

**Henri Uusihaka**

**VANADIINI-KUONAN VESILIUOTOS**

**Opinnäytetyö  
CENTRIA-AMMATTIKORKEAKOULU  
Kemiantekniikan koulutusohjelma  
Kesäkuu 2019**

**TIIVISTELMÄ OPINNÄYTETYÖSTÄ**

<b>Centria-ammattikorkeakoulu</b>	<b>Aika</b> Kesäkuu 2019	<b>Tekijä/tekijät</b> Henri Uusihaka
<b>Koulutusohjelma</b> Kemiantekniikka		
<b>Työn nimi</b> Vanadiinikuonan vesiliuotus		
<b>Työn ohjaaja</b> Laura Rahikka	<b>Sivumäärä</b> 27+ 1	
<b>Työelämäohjaaja</b> Lauri Rusanen		
<p>Työn tarkoituksena oli tutkia vanadiinipitoisen kuonan liukenemista veteen. Liuotuskokeissa tutkittiin pH:n säädön ja raekokoon vaikutusta vanadiinin liukenemiseen. Kokeiden vanadiinin saantoa seuraamalla saadaan hyvä kuva ilmiöstä. Kokeet suoritettiin laboratoriossa ja niiden tuloksista saadaan tietoa Pöyry Finland Oy:n hankkeeseen.</p> <p>Liuotettava kuona sisältää useita alkuaineita. Kuonan liuotuksien tavoitteena on seurata, kuinka kuonan sisältämä vanadiini ja muut alkuaineet käyttäytyvät, kun liuoksen pH:ta säädetään rikkihapon avulla ja kuonan partikkelikoko vaihtelee. Päämääränä oli saada mahdollisimman hyvä kuva vanadiinin ja muiden alkuaineiden käyttäytymisestä veteen liuotettaessa.</p> <p>Työn kokeellinen osio tehtiin Centria-ammattikorkeakoulun opetuslaboratoriossa Kokkolassa. Liuotuskokeet tehtiin itse kootussa reaktorissa. Vanadiinin ja muiden alkuaineiden liukenemista seurattiin otamalla näytteitä kuonasta, liuoksesta ja liukenemattomasta kuonasta. Kokeen aikana liuoksesta otetut välinäytteet analysoitiin Centria-ammattikorkeakoululla. Oulun yliopistossa analysoitiin kuona, loppuliukset ja liukenemattoman kuonat.</p> <p>Liuotuskokeissa vanadiininsaanto kuonasta liuokseen on 93 %. pH:n kontrollointi rikkihapolla vaikuttaa vanadiinin saantoon, kun taas kuonan partikkelikoolle ei ole vaikutusta tai vaikutus on hyvin vähäinen. Vanadiinin liuotuskinetiikkaan ei parametrien muutos selvästi vaikuttanut. Vanadiinin pitoisuus ei nouse merkittävästi 30 minuutin liuotusajon jälkeen. Kuonasta liukeni alumiinia, kalsiumia, kromia, rautaa, piitä, natriumia, fosforia ja vanadiinia. Rikkihapon lisäyksen vaikutuksesta alumiinia liukeni vähemmän ja magnesiumia, mangaania ja titaania liukeni pieniä määriä.</p> <p>Opinnäytetyön tuottamia tuloksia ei julkaista niiden salassa pidettävän tiedon vuoksi.</p>		
<b>Asiasanat</b> Liuotus, kuona, vanadiini, saanto		

## ABSTRACT

<b>Centria University of Applied Sciences</b>	<b>Date</b> June 2019	<b>Author</b> Henri Uusihaka
<b>Degree programme</b> Chemical engineering		
<b>Name of thesis</b> Vanadium slag water leaching		
<b>Instructor</b> Laura Rahikka	<b>Pages</b> 27 + 1	
<b>Supervisor</b> Lauri Rusanen		
<p>The purpose of this thesis was to research leaching of vanadium bearing slag with water. The purpose of leaching tests was to research the effect of particle size and pH control on vanadium dissolution. By monitoring the yield of vanadium, a good understanding of the phenomenon can be obtained. Tests were conducted in a laboratory. Test results yielded useful data for Pöyry Finland's project.</p> <p>The soluble slag contains a number of elements. The purpose of leaching is to monitor how vanadium and other elements in the slag behave when the pH of the solution is adjusted with the addition of sulfuric acid and when the particle size of the slag varies. The aim was to get the best possible understanding of the behavior of vanadium and other elements in water leaching.</p> <p>The experimental part of the thesis was conducted in Centria University of Applied Sciences laboratory. Leaching of the slag was conducted in a self-assembled reactor. Dissolution of vanadium and other elements was monitored with samples from slag, the solution and insoluble residue. During the experiment, the intermediate samples taken from the solution were analyzed in Centria. University of Oulu analyzed samples from slag, solution and insoluble residue.</p> <p>In leaching experiments, the vanadium yield from the slag to the solution was 93 %. Controlling pH with sulfuric acid has some effect on the vanadium recovery, whereas the slag particle size seems to have less or no impact on the vanadium yield. The change in the parameters of the vanadium dissolution kinetics was not significantly affected. The concentration of vanadium does not change significantly after 30 minutes of leaching. Aluminum, calcium, chromium, iron, silicon, sodium, phosphorus and vanadium were dissolved from the slag. As a result of the addition of sulfuric acid, less aluminum was dissolved and magnesium, manganese and titanium were dissolved in small amounts.</p> <p>The results of the thesis are not published due to their confidential information</p>		
<b>Key words</b> Leaching, slag, vanadium, yield		

## **KÄSITTEIDEN MÄÄRITTELY**

**AAS**

Atomiabsorptio spektrometri.

**DIFFUUSIO**

Liunneen aineen virtaus väkevämmästä liuoksesta laimeampaan.

**EROTUSNOPEUS**

Liukenevan aineen siirtyminen ajan myötä liuottimeen.

**ICP-OES**

Induktiivisesti kytketty plasma-optinen emissiospektrometri.

**VANADAATTI**

vanadiinioksidi, jossa vanadiinin hapetusluku +5.

**TIIVISTELMÄ**  
**ABSTRACT**  
**KÄSITTEIDEN MÄÄRITTELY**  
**SISÄLLYS**

<b>1 JOHDANTO</b> .....	<b>1</b>
<b>2 PÖYRY FINLAND OY</b> .....	<b>2</b>
<b>3 VANADIINI</b> .....	<b>3</b>
<b>3.1 Vanadiinipentoksidi</b> .....	<b>3</b>
<b>3.2 Ferrovanadiini</b> .....	<b>4</b>
<b>4 LIUOTUS</b> .....	<b>6</b>
<b>4.1 Ionien liukeneminen veteen</b> .....	<b>6</b>
<b>4.2 Liukenemisen nopeuteen vaikuttavat tekijät</b> .....	<b>7</b>
<b>4.2.1 Partikkelikoko</b> .....	<b>8</b>
<b>4.2.2 Liuotin</b> .....	<b>9</b>
<b>4.2.3 Lämpötila</b> .....	<b>9</b>
<b>4.2.4 Sekoitus</b> .....	<b>9</b>
<b>4.3 Suolaliuoksen pH ja liuoksen pH:n vaikutus liukoisuuteen</b> .....	<b>10</b>
<b>5 ANALYTIikka</b> .....	<b>12</b>
<b>5.1 AAS</b> .....	<b>12</b>
<b>5.2 ICP-OES</b> .....	<b>13</b>
<b>5.3 XFR</b> .....	<b>14</b>
<b>6 KOEJÄRJESTELYT</b> .....	<b>15</b>
<b>6.1 Kuona</b> .....	<b>15</b>
<b>6.1.1 Kuonan kokojakauma</b> .....	<b>15</b>
<b>6.2 Koelaitteisto</b> .....	<b>16</b>
<b>6.3 Analysointi</b> .....	<b>19</b>
<b>6.4 Suojaimet</b> .....	<b>20</b>
<b>7 LIUOTUSKOKEET</b> .....	<b>21</b>
<b>7.1 Nollakoe</b> .....	<b>21</b>
<b>7.2 pH-koe</b> .....	<b>23</b>
<b>7.2.1 pH-kokeen jäännös</b> .....	<b>24</b>
<b>7.3 Karkean jakauman liuotus</b> .....	<b>24</b>
<b>7.4 Hienon jakauman liuotus</b> .....	<b>25</b>
<b>LÄHTEET</b> .....	<b>27</b>
<b>LIITTEET</b>	
<b>KUVIOT</b>	
<b>KUVAT</b>	
<b>KUVA 1. Vanadiinin eri hapetuslukujen värit</b> .....	<b>3</b>
<b>KUVA 2. Suolan liukeneminen veteen</b> .....	<b>7</b>

KUVA 3. Liukenemismallit .....	8
KUVA 4. AAS-toimintaperiaate.....	13
KUVA 5. ICP-OES toimintaperiaate .....	13
KUVA 6. Yhdistetyn kuonan seulapinnalle jääneen kuonan osuus. ....	16
KUVA 7. Yhdistetyn kuonan seulapinnan läpäisseen kuonan osuus .....	16
KUVA 8 Liuotuslaitteisto koottuna .....	18
KUVA 9. Nollakokeen laitteisto (vas.), näytteiden suodatus (kes.) ja imusuodatuslaitteisto (oik.) .....	22
KUVA 10. Nollakokeen kineettiset näytteet .....	22
KUVA 11. Jäännösluotuksen laitteisto (vas), ensimmäisen kokeen suodatuksen suodos (kes.) ja molempien kokeiden loppuliuos (oik.) .....	24
KUVA 12. Imusuodatettu liukenematon sakka, hieno (vas.) ja karkea (oik.).....	26

## **TAULUKOT**

TAULUKKO 1. Kuona-näytteiden alkuaineanalyysit.....	15
---	----

## 1 JOHDANTO

Opinnäytetyön toimeksiantajana oli Pöyry Finland Oy. Pöyry Finland Oy on ollut mukana hankkeessa, jossa suunnitellaan metallituotetehdasta Raahen satama-alueelle. Opinnäytetyössä tutkitaan vanadiinipitoisen kuonan veteen liukenemistä. Tavoitteena on käytännön kokeiden avulla selvittää vanadiinipitoisuuden muutosta liuotuksen aikana sekä alkuaineiden pitoisuutta kuonassa, loppuliuosessa ja liukenematta jääneessä kuonassa. Kuona liuotetaan veteen eri parametreja muuttaen. Pöyry Finland Oy luovutti liuotuksessa käytettävät viisi kuonajaetta, joiden alkuainepitoisuudet eroavat hieman toisistaan. Ensimmäisenä tehdään nollakoe, johon voidaan verrata parametrien muutoksen vaikutusta. Kokeissa vaihtelevat parametrit ovat partikkelikoko ja pH. Kokeita varten seulotaan ja yhdistetään kuonat karkeaan ja hienoon jakeeseen.

Teoriaosaan kuuluu yritysesittely toimeksiantajasta, jossa kuvataan yrityksen toimintaa ja tulevaisuutta, vanadiinin ominaisuuksia, liuotusta ilmiönä ja työssä käytettäviä analyysimenetelmiä. Vanadiini ja sen teollisesti tärkeimpien yhdisteiden ominaisuudet, käyttökohteet ja valmistusprosessit käydään lävitse. Liuotuksen teoriaosuudessa käsitellään ensimmäisenä yleisesti liuotusta ja sen jälkeen perehdytään veteen liuottimena. Analytiikassa esitellään työssä tarvittavien analyysilaitteiden toimintaperiaatteet. Teoriaosuuden lähteinä ovat pääsääntöisesti epäorgaaniseen ja fysikaaliseen kemiaan painottuvat kirjat.

Kokeellinen osa koostuu koejärjestelyistä, liuotuskokeista ja tuloksien käsittelystä. Liuotuskokeiden tarkoituksena on löytää eri parametrien vaikutus vanadiinisaantoon. Vanadiinin saantoa seuraamalla voidaan arvioida parametrin vaikutusta vanadiinin liukenemiseen. Kokeissa, joissa säädetään pH:ta, liukenematon kuona uudelleen liuotetaan pienemmässä mittakaavassa. Partikkelikotesteissä liukenematon sakka vielä seulotaan lopuksi. Kuona, loppuliuos ja liukenematon sakka analysoidaan Oulun yliopiston toimesta ICP-MS tekniikalla ja liuotuksen kineettiset näytteet analysoidaan Centria-ammattikorkeakoulun AAS-laitteella. Analyysien tuloksista voidaan muodostaa ainetase kokeille ja seurata vanadiinin liukenemistä. Opinnäytetyön tuottamat tulokset antavat tietoa Pöyry Finland Oy:n metallituotetehtaan hankkeeseen.

## 2 PÖYRY FINLAND OY

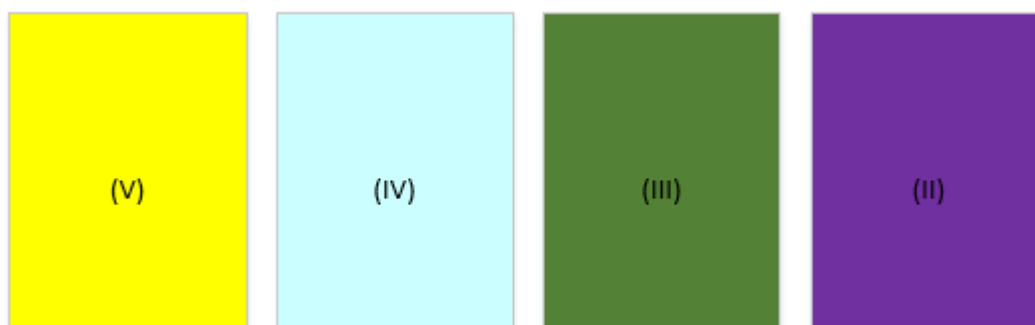
Opinnäytetyön toimeksiantajana oli Pöyry Finland Oy. Pöyry Finland Oy on prosessisuunnittelun konsultointi- ja suunnitteluyritys. Pöyry toiminta-aloja ovat sähkön ja lämmön tuotantolaitokset, uusiutuva energia, sellu- ja paperiteollisuus, kaivos- ja metalliteollisuus, kemianteollisuus ja biojalostus. Pöyryn toimeksiannot vaihtelevat yksittäisistä suunnittelutehtävistä suuriin investointihankkeisiin. Yrityksen palveluksessa on 5500 asiantuntijaa 40 maassa. Suomessa Pöyry työllistää 1500 henkilöä. Vuonna 2018 Pöyryn liikevaihto oli 579 miljoonaa euroa. (Pöyry.)

Pöyryn historia alkaa vuonna 1958, kun Metsänomistajien liitto pyysi tohtori Jaakko Pöyryä ja tämän kollegoita suunnittelemaan Äänekoskelle rakennettavan sulfaattisellutehtaan. Äänekosken hanke oli menestys, jota seurasi Fiskebyn sellutehtaan suunnitteluhanke Ruotsissa. Vuonna 1962 Pöyry laajensi toimintaansa ja perusti Suomen ulkopuolisen toimipisteen Tukholmaan. Myöhemmin perustettiin uusia toimipisteitä muun muassa Ranskaan ja Isoon-Britanniaan. 1970-luvulla Pöyrystä tuli yksi maailman suurimmista metsäalaa palvelevista itsenäisistä konsultointi- ja rakennussuunnitteluyrityksistä. Vuonna 1993 Pöyry teki strategisen päätöksen laajentaa konsernin toimintoja energia-, infrastruktuuri- ja ympäristöalalle. (Pöyry.)



### 3 VANADIINI

Vanadiini (V) on 23. alkuaine jaksollisessa järjestelmässä, ja se kuuluu siirtymämetalleihin. Hyvin puhtaana alkuaineena se on erittäin pehmeää ja sitkeää. Vanadiinilla on hapetusluvut +2, +3, +4 ja +5. Tyypillisenä siirtymäalkuaineena vanadiini esittää hyvin karakterisoidut 2–5 valenssitilat kiinteissä yhdisteissä ja liuoksissa (KUVA 1). Kaikki vanadiiniyhdisteet, joissa on parittomia elektroneja, ovat värillisiä, mutta koska absorptiospektrit voivat olla monimutkaisia, spesifinen väri ei välttämättä vastaa tiettyä hapetustilaa. Puhdas metalli on suhteellisen inertti huoneenlämpötilassa hapelle, typelle ja vedylle. Vanadiinia käytetään pääasiassa seostamalla sitä rautaan ja teräkseen. Vanadiini on laajasti jakautunut maankuoreen, mutta sen pitoisuudet ovat alhaisia. Vanadiini löydettiin vuonna 1830, mutta se yhdistettiin myöhemmin vuonna 1801 Meksikossa löydettyyn alkuaineeseen. (Kirk-Othmer 1983, 673–678.)



KUVA 1. Vanadiinin eri hapetuslukujen värit (mukaillen Still, B. 2016, 61)

#### 3.1 Vanadiinipentoksidi

Vanadiinin yleisin käytetty oksidi on punaisenoranssi vanadiinipentoksidi  $V_2O_5$ . Yhdistettä käytetään rikkihapon valmistukseen kontaktiprosessissa. Rikkihapon valmistuksessa käytetään raaka-aineena rikkidioksidia  $SO_2$ , joka muutetaan hapen avulla rikkitrioksidiksi  $SO_3$ , mutta normaaleissa olosuhteissa reaktion kulku on hidas. Käytettäessä kiinteää  $V_2O_5$ :ta rikkidioksidin ja hapen kanssa nopeutuu reaktio huomattavasti. Vanadiinipentoksidi toimii prosessissa katalyyttinä, joka ei osallistu reaktioon vaan nopeuttaa sitä. (Stwertka 2012, 83–84.)

Vanadiinipitoiset malmit yleensä murskataan, jauhetaan, seulotaan ja sekoitetaan natriumsuolan kanssa, esimerkiksi natriumkloridin  $NaCl$  tai natriumkarbonaatin  $Na_2CO_3$ . Syntynyt seos pasutetaan noin  $850\text{ }^\circ\text{C}$ :ssa ja oksidit konvertoidaan vesiliukoiseksi natriummetavanadaatiksi  $NaVO_3$ . Vanadiini erotetaan liuottamalla se veteen ja saostamalla 1–2 pH:ssa se natriumheksavanadaattina  $Na_4V_6O_{17}$  rikkihapon

avulla. Natriumheksavanadaatti muodostuu punaisena kakkuna. Tämä voidaan sulattaa 700 °C:ssa, jolloin syntyy tiheää mustaa tuotetta. Syntynyt tuote voidaan myydä teknisen asteen vanadiinipentoksidina. Tuote sisältää minimissään 86 massaprosenttia  $V_2O_5$ . Punainen kakku on mahdollista puhdistaa vielä pidemmälle liuottamalla se natriumkarbonaattivesiliuokseen. Kakun sisältämä rauta-, alumiini- ja piiepäpuhtaudet saostetaan liuoksesta säätämällä pH:ta. Ammoniummetavanadaatti saostuu lisäämällä siihen ammoniumkloridia. Kalsinoimalla metavanadaatti saadaan noin 99,8 prosentista vanadiinipentoksidia. (Kirk-Othmer 1983, 673–678.)

Titaanipitoisesta magnetiittimalmista on mahdollista saada korkeapitoista vanadiinikuonaa. Malmi, sisältäen noin 1,75 m-%  $V_2O_5$ , pelkistetään osittain koksilla rumpu-uunissa. Kuuma malmi syötetään valokaariuuniin, joka tuottaa metallia, jossa on raakarautaa, titaania ja suurin osa malmin vanadiinista. Sulatusuunista tyhjätyöstä sulasta erotetaan jätekuona ja sula raakarauta puhalletaan hapella, jolloin muodostuu noin 25 m-% pitoinen  $V_2O_5$  kuona. Erotettu kuona voidaan käyttää raaka-aineena edellä mainitussa pasutus-liuotus prosessissa. (Kirk-Othmer 1983, 673–678.)

Karoniittimalmista voidaan erottaa uraani ja vanadiini liuottamalla se rikkihappoon. Liuoksesta saadaan erotettua uraani ja vanadiini neste-nesteuutolla, kontrolloimalla hapetusasteita ja pH:ta uuton ja strip-pauksen aikana. (Kirk-Othmer 1983, 673–678.)

### 3.2 Ferrovanadiini

Terästeollisuus käyttää suurimman osan maailman vanadiinista lisäaineena teräksen valmistuksessa. Vanadiini lisätään prosessiin ferrovanadiini (FeV) -metalliseoksena. Ferrovanadiini voidaan valmistaa pelkistämällä vanadiinipitoista malmia, kuonaa tai teknisen asteen vanadiinipentoksidia hiilellä, ferropiillä tai alumiinilla. FeV-tuotteet voivat sisältää 35-80 m-% vanadiinia, ja ne luokitellaan niiden pitoisuuden mukaan. (Kirk-Othmer 1983, 677.)

Alumiinilla pelkistäminen on yleinen ferrovanadiinin valmistusprosessi. Sekoitus teknisen asteen vanadiinipentoksidia, alumiinia, rautaromua ja kuonanmuodostajaa syötetään valokaariuuniin. Alumiinin ja vanadiinipentoksidin välinen aluminoterminen reaktio käynnistetään valokaarella. Alumiinilla pelkistäessä reaktio on hyvin eksoterminen. Reaktion lämpötilaa kontrolloidaan säätämällä partikkelikokoa ja

syöttösuhdetta käyttämällä osittain pelkistettyä materiaalia tai korvaamalla osan alumiinista heikommalla pelkistimellä, esimerkiksi kalsiumkarbidilla, piillä tai hiilellä. Tällä prosessilla tuotetaan ferrovanadiinia, joka sisältää 80 m-% vanadiinia. (Kirk-Othmer 1983, 677.)

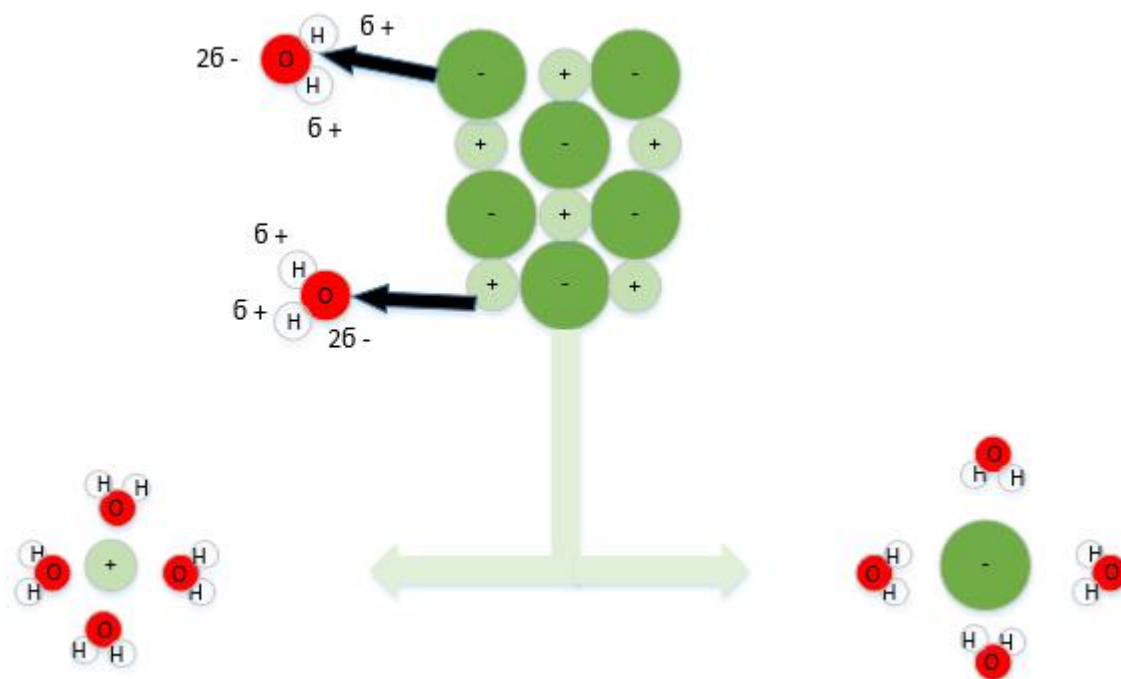
## 4 LIUOTUS

Liuotuksella tarkoitetaan aineen erottamista kiinteästä matriisista liuokseen sopivan liuottimen avulla. Liuotin voi olla esimerkiksi vesi tai orgaaninen liuotin. Liuotus on yleinen menetelmä kaivannaismetallurgiasa, koska monet metallit muodostavat vesipitoisiin ja vedettämiin happamiin tai emäksisiin nesteisiin liukenevia suoloja. Verrattaessa pyrometallurgisiin prosesseihin on liuotus helposti toteutettavissa ja vähemmän haitallista ympäristön kannalta, koska kaasumaista saastumista ei tapahdu. Tyypillisiä raaka-aineita ovat metallien oksidit ja sulfidit. Tästä esimerkkinä on sinkkioksidin liuotus rikkihappoon. (Jess & Wasserscheid 2013, 136.)

### 4.1 Ionien liukeneminen veteen

Homogeenisiä seoksia kutsutaan liuoksiksi. Liuos muodostuu liuottimesta, jota liuoksessa on eniten, ja liukenevasta aineesta. Kemiallisesti samanlaiset aineet liukenevat hyvin toisiinsa. Pooliset aineet liukenevat parhaiten poolisiin liuottimiin ja poolittomat aineet parhaiten poolittomiin liuottimiin. Vesi on poolinen liuotin. Suolat eli ioniyhdisteet jakautuvat liuetessaan ioneiksi. Molekyyliyhdisteet liukenevat molekyyleinä. Suolojen, happojen ja emästen vesiliuokset johtavat sähköä liikkumiskykyisten ionien ansiosta, ja näitä kutsutaan elektrolyyttiliuoksiksi. Useimmat suolat, esimerkiksi kuparisulfaatti  $\text{CuSO}_4$  ja natriumkloridi  $\text{NaCl}$ , liukenevat veteen hyvin. Veteen niukasti liukenevia suoloja ovat esimerkiksi hopeakloridi  $\text{AgCl}$  ja kalsiumsulfaatti  $\text{CaSO}_4$ . Suolaa kutsutaan niukkaliukoiseksi, jos sen liukoisuus on vähemmän kuin 1 g/l. Vesi reagoi monien yhdisteiden ja alkuaineiden kanssa. Veteen liuottaessa on huomioitava, että se reagoi herkästi alkali- ja maa-alkalimetallien kanssa, jolloin muodostuu hydroksideja. (Hänninen, Karppinen, Leskelä, & Pohjakallio 2018, 70–75.)

Suolan liuetessa veteen alkaa ionikiteen pintaan tarttua vesimolekyyliä. Tarttuneet vesimolekyylit alkavat erottaa kiteestä ioneja. Kiteestä irronneiden ionien ympärille kiinnittyy vesimolekyyliä. Tätä ilmiötä kutsutaan hydratoitumiseksi (KUVA 2). Ionin ympärille muodostunut hydraattiverho vaihtelee erilaisten ionien kyvyn mukaan sitoa vesimolekyyliä. Anionien hydratoituminen on heikompa kuin kationien. Muissa liuottimissa kuin vesi tapahtuu myös hydratoitumista vastaava ilmiö, jota kutsutaan solvaantumiseksi. Solvaatio on yleiskäsite liuotinmolekyylien tarttumiselle liuenneiden hiukkasten ympärille. (Hänninen ym. 2018, 76.)

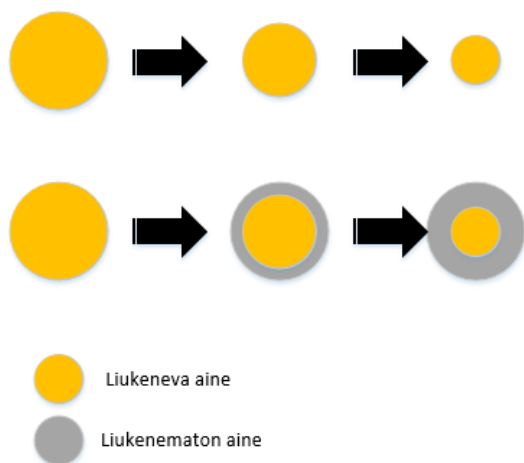


KUVA 2. Suolan liukeneminen veteen (mukaillen Hänninen ym. 2018, 76)

Liuos on kylläinen, kun suurin mahdollinen määrä liukenevaa ainetta on siirtynyt liuottimeen tietyssä lämpötilassa. Kylläisyys on ainekohtainen, eli liuos voi olla kylläinen aineelle a, mutta voi vielä liuottaa ainetta b. Toisten ionien läsnäolo ja pH vaikuttavat liukenevan aineen liukoisuuteen. Kahden erivahvuisen liuoksen ollessa kontaktissa toisiinsa tapahtuu liuonnan aineen virtausta väkevämmästä liuoksesta laimeampaan. Tämä tunnetaan diffuusiona. (Hänninen ym. 2018, 77.)

#### 4.2 Liukenemisen nopeuteen vaikuttavat tekijät

Liuottimen sekoituttua kauttaaltaan kiinteään aineen pintaan alkaa materiaali lähimpänä pintaa liukenemaan. Pinnan liuetessa jää huokoinen rakenne jäljelle kiinteään jäännökseen. Liuottimen on pinnan liuettua läpäistävä jäännöksen ulkoinen kerros ennen kuin se voi tavoittaa liukenevan aineen. Näin liukenemisprosessi progressiivisesti vaikeutuu ja erotusnopeus heikkenee. Jos liukeneva aine muodostaa hyvin suuren osan kiinteästä aineesta, tämän runsas rakenne voi hajota lähes välittömästi. Tällöin liuottimen pääsy liukoiseen aineeseen ei esty. (Backhurst, Coulson, Harker & Richardson 1959, 375.) Liukenemismallit on havainnollistettu kuvassa 3.



KUVA 3. Liukenemismallit (mukaiillen Aromaa 2010, 13)

Joissakin tapauksissa liukeneva aine on jakautunut pieniin eristyneisiin taskuihin materiaalissa, jolloin liuotin ei pysty läpäisemään sitä, esimerkiksi kiveen jakautunut kulta. Tämänlaisessa tapauksessa on materiaali murskattava, jotta liuotin ja liukeneva aine saadaan kontaktiin keskenään. Liukenemisprosessia voidaan yleensä tarkastella kolmessa osassa: ensin liuenneen aineen faasimuutos, jolloin se liukenee liuottimeen, toiseksi sen diffuusio liuottimeen huokoisen kiinteän aineen pinnalle ja kolmanneksi liuenneen aineen siirtyminen kiinteän aineen pinnalta liuotinfaasiin. Jokaisella näistä vaiheista on mahdollista vaikuttaa erotusnopeuteen, vaikka ensimmäinen vaihe yleensä tapahtuu niin nopeasti, ettei sen vähäinen vaikutus merkitse juuri mitään erotusnopeuteen. (Backhurst ym. 1959, 375.)

#### 4.2.1 Partikkelikoko

Partikkelikoolla on keskeinen vaikutus liukenemisessä tapahtuvaan aineensiirron nopeuteen. Mitä pienempi partikkelin koko on, sen suurempi rajapinta on kiinteän ja nesteen välillä ja sitä korkeampi aineen siirtonopeus liuottimeen. Lisäksi etäisyys, joka liukenevan aineen on siirryttävä kiinteän aineen sisältä pinnalle, vaikuttaa siirtonopeuteen. Toisaalta erittäin hienon materiaalin rajapintaa ei voi hyödyntää tehokkaasti, jos nesteen kierto estyy ja partikkelien erotus nesteestä vaikenee. Tavoitteena on yleensä pitää partikkelikoon alue niin pienenä, että jokainen partikkeli tarvitsee suunnilleen saman ajan erottautumiseen, ja samalla välttää suurta määrää hienoa materiaalia, koska se voi kiilata suurten hiukkasten välissä ja estää liuottimen virtausta. (Backhurst ym. 1959, 376.)

### 4.2.2 Liuotin

Valitun nesteen tulisi olla hyvin selektiivinen liuotin ja sen viskositeetin tulisi olla riittävän pieni, jotta se voi liikkua vapaasti. Yleensä käytetään suhteellisen puhdasta liuotinta, mutta liuotuksen edetessä liukenevan aineen pitoisuus kasvaa ja erotusnopeus vähenee vähitellen, koska konsentraatiogradientti pienenee ja liuos muuttuu yleensä viskoosimmaksi. (Backhurst ym. 1959, 376.)

### 4.2.3 Lämpötila

Useimmissa tapauksissa liuotettavan aineen liukoisuus kasvaa lämpötilan kasvaessa, jolloin erotusnopeus on korkeampi. Lisäksi diffuusionopeus kasvaa lämpötilan kasvaessa ja edelleen parantaa erotusnopeutta. Jos kylläisen liuoksen aikaansaaminen sitoo lämpöä ympäristöstä, lämpötilan nostaminen parantaa liukoisuutta. Jos taas tilanne on toisinpäin ja lämpöä vapautuu, liukoisuus on parempi lämpötilan laskiessa. Joissakin tapauksissa lämpötilan yläraja määritetään toissijaisen näkökohdan mukaan, esimerkiksi kuparin kasaliuotuksessa bakteeritoiminta auttaa sulfidimalmin liukenemistä, mutta halutut bakteerit selviävät vain tietyssä lämpötilassa. (Schlesinger, 2011, 289.; Backhurst ym. 1959, 376 & Hänninen ym. 2018, 77.)

### 4.2.4 Sekoitus

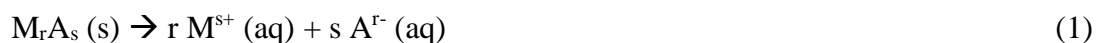
Sekoituksella tarkoitetaan yleensä epähomogeenisuuden vähentämistä halutun prosessituloksen saavuttamiseksi. Epähomogeenisuus voi olla konsentraatio, faasi tai lämpötila. Toissijaiset vaikutukset, kuten aineensiirto, reaktio ja tuotteen ominaisuudet ovat yleensä kriittisiä tavoitteita. Sekoittimien avulla saadaan sekoitus aikaan, ja ne siirtävät nesteistä, jotka voivat olla erilaisten nesteiden, kiintoaineiden ja kaasujen yhdistelmiä. Kiintoainetta ja nestettä sisältävien prosessien sekoitus sovelluksien rajoittavana tekijänä on kiintoainesuspensio. Sekoitus ei suoraan vaikuta kemiallisiin reaktioihin, mutta se auttaa saamaan reagoivat aineet kontaktiin toistensa kanssa, syntyneiden tuotteiden pyörrevirtausta ja lämmönsiirtymistä reaktioissa. Kiintoainetta ja nestettä sisältävät sovellukset ovat esimerkiksi suspensiotuotteet, kiintoaineiden liuottaminen tai kiteiden muodostaminen. (Perry, & Green 2019, 18–6, 18–8.)

Sekoittimia on monenlaisia, ja ne voidaan jakaa niiden virtauskuvioiden avulla aksiaalisiin ja radiaalisiin sekoittimiin. Radiaaliset tuottavat vaakasuoria virtauskuvioita ja aksiaaliset pystysuoria virtauskuvioita. Tavalliset sekoitintyypit ovat lapa-, turbiini ja potkurisekoittimet. (McDonough 1992, 8-9.)

Liuottimen sekoittuminen on tärkeää, koska se lisää pyörrevirtausta ja siten parantaa aineen siirtymistä hiukkasten pinnasta suurimpaan osaan liuosta. Lisäksi hienon materiaalin suspension sekoittaminen estää sedimentaatiota, ja partikkelien rajapinnan käyttö on tehokkaampaa. (Backhurst ym. 1959, 376.)

### 4.3 Suolaliuoksen pH ja liuoksen pH:n vaikutus liukoisuuteen

Suolat ionisoituvat liuetessaan veteen



Happo- ja emäsvahvuuksista johtuen  $M^{s+}$  ja  $A^{r-}$  reagoivat veden kanssa. Syntyvä liuos voi olla hapan, emäksinen tai neutraali. Jos suola muodostuu vahvasta haposta ja emäksestä, on liuos neutraali. Heikon emäksen ja vahvan hapon suola muodostaa happaman liuoksen. Vahvan emäksen ja heikon hapon suola muodostaa emäksisen liuoksen. Heikon emäksen ja heikon hapon suola muodostaa joko happaman tai emäksisen liuoksen, riippuen suolan muodostaneen emäksen ja hapon suhteellisista vahvuuksista. (Laitinen. & Toivonen 1997, 222.)

Kun liuos on kylläinen, ovat liuotettava aine ja liuos tasapainossa. Jos liuenneen aineen konsentraatio muuttuu, siirtyy tasapaino Le Chatelierin periaatteen mukaisesti vasemmalle tai oikealle. Suola saostuu, jos ioneja tuodaan liuokseen lisää. Poistamalla ioneja liuoksesta alkaa suolaa liueta, kunnes ionitulo on yhtä suuri kuin liukoisuustulo. Liuenneet happo- ja emäsionit reagoivat veden kanssa.



Näin ollen ionien konsentraatio pienenee liuoksessa, ja seurauksena on suolan liukeneminen. Liuoksen pH:ta muutamalla puskuroimalla pysyväksi on mahdollista saada suolojen liukoisuus laskemaan tai pieneneväksi. Tämä riippuu siitä, onko liuoksen pH pienempi vai suurempi kuin tasapainoarvo. (Laitinen & Toivonen 1997, 233.)





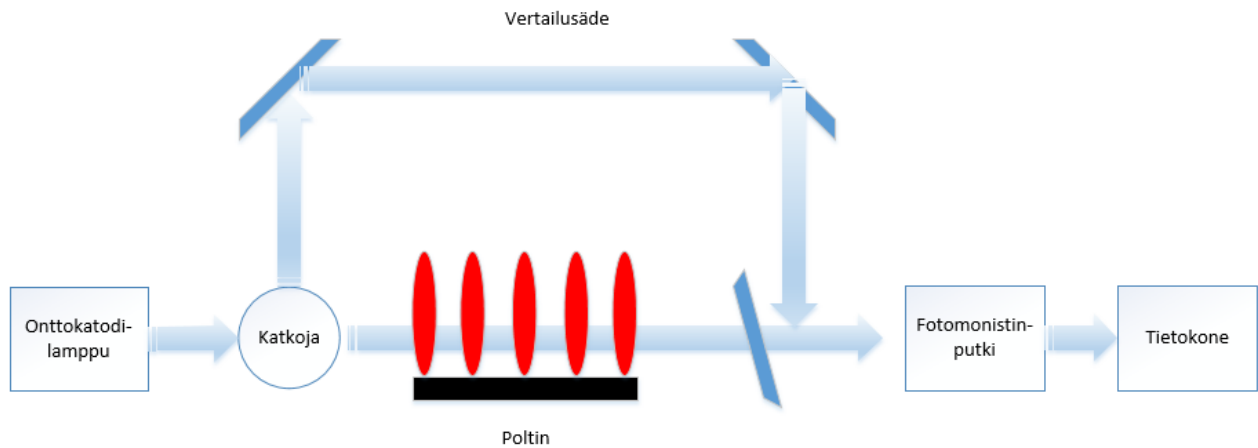
## 5 ANALYTIikka

Analyttisen kemian avulla voidaan tutkia aineiden laadullista (kvalitatiivista) ja määrällistä (kvantitatiivista) koostumusta. Kvalitatiivinen analyysi tutkii näytteen sisältämät alkuaineet ja yhdisteet. Kvantitatiivisella analyysillä tutkitaan alkuaineiden ja yhdisteiden määrä näytteessä. Analyttiset menetelmät on jaettu kahteen pääryhmään, jotka ovat klassiset analyysimenetelmät ja instrumentaaliset analyysimenetelmät. Klassisia menetelmiä ovat gravimetriset ja volumetriset menetelmät, kun taas instrumentaalisia menetelmiä ovat spektrometria tai sähköisiin menetelmiin perustuvat menetelmät. Analyysissä käytettävän menetelmän tulee olla mahdollisimman selektiivinen. Selektiivisyydellä tarkoitetaan menetelmän pätevyyttä määrittää tarkasti ja yksityiskohtaisesti tutkittava yhdiste, kun näytematriisissa esiintyy muita komponentteja tietynlaisissa testiolosuhteissa. (Lehtonen & Sihvonen 2004, 11–13.)

### 5.1 AAS

Alkuainemäärityksissä käytetään atomiabsorptiospektrofotometriaa (AAS). Sen selektiivisyyden ja herkkyyden ansiosta se on käytetyin atomispektrometrian laji. Vaatimuksena alkuaineen analyysille on se, että alkuaineen on atomaarisessa perustilassa absorboitava 190–900 nm aallonpituusalueella. Tämän kriteerin täyttävät melkein kaikki metallit. AAS:lla ei voida yleensä analysoida alkuaineita, jotka absorboivat vakuumiultravioletialueella, esimerkiksi, halogeenit ja rikki. Alkuaine voidaan saattaa atomimuotoon eri tekniikoilla. Yleisin on liekkitekniikka. Näyte syötetään kuumaan liekkiin, jossa näytteen sisältämät yhdisteet atomisoituvat. Grafiittiuunitekniikassa näyte hajotetaan kuumentamalla se pienessä grafiittiputkessa sähkövirralla. Näillä kahdella yleismenetelmällä on mahdollista määrittää useimmat alkuaineet. (Jaarinen & Niiranen 2005, 69–70.)

Tutkittava alkuaine vaatii samalla aineelle tarkoitetun valonlähteen eli lampun. Kullakin alkuaineella on periaatteessa oma lamppu, joka sisältää tutkittavaa alkuainetta. Onttokatodilampun on lähetettävä valoa aallonpituusalueella, jolla tutkittava alkuaine absorboi. Lamppu sisältää pienessä paineessa argonia tai neonia täyttökaasuna, joka ionisoidaan 5...20 mA. Syntyneet ionit kulkeutuvat katodille, josta ne irrottavat määritettävän alkuaineen atomeja ja virittävät ne korkeammalle elektronitilalle. Virittyneet atomit emissoivat alkuaineelle tyypillistä valoa. Lampun emissiota eivät muut alkuaineet näytteessä absorboi. Tästä menetelmän selektiivisyys johtuu. Toimintaperiaate on esitetty kuvassa 4. (Jaarinen & Niiranen 2005, 72.)

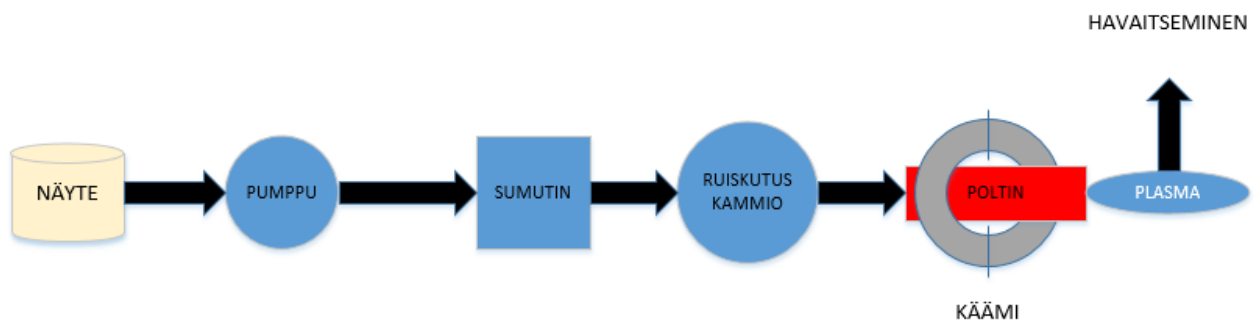


KUVA 4. AAS-toimintaperiaate (mukaillen Opetushallitus)

Liekkitekniikassa on tutkittavan näytteen oltava nestemäinen. Näyteliuos syötetään sumuttimeen. Sumutin muodostaa tasaisen ja hienojakoisen aerosolin, joka jatkaa matkaa sekoituskammioon. Sekoituskammiossa palava kaasu ja hapetin kuljettavat aerosolin polttimeen. Polttimossa näyte syttyy palamaan, jolloin liuotin haihtuu ja muodostuu pieniä hiukkasia. Hiukkaset sulavat ja höyrystävät liekissä. Muodostuneet kaasumuodossa olevat yhdisteet hajoavat mitattaviksi atomeiksi. (Jaarinen & Niiranen 2005, 73.)

## 5.2 ICP-OES

ICP-OES on lyhenne induktiivisesti kytketystä plasmaoptisesta emissiospektrometriasta. Tekniikan avulla voidaan määrittää usein vesiliuoksessa olevan näytteen alkuaineiden koostumus. ICP-OES-tekniikkaa käytetään rutiinianalyysitarkoituksissa tai tarkemmissa analyysitarkoituksissa laajalti sen luotavuuden, monien alkuainevaihtoehtojen ja korkean läpäisykyvyn ansiosta. (Radboud University.)



KUVA 5. ICP-OES toimintaperiaate (mukaillen Radboud University)

Analysoitava liuos pumpataan sumuttimen kautta ruiskutuskammioon (KUVA 5). Tuotettu aerosoli johdetaan argonplasmaan. ICP-OES:ssä plasma tuotetaan kvartsipolttimen päässä, jossa on induktiokäämi. Käämin läpi kulkee vaihtovirta. Magnetismin vaikutuksesta elektronit päätyvät kontaktiin argon-atomien kanssa, jolloin tapahtuu ionisaatio. Ionisaatio saa aikaan stabiilin plasman, jonka lämpötila on noin 6000–7000 K. Näyte ionisoituu polttimessa. Elektronit siirtyvät virittyneeseen tilaan ja niiden palatessa perustilaan vapautuu energia valona. Kullakin alkuaineella on oma ominaispiirteinen valo, jota voidaan mitata spektrometrillä. Valon intensiteetti mitataan ja kalibroinnin avulla voidaan laskea alkuaineen pitoisuus. (Radbound University.)

### 5.3 XFR

XRF eli röntgenfluoresenssi on yleisesti käytetty menetelmä alkuaineiden kvalitatiiviseen tunnistamiseen sekä kvantitatiivisiin alkuaineanalyysiin. Menetelmässä käytetty röntgensäteily voidaan tuottaa röntgenputken tai radioaktiivisen lähteen avulla. Röntgensäteet imeytyvät aineeseen tuottaen elektronisesti virittyneitä ioneja. Lyhyen ajan kuluttua ioni palaa perustilaan useilla elektronisiirtymisillä, jolloin säteilee fluorenssisäteilyä. Analysoitavassa näytteessä olevat alkuaineet säteilevät kullekin alkuaineelle tunnettua fluorenssisäteilyä. XRF:n hyötynä on se, ettei näyte tuhoudu niin kuin muissa alkuaineanalyysi menetelmissä. (Skoog, Holler & Nieman 1998, 278–288.)

## 6 KOEJÄRJESTELYT

Ennen liuotuskokeiden aloittamista oli suunniteltava, kuinka viisi kuona-näytettä käytetään kokeissa ja millaisen laitteiston kokeiden suoritus vaatii, minkä lisäksi oli suunniteltava analyysien järjestäminen ja suojainten käyttö.

### 6.1 Kuona

Pöyry Finland Oy luovutti liuotettavaksi tarkoitetut viisi kuonanäytettä (TAULUKKO 1). Kuonat oli käsitelty siten, että niiden raekoko oli alle 500 µm. Kuona on käynyt soodakäsittelyn ja pasutuksen samoin kuin vanadiinipentoksidin valmistuksessa. Kuona sisältää alumiinia, kalsiumia, kromia, rautaa, magnesiumia, mangaania, piitä, vanadiinia ja natriumia. Eniten on rautaa, natriumia ja vanadiinia. Pasutuksen myötä kaikki kuonan sisältämät alkuaineet ovat oksideina ja vanadiini on natriummetavanaattaattina.

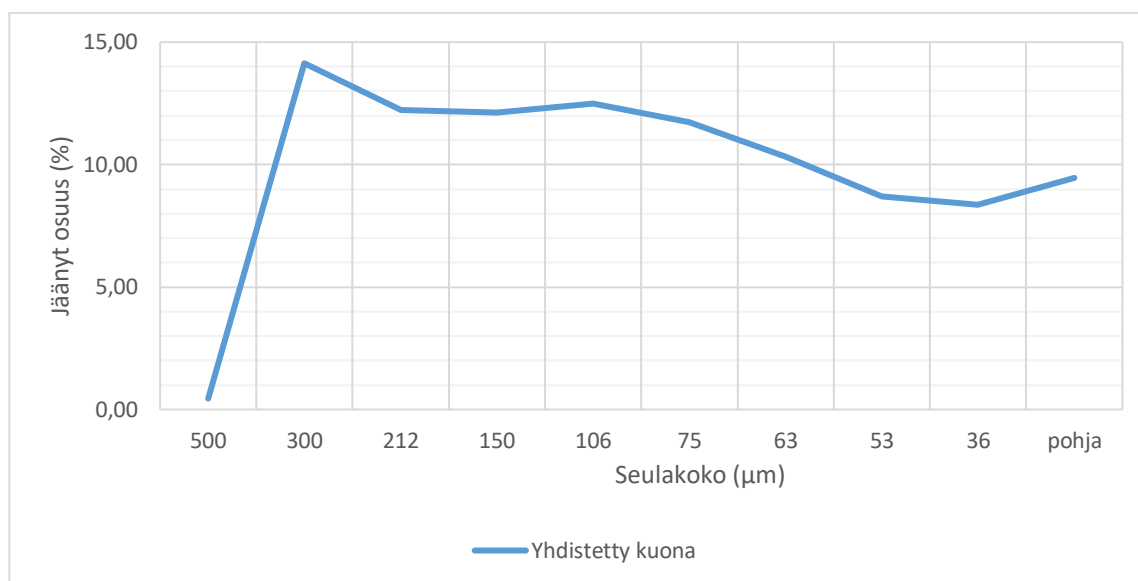
TAULUKKO 1. Kuona-näytteiden alkuaineanalyysit

Näyte	Al %	Ca %	Cr %	Fe %	Mg %	Mn %	Si %	V %	Na %
RK 1 SI-01	0,19	0,7	0,75	22	1,87	2,81	1,97	7,25	25,4
RK 1 SI-02	0,17	0,74	0,61	21,7	1,82	2,7	2,89	8,47	23,9
RK 1 SI-03	0,22	0,19	0,67	30,5	1,44	1,32	1,14	7,36	19,5
RK 1 SI-04	0,14	0,14	0,75	30,7	1,58	1,26	1,07	7,17	20,4
52030	0,44	0,98	0,37	25,7	1,08	1,91	3,7	9,15	18,4

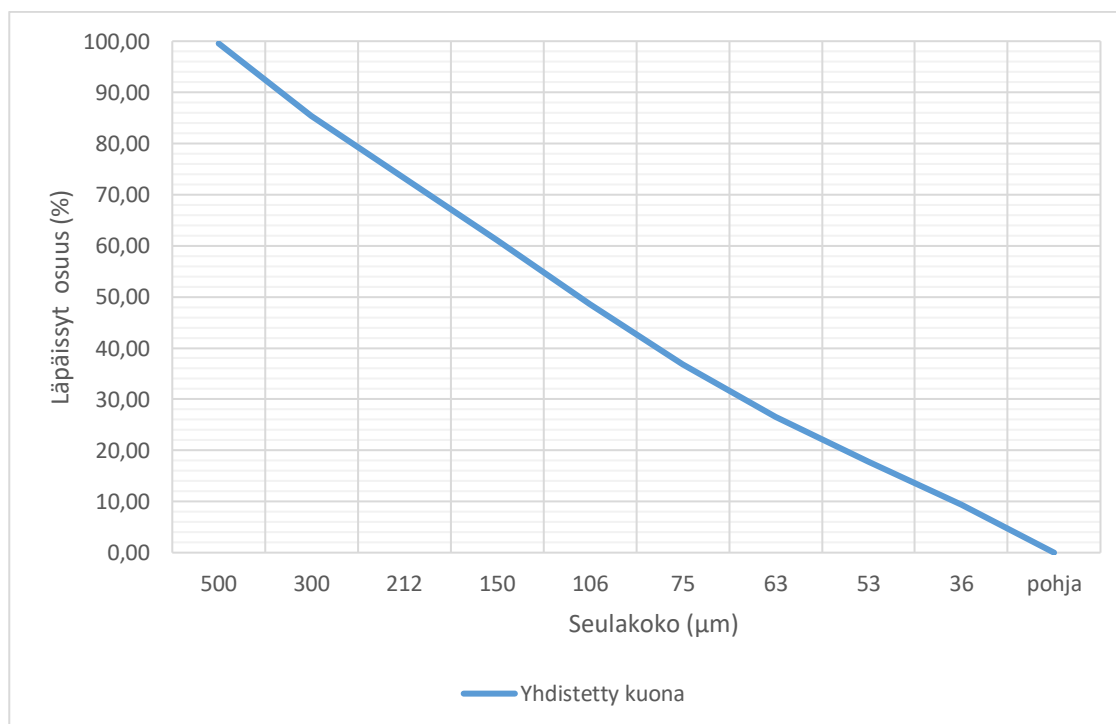
#### 6.1.1 Kuonan kokojakauma

Liuotuksen raaka-aineena käytettävää kuonaa on viittä laatua, jotka poikkeavat toisistaan alkuainepitoisuudeltaan. Kuonat seulottiin 500 µm, 300 µm, 212 µm, 150 µm, 106 µm, 75 µm, 63 µm, 53 µm ja 36 µm seulapinnoilla. Seula-analyysistä on tehty kuvat 6 ja 7. Jotta saataisiin mahdollisimman tasalaatuinen raaka-aine liuotukseen, yhdistettiin kaikki kuonat yhdeksi syötteeksi. Syöte on jaettu karkeaan osaan

500–106  $\mu\text{m}$  ja hienoon osaan  $\leq 75 \mu\text{m}$ , sekä näiden sekoitukseen, joka kattaa koko kokojakauman. Jako on tehty 106  $\mu\text{m}$  kohdalla, jolloin kaiken kuonan massa jakaantuu puoliksi karkeaan ja hienoon osaan.



KUVA 6. Yhdistetyn kuonan seulapinnalle jääneen kuonan osuus



KUVA 7. Yhdistetyn kuonan seulapinnan läpäisseen kuonan osuus

## 6.2 Koelaitteisto

Liutuskokeet suoritettiin Centria-ammattikorkea-koululla. Alun perin oli tarkoituksena käyttää 1–2 litran valmista reaktoria, mutta kaikki reaktorit olivat käytössä, joten oli tehtävä omanlainen reaktori, jossa kokeet toteutettaisiin. Reaktorina käytettiin 2 litran borosilikaatti-dekantterilasia. Dekantterilasiin valmistettiin kansi, jossa on läpiviennit näytteenotolle, lämpötilan ja pH:n mittaukselle ja sekoittimelle. Kansi suunniteltiin siten, että se on tiivis ja kaikki komponentit ovat hyvin nestepinnan alapuolella. Näytteet otettiin kanteen yhdistetyn haponkestävän teräsputken avulla, ja putken sisällä on vielä erikseen teflonletku. Näytteenottolinjasta lisätiin rikkihappoa pH:n säätökokeissa. Lämpötila pidettiin yllä kokeen ajan Heidolph-merkkisen lämpölevyn avulla. pH:n mittaus toteutettiin Knick 911pH-mittarilla. Sekoitinena toimi puoliksi avoin juoksupyörämalli. Sekoitinmoottorina oli Heidolph RZR 2021, joka kiinnitettiin statiivin muhvin avulla. Sekoitin kiinnitettiin moottorin porakoneen istukkaan ja säädettiin statiivin avulla oikeaan korkeuteen reaktorissa. Valmiiksi koottu laitteisto on esitetty kuvassa 8.



KUVA 8. Liuotuslaitteisto koottuna

Analysointi vaatii näytteiden suodatuksen. Kineettiset näytteet suodatettiin painovoimaisesti ”kahvifilterin” lävitse, jolloin saadaan mahdollisimman kiintoainevapaa näyte. Kokeen lopuksi oli liuos vielä imusuodatettava, jotta saataisiin erotettua mahdollisimman hyvin liukenematon sakka. Imusuodatuksessa käytettiin Büchnersuppiloa ja suodatinpaperia.



### 6.3 Analysointi

Työssä analysoitavat komponentit ovat kuona, liuotuksessa syntyvä liuos ja liukenematon kuona. Jokaisen kokeen edellä mainitut komponentit analysoitiin Oulun yliopiston toimesta. Kiinteidenaineiden ja liuosten alkuaineanalyysit suoritettiin Oulun yliopiston Perkin Elmer Optima 5300DV ICP-OES-laitteella. Määritettäville metalleille oli käytettävissä standardit. Kiinteät näytteet hajoitettiin mikroaaltouunissa happofaasissa ennen mittausta, jottei liuosjäännöstä ollut. Kaikki analysoitavat liuokset suodatettiin 0,45 µm ruiskusuodattimella ennen analyysiä.

ICP-alkuaineanalyysin lisäksi Oulun yliopistossa analysoitiin kiinteät näytteet XRFS4 Pioneer -röntgenfluoresenssispektrometrilla. Mittausta varten homogeeniseen näytteeseen lisättiin sideainetta ja näyte puristettiin näytedidikkeeseen. Näytedidikkeen halkaisija oli 37 mm. XRF:llä alkuaineiden detektointirajat ovat 5–10 ppm luokkaa. Tulokset laskettiin massa-% CO<sub>2</sub>-matriisissa, koska Pöyry Finland Oy:lta saatu kuona oli soodakäsitelty.

Kineettiset näytteet analysoitiin käyttäen Centria-ammattikorkeakoulun Perkin Elmer Aanalyst 200 AAS -laitetta. Atomiabsorptiospektrometrillä analysoitaessa tarvitaan standardit. Standardit valmistetaan siten, että ne sisältävät tietyn määrän analysoitavaa alkuainetta. Standardien valmistuksessa käytettiin ammoniummetavanadaattia, joka liuotetaan veteen. Standardit valmistetaan 50, 100, 150 ja 200 ppm vanadiinipitoisuudella. Standardien avulla saadaan laitteelle kalibraatiokäyrä, jonka kulmakertoimen tulisi olla mahdollisimman lähellä 1:tä. Mitä enemmän kulmakerroin eroaa 1:stä, sen epätarkemman pitoisuuden laite ilmoittaa. Laitteeseen asennettiin vanadiinilamppu ja vaihdettiin poltin. Poltin vaihdettiin, koska hapettimena käytettiin typpioksidia normaalin ilman sijaan. Poltin tulee vaihdon jälkeen suunnata laitteen lampun mukaisesti. Suodattamalla kineettiset näytteet ja laimentamalla ne 1:100 saadaan näytteet sopivaksi AAS-analyysille. Laite ilmoittaa vanadiinipitoisuuden mg/l. AAS:llä analysoitaessa saatiin vanadiinipitoisuuden muutos liuotusajan edetessä.

Toistokokeiden kineettisten näytteiden pitoisuudet mitattiin TKI:n Perkin Elmer Aanalyst 400 -laitteella Innogatessa. Ensimmäisen kokeen analyysien aikana kului typpioksidyyliä sen verran, että kaasupulloa jouduttiin vaihtamaan. Uuden pullon vaihdon yhteydessä huomattiin pullon ja kaasulinjan yhdistämistä varten olevan tiivisteen kadonneen. Uutta tiivistettä ei löytynyt, joten se olisi pitänyt tilata maahan-tuojalta. Uuden tiivisteen saapumisessa olisi mennyt liian paljon aikaa hukkaa, joten suoritettiin analyysin Innogaten laitteella. Laitteessa käytettiin samaa vanadiinilamppua kuin opetuslaboratorion laitteessa. Tavoitteena oli analysoida kaikki kineettiset näytteet samalla laitteella, mutta näin ei käynyt.

## 6.4 Suojaimet

Työssä käytettävä kuona sisälsi natriummetavanadaattia, joka on vesiliukoinen ja ärsyttää ihoa. Käsiteltäessä kuonaa on käytettävä suojatakkia ja -laseja, hanskoja ja hengityssuojainta. Työssä käytettäviä kemikaaleja olivat ammoniummetavanadaatti ja rikkihappo. Työssä käytettävä rikkihappo laimennettiin 96-prosenttisesta rikkihaposta 50-prosenttiseksi. Rikkihappoa laimennettaessa on oltava varovainen mahdollisten roiskeiden ja kuumien liuoksien ja pintojen kanssa. AAS:n käytössä on noudatettava varovaisuutta käsiteltäessä kaasupulloja ja linjoja.

## 7 LIUOTUSKOKEET

Liuotuskokeet tehtiin Centria-ammattikorkeakoulun opetuslaboratoriossa. Kokeissa tutkittiin parametrien muutoksen vaikutusta vanadiinin liukoisuuteen ja liuotuksen kinetiikkaan. Lisäksi kokeiden avulla saatiin tietoa, kuinka muut liuotettavan kuonan sisältämät komponentit liukenevat kokeiden aikana. Punnitsemalla talteen otetun liukenemattoman sakan on mahdollista arvioida liuenneiden aineiden määrää. Kokeissa käytetty kiintoainepitoisuus oli 15 m-% eli 150 grammaa kuonaa ja 850 grammaa tislattua vettä. Kokeet suoritettiin 70 °C vakiolämpötilassa, ja sekoitusnopeus oli 370 rpm. Liuotuksen kinetiikan seuraamiseksi otettiin kaikissa kokeissa 30, 60, 120 ja 180 minuutin kohdalla liuoksesta näytteet vanadiinin pitoisuusanalyysiin. Kokeiden lopuksi otettiin loppuliuoksesta ja kuivatusta liukenemattomasta kuonasta näyte Oulun yliopistolle analysoitavaksi. Kokeet toistettiin kerran, jotta saataisiin mahdollisimman tarkka kuva liukenemisilmiöstä.

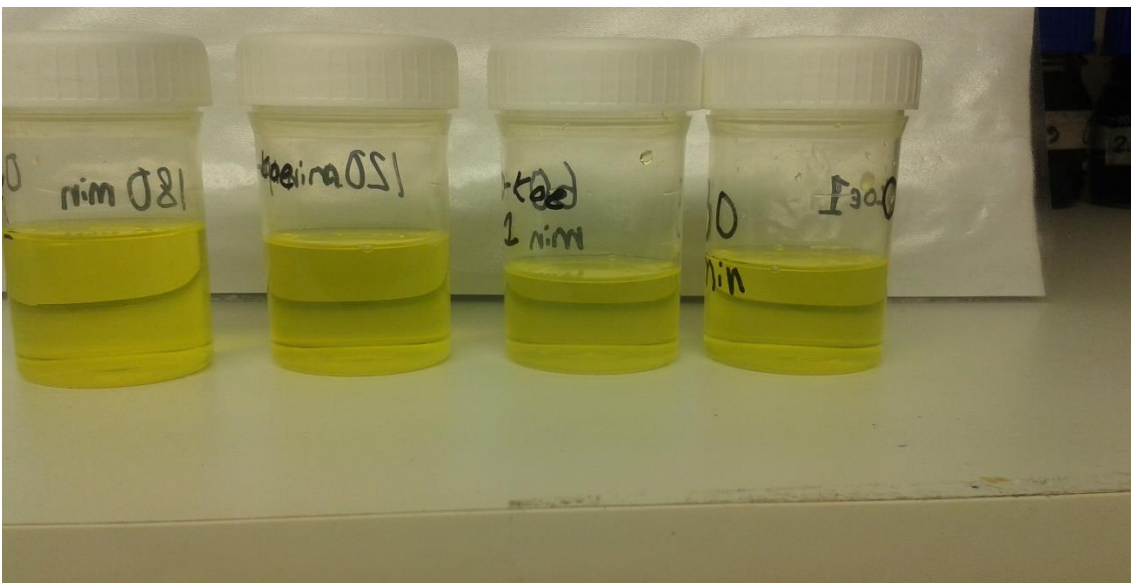
### 7.1 Nollakoe

Koe aloitettiin punnitsemalla 150 grammaa kuonaa ja 850 grammaa tislattua vettä. Vesi lämmitettiin lämpölevyn avulla 70 °C. Sekoitin kytkettiin pois päältä, kansi irrotettiin ja kuonat lisättiin kertapanoksella reaktoriin. Kansi kiinnitettiin paikalleen ja sekoitus kytkettiin päälle kuonan lisäyksen jälkeen. Lisäyksen myötä neste muuttui ruskeaksi (KUVA 9). Kuonan lisäyksestä liuotusta jatkettiin 3 tuntia. Kokeen alussa huomattiin, että reaktorin reunoille jäi tumma kerros painavaa sakkaa. Sakan kertymistä koetettiin parantaa nostamalla kierrosnopeutta yli 400 rpm:n ja muuttamalla sekoittimen korkeutta astian pohjasta. Korjausyritykset eivät poistaneet ongelmaa, joten kokeita jatkettiin sakan kertymisestä välittämättä.



KUVA 9. Nollakokeen laitteisto (vas.), näytteiden suodatus (kes.) ja imusuodatuslaitteisto (oik.)

Näytteet otettiin ruiskun avulla reaktorista. Näytteen liuoksen mukana tuli sakkaa, minkä takia näytteet oli suodatettava sakasta, jottei sakka aiheuta ongelmia ICP- ja AAS-analyseissä. Suodatus tehtiin painovoimaisesti 2  $\mu\text{m}$  suodatinpaperin lävitse mittalasiin. Näytteet ovat kaikki keltaisia, eikä niistä visuaalisesti voi havaita eroavaisuuksia (KUVA 10).



KUVA 10. Nollakokeen kineettiset näytteet

Kokeen saavutettua 3 tuntia otettiin viimeiset näytteet ja kytkettiin lämmitys ja sekoitus pois päältä. Astian pohjalla oleva sakka oli mustaa, hyvin viskoosista ja geelimäistä. Lämmin liuos imusuodatettiin büchnersuppilon ja suodatinpaperin avulla. Saatu suodos sisälsi vielä kiintoainetta, joten se suodatettiin painovoimaisesti, kuten kineettiset näytteet. Liuksesta suodatettu sakka kerättiin mahdollisimman hyvin talteen, kuivattiin, punnittiin ja otettiin sakkanäyte. Koe toistettiin vielä kertaalleen noudattaen edellä mainittua toimintatapaa. Ensimmäisessä kokeessa liukenematonta sakkaa jäi 81,1 grammaa ja toistossa 86,7 grammaa.

Nolla- ja pH-kokeiden jälkeen jäljelle jäänyttä käyttämätöntä kuonaa liuotettiin samalla kiintoainepitoisuudella. Näyte otettiin liuksesta heti, kun kuona oli syötetty reaktoriin sekoituksen ollessa päällä. Toinen näyte otettiin 15 minuuttia ensimmäisen näytteen jälkeen. Näytteet suodatettiin ja analysoitiin ICP:llä. Näytteiden alkuaineanalyyseistä voidaan nähdä muiden kuonan alkuaineiden kuin vanadiinin pitoisuuden muutosta kokeen alussa.

## 7.2 pH-koe

Liuotuskoe alkoi kalibroimalla pH-mittari ja punnitsemalla 150 grammaa kuonaa ja 850 grammaa tislattua vettä. Seuraavaksi kuumennettiin vesi 70 °C ja lisätiin punnittu kuona reaktoriin. Liuoksen pH nousi kuonan lisäyksen myötä 6,41:stä 11,50:een. Lisäämällä rikkihappoa ruiskun avulla teräsputken kautta liuokseen saatiin pH laskemaan 8,46:een. Näin pH pidettiin 8 ja 9 välillä 3 tunnin ajan.

Näytteenotto toistui samalla tavalla kuin ensimmäisessä nollakokeessa, mutta eri ruiskulla ja pumpaamalla liuosta edestakaisin linjassa, jottei rikkihappoa pääsisi näytteeseen. 3 tunnin kuluttua liukenematonta sakkaa suodatettiin liuksesta, kuivattiin ja punnittiin.

pH:n keskiarvo kokeen ajalta oli 8,61. Yhteensä rikkihappoa kului kokeen aikana 47,5 ml. Visuaalisesti ei pystynyt havaitsemaan liuksesta eroa ensimmäiseen nollakokeeseen. Liukenematonta sakkaa punnittiin 87,50 grammaa. Toistetussa kokeessa pH:n keskiarvo oli kokeen ajalta 8,64, ja rikkihappoa kului 44 ml. Liukenematonta sakkaa saatiin 87,10 grammaa.

### 7.2.1 pH-kokeen jäännös

pH-kokeista jäljelle jäänyt liukenematon sakka liuotettiin uudelleen tislattuun veteen. Seossuhde pidettiin samana kuin muissakin kokeissa, mutta liuotusaikaa tiputettiin 2 tuntiin. Punnittiin sakkaa 50 grammaa ja 283,3 grammaa tislattua vettä. Liuotus tehtiin 800 ml:n dekanterilasissa, jossa oli pH- ja lämpötilamittaus. Lasin päälle levitettiin kanneksi alumiinifoliota. 70 °C veteen lisättiin sakka ja annettiin liueta sekoituksen alaisena 2 tuntia. Kokeen lopuksi liuksesta otettiin näyte ja suodatettiin liukenematon sakka. Imusuodatuksessa suodokseen pääsi kiintoainetta suodattimen läpi enemmän kuin muissa kokeissa. Ensimmäisessä kokeessa liukenematonta sakkaa saatiin 48 grammaa ja toistossa 45,3 grammaa. Kokeissa liuoksien pH ei muuttunut. Liuosnäytteet olivat erivärisiä: ensimmäisen kokeen näyte oli harmaa ja toisen näyte haalean keltainen. Näytteiden värieron voi huomata kuvasta 11, jossa oikeanpuolimmainen liuos on ensimmäisen kokeen näyte ja vasemmanpuoleinen liuos toiston.



KUVA 11. Jäännösluotuksen laitteisto (vas), ensimmäisen kokeen suodatuksen suodos (kes.) ja molempien kokeiden loppuliuos (oik.)

### 7.3 Karkean jakauman liuotus

Kokeeseen punnittiin yli 106  $\mu\text{m}$ :sta kuonajaa 150 g ja 850 g tislattua vettä. Koe suoritettiin noudattamalla nollakokeen järjestelyä.

Kokeen jälkeen mustaa geelimäistä sakkaa oli jäänyt enemmän kuin nollakokeessa. Liukenematonta sakkaa punnittiin ensimmäisessä kokeessa 85,6 g ja 95,6 g toistetussa kokeessa. Punnittu liukenematon sakka seulottiin saman seulasarjan avulla kuin kuonan jaossa. Kuivuessaan sakka muodosti kokkareita, jotka hajotettiin morttelin survimella muovipussissa ennen seulomista.

#### **7.4 Hienon jakauman liuotus**

Kokeeseen käytettiin hienoa kuonajaetta 150 grammaa ja 850 grammaa tislattua vettä. Koe suoritettiin noudattamalla nollakokeen järjestelyä.

Liukenemattomassa sakassa oli huomattavasti vähemmän mustaa painavaa kiintoainetta kuin karkeassa kokeessa ja nollakokeessa (KUVA 12). Liukenematonta sakkaa punnittiin ensimmäisessä kokeessa 74,8 g ja toistetussa kokeessa 76,5 g. Punnittu liukenematon sakka seulottiin saman seulasarjan avulla kuin kuonan jaossa. Kuivuessaan sakka muodostaa kokkareita, jotka hajotettiin morttelin survimella muovipussissa ennen seulomista.



KUVA 12. Imusuodatettu liukenematon sakka, hieno (vas.) ja karkea (oik.)



## LÄHTEET

- Antikainen, P. 1969. Yleinen ja epäorgaaninen kemia. 4. painos. Porvoo: Werner Söderström Osakeyhtiö.
- Aromaa, J. 2010. Liuotuksen periaatteet. Luentomateriaali. Oulu.
- Coulson, J., Richardson, J., Backhurst, J. & Harker, J. 1959. Chemical Engineering. Volume Two. Unit Operations. 3 painos. Oxford: Pergamon.
- Eskeli, H., Hamara, J., Laukkanen M., Lehtonen, P., Luoto, K., Vihavainen, M. & Ylihärtilä, A. Atomiabsorptiospektrometria. Laboratorioanalyysit. Opetushallitus. Saatavissa: [http://www03.edu.fi/oppi-materiaalit/laboratorio/analyysimenetelmat\\_5-3\\_atomiabsorptiospektrometria.html](http://www03.edu.fi/oppi-materiaalit/laboratorio/analyysimenetelmat_5-3_atomiabsorptiospektrometria.html) Viitattu 17.5.2019.
- Hänninen, H., Karppinen, M., Leskelä, M. & Pohjakallio, M. 2018. Tekniikan kemia. 14., uudistettu painos. Helsinki: Edita.
- ICP-OES. General Instrumentation. Faculty of Science. Radbound University. Saatavissa: <https://www.ru.nl/science/gi/facilities-activities/elemental-analysis/icp-oes/> Viitattu 26.2.2019.
- Jaarinen, S. & Niiranen, J. 2005. Laboratorion analyysitekniikka. 5., uudistettu painos. Helsinki: Edita.
- Jess, A. & Wasserscheid, P. 2013. Chemical Technology. Weinheim: WILEY-VCH verlag GmbH & Co. KGaA.
- Kirk-Othmer. 1983. Encyclopedia of chemical technology. Volume 23. 3., painos. Oxfordshire: John Wiley & Sons.
- Laitinen, R. & Toivonen, J. 1997. Yleinen ja epäorgaaninen kemia. 11.korj.p. Helsinki; Espoo: Ota-tieto
- Lehtonen, P. O. & Sihvonen, M. 2004. Laboratorioalan analyttinen kemia. Helsinki: Edita.
- Longjie, L., Kauppinen, T., Tynjälä, P & Lassi, U. Mineralogical characterisation of a clean vanadium slag under alkali roasting and water leaching technology. Tutkimusraportti. Oulun yliopisto.
- McDonough, R. 1992. Mixing for the process industries. New York: Van Nostrand Reinhold
- Perry, H. & Green, W. 2019. Perry's chemical engineers' handbook. 9., painos. New York: McGraw-Hill.
- Pöyry Finland Oy. Tietoa meistä. Yritysesittely. Saatavissa: <https://www.poyry.fi/tietoa-meista/poyry-suomessa> Viitattu 25.5.2019
- Schlesinger, M. 2011. Extractive Metallurgy of Copper. Elsevier. Saatavissa: <https://ebookcentral-proquest-com.ezproxy.centria.fi/lib/cop-ebooks/detail.action?docID=739030>. Viitattu 26.5.2019.
- Skoog, D., Holler, J. & Nieman, T. 1998 Principles of instrumental analysis. 5., painos. Philadelphia: Harcourt brace College.
- Still, B. 2016. The secret life of the periodic table. London: Cassel.

Stwertka, A. 2012. A guide to the elements. 3 painos. New York: Oxford university press.

**LIITE 1/1**

Opinnäyteyön tuottamia tuloksia ei voida julkaista niiden salassa pidettävän tiedon vuoksi.