

Heli Sengström

FOSFORIHAPON EPÄPUHTAUKSIEN UUTTAMINEN

Kemiantekniikan koulutusohjelma

2012

FOSFORIHAPON EPÄPUHTAUKSIEN UUTTAMINEN

Sengström, Heli

Satakunnan ammattikorkeakoulu

Kemiantekniikan koulutusohjelma

Huhtikuu 2012

Valvoja: Vanha-aho, Tuula; yliopettaja, SAMK

Ohjaaja: Simola, Don; Chematur Ecoplanning Oy

Sivumäärä: 57

Liitteitä: 10

Asiasanat: fosforihappo, epäpuhtaudet, uutto

Fosforihappoa tuotetaan yleisesti sekä märkäprosessilla että termisellä prosessilla. Märkäprosessilla tuotettuun fosforihappoon jää erilaisia epäpuhtauksia, joita ei happoa käytettäessä saisi olla. Yleisimmät epäpuhtaudet ovat erilaiset fluoridit, kloridit ja metallit. Tämän opinnäytetyön tavoitteena oli selvittää, kuinka hyvin nämä epäpuhtaudet saadaan poistettua uuttamalla happoa liuottimella, jossa on 80 % tributyyli-*fosfaattia* (TBP) ja 20 % Exxsol™ D80 -laimenninta.

Työn kokeellisessa osiossa tehtiin uutto-, pesu- ja strippauskokeita erilaisissa olosuhteissa. Näistä kokeista saaduista näytteistä tehtiin metallianalyysijä AAS-laitteella, kokonaishappomääritykset titraamalla, fluoridimääritykset fluoridielektrodilla, sekä sulfaatti- ja alumiinimääritykset gravimetrisesti. Uutoista, pesuista ja strippauksista mitattiin faasien erottumisaikoja molemmista jatkuvuuksista, jotta niiden keskinäiset eroavuudet voitaisiin määrittää. Uuttokokeet tehtiin kahdessa eri lämpötilassa (40 °C ja 60 °C) eri faasisuhteilla. Pesu- ja strippauskokeet tehtiin 50 °C:ssa.

Uuttokokeet tehtiin viidellä eri faasisuhteella sekoittaen fosforihappoliuosta ja liuotinta 20 minuutin ajan vakio-*lämpötilassa* (40 ja 60 °C). Jokaisesta sekoituksesta mitattiin faasien erottumisaikat sekoituksen loputtua. Uuttokokeista analysoitiin jäljelle jääneet vesifaasit eli fosforihappoliuokset. Pesukokeet tehtiin käyttämällä uuttokokeista faasisuhteilla 7 ja 3 saatuja ladattuja orgaanisia faaseja ja sekoittamalla niitä 20 minuuttia 20 %:sen fosforihappopesuliuoksen kanssa. Orgaaniset faasit pestiin kahteen kertaan ja molemmista jatkuvuuksista mitattiin faasien erottumisaikat. Jäljelle jääneet pesuliuokset analysoitiin. Strippauskokeissa pesukokeissa pestyjä orgaanisia faaseja sekoitettiin ionivaihdetun veden kanssa 20 minuuttia erilaisilla faasisuhteilla. Myös strippauskokeista mitattiin erottumisaikoja ja jäljelle jääneet vesifaasit analysoitiin (ionivaihdettu vesi).

Tarkoituksena oli selvittää, kuinka hyvin epäpuhtaudet saadaan uutettua pois fosforihappoliuoksesta, jotta ne eivät siirtyisi lopulliseen tuotehappoon. Myös strippausvaiheiden määrää ja lopullisen fosforihappoliuoksen laatua selvitettiin. 40 °C:een uutossa faasisuhteella 7 askelten määrä oli 4 ja faasisuhteella 11.3 5 kappaletta. 60 °C:een uutossa samat arvot olivat 5 ja 6 kpl. Strippausaskelten määrää ei saatu selville tuloksissa esiintyneen virheen vuoksi. Epäpuhtauksien osalta voidaan todeta, että vain hyvin pieni osa siirtyy lopulliseen tuotehappoon. Tuotehappoon siirtyi vain milligramman sadas- ja tuhannesosia kustakin epäpuhtaudesta. Tällä tavalla tehtynä käytettävissä uuttosysteemissä tulisi olla viisi uuttovaihetta, kaksi pesuvaihetta ja neljä strippausvaihetta.

EXTRACTION OF THE IMPURITIES IN PHOSPHORIC ACID

Sengström, Heli

Satakunnan ammattikorkeakoulu, Satakunta University of Applied Sciences

Degree Programme in Chemical Engineering

April 2012

Supervisor 1: Vanha-aho, Tuula; principal lecturer, SAMK

Supervisor 2: Simola, Don; Chematur Ecoplanning Oy

Number of pages: 57

Appendices: 10

Keywords: phosphoric acid, impurities, extraction

The manufacturing of phosphoric acid can be carried out by two methods: wet process and thermal process. When using the wet process, the product acid contains various impurities that cannot be tolerated when the acid is used in certain applications. The most common impurities are diverse fluorides, chlorides and metals. The aim of this thesis was to find out how well these impurities can be removed from the acid by extraction, when the solvent contains 80 % of tributyl phosphate (TBP) and 20 % of ExxsolTM D80 -diluent.

In the experimental part, several extraction, washing and stripping stages were made in different circumstances. Samples were analyzed in different ways. Metal analyses were made with AAS-machine, total acid count by titration, fluoride measurements with fluoride-electrode and sulfate and aluminum analyses with gravimetric methods. While making the extractions, washings and strippings, the time of phase separation was measured from both continuances so that the differences between them could be determined. The extraction experiments were done in two temperatures (40 °C and 60 °C) with various phase ratios. The washings and strippings were made in a temperature of 50 °C.

The extractions were made in five phase ratios by mixing the phosphoric acid solution and the organic solvent in steady temperature for 20 minutes. After every mixing, the time of phase separation was metered. The remaining water phases, aka phosphoric acid solutions, were analyzed. The washing tests were carried out by using the loaded organic phases from the extractions made with phase ratios of 7 and 3. The washing was made with 20 % phosphoric acid dip by mixing the organic solvents with the dip for 20 minutes in temperature of 50 °C. The organic phases were washed two times and phase separation times were measured from both phase continuances. The remaining dips were analyzed. In the stripping stage the washed organic phases were mixed together with distilled water in different phase ratios. Separation times were also measured and remaining water phases were analyzed.

The aim of this thesis was to determine how well the impurities can be removed from the phosphoric acid. Also the amount of stripping stages and the quality of the product were studied. The needed extraction stages in 40 °C were, with phase ratio 7, 4 and with ratio 11.3 5. In 60 °C extraction the same amounts were 5 and 6. The amount of stripping stages could not be determined due to some calculation mistake. It can be said that the product acid does not contain impurities very much. Only low concentrations were measured. If this method shall be used, the extraction system should include five extraction, two washing and four stripping stages.

SISÄLLYS

1	JOHDANTO.....	5
2	UUTON TEORIAA	5
2.1	Neste-nesteuutto.....	7
2.2	Kiintoaine-nesteuutto.....	9
2.3	Uuttoliuottimet ja niiden valinta.....	11
2.3.1	Tributyylifosfaatti, TBP	14
2.3.2	Exxsol™ D80 -liuos.....	16
3	FOSFORIHAPPO	17
3.1	Valmistustavat	19
3.2	Käyttökohteet.....	21
4	TYÖN SUORITUS	24
4.1	Autenttisen fosforihapon aktiivihiilisuodatus ja COD _{Cr} -analyysi	24
4.2	Uuttokokeet.....	27
4.3	Pesukokeet	29
4.4	Strippauskokeet.....	31
5	NÄYTTEIDEN ANALYSOINTI	34
5.1	Metallianalyysit AAS-laitteella	34
5.2	Kokonaishappo	38
5.3	Sulfaatti, SO ₄ ²⁻	41
5.4	Fluoridi, F ⁻	42
5.5	Alumiini, Al.....	45
6	TULOSTEN TARKASTELU	47
7	JOHTOPÄÄTÖKSET	53
	LÄHTEET.....	56
	LIITTEET	

1 JOHDANTO

Tämän työn tarkoituksena on selvittää, kuinka hyvin märkäprosessilla tuotettu fosforihappo saadaan puhdistettua epäpuhtauksista uuttoprosessin avulla. Työssä vertailaan lämpötilan vaikutusta uuttautuvuuteen ja määritetään, kuinka monta uuttovaihetta tarvitaan, jotta fosforihappo uuttautuisi mahdollisimman hyvin. Myös lopullisen tuotteen laatu ja fosforihapposaanto selvitetään. Myös tulevaisuudessa mahdollisesti käytettävän uuttosysteemin vuokaavio määritettiin.

Fosforihappo on maailman toiseksi tuotetuin happo rikkihapon jälkeen. Fosforihappoa voidaan tuottaa tavalla, jolla tuotehappo on niin puhdasta, että se soveltuu lääke- ja elintarviketeollisuuden käyttöön tai tavalla, jonka avulla saadaan tuotettua tekniisiin sovelluksiin soveltuvaa epäpuhdasta happoa. Tässä työssä käytetään happoa, joka sisältää erilaisia epäpuhtauksia, jotka halutaan saada pois lopullisesta tuotteesta. Tavoitteena on selvittää, miten fosforihappo uuttautuu erilaisia faasisuhteita käyttäen kahdessa eri lämpötilassa orgaaniseen faasiin, miten kaksi pesuvaihetta vaikuttaa happoon ja minkälaista happoa käytetyllä tekniikalla saadaan tuotettua. Fosforihappoa uutetaan orgaaniseen faasiin, ja uutto-, pesu- ja strippausvaiheiden jälkeen saaduista vesifaasinäytteistä analysoidaan epäpuhtauksien ja hapon määrät.

Päämääränä on saada selville tarvittavien uuttoaskeleiden lukumäärä ja selvittää epäpuhtauksien käyttäytyminen uutoissa ja strippauksissa. Pesujen vaikutusta hapon puhdistumiseen arvioidaan analyysitulosten avulla. Epäpuhtauksien ja hapon analyysien tuloksia ei voitu laittaa liitteiksi tähän työhön luottamuksellisista syistä, joten tulosten tarkastelu on tehty sanallisesti.

2 UUTON TEORIAA

Uutto on yksi maailman eniten käytetyistä aineensiirtoprosesseista. Uutossa käytetään aina toisena väliaineena jotakin nestettä. Nesteuuttoa kutsutaan joskus myös liuotinuutoksi, koska käytetty uuttoliuos on yleensä jokin liuotin. Uutossa erotetaan

nesteliuoksesta eri ainesosia prosessissa, jossa uuttoliuos joutuu kontaktiin toisen liukenemattoman nesteen kanssa. Jos alkuperäisen uuttoliuoksen ainesosat jakautuvat näiden kahden nestefaasin välille eri tavoin, tapahtuu jonkinasteista erottumista, jota voidaan kutsua uuttamiseksi. /1, s. 477./

Uutoksi kutsutaan siis sellaista prosessia, jossa aineen siirtymistä tapahtuu kiintoaineesta nesteeseen tai nesteestä nesteeseen. Uutto voidaan jakaa tämän perusteella kahteen päätyyppiin: neste-nesteuuttoon ja kiintoaine-nesteuuttoon. Neste-nesteuutossa periaatteena on, että aineensiirtoa tapahtuu kahden toisiinsa liukenemattoman nestefaasin välillä ja kiintoaine-nesteuutossa aineen siirtymistä tapahtuu jostakin kiintoaineesta nesteeseen. /2, s. 146./

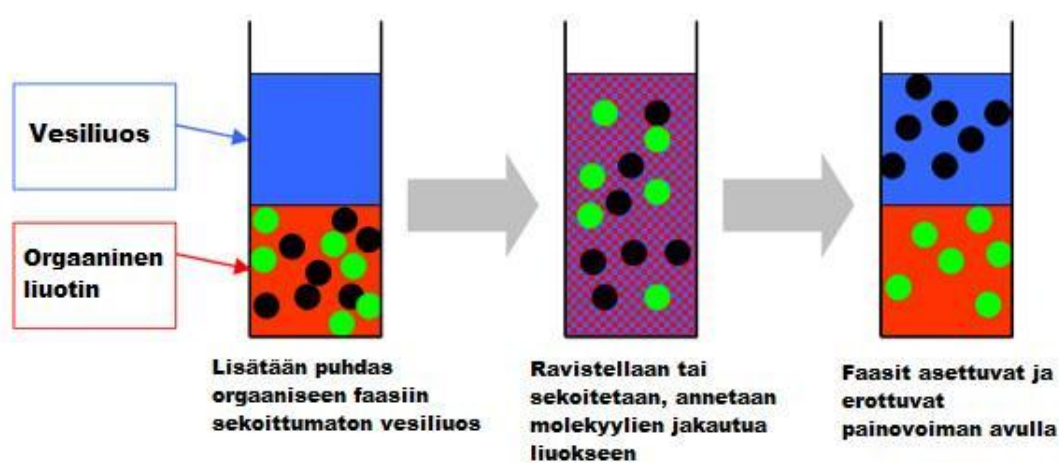
Uutto-operaation laajuutta ja sen luonteenpiirteitä voidaan tarkastella yksinkertaisen esimerkin avulla. Tässä esimerkkinä käytetään etikkahapon ja etyyliasettiin uuttamista. Kun etikkahapon vesiliuosta sekoitetaan etyyliasettiliuokseen, happoa siirtyy jonkin verran esterifaasiin eli etyyliasettiin, mutta vettä sen sijaan siirtyy vain erittäin vähän. Vesiliuoksen ja esterifaasin tiheydet ovat erilaiset silloin, kun ne ovat keskenään tasapainossa, jolloin syntyy kaksi erillistä faasia. Erilliset nestefaasit voidaan erottaa toisistaan esimerkiksi erotussuppilossa, kun sekoitus on päättynyt. Tässä tilanteessa hapon ja veden suhde esterikerroksessa on erilainen kuin alkuperäisessä liuoksessa ja myös erilainen kuin jäljellä olevassa vesiliuoksessa. Tietty erotusaste on täten saavutettu. Jäljellä oleva vesi voidaan uuttaa toistamiseen uudella esterinesteellä, jolloin happopitoisuus edelleen alenee. Tarpeeksi monen uudelleenuuttamisen jälkeen vesifaasin happopitoisuus on alentunut olemattomaksi. Uuton avulla voidaan oikeilla uuttoliuosvalinnoilla ja olosuhteilla puhdistaa muun muassa happojen epäpuhtauksia, sillä esimerkin perusteella epäpuhtaudet voidaan uuttamalla erottaa halutusta komponentista lähes kokonaan. /1, s. 477./

Uutossa käytetyillä liuoksilla on omat kutsumanimensä. Liuosta, jota ryhdytään uutamaan, kutsutaan syötteeksi. Syöte voi olla esimerkiksi märkäprosessilla valmistettu fosforihappoliuos, kuten tässä työssä. Liuottimeksi kutsutaan sitä nestettä, johon syöttö sekoitetaan. Tuote, jota uutosta on tarkoitus saada ja jonka pääosa on liuotinta, on uute. Operaatiosta poistuva syöttöliuos, jota on uutettu, on nimeltään raffinaatti. /1, s. 477./

Uuttoa voidaan hyödyntää moneen eri käyttötarkoitukseen, joista suurin osa keskittyy kemianteollisuuden tarpeisiin. Käyttökohteista kerrotaan enemmän luvuissa 2.1 ja 2.2.

2.1 Neste-nesteuutto

Kahden toisiinsa sekoittumattoman nesteen välillä tapahtuvaa aineensiiirtoa kutsutaan neste-nesteuutoksi. Kahta liuosta, joista toisessa on haluttua uutettavaa ainetta, sekoitettaessa keskenään voimakkaasti ja sen jälkeen faasien annettaessa erottua toisistaan, uutettava aine on jakaantunut molempiin nestefaaseihin eri suhteissa (kuva 1). Sekoittamalla voimakkaasti liuokset saatetaan kosketuksiin toistensa kanssa siten, että uutettava aine pystyy siirtymään toiseen liuokseen halutulla tavalla. Uutettavuutta voidaan säädellä erilaisilla faasisuhteilla ja lämpötilojen vaihtelulla. /3, s. 116./



Kuva 1: Neste-nesteuuton periaate /4./

Neste-nesteuuton voidaan sanoa olevan läheinen prosessi tislaukselle, adsorptiolle ja ioninvaihdolle. Yleisesti neste-nesteuutossa väliaineena käytetään orgaanista liuotinta, joka ei liukene veteen. Liuotin yhdistetään halutun vesiliuoksen kanssa, jolloin erotettavien aineiden pitäisi siirtyä eli uutautua vesiliuoksesta orgaaniseen liuottimeen. Kun haluttu aine on saatu uutettua orgaaniseen liuottimeen, se voidaan ottaa talteen useimmiten tislamalla tai strippaamalla, joka on uutolle käänteinen prosessi, jossa käytetään sopivaa vesiliuosta. Tällä tavalla orgaanista liuotinta voidaan käyttää

uudelleen uutossa, koska se regeneroituu alkuperäiseen muotoonsa ja on täten käytettävissä. Uuttolaitteistot ovat yleensä sellaisia, joissa uutto-, pesu- ja strippausosiot ovat yhdistettynä ja uuttoliuottimen kierrättäminen prosessissa onnistuu jatkuvatoimisesti. /3, s. 116./

Tavallisesti neste-nesteuuttoa käytetään tapauksissa, joissa erotus ei onnistu tislamalla, koska erotettava seos sisältää aineita, jotka hajoavat korkeissa lämpötiloissa. Myös silloin, kun haihtuvuuserojen pienuus komponenttien välillä estää erottamisen tislamalla, neste-nesteuutto on käyttökelpoinen erotusmenetelmä. Myös aseotrooppisten seosten erottaminen on yksi yleisimmistä neste-nesteuutto-operaatioista. Neste-nesteuuttoa käytetään pääasiallisesti orgaanisen kemian alalla, kuten öljynjalostusteollisuudessa ja lääkeaineteollisuudessa. Neste-nesteuuttoa käytetään myös metallisuolojen erotukseen liuoksista ja jossain määrin myös jätevesien puhdistuksessa. /3, s. 116./

Neste-nesteuutolla on monenlaisia muitakin sovelluksia, joihin sitä voidaan hyödyntää. Osittain uutto kilpailee muiden erotusmenetelmien kanssa ja osittain se näyttää olevan ainoa käytettävissä oleva operaatio. Silloin, kun uutto kilpailee muiden erotusoperaatioiden kanssa, kustannuspuoli muodostuu tärkeäksi. Esimerkiksi tislauksen ja höyrystyksen hyvä puoli on se, että ne tuottavat puhtaita aineita suoraan ilman lisäjalostusta. Toisaalta taas neste-nesteuutto tuottaa sellaisia uusia liuoksia, joita täytyy edelleen erottaa ja erotus useimmiten tehdään juuri tislamalla tai höyrystämällä. Tällöin molemmat tavat ovat kytköksissä toisiinsa, eivätkä sulje pois kumpaakaan vaihtoehtoa. Uutto on taloudellisempi vaihtoehto muun muassa silloin, kun kyseessä on laimeat liuokset, joissa vesi täytyy höyrystää tislauksessa, koska useimpien orgaanisten liuottimien höyrystyslämpö on oleellisesti pienempi kuin veden. Tislauksessa orgaaniset liuottimet höyrystyisivät ennen vettä, jolloin erottuminen ei olisi haluttua. /1, s. 478–479./

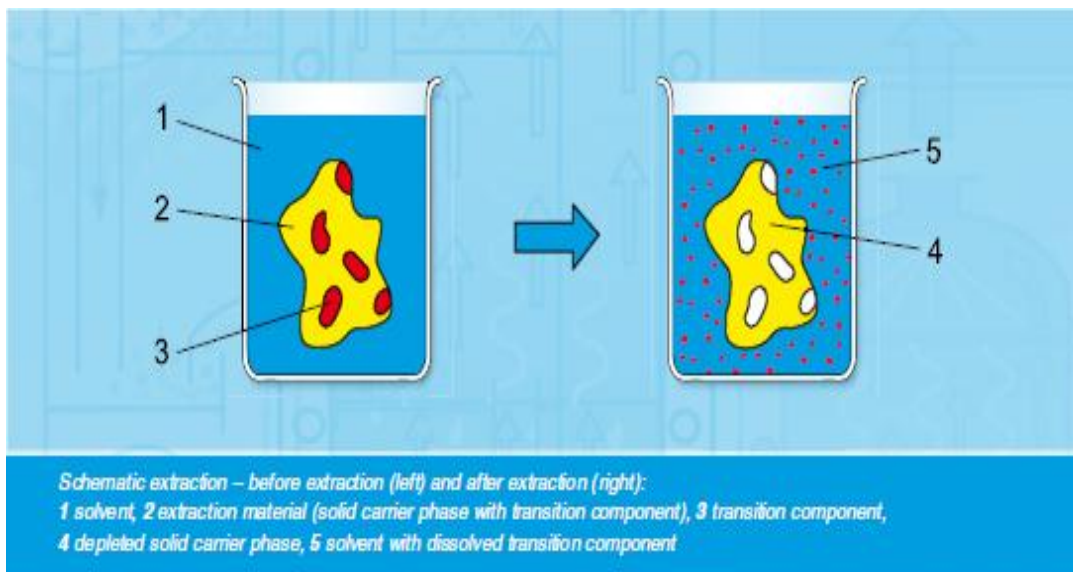
Neste-nesteuuttoa voidaan käyttää myös silloin, kun joku kemiallinen reaktio halutaan korvata prosessissa. Kemialliset menetelmät kuluttavat paljon reagensseja ja johtavat sivutuotteiden muodostumiseen, jolloin sivutuotteiden poisteongelmat lisäävät kustannuksia. Uutto, joka ei käytä mitään kemiallista lisäainetta tai synnytä sivutuotteita, voi olla huokeampi. Esimerkiksi metallien erotuksessa toisistaan uutto on

taloudellisesti perusteltu operaatio. Jopa halpahintaisten metallien, kuten kuparin, ja epäorgaanisten kemikaalien, kuten fosforihapon ja boorihapon, puhdistus voidaan taloudellisesti suorittaa uuttamalla. /1, s. 478–479./

Tislauksessa, jossa höyryfaasi muodostuu nesteestä nestettä lämmittämällä, höyry ja neste koostuvat samoista aineista ja ovat siitä syystä kemiallisesti hyvin samankaltaisia. Saavutettu erotus riippuu täten aineiden erilaisista höyrynpaineista. Neste-nesteuutossa sitä vastoin suurin osa kahden faasin ainesosista on kemiallisesti hyvin erilaisia ja tämä tekee erotuksen mahdolliseksi. Esimerkiksi aromaattisia hiilivetyjä, joilla on likimain sama moolimassa, on mahdotonta erottaa tislamalla, koska niiden höyrynpaineet ovat likimain samat. Ne voidaan kuitenkin helposti erottaa toisistaan uuttamalla jollakin lukuisista sopivista liuottimista. Tällöin neste-nesteuutto on ainoa mahdollinen erotusmenetelmä. Myös monia farmaseuttisia tuotteita (esimerkiksi penisilliiniä), tuotetaan niin mutkikkaina seoksina, että ainoastaan neste-nesteuutto on järkevä erotusmenetelmä. /1, s. 478–479./

2.2 Kiintoaine-nesteuutto

Kiintoaine-nesteuutto on prosessi, jossa kiintoaineessa oleva jokin arvokas tai haluttu komponentti pyritään siirtämään nesteeseen. Kiintoaine-nesteuuton periaatekuvasta (kuva 2) selviää uuton yksinkertaistettu periaate. Jotta uutto voisi onnistua, täytyy nesteen ja kiinteän aineen välillä olla mahdollisimman suuri rajapinta. Sopiva raekoko uuttoa ajatellen saadaan, kun materiaali ensin murskataan ja hienonnetaan. Kiintoaine-nesteuutossa käytettäväksi liuottimeksi valitaan tilanteen mukaan kulloinkin soveltuva neste. Uuttonesteen vaatimuksia ovat muun muassa regeneroitavuus uudelleenkäyttöä varten ja liunneen aineen poistettavuus uuttonesteestä taloudellisesti. /2, s. 146–147./



Kuva 2: Kiintoaine-nesteuuton periaate /5./

Kun halutaan siirtää yksi tai useampia komponentteja kiinteästä seoksesta liuokseen, uutto on suosituin ratkaisu. Kiintoaine-nesteuutto on yksi kemianteollisuuden vanhimmista operaatioista ja sillä on monia nimiä. Nimitykset riippuvat jollain tasolla käytetystä tekniikasta. Alun perin uutto viittaa prosessiin, jossa neste johdetaan kiinteän aineen muodostaman patjan läpi. Kyseistä operaatiota kutsutaan perkolaatioksi. Nykyään sana uutto on operaation yleisnimitys riippumatta siitä, millä tavoin se suoritetaan. /1, s. 717–719./

Metallurginen teollisuus on ehkä kaikista teollisuuden aloista uutto-operaatioiden suurin käyttäjä. Uuttamalla erotetaan jatkuvasti runsaasti muun muassa epätoivottuja sivuaineita sisältävien mineraalien arvokasta materiaalia. Esimerkiksi kuparimineraaleja ja kultaa erotetaan malmeista kiintoaine-nesteuuton avulla. Uutolla on suuri merkitys myös alumiinin, koboltin, magnesiumin, nikkelin ja sinkin metallurgisissa prosesseissa. Monia luonnossa esiintyviä orgaanisia aineita erotetaan alkuperäisestä aineestaan uuttamalla. Esimerkiksi sokeria uutetaan juurikkaista kuumalla vedellä, myös kasviöljyjä otetaan talteen siemenistä, kuten soijapavuista ja puuvillan siemenistä, uuttamalla niitä orgaanisiin liuottimiin. Monia farmaseuttisia tuotteita erotetaan kasvien juurista ja lehdistä uuttamalla. Tee ja kahvi valmistetaan sekä kotiloisissa että teollisesti uutto-operaatiota käyttäen. /1, s. 717–719./

2.3 Uuttoliuottimet ja niiden valinta

On olemassa suuri määrä nesteitä, jotka voidaan valita käytettäväksi uutossa. Uut-
tonesteille on määritelty erilaisia ominaisuuksia, joiden perusteella valinnat tehdään.
On kuitenkin varsin epätodennäköistä löytää sellainen neste, jolla olisi kaikki uuttoon
halutut ominaisuudet ja tämän vuoksi kompromissien teko on yleensä välttämätöntä.
Nesteille on yleisesti määritelty muutamia ominaisuuksia, jotka ovat: selektiivisyys,
jakaantumiskerto, liukenemattomuus, uudelleenkäytettävyys, tiheys, faasien välinen
jännitys, kemiallinen aktiivisuus, viskositeetti, höyrönpaine, jäätymispiste, myrkyt-
tömyys, syttymättömyys ja hinta. /1, s. 488–489./

Selektiivisyydellä tarkoitetaan erotustekijää, joka kertoo liuottimen tehokkuuden
erottaa kaksi komponenttia toisistaan. Jos merkitään liuotinta kirjaimella B ja kahta
komponenttia kirjaimilla A ja C, selektiivisyys- eli erotustekijä mitataan vertaamalla
komponentin A ja komponentin C suhdetta uuttofaasissa ja raffinaattifaasissa, kun
kyseessä on tasapainotilanne. Kaavana erotustekijä määritellään seuraavasti (1):

$$\beta = \frac{\frac{A:n\ massaosuus\ uuttofaasissa}{C:n\ massaosuus\ uuttofaasissa}}{\frac{A:n\ massaosuus\ raffinaattifaasissa}{C:n\ massaosuus\ raffinaattifaasissa}} \quad (1)$$

Selektiivisyyden täytyy olla suurempi kuin yksi, jotta uutto-operaatio olisi mahdolis-
ta toteuttaa. Mitä suurempi selektiivisyyden arvo on, sitä parempi. Jos selektiivisyys
on yksi, erottaminen uuttamalla on mahdotonta. Selektiivisyys vaihtelee kompenen-
tin A konsentraatiosta riippuen. /1, s. 488–489./

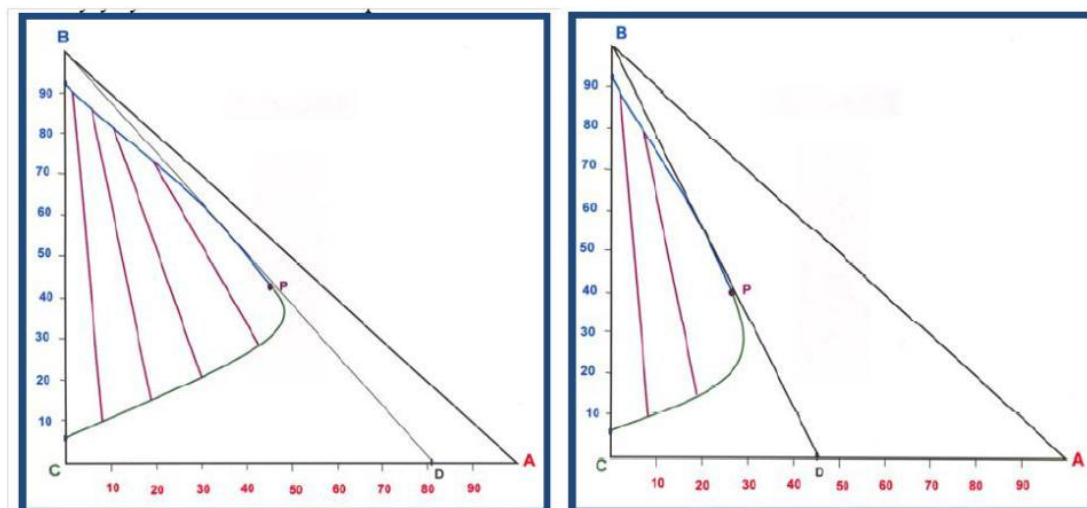
Kahden toisiinsa sekoittumattoman nesteen välillä tapahtuva yhdisteiden jakautumi-
nen noudattaa niin sanottua jakaantumislakia. Tässä esimerkissä merkitään siirtyvää
ainetta kirjaimella A selkeyden vuoksi. Aineiden siirtyminen faasista toiseen tapah-
tuu potentiaalimuutosten kautta. Kun kaksi nestettä, jotka ovat toisiinsa sekoittumat-
tomia ja toinen neste sisältää ainetta A, ovat rajapintansa välityksellä kosketuksissa
toisiinsa, ainetta A alkaa siirtyä toiseen nesteeseen. Ainetta A siirtyy siihen faasiin,
jossa sen kemiallinen potentiaali on alempi. Ainetta siirtyy niin kauan, kunnes aine
saavuttaa tasapainon, jossa sen kemiallinen potentiaali on molemmissa faaseissa sa-

ma. Kun kemialliset potentiaalit ovat tasapainossa eri faaseissa, siitä seuraa tasapainovakio, joka on kaavan (2) mukainen:

$$K = \frac{a_A(2)}{a_A(1)} \approx \frac{c_A(2)}{c_A(1)}. \quad (2)$$

Aineen A aktiivisuuksien (α_A) sijasta kaavassa voidaan hyvin käyttää konsentraatioita (c_A), jotka ovat verrannollisia keskenään. /6./ Tätä edellä kuvattua ilmiötä kutsutaan jakaantumislainsiksi. Lain mukaan liuenneen aineen konsentraatioiden suhde pysyy vakiona ulkoisten olosuhteiden, kuten lämpötilan, ollessa muuttumattomia. /7./ Uuttoliuottimien valintaan jakaantumisvakio vaikuttaa siten, että suuret jakaantumisvakion arvot ovat toivottuja, koska silloin uuttoliuotinta tarvitaan vähemmän kuin pienillä jakaantumisvakion arvoilla. Vaikka jakaantumisvakion ei välttämättä tarvitse olla suurempi kuin yksi uuton onnistumiseksi, on kuitenkin toivottavaa säästää liuotinkustannuksissa valitsemalla suuremman jakaantumisvakion arvon omaava liuotin. /1, s. 488–489./

Uuttoliuottimen liukenemattomuudella on vaikutusta siihen, miten uutto-operaation uuttautuminen tapahtuu. Erilaiset liukenevuudet liuotinten välillä erotetaan piirtämällä uutosta kuva, jossa uuttautuvuutta kuvataan seosaukolla. Kuvassa kolmion sivuilla on jokainen komponentti (A-C) ja asteikolla prosentit (kuva 3). Piirrettäessä pisteestä B seosaukkoviivan sivuaja, saadaan sivuajan ja kolmion sivun AC leikkauspiste D. Ainoastaan sellaisia A:n ja C:n seoksia, joiden koostumus piste on välillä CD, voidaan uuttaa käyttämällä liuotinta B uuttoliuottimena. Sellainen liuotin, jota käyttämällä saadaan mahdollisimman suuri seosaukko, on parempi kuin sellainen liuotin, jolla saadaan pieni seosaukko. /1, s. 488–489./



Kuva 3: Suuri ja pieni uutettavuusalue /1./

Uuttoliuottimen talteenotto-ominaisuudet ovat tärkeitä, koska aina on välttämätöntä ottaa uuttoliuotin talteen, jotta se voidaan käyttää uudelleen systeemissä. Talteenotto tehdään yleensä tislauksen avulla. Sen komponentin, jota uuttoliuoksessa on vähemmän, on oltava helpommin haihtuva komponentti tislauksessa, jolloin lämpökustannukset jäävät pieniksi. /1, s. 488–489./

Kun uutto suoritetaan vaiheittain jatkuvatoimisena operaationa, täytyy muodostuvien faasien erottua helposti toisistaan. Kun kylläisen uuttoaasin ja kylläisen raffinaattifaasin tiheydet eroavat toisistaan riittävästi, uutto onnistuu helposti. Uuttoliuotinta valittaessa, mitä suurempi tiheysero on, sitä paremmin uutto onnistuu. /1, s. 488–489./

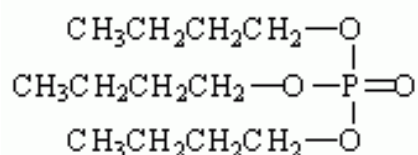
Uuton loppuvaiheessa sekoituksen loputtua muodostuu nesteiden välille emulsiota, jonka erottuminen voi kestää pitkiäkin aikoja. Faasien välillä olevat jännitykset vaikuttavat emulsion yhtymiseen faasienerotusvaiheessa. Mitä suurempi faasien välinen jännitys on, sitä nopeammin emulsioiden yhtyminen tapahtuu. Huono puoli siinä on, että toisen nesteen hajaantuminen toisessa nesteessä vaikeutuu, kun jännitykset ovat suuria. Yhtymisellä on yleensä kuitenkin suurempi merkitys ja faasien välisen jännityksen tulisi sen takia olla suuri, kun mietitään sopivaa liuotinta. /1, s. 488–489./

Uuttoliuottimen tulee olla kemiallisesti stabiili ja inerti systeemin kaikkien muiden komponenttien sekä käytettyjen materiaalien suhteen. Viskositeetin, höyrynpaineen

ja jäätympisteeseen tulee olla matalia, jolloin käsittely ja varastointi ovat helppoja. Muita uuttoliuksille välttämättömiä ominaisuuksia ovat myrkyttömyys, syttymättömyys ja hinta. Uutossa liuotin ei saa aiheuttaa myrkyttymis- eikä syttymisvaaraa missään tilanteessa. Hinta on tietenkin tärkeää, jotta uutto-operaation käyttö pysyisi mahdollisimman taloudellisena ja järkevänä erotusmenetelmänä. /1, s. 488–489./

2.3.1 Tributyylifosfaatti, TBP

Tributyylifosfaatti, TBP, on yksi eniten tutkituista uuttoliuottimista. TBP:n kemiallinen kaava on $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_3\text{PO}$ ja rakennekaava on esitetty kuvassa 4. TBP on hyvin vahva, aproottinen (eli kykenemätön luovuttamaan vetyioneja) ja polaari-inen (sisältää molekyyliä, joissa on sekä elektronegatiivinen että -positiivinen pää) liuotin. /8./ TBP on neutraali liuotin, jota voidaan käyttää sekä happojen että metallisuolojen uuttamiseen vesiliuoksista. Suositelluimmat olosuhteet sen käyttämiseksi metallien erottamiseen ovat vahvat happoliuokset tai väkevät kloridi- tai nitraattiliuokset. TBP:n erottamisominaisuudet perustuvat siihen, että se muodostaa metallionien kanssa yhteensopivia sidoksia, kun taas oksoniumionit, H_3O^+ , ja vesimolekyylin sisältävät dissosioitumattomat hapot sitoutuvat TBP:iin vain vetysidosten avulla. Yleensä nämä ionit esiintyvät vesiliuoksissa, jolloin metallien, happojen ja veden yhdenaikainen uuttautuminen voidaan havainnoida TBP-uutossa. Tämä tarkoittaa, että vesiliuoksen ainesosat kilpailevat TBP-liuoksesta. TBP sitoo vettä itseensä 25 asteen lämpötilassa suunnilleen 6 %:n verran. Veden absorptio lisää orgaanisen faasin tilavuutta ja muuttaa liuoksen viskositeettia ja tiheyttä. /9, s. 3–5./



Kuva 4: TBP:n rakennekaava /10./

Sellaisenaan tributyylifosfaattia käytetään synteettisten hartsiliuosten ja luonnonkumin valmistuksessa. TBP:a voidaan lisätä myös selluloosapohjaisten muovien, sekä synteettisten hartsien paloa hidastavaksi pehmentimeksi. Myös pigmenttitahnojen iskosaineena voidaan käyttää TBP:a. Lämpötila ei vaikuta merkittävästi TBP:n vis-

kositeettiin, joten sitä voidaan hyödyntää lentokoneiden hydraulinesteiden valmistusprosessissa. TBP on myös voimakas kostutinaine, joten sitä käytetään tekstiili- ja liimateollisuudessa kostuttimena. TBP:a käytetään yleisesti uuttoliuottimena neste-nesteuuttoprosesseissa. Se soveltuu maametallimineraalien ja platinaryhmän metallien erotteluun ja eristämiseen sekä uraanin ja toriumin rikastamiseen. Sitä käytetään myös yleisesti märkäprosessilla valmistetun fosforihapon, sekä typpi- ja suolahapon puhdistamiseen. TBP:a voidaan käyttää lantanoidien erottamiseen typpihappoliuoksista, uraanin puhdistamiseen malmirikasteista, uraanin ja plutoniumin erottamiseen ja jalostamiseen ydinpolttoaineista, arseenin poistoon kuparielektrolyyteistä ja erittäin puhtaan zirkoniumin tuottamiseen. /9, s. 36–38./

TBP on voimakas liuotin myös orgaanisille hapoille. Sen vuoksi sitä voidaan käyttää orgaanisten happojen uuttamiseen vesiliuoksista ja happamien orgaanisten komponenttien erottamiseen kaasuseoksista. TBP absorboi hyvin myös kaasuja, kuten rikkivetyä (H_2S) ja typpimonoksidia (NO), jolloin sitä voidaan hyödyntää kaasujen pesuprosesseissa. TBP:a voidaan käyttää myös vaahdonestoaineena. /8./

TBP erottaa lukuisia orgaanisia ja epäorgaanisia happoja. Happojen uuttautumista TBP:lla voidaan parantaa tekemällä haposta laimeaa ja kasvattamalla sen sisältämien molekyylien kokoa. Hapot uuttautuvat helpommin vesiliuoksista, joissa on myös ei-uuttautuvaa suolaa kuten natriumkloridia, $NaCl$, verrattaessa puhtaiden happoliuosten uuttautumiseen. /9, s. 3–5./

Yksi TBP:n merkittävimmistä ominaisuuksista on sen stabiilius, kun se saatetaan kosketuksiin happojen vesiliuoksien kanssa. Vaikka TBP:a voidaan käyttää sellaiseenaan laimentamattomana uuttoliuottimena, laimennetaan sitä kuitenkin useimmissa sovelluksissa jollain haihtumattomalla alifaattisella hiilivetyliuoksella. Useimmiten laimenninta lisätään TBP:iin 20–75 %. Laimentaminen alentaa yleensä orgaanisen faasin viskositeettia ja tiheyttä ja usein se myös lyhentää faasien erottumisaikaa. /9, s. 23–25./

2.3.2 Exxsol™ D80 -liuos

Exxsol™ D80 -liuosta kuvaillaan ”dearomatisoiduksi” alifaattiseksi hiilivetyliuottimeksi. ”Dearomatisointi” tarkoittaa prosessia, jossa seoksesta poistetaan aromaattisia yhdisteitä. /11./ Alifaattisilla yhdisteillä tarkoitetaan sellaisia yhdisteitä, jotka ovat avoketjuisia eli asyklisiä orgaanisia yhdisteitä. /12./ Suurimmaksi osaksi Exxsol™ D80 sisältää tavallisia parafiineja, isoparafiineja ja sykloparafiineja. Sykloparafiinien osuus on kuitenkin niin alhainen, että liuos on alifaattinen, vaikka se sisältääkin jonkin verran sykloyhdisteitä. /13./

Tässä työssä Exxsol™ D80 -liuosta käytettiin orgaanisessa faasissa tributyylifosfaatin (TBP:n) laimentimena, koska tutkimuksissa on todettu, että pelkkä TBP ei ole paras mahdollinen uuttoliuotin tämänkaltaisessa uutossa. Liuosta lisättiin orgaaniseen faasiin 20 % koko orgaanisen faasin määrästä.

Exxsol™ D80:tä käytetään nestemäisenä liuottimena maaleissa ja päällysteissä, kulutushyödykkeissä, painomusteissa sekä maatalouden kemiallisissa sovelluksissa. Liuosta käytetään myös jonkin verran sovelluksissa, jotka ovat kosketuksissa ruoan kanssa (esimerkiksi alumiinifolio). Vaikka tuotetta ei myydäkään yleisesti suoraan tavalliseen kuluttajakäyttöön, se voi olla ainesosana kulutushyödykkeissä ja kaupallisissa tuotteissa, kuten muun muassa metallintyöstöliuottimissa ja päällysteissä. /13./

Exxsol™ D80 on tulenarka materiaali, joka höyrystyessään voi muodostaa palavia yhdisteitä ja joka voi leimahtaa tai räjähtää kipinästä. Liuoksen leimahduspiste on suunnilleen 80 °C. Sillä on suhteellisen korkea höyrynpaine ja sitä pitää käsitellä vain sellaisessa ympäristössä, jossa on riittävä ilmanvaihto ja jossa ei ole minkäänlaisia syttymislähteitä, kuten avotulta, staattisen sähkön lähteitä tai suojaamattomia valokatkaisimia. Exxsol™ D80 -liuos hajoaa biologisesti nopeasti eikä kestä ympäristössä kauaa. Liuoksen liukoisuus veteen ja haihtuvuus ovat hyvin alhaiset. /13./

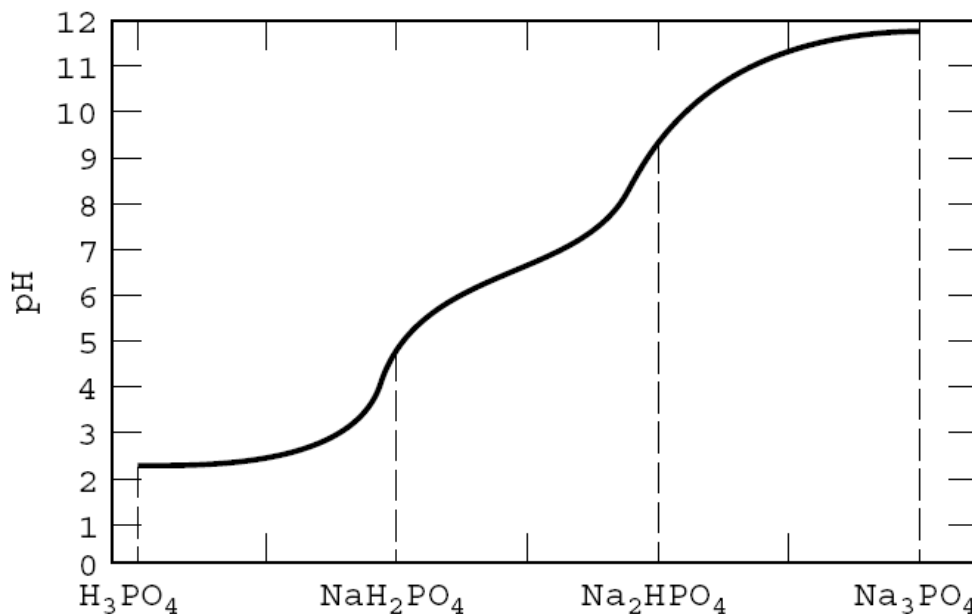
Kaiken kaikkiaan Exxsol™ D80 -liuos on teollisuudessa laajalti käytetty liuotin. Exxsol™ D80 -liuos on myrkytöntä, mutta voi aiheuttaa keuhkovaurioita, jos sitä joutuu nielun kautta hengityselimiin. Liuos ei aiheuta haitallisia terveys- tai ympäristövaikutuksia pitoisuuksissa, joissa se yleensä esiintyy käytettäessä. /13./

3 FOSFORIHAPPO

Fosfori fosfaatin muodossa on elintärkeä alkuaine kaikelle elämälle. Luonnollisten fosforia sisältävien lannoitteiden, kuten luiden ja kalojen, käytöstä on historiassa monia merkintöjä. Modernin fosfaattiteollisuuden synty voidaan ajoittaa 1800-luvun puoliväliin, jolloin fosforilannoitteiden valmistaminen aloitettiin. Kaikista kaupallisimpien fosforia sisältävien materiaalien käyttö perustuu fosforihappoon ja fosfaattisuoloihin. /14, s. 1./

Fosforihapot voidaan määritellä polveutuvan fosforioksidaista, joissa fosforiatomi on sen +5 hapetusasteella. Nämä yhdisteet muodostuvat $M_2O - P_2O_5$ -systeemillä, missä M tarkoittaa yhtä kationiekvivalenttia, esimerkiksi H^+ , Na^+ , $0.5 Ca^{2+}$ ja niin edelleen. Fosforioksidin molekyylikaava on oikeastaan P_4O_{10} , mutta tähän oksidiin viitataan yleisimmin sen empiirisellä kaavalla P_2O_5 . /14, s. 1./

Fosforihappo on kolmenarvoinen happo, jonka ensimmäinen vetyioni on erittäin voimakkaasti ionisoituva, jolloin se helposti irtautuu fosforihaposta. Hapon toinen vetyioni on taas kohtuullisesti ionisoituva ja kolmas erittäin heikosti ionisoituva. Fosforihapon happovakioiden arvot ovat $K_1 = 7,1 \cdot 10^{-3}$, $K_2 = 6,3 \cdot 10^{-8}$ ja $K_3 = 4,4 \cdot 10^{-13}$. Titratessa fosforihappoa natriumhydroksidilla, NaOH, titrauskäyrältä (kuva 5) voidaan erottaa selkeästi kahden ensimmäisen ekvivalenttipisteen paikat, mutta kolmatta ei pystytä titraamalla erottamaan luotettavasti. Kolmatta ekvivalenttipistettä ei siis voida määrittää titrauksen avulla.



*Kuva 5: Fosforihapon, H_3PO_4 , ja natriumhydroksidin, $NaOH$, välinen titrauskäyrä
/14, s. 38./*

Erilaisissa fosforihapoissa muodostuu laajamittaisia vetysidoksia. Väkevässä fosforihappoliuoksessa (86 % H_3PO_4), H_3PO_4 -ryhmät ovat liittyneet toisiinsa vetysidoksilla. Laimeammassa liuoksessa (75 % H_3PO_4) ryhmät ovat kiinnittyneet vetysidoksilla vesihilaan. Erilaiset muodostumistavat ja yhteenliittymät vaikuttavat liuosten fysikaalisiin ominaisuuksiin, kuten höyrynpaineeseen. /14, s. 4./

Fosforihappo on melko reagoimaton huonelämpötilassa. Joskus se toimii erilaisissa sovelluksissa rikkihapon korvikkeena sen hapettamiskykyjen puutteen vuoksi. /14, s. 3./ Puhtaalla fosforihapolla ei ole minkäänlaisia hapettamisvoimia ja se on luokiteltu ei-hapettavaksi hapoksi, kuten laimennettu rikkihappokin. Kaupallinen fosforihappo sisältää yleensä kuitenkin epäpuhtauksia, kuten fluorideja ja klorideja, jotka merkittävästi lisäävät sen syövyttävyyttä. Hapettavia ainesosia, kuten rautasuoloja, voi myös esiintyä ja ne aiheuttavat korroosiota. /15./

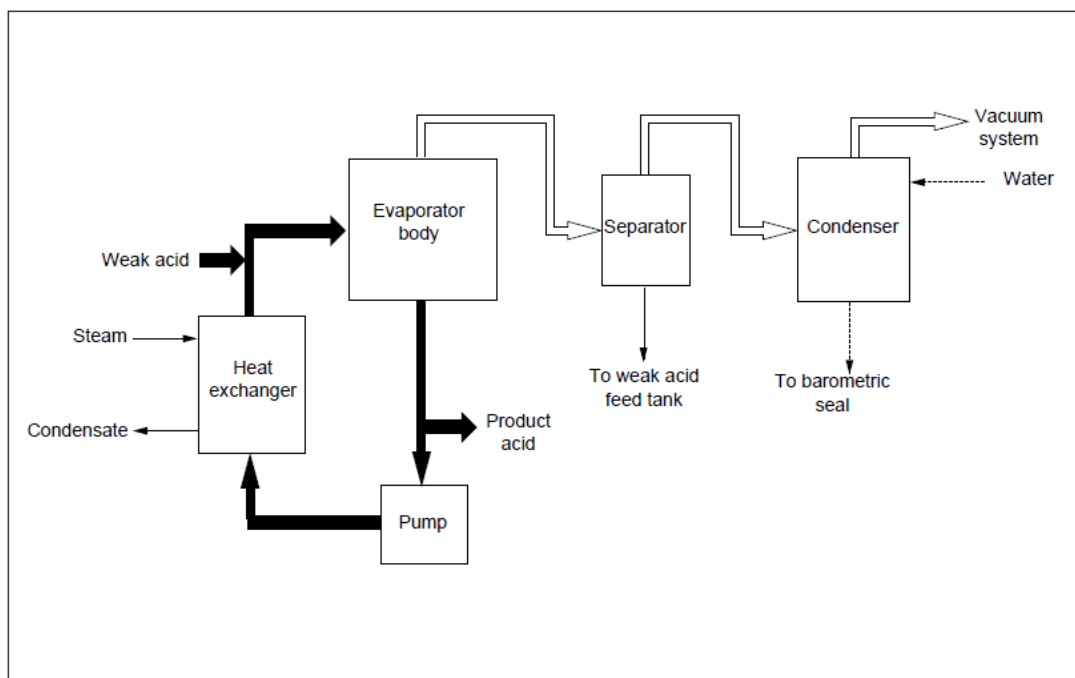
Fosforihapon pelkistymistä vahvoilla pelkistimillä, kuten vetykaasulla ja hiilellä, ei tapahdu mitattavissa määrin alle 350–400 asteessa. Korkeammassa lämpötiloissa happo reagoi useimpien metallien ja niiden oksidien kanssa. Fosforihappo on vah-

vempi kuin etikka-, oksaali-, pii- ja boorihapot, mutta heikompi kuin rikki-, typpi-, suola- ja kromihapot. /14, s. 3./

3.1 Valmistustavat

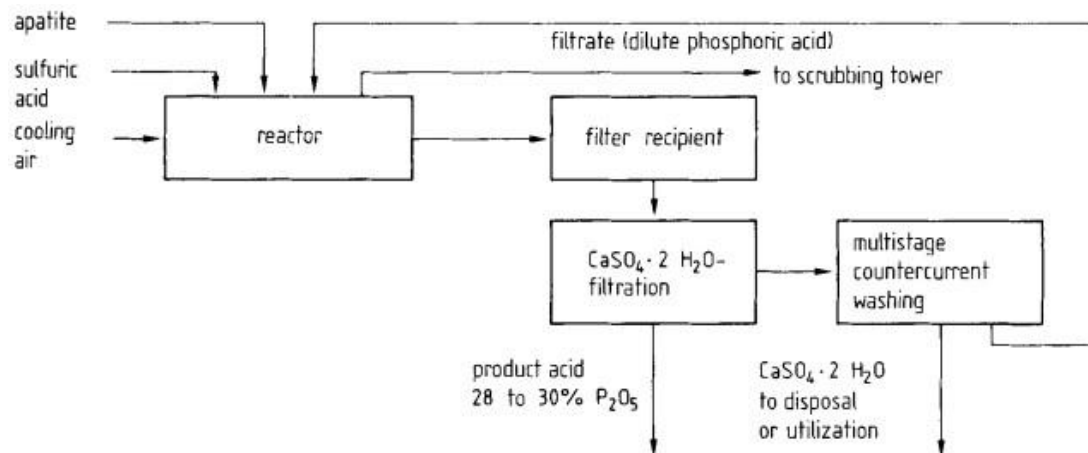
Mineraalihapoista fosforihappoa valmistetaan maailmassa toiseksi eniten rikkihapon jälkeen. Fosforihappoa käytetään eniten fosfaattisuolojen valmistuksessa, eikä niinkään sellaisenaan hapona. Markkinat ovat erottautuneet toisistaan sen perusteella, kuinka puhdasta fosforihappo on. Fosforihappoa tuotetaan yleensä kahdella eri tavalla: märkäprosessilla tai termisellä uunitekniikalla. Termisellä tekniikalla happoa tuotetaan suhteellisen vähän korkean hinnan vuoksi, vaikka se onkin huomattavasti puhtaampaa kuin märkäprosessilla tuotettu happo. Märkäprosessilla fosforihappoa voidaan tuottaa enemmän halvemmalla, mutta puhtaus ei ole kaikista parhain mahdollinen. Sen vuoksi märkäprosessihappoa käytetään yleisimmin lannoitteiden ja eläinten lisäravinteiden valmistukseen. Märkäprosessihappoa voidaan kuitenkin puhdistaa liotinuuttoprosessilla teknisten ja ruokatuotteiden valmistukseen kelpaavien fosfaattisuolojen valmistusta varten. /14, s. 4./

Yksinkertaistetusti esitettynä termisessä valmistusprosessissa fosforihappo valmistetaan alkuainefosforista, jolloin valkoinen (tai keltainen) fosfori poltetaan ylihapekkaissa olosuhteissa fosforipentoksidiksi, P_2O_5 . Saatu fosforipentoksidi hydratoidaan eli siihen lisätään vettä, jolloin syntyy lämpöä. Lopuksi fosforipentoksidi poltetaan. Poltossa ja hydrataatiosta syntyneet lämmöt poistetaan systeemistä ja fosforihapposumu kerätään talteen ja sumu johdetaan veteen, jolloin tuotteena saadaan fosforihappoliuos. Tuotetun hapon väkevyyttä kontrolloidaan lisätyn veden määrällä ja jäähdyttämispotentiaalin perusteella. Kuvassa 6 on tarkemmin esitettynä termisellä prosessilla valmistetun fosforihapon vuokaavio. /14, s. 4./



Kuva 6: Fosforihapon valmistaminen termisellä prosessilla /16./

Märkäprosessilla tuotetaan yli 90 % koko maailman tuottamasta maataloudellisiin tarkoituksiin käytetystä fosforihaposta. Vaikka vain pientä osaa märkäprosessilla tuotetusta fosforihaposta käytetään erilaisiin ruoka- ja teknillisiin sovelluksiin, on se kuitenkin koko märkäprosessituotannosta merkittävä osuus. Pääpiirteittäin märkäprosessihappo valmistetaan sulattamalla fosfaattikiveä (kalsiumfosfaattia) rikkihapon avulla. Saatavuuden mukaan myös muita happoja, kuten suolahappoa, voidaan käyttää, mutta rikkipohjaiset prosessit ovat kaikista yleisimpiä. Lopuksi fosforihappo erotetaan saadusta kalsiumsulfaattilietteestä suodattamalla. Suodattaminen vaatii tietynlaiset olosuhteet fosfaattikiven sulatukselle, koska kalsiumsulfaattilietettä voi muodostua eri tavoilla, jotka vaikuttavat suodatuksen onnistumiseen huomattavasti. Kuvassa 7 on esitetty märkäprosessilla tuotetun fosforihapon vuokaavio. /14, s. 7./



Kuva 7: Fosforihapon valmistaminen märkäprosessilla /17./

3.2 Käyttökohteet

Suurin osa maailmalla käytetystä märkäprosessilla valmistetusta fosforihaposta menee lannoitteiden valmistukseen. Loput märkä- ja termisellä tekniikalla tehdystä haposta on teknistä ja ruoka-ainelaatua, jota markkinoidaan erilaisina fosfaattisuoloina monenlaiseen käyttöön. Teknistä ja ruoka-ainelaatuista happoa käytetään monissa sovelluksissa, muun muassa metallien käsittelyssä, tulenkestävissä materiaaleissa, katalyytteinä sekä ruoissa ja juomissa lisäaineena. Fosforihappoa käytetään monien happamien kovien pintojen (laattojen, posliinin, metallin) puhdistus- ja desinfiointiaineissa, sekä myös ruoan valmistukseen käytettävien laitteistojen puhdistukseen. Fosforihappo on myös hyvä peittausaine, joka jättää teräksen pinnalle ohuen rautafosfaattikerroksen, joka lisää teräksen ruostumisestokkyä. Fosforihappoa käytetään myös yhdessä typpihapon kanssa alumiinin kemialliseen kiillottamiseen ennen kuin alumiini käsitellään anodisesti eli sen pintaan kasvatetaan suojaava oksidikerros sähkökemiallisen prosessin avulla. Myös kuparia ja messinkiä voidaan kiillottaa fosforihapon avulla. Erilaisia käyttökohteita on merkitty kuvaan 8. /14, s. 10–12./



Kuva 8: Fosforihapon käyttökohteita /19./

Fosforihappo on tärkeä teollisuudessa käytetty happo, jolla on monia käyttökohteita monipuolisissa teollisissa sovelluksissa. Yksi tavallisimmista fosforihapon käyttökohteista on ruosteenpoisto erilaisten metallien pinnalta. Fosforihappoa voidaan käyttää ruosteen poistajana levittämällä happoa suoraan ruostuneelle raudalle, terästyövälineille tai muille ruostuneille pinnoille. Fosforihappo muuntaa punaruskean raudan, rauta(III)oksidin (ferrioksidi, Fe_2O_3), mustaksi ferrifosfaatiksi, FePO_4 . Fosforihappokäsittelyn jälkeen ferrifosfaatipinta voidaan hangata pois, jolloin uutta puhdasta metallipintaa tulee esiin. Yleensä tarvitaan kuitenkin useita fosforihappokäsittelyjä ennen kuin kaikki ruoste saadaan poistettua metallin pinnalta. Musta fosfaatipinnoite voidaan myös jättää paikalleen, jolloin se toimii korroosiosuojana. Ruosteenpoistajana käytettävä fosforihappo on useimmiten vihertävä liuos, jonka ominaisuuksien vuoksi se soveltuu esineiden upottamiseen. /18./

Fosforihappo laimennettuna liuoksena on myrkytön ja sillä on miellyttävän hapan maku samalla tavalla kuin monella muulla tavallisella hapolla, kuten sitruuna- ja etikkahapolla, mutta maku ei ole hedelmäinen kuten orgaanisilla hapoilla. Tämän vuoksi happoa käytetään yleisesti kolajuomien kirpeänä makuaineena. Tämä käyttö

on aiheuttanut väittelyä liittyen terveysvaikutuksiin, joita fosforihapolla saattaa olla ihmiskehossa. Tutkimuksia mahdollisista vaikutuksista ihmiseen valmistellaan koko ajan. /18./

Fosforihappoa käytetään myös proteiinin happamoittajana, puskurointiaineena hillojen ja hyytelöiden valmistusprosesseissa, ravintoaineena antibioottien valmistuksessa sekä puhdistusreagenssina sokerin jalostamisessa. Muita fosforihapon käyttökohteita ovat puun ja kankaiden palosuojakäsittelyt, höyrykattiloiden puhdistus, lasin valmistuksessa sameuden hallinta, tekstiilien värjääminen sekä litografinen (kivipaino-) kaiverrus. /14, s. 10–12./

Yksi tärkeimmistä fosforihapon käyttökohteista on lääketiede ja hammaslääketiede. Fosforihappoa käytetään ainesosana pahoinvoinninestolääkkeissä, jotka sisältävät suuria määriä sokereita, kuten glukoosia ja fruktoosia. Hammaslääketieteessä happoa yhdistetään sinkkijauheeseen, jolloin muodostuu sinkkifosfaattia, $Zn_3(PO_4)_2$, jota käytetään väliaikaisten paikkojen hammasementtinä. Fosforihappoa käytetään myös hampaidenoikomisopissa etsausliuoksena puhdistamaan ja karhentamaan hampaan pintaa ennen hammasrautojen tai muiden hammasapuvälineiden asentamista. Fosforihappoa käytetään myös monissa hampaidenvalkaisuliuksissa eliminoimaan plakkia, jota voi olla hampaiden pinnalla. /18./

Fosforihappoa käytetään myös elektrolyytinä fosforihappopolttokennoissa. Hapolla on käyttöä myös rakennuslalla puhdistajana, jolla voidaan poistaa mineraalisuostumia, sementtitahroja ja vesitahroja. Kuumaa fosforihappoa käytetään mikrotuotannossa piinitridin, Si_3N_4 , etsaukseen. Fosforihappoa hyödynnetään myös vesiviljelyssä pH-liuoksena, joka alentaa ravintoaineliuosten pH:ta. Yksi fosforihapon käyttökohte vaatii sitä, että happo on elektrolyytinä. Elektrolyytinä fosforihappo toimii kuparin elektrokiillottamisprosessissa valusaumojen poistajana. Puolijohdeseosten prosessoinnissa fosforihappoa käytetään yleisesti etsausaineena. Kosmetiikkateollisuudessa fosforihappoa hyödynnetään pH:n säätäjänä kauneudenhoitoaineissa ja muissa ihonhoitotuotteissa. Happoa käytetään myös hapetusaineena aktiivihiiilen tuotannossa. Fosforihappoa käytetään myös tislattun veden kanssa vetyoksididynamoissa. /17./

4 TYÖN SUORITUS

Tämän työn kokeellinen osuus aloitettiin suodattamalla syöttöliuoksena käytettyä fosforihappoa aktiivihiilisuodatuksella orgaanisen aineksen vähentämiseksi. Suodatuksen jälkeen fosforihaposta analysoitiin kemiallinen hapenkulutus, COD_{Cr} , jotta saataisiin selville orgaanisen aineen vähentymisaste. Näiden vaiheiden jälkeen siirryttiin uuttokokeisiin, uuttokokeista pesukokeisiin, pesukokeista strippauskokeisiin ja lopulta näytteiden analysointiin.

4.1 Autenttisen fosforihapon aktiivihiilisuodatus ja COD_{Cr} -analyysi

Autenttisen fosforihapon tuotetietojen mukaan liuos sisältää jonkin verran orgaanista ainesta, joka saattaa aiheuttaa virheellisiä tuloksia uutossa. Tämän vuoksi orgaanista ainetta piti poistaa fosforihaposta ennen uuttokokeiden aloittamista. Tähän tarkoitukseen rakennettiin laitteisto (kuva 9), jossa fosforihappoliuos valui tasaisella nopeudella aktiivihiilikerroksen läpi. Aktiivihiili asetettiin suodinkankaalla vuorattuun büchnersuppiloon (kuva 10). Büchnersuppilon alapäähän asennettiin muoviputki, jota pitkin suodattunut fosforihappo valui dekanterilasiin. Periaatteena oli, että aktiivihiili, jolla on suuri adsorptiopinta, adsorboisi orgaanisen aineen itseensä vähentäen sen määrää fosforihapossa. Orgaanisen aineen määrän muutosta tutkittiin analysoimalla alkuperäisen ja suodatetun fosforihapon kemiallista hapenkulutusta.



Kuva 9: Suodatuslaitteisto



Kuva 10: Aktiivihiili

Orgaanisen aineen määrä analysoitiin käyttämällä SFS 5504 -standardia. /20./ Menetelmä on tarkoitettu lähinnä jätevesien kemiallisen hapenkulutuksen määrittämiseksi, mutta tässä tapauksessa analyysi oli käyttökelpoinen, koska tavoitteena oli saada tietää, adsorboiko aktiivihiili orgaanista ainetta yhtään. Oleellista oli saada selville, väheneekö orgaanisen aineen määrä fosforihapossa suodatuksen jälkeen.

Analyysi tehtiin käyttämällä termостоitua lämmönlähdettä (kuva 11), johon korkilliset analyysiputket voitiin laittaa kuumenemaan. Reaktioputkia tarvittiin neljä kappaletta, kaksi putkea nollanäytteille ja kaksi putkea fosforihapponäytteille. Reaktioputkiin pipetoitiin ensin 1,0 ml $K_2Cr_2O_7$ -liuosta, sitten 3,0 ml rikkihappo/hopeasulfaattiliuosta ja vielä 0,2 ml elohopea(II)sulfaattiliuosta. Nollanäytteet valmistettiin pipetoimalla muiden aineiden lisäksi 2,0 ml ionivaihdettua vettä reaktioputkiin. Fosforihaposta otetut näytteet laimennettiin ensin mittaamalla 1,0 ml laimentamatonta fosforihappoa 100 ml:n mittapulloon ja täyttämällä se merkkiin ionivaihdetulla vedellä. Näytteiksi otettiin fosforihappoa ennen suodatusta ja suodatuksen jälkeen. Laimennettuja näytteitä pipetoitiin myös 2,0 ml reaktioputkiin. Valmiita näytteitä ravisteltiin hyvin ja lopulta ne sijoitettiin lämmönlähteeseen. Näytteitä kuumennettiin kaksi tuntia 150 °C:ssa ja annettiin jäähtyä huoneenlämpöiseksi kuumennuksen jälkeen.



Kuva 11: Lämmönlähde

Kuumennuksen ja jäähtymisen jälkeen valmiisiin näytteisiin lisättiin pari tippaa ferriini-indikaattoria ja näytteet titrattiin rauta(II)liuoksella reaktioputkessa värinmuutokseen sinivihreästä punaruskeaan. Titraustulosten perusteella laskettiin kemiallinen hapenkulutus, joka vastaa näytteessä olevan orgaanisen aineksen määrää. Tulos laskettiin kaavasta (3):

$$\text{COD}_{\text{Cr}} = \frac{8000 \cdot c(\text{Fe}) \cdot (V3 - V4)}{V5} \quad (3)$$

jossa

COD_{Cr} = näytteen kemiallinen hapen kulutus, mg/l

$c(\text{Fe})$ = rauta(II)liuoksen konsentraatio; 0,0703 mol/l

$V3$ = nollanäytteen kuluttama rauta(II)liuoksen tilavuus, ml

$V4$ = näytteen kuluttama rauta(II)liuoksen tilavuus, ml

$V5$ = määritykseen käytetty näytetilavuus, ml

8000 = kerroin, joka on muuntokertoimen (mg/g) ja hapen moolimassan (g/mol) puolikkaan tulo.

Tulokset ovat taulukossa 1.

Taulukko 1: COD_{Cr} -tulokset

Näyte	V(rautaliuos)/ ml	V(näyte)/ ml	COD _{Cr} /(mg/l)
Nollanäyte	3,37	2	-
Ennen suodatusta	3,18	2	5342,8
Suodatuksen jälkeen	3,23	2	3936,8

Muutosta orgaanisen aineen määrässä oli 26 %.

4.2 Uuttokokeet

Epäpuhtaan fosforihapon uuttaminen toteutettiin erilaisilla uuttokokeilla, joissa orgaanista faasia ja vesifaasia sekoitettiin keskenään eri faasisuhteilla ja kahdessa eri lämpötilassa (40 °C ja 60 °C). Orgaanisena faasina käytettiin tributyyylifosfaattia, TBP:tä 80 % ja laimentimena Exxsol™ D80 -liuosta 20 %. Vesifaasina käytettiin fosforihappoliuosta. Faasisuhteet löytyvät taulukosta 2, jossa on esitetty orgaanisen faasin tilavuudet, sekä vesifaasin tilavuudet ja faasisuhdeluvut.

Taulukko 2: Uuttokokeiden olosuhteet

V(orgaaninen aine)/ml	V(fosforihappo)/ml	Faasisuhde
750	50	15
730	70	10,4
700	100	7
600	200	3
400	400	1

Uuttokokeet tehtiin 2000 millilitran dekanterilasissa, johon lisättiin haponkestävästä teräksestä tehdyt virtaushaittalevyt, joiden tarkoituksena oli estää vortex-ilmion synty. Vortex-ilmioillä tarkoitetaan tilannetta, missä sekoitusastiaan muodostuu sekoittimen ympärille kartiomainen virtaus, jolloin liuokset pyörivät astian reunoilla sekoittumatta toisiinsa. Virtaushaittalevyt estävät tämän ilmiön ja liuokset pääsevät kunnolla sekoittumaan keskenään. Työssä käytettiin liuosten kuumentamiseen lämpöle-

vyä ja sekoittamiseen lapasekoitinta. Fosforihapon lämmitykseen käytettiin erillistä magneettisekoittajaa, jossa oli kuumennusmahdollisuus. Koejärjestelyt on esitetty kuvassa 12.



Kuva 12: Uuttokokeiden koelaitteisto

Kokeissa käytettiin myös sekuntikelloa erottumisaikojen mittaamiseen, erotussuppi-
loa faasien erottamiseen, sekä lämpömittareita lämpötilan tarkkailuun.

Ennen uuttokokeiden aloittamista orgaaninen faasi käsiteltiin modifioijalla, jonka seurauksena orgaanisen faasin tilavuus muuttui. Orgaanisen faasin tilavuusmuutokset on merkitty liitteeseen 1. Varsinaisissa uuttokokeissa orgaaninen faasi ja vesifaasi (fosforihappo) kuumennettiin haluttuun lämpötilaan, yhdistettiin keskenään haluttuun faasijatkuvuuteen ja sekoitettiin 20 minuutin ajan. Faasijatkuvuudella tarkoitetaan tässä sitä, että sekoitusastiassa olevaan faasiin lisättiin toinen faasi pisaroina, jolloin astiassa oleva faasi oli jatkuva. Jatkuvuudella on vaikutusta faasien erottumiseen, jolla taas on vaikutusta uutossa käytettävien uuttokennojen kokoon. Sekoituksen jälkeen mitattiin faasien erottumisajat (liite 2). Aika mitattiin sekoituksen lopettamisesta pisteeseen, jossa dispersiota oli faasien välissä noin 10 mm (kuva 13). Dispersiolla tarkoitetaan tilannetta, jossa kaksi toisiinsa liukenematonta ainetta ovat tasaisesti se-

koittuneena toisiinsa ja toinen aineista on pieninä osasina jakaantuneena toisessa aineessa. Faasien annettiin erottua kokonaisuudessaan 15 minuutin ajan, jonka jälkeen ne erotettiin toisistaan ja mitattiin sekä vesifaasin että orgaanisen faasin tilavuudet ja massat. Jokainen uutto tehtiin samalla tavalla.



Kuva 13: Faasien erottuminen

Uuttokokeet tehtiin kahdessa eri lämpötilassa, 40 °C ja 60 °C. Lämpötiloja muutettiin siksi, koska haluttiin selvittää, kuinka paljon lämpötilalla on vaikutusta epäpuhtauksien uuttautumiseen. Ensin uuttokokeista otettiin pesukokeita varten talteen molemmista lämpötiloista faasisuhteen 7 orgaaniset faasit ja myöhemmin faasisuhteen 3/40 asteessa tehdyn uuton orgaaninen faasi. Uuttokokeista jääneille vesifaasinäytteille tehtiin analyysit, joissa selvitettiin kokonaishappomäärää, eri metallien (As, Cu, Ni, Ca, Fe, Mn, Zn, Al ja Cr) pitoisuuksia sekä sulfaatin ja fluoridin määrää.

4.3 Pesukokeet

Pesukokeiden tarkoituksena oli pestä uuttokokeista saatuja orgaanisia faaseja laimealla fosforihappoliuoksella kahteen kertaan ja tutkia, kuinka paljon toistettu pesu vaikutti fosforihapon puhdistumiseen. Pesuliuoksena käytettiin 20 %:sta fosforihappoliuosta, joka valmistettiin punnitsemalla 525 g 85 %:sta analyysilaatuista fosforihap-

poa kahden litran mittapulloon ja täyttämällä se merkkiin ionivaihdetulla vedellä. Pesuissa käytettiin samaa laitteistoa kuin aiemmin uuttokokeissa.

Pesukokeet tehtiin ensin uuttokokeista faasisuhteella 7 tehtyjen uuttojen orgaanisille faaseille ja myöhemmin 40 °C:een uutoista faasisuhteella 3 saadulle orgaaniselle faasille. Faasisuhteen 7 orgaanisia faaseja pestiin kahdesti kahdessa erässä, koska niistä haluttiin tutkia myös jatkuvuuskien vaikutusta erottumisaikoihin. Erottumisajat mitattiin molemmista jatkuvuuskista sekä kerran pestystä orgaanisesta faasista että kahden kertaan pestystä. Näin voitiin todeta jatkuvuuskien vaikutukset. Erottumisajat ovat liitteessä 3. Pesukokeet aloitettiin mittaamalla faasisuhteen 7 orgaanisesta faasista puolet sekoitusastiaan. Toiseen astiaan mitattiin saman verran pesuliuosta. Molemmat liuokset lämmitettiin 50 °C:een erikseen ja lopulta pesuliuos lisättiin pisaroina orgaaniseen faasiin. Sekoitusta jatkettiin 20 minuutin ajan, jonka jälkeen sekoitus lopetettiin, liuos kaadettiin erotussuppiloon ja erottumisaika mitattiin sekuntikellolla. Erottumisaika mitattiin sekoituksen lopettamisesta siihen pisteeseen, jossa dispersiota oli faasien välissä jäljellä suunnilleen 10 mm (kuva 14).



Kuva 14: Faasien erottuminen ja dispersio

Faasien annettiin erottua suppilossa 15 minuutin ajan, jonka jälkeen ne erotettiin toisistaan ja sekoitus toistettiin uudella pesuliuksella ja aloitettiin vesifaasista, jolloin vesifaasista tuli jatkuva faasi. Faasien erottumisaika mitattiin samalla tavoin kuin ensimmäisessä pesussa. Tällä tavoin kahdesti pestyn orgaanisen faasin erottumisajan ero voitiin helposti huomata. Orgaanisen faasin toiselle puolikkaalle (faasisuhde 7) pesu tehtiin samalla tavalla kuin edellä, mutta ensimmäinen pesu aloitettiin vesifaasi jatkuvana ja erottumisaika mitattiin. Tällä tavoin saatiin määritettyä erottumisajat molemmista jatkuvuuksista yhden pesukerran jälkeen ja samoin toisen pesukerran jälkeen. Faasisuhteen 3 orgaaninen faasi pestiin kokonaisuudessaan kahdesti jakamatta liuosta kahteen osaan. Muuten pesu suoritettiin edellä esitetyllä tavalla. Näytteiksi myöhempiä analyysejä varten pesukokeiden ensimmäisestä vaiheesta (faasisuhde 7) jäi neljä vesifaasia, kaksi kummassakin lämpötilassa (40 ja 60 °C) tehtyjen uuttojen orgaanisista faaseista, sekä kaksi vesifaasia toisen vaiheen (faasisuhde 3) orgaanisista faaseista. Näille näytteille tehtiin samat analyysit, kuin uuttokokeiden vesifaaseille.

4.4 Strippauskokeet

Strippauskokeiden tarkoituksena oli siirtää orgaaniseen faasiin uutettu fosforihappo takaisin ionivaihdettuun veteen, jolloin mahdolliset epäpuhtaudet jäivät orgaaniseen faasiin ja fosforihapon saanto voitiin määrittää. Strippaus on käytännössä siis fosforihapon takaisinuuuttamista orgaanisesta faasista vesifaasiin. Strippauskokeiden suorittamisessa käytettiin edelleen samaa laitteistoa kuin uutto- ja pesukokeissa, mutta sekoitusastian ja lapasekoittimen kokoa vaihdettiin, koska näytetilavuudet muuttuivat niin pieniksi strippauskokeiden edetessä.

Strippauskokeet suoritettiin siten, että pesukokeista jääneitä orgaanisia faaseja sekoitettiin ionivaihdetun veden kanssa 20 minuuttia 50 °C:een lämpötilassa. Pesukokeissa käytettiin uuttokokeista saatuja orgaanisia faaseja. Pesukokeista jäi siis neljä orgaanista faasia (faasisuhde 7, 40 ja 60 °C) strippauskokeisiin, joissa strippaukset suoritettiin kahdella eri tavalla. Toiselle orgaanisen faasin puolikkaalle strippaus tehtiin lisäämällä sama määrä ionivaihdettua vettä sekoitukseen ja toiselle puolelle strippaus

tehtiin pienemmissä erissä. Faasisuhteella 3 tehdyn uuton orgaaniselle faasille tehtiin strippaukset viidellä eri faasisuhteella, jotka on listattu taulukkoon 3.

Taulukko 3: Faasisuhteen 3 orgaanisen faasin strippauskokeiden orgaanisten faasien ja vesifaasien tilavuudet ja faasisuhdeluvut

V(pesty orgaaninen faasi)/ml	V(ionivaihdettu vesi)/ml	Faasisuhde
130	130	1
90	30	3
100	17	6
140	14	10
142	9,5	15

Kun strippaukseen käytettiin yhtä suuret tilavuudet orgaanista faasia ja ionivaihdettua vettä, tehtiin sekoitukset molemmissa jatkuvuuksissa. Faasit lämmitettiin erikseen 50 °C:seen ja ensin ionivaihdettu vesi lisättiin pisaroina orgaaniseen faasiin. Sekoitusta jatkettiin 20 minuuttia ja erottumisaika mitattiin sekoituksen lopettamisesta siihen pisteeseen, jossa dispersiota oli faasien välillä jäljellä noin 10 mm. Faasit erotettiin toisistaan ja sekoitus tehtiin samoilla liuoksilla uudelleen aloittaen sekoitus vesifaasista. Erottumismittaus toistettiin, faasit erotettiin toisistaan ja vesifaasi otettiin kokonaan näytteeksi. Jäljelle jääneelle toiselle orgaanisen faasin puolikkaalle tehtiin sekoitukset, joissa jokaisessa sekoituksessa orgaaninen faasi oli jatkuvana ja faasien määrät muuttuivat taulukon 4 mukaan.

Taulukko 4: Faasisuhteen 7 orgaanisten faasien strippauskokeiden olosuhteet

V(pesty orgaaninen faasi)/ml	V(ionivaihdettu vesi)/ml	Faasisuhde
372	372	1
90	30	3
100	17	6
140	14	10

Faasit lämmitettiin erikseen 50 °C:seen, ionivaihdettu vesi lisättiin orgaaniseen faasiin pisaroina, sekoitusta jatkettiin 20 min., erottumisaika mitattiin ja faasit erotettiin toisistaan. Erottumisaajat ovat taulukossa 5.

Taulukko 5: Faasisuhteen 7 strippauskokeiden erottumisaajat

V(org.faaasi)/ml + V(iv-vesi)/ml 40 °C	Erottumisaika /s	V(org.faaasi)/ml + V(iv-vesi)/ml 60 °C	Erottumisaika /s
365 + 365	265 / 73*	360 + 360	58 / 78*
90 + 30	70	90 + 30	270
100 + 17	240	100 + 17	450
140 + 14	370	140 + 14	470

**orgaaninen faasi jatkuva / vesifaasi jatkuva*

Kun kaikki sekoitukset oli tehty faasisuhteen 7 orgaanisille faaseille, jäljelle jääneet vesifaasit yhdistettiin yhdeksi näytteeksi. Näin ei olisi pitänyt tehdä, virhe tapahtui väärinymmärryksen takia. Virheen vuoksi faasisuhteella 3 tehdyille uutolle (40 °C) tehtiin pesut ja strippaukset uudelleen edellä mainituilla tavoilla. Tämän faasisuhteen strippausten erottumisaajat ovat taulukossa 6 ja ne mitattiin orgaaninen faasi jatkuvana. Faasisuhteen 7 orgaanisten faasien strippauskokeista saaduista näytteistä analysoitiin lopuksi samat aineet, joita uutokokeiden ja pesukokeiden vesifaaseista analysoitiin. Faasisuhteen 3 strippauskokeiden vesifaasien analyysijä jouduttiin karsimaan ajanpuutteen vuoksi ja tehdyt analyysit valittiin aiempien vesifaasianalyysien perusteella siten, että tärkeimmät analyysit saatiin tehtyä.

Taulukko 6: Faasisuhteen 3 strippauskokeiden erottumisajat

V(org.faaasi)/ml + V(iv-vesi)/ml 40 °C	Erottumisaika /s
130 + 130	26
90 + 30	90
100 + 17	112
140 + 14	130
142 + 9,5	145

5 NÄYTTEIDEN ANALYSOINTI

Työn tarkoituksena oli selvittää, kuinka hyvin autenttisen fosforihapon epäpuhtaudet saadaan uutettua orgaaniseen faasiin. Autenttisen fosforihapon sisällöstä tehdyn analyysin perusteella määriteltiin, mitkä analyysit vesifaasinäytteistä voitaisiin tehdä. Analyysiä ei laitettu työhön näkyviin luottamuksellisista syistä. Lopulta päädyttiin tekemään kokonaishappo-, fluoridi-, sulfaatti- ja alumiinimääritykset sekä kahdeksan eri metallin (As, Cu, Ni, Ca, Fe, Mn, Zn, ja Cr) määritykset erilaisilla menetelmillä.

5.1 Metallianalyysit AAS-laitteella

AAS-lyhenne tulee sanasta atomiabsorptiospektrometria. AAS-menetelmällä voidaan tutkia kaikkia metalleja sekä myös arseenia ja seleeniä kvantitatiivisesti. Epämetallien määritykseen menetelmä ei sovellu, koska epämetallien lähettämät aallonpituudet (emissio- ja absorptioaallonpituudet) ovat pienempiä kuin 200 nanometriä eli ne ovat UV-alueella, jota AAS-laite ei tunnista. /21, s. 222./ Laitteen käyttöä varten täytyy valmistaa tutkittavaa alkuainetta sisältävät tunnetunväkevyiset standardiliuokset, joiden avulla suoritetaan laitteen kalibrointi. Liuosten antamien absorbanssien ja niiden konsentraatioiden perusteella laite piirtää kalibrointisuoran, jonka mukaan saadun yhtälön avulla näytteiden konsentraatiot lasketaan. Laite vertaa näytteen antamaa ab-

sorbanssia kalibrintisuoraan ja ilmoittaa tuloksen yksikössä milligrammaa litrassa, mg/l.

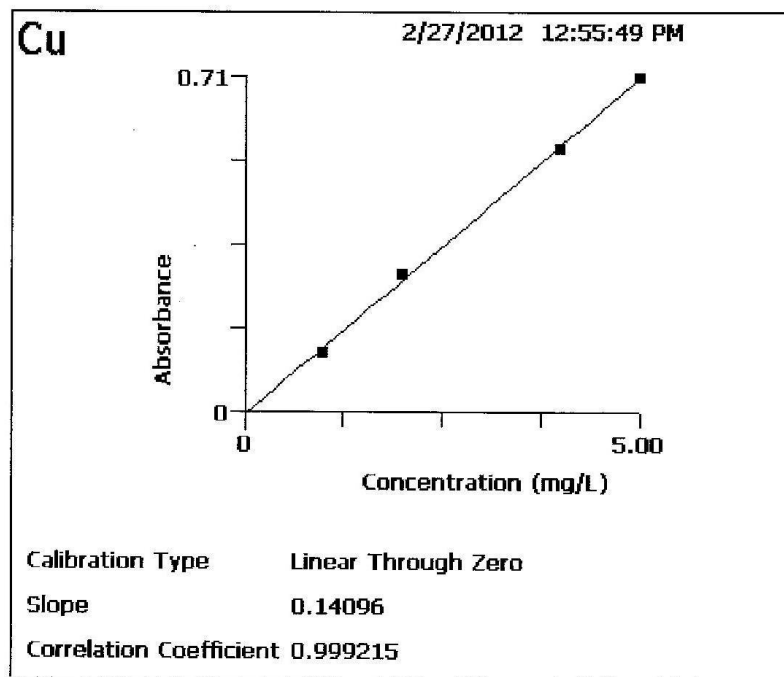
AAS-laitteen toiminta perustuu siihen, että tutkittava alkuaine atomisoituu, kun liuotettua näytettä johdetaan kantajakaasun avulla ilma-asetyleeniliekkiin. Onttokatodilamppua, joka sisältää mitattavaa alkuainetta, käytetään laitteen säteilylähteenä. Lamppu lähettää teräväviivaista, intensiivistä säteilyä aallonpituuksilla, jotka ovat jokaiselle alkuaineelle tyypillisiä. Liekin läpi lähetetään jotakin tiettyä tutkittavan alkuaineen emissioaallonpituutta vastaavaa resonanssisäteilyä, jolloin atomit virittyvät ja absorboivat osan säteilystä. Laite mittaa absorption määrän, joka on tietyn pitoisuuden mukainen. /21, s. 222–223./

Tässä työssä määritettiin kahdeksan eri metallin pitoisuudet kaikista kokeista saaduista näytteistä. Jokaisesta alkuaineesta valmistettiin standardiliuokset, ne ajettiin laitteen läpi ja laite piirsi jokaisesta kalibrintisuoran. Standardiliuosten konsentraatiot määrättiin sen mukaan, millä alueella kalibrintisuora oli lineaarinen ja jonka perusteella laite pystyisi laskemaan näytteiden pitoisuudet mahdollisimman tarkasti. Standardiliuosten konsentraatiot on merkitty taulukkoon 7.

Taulukko 7: Standardiliuosten konsentraatiot

Alkuaine	Liuosten konsentraatiot/(mg/l)			
As	2	4	5	6
Ca	1	2	4	5
Cr	1	2	4	5
Cu	1	2	4	5
Fe	2	4	5	6
Mn	0,5	1	1,5	2
Ni	0,5	1	1,5	2
Zn	0,25	0,5	1	

Saadun suoran tulisi olla mahdollisimman lineaarinen, jotta yhtälöä, jonka laite suoran perusteella määrittää, voitaisiin pitää luotettavana. Esimerkkinä tämän työn kuparianalyysin suora (kuva 15).



Kuva 15: AAS-kalibrointisuora, Cu

Standardiliuosten ajon jälkeen valmistettiin analysoitavat näytteet. Uuttokokeiden näytteistä tehtiin laimennokset suhteessa 1,5:500 eli 1,5 ml näytettä laimennettiin 500 ml:n mittapulloihin. Muiden kokeiden näytteet ajettiin sellaisenaan ilman laimentamista. Ajojen jälkeen laimennettujen näytteiden antamat tulokset muunnettiin oikeanlaisiksi kertomalla tulokset luvulla 333.333 (1,5:500 on sama kuin 1:333.333). Muunnoslaskujen jälkeen laskettiin, kuinka paljon näytteissä oli mitään alkuainetta, mitkä olivat näytteiden lopulliset konsentraatiot, kuinka paljon orgaaniseen faasiin oli siirtynyt alkuainetta ja mitkä orgaanisten faasien lopulliset konsentraatiot olivat. Laskujen laskemiseksi täytyi tietää, kuinka paljon alkuperäisissä syöttöliuoksissa oli kutakin alkuainetta.

Laskettaessa lopullisia tuloksia taulukon alkuainemassoista vähennettiin analyseissä saatujen näytteiden sisältämien alkuaineiden massat ja niiden perusteella laskettiin näytteiden konsentraatiot. Käytetään laskuesimerkeissä sinkkianalyysin tuloksia.

Ensimmäisessä uutossa (40°C) syöttöliuosta oli aluksi 50 ml ja se sisälsi taulukon mukaan 14,9 mg sinkkiä. Uuton vesiliuoksen sinkkipitoisuudeksi saatiin 1,384 mg/l (laimennettu näyte). Kun tämä tulos kerrottiin luvulla 333.333, tulokseksi saatiin:

$$c(\text{näyte, laimentamaton}) = 1,384 \text{ mg/l} \cdot 333.333 \approx 461,3 \text{ mg/l}.$$

Ensimmäisestä uutosta vesifaasia (syöttöliuosta) jäi jäljelle 26 ml, joten näytteen metallimassa oli:

$$m(\text{Zn}) = 461,3 \text{ mg/l} \cdot 0,026 \text{ l} \approx 12,0 \text{ mg}.$$

Koska syöttöliuosta otettiin uuttoon 50 ml, näytteen lopulliseksi konsentraatioksi saatiin:

$$c(\text{näyte, lopullinen}) = 12,0 \text{ mg} : 0,050 \text{ l} = 240,0 \text{ mg/l}.$$

Orgaaniseen faasiin jääneen metallin massa saatiin vähentämällä näytteessä olleen metallin massa alkuperäisestä massasta:

$$m(\text{Zn, orgaaninen faasi}) = 14,9 \text{ mg} - 12,0 \text{ mg} = 2,9 \text{ mg}.$$

Orgaanista faasia otettiin ensimmäiseen uuttokokeeseen 780 ml, joten orgaanisen faasin sinkkikonsentraatioksi saatiin:

$$c(\text{orgaaninen faasi}) = 2,9 \text{ mg} : 0,780 \text{ l} \approx 3,72 \text{ mg/l}$$

Jokaisen uuttokokeen kohdalla tulokset laskettiin tällä tavalla.

Pesu- ja strippauskokeissa käytettiin uuttokokeiden faasisuhteen 7 sekä faasisuhteen 3 orgaanisia faaseja. Ensimmäiseen pesuun käytettiin puolet orgaanisesta faasista (faasisuhde 7), joten laskettaessa pestyihin orgaanisiin faaseihin jääneitä metallimassoja, vähennettiin analyysituloksen mukainen pesunäytteen metallimassa lasketusta uuttokokeen orgaanisen faasin metallimassasta, joka ensin jaettiin kahdella. Esimerkiksi sinkkianalyysin mukaan, faasisuhteen 7 näytteen (uutto 3, 40 °C) orgaanisen faasin sinkkimassa oli 3,3 mg ja puolet siitä otettiin pesuun, joten orgaanisen faasin sinkkimassa oli:

$$m(\text{Zn, orgaaninen faasi ennen pesua}) = 3,3 \text{ mg} : 2 = 1,65 \text{ mg}.$$

Pesunäytteen analyysituloksen mukaan sen sinkkimassa oli 0,196 mg. Täten pesun jälkeen orgaaniseen faasiin jäi:

$$m(\text{Zn, orgaaninen faasi}) = 1,65 \text{ mg} - 0,196 \text{ mg} = 1,454 \text{ mg}.$$

Koska orgaaniset faasit pestiin kahteen kertaan, toisen pesun näytteen metallimassa vähennettiin ensimmäisen pesun orgaaniseen faasiin jääneen metallin massasta:

$$m(\text{Zn, 2. pesu}) = 1,454 \text{ mg} - 0,076 \text{ mg} = 1,378 \text{ mg}.$$

Strippauskokeiden tulokset laskettiin edellä laskettuja massoja käyttäen, koska sama orgaaninen faasi siirtyi pesukokeista strippauskokeisiin. Kun strippauskokeissa saatiin näytteeseen jääneen metallin massaksi 0,025 mg, jäi orgaaniseen faasiin:

$$m(\text{Zn, orgaaninen faasi}) = 1,454 \text{ mg} - 0,025 \text{ mg} = 1,429 \text{ mg}$$

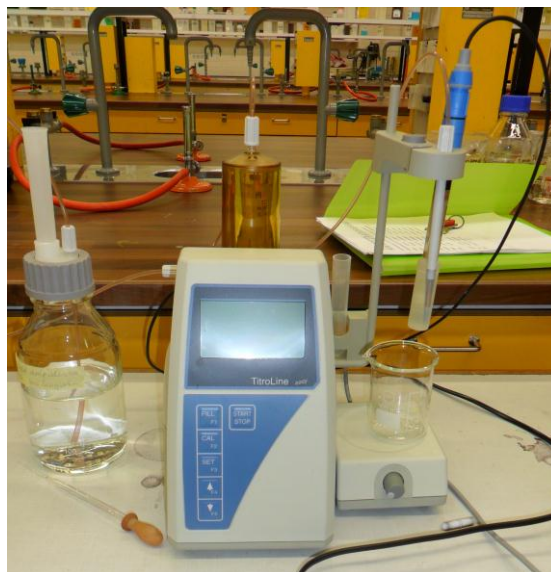
Näiden massojen perusteella laskettiin orgaanisten faasien konsentraatiot jakamalla massat kokeisiin käytettyjen orgaanisten faasien alkuperäisillä tilavuuksilla.

5.2 Kokonaishappo

Kokonaishappomäärityksellä haluttiin selvittää, miten fosforihappo käyttäytyy kokeiden eri vaiheissa. Uuttokokeiden näytteiden perusteella voitiin laskea, kuinka paljon fosforihappoa siirtyi orgaaniseen faasiin eri faasisuhteilla.

Kokonaishappoanalyysi suoritettiin titraamalla vesifaasinäytteet 1 M (mol/l) natriumhydroksidilla, NaOH, ja käyttämällä indikaattorina tymoliftaleiinia, joka muuttaa väriään, kun pH saavuttaa arvon 9,5. Titraukset tehtiin käyttämällä automaattititratortia, jossa oli integroitu pH-elektrodi (kuva 16). Määrityksessä käytettiin pH endpoint -ohjelmaa, joka lopettaa titrauksen automaattisesti, kun tietty pH-arvo on saavutettu. pH-arvo säädettiin indikaattorin värinmuutos-pH:n mukaan, jolloin samalla voitiin havaita päätepiste visuaalisesti. Jokainen titraus tehtiin laitteella käyttäen

näytteiden laimentamiseen ionivaihdettua vettä ja sekoittamiseen magneettisekoitinta.



Kuva 16: Automaattititraattori

Titraukset tehtiin jokaisesta vesifaasista. Titraukset suoritettiin siten, että jokaisesta näytteestä pipetoitiin tietty määrä näytettä dekanterilasiin ja laimennettiin sopivaan tilavuuteen ionivaihdetulla vedellä, dekanterilasiin lisättiin noin 5 tippaa tymoliftaleiini-indikaattoria ja liuos asetettiin laitteeseen siten, että laitteen pH-elektrodi ja titrausliuoksen annostelija olivat sopivasti näytepinnan alapuolella. Lopulta laite käynnistettiin ja se titransi näytteen itsekseen päätepisteeseen. Titraustulosten perusteella voitiin laskea näytteiden sisältämät happomäärät. Näytetilavuudet ja NaOH-kulutukset on listattu taulukkoon 8.

Taulukko 8: Näytetilavuudet ja NaOH-kulutukset

Näyte	Näytetilavuus, V(näyte)/ml	Titrauskulutus, V(NaOH)/ml
Uutto 1, 40°C	50	1,035
Uutto 2, 40°C	50	1,085
Uutto 3, 40°C	50	1,165
Uutto 4, 40°C	50	1,515
Uutto 5, 40°C	50	1,845
Uutto 1, 60°C	50	1,330
Uutto 2, 60°C	50	1,430
Uutto 3, 60°C	50	1,545
Uutto 4, 60°C	50	1,715
Uutto 5, 60°C	50	2,160
Pesu 1, 40°C	1	5,700
Pesu 2, 40°C	1	5,125
Pesu 1, 60°C	1	5,910
Pesu 2, 60°C	1	5,390
<i>Pesu 1, 40°C*</i>	<i>1</i>	<i>5,945</i>
<i>Pesu 2, 40°C*</i>	<i>1</i>	<i>5,085</i>
Strippaus 1, 40°C	1	1,530
Strippaus 2, 40°C	4	6,720
Strippaus 1, 60°C	4	2,195
Strippaus 2, 60°C	4	7,835
<i>Strippaus 1, 40°C*</i>	<i>1</i>	<i>0,485</i>
<i>Strippaus 2, 40°C*</i>	<i>1</i>	<i>1,240</i>
<i>Strippaus 3, 40°C*</i>	<i>1</i>	<i>2,300</i>
<i>Strippaus 4, 40°C*</i>	<i>1</i>	<i>3,410</i>
<i>Strippaus 5, 40°C*</i>	<i>1</i> <i>(laimennettu näyte, 1:20)</i>	<i>0,330</i>

*faasisuhde 3

Tulokset laskettiin käyttäen kaavaa 4:

$$c(\text{happo}) = \frac{V(\text{NaOH})/\text{ml}}{V(\text{näyte})/\text{ml}} \cdot \frac{1}{2} \quad (4)$$

jossa c = kokonaishapon konsentraatio, mol/l

$$\frac{1}{2} = \text{neutralointiin tarvittavien ainemäärien suhde, } \frac{1 \text{ mol H}_3\text{PO}_4}{2 \text{ mol NaOH}}$$

Lasketut konsentraatiot (mol/l) muunnettiin ensin muotoon g/l kertomalla moolit fosforihapon moolimassalla (98,0 g/mol) ja sen jälkeen tulokset laskettiin samalla tavalla kuin AAS-analyysin tulokset (s.37–39).

5.3 Sulfaatti, SO_4^{2-}

Sulfaattipitoisuuden määrittäminen tehtiin sellaisen työohjeen perusteella, jota käytetään lannoitteiden sulfaattipitoisuuksien määrittämiseen. Reagensseina määrittämisessä käytettiin 10 % hydroksyyliamiinihydrokloridiliuosta, HONH_3Cl , sekä 5 % ja 10 % bariumkloridiliuoksia, BaCl_2 . Näytteiden laimentamiseen käytettiin ionivaihdettua vettä. Lannoitenäytteille oli ohjeessa omat käsittelyohjeet, mutta koska ne oli tarkoitettu kiinteille lannoitteille, käsiteltiin tässä työssä näytteet eri tavalla. Näytteet tehtiin seuraavasti: uuttokokeiden vesifaaseista otettiin 1–2 ml näytettä dekanterilasiin sen mukaan, kuinka paljon vesifaasia oli uuton jälkeen jäänyt jäljelle. Määrä valittiin kuitenkin siten, että sulfaattipitoisuudet olisivat tarpeeksi suuria määrittäminen onnistumiseksi. Tämän jälkeen näytteet laimennettiin 100 ml:ksi ionivaihdetulla vedellä.

Sulfaatin määrittäminen tehtiin gravimetrisesti eli painoanalyttisesti saostamalla näytteissä ollut sulfaatti bariumsulfaatiksi ja laskemalla sulfaatin osuus lopullisesti massasta. Saostus suoritettiin lisäämällä näytteisiin 10 ml HONH_3Cl -liuosta, jonka jälkeen näyte kuumennettiin kiehuvaan. Kun näyte alkoi kiehua, se nostettiin kuumennuslevyltä pois ja siihen lisättiin tipoitain 5 ml 5 % BaCl_2 -liuosta ja 20 ml 10 % BaCl_2 -liuosta. Tipoitain lisäämisen jälkeen mitattiin vielä 10 ml 5 % BaCl_2 -liuosta ja se lisättiin näytteeseen kerralla. Reagenssien lisäämisen jälkeen dekanterilasi ase-

tettiin takaisin lämpimälle kuumennuslevylle kellolasilla peitettynä kirkastumaan noin tunnin ajaksi.

Kirkastumisen jälkeen liuos suodatettiin imulla büchnersuppiloa käyttäen suodatinpaperille. Sakkaa pestiin kuumalla vedellä niin kauan, että suodosvesi valui suppilosta kloridittomana. Suodos testattiin tekemällä se happamaksi ja lisäämällä sekaan hopeanitraattia. Jos suodokseen muodostui sakkaa, kloridia oli vielä jäljellä ja pesua jatkettiin. Suodatuksen jälkeen suodatinpaperi siirrettiin sakkoineen punnittuun posliinupokkaaseen ja kuumennettiin ensin bunsenpolttimella, kunnes paperi muuttui mustaksi. Lopuksi upokas laitettiin vielä noin tunniksi hehkutusuuniin 600 asteeseen, jonka jälkeen upokas jäähdytettiin eksikaattorissa ja punnittiin. Sakan massan perusteella laskettiin sulfaatin osuus näytteessä kaavan 5 avulla.

$$\text{SO}_4^{2-}\text{-osuus BaSO}_4\text{:sta} = M(\text{SO}_4^{2-}) / M(\text{BaSO}_4) \quad (5)$$

jossa M = moolimassa, g/mol.

Kertomalla määrittäessä saatu bariumsulfaatin massa sulfaatin osuudella bariumsulfaatista (kaava 6), saatiin laskettua sulfaatin massa näytteessä.

$$m(\text{SO}_4^{2-}) = \text{SO}_4^{2-}\text{-osuus} \cdot m(\text{BaSO}_4) \quad (6)$$

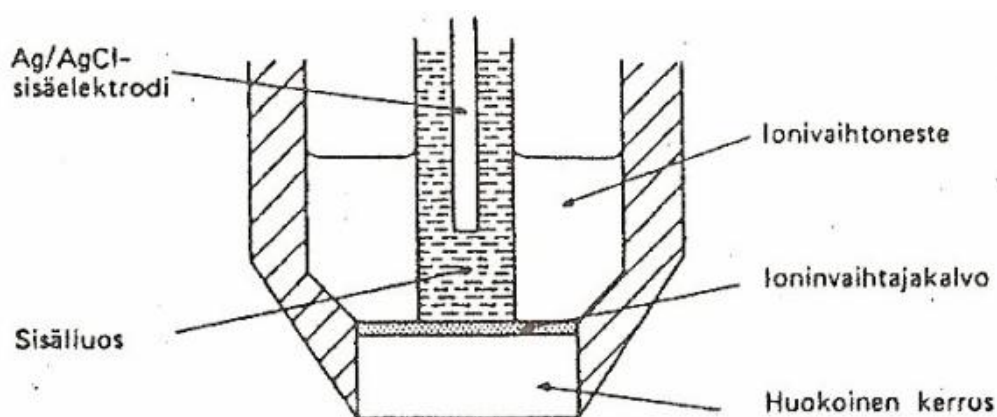
Muilta osin laskut tehtiin AAS-näytteiden laskuesimerkkien mukaisesti.

5.4 Fluoridi, F^-

Fluoridimäärittämiseen käytettiin ioniselektiivistä elektrodia, joka huomioi liuoksesta vain siinä olevat fluoridi-ionit. Ioniselektiivisten elektrodien toiminta perustuu siihen, että ne mittaavat tietyn ionin aktiivisuutta näyteliuoksista. Ohuen kalvon, joka on osittain läpäisevä membraani, yli syntyvä potentiaaliero kertoo liuoksessa olevien fluoridi-ionien määrän. Määrittämissä mitataan ioniselektiivisen elektrodin potentiaali vertailuelektrodin suhteen potentiometrisesti, koska elektrodien toiminta perustuu ioninvaihtoilmiöön. Ioniselektiiviset elektrodit voidaan jakaa kahteen tyyppiin: kiin-

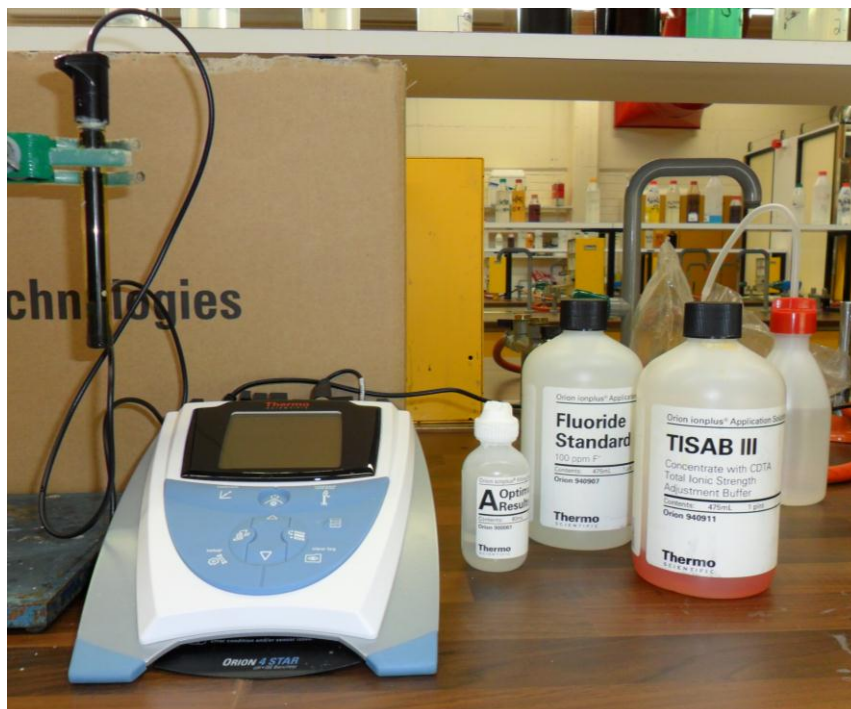
teään ja nestemäiseen membraaniin. Kiinteitä membraaneja ovat esimerkiksi lasi-membraani (H^+ , Na^+ , K^+ , NH_4^+), homogeeninen membraani (yksi- tai monikiteinen) (F^- , Cl^- , Br^-) ja heterogeeninen membraani, jossa seoskide on väliaineessa (Cl^- , Br^- , I^- , S^{2-} , Hg^{2+}). Nestemäisiä membraaneja on Ca^{2+} -, K^+ -, NO_3^- - ja ClO_4^- - elektrodeissa. /22, s. 1./

Kuvassa 17 on esitetty nestemembraanielektrodien rakenne. Ioninvaihtaja on nestemäinen ja varauksensiirto tapahtuu siellä. Alkyyliamiineja on yleensä anioninvaihtajina ja kationinvaihtajina fosforihapon estereitä. /22, s. 1./



Kuva 17: Nestemembraanielektrodin rakenne /22, s. 2./

Tässä työssä fluoridimääritykseen käytettiin fluoridielektrodia (kuva 18), fluoridistandardiliuosta (sisälsi 1000 mg F/l) sekä itse tehtyä TISAB (Total Ionic Strength Adjustment Buffer) -liuosta. TISAB -liuos valmistettiin mittaamalla 57 ml etikkahappoa, CH_3COOH , 50 g natriumkloridia, $NaCl$, ja 0,3 g natriumsitraattia, $Na_3C_6H_5O_7$, litran mittapulloon ja liuottamalla ne 500 ml:aan ionivaihdettua vettä. Saatuaan liuokseen lisättiin 5 molaarista (mol/l) natriumhydroksidia, $NaOH$, kunnes pH oli 5–5,5. Lopuksi liuos jäähdytettiin ja laimennettiin litraksi ionivaihdetulla vedellä. /22, s. 2./



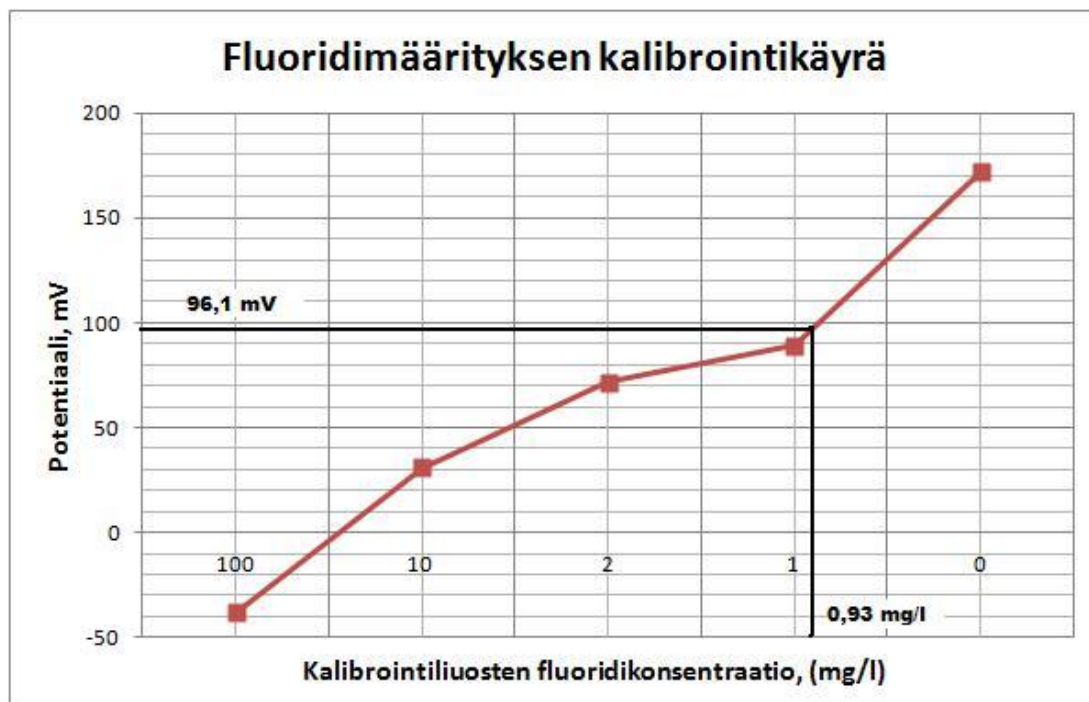
Kuva 18: Fluoridielektrodi

Tarkoituksena oli tehdä elektrodia varten kalibrointiliuokset, mitata niiden potentiaalit, piirtää tuloksista kalibrointikäyrä ja verrata näytteiden antamia potentiaaleja käyrään. Kalibrointiliuoksista tehtiin sellaiset, että ne sisälsivät 0, 1, 2, 10 ja 100 mg/l fluoria. Kalibrointiliuokset tehtiin laimentamalla fluoridistandardia. Kalibrointi suoritettiin siten, että jokaisesta kalibrointiliuoksesta mitattiin potentiaali elektrodilla ja arvot otettiin muistiin (taulukko 9). Saaduista arvoista ja tunnetuista konsentraatioista piirrettiin käyrä, jossa potentiaali oli konsentraation funktiona (liite 4).

Taulukko 9: Kalibrointitulokset

Kalibrointiliuoksen konsentraatio/(mg/l)	Potentiaali/mV
0	171,7
1	89,1
2	71,6
10	31,2
100	-38,3

Näytteiden analysointi tehtiin siten, että jokaisesta vesifaasista otettiin 5 ml näytettä, johon lisättiin 5 ml TISAB -liuosta. Näytteet sekoitettiin kunnolla ja niistä mitattiin potentiaali samalla tavalla kuin kalibrintiliuoksistakin. Saatuja potentiaaleja verrattiin piirrettyyn kalibrintikäyrään ja tulokset luettiin käyrältä (kuva 19). Tulosten perusteella voitiin laskea vesifaaseihin ja orgaanisiin faaseihin jääneen fluoridin pitoisuudet käyttäen AAS-tulosten laskutapaa.



Kuva 19: Tulosten lukeminen käyrältä

5.5 Alumiini, Al

Alumiinipitoisuusanalyysi tehtiin gravimetrisesti saostamalla näytteissä ollut alumiini alumiinihydroksidiksi, $\text{Al}(\text{OH})_3$, ja hehkuttamalla analyysissä saatu sakka muhveliunissa (kuva 20) alumiinioksidiksi, Al_2O_3 . Analyysissä käytettiin reagensseina 0,1 % fenolipuna-indikaattoriliuosta, 2,5 % ammoniakkiliuosta, NH_3 , 2 % ammoniumnitraattiliuosta, NH_4NO_3 , sekä kiinteää ammoniumkloridia, NH_4Cl . Analyysi päätettiin tehdä vain muutamasta uuttokokeen vesifaasinäytteestä ajanpuutteen vuoksi, jotta nähtäisiin, miten alumiini käyttäytyi kokeissa. Näytteiksi otettiin vesifaasia faasisuhteilla 1 ja 7 tehdyistä uutoista molemmista lämpötiloista.



Kuva 20: Muhveliuuni

Alumiinimääritys tehtiin siten, että näytteeksi otettiin 1-2 ml vesifaasia jäljellä olevan näytetilavuuden mukaan ja siihen lisättiin 5 g kiinteää ammoniumkloridia. Näyte laimennettiin ionivaihdetulla vedellä noin 200 millilitraksi, siihen lisättiin 0,5 ml 0,1 % fenolipunaindikaattoria ja lämmitettiin sen jälkeen kiehuvaan lämpölevyllä. Samalla, kun liuos kuumentui kiehuvaan, siihen lisättiin 2,5 %:sta ammoniakkiliuosta tipoittain niin kauan, kunnes nesteen keltainen väri muuttui punakeltaiseksi. Värimuutoksen jälkeen liuoksen annettiin olla levyllä vielä muutama minuutti ennen kuin se suodatettiin suodatinpaperia ja muovisuppiloa apuna käyttäen. Näyteastia huuhdeltiin kuumennetulla 2 % ammoniumnitraattiliuoksella ja suodatinpaperissa ollut sakka pestiin samalla liuoksella muutamaan kertaan.

Suodatuksen ja pesun jälkeen sakka suodatinpapereineen siirrettiin kellolasille, joka laitettiin 105 °C:een uuniin kuivumaan. Kun kaikki vesi oli haihtunut näytteestä, siirrettiin suodatinpaperi ja sakka posliiniupokkaaseen, joka laitettiin 1100 °C:een muhveliuuniin muutamaksi tunniksi, kunnes paperi paloi kokonaan pois ja sakka muuttui valkoiseksi. Posliiniupokas sakkoineen siirrettiin muhveliuunista eksikaattoriin jäähtymään noin 30 minuutiksi, jonka jälkeen se punnittiin ja tuloksista laskettiin alumiinin määrä. Alumiinin määrä laskettiin kaavaa 7 käyttäen kertomalla sakan, joka oli alumiinioksidia, Al_2O_3 , massa alumiinin osuudella yhdisteestä:

$$m(\text{Al}) = m(\text{Al}_2\text{O}_3) \cdot 0,505 \quad (7)$$

jossa m = massa, mg

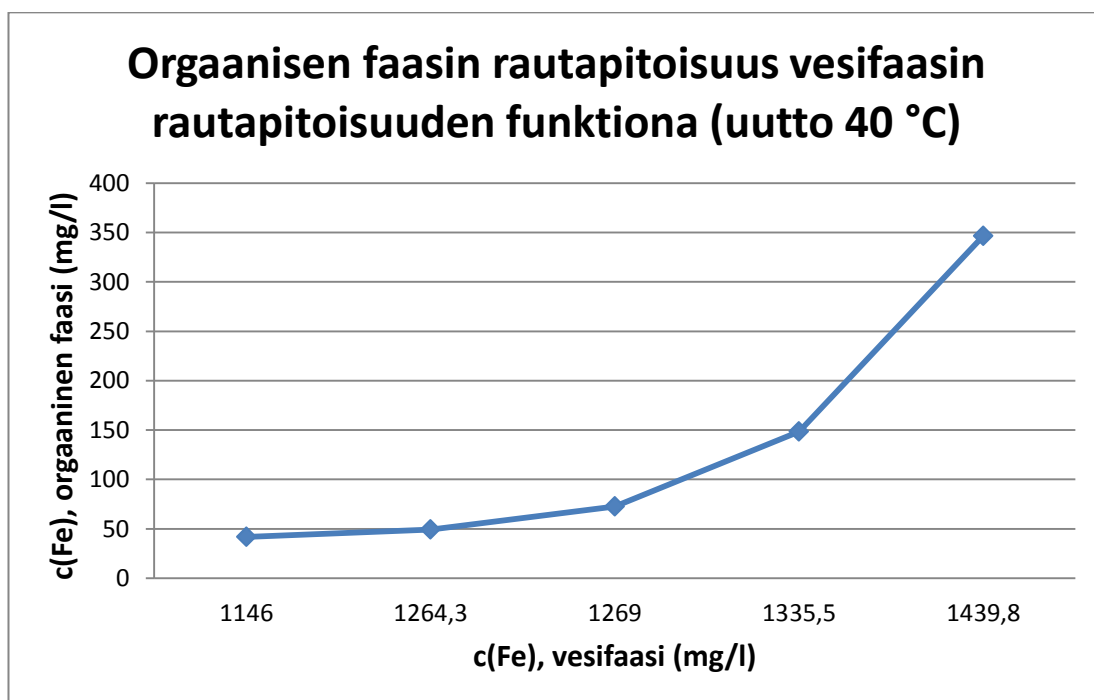
0,505 = alumiinin moolimassan suhde alumiinioksidin moolimassaan.

Esimerkiksi näytteestä ”uutto 3, 40 °C”, jossa alumiinioksidin massaksi 2 ml:n näytteessä saatiin 8,1 mg alumiinin määrä laskettiin seuraavasti:

$$m(\text{Al}) = 8,1 \text{ mg} \cdot 0,505 \approx 4,1 \text{ mg}.$$

6 TULOSTEN TARKASTELU

Tässä työssä oli tarkoitus selvittää, miten fosforihappoliuoksen epäpuhtaudet uuttautuvat orgaaniseen faasiin ja kuinka monta uuttoa fosforihapolle täytyy tehdä, jotta happo uuttautuisi mahdollisimman hyvällä saannolla. Fosforihapon uuttautumista ja käyttäytymistä tutkittiin kahden eri lämpötilan ja faasisuhteiden avulla ja tarvittavien uuttovaiheiden määrä selvitettiin. Myös se, kuinka monta strippausvaihetta tarvitaan fosforihapon takaisinuttamista varten, oli yksi kiinnostuksen kohde. Saatujen tulosten puitteissa piirrettiin McCabe-Thiele -menetelmällä kuvaajat, joiden perusteella uutto- ja strippausaskelten määrä oli tarkoitus määrittää. McCabe-Thiele -kuvaajat piirrettiin fosforihappotuloksista. Kaikista hapon epäpuhtauksista piirrettiin myös kuvaajat, joista selviää niiden käyttäytyminen, mutta askelten määrää niistä ei määritetty. Kuvaajissa tulokset ovat faasisuhdejärjestyksessä 15, 10.4, 7, 3 ja 1. Kuvaajista näkee, miten epäpuhtaudet käyttäytyvät faasisuhteiden muuttuessa. Muutaman metallin kohdalla kuvaajaan ei saatu kuin 3 pistettä, mutta kuvaajista voi silti päätellä, miten aine käyttäytyy. Esimerkkinä raudan analyysitulosten mukaan piirretty kuvaaja uutosta, joka tehtiin 40 °C:ssa (kuva 21). Pesujen vaikutusta hapon puhdistumiseen tutkittiin analyysitulosten avulla. Analyysitulokset jätettiin työstä pois luottamuksellisista syistä, joten tulokset on käyty läpi sanallisesti.



Kuva 21: Raudan käyttäytyminen uutossa

Metallianalyyseistä voidaan todeta, että metallit (Ca, Cu, Ni, Cr, Mn, Zn) eivät uutaudu orgaaniseen faasiin merkittävästi. Tuloksista nähdään, että orgaaniseen faasiin jäävien metallien pitoisuudet ovat hyvin lähellä nollaa, joten on selvää, että nämä metalliepäpuhtaudet jäävät raffinaattiin, eivätkä kulkeudu lopulliseen tuotteeseen. Strippauskokeiden vesifaasinäytteissä metallien pitoisuudet olivat niin pieniä, ettei niillä ole käytännössä merkitystä.

Arseenin määrittäminen ei jostain syystä onnistunut, joko laitteen epäkunnon tai analyysivirheen vuoksi, joten sen uuttautuvuutta ei voitu selvittää. Metalleista ainoastaan rautaa (Fe) siirtyi orgaaniseen faasiin jonkin verran. Määrät ovat kuitenkin niin pieniä, että on selvää, että rauta jää lähes kokonaan raffinaattiin. Raudan määrä orgaanisessa faasissa verrattuna alkuperäisiin syöttöliuoksen sisältämiin määriin vaihteli välillä 20–36 %, joten määrät olivat melko vähäisiä. Strippausvaiheessa rauta ei kuitenkaan siirtynyt lopulliseen tuotteeseen, joten rauta saadaan tässä systeemissä hyvin poistettua fosforihaposta. Strippausten analyysituloksista piirretty kuvaaja on liitteessä 8.

Muutaman metallin kohdalla (Ni, Cu, Cr, Ca) näytti siltä, että ne jäävät aivan kokonaan raffinaattiliuokseen, mutta tulokset saattavat johtua myös AAS-laitteen määrittysrajoista, jotka ovat voineet vaikuttaa tuloksiin. Kuitenkin tulosten loogisuudesta ja vertailtavuudesta voitiin päätellä, että todennäköisesti nämä metallit jäävät raffinaattiliuokseen, eivätkä siirry orgaaniseen faasiin ollenkaan. Kaiken kaikkiaan metallit saadaan tässä työssä käytetyllä systeemillä poistettua alkuperäisestä fosforihappoliuoksesta hyvin. Kaikista metalleista piirretyt kuvaajat ovat liitteessä 5.

Fluoridituloksista voitiin huomata, että lähes kaikki syöttöliuoksen sisältämä fluori siirtyi orgaaniseen faasiin. Uuttojen vesifaasien tuloksista piirretyt käyrät löytyvät liitteestä 6. Vain hyvin pieni osa fluorista jäi raffinaattiin kummassakin lämpötilassa. Pesujen jälkeen fluoridipitoisuudet orgaanisessa faasissa eivät muuttuneet oikeastaan lainkaan, joten pesuistakaan ei ollut mainittavaa hyötyä fluorin poistamisessa. Stripausvaiheessa kävi niin, että fluori ei kuitenkaan siirtynyt orgaanisesta faasista ionivaihdettuun veteen, vaan jäi orgaaniseen faasiin. Lopulliseen tuotehappoon ei jäänyt fluoria kuin pieniä määriä, jotka eivät ole kokonaisuutta ajatellen merkittäviä. Tuotehappoon ei siirry fluoria, vaikka uuttovaiheessa kaikki fluori siirtyikin orgaaniseen faasiin. Strippauksen analyysituloksista piirretty kuvaaja on liitteessä 7.

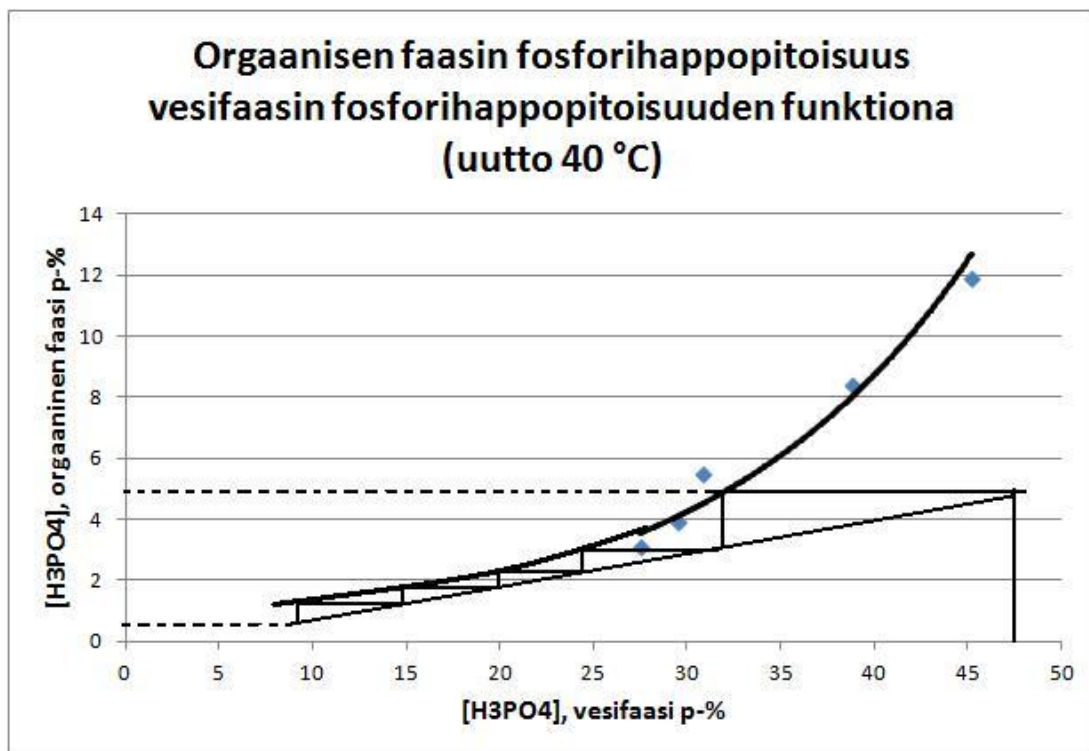
Sulfaattimääritykset tehtiin kaikille uuttojen vesifaaseille, sekä faasisuhteella 7 tehtyjen uuttojen orgaanisten faasien pesu- ja strippausnäytteille. Faasisuhteella 3 tehdyn uutun orgaanisen faasin pesu- ja strippausnäytteille sulfaattimääritystä ei tehty ajanpuutteen vuoksi. Oletuksena kuitenkin oli, että sulfaatti ei päädy lopulliseen tuotehappoon, koska sen määrät vähenivät huomattavasti pesuissa ja sulfaattia ei jäänyt vesifaaseihin lainkaan strippauksissa, joiden näytteistä sulfaattianalyysit tehtiin. Tuloksista nähtiin, että sulfaattia siirtyy orgaaniseen faasiin, mutta vain noin kolmasosa koko fosforihappoliuoksen sisältämän sulfaatin määrästä. Tulosten perusteella sulfaattia ei siirry pesujen jälkeisestä orgaanisesta faasista strippauksissa vesifaasiin lainkaan, jolloin tuotehappo on sulfaatitonta. Vaikka sulfaatin siirtymistä orgaaniseen faasiin tapahtuukin, ei se kuitenkaan lopulta kulkeudu tuotehappoon. Uuttojen sulfaattimäärityksien tuloksista piirretyt kuvaajat ovat liitteessä 9.

Alumiinianalyysejäkin jouduttiin karsimaan ajanpuutteen vuoksi ja määrityksiä päädyttiin tekemään vain muutamasta uuttojen vesifaasinäytteestä. Tuloksista kuitenkin

nähtiin, että alumiini jäi raffinaattiin kokonaan, eikä siirtynyt orgaaniseen faasiin. Analyysit tehtiin uuttojen faasisuhteista 1 ja 7, ja molempien tulosten perusteella alumiini ei uuttaudu orgaaniseen faasiin.

Kokonaishappomääritykset olivat koko työn oleelliset tulokset. Analyysit tehtiin titraamalla, jolloin saatiin määritettyä näytteiden sisältämien happojen kokonaismäärää. Ei voida olla täysin varmoja siitä, onko kaikki näytteissä ollut happo pelkkää fosforihappoa, vai onko mukana myös vapaata rikkihappoa, jota syöttöhapossa piti olla jonkin verran. Syöttöhapon sisältöanalyysissä ei ollut suoraan merkitty mahdollisen rikkihapon osuutta, joten sen tarkkaa määrää oli mahdotonta tietää. Tässä työssä rikkihapon määrä oletettiin kuitenkin niin pieneksi, että se ei vaikuta saatuihin kokonaishappomääriin merkittävästi. Voidaan olettaa, että kaikki happo, mitä näytteissä oli, oli pelkkää fosforihappoa.

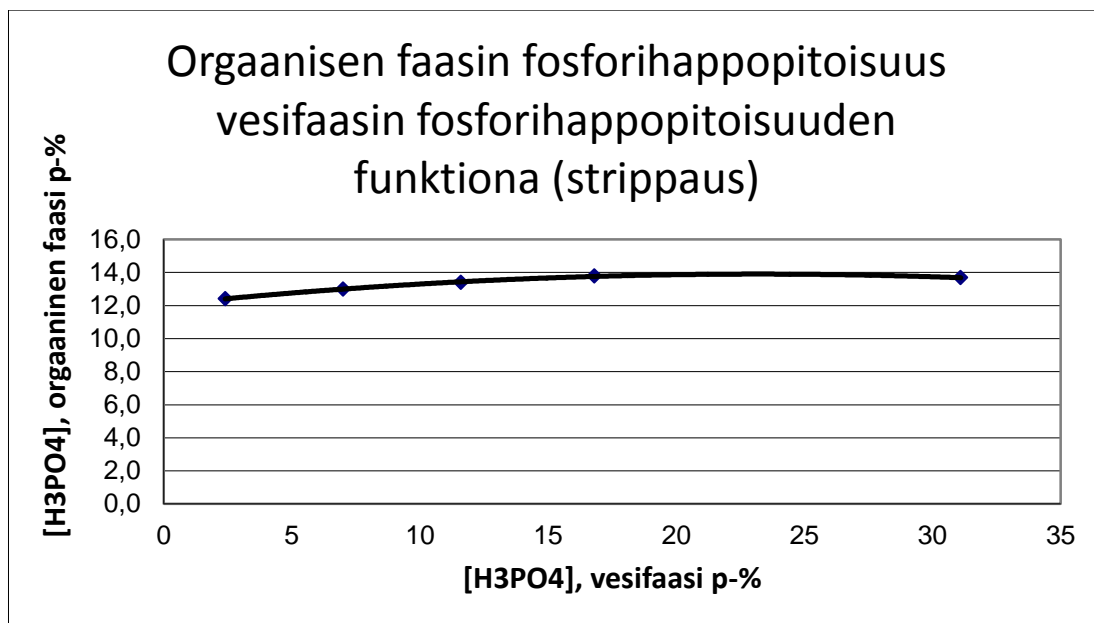
Analyysien perusteella piti määrittää, miten monta uuttoaaskelta tarvitaan, jotta fosforihappo uuttautuisi mahdollisimman hyvällä saannolla ja millaista tuotehappoa käytetyllä systeemillä olisi mahdollista saada. Kuvaajat piirrettiin siten, että orgaanisen faasin fosforihappopitoisuus oli vesifaasin happopitoisuuden funktiona. Tällä tavalla saatiin aikaan tasapainokäyrä. Tasapainokäyrän lisäksi kuvaajaan piirrettiin käyttösuora, joka määritettiin halutun faasisuhdeluvun mukaan, joka oli samalla käyttösuoran kulmakerroin. Uuttojen tasapainokäyristä määritettiin askelten määrä kahdella eri faasisuhteella, suhteella 7 ja 11.3. Esimerkkinä tässä on 40 °C:ssa tehtyjen uuttojen tasapainokäyrä ja uuttoaaskeleet faasisuhteesta 7 (kuva 22).



Kuva 22: Uuttoaskelten määrittäminen

Muut uuttojen kuvaajat löytyvät liitteestä 10.

Myös strippausten osalta piti saada määritettyä tarvittavien askelten määrä. Kuitenkin tuloksia laskettaessa huomattiin, että tasapainokäyrä ei ollut oikeanlainen. Strip-pauskuvaajan piti näyttää samalta, kuin kuvassa 22 oleva käyrä osoittaa, mutta strip-pausaskelten määrä piti määrittää siten, että käyttösuoran paikka olisi ollut käyrän yläpuolella ja askeleet olisi määritetty sen avulla. Jostain syystä kuvaaja kuitenkin oli jotain aivan muuta. Kuvaaja on kuvassa 23.



Kuva 23: Strippauksen fosforihappokäyrä

Laskuista ei löydetty virhettä, eikä syytä kuvaajan outoon muotoon saatu selvitettyä. Strippausaskelten määrää ei voitu tämän vuoksi määrittää, joten saantoa ei saatu tässä työssä selvitettyä.

Uutot tehtiin kahdessa eri lämpötilassa, jotta lämpötilan vaikutus uuttautuvuuteen saataisiin selville. Kaikkien määritettyjen arvojen perusteella huomattiin, että jokainen epäpuhtaus uuttautui orgaaniseen faasiin enemmän silloin, kun lämpötila oli 60 °C. Erot 40 °C uuttoihiin verrattuna olivat vaihtelevia. Joidenkin aineiden kohdalla erot olivat huomattavia, kun taas joidenkin aineiden kohdalla hyvinkin pieniä. Esimerkiksi raudan kohdalla erot lämpötilojen välillä olivat jopa 50 %:n luokkaa, kun nikkelin kohdalla erot olivat lähes huomaamattomat. Suurin ero lämpötilojen välillä oli fosforihapon uuttautumisessa. Lämpötilassa 60 °C fosforihappo uuttautui paremmin orgaaniseen faasiin kuin 40 °C lämpötilassa. Erot olivat huomattavia faasisuhteilla 15, 10 ja 7 tehdyissä uutoissa, suhteilla 3 ja 1 tehdyissä uutoissa eroa ei oikeastaan ollut lainkaan. Vaikka fosforihappo uuttautui 60 asteessa paremmin kuin 40 asteessa, tarvittavien uuttoaaskelten määrä olisi suurempi kuin 40 asteessa tehtäessä (liite 10).

Myös faasien erottumisaikoja mitattiin uutto-, pesu- ja strippausvaiheissa. Erotumisaajoilla on merkitystä käytettävien uuttokennojen kokoon, joten sen vuoksi niitä

mitattiin. Uutoissa erottumisajat (liite 2) muuttuivat tasaisesti faasisuhteiden muuttuessa. Mitä alhaisempi faasisuhde oli, sitä pidempi oli erottumisaika. Erottumisaikoja mitattiin uutoissa 1–4 vain orgaaninen faasi jatkuvana, mutta uutossa 5 (faasisuhde 1) aika mitattiin molemmista jatkuvuuksissa, jotta niiden ero voitaisiin määrittää. Huomattiin, että kun orgaaninen faasi oli jatkuva, erottumisaika oli puolet lyhyempi kuin silloin, kun vesifaasi oli jatkuva. Tällä erolla saattaa olla suurikin vaikutus uuttokennojen kokoon. Uuttolämpötiloillakin oli vaikutusta erottumisaikoihin. 60 asteen lämpötilassa erottumisajat alenivat yli puolella 40 asteen uuttoon nähden. Muuten erottumisajat käyttäytyivät samalla tavalla, kuin 40 asteessa. Pesukokeiden erottumisajoissa (liite 3) oli eroja jatkuvuuksien kesken. Ensimmäisen pesukerran jälkeen erottumisajat erosivat toisistaan huomattavasti: kun vesifaasi oli jatkuva, aika oli kolminkertainen verrattuna orgaaniseen jatkuvuuteen. Toisen pesukerran jälkeen erot eivät olleet merkittäviä, mutta silloinkin vesifaasijatkuvuus vei enemmän aikaa. Strippauskokeissa faasisuhteesta 1 mitattiin erottumisajat molemmista jatkuvuuksista, muista faasisuhteista vain orgaanisessa jatkuvuudessa. Aikaero oli suuri 40 asteen uutosta tulleen orgaanisen faasin kohdalla, jolloin orgaanisessa jatkuvuudessa erottumisaika oli lähes neljä kertaa pidempi. 60 asteen uuton orgaanisen faasin strippauksissa ero ei ollut mainittava. Yleisellä tasolla strippauksen erottumisajat (s. 33) pitenivät sitä mukaa, kun faasisuhde kasvoi.

7 JOHTOPÄÄTÖKSET

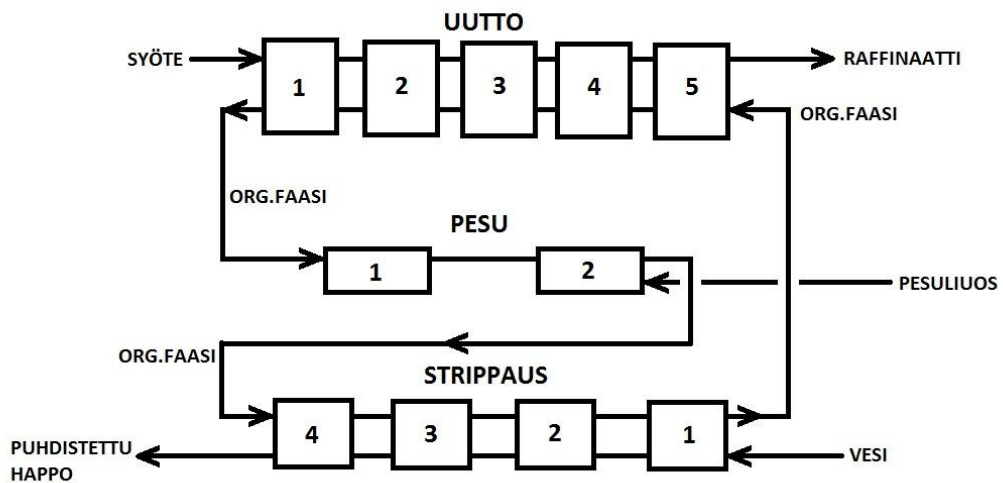
Tässä työssä saatiin määritettyä epäpuhtauksien käyttäytyminen koko systeemissä ja uutoista tarvittavien uuttoaskelten määrät. Uuttoaskeliksi saatiin kahdella eri käyttösuoralla piirrettäessä 40 asteen uutolle 4 ja 5 kpl ja 60 asteen uutolle 5 ja 6 kpl. Erot uuttoaskelien määrässä eivät ole merkittävät, joten fosforihapon uuttautumisen kannalta ei ole väliä, kummassa lämpötilassa uutot tulevaisuudessa tehdään. Epäpuhtauksien kannalta kuitenkin 60 °C olisi parempi uuttolämpötila, koska epäpuhtauksia siirtyi lopulliseen tuotehappoon vähemmän kuin 40 °C uuttojen jälkeen. Vaikka uuttojen kohdalla korkeammassa lämpötilassa epäpuhtauksia uuttautuu orgaaniseen faasiin enemmän kuin alhaisemmassa lämpötilassa, strippausvaiheessa epäpuhtaudet

eivät kuitenkaan siirtyneet tuotteeseen. Tulosten perusteella 60 asteen uutto on parempi vaihtoehto kuin 40 asteen uutto.

Pesut tehtiin tässä työssä kahteen kertaan orgaaniselle faasille. Pesunäytteiden tulosten perusteella kaksi pesuvaihetta riittää tämän kaltaisessa uutossa varmistamaan tuotehapon puhtauden. Kolmannesta pesuvaiheesta tuskin olisi haittaa, mutta tämän työn perusteella kahden pesuvaiheen puhdistusteho on riittävä.

Strippausvaiheista voitiin nähdä, että happoa uuttautui takaisin veteen paremmin, kun faasisuhde oli suuri. Esimerkiksi faasisuhteella 15 tehdyn strippauksen vesifaasin fosforihappopitoisuus oli faasisuhteen 1 strippaukseen verrattuna lähes kymmenkertainen. Vaikka strippausaskelten määrää ei saatu selville, saatiin kuitenkin määritettyä strippauksen vesifaasien sisältämän fosforihapon painoprosentti, joka oli maksimissaan 31,1 %. Verrattaessa tätä hapon alkuperäiseen fosforihappopitoisuuteen, joka oli 47,4 %, on saanto erittäin hyvä. Koska strippausaskelten määrää ei saatu selville, ei tarkkaa tarvittavien strippausvaiheiden lukumäärää voida tietää.

Uuttosysteemit ovat yleensä monivaiheisia ja jatkuvatoimisia. Systemi koostuu uutto-, pesu- ja takaisinuuhto- eli strippausvaiheista, joita on tietty määrä riippuen käytettävistä liuoksista ja olosuhteista. Tämän työn perusteella fosforihapon epäpuhtauksien uuttamiseen sopisi sellainen uuttosysteemi, jossa olisi viisi uuttovaihetta ja kahdesta kolmeen pesuvaihetta. Strippausvaiheiden lukumäärä jäi arvoitukseksi, mutta yleensä käytetyissä systeemeissä on suunnilleen kolmesta viiteen strippausvaihetta. Tässä esimerkissä on käytetty neljää strippausvaihetta. Kuvassa 24 on esitetty mahdollinen fosforihappouuttosysteemi.



Kuva 24: Uuttosysteemi

LÄHTEET

1. Treybal, R. E. Mass-Transfer Operations. 3rd ed. McGraw-Hill Book Company. 1981. 784 s.
2. Pihkala, J. Prosessitekniikka: Prosessiteollisuuden yksikkö- ja tuotantoprosessit. Tampere: Juvenes Print. 2011. 287 s.
3. Pihkala, J. Prosessitekniikan yksikköprosessit. 3.p. Helsinki: Hakapaino Oy. 1998. 120 s.
4. King Saud University:n sivut [verkkodokumentti]. [Viitattu 14.3.2012]. Saatavissa: <http://faculty.ksu.edu.sa/18856/Extraction/Forms/DispForm.aspx?ID=5>.
5. Gunt Hamburg:n sivut [verkkodokumentti]. [Viitattu 19.3.2012]. Saatavissa: http://www.gunt.de/download/extraction_english.pdf.
6. Jyväskylän yliopiston sivut [verkkodokumentti]. [Viitattu 2.4.2012]. Saatavissa: <https://www.jyu.fi/kemia/tutkimus/fysikaalinen/opetus/syventavat/KEMS448/ohjeet/jakaantumislaki.pdf/view>.
7. Opetushallituksen sivut [verkkodokumentti]. [Viitattu 10.3.2012]. Saatavissa: http://www03.edu.fi/oppimateriaalit/laboratorio/analyysimenetelmät_2-1_yleistä_erotusmenetelmistä.html.
8. LANXESS Deutschland GmbH. Product data sheet: Tributyl phosphate (TBP) –tuote-esite, tutkijan hallussa.
9. LANXESS Deutschland GmbH: Baysolvex® TBP -tuote-esite, 43. Tutkijan hallussa.
10. NationMaster:in sivut [verkkodokumentti]. [Viitattu 1.4.2012]. Saatavissa: <http://www.nationmaster.com/encyclopedia/Tributyl-phosphate>.
11. Definition of-sivut [verkkodokumentti]. [Viitattu 20.3.2012]. Saatavissa: <http://www.definition-of.net/dearomatization>.
12. SuomiSanakirja:n sivut [verkkodokumentti]. [Viitattu 20.3.2012]. Saatavissa: <http://suomisanakirja.fi/alifaattinen>.
13. Exxon Mobil-sivut [verkkodokumentti]. [Viitattu 20.3.2012]. Saatavissa: <http://www.msds.exxonmobil.com/psims/psims.aspx>.
14. Gard, D. R. Phosphoric Acids and Phosphates [verkkodokumentti]. Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology. Julkaistu 15.7.2005 [viitattu 14.3.2012]. 56 s. Saatavissa: <http://onlinelibrary.wiley.com.lillukka.samk.fi/doi/10.1002/0471238961.1608151907011804.a01.pub2/abstract>.

15. Scribd:n sivut [verkkodokumentti]. [Viitattu 8.2.2012]. Saatavissa: <http://www.scribd.com/doc/55871734/5/Phosphoric-Acid>.
16. Fertilizers Europe:n sivut [verkkodokumentti]. [Viitattu 20.3.2012]. Saatavissa: <http://www.efma.org/documents/file/bat/BAT%20Production%20of%20Phosphoric%20Acid.pdf>.
17. LookChem:in sivut [verkkodokumentti]. [Viitattu 20.3.2012]. Saatavissa: <http://www.lookchem.com/Cempedia/Chemical-Technology/Inorganic-Chemical-Technology/2915.html>.
18. Buzzle:n sivut [verkkodokumentti]. [Viitattu 20.3.2012]. Saatavissa: <http://www.buzzle.com/articles/phosphoric-acid-uses.html>.
19. ThermPhos:in sivut [verkkodokumentti]. [Viitattu 20.3.2012]. Saatavissa: http://www.thermphos.com/en/Brochures/Brochure_01.aspx.
20. SFS 5504. Veden kemiallisen hapen kulutuksen (COD_{Cr}) määrittäminen suljetulla putkimenetelmällä, hapetus dikromaatilla. Helsinki: Suomen standardisointiliitto, 1988. 4 s.
21. Lehtonen, P. O. & Sihvonen, M-L. Laboratorioalan analyttinen kemia. 1-1.p. Opetushallitus. 2009. 239 s.
22. Ioniselektiiviset elektrodit -työohje [verkkodokumentti]. 3 s. [Viitattu 21.3.2012]. Saatavissa: https://noppa.aalto.fi/noppa/kurssi/ke-35.9600/materiaali/KE-35_9600_lab-harj_ioniselektiiviset_elektrodit.pdf.

ORGAANISEN FAASIN TILAVUUSMUUTOKSET

Näyte	Orgaanisen faasin tila- vuus ennen /ml	Orgaanisen faasin tila- vuus jäl- keen/ml	Tilavuuden muutos/%
Uutto 1, 40 °C	750	780	4,0
Uutto 2, 40 °C	730	760	4,1
Uutto 3, 40 °C	700	730	4,3
Uutto 4, 40 °C	600	625	4,2
Uutto 5, 40 °C	400	415	3,8
Uutto 1, 60 °C	750	785	4,7
Uutto 2, 60 °C	730	764	4,7
Uutto 3, 60 °C	700	732	4,6
Uutto 4, 60 °C	600	630	5,0
Uutto 5, 60 °C	400	415	3,8

FAASIEN EROTTUMISAJAT UUTOISSA

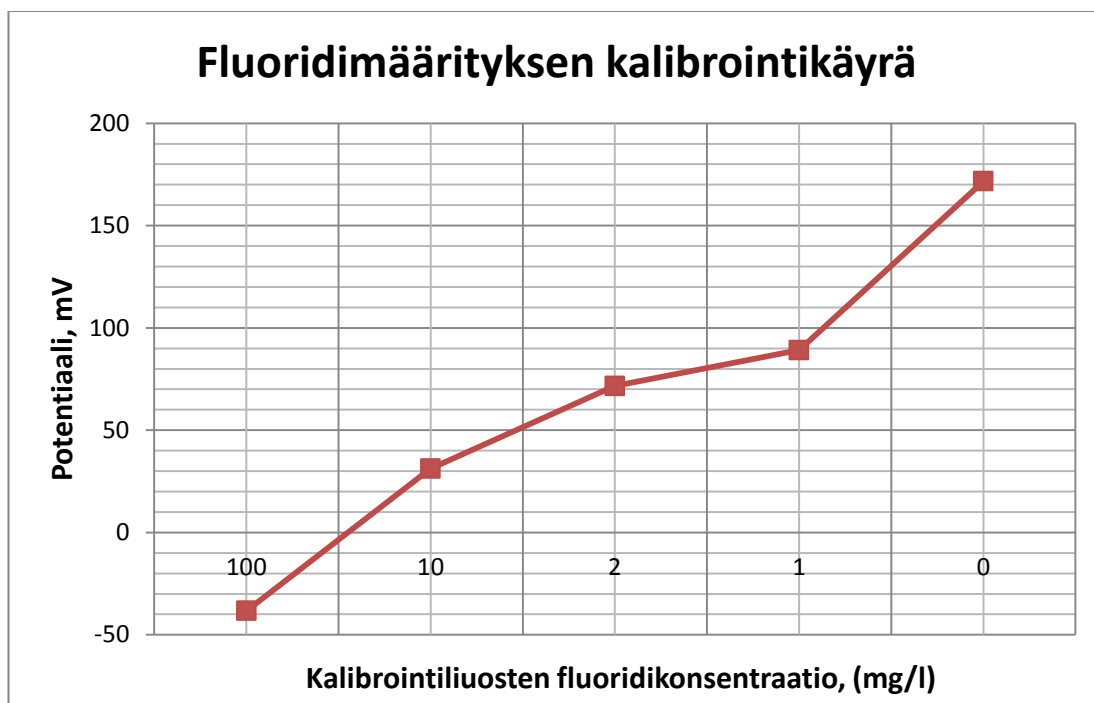
Näyte	Erottumis- aika, or- gaaninen faasi jatku- va/s	Erottumis- aika, vesi- faasi jatku- va/s	Näyte	Erottu- mis- aika, orgaa- ninen faasi jatku- va/s	Erottu- mis- aika, vesifaasi jatku- va/s
Uutto 1, 40 °C	29		Uutto 1, 60 °C	10	
Uutto 2, 40 °C	37		Uutto 2, 60 °C	14	
Uutto 3, 40 °C	43		Uutto 3, 60 °C	28	
Uutto 4, 40 °C	70		Uutto 4, 60 °C	42	
Uutto 5, 40 °C	142	300	Uutto 5, 60 °C	54	176

FAASIEN EROTTUMISAJAT PESUKOKEISSA

Näyte	Erottu- misaika, orgaani- nen faasi jatkuva/s	Erottu- misaika, vesifaasi jatkuva/s
Pesu 1, 40 °C	45	52
Pesu 2, 40 °C	45	140
Pesu 1, 60 °C	40	50
Pesu 2, 60 °C	50	73
<i>Pesu 1, 40 °C*</i>	<i>480</i>	
<i>Pesu 2, 40 °C*</i>		<i>33</i>

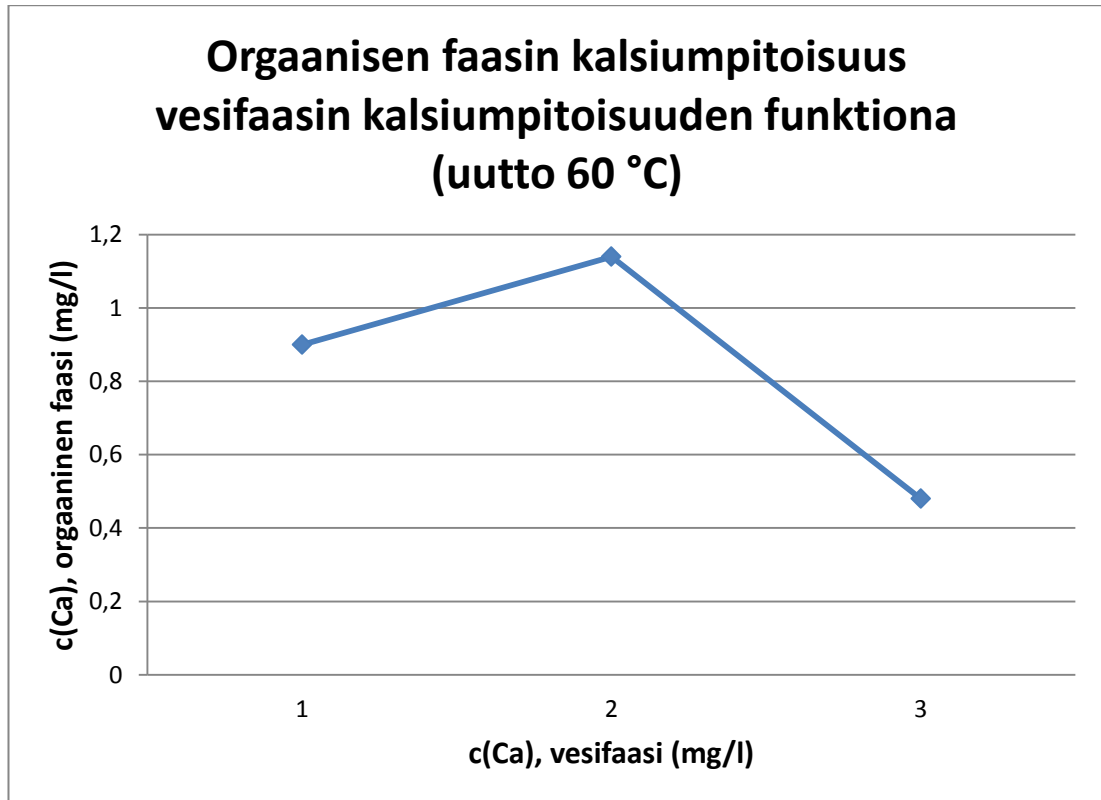
**faasisuhde 3*

FLUORIDIANALYYSIN KALIBROINTIKÄYRÄ



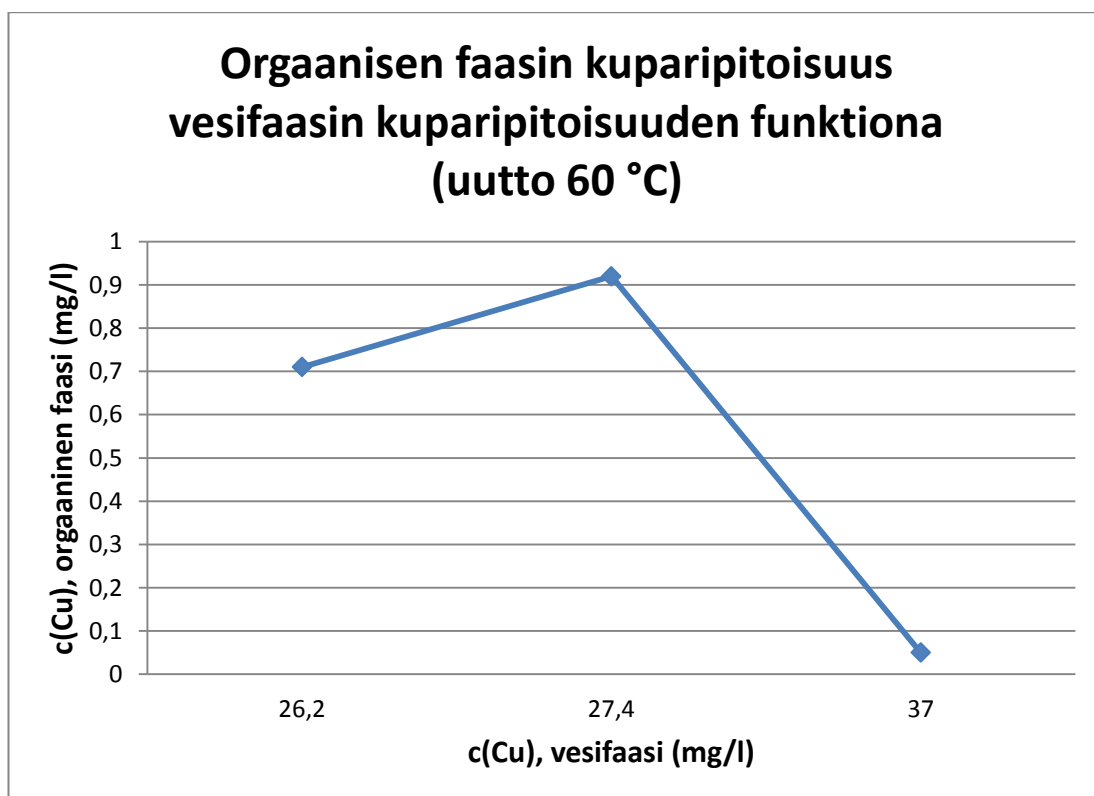
METALLIEN KÄYTTÄYTYMINEN UUTOISSA

KALSIUM, Ca



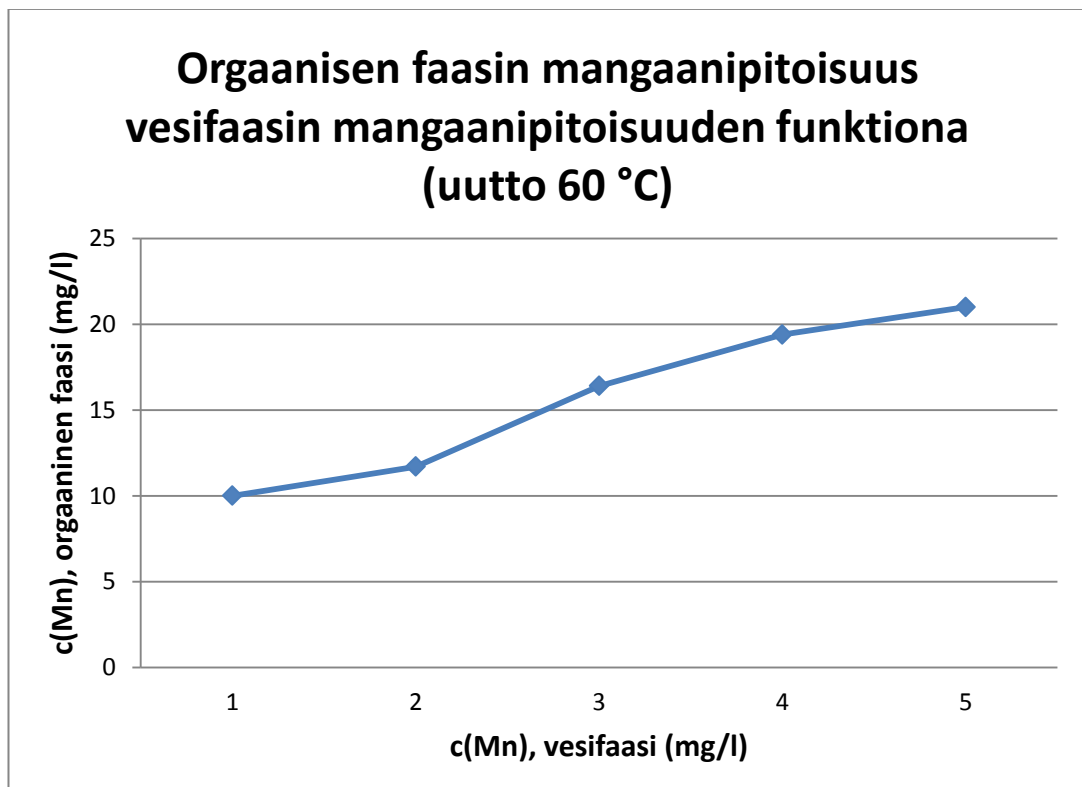
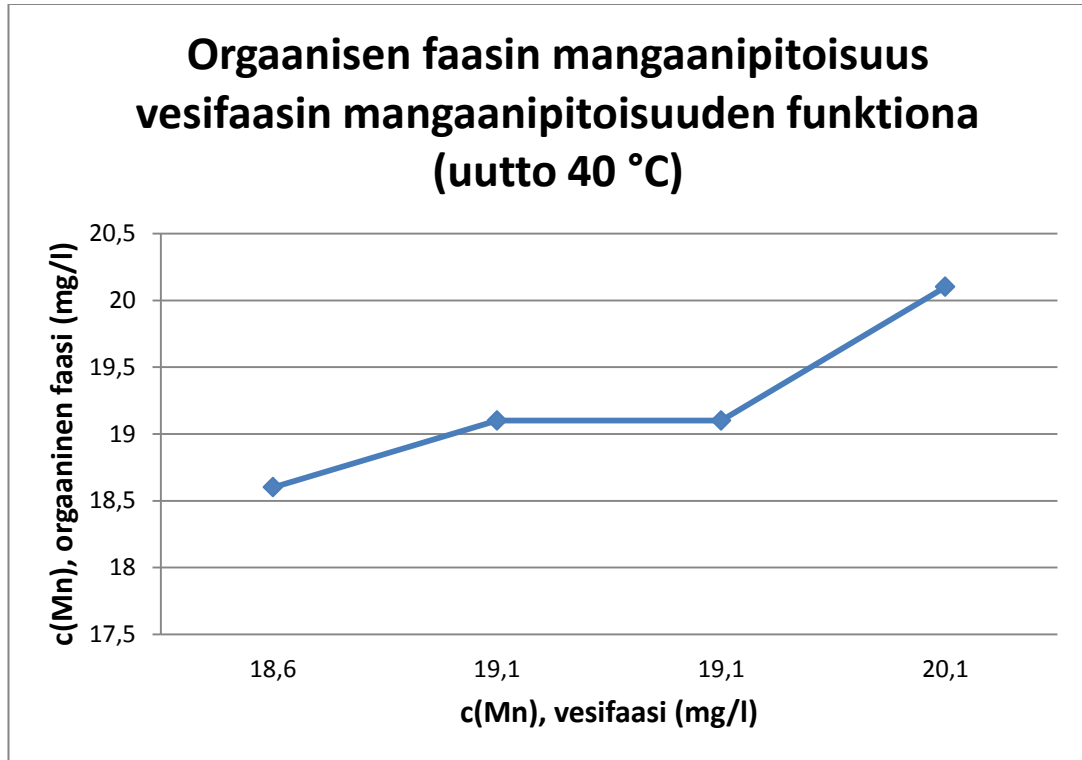
METALLIEN KÄYTTÄYTYMINEN UUTOISSA

KUPARI, Cu



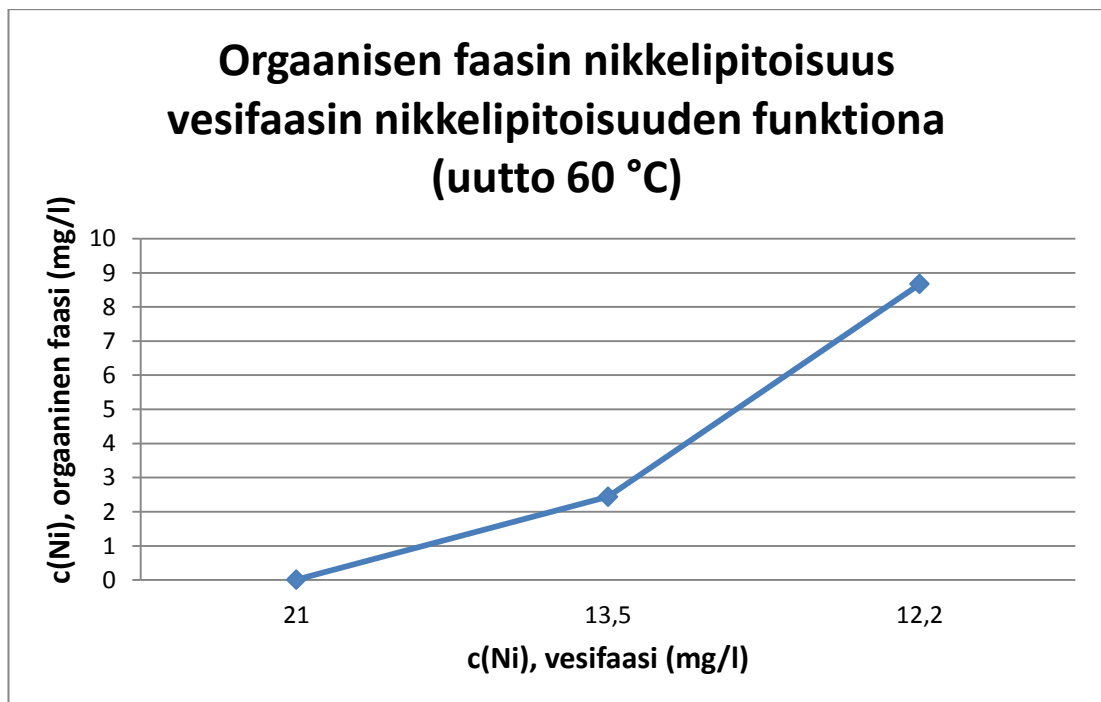
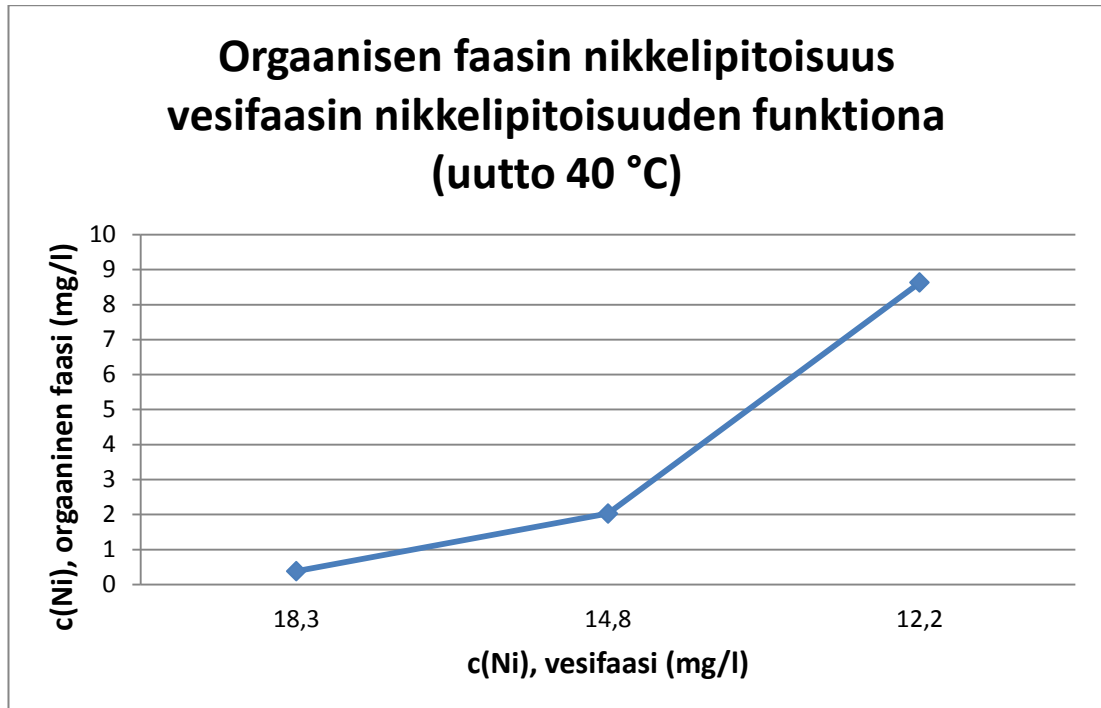
METALLIEN KÄYTTÄYTYMINEN UUTOISSA

MANGAANI, Mn



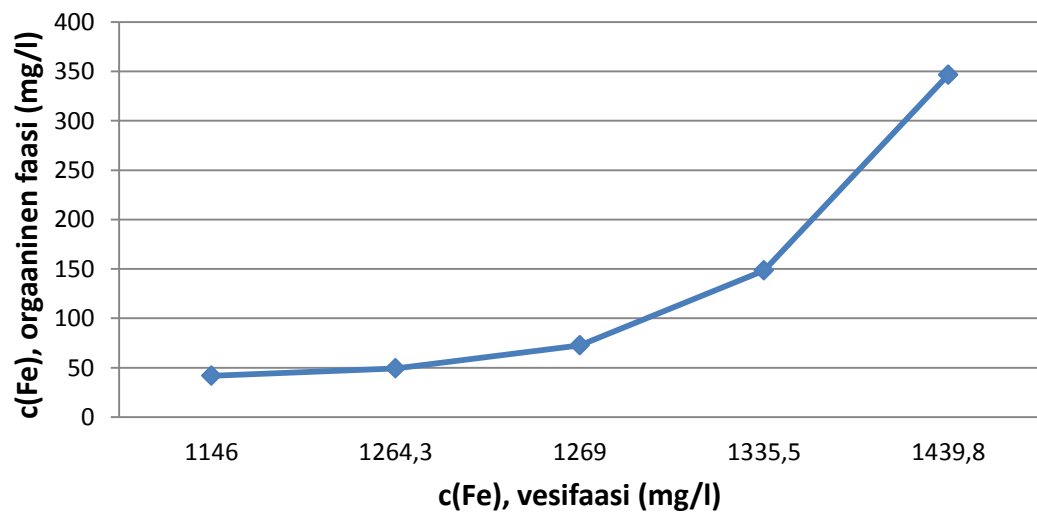
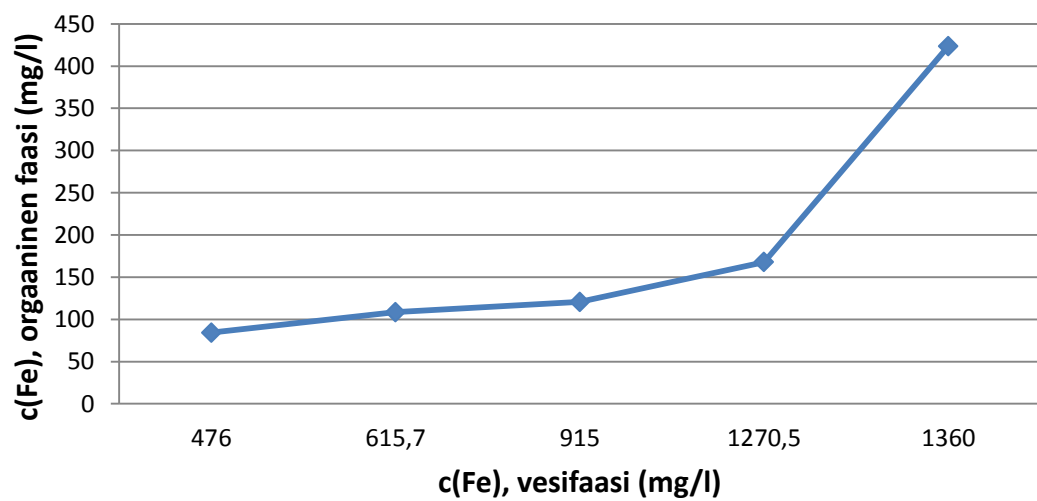
METALLIEN KÄYTTÄYTYMINEN UUTOISSA

NIKKELI, Ni

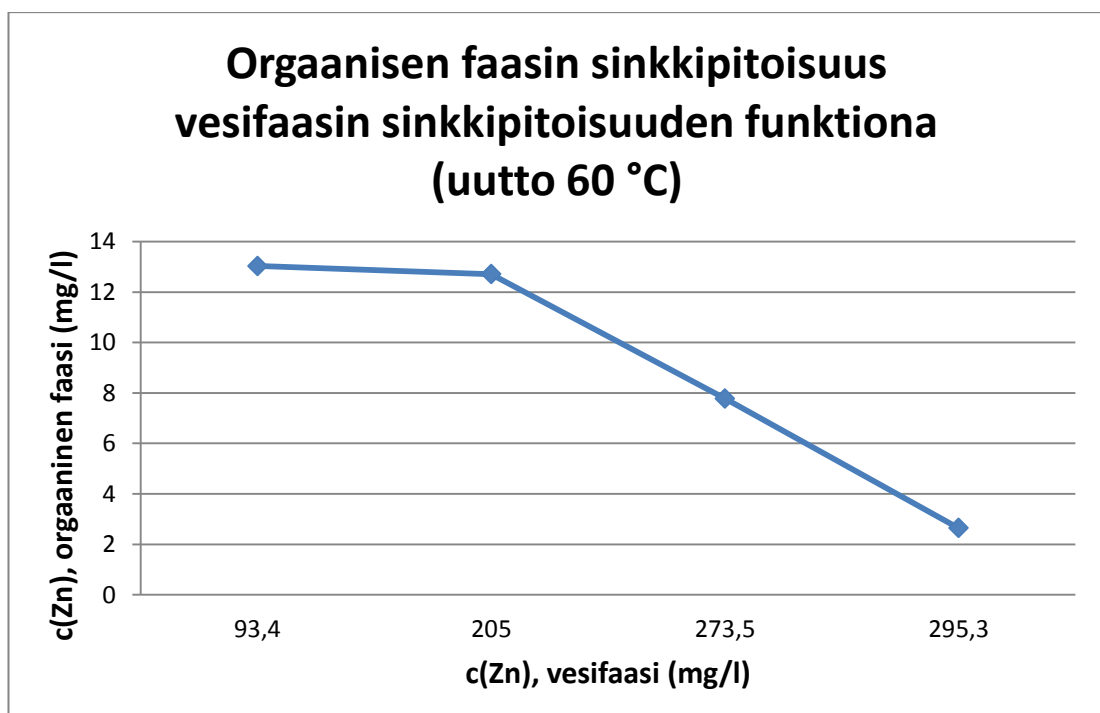
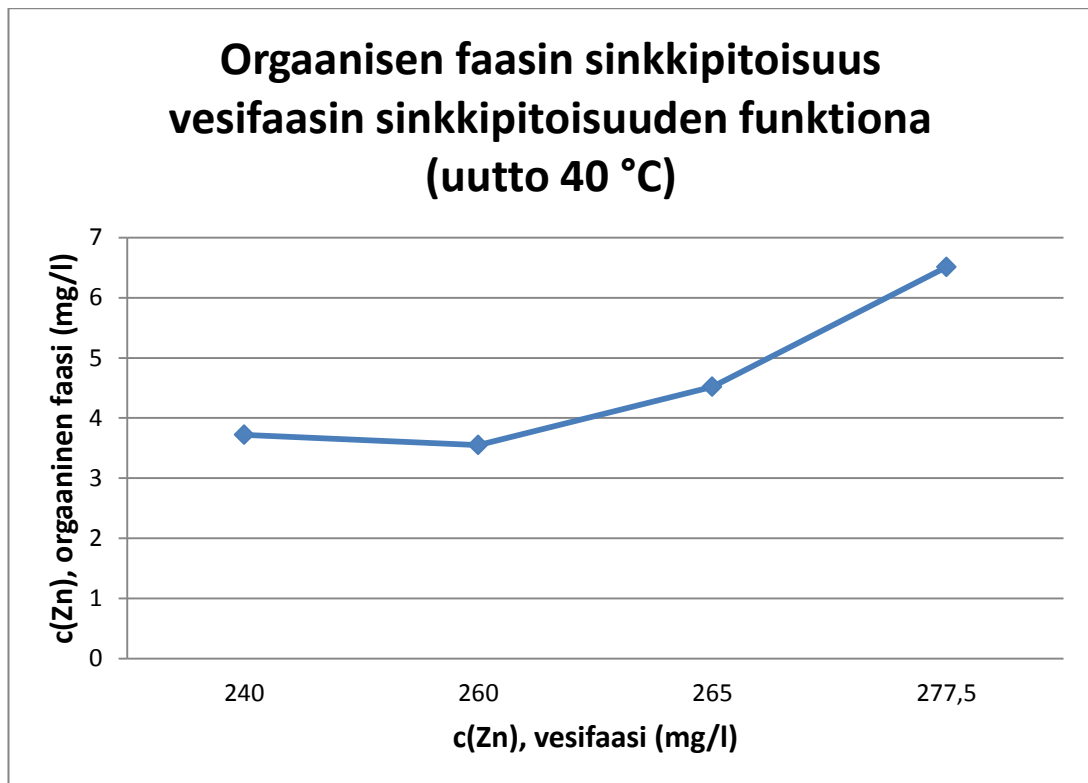


METALLIEN KÄYTTÄYTYMINEN UUTOISSA

RAUTA, Fe

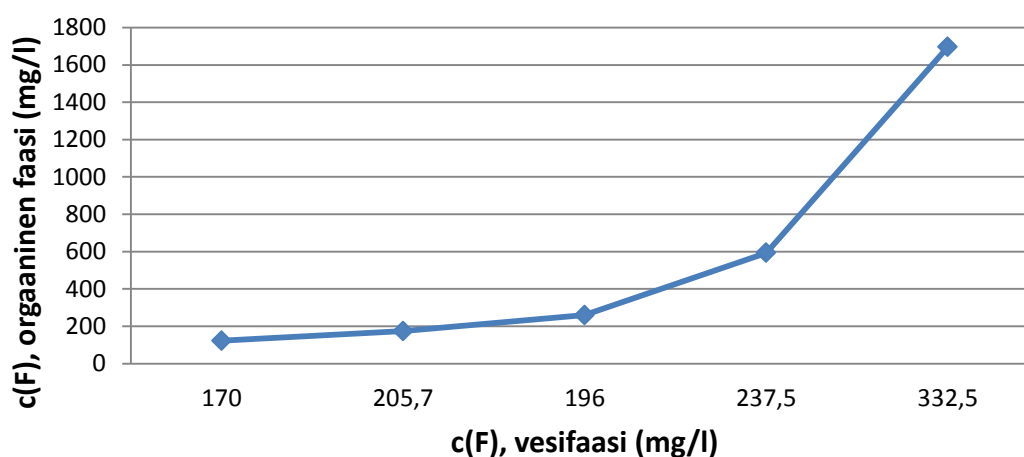
Orgaanisen faasin rautapitoisuus vesifaasin rautapitoisuuden funktiona (uutto 40 °C)**Orgaanisen faasin rautapitoisuus vesifaasin rautapitoisuuden funktiona (uutto 60 °C)**

METALLIEN KÄYTTÄYTYMINEN UUTOISSA
SINKKI, Zn

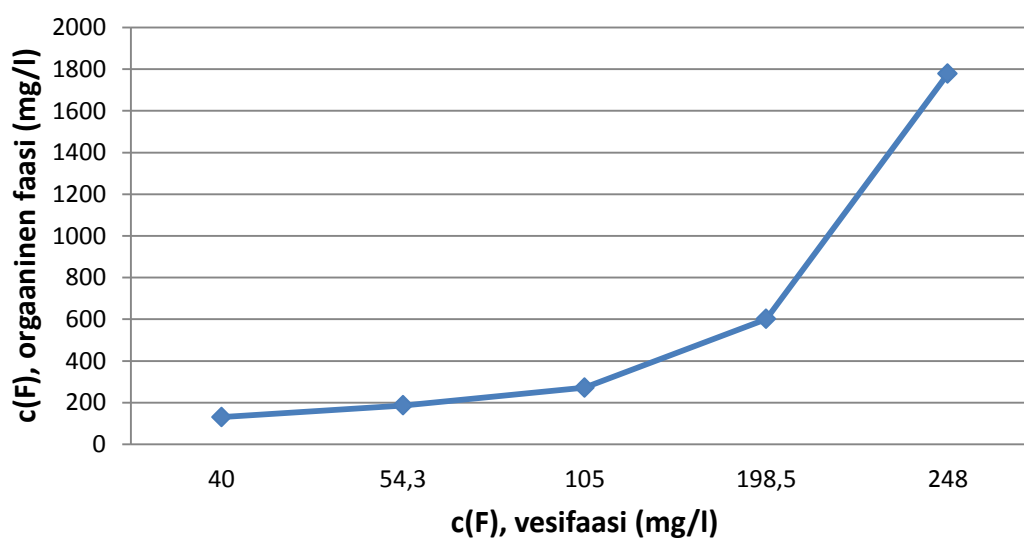


FLUORIDIN KÄYTTÄYTYMINEN UUTOISSA

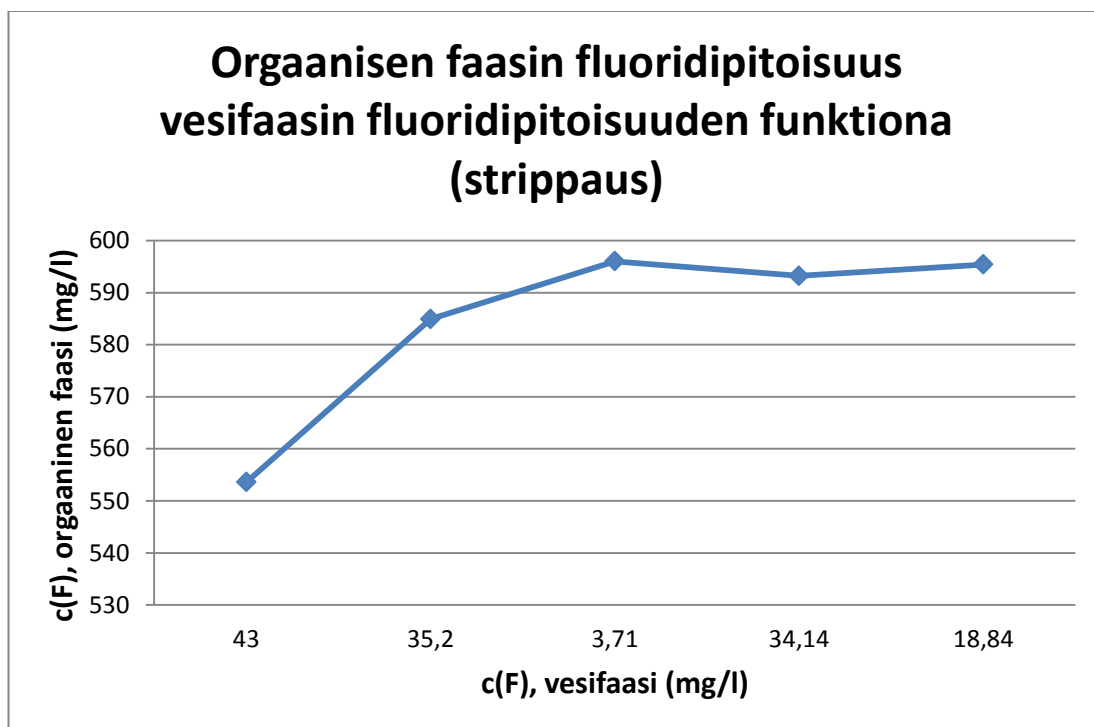
**Orgaanisen faasin fluoridipitoisuus
vesifaasin fluoridipitoisuuden funktiona
(uutto 40 °C)**



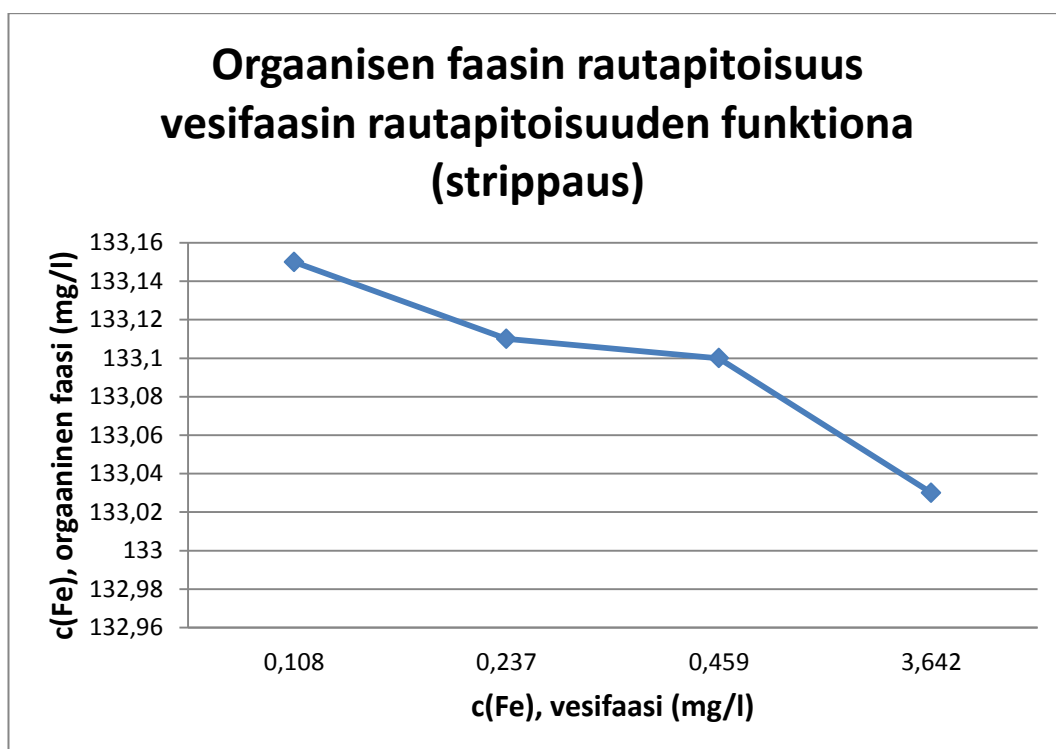
**Orgaanisen faasin fluoridipitoisuus
vesifaasin fluoridipitoisuuden funktiona
(uutto 60 °C)**



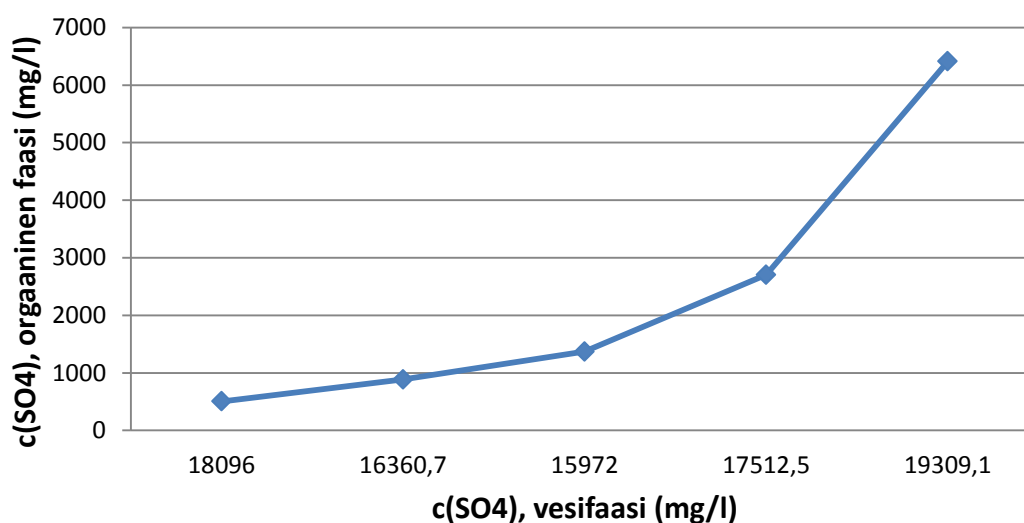
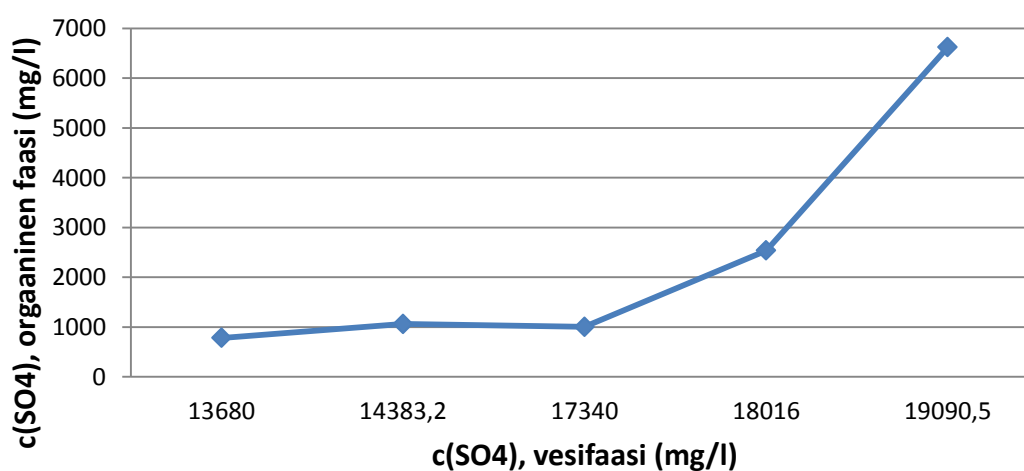
FLUORIDIN KÄYTTÄYTYMINEN STRIPPAUKSISSA



RAUDAN KÄYTTÄYTYMINEN STRIPPAUKSISSA

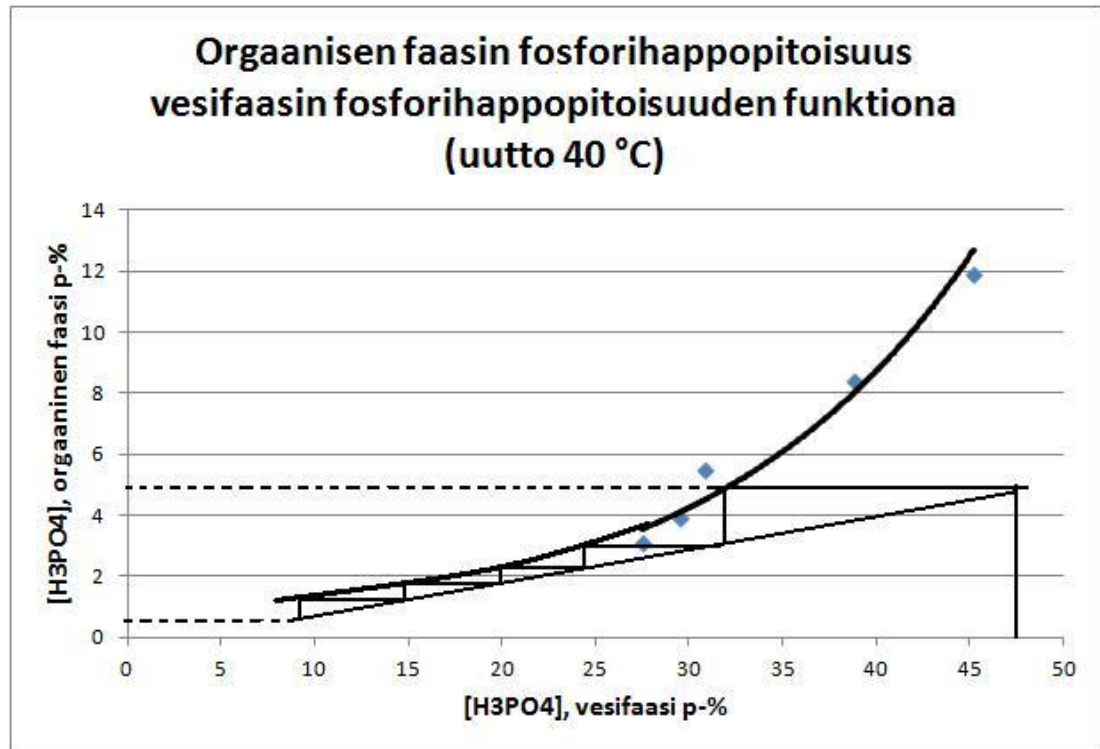


SULFAATIN KÄYTTÄYTYMINEN UUTOISSA

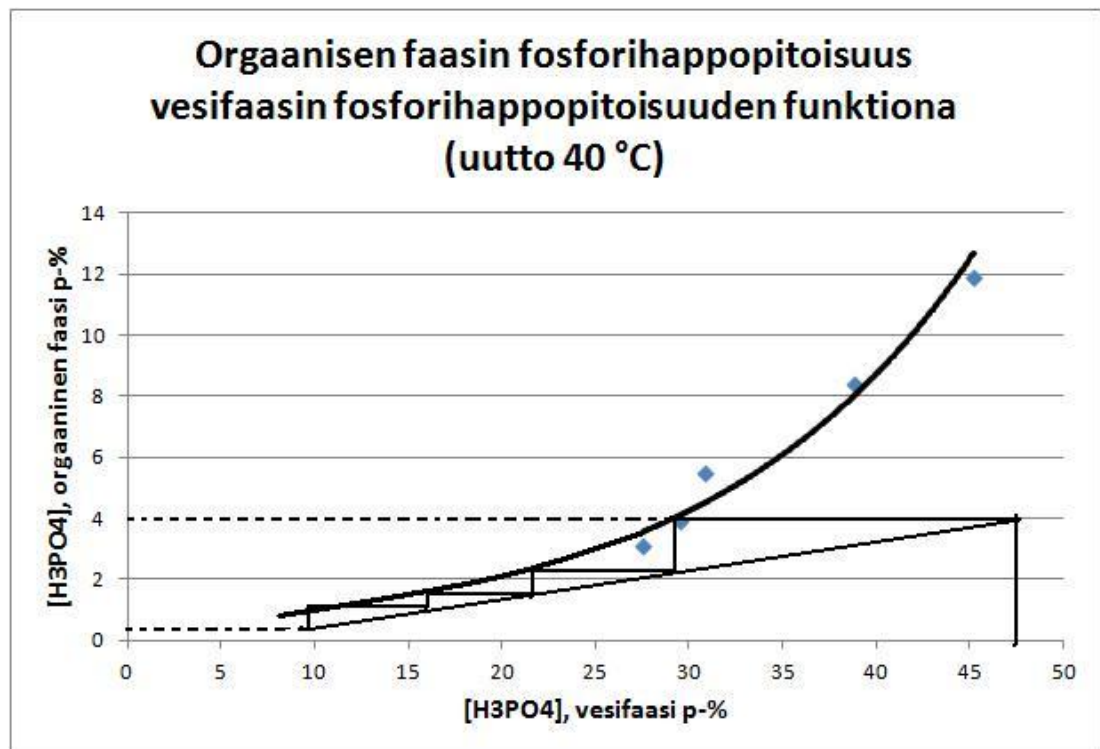
**Orgaanisen faasin sulfaattipitoisuus
vesifaasin sulfaattipitoisuuden funktiona
(uutto 40 °C)****Orgaanisen faasin sulfaattipitoisuus
vesifaasin sulfaattipitoisuuden funktiona
(uutto 60 °C)**

UUTTOASKELEET

UUTTO 40 °C



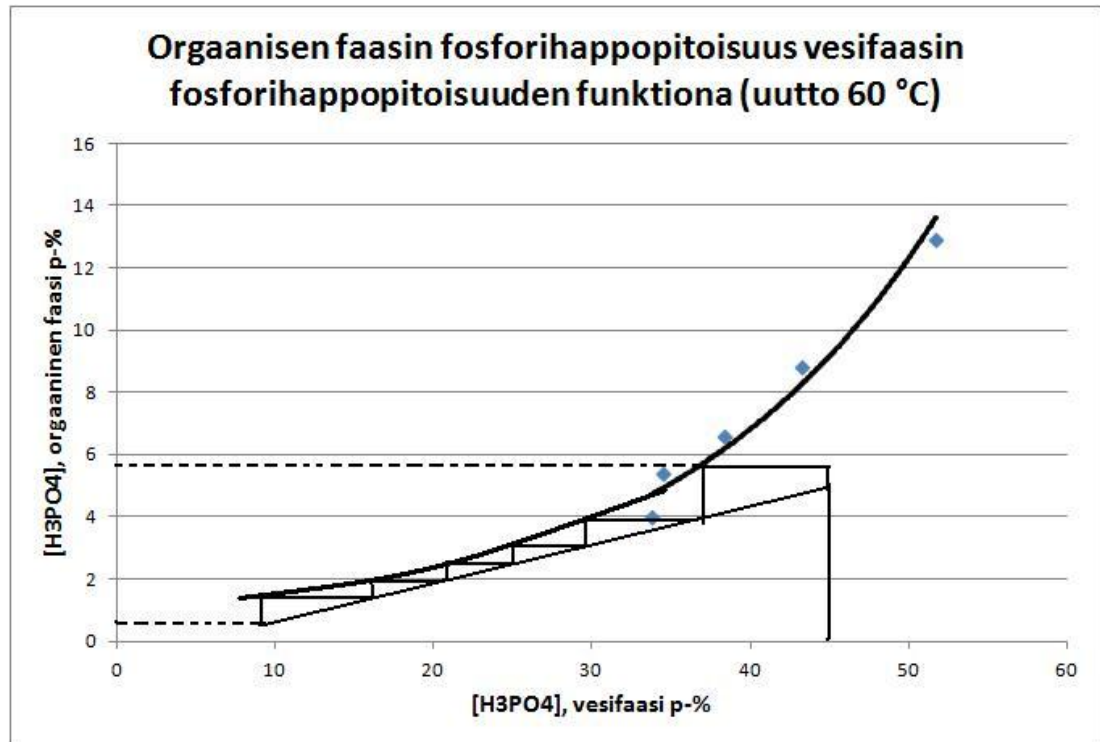
Faasisuhde 7



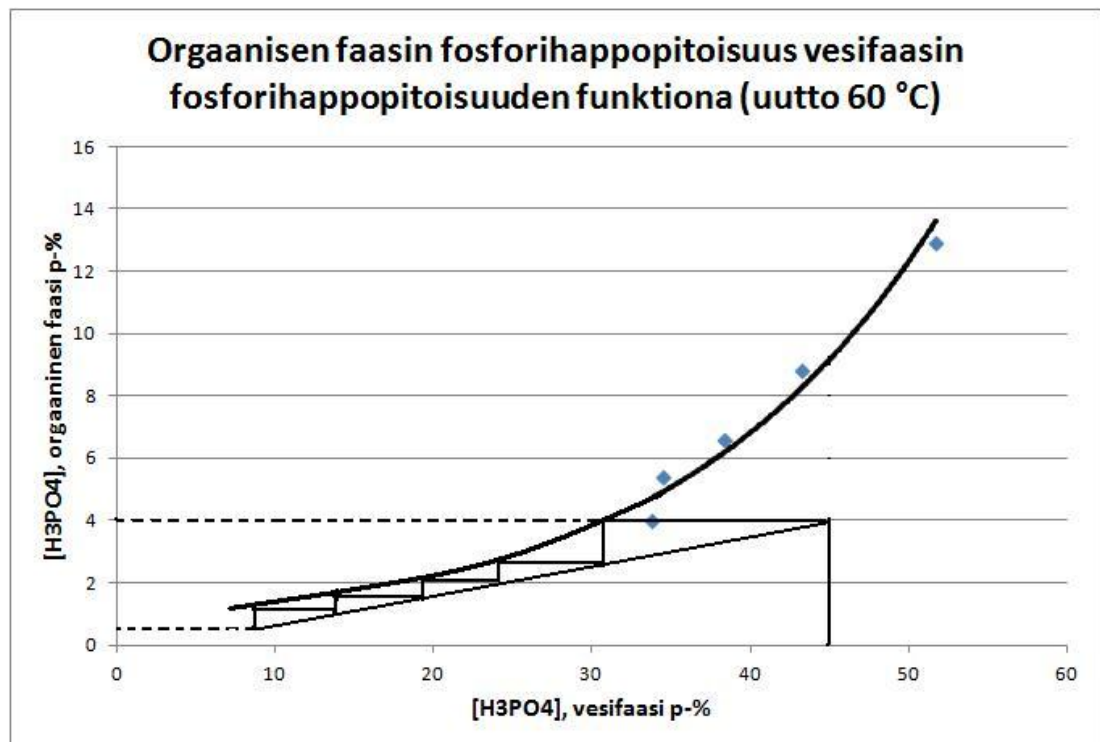
Faasisuhde 11.3

UUTTOASKELEET

UUTTO 60 °C



Faasisuhde 7



Faasisuhde 11.3