 JOHDANTO

Opinnäytetyössä tutkitaan mahdollisuuksia erottaa ja ottaa talteen metalleja jätevedenkäsittelyssä syntyvästä biolietteestä. Asuinalueiden jätevedenpuhdistamojen biolietteet yleensä kompostoidaan tai niistä valmistetaan biokaasua mädättämällä. Myös mädätyksestä jäljelle jäänyt kiintoaine kompostoidaan ja näitä kompostoituja lietteitä käytetään lannoitteina tai maanparannusaineina. Bioliete sisältää kuitenkin yleensä raskasmetalleja, jotka rajoittavat niiden käyttöä maataloudessa. Metallien erottaminen näistä lietteistä voisi mahdollistaa niiden uudelleenkäytön metallintuotannon raaka-aineena ja sillä voitaisiin parantaa lietteiden käyttöä lannoitteena. Opinnäytetyö koostuu teoriaosuudesta ja kokeellisesta osuudesta.

Teoriaosuuteen kuuluu esittely biolietteestä ja sen ominaisuuksista ja käsittelystä. Liuotuksen ja saostuksen osuuksissa käydään läpi karkeasti niihin liittyvää teoriaa. Analytiikkaosuudessa tutustutaan työssä käytetyn AAS-laitteen toimintaperiaatteisiin. Teoriaosuudessa lähteinä on käytetty prosessi- ja kemiantekniikan kirjoja sekä internetistä löytyviä tieteellisiä julkaisuja.

Kokeellinen osuus koostuu laboratoriokokeista sekä tulosten käsittelystä. Laboratoriokokeiden tarkoituksena on erottaa biolietteestä metalleja ja selvittää erotettujen metallien määrä. Kokeissa UPM:n selutehtaalta peräisin olevaa biolietettä huuhdellaan suolahapolla metallien liuottamiseksi. Liuoksesta saostetaan metallit lipeällä. Saostumat suodatetaan, kuivataan ja punnitaan. Lopuksi saostumat liuotetaan uudestaan suolahappoon ja liuoksista määritetään metallipitoisuudet AAS-menetelmällä.

2 BIOLIETE

Bioliete kuuluu puhdistamolietteisiin, ja se on jätevesien biologisessa puhdistusvaiheessa syntyvä, pääosin bakteerimassasta koostuva liete. Mekaanisesti puhdistettu jätevesi ilmastetaan, eli siihen syötetään ilmaa, joka saa jätevedessä olevat bakteerit kasvamaan ja lisääntymään. Tämä kuluttaa vedessä olevaa eloperäistä ainetta, jota ei ole saatu mekaanisesti erotettua. Kasvavasta bakteerimassasta muodostuu aktiivilietettä, joka tunnetaan myös nimellä bioliete. Tätä menetelmää kutsutaan aktiivilietemenetelmäksi. (Vilpanen & Seppälä 2021.)

Puhdistamolietteet täytyy käsitellä ennen hyötykäyttöä siten, että tietyt kriteerit täyttyvät. Liete on käsiteltävä biologisesti joko kompostoimalla, mädättämällä tai vanhentamalla, kemiallisesti kalkkistabiloimalla tai happo-vetyperoksidikäsitelyllä, taikka kuivaamalla termisesti. Myös lietteen polttaminen on vaihtoehto, jolloin sitä ei hyötykäytetä. (Vilpanen & Seppälä 2021.)

Puhdistamolietteet syntyvät yleensä yhdyskuntien, kotitalouksien sekä teollisuuden jätevesistä. Puhdistamolietteitä syntyy Suomessa noin miljoona kuutiota vuodessa. Suurin osa syntyvästä lietteestä käsitellään kompostoimalla tai biokaasulaitoksissa, minkä jälkeen se hyödynnetään viherrakentamisessa tai maatalouskäytössä. (Vuorinen 2020.)

Metsäteollisuuden jätevedenpuhdistuksessa syntyy erilaisia kuitupitoisia lietteitä. Näitä ovat kuitu- eli primääriliete ja biologisessa puhdistuksessa syntyvä bioliete. Primääriliete on jätevedestä mekaanisesti erotettua massaa, kun taas bioliete on pääosin jätevettä puhdistavaa bakteerimassaa. Lietteistä puristetaan mekaanisesti nestettä pois, minkä jälkeen ne poltetaan tehtaiden voimalaitoksissa. Lietteiden korkean vesipitoisuuden takia niiden kuljettaminen muualle käsiteltäväksi on kallista. Lietteiden polttoarvoa voidaan parantaa kuivamaalla, mutta lietteitä ei polteta siksi, että niistä saisi hyvin energiaa. Kattiloissa poltettaisiin mieluummin tehokkaampia polttoaineita ja lietteille etsitään vaihtoehtoisia käyttökohteita. Metsäteollisuudessa on jo vuosikymmeniä tutkittu eri hyötykäyttömahdollisuuksia lietteille, ja kaatopaikkajätteen nollataso näille lietteille on jo saavutettu. Taloudellisempia ja ympäristön kannalta parempia toimintamenetelmiä on vielä löydettävissä. (Töyssy 2016.)

Metsäteollisuuden aktiiviliete eroaa yhdyskuntien lietteestä koostumukseltaan ja ominaisuuksiltaan. Se sisältää enemmän puusta peräisin olevia ainesosia, kuten ligniiniä, selluloosaa, hiilihydraatteja sekä

tuhkaa. Yhdyskuntien lietteissä on taas enemmän rasvaperäisiä ainesosia. (Pere, Thun, Alén, Kyllönen ja Viikari 1992.)

Lietteen poltosta syntyvää tuhkaa ei voida käyttää lannoitevalmisteen tai maanparannusaineena. Tuhka käsitellään stabiiliksi ja yleensä loppusijoitetaan kaatopaikoille tai jätteenkäsittelylaitoksille. Tuhkaa on mahdollista hyödyntää sekä tiilien ja sementin valmistuksessa että tienrakennuksessa. Siitä on myös mahdollista erottaa käytettäviä jakeita, kuten fosforia lannoitteita varten. (Pöyry Environment Oy 2007.)

3 LIUOTUS JA SAOSTUS

Saostuminen ja liukeneminen ovat hyvä esimerkki dynaamisesta tasapainosta. Kunhan liuoksessa on pieni määrä kiinteää liukenevaa ainetta, kumpikin reaktio tapahtuu samaan aikaan. Jotkin molekyylit tai ionit irtoavat kiinteästä aineesta ja liukenevat, kun taas jotkin liuenneet partikkelit törmäävät ja jäävät siihen kiinni. Näiden kahden reaktion reaktionopeus määrää mitä tapahtuu: mikäli saostuminen tapahtuu nopeampaa, syntyy liuokseen kiinteää saostumaa. Jos liukeneminen taas tapahtuu nopeammin, kiinteä aine liukenee. Kun liuoksen konsentraatio kasvaa, saostumisreaktion nopeus kiihtyy ja liukene-
misen nopeus hidastuu, kunnes ennen pitkää konsentraatio vakioituu. Tässä vaiheessa reaktiot ovat tasapainossa, eli liuos on kylläinen ja tämä konsentraatio määrittää liukenevan aineen liukoisuuden. (Solubility and Precipitation 2020.)

3.1 Liuotus

Liuotuksella viitataan liukenevan ainesosan erottamiseen kiinteästä materiaalista liuottimen avulla. Liuotusta käytetään joko arvokkaan kiinteän aineen liuottamiseksi taikka liukenemattoman kiinteän aineen vapauttamiseksi liukenevista epäpuhtauksista. Käytetyn liuotusmenetelmän määrittää liukenevan ainesosan osuus kiinteässä aineessa, sen jakautuminen kiinteän aineen sisällä ja kiinteän aineen partikkelikoko. (Coulson, Richardson, Backhurst & Harker 1978, 375.)

Mikäli liuotettava aine on tasaisesti jakautunut kiinteän aineen sisällä, pinnassa oleva materiaali liukenee ensin ja jättää jäljelle huokoisen rakenteen kiinteään jäännökseen. Liuottimen täytyy sitten läpäistä ulompi kerros yltääkseen syvemmillä sijaitsevaan liuotettavaan ainekseen, mikä johtaa siihen, että prosessi hankaloituu ja tehokkuus laskee. Mikäli liukenevan aineen osuus kiinteästä aineksestä on hyvin suuri, huokoinen rakenne antaa periksi lähes välittömästi, eikä se häiritse liuottimen pääsyä kiinni liuotettavaan ainekseen. (Coulson, Richardson, Backhurst & Harker 1978, 375.)

Joissain tapauksissa liuotettava materiaali on eristettynä pienissä taskuissa liuottimelle läpäisemättömän materiaalin sisällä, kuten esimerkiksi kulta, joka on levittäytyneenä kiven sisällä. Näissä tapauksissa materiaali murskataan niin, että kaikki liukeneva aine on liuottimen ulottuvilla. Mikäli kiinteällä aineella on solurakenne, on liuotuksen tehokkuus yleisesti pieni, sillä solujen seinämät tuovat lisää vastustusta liuotinta vastaan. (Coulson, Richardson, Backhurst & Harker 1978, 375.)

3.2 Saostus

Saostuminen tapahtuu, kun kationit ja anionit nestemäisessä liuoksessa muodostavat yhdessä liukene-mattoman kiinteän aineen, jota kutsutaan saostumaksi. Saostuminen saattaa tapahtua monista syistä, kuten liuoksen viilenemisestä taikka liuottimen haihtumisesta. Saostumisen voi saada aikaan myös se-koittamalla kaksi eri liuosta yhteen, ja uusien ioniyhdistelmien konsentraatio syntyneessä liuoksessa ylittää syntyvän yhdisteen liukoisuuden. Saostuman syntymisen reaktiossa määrää liukoisuuden sään-nöt. Nämä sääntöjen avulla voi selvittää mitkä ionit tuottavat kiinteitä yhdisteitä, ja mitkä pysyvät ioni-ssa muodossa nestemäisessä liuoksessa. Näitä sääntöjä tulee seurata ylhäältä alas, mikä tarkoittaa, että jos sääntö numero 1 määrää liukeneeko jokin vai ei, alemmilla säännöillä ei ole merkitystä. (Solubility and Precipitation. 2020.)

1. Suolat, jotka syntyvät ryhmä 1 kationeista ja NH_4^+ kationeista ovat vesiliukoisia. Jotkin Li^+ -suolat ovat poikkeuksia.
2. Asetaatit, nitraatit ja perkloraatit ovat vesiliukoisia.
3. Bromidit, kloridit ja jodidit ovat vesiliukoisia.
4. Sulfaatit ovat vesiliukoisia lukuunottamatta Ca^{2+} -, Sr^{2+} - ja Ba^{2+} -ionien kanssa muodostuneita sulfaatteja.
5. Suolat jotka sisältävät hopeaa, lyijyä tai elohopeaa eivät ole vesiliukoisia.
6. Karbonaatit, fosfaatit, sulfidit, oksidit ja hydroksidit eivät ole vesiliukoisia. Sulfidit, jotka ovat muodostuneet ryhmän 2 kationeiden kanssa, ja hydroksidit, jotka ovat muodostuneet kalsiumin, stron-tiumin ja bariumin kanssa, ovat kaikki poikkeuksia. (Solubility and Precipitation. 2020.)

Saostumisreaktiot ovat hyödyllisiä, jos pitää esimerkiksi päätellä, esiintyykö liuoksessa jotain tiettyä alkuainetta. Niitä voidaan myös hyödyntää alkuaineiden erottamiseen liuoksista. (Solubility and Precipitation. 2020.)

4 ANALYTIikka

Opinnäyttyössä käytetty analytiikkamenetelmä on AAS-menetelmä, eli atomiabsorbtiiospektroskopia. Analysointiin käytetty laite on Perkin-Elmer Analyst 200 AAS -laite Centria-ammattikorkeakoulun kemianlaboratoriossa.



Kuva 1. Perkin-Elmer Analyst 200 AAS-laite

Kaikilla moderneilla Perkin-Elmer AAS-laitteilla voidaan mitata sekä atomiabsorbtiota, että atomiemiäsiota. Operaattorin on tärkeä ymmärtää kummassakin menetelmässä tapahtuvia prosesseja. Jokaiseen alkuaineytimeen liittyy tietty määrä elektroneja ja yleisimmällä, stabiililla orbitaalikokoonpanolla, atomi on ”maadoittuneessa tilassa”. Jos atomiin kohdistetaan energiaa, se absorboi energian ja uloimmalla orbitaalilla oleva elektroni siirtyy epävakampaan tilaan, eli ”jännittyneeseen tilaan”. Koska tämä tila on epävakaa, atomi palautuu välittömästi takaisin maadoittuneeseen tilaan, vapauttaen siihen aikaisemmin kohdistetun energian valona. (Perkin-Elmer 1996.)

Maadoittuneessa tilassa oleva atomi absorboi tietyn aallonpituuden omaavaa valoenergiaa siirtyäkseen jännittyneeseen tilaan. Atomiabsorptiomenetelmällä selvitetään mitattavan aineen pitoisuus määrittämällä kuinka paljon tietyn aallonpituuden omaavaa valoa aine absorboi, kun atomit siirtyvät jännittyneeseen tilaan. Mitä enemmän atomeja valon tiellä on, sitä enemmän valoa absorboituu. Absorboidun valon määrää mittaamalla voidaan selvittää mitattavan aineen atomien määrä. Erilaisten valolähteiden

avulla ja valon aallonpituuksia säätämällä voidaan valita, minkä alkuaineen pitoisuutta mitataan. (Perkin-Elmer 1996.)

Atomiemissiomenetelmällä selvitetään mitattavan aineen pitoisuus määrittämällä, kuinka paljon valoenergiaa aine säteilee, kun sen atomit siirtyvät jännittyneestä tilasta takaisin maadoittuneeseen tilaan. Näyte kuumennetaan korkeaan lämpötilaan joko liekillä tai plasmalla, näin atomit siirtyvät jännittyneeseen tilaan. Jännittyneessä tilassa olevat atomit ovat kuitenkin epävakaita ja palaavat spontaanisti takaisin stabiiliin tilaan, vapauttaen ylimääräisen energian valona. Vapautuvaa valoa mittaamalla voidaan määrittää tutkittava aine ja sen pitoisuus näytteessä. (Perkin-Elmer 1996.)

Atomiabsorbtiota pidetään yleensä helpompana menetelmänä. Liekki on helpompi optimoida atomiabsorbtiota kuin emissiota varten ja atomiabsorbtiota varten on kehitetty enemmän analyttisiä menetelmiä kuin atomiemissiota. Atomiemissio on kuitenkin suositeltavaa tietyissä tilanteissa, kuten esimerkiksi oikeanlaista lamppua ei ole saatavilla absorbtiota varten. Emissio on myös tarkempi menetelmä kuin absorbtio tietyille alkuaineille, kuten alkalimetalleille. (Perkin-Elmer 1996.)

5 KOKEIDEN JÄRJESTELY

Ennen kokeiden aloittamista oli suunniteltava menettelytapa, jolla metallit saataisiin erotettua lietteestä ja määrittää paljonko metalleja saatiin erotettua.

Aluksi harkittiin lietteen liuotusta happoon ja sitten metallien pelkistämistä elektrolyysin avulla. Tällä menetelmällä olisi hankalaa selvittää, mitä metalleja saatiin erotettua ja kuinka paljon, johtuen metallien pienistä pitoisuuksista lietteessä.

Menetelmä, johon päädyttiin, oli liuottaa biolietteestä metallit happoon ja elektrolyysin sijaan sitten saostaa metallit. Kandidaatteja kokeissa käytettävälle hapolle olivat suolahappo, typpihappo ja rikkihappo. Kokeissa käytettiin suolahappoa, koska sitä oli laboratoriossa hyvin saatavilla. Saostusmenetelmäksi valittiin pH-selektiivinen hydroksidisaostus.

Kokeissa tähdättiin rauta- ja mangaani-ioneiden saostamiseen hydroksideiksi. Myös alumiini- ja magnesiumioneiden saostusta harkittiin. Näiden metallien analysoiminen AAS-menetelmällä on kuitenkin hankalaa ja usein epätarkkaa, päätettiin tyytyä vain raudan ja mangaanin tutkimiseen.

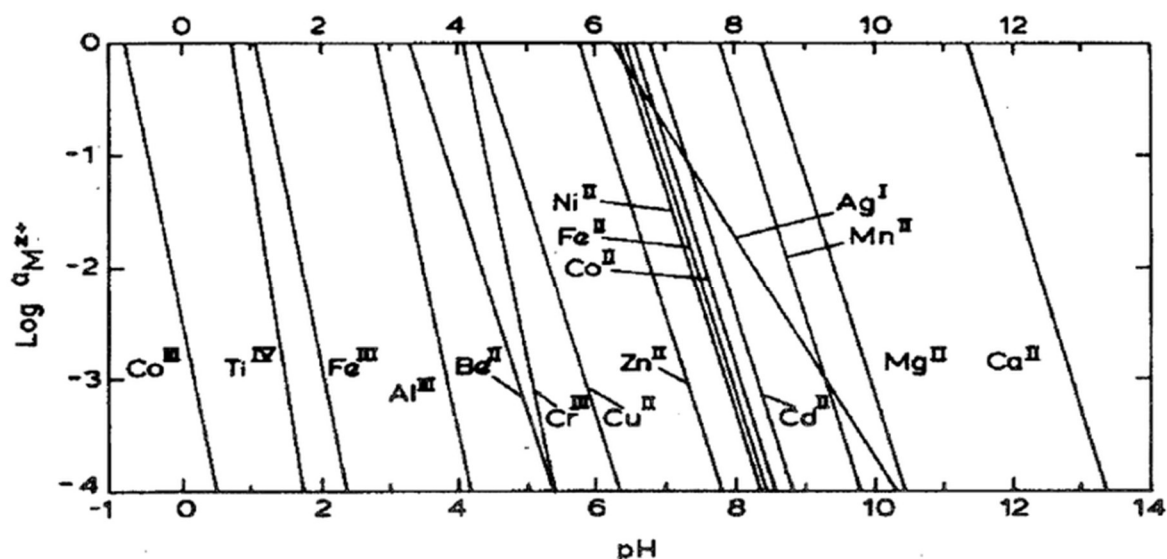
5.1 Laboratoriokokeet

Laboratoriokokeet suoritettiin Centria-ammattikorkeakoulun kemian laboratoriossa Kokkolassa. Kokeissa kuiva bioliete jauhettiin morttelissa mahdollisimman hienoksi. Jauhettu bioliete sitten sekoitettiin 1 M HCl dekantterilasissa metallien liuottamiseksi. Liuotusta tehostettiin lämmittämällä seos lämpölevyllä 70 °C:seen, samalla sekoittaen seosta magneettisekoittajalla noin 30 minuutin ajan.

Liukenematon bioliete erotettiin liuoksesta suodattamalla, minkä jälkeen metallit saostettiin liuoksesta selektiivisesti pH-arvon mukaan, käyttäen kokeita varten valmistettua 1 M NaOH-liuosta. NaOH:ia lisättiin liuokseen, kunnes liuoksen pH-arvo saavutti arvon, jossa halutun metallin ionit olisivat saostuneet hydroksidisakaksi. Saostus natriumhydroksidilla ja saostumien imusuodatus toistettiin, kunnes kaikki halutut metallit oli saatu erotettua liuoksesta.

Saostusvaiheissa pH-arvot, joihin tähdättiin, valittiin kuvion 1 mukaan. Ensimmäinen saostus pysäytettiin pH-arvossa 2.5, missä kohti kuvaajan mukaan Fe^{3+} -ionit olisivat saostuneet. Seuraavaksi saostusta

jatkettaisi pH-arvoon 4.5, missä kohti alumiini-ionit olisivat saostuneet. Fe^{2+} -ionien tulisi olla saostuneena pH-arvossa 8.5. Mangaanin saostusalue alkaa kuitenkin alle 8 pH-arvossa ja pH-arvossa 10 mangaani-ionien tulisi olla saostuneena. Raudan saostus päätettiin lopettaa pH-arvossa 8 ja siitä edespäin saostettaisi mangaania pH-arvoon 10 asti. Tässä vaiheessa kaikki koetta varten halutut metallit olisi saatu saostettua.

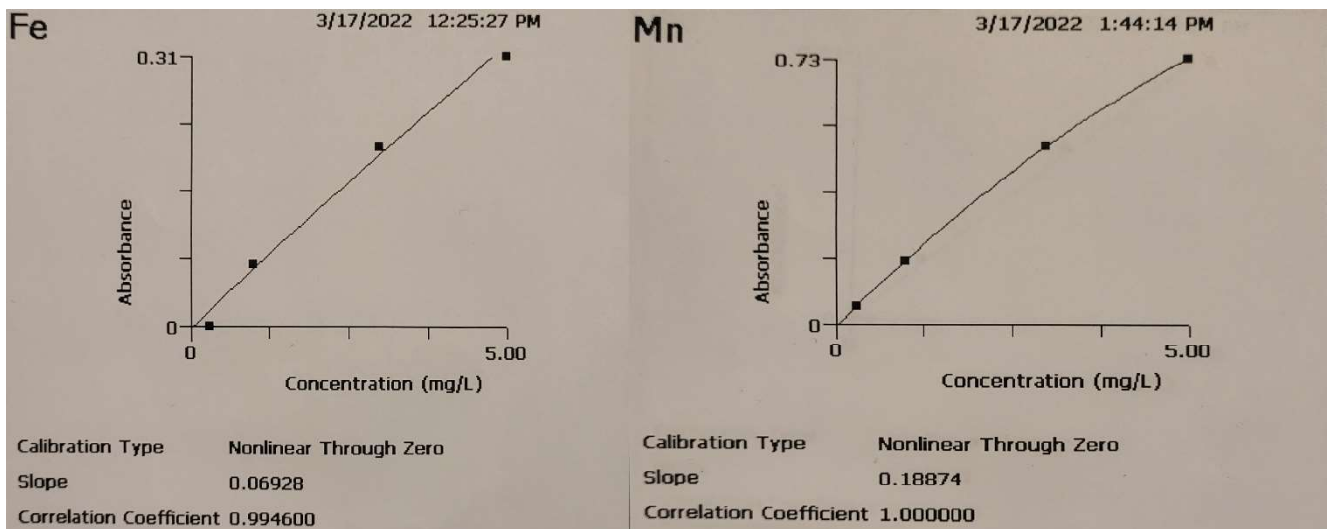


Kuvio 1. Hydroksidisaostusdiagrammi

Analyysiä varten täytyy saostumista valmistaa näyteliuokset. Liuokset valmistetaan liuottamalla saostumat 1 M suolahappoon ja kun saostumat ovat liuenneet, valmistetaan liuoksista sopivat laimennokset.

5.2 Analysointi

Laboratoriokokeista saatujen näytteiden analyysit suoritettiin Perkin Elmer Analyst 200 AAS -laitteella Centria-ammattikorkeakoululla. AAS-analyysiä varten tarvitaan standardiliuokset jokaiselle tutkittavalle metallille. Kokeissa käytettiin Centria-ammattikorkeakoulun laboratoriosta löytyneitä valmiita standardiliuoksia, joiden rauta- ja mangaanipitoisuudet olivat 0.3 ppm, 1.0 ppm, 3.0 ppm ja 5.0 ppm. AAS-laite piirsi standardiliuosten pitoisuuksien ja mittaustulosten perusteella kuvassa 2 esitetyt kalibraatiokäyrät, joiden avulla laite selvitti näyteliuosten pitoisuudet. On tärkeää, että kalibraatiokäyrän kulmakerroin on mahdollisimman lähellä 1:tä, sillä mitä lähempänä se on 1:tä, sitä tarkemmat ovat mittaustulokset. Laitteella saadaan selville näyteliuosten metallipitoisuudet milligrammoina per litra.



Kuva 2. Raudan ja mangaanin kalibrointikäyrät.

5.3 Suojaimet ja kemikaalit

Laboratoriossa työskennellessä käytettiin yleisiä laboratoriotyöskentelyyn kuuluvia suojaimia, eli laboratoriotakkia, suojalaseja sekä hanskoja. Laboratoriotöissä käsiteltäviä kemikaaleja olivat suolahappo ja natriumhydroksidi. Työssä käytettiin sekä 3 M, että 1 M suolahappoa, joita kumpaakin oli laboratorioissa valmiina. Laboratoriotöissä käytettiin 1 M natriumhydroksidiliuosta, joka valmistettiin laboratorioissa. Liuoksen valmistamiseen käytettiin 0.1 mol NaOH, eli noin 4 g NaOH-pellettejä, sekä 100 ml tislattua vettä. Liuos valmistettiin vetokaapissa imu päällä suositusten mukaisesti. NaOH-pelletit lisättiin varovasti 50 ml vettä dekanterilasissa lasisauvalla sekoittaen. Kun pelletit olivat lienneet, kaadettiin liuos 100 ml mittapulloon, minkä jälkeen se täytettiin merkkiviivaan asti tislatulla vedellä. Tuloksena oli 100 millilitraa 1 mol/l NaOH-liuosta.

5.4 Bioliete

Kokeissa käytetty kuivattu bioliete oli peräisin UPM:n sellutehtaalta. Taulukossa 1 näkyy UPM:n omien biolietteestä tehtyjen alkuaineanalyysien tuloksia. Näitä tuloksia käytetään opinnäytetyössä laboratorioskokeiden tulosten vertailukohteena.

Taulukko 1. UPM:n biolietteen alkuaineanalyysit.

| Sampling date | | 8.11.2012 | 29.11.2012 | 13.12.2012 | 10/29/2013 | 11/12/2013 | 12/9/2013 | 1/21/2014 | Keskiarvo |
|--------------------|-------|-----------|------------|------------|------------|------------|-----------|-----------|-----------|
| Alumiini, Al, ICP | mg/kg | 10932 | 6142 | 12566 | 4800 | 3700 | 5000 | 9500 | 7520 |
| Kalsium, Ca, ICP | mg/kg | 37429 | 22121 | 32715 | 18000 | 16000 | 11000 | 11000 | 21181 |
| Rauta, Fe, ICP | mg/kg | 16881 | 8578 | 16564 | 14000 | 12000 | 12000 | 15000 | 13575 |
| Kalium, K, ICP | mg/kg | 8607 | 6789 | 6522 | 2600 | 3300 | 2800 | 3400 | 4860 |
| Magnesium, Mg, ICP | mg/kg | 3289 | 1795 | 4164 | 2900 | 3000 | 3500 | 3000 | 3093 |
| Mangaani, Mn, ICP | mg/kg | 2382 | 1291 | 2804 | 4000 | 3800 | 4200 | 4300 | 3254 |
| Natrium, Na, ICP | mg/kg | 32762 | 32134 | 24673 | 21000 | 24000 | 17000 | 22000 | 24796 |
| Fosfori, P, ICP | mg/kg | 4762 | 2839 | 6424 | 5200 | 6300 | 6400 | 5200 | 5304 |
| Rikki, S, ICP | mg/kg | 16326 | 11852 | 16253 | | | | | 14810 |
| Pii, Si, ICP | mg/kg | 8724 | 4806 | 10280 | 1900 | 2200 | 4000 | 3700 | 5087 |

6 LABORATORIO

Laboratoriotyössä pyrittiin erottamaan eri metalleja biolietteestä, ja määrittämään paljonko metalleja saatiin erotettua. Tavoitteena oli liuottaa lietteestä metalleja happoon, minkä jälkeen liukenematon liete erotettiin liuksesta suodattamalla. Suodatetusta liuksesta pyrittiin erottamaan eri metallit pH-selektiivisellä hydroksidisaostuksella ja saostumat erotettiin seoksesta imusuodattamalla. Aikaan saadut saostumat liuotettiin takaisin happoon ja aikaansaaduista liuksista tehtiin mittaliuokset, joiden metallipitoisuudet määritettiin AAS-menetelmällä.

Laboratoriokokeissa valmistettiin 4 erää näytteitä. Jokaisen näyte-erän valmistus aloitettiin punnitsemalla 2 g kuivattua biolietettä. Taulukon 1 mukaan bioliete sisältäisi keskimäärin noin 13 575 mg rautaa ja 3 254 mg mangaania per 1 kg kuivaa ainetta. Kokeissa edettiin oletuksella, että kahdesta grammasta lietettä löytyisi siis noin 27,15 mg rautaa ja 6,508 mg mangaania.

6.1 Laboratoriokoe 1

Ensimmäisen laboratoriokokeen tarkoitus oli olla testi, minkä aikana tehtyjen havaintojen pohjalta seuraavat laboratoriokokeet tehtäisiin tarkemmin ja paremmin.

Biolietettä punnittiin 2,075 g ja se lietettiin ensin 20 millilitraan tislattua vettä, mihin lisättiin varovasti 10 ml 3M suolahappoa. Seos asetettiin lämpölevylle 70 °C:seen ja sitä sekoitettiin magneettisekoittajan avulla. Liuoksen väri muuttui tumman ruskeaksi ja silmämääräisesti lietteen liukenemista ei ollut havaittavissa. Seoksen annettiin sekoittua lämpölevyllä noin 30 minuuttia.

Liuos erotettiin liukenemattomasta aineesta imusuodattamalla. Liukenematon liete laitettiin talteen kuivumaan ja liuksesta ryhdyttiin saostamaan aineita 6 M NaOH-liuoksen avulla. Aluksi digitaalinen pH-mittari osoitti nollaa liuoksen pH-arvoa mitattaessa ja indikaattoripaperin mukaan liuoksen pH oli alle 1. Kun NaOH:ia lisättiin liukseen, selvää saostumista oli havaittavissa. Liuosta sekoitettiin ja sen pH-arvoa mitattiin aina, kun lisättiin muutama tippa NaOH-liuosta. Aluksi pH-arvo nousi hyvin hitaasti, vaatiin suhteellisen suuret määrät NaOH, kunnes pH-arvo hyppäsi noin kahdesta suoraan yhdeksään vain muutamalla tipalla.

Kokeissa tarkoituksena oli saostaa metallit liuoksesta yksi kerrallaan ja suodattaa ne erikseen. Koska liuoksen pH-arvo teki suuren hypyn, lähes kaikki metallit, joita haluttiin saostaa, saostuivat kerralla.

Havainnot: Lietteen voisi jauhaa liuotuksen edistämiseksi, happoa voisi käyttää isomman määrän samasta syystä. Laimeampaa NaOH-liuosta ja sen lisääminen varovaisemmin saostusvaiheessa suurien pH-arvon hyppyjen välttämiseksi, jotta metallit saataisiin yksitellen saostettua.

6.2 Laboratoriokoe 2

Toisessa kokeessa otettiin huomioon ensimmäisen kokeen aikana havaittuja asioita, kuten biolietteen jauhaminen liuotuksen edistämiseksi ja saostamisen suorittaminen hienovaraisemmin. Toisen kokeen aikana tehtiin myös lisää havaintoja, joilla voidaan parantaa seuraavien kokeiden tuloksia.

Biolietettä punnittiin 2.07 g ja se jauhettiin morttelissa mahdollisimman hienoksi metallien liukenemisen edistämiseksi. Jauhamisen jälkeen lietteen massa oli 2.034 grammaa, sillä muutama murunen lensi ulos morttelista jauhamisen aikana. Jauhettu bioliete sitten lietettiin 20 ml:aan 3M suolahappoa. Seos laitettiin lämpölevylle 70 °C:seen sekoittumaan 30 minuutin ajaksi. Tämän jälkeen liukenematon massa erotettiin liuoksesta imusuodattamalla ja liuosta ryhdyttiin saostamaan 1 M NaOH-liuoksella.

Liuoksen pH-arvo oli jälleen digitaalisen mittarin mukaan 0 ja indikaattoripaperin mukaan 1. Saostus yritettiin suorittaa varovaisemmin tällä kertaa sekoittamalla liuosta ja mittaamalla sen pH-arvo useammin. Koska tällä kertaa liuoksessa oli käytetty enemmän suolahappoa ja saostuksessa käytettävä NaOH-liuos oli laimeampaa, pH-arvon nousu kävi hyvin hitaasti. Tästä aiheutuneen huolettomuuden seurauksena pH-arvo teki taas hypyn, mutta tällä kertaa se asettui kuitenkin 4.15:een, missä Fe^{3+} -ionien ja alumiini-ionien pitäisi olla saostuneena.

Saostumat otettiin talteen imusuodattamalla ja imusuodatuksen aikana imuletkun kautta valui vettä pulloon liuoksen sekaan, mikä saastutti liuoksen. Kontaminaation takia liuos hylättiin kahdeksi kuukaudeksi, mutta lopulta siitäkin päätettiin saostaa Fe^{2+} -ionit ja mangaani-ionit. Kahden kuukauden aikana liuokseen oli muodostunut tumma, säikeinen hyytymä ja liuoksen pH-arvo oli noussut neljästä noin seitsemään. pH-arvon nouseminen johtunee pääosin suodatuksen aikana liuokseen sekoittuneesta vedestä. On mahdollista, että neutraalissa liuoksessa olevat bakteerit olivat alkaneet lisääntyä, mikä oli

aiheuttanut hyytymän. Mikroskoopin alla hyytymän säikeet näyttivät hiuksilta ja on myös mahdollista, että hyytymä oli muodostunut puukuiduista. Hyytymän alkuperä on jäänyt epäselväksi.

Liuosta saostettiin, kunnes pH-arvo oli 7.7, jolloin Fe^{2+} -ionit ovat saostuneet rautahydroksidiksi ja saostumat otettiin talteen imusuodattamalla. Tämän jälkeen laboratoriokokeen 2 liuksella tehtiin vielä viimeinen saostus pH-arvoon 9.6, jolloin mangaani-ionien pitäisi olla saostuneena mangaanihydroksidiksi. Lopuksi myös mangaanisaostumat otettiin talteen imusuodattamalla.

Laboratoriokokeen 2 näytteistä ainoastaan rauta³⁺-ionien näyte ei ole hanavedellä kontaminoitu.

6.3 Laboratoriokoe 3

Kolmannessa kokeessa toimittiin pääosin samalla tavalla kuin toisessa kokeessa. Tällä kertaa liuotuksessa käytettiin vähemmän suolahappoa, sillä se vain lisäsi saostukseen vaaditun NaOH-liuoksen määrää. Saostus suoritettiin mahdollisimman tarkasti, jotta pH ei ampuisi yli. Lisäksi tilanteissa, joissa pH-arvo nousi yli tietyn rajan, liuokseen lisättiin pieni määrä suolahappoa, jotta pH laski haluttuihin lukemiin. Imusuodatusten aikana imupullo nostettiin vesihanaa korkeammalle, jotta vesi ei valuisi liuokseen imuletkun kautta ja aiheuttaisi kontaminaatiota.

Biolietettä punnittiin 2.035 g ja se jauhettiin morttelissa mahdollisimman hienoksi. Jauhettu liete lietettiin 10 millilitraan 3M suolahappoa. Seos asetettiin lämpölevylle 70 °C:seen sekoittumaan 30 minuutin ajaksi. Liukenematon massa erotettiin liuoksesta imusuodattamalla ja liuoksesta ryhdyttiin saostamaan aineita 1 M NaOH-liuksella.

Saostuksen alussa liuoksen pH-arvo nousi jälleen hitaasti ja saostusta jatkettiin, kunnes liuoksen pH-arvo oli 2.5. Tässä vaiheessa suurin osa Fe^{3+} -ioneista pitäisi olla saostuneena rautahydroksidiksi, joka erotettiin liuoksesta imusuodattamalla. Saostusta jatkettiin, kunnes liuoksen pH-arvo oli 4.7, missä vaiheessa lähes kaikkien alumiini-ionien pitäisi olla saostuneena alumiinihydroksidiksi ja saostumat suodatettiin.

6.4 Laboratoriokoe 4

Neljännessä kokeessa käytettiin entistä vähemmän suolahappoa ja lietettä liuotettiin vähemmän aikaa.

Biolietettä punnittiin 2,128 g ja se jauhettiin morttelissa. Jauhettu liete kaadettiin dekanterilasiin, johon huuhdottiin myös mortteliin takertuneet jäämät tislattulla vedellä. Dekanteriin lisättiin 15 ml vettä ja 5 ml 4 M suolahappoa, minkä jälkeen seos asetettiin lämpölevylle sekoittumaan 70 °C:seen noin 15 minuutiksi.

Liuoksen saostus NaOH:illa aloitettiin varovasti ja sitä jatkettiin, kunnes pH-arvo oli 2.5 ja rauta³⁺ oli saostunut. Saostuma suodatettiin ja liuoksen saostusta jatkettiin, kunnes pH oli 6.5. Seos suodatettiin uudestaan ja sen jälkeen ryhdyttiin saostamaan rauta²⁺ kunnes pH oli 8.1. Rautasaostuma suodatettiin talteen ja sen jälkeen ryhdyttiin saostamaan mangaania, kunnes pH oli 10,5 ja kaiken mangaanin pitäisi olla saostuneena.

Suodatetut saostumat kuivattiin uunissa ja kuivauksen jälkeen suodatinpapereilla olevien saostumien määrät olivat silmämääräisesti pienemmät kuin aikaisemmissa kokeissa. Syynä tälle on joko liuotuksessa käytetty pienempi HCl-määrä kuin aikaisemmin, lyhempi liuotusaika, taikka molemmat.

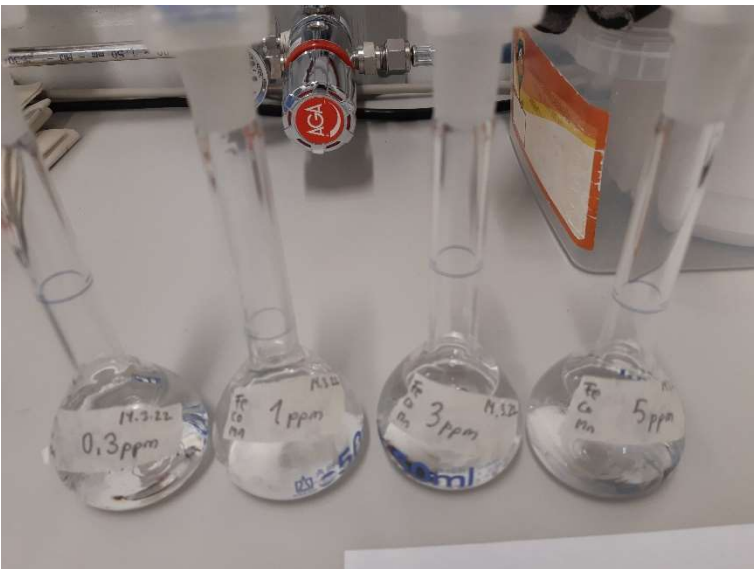
AAS-Analyysi

Laboratoriokokeista saatujen metallisaostumien metallipitoisuuksien määrittämiseen käytettiin AAS-menetelmää. Analyysejä varten saostumista täytyi valmistaa näyteliuoksia. Liuokset valmistettiin asettamalla saostumat papereineen 50 ml:n erlenmeyerpulloihin, joihin lisättiin myös 5 ml tislattua vettä. Rautasaostumien pulloihin lisättiin 1,5 ml 1M HCl ja mangaanisaostumien pulloihin 1 ml 1M HCl. Saostumien annettiin liueta suolahappoon noin 20 minuutin ajan, sekoittaen pulloja välillä. Rautasaostumien liuokset siirrettiin sitten 20 ml mittapulloihin, jotka täytettiin merkkiviivaan asti tislattulla vedellä. Mangaanisaostumille tehtiin sama, mutta 10 ml:n mittapulloilla.



Kuva 3. Laimentamattomat näyteliuokset.

Tässä vaiheessa taulukon 1 mukaan rautaliuosten maksimirautapitoisuus on 1688,1 mg/l ja manganiuosten maksimimangaanipitoisuus on 476,4 mg/l. Näistä liuoksista tehtiin aluksi 1000-kertaiset laimennokset, eli 1,69 mg/l ja 0,48 mg/l.



Kuva 4. AAS-analyysin standardiliuokset.

Laite käynnistettiin ja sen valikosta asetettiin rauta tutkittavaksi alkuaineeksi. Sen jälkeen laitteeseen asetettiin standardiliuosten määrä ja pitoisuudet, minkä jälkeen aloitettiin standardikäyrän tekeminen.

Aluksi laitteelle syötettiin nollaliuos, joka ei sisältänyt yhtään metalleja. Sitten laitteelle syötettiin standardiliuokset yksi kerrallaan ja laite piirsi käyrän standardiliuosten pitoisuuksien ja niistä mitattujen absorbanssien mukaan. Nyt kun laitteella mitataan näyteliuoksesta absorbanssi, laite katsoo suoralta konsentraation, joka vastaa mitattua absorbanssia. Kun standardikäyrä oli valmis, ryhdyttiin analysoimaan rautanäytteitä. Laimennosten pitoisuudet jäivät kuitenkin analysaattorin mitta-alueen alapuolelle, eikä niiden pitoisuuksia voitu määrittää. Tämän seurauksena valmistettiin uudet, 100-kertaiset laimennokset. Mikäli näiden laimennosten pitoisuudet olisivat olleet mittausalueen yläpuolella, olisi niitä laimennettu enemmän. Näiden laimennosten pitoisuus oli kuitenkin alueella ja analyysit saatiin suoritettua. Sitten laite säädettiin analysoimaan mangaanipitoisuuksia ja standardiliuoksilla luotiin uusi standardikäyrä mangaanille, minkä jälkeen analysoitiin mangaaninäytteet.

7 TULOKSET JA NIIDEN TARKASTELU

Taulukosta 2 huomataan, että näyttenumero 2 saostettiin enemmän Fe^{3+} -ioneita kuin Fe^{2+} -ioneita, kun taas näytteissä 3 ja 4 tilanne on päinvastainen. Näytteestä numero 2 tehty liuos seiso i kauan laboratoriossa ennen kuin siitä ryhdyttiin saostamaan metalleja. Fe^{2+} -ionien on mahdollista hapettua Fe^{3+} -ioneiksi hapettavien aineiden kuten KMnO_4 :n tai HNO_3 :n avulla. On mahdollista, että liuoksessa on tapahtunut jonkinlaisia hapetusreaktioita sen seistessä.

TAULUKKO 2. AAS-tulokset sekä saostettujen metallien määrä.

| Näytenu- mero | AAS-mittaustulokset | | | Saostettujen metallien massa | | |
|------------------|---------------------|-----------------|--------------|------------------------------|------------------|---------------|
| | Fe 3+ (mg/l) | Fe 2+ (mg/l) | Mn (mg/l) | M(Fe 3+) (mg) | M(Fe 2+) (mg) | M(Mn) (mg) |
| 2 | 2.821 | 1.484 | 0.848 | 5.642 | 2.968 | 0.848 |
| 3 | 1.434 | 2.068 | 0.193 | 2.868 | 4.136 | 0.193 |
| 4 | 0.365 | 0.521 | 0.572 | 0.73 | 1.042 | 0.572 |

Näytteen 4 liuoksista löytyi huomattavasti vähemmän rautaa kuin näytteistä 2 ja 3. Suurin syy tähän on se, että metalleja liuottaessa biolietteestä, käytettiin näyte 4 kohdalla vähemmän suolahappoa ja liuotusaika oli lyhyempi. Mangaania näytteestä 4 löytyi kuitenkin varsin hyvin verrattuna muihin näytteisiin, mikä johtunee siitä, että mangaani liukenee korkeammassa pH:ssa kuin rauta.

Taulukon 1 mukaan bioliete sisältäisi keskimäärin 13,575 g rautaa per kg ja 3,254 g mangaania per kg. Minimissään bioliete sisältäisi 8,578 g rautaa ja 1,291 g mangaania per kg. Laboratoriotöissä käytettyjen 2 g näytteiden pitäisi sisältää siis keskimäärin 27,15 mg ja minimissään 17,2 mg rautaa. Mangaania 2 g näytteessä olisi keskimäärin 6,5 mg ja minimissään 2,6 mg.

TAULUKKO 3. Metallien saantiprosentit.

| Näytenu- numero | Fe(total) | Mn | Saanti% keskiarvo | | Saanti% minimi | |
|--------------------|-----------|-------|-------------------|--------|----------------|--------|
| | | | Fe | Mn | Fe | Mn |
| 2 | 8.61 | 0.848 | 31.713 | 13.046 | 50.058 | 32.615 |
| 3 | 7.004 | 0.193 | 25.797 | 2.969 | 40.721 | 7.423 |
| 4 | 1.772 | 0.572 | 6.527 | 8.800 | 10.302 | 22.000 |

Taulukossa 3 näkyy, että kuinka suuret määrät metalleja saatiin erotettua suhteessa lietteen keskiarvoiseen metallipitoisuuteen ja lietteen minimimetallipitoisuuteen. AAS-analyysistä saadut tuloksien mukaan kokeissa oli onnistuttu saostamaan vain murto-osa metallista, mitä biolietteessä pitäisi UPM:ltä

saatujen tietojen mukaan olla. On hyvin epätodennäköistä, että UPM:ltä saadut analyysitulokset olisivat virheellisiä taikka että AAS-laite olisi antanut virheellisiä tuloksia. Syy lienee siis todennäköisimmin laboratoriossa käytetyissä menetelmissä.

8 JOHTOPÄÄTÖKSET

Opinnäytetyön tavoitteena oli tutkia metallien erottamista biolietteestä laboratoriomittakaavassa. Laboratoriotöissä käytetty bioliete oli peräisin UPM:ltä ja sain heiltä myös taulukon, jossa oli tietoa biolietteen eri metallipitoisuuksista. Tutkin internetistä ja Centrian kirjastosta löytyviä materiaaleja jätevedenkäsittelystä, liuotuksesta, saostuksesta sekä AAS-analysoinnista. Näiden tietojen perusteella tein laboratoriosuunnitelman, jonka mukaan laboratoriotyöt suoritettiin.

Tutkitut aihealueet ja laboratoriotyöt olivat mielenkiintoisia ja opin paljon aiheista, joita opinnäytetyössä käsiteltiin. Käytin muutamia englanninkielisiä lähteitä, joiden tulkinta, kääntäminen ja niihin viittaaminen oli mielenkiintoista. Biolietteestä itsestään oli hyvin hankala löytää hyvää tietoa, sillä yleensä se oli vain sivumainintana lähteissä, joissa käsiteltiin puhdistamolietteitä yleisesti.

On epätodennäköistä, että metallien erottaminen biolietteestä olisi kannattavaa toimintaa taloudellisesti. Tämän määrittäminen on vaikeaa, koska en ole löytänyt tietoa toimivasta prosessista, jolla metalleja erotettaisiin puhdistamolietteistä. Tämän vuoksi on vaikea määrittää paljonko kemikaaleja ja energiaa kuluisi metallien erottamiseen lietteistä tehokkaasti. Hultman, Levlin, Plaza ja Stark (2003) tarkastelevat menetelmiä, joilla erottaa fosforia puhdistamolietteistä. Yhdessä mainituista menetelmistä, nimeltä Cambi/Krepro-prosessi, syntyy sivutuotteena metallisulfidisakkaa. Menetelmä on tuolloin todettu fosforin hinnan perusteella taloudellisesti kannattamattomaksi. Mikäli menetelmästä olisi löytynyt enemmän tietoa, olisi saattanut olla mahdollista määrittää metallien talteen ottamisen kustannuksia.

Teoriassa metallien poistaminen biolietteestä helpottaisi sen käyttämistä lannoitteena. Todennäköisesti laboratoriotöissä käyttämäni menetelmät liuottaisivat kuitenkin myös biolietteen sisältämiä ravinteita, kuten fosforia, mikä huonontaisi biolietteen käytettävyyttä lannoitteena. Myös tältä kannalta käyttämäni menetelmä olisi kannattamaton.

LÄHTEET

Coulson, J. M., Backhurst, J. R. & Harker, J. H. 1978. *Chemical engineering: 2, Unit operations*. 3. ed. SI units. Oxford: Pergamon.

Hultman, B., Levlin, E., Plaza, E. & Stark, K. 2003. Phosphorus Recovery from Sludge in Sweden. Saatavissa: <http://www.energiomiljo.org/kth/Polishproject/JPS10s19.pdf> Viitattu 20.11.2022

Pere, J., Thun, R., Alén, R., Kyllönen, H. & Viikari, L. 1992. Metsäteollisuuden jätelietteet. Vesi- ja ympäristöhallinnon julkaisuja 120. Saatavissa: <http://hdl.handle.net/10138/216734> Viitattu 19.01.2022

Perkin-Elmer. 1996. Analytical Methods for Atomic Absorption Spectroscopy. Saatavissa: http://www1.lasalle.edu/~prushan/Instrumental%20Analysis_files/AA-Perkin%20Elmer%20guide%20to%20all!.pdf Viitattu 15.10.2022

Pöyry Environment Oy. 2007. Lietteenkäsittelyn nykytila Suomessa ja käsittelymenetelmien kilpailukyky -selvitys. Sitra. Saatavissa: <https://media.sitra.fi/2017/02/27172733/LietteenkC3A4sittely-2.pdf> Viitattu 29.10.2021

Solubility and Precipitation. 2020. LibreTexts.org. Saatavilla [https://chem.libretexts.org/Bookshelves/General_Chemistry/Book%3A_General_Chemistry_Supplement_\(Eames\)/Chemical_Reactions_and_Interactions/Solubility_and_Precipitation#:~:text=Precipitation%20is%20the%20process%20of,and%20form%20a%20solid%20together](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/General_Chemistry/Book%3A_General_Chemistry_Supplement_(Eames)/Chemical_Reactions_and_Interactions/Solubility_and_Precipitation#:~:text=Precipitation%20is%20the%20process%20of,and%20form%20a%20solid%20together) Viitattu 16.10.2022

Töyssy, S. 2016. Lietteiden hyötykäyttöarvoa kohennetaan polttoarvoa parantamalla ja uusia käyttökohteita kartoittamalla. UPM. Saatavissa: <https://www.upm.com/fi/ajankohtaista/artikkelit/2016/11/lietteiden-hyotykayttoarvoa-kohennetaan-polttoarvoa-parantamalla-ja-uusia-kayttokohteita-kartoittamalla/>. Viitattu 28.10.2021

Vilpanen, M. & Seppälä, P. 2021. Yhdyskuntalietteen käsittelyn ja hyödyntämisen nykytilannekatsaus vuosilta 2019-2020. Vesilaitosyhdistyksen monistesarja nro 71. Saatavissa: https://www.vvy.fi/site/assets/files/4691/yhdyskuntalietteen_kasittelyn_ja_hyodyntamisen_nykytilannekatsaus_2021.pdf Viitattu 15.10.2022

Vuorinen, A. 2020. Mitä puhdistamoliete on?. Vesilaitosyhdistys. Saatavissa: https://www.proagria.fi/uploads/archive/attachment/puhdistamolieteopas_2020_linkit_1.pdf Viitattu 5.11.2022