

Laura Salonen

KLORIDIN KÄYTTÄYTYMINEN DEHPA-UUTOSSA

Kemiantekniikan koulutusohjelma

2012

KLORIDIN KÄYTTÄYTYMINEN DEHPA-UUTOSSA

Salonen, Laura
Satakunnan ammattikorkeakoulu
Kemiantekniikan koulutusohjelma
Helmikuu 2012
Valvojat: Toukonen, Tapio, Vanha-aho, Tuula
Ohjaaja: Jääskeläinen, Eduard
Sivumäärä: 33
Liitteitä: 5

Asiasanat: uutto, kloridi, kalsium

Tässä työssä tutkittiin kloridin käyttäytymistä kalsiumuutossa, jossa käytetään uuttoa-
genssina DEHPA:a (di(2-etyyliheksyyli) fosforihappoa), joka kuuluu kelatoimattomien
nestemäisten kationinvaihtajien ryhmään. Liuottimena käytettiin Shellsol D 100 liuotin-
ta. Kalsiumuuton tarkoituksena on poistaa kalsium ja muut epäpuhtaudet nikkelisulfaat-
tiliuoksesta.

Laboratoriokokeissa tutkittiin kloridin uuttautumista ja siihen vaikuttavia tekijöitä. En-
simmäisessä koesarjassa tutkittiin kloridin uuttautumista orgaaniseen liuokseen. Uutto-
liuoksena käytettiin käyttämätöntä ja käytettyä (prosessiliuos) DEHPA:a ja vesifaasina
oli 50 g/L NaCl-liuos, jonka pH oli säädetty 0...5 suolahapolla. Todettiin, että pH
vaikuttaa kloridin uuttautumiseen niin, että pH:ssa 0 kloridia uuttautui uuttoliuokseen
molemmilla DEHPA-liuoksilla. Toisessa koesarjassa tutkittiin raudan vaikutusta
kloridin uuttautumiseen. Uuttoliuoksena oli 15 p-% DEHPA, johon oli uutettu rautaa
0...0.8 g/L. Todettiin, että rauta ei vaikuta kloridin uuttautumiseen. Kolmannessa
koesarjassa tutkittiin uraanin vaikutusta kloridin uuttautumiseen. Uuttoliuoksena oli 15
p-% DEHPA, jossa oli uraania 0...5 g/L. Todettiin, että uraani ei vaikuta kloridin
uuttautumiseen. Kokeet tehtiin huoneenlämmössä. Tehtiin myös kokeita, joissa tutkittiin
kloridin peseytymistä uuttoliuoksesta. Orgaanisena faasina oli raudanpesukennon
orgaaninen prosessinäyte ja vesifaasina 50...200 g/L Na₂SO₄-liuos, joiden pH:t olivat 2
ja 3. Kokeet tehtiin 40 °C:n lämpötilassa sekä huoneenlämmössä. Kokeet eivät antaneet
luotettavia tuloksia. Samassa kokeessa, jossa lämpötila oli 40 °C, tutkittiin lisäksi
faasien erottumisaikaa. Havaittiin, että pH:lla ja vesifaasin Na₂SO₄-pitoisuudella olevan
vaikutusta faasien erottumisaikaan. Todettiin, että pH:lla on suurempi vaikutus kuin
vesifaasin Na₂SO₄-pitoisuudella. Kun pH on pienempi, myös erottumisaika on
pienempi. Na₂SO₄-pitoisuuden ollessa suurempi, erottumisaika on pienempi.

Työn tarkoituksena oli myös selvittää uuttautuuko kloridi vesifaasista orgaaniseen faa-
siin fysikaalisesti vai kemiallisesti kalsiumuuttoprosessissa. Havaittiin, että kloridi kul-
keutuu fysikaalisesti pienien vesipisaroiden mukana orgaaniseen faasiin. Todettiin
myös, että pH vaikuttaa kloridin uuttautumiseen. Kun pH oli nolla, kloridia uuttautui
vesifaasista uuttoliuokseen. Tämä voi myös johtua suuresta kloridimäärästä suolahapon
lisäyksestä johtuen.

BEHAVIOUR OF CHLORIDE IN DEHPA EXTRACTION

Salonen, Laura

Satakunnan ammattikorkeakoulu, Satakunta University of Applied Sciences

Degree Programme in Chemical Engineering

February 2012

Supervisors: Toukonen, Tapio, Vanha-aho, Tuula

Number of pages: 33

Appendices: 5

Keywords: extraction, chloride, calcium

The purpose of this thesis was to investigate the behaviour of chloride in extraction, where DEHPA (di(2-ethylhexyl) phosphoric acid) was used as an extraction agent. DEHPA belongs to the group of non-chelating liquid cation exchangers. The solvent used in this thesis was Shellsol D100. Calcium and other contaminants can be extracted from nickel sulphate solution in calcium extraction.

Extraction of chloride and factors which affect were examined in laboratory tests. In the first test series extraction of chloride to an organic solvent was examined. Organic solvents used in this work were used and unused (process solution) DEHPA and water phase was 50 g/L NaCl-solution, the pH of which was 0...5. It was found that pH affects extraction of chloride. When pH was 0 chloride extracted to the organic phase with both solvents. In the second test series the effect of iron on extraction of chloride was investigated. Organic solvent was 15 w-% DEHPA with 0...0,8 g/L iron. It was found that iron does not have an effect on extraction of chloride. In the third test series the effect of uranium on extraction of chloride was studied. Organic solvent was 15 w-% DEHPA with 0...5 g/L uran. It was found that uranium does not affect extraction of chloride. The tests were made at room temperature. The tests were made also to investigate washing of chloride from the organic solvent. The organic solvent was organic sample from FePK 311-mixer settler and water phase was 50...200 g/L Na₂SO₄-solution and pH was 2 and 3. The tests were made at 40 °C temperature and room temperature. Results were not reliable. In addition the separation time of phases was studied. The organic solvent was organic sample from FePK 311-mixer settler and water phase was 50...200 g/L Na₂SO₄-solvent and pH was 2 and 3. The tests were made at 40 °C temperature. It was found that pH and Na₂SO₄-content have an effect on separation time of phases, pH of the water phase has a bigger effect than Na₂SO₄-content of the water phase. When pH is small also separation time is small. When Na₂SO₄-content is big separation time is small.

The purpose was also to find out if chloride extracts from water phase to organic phase, as a physical or chemical process. It was found that chloride moves physically to the organic phase with small water droplets. It was also found that pH affects extraction of chloride when it is 0.

SISÄLLYS

1	JOHDANTO.....	5
2	UUTON TEORIAA.....	6
	2.1 Neste-neste-uutto.....	6
	2.2 Uuttoreagenssit.....	8
	2.3 Uuttoreagenssi DEHPA.....	9
3	KALSIUMUUTTO.....	10
	3.1 Kalsiumuuton reaktiot.....	12
	3.2 Kloridin- ja raudanpoisto.....	12
	3.3 Kloridin kulkeutuminen uuttoprosessissa.....	13
	3.3.1 Fysikaalinen kulkeutuminen.....	13
	3.3.2 Kemiallinen kulkeutuminen.....	15
	3.3.3 Kloridin vaikutukset uuttoprosessissa.....	17
4	KOEJÄRJESTELYT.....	18
	4.1 Kemikaaliluettelo.....	18
	4.2 Koelaitteistot.....	19
	4.3 Analysointimenetelmät.....	20
	4.4 Tuotantonäytteiden seuranta.....	20
	4.5 Kloridin kemiallinen uuttautuminen.....	21
	4.6 Faasien erottumisaikakoe ja kloridin pesukoe.....	22
	4.7 Kloridin pesukoe.....	23
5	TULOKSET.....	23
	5.1 Tuotantonäytteiden kloridipitoisuus.....	23
	5.2 Kloridin uuttautuminen.....	26
	5.2.1 Uuttoreagenssin puhtauden ja pH:n vaikutus.....	26
	5.2.2 Raudan vaikutus.....	27
	5.2.3 Uraanin vaikutus.....	27
	5.3 Faasien erottumisaika ja kloridin pesu.....	28
	5.4 Kloridin pesun uusintakoe.....	29
6	YHTEENVETO.....	30
	LÄHTEET.....	32

LIITTEET

LIITE 1 Tuotantonäytteiden kloridipitoisuus

LIITE 2 Tuotantonäytteiden kloridipitoisuus: Näyte suoraan organisesta faasista

LIITE 3 Kloridin uuttautumiskokeet uuttosuppiloissa

LIITE 4 Faasien erottumisaika ja kloridin pesukokeet lasireaktorissa

LIITE 5 Kloridin pesu uuttosuppiloissa

1 JOHDANTO

Tämän työn tarkoituksena oli tutkia kloridin käyttäytymistä kalsiumuutossa, jossa käytetään uuttoreagenssina di(2-etyyliheksyyli) fosforihappoa (DEHPA). Tiedetään, että kloridia uuttautuu vesifaasista orgaaniseen faasiin. Tarkoituksena oli selvittää kulkeutuuko kloridi fysikaalisesti vai kemiallisesti orgaaniseen faasiin. Työssä on tarkoituksena tutkia myös tuotantonäytteiden kloridipitoisuutta erityisesti kloridinpesukennon toiminnan kannalta ja yleisesti kloridin peseytymistä. Kloridin pesukokeiden yhteydessä tehdään myös faasien erottumisaikakokeita.

Kloridia voi kulkeutua orgaaniseen faasiin fysikaalisesti tai kemiallisesti. Fysikaalisesti kloridi ja muut epäpuhtaudet kulkeutuvat vesifaasista peräisin olevien pienten vesipisaroiden mukana. Kloridi voi myös kulkeutua kemiallisesti muodostamalla komplekseja uuttoreagenssin kanssa.

Kalsiumuutossa uutetaan kalsium pois intermediaattiliuotuksesta tulevasta nikkeli-sulfaattiliuoksesta. Uuttoaineena kalsiumuutossa käytetään DEHPA:a, joka on laimennettu liuottimella Shellsol D100. Kalsiumuutosta nikkelisulfaattiliuos jatkaa seuraavaan puhdistusvaiheeseen koboltti-uuttoon.

MMC Norilsk Nickel on johtava venäläinen kaivos- ja metalliyhtiö, joka on maailman suurin palladiumin ja nikkelin tuottaja. Norilsk Nickel tuottaa myös kuparia ja platinaa päämetalleinaan sekä sivutuotteina mm. kobolttia, rhodiumia, hopeaa ja kulta. Yhtiön tuotantolaitokset ovat sijoittuneet Venäjän lisäksi Suomeen, Australiaan, Botswanaan ja Etelä-Afrikkaan.

Norilsk Nickel Harjavallassa (NNH) tehdään korkealaatuista nikkeliä laadukkaista raaka-aineista, jotka ovat pääosin rikastesekoituksia. Niiden lisäksi raaka-aineina hyödynnetään nikkelisuoloja ja muita nikkelimateriaaleja. NNH tuottaa pääosin nikkelikatodeja, nikkelibrikettejä ja nikkelikemikaaleja, sekä nikkeli-pulverituotannon sivutuotteena syntyy ammoniumsulfaattia.

Nikkelikivi jauhetaan ja liuotetaan liuottamalla josta se siirretään puhdistettavaksi uuttoon. Puhdistettu nikkeliraakaliuos jaetaan elektrolyysiin, pelkistämölle ja kemikaalitehtaalle jatkokäsiteltäväksi.

2 UUTON TEORIAA

2.1 Neste-neste-uutto

Neste-neste-uutto on aineensiirtoprosessi, joka tapahtuu kahden toisiinsa liukenemattoman nestefaasin välillä. Kun metallia sisältävä vesifaasi on kosketuksissa uuttoa sisältävän orgaanisen faasin kanssa, metalli jakaantuu nestefaasin ja orgaanisen faasin välille riippuen uuton olosuhteista. Uutto perustuu nesteiden erilaisiin liukoisuuksiin. /1, s. 4./ Se on erotusprosessi jossa vesifaasiin liennut haluttu komponentti erotetaan ja siirretään uuttoluokseen. Takaisinuurossa tapahtuva reaktio on käänteinen ja haluttu komponentti uutetaan orgaanisesta faasista takaisin eri vesifaasiin. Neste-neste-uuttoa käytetään hydrometallurgiassa metallien erottamiseen ja konsentroidiin. /3, s. 3./

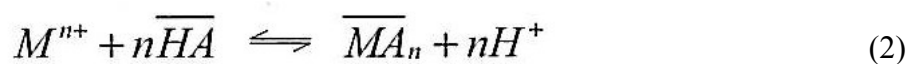
Uutetun komponentin jakaantuminen faasien välille voi olla joko fysikaalista tai kemiallista, systeemistä johtuen. Nernstin jakaantumislaki on voimassa, kun jakaantuminen on fysikaalista. Jakaantumiskerroin K_D riippuu liuenneen aineen eli metallin kokonaiskonsentraatiosta sekä faasisuhteesta. K_D on siis liuenneen aineen konsentraation suhde vesifaasissa ja orgaanisessa faasissa:

$$K_D = \frac{(\bar{S})}{(S)} \quad (1)$$

jossa	K_D	jakaantumiskerroin
	\bar{S}	vesifaasin konsentraatio
	S	orgaanisen faasin konsentraatio

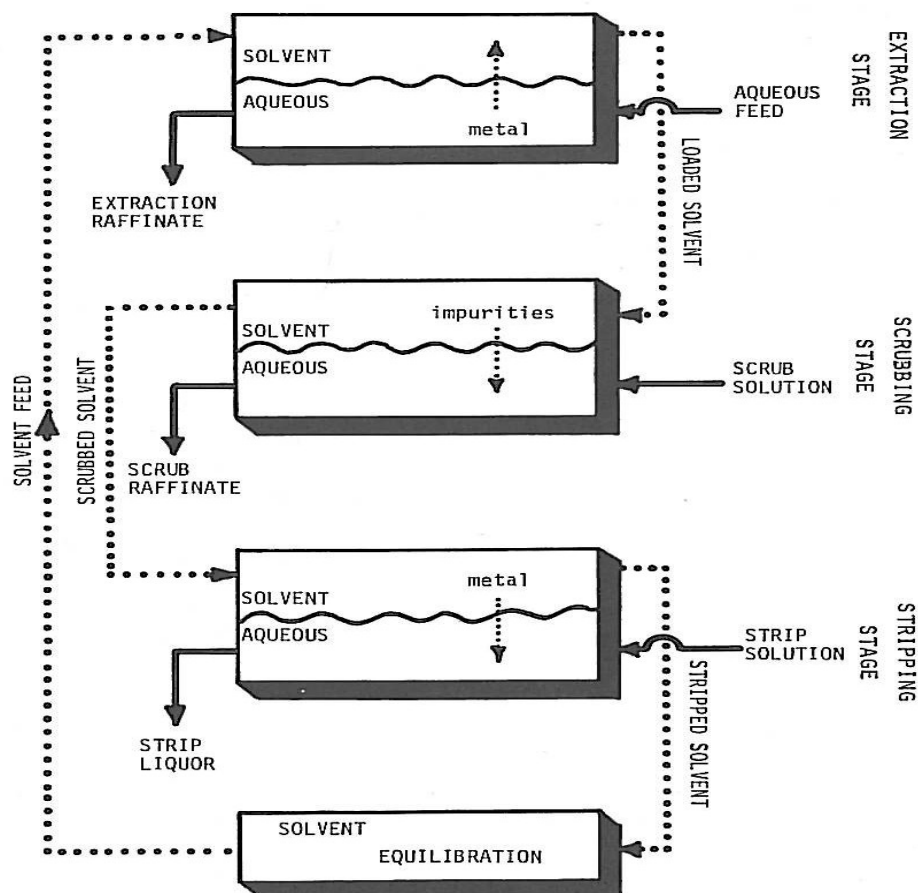
Näin ollen Nernstin laki riippuu metallin liukoisuudesta liuottimeen. /1, s. 4./

Kationinvaihtouuttomekanismin perustuvissa neste-neste-uttoprosesseissa metallit siirtyvät vesiliuoksesta veteen liukenemattomaan orgaaniseen uuttoliuokseen seuraavan reaktioyhtälön (2) mukaisesti: (yläviiva tarkoittaa orgaanista faasia):



jossa M^{n+} metalli-ioni
 \overline{HA} uuttoreagenssi
 \overline{MA}_n kompleksi /1, s. 5./

Kuvassa 1 on esitetty neste-neste-uuton kulku uutettaessa metalleja.



Kuva 1: Neste-neste uuton prosessinkuvaus /1, s. 3./

Metallia sisältävä liuos ja uuttoliuos syötetään uuttokennoon, jossa myös sekoitus tapahtuu. Tässä vaiheessa metalli siirtyy vesiliuoksesta uuttoliuokseen. Selkeytyksen jälkeen vesifaasi/raffinaatti erotetaan. Uuttovaiheesta metallilla ladattu uuttoliuos

siirtyy pesuvaiheeseen, jossa se pestään sopivalla vesiliuoksella, jotta saadaan epäpuhtaudet pois uuttoliuoksesta. Pesun jälkeen ladattu uuttoliuos menee kolmanteen vaiheeseen, jossa uuttoliuoksessa oleva haluttu metalli sirtyy sopivaan vesiliuokseen. Tämä liuos lähtee metallin valmistukseen ja käytetty uuttoliuos kierrätetään takaisin uuttovaiheeseen puhdistuksen jälkeen. /1, s. 2-3./

2.2 Uuttoreagenssit

Uutettaessa metalli-iona vesiliuoksesta orgaaniseen faasiin tarvitaan uuttoreagenssi, koska metallisuolat eivät yleensä liukene orgaaniseen liuottimeen. Uuttoreagenssi reagoi metalli-ionin kanssa, muodostaen orgaaniseen faasiin liukenevan yhdisteen. / 9, s. 467./ Uuttoreagenssit jaotellaan yleensä neljään ryhmään tapahtuvan reaktion mukaan. Ryhmät ovat kelatoivat nestemäiset kationinvaihtimet, kelatoimattomat nestemäiset kationinvaihtimet, nestemäiset anioninvaihtimet ja solvatoivat reagenssit. /3, s. 4/

Fosforia sisältävät uuttoreagenssit kuuluvat kelatoimattomiin (ei-rengasrakenteinen kompleksiyhdiste) nestemäisiin kationinvaihtimiin sekä solvatoiviin reagensseihin. Kelatoimattomia nestemäisiä kationinvaihtimia ovat fosfori-, fosfoni- ja fosfiinihapot. Kelatoimattomat nestemäiset kationinvaihtimet ovat happamia reagensseja, jotka reagoivat metallikationien tai metallioksokationien kanssa, jolloin uuttoreagenssien vetyatomit vaihtuvat uutettavaan metalli-ioniin. Solvatoivat reagenssit ovat neutraaleja molekyylejä, jotka solvatoivat metallin orgaaniseen faasiin. Neutraaleja fosforia sisältäviä uuttoreagensseja voidaan myös käyttää happojen, kuten HNO_3 ja CH_3COOH uuttamiseen vesiliuoksista. Tämä ominaisuus voi olla joskus haitta, koska myös happo voi uuttautua alhaisessa pH:ssa. /3, s. 4./

Norilsk Nickel Harjavallan kalsiumuuttoprosessissa käytettävä uuttoreagenssi DEHPA on hapan fosforia sisältävä uuttoreagenssi.

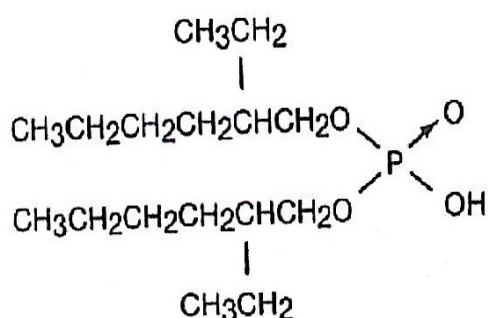
Uuttoreagenssin tulee olla mahdollisimman halpa ja olla veteen liukenematon taloudellisista ja ympäristösyistä johtuen. Sen tulee olla stabiili, koska sitä kierrätetään. Se ei saa muodostaa stabiileja emulsioita vesifaasin kanssa sekoitettaessa. Sillä tulee

olla korkea metallin kuormitettavuus ja se tulee saada poistettua helposti metallista. Sen tulee olla syttymätön, haihtumaton ja myrkytön. Sen täytyy liueta hyvin alifaattisiin ja aromaattisiin liuottimiin ja sillä täytyy olla hyvä uuttokinetiikka. /1, s. 70./

Uuttoreagenssit liuotetaan yleensä inerttiin orgaaniseen nesteeseen (liuottimeen), kuten keroseeniin. Liuottimet ovat suhteellisen halpoja öljyjä ja voivat olla aromaattisia, alifaattisia tai näiden sekoituksia. /1, s. 70./

2.3 Uuttoreagenssi DEHPA

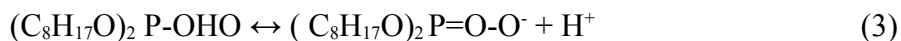
DEHPA (di(2-etyyliheksyyli) fosforihappo) myös D2EHPA, kuuluu happamiin fosforia sisältäviin uuttoreagensseihin. Se on väriltään vaalean keltainen ja se on melkein hajuton neste. Sen molekyylipaino on 322.4 g/mol, tiheys 974 kg/m³ (25 °C) ja sen leimahduspiste on 150 °C. /4./



Kuva 2: Di(2-etyyliheksyyli)fosforihapon rakennekaava /4./

DEHPA:a käytetään monissa prosesseissa uutettaessa esim. uraania, harvinaisia maa-metalleja, sinkkiä, vanadiiniä, berylliumia ja erottaessa kobolttia ja nikkeliä. DEHPA on hyvä uuttoreagenssi, koska se on kemiallisesti stabiili, sillä on hyvä uuttokinetiikka sekä alhainen liukoisuus vesifaasiin. Kationinvaihto on ensisijainen toiminta DEHPA:lla uuttoreaktion aikana. Uuton mekanismi ja muodostuvien metallikompleksien laatu käytettäessä DEHPA:a riippuu metalli-kationien konsentraatiosta, orgaanisen liuottimen laadusta, vesifaasin happamuudesta ja uutettavista kationeista. /8, s. 684./

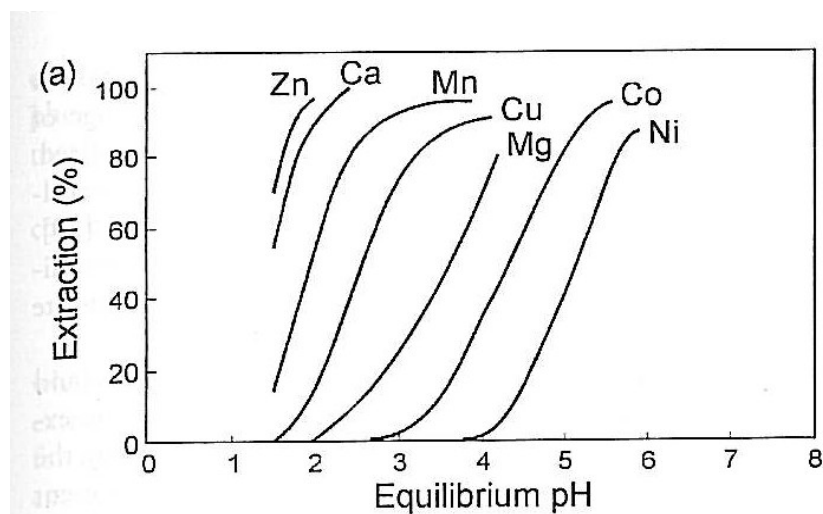
DEHPA on hapan uuttoreagenssi, joka kuuluu kelatoimattomien nestemäisten kationinvaihtimien ryhmään. Se voi muuttua anionimuotoon seuraavan reaktioyhtälön mukaisesti:



Tämä hydrofobinen anioni voi kelatoitua kationiksi vesifaasissa. /4./

Tässä työssä uuttoreagenssin liuottimena käytetään Shellsol D100-liuotinta, mikä on väritön neste. Sen leimahduspiste on 105 °C. Ja suhteellinen tiheys on 797 kg/m³. Liuottimen molekyylipaino 206 g/mol ja viskositeetti 3,2 mm²/s. /16, s. 3-4./

Uuttoreagenssin selektiivisyyttä eri metalleja kohtaan kuvataan mm. pH-isotermien avulla (kuva 3). Metallin uuttoaoste (E-%) on uuttoliuokseen siirtyneen metallin prosenttiosuus alkuperäisestä metallimäärästä uuton tasapaino-pH:n suhteen. /5./



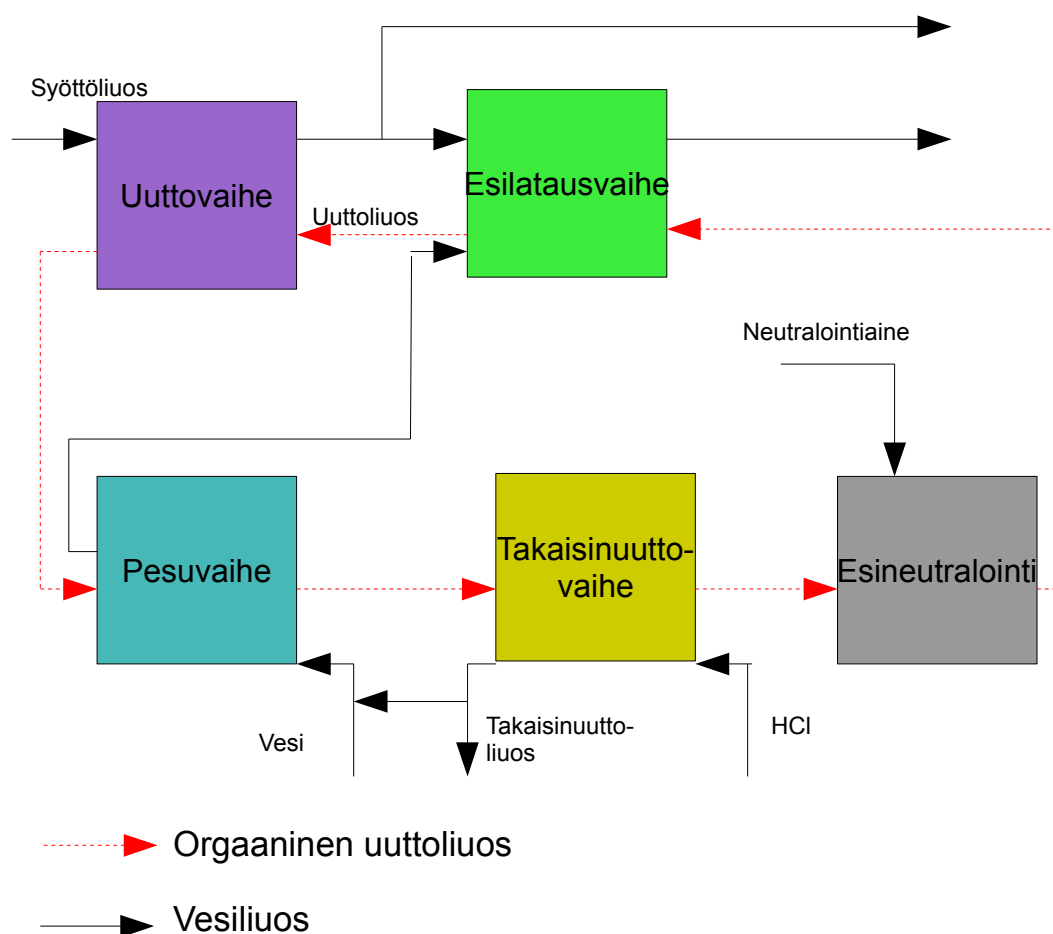
Kuva 3: Metallien uuttautuminen eri pH:issa DEHPA:lla uutettaessa /6, s. 151./

3 KALSIUMUUTTO

Kalsiumuutossa uutetaan kalsium pois nikkelisulfaattiliuoksesta. Kalsiumin lisäksi liuoksesta uuttautuu myös muita epäpuhtauksia, kuten rauta, sinkki, kupari ja man-

gaani. Epäpuhtaudet tulevat hydrometallurgiseen prosessiin raaka-aineissa ja pitoisuudet vaihtelevat raaka-aineen esikäsittelymenetelmästä riippuen. Epäpuhtaudet on tärkeä poistaa lopputuotteen laadun kannalta. /15, s. 1./ Uuton ja saostuksen jälkeen puhdistettu liuos menee koboltti-uuttoon ja sen jälkeen lopputuotteiden valmistukseen. Uutossa poistetut epäpuhtaudet saostetaan metallikarbonaattisakaksi. /7./

Kalsiumuuttoprosessiin kuuluvat latausvaihe, uuttovaihe, pesuvaihe sekä takaisinuu-
tovaiheet. Lisäksi on uuttoliuoksen kloridinpesuvaihe. Uutto tapahtuu uuttokennoissa (mixer-settler), joissa on DOP-pumput ja mikserit. Kaikki uuttokennot ovat samanlaisia. /5./



Kuva 4: Kalsiumuuton prosessikaavio /15, s. 3-5./

3.1 Kalsiumuuton reaktiot

Uutto- ja takaisinuuhto ovat toisilleen käänteisiä prosesseja, joten reaktiot ovat myös käänteisiä. Reaktion ajavana voimana on liuoksen pH. Uuttoreaktiota kuvataan seuraavalla tasapainoreaktiolla (4)



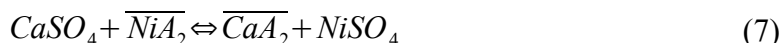
Norilsk Nickel Harjavalta Oy:n kalsiumuuttoprosessissa kalsium ja muut epäpuhtaudet uutetaan vesiliuoksesta vaihtoreaktion avulla, jossa esiladattu orgaanisen liuoksen nikkeli siirtyy vesifaasiin ja kalsium ja muut epäpuhtaudet uuttautuvat vesiliuoksesta orgaaniseen faasiin. Orgaaninen liuos esineutraloidaan ennen latausvaihetta natriumhydroksidilla. Latausvaiheessa vesiliuoksen pH on 4. (5)



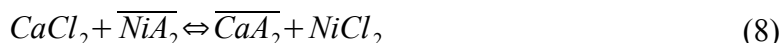
Tätä seuraa varsinainen latausvaiheen reaktio (6)



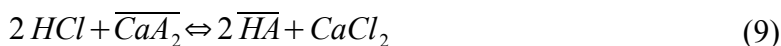
Uuttovaiheessa nikkeli siirtyy takaisin vesiliuokseen ja epäpuhtaudet uuttautuvat uuttoliuokseen (7)



Pesuvaiheessa poistetaan uuttovaiheessa uuttoliuokseen mahdollisesti jäänyt nikkeli ja koboltti, esim (8)



Takaisinuuhtossa uuttoliuoksessa olevat epäpuhtausmetallit siirtyvät suolahapon avulla vesiliuokseen (9) /5./



3.2 Kloridin- ja raudanpoisto

Takaisinuuhtovaiheen jälkeen uuttoliuos siirtyy raudanpesukennoon (FePK 311) ja sieltä kloridinpesukennoon (CIPK 311). Kloridinpesukennoissa pestään prosessin uuttoliuosta Na₂SO₄-liuoksella. Tavoitteena on vähentää kloridin kulkeutumista uuttoliuoksessa olevien vesipisaroiden mukana uuttovaiheeseen. Na₂SO₄-liuos tehdään omassa säiliössään rikkihaposta, lipeästä ja lauhdevedestä. /5./ On tärkeää, että kloridia ei pääse ylimäärin uuttokiertoon koska se aiheuttaa korroosio-ongelmia. Suurina pitoisuuksina se voi aiheuttaa ongelmia uuttoon.

Kolmenarvoinen rauta muodostaa vahvan sidoksen DEHPA:n kanssa eikä siksi takaisinuuttaudu takaisinuuttokennossa. Tällöin rauta kertyy uuttoliuokseen ja se voi aiheuttaa sakka-ongelmia saostuessaan. Raudanpesu tehdään liuoksella, jonka suolahappopitoisuus on korkea (tavoite 100 g/L). /5./

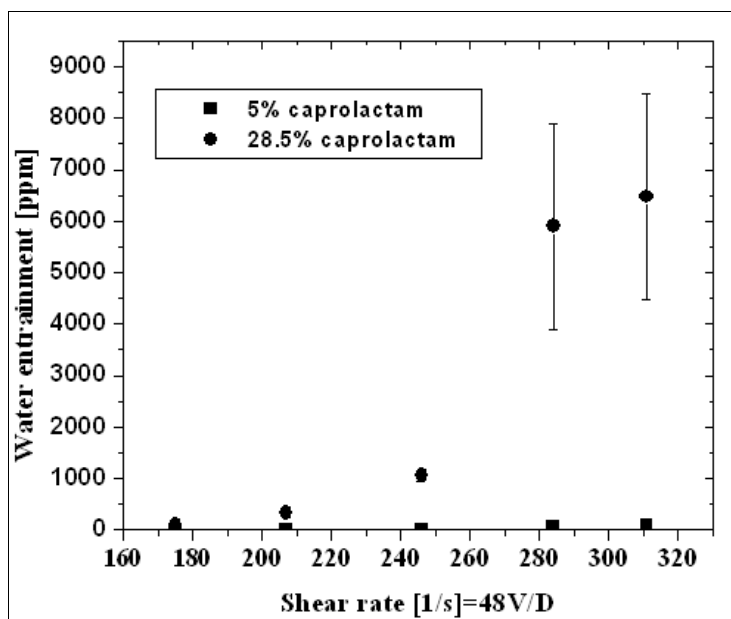
3.3 Kloridin kulkeutuminen uuttoprosessissa

3.3.1 Fysikaalinen kulkeutuminen

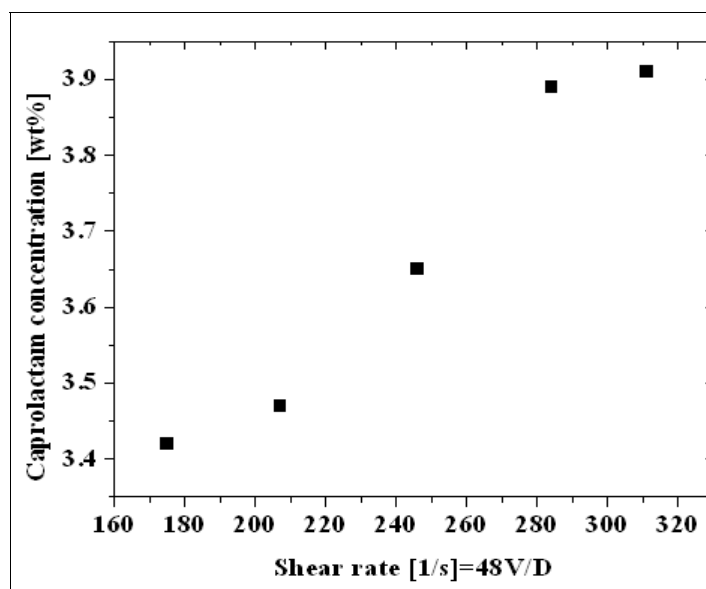
Fysikaalinen kulkeutuminen, eli vesifaasin ja siinä olevien epäpuhtauksien kulkeutuminen orgaaniseen faasiin pieninä pisaroina, on ongelma uuttoprosessissa. Se aiheuttaa uuttoliuottimen menetystä, epäpuhtauksien kerääntymistä lopputuotteeseen ja prosessin kapasiteetin pienentymistä. Fysikaalinen kulkeutuminen johtuu fysikaalisesta liukoisuudesta ja/tai todella pienistä pisaroista, joita ei pysty erottamaan tai yhdistämään. /10, s. 1./

Pisarakoko sekoitusvaiheen aikana on todella tärkeä, sekä faasien välisen kontaktipinta-alan kasvun kannalta, että seuraavan erotusvaiheen takia. Pieni pisarakoko tarvitaan suuren aineensiirtoalan takia, mutta se lisää erottumisaikaa ja fysikaalista kulkeutumista faasien välillä. /10, s. 2./

Barega, Zondervan ja de Haan tutkivat miten pintajännitys vaikuttaa fysikaaliseen kulkeutumiseen. He tarkastelivat fysikaalista kulkeutumista kaprolaktaami-vesitolueeni systeemissä eri virtausolosuhteilla ja kahdella eri kaprolaktaamin konsentraatiolla vesifaasissa. He huomasivat, että korkealla kaprolaktaamin konsentraatiolla, jolloin pintajännitys on matala, pisaroiden fysikaalinen kulkeutuminen muuttui merkittävästi. Jos vesipisarot sisältävät kapolaktaamia, tämä näkyy kapolaktaamin konsentraation nousuna tolueenissa, kuten kuvasta 5 huomataan. /10, s. 1./



Kuva 5: Veden fyysikaalinen kulkeutuminen tolueeniin eri leikkausnopeuksilla kahdella eri kapolaktaamin konsentraatiolla. /10, s. 6./



Kuva 6: Kapolaktaamin konsentraation nousu tolueenissa, kun kapolaktaamin konsentraatio vesifaasissa on 28 p-%. /10, s. 6/

3.3.2 Kemiallinen kulkeutuminen

Berger ja Winand esittelivät seuraavan luokittelun Cl^- akseptorien vahvuuksista: (Cl^- akseptorit) $\text{AgCl} > \text{CuCl} > \text{PbCl}_2 > \text{ZnCl}_2 > \text{CuCl}_2 > \text{FeCl}_3 > \text{FeCl}_2 > \text{NiCl}_2 > \text{HCl}$, NaCl , KCl (Cl^- luovuttajat). Tämä kuvaa metallien vetovoimaa kloridia kohtaan. Hopea vetää kloridia eniten puoleensa. /11, s. 290./

On tutkittu, että liuoksissa, joissa on korkea kloridikonsentraatio, kupari esiintyy neutraalina molekyylinä CuCl_2 , mikä muodostaa komplekseja orgaanisten komponenttien kanssa solvataatiomekanismin kautta. Käytettäessä LIX64N:ää uutettaessa kuparia kloridiliuoksista, kloridia kulkeutuu uuttureagenssin mukana elektrolyyttiin. Patentoitiin myös uusi uuttureagenssi CLX50, jolla on korkea uuttokapasiteetti ja korkea selektiivisyys kuparille, mutta myös tämä kuljetti kloridia. /13, s. 1-2./ Christie, Lakshmanan ja Lawson /14/ tutkivat kuparin uuttoa 1 M NaCl-HCl -liuoksella uuttureagenssin LIX64N kanssa. Tällöin pieniä, mutta huomattavia määriä kloridia siirtyi orgaaniseen faasiin. /14, s. 105-106./

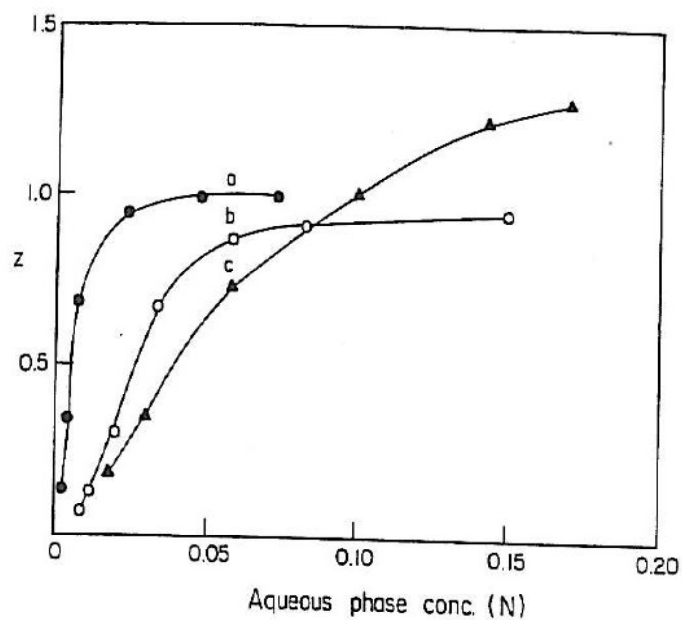
Metallien uutossa käytetään paljon amiineja. Uutettaessa metalleja happoliuoksista, säädellään hapon konsentraatiota ja metallisuolojen konsentraatiota. Amiineja käytetään uuttoaaineena, johtuen metalli-ionien kyvystä muodostua anionisiksi, jotka uuteaan amiineilla anioninvaihtoprosessissa. Jotta vaihto saadaan tehtyä, amiinin täytyy muuttua amiinisuolaksi (10)



Amiini uuttaa hapon (HX) amiinisuolan muotoon tai polaariseksi ionipariksi ($\text{R}_3\text{N}^+\text{H.X}^-$) orgaanisessa faasissa. Kun tämä liuotin on kosketuksissa vesiliuoksen kanssa, joka sisältää ionisia metalleja, vaihto tapahtuu. /17, s. 614-615./

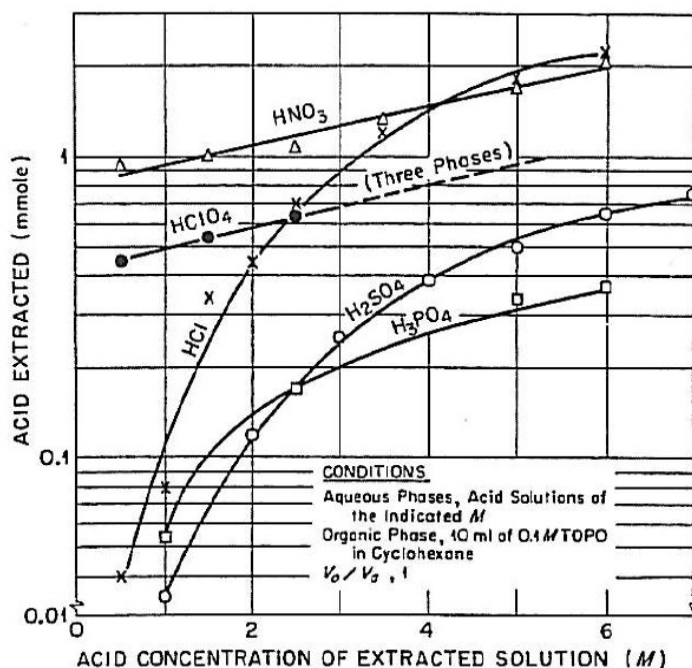
Mahdollisuus käyttää amiineja epäorgaanisten happojen uuttoon todistettiin 1948 (Smith ja Page), jolloin osoitettiin, että epäorgaaniset ja orgaaniset hapot uuttauivat käytettäessä pitkäketjuisia amiineja liuotettuina orgaaniseen liuottimeen. Kvaternääriset ja tertiääriset amiinit ovat tehokkaampia kuin sekundääriset ja primääriset amiinit. Uuttojärjestys osoitettiin olevan typpihappo > suolahappo > fosforihappo > rikkihappo (Moore 1957). Amiinien liukoisuudelle vesifaasiin on saatu seuraava jär-

jestys: tertiäärinen < sekundäärinen < primäärinen (Ritcey ja Ashbrook 1984). /17, s. 617/



Kuva 7: Jakaantumiskäyrät mineraalihappojen uutolle 0,1 M:lla TCA (trichloroacetic acid) liuksilla keroseenissa. a) HNO₃ b) HCl c) H₂SO₄. Z tarkoittaa hapon ja amiinin ekvivalenttia suhdetta. /17, s. 622./

Kuvasta 7 nähdään hapon ja amiinin suhteen kasvu vesifaasin happokonsentraation kasvaessa. Suolahapolla hapon ja amiinin suhde kasvaa konsentraation ollessa 0...0,05 ja konsentraation kasvaessa enemmän, suhde tasoittuu.



Kuva 8: Mineraalihappojen uutto vesiliuoksista tri-n-oktyylifosfiini oksidilla. /17, s. 630./

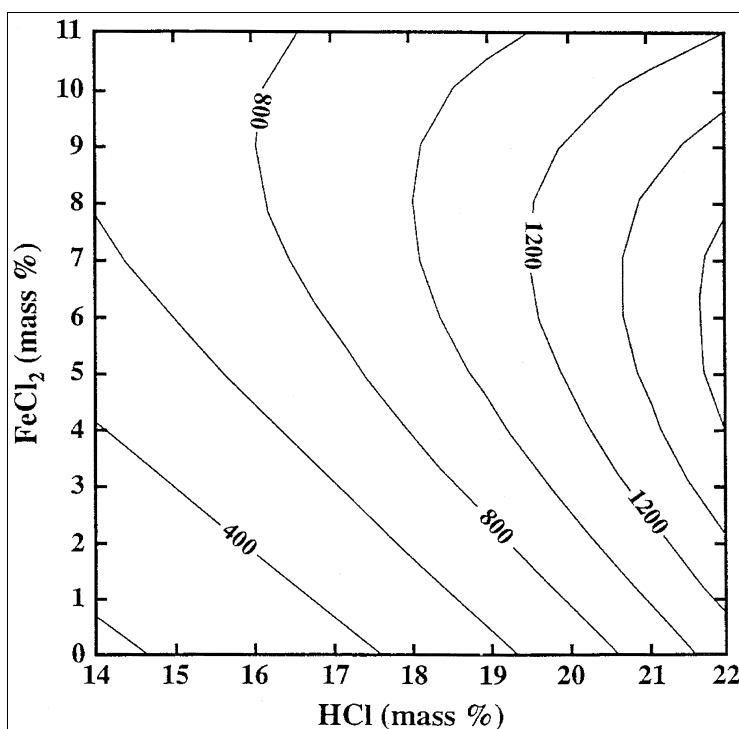
Kuvasta 8 nähdään, että happojen uuttautuminen kasvaa hapon konsentraation noustessa uutettavassa liuoksessa (vesifaasissa). HCl-liuoksilla hapon uuttautuminen kasvaa jyrkästi hapon konsentraation ollessa vesifaasissa 0,5...6. Joten hapon lisäykset vesifaasiin voivat johtaa kloridin uuttautumiseen kemiallisesti vesifaasista orgaaniseen faasiin solvataatiomekanismin kautta. Vesifaasina on happoliuos ja orgaanisena faasina on 10 mL 0,1 M tri-oktyylifosfiini oksidia (TOPO) sykloheksaanissa.

3.3.3 Kloridin vaikutukset uuttoprosessissa

Kloridiliuokset ovat syövyttäviä, jonka vuoksi niistä on haittaa uuttoprosessissa. Mutta tämä voidaan estää käyttämällä sopivia materiaaleja laitteistoissa. Kun prosessissa käytetään kloridiliuoksia, kiinteät jäännökset täytyy huolellisesti pestä ennen jätteeksi sijoittamista, jotta ympäristöä ei vahingoiteta. /11, s. 311./

Lanyon, Lwin ja Merrit selvittivät suurinta raudan uutonopeutta paineistamattomissa olosuhteissa ja totesivat, että raudan uuton nopeus kasvaa lisäämällä suolahapon konsentraatiota. Samassa tutkimuksessa todettiin myös, että raudan uutonopeus kasvaa lisäämällä ferrokloridin konsentraatiota rajakonsentraatioon asti. Ylittäessä rajan,

konsentraation lisäykset vähentävät uuton nopeutta. /12, s. 321./ Monet elektrokemialliset reaktiot ovat enemmän reversiibeilitä kloridi- kuin sulfaattiliuoksissa. Sulfidien uutto tapahtuu helpommin kloridi- kuin sulfaattiliuoksissa. /11, s. 306./



Kuva 9: Suolahapon ja ferrokloridin vaikutukset raudan uutonopeuteen /12, s. 314./

4 KOEJÄRJESTELYT

4.1 Kemikaaliluettelo

Taulukossa on esitetty työssä käytetyt kemikaalit ja niiden valmistajat. Vesiliuoksien tekemiseen käytettiin Purelab-koneella puhdistettua vettä.

Taulukko 1 Työssä käytetyt kemikaalit, niiden laatu ja valmistajat

Kemikaali	Laatu	Valmistaja
D2EHPA	prosessi	Longlight Intrnational Limited
Fe ₂ (SO ₄) ₃	prosessi	Kemira Oyj
HCl	analyysi 35-37%	J.T. Baker
H ₂ SO ₄	analyysi	J.T. Baker
NaCl	analyysi	J.T. Baker
Na ₂ SO ₄	prosessi	Kuitu Finland Oy
Shellsol D 100	prosessi	Algol Chemicals Oy

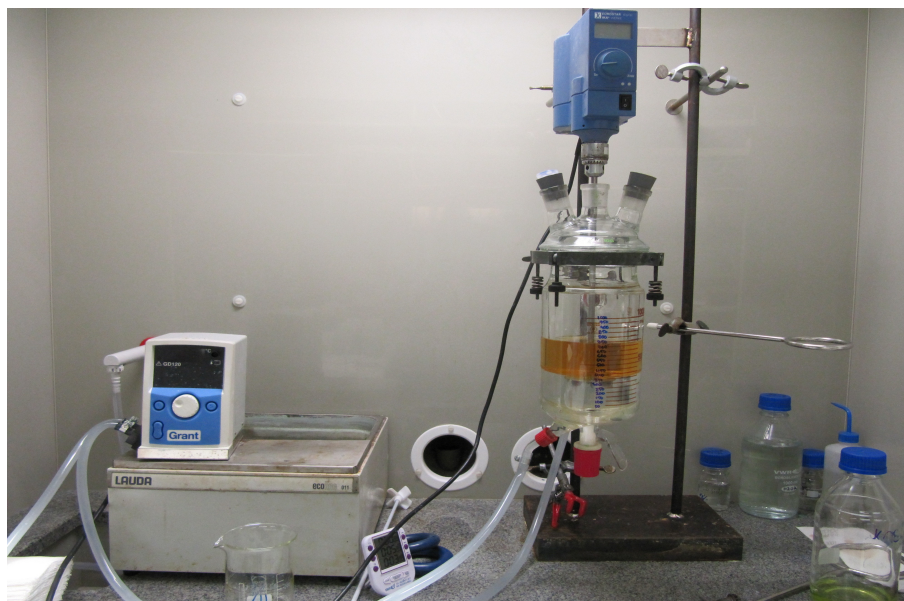
4.2 Koelaitteistot

Uuttautumiskokeet tehtiin uuttosuppiloissa, joiden tilavuus oli 100 mL ja ravistelu suoritettiin ravistelijalla.



Kuva 10: Uuttosuppilot sekä ravistelija

Faasin erottumiskokeet tehtiin panosmuotoisesti lasireaktorissa. Lieriönmuotoisen lasireaktorin tilavuus oli 1000 mL ja sen halkaisija oli 100 mm, reaktorissa käytettiin neljää virtauksenestolevyä. Reaktorin lämpötilaa säädettiin Lauda Ecoline 011-lämpöhauteella, jonka kautta kulki vesi reaktorin vaippaan. Sekoittimena käytettiin metallista turbiinisekoittajaa, jota pyöritettiin Eurostarin sähkömoottorilla.



Kuva 11: Lasireaktori, sekoittaja sekä termostaatti

4.3 Analysointimenetelmät

Kaikkien kokeiden näytteet analysoitiin ICP-analysilaitteella Norilsk Nickel Harjavalta Oy:n laboratoriossa. ICP-laitteella analysoitiin pääasiassa kloridin määrää, mutta myös muita epäpuhtauksia mitattiin. Suoraan vesifaasista otetut näytteet laimennettiin 5 % typpihapolla suhteessa 1:10 tai 1:100 kokeesta riippuen, ennen ICP-analysointia. Toisissa kokeissa käytettiin pH-mittaria Mettler Toledo MP 220, pH:n määrittämiseen.

4.4 Tuotantonäytteiden seuranta

Orgaanisten tuotantonäytteiden kloridipitoisuudet määritettiin ICP-laitteella uuttamalla kloridi orgaanisesta faasista vesifaasiin 100 mL uuttosuppiloissa. Tuotantonäytteitä käsiteltäessä O/A faasisuhteena oli 20:1 ja suppiloita ravisteltiin 1 h, jonka jälkeen orgaaninen- ja vesifaasi päästettiin sentrifugointipurkkeihin ja sentrifugoitiin 1 min 4000 rpm:ssä. Sentrifugoinnin jälkeen näyte otettiin vesifaasista ja laimennettiin suhteessa 1:10 5 % typpihappoon.

Orgaanisesta faasista ajettiin myös suoraan ICP laimentamalla orgaaninen näyte keroseniin suhteessa 1:10. Näytteitä otettiin suoraan tuotantonäytteestä sekä sentrifugoinnin jälkeen orgaanisesta faasista, jotta nähtäisiin jääkö sinne kloridia. ICP-tulok-

sista nähtiin, että kloridia ei ollut näytteissä. Näistä tuloksista voidaan päätellä, että ICP ei löydä kloridia keroseeniin laimennetuista näytteistä.

4.5 Kloridin kemiallinen uuttautuminen

Kloridin kemiallista uuttautumista tutkittiin 100 mL uuttosuppiloissa tehdyillä kokeilla huoneenlämmössä. Uuttosuppiloita ravisteltiin ravistelijassa 1 h ja ravistelijan ravistusnopeus oli 300 rpm. O/A faasisuhde oli 1:1. Vesifaasina käytettiin 50 g/L natriumkloridiliuosta ja orgaanisena faasina käytettiin DEHPA:a, joka oli laimennettu 15 p-%:ksi liuottimella Shellsol D 100.

Sekoituksen jälkeinen selkeytysaika oli 2 vuorokautta, jonka jälkeen otettiin näyte vesifaasista ja orgaanisesta faasista. Orgaanisesta faasista otettiin myös erikseen 30 mL:n näyte ja lisättiin siihen 5 mL deionisoitua vettä. Näytettä sentrifugoitiin 1 min 4000 rpm:ssä ja vesifaasista otettiin näyte. Näytteistä määritettiin kloridipitoisuus.

Kloridin uuttautumiskoesarjoja tehtiin kolme, muuttaen pH:ta ja käyttämällä käyttämätöntä ja käytettyä DEHPA:a, toisessa koesarjassa lisäämällä uuttoliukseen rautaa ja kolmannessa koesarjassa uraania.

Taulukko 2 Kloridin uuttautumiskokeet ja muuttujat joita muutettiin

	Muuttujat	
Koesarja 1	pH	0, 1, 2, 3, 4, 5
	DEHPA	Käytetty, käyttämätön
Koesarja 2	Raudan määrä	0, 0,2, 0,4, 0,6, 0,8 g/L
Koesarja 3	Uraanin määrä	0, 1, 2, 3, 4, 5 g/L

Koesarjassa 1 tutkittiin miten käyttämätön ja käytetty DEHPA-liuos vaikuttavat kloridin uuttautumiseen uuttoliukseen. Käytetty DEHPA pestiin ennen kokeiden tekemistä kaksi kertaa 50 g/L rikkihappoliuoksella, jotta suurimmat epäpuhtaudet saatiin pestyä pois. Pesu tapahtui 500 mL:n uuttosuppilossa ravistaen käsin noin 5 min, jonka jälkeen faasit annettiin selkeytyä ja orgaaninen faasi pestiin uudelleen. Tässä koesarjassa muutettiin myös vesifaasin pH:ta välillä 0...5 ja tutkittiin miten se vaikuttaa kloridin uuttautumiseen. Vesifaasin pH laskettiin HCl-liuoksella.

Toisessa koesarjassa tutkittiin uuttoliuoksen rautapitoisuuden vaikutusta kloridin uutautumiseen. Työssä käytettiin orgaanista rautaliuosta, joka sisälsi 0,8 g/L rautaa. Uuttoliuos tehtiin liuottamalla tarvittava määrä $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ veteen pH:ssa 2 ja uuttamalla rauta vesiliuoksesta käyttämättömään 15 p-% DEHPA:an. Rautaliuoksesta ajettiin ICP-analyysi, jotta saatiin tietää kuinka paljon rautaa uutautui orgaaniseen liuokseen. Raudan määrät orgaanisessa liuoksessa olivat laimennuksen jälkeen 0, 0,2, 0,4, 0,6 ja 0,8 g/L.

Koesarjassa 3 tutkittiin uuttoliuoksen uraanipitoisuuden vaikutusta kloridin uutautumiseen. Työssä käytettiin orgaanista 15 p-% DEHPA:a, joka sisälsi 5 g/L uraania. Uuttoliuos tehtiin lataamalla uraania tietty määrä vesiliuokseen ja uuttamalla uraani orgaaniseen 15 p-% DEHPA:an. Alkuperäistä uraaniliuosta laimennettiin, jotta lopulliset uraanimäärät orgaanisessa liuoksessa olivat 0, 1, 2, 3, 4 ja 5 g/L.

4.6 Faasien erottumisaikakoe ja kloridin pesukoe

Faasien erottumisaikakokeet tehtiin 1000 mL:n lasireaktorissa, joka oli termostoitettu 40 °C:een. Samalla tutkittiin kloridin peseytymistä. Kokeet tehtiin kolmella eri Na_2SO_4 -pitoisuudella ja kahdella eri pH:lla. Na_2SO_4 -pitoisuudet olivat 50, 100 ja 200 g/L ja pH:t 2 ja 3. Orgaanisena faasina käytettiin raudanpesukennosta lähtevää orgaanista liuosta. O/A faasisuhteena jokaisessa kokeessa oli 1:1.

Erottumiskokeissa lasireaktori oli termostoitettu 40 °C:een vesivaipalla. Lasireaktoriin lisättiin vesifaasi, joka annettiin termostoitua myös 40 °C:een. Vesifaasin pH oli säädetty rikkihapolla. Sekoitin asetettiin vesifaasin pintaan ja aloitettiin sekoitus. Orgaaninen faasi termostoitettiin 40 °C:een ja lisättiin lasireaktoriin sekoittimen käydessä ja näin systeemi saatiin vesijatkuvaiksi. Liuoksia sekoitettiin jokaisessa kokeessa 20 min sekoittimen pyörimisnopeuden ollessa 500 rpm. Sekoituksen päätyttyä mitattiin faasien erottumisaika 50 mL:n välein ja tämän jälkeen näyte otettiin vesifaasista reaktorin alaosasta. Lisäksi otettiin nollanäytteet Na_2SO_4 -liuoksista.

4.7 Kloridin pesukoe

Kloridin pesukoe uusittiin tekemällä se 100 mL:n uuttosuppiloissa 22 °C:ssa. Na₂SO₄-pitoisuudet olivat 50, 100 ja 200 g/L ja pH:t 2 ja 3. Na₂SO₄-liuoksien pH:t säädettiin rikkihapolla. O/A faasisuhteena jokaisessa kokeessa oli 1:1. Orgaanisena faasina käytettiin raudanpesukennosta lähtevää orgaanista liuosta. Uuttosuppiloita ravistettiin ravistelijalla 20 min ravistelijan nopeuden ollessa 300 rpm. Näyte otettiin vesifaasista ravistelun jälkeen. Lisäksi otettiin nollanäyte raudanpesukennon orgaanisesta faasista, joka käsiteltiin kuin kohdassa 4.4, mutta ravistelu-aika oli vain 20 min.

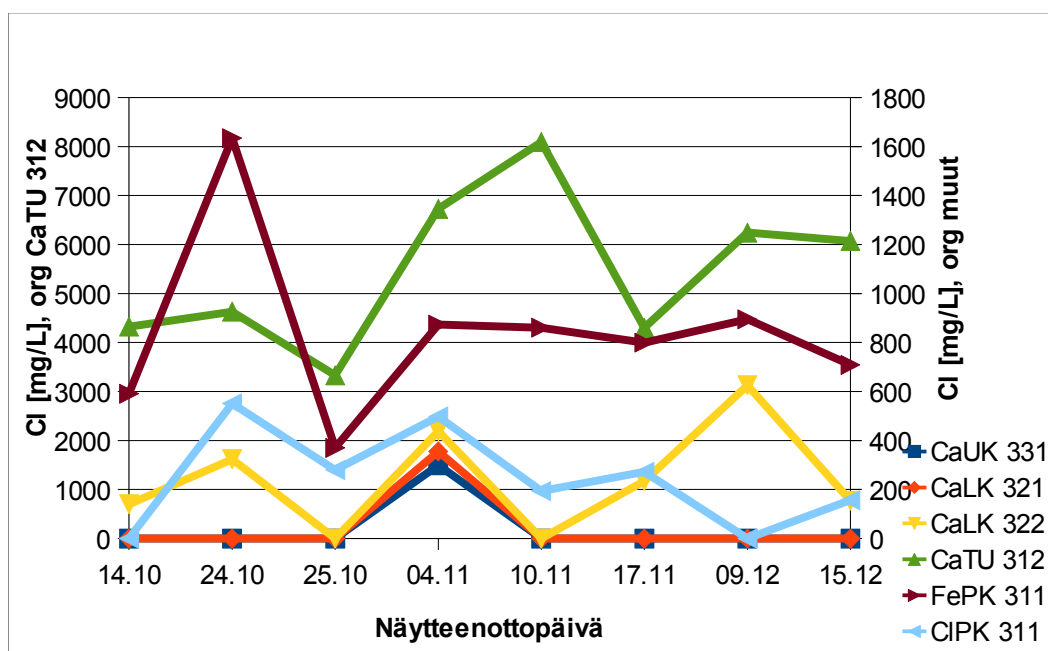
5 TULOKSET

5.1 Tuotantonäytteiden kloridipitoisuus

Tuotantonäytteitä kerättiin, jotta nähtäisiin pysyykö kloridipitoisuuden arvo samanaikaisena vai muuttuuko se paljon eri päivinä. Tieto varmistaa sen, että pesu toimii niin kuin pitää. Näytteitä otettiin kuudesta eri kennosta lähtevästä orgaanisesta faasista kahdeksana eri päivänä.

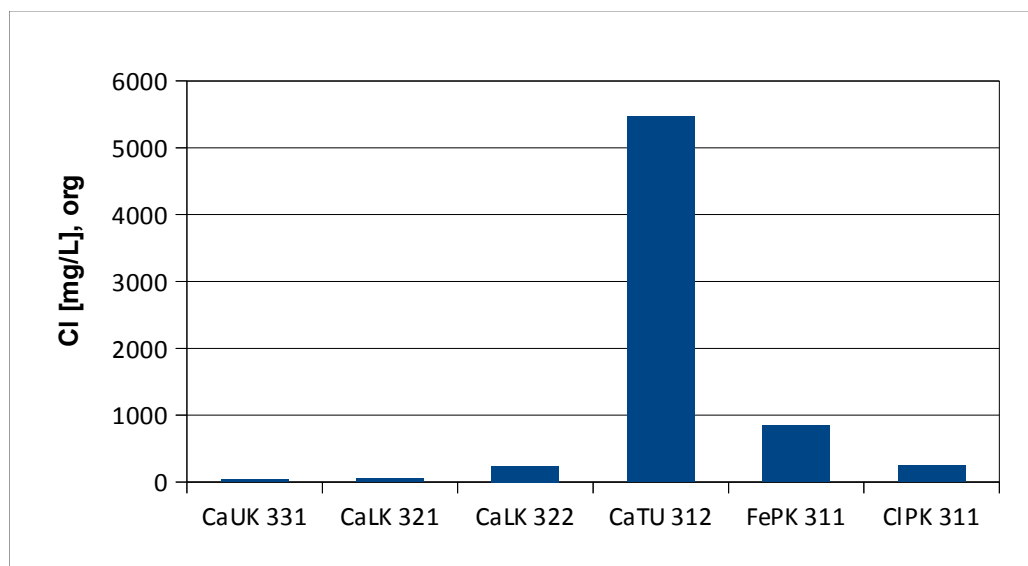
Ensimmäinen näyte otettiin ensimmäisestä uuttokennosta (CaUK 331), jossa orgaanisessa faasissa ei tulisi olla kloridia. Molemmista latauskennosta otettiin myös näyte (CaLK 321 ja CaLK 322), jotta nähtäisiin onko uuttokierrossa kloridia. Näyte otettiin myös toisesta takaisinuuuttokennosta (CaTU 312), johon lisätään suolahappoa, joten kennossa kloridia tulisi olla. Viimeiset näytteet otettiin raudanpesukennosta (FePK 311) sekä kloridinpesukennosta (CIPK 311). Raudanpesukennossa kloridia on, mutta kloridinpesukennossa sen tulisi peseytyä pois. Näin saadaan tietää peseekö kloridinpesukeno kloridin pois ja kuinka hyvin.

Seuraavista kuvista 12 ja 13 nähdään uuttokierron kloridimäärä eri päivinä, sekä kennojen näytteiden kloridimäärän keskiarvo kahdeksan päivän ajalta.



Kuva 12: Tuotantonäytteiden kloridipitoisuus eri päivinä uuttamalla kloridi orgaanisesta näytteestä pieneen määrään vettä huoneenlämmössä O/A faasisuhteen ollessa 20:1

Kuvasta 12 nähdään, että varsinkin takaisinuuuttokennossa (CaTU 312) kloridin määrä orgaanisessa näytteessä vaihtelee paljon eri päivinä. Tämä johtuu suolahappoli-säyksistä, jotka tehdään takaisinuuuttokennoon. Uuttokennossa (CaUK 331) ja ensimmäisessä latauskennossa (CaLK 321) kloridin määrä eri päivinä on nolla, lukuunotta-matta yhtä päivää (4.11).



Kuva 13: Tuotantonäytteiden kloridipitoisuuden keskiarvot uuttamalla kloridi orgaanisesta näytteestä pieneen määrään vettä huoneenlämmössä O/A faasisuhteella 20:1

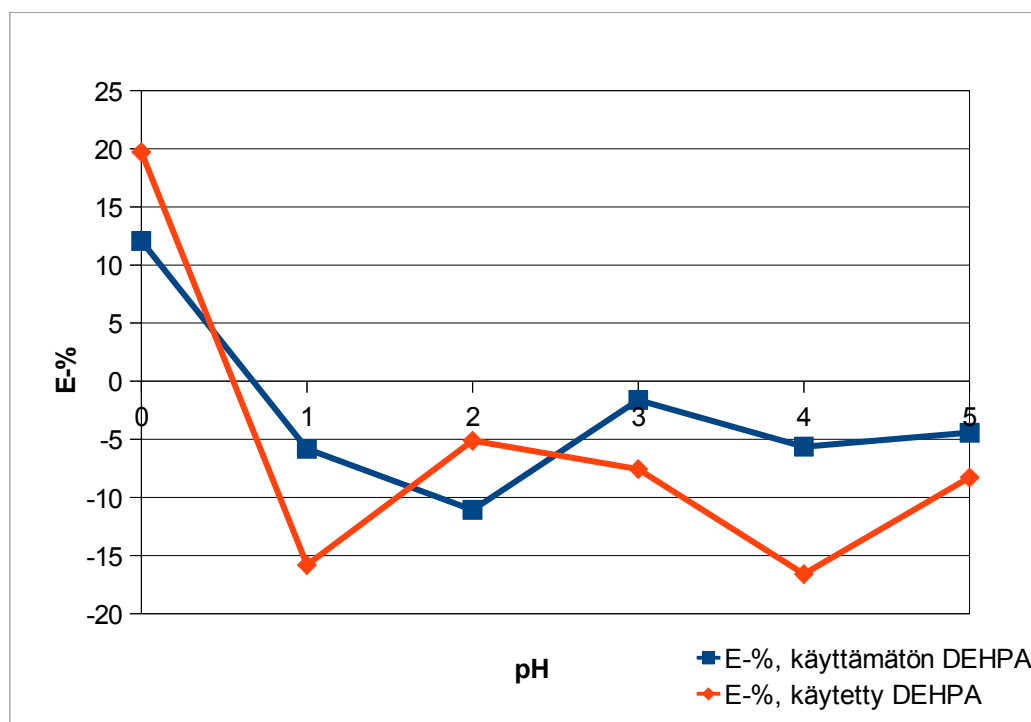
Kuvasta 13 nähdään, että uuton alkupäässä CaUK 331, CaLK 321 ja CaLK 322 ei ole juurikaan kloridia. Suolahappolisäys tehdään CaTU 312 kennoon ja kloridin määrän kasvu nähdään. Kloridia siirtyy myös raudanpesukennoon FePK 311 ja kloridi peseytyy suurimmaksi osaksi pois kloridinpesukenossa ClPK 311. Näytteiden kloridipitoisuudet pysyivät melko tasaisina eri päivinä, joitakin eroavaisuuksia kuitenkin oli (CaTU 312). Nämä voivat johtua kontaminaatioista sekä muutoksista prosessissa. Tulokset on esitetty liitteissä 1 ja 2.

Prosessista otetun orgaanisen liuoksen suora ICP-analyysi (laimennettu keroseniin suhteessa 1:10) osoittaa epäsuorasti, että kloridi siirtyy orgaaniseen liuokseen vesipisaroina ja ei tue kloridin uuttautumista solvataatiomekanismin mukaan. Jos kloridi uuttautuisi solvataatiomekanismin mukaan, kloridi muodostaisi DEHPA:n kanssa kompleksin. Tällöin kloridi ei painuisi veden mukana näyteastian pohjalle ja näkyisi ICP-analyysissä.

5.2 Kloridin uuttautuminen

5.2.1 Uuttoreagenssin puhtauden ja pH:n vaikutus

Kuvassa 14 on esitetty käytetyn ja käyttämättömän DEHPA:n ja pH:n vaikutus kloridin uuttautumiseen.

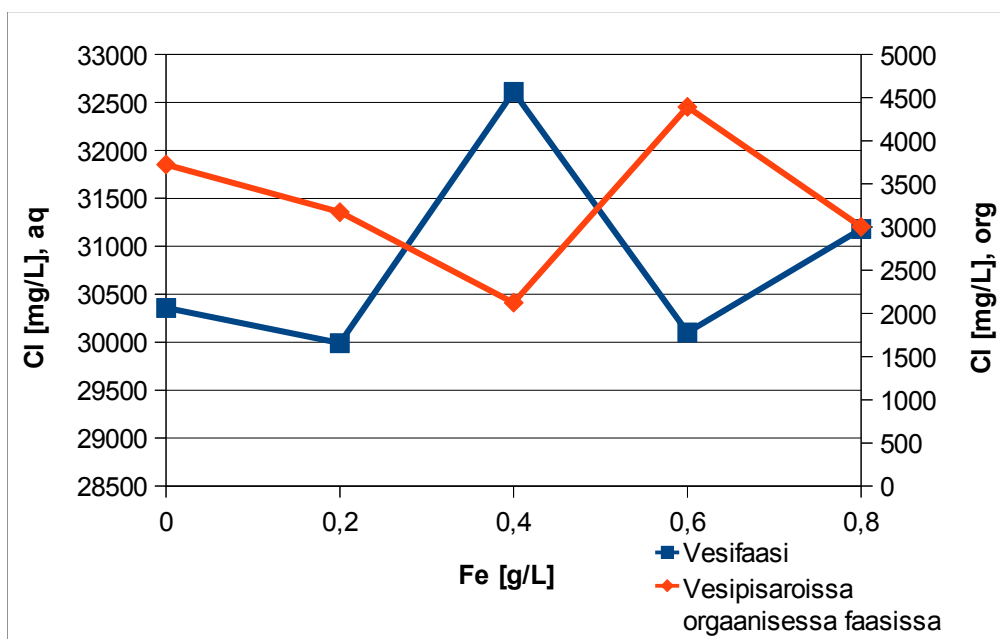


Kuva 14: Koesarja 1: Käytetyn ja käyttämättömän DEHPA:n ja pH:n vaikutus kloridin uuttautumiseen vesifaasista orgaaniseen faasiin huoneenlämpötilassa O/A faasisuhteella 1:1. Orgaaninen faasi: 15 p-% DEHPA Shellsol D100:ssa. Vesifaasi: 50 g/L NaCl-liuos.

Se, onko uuttoreagenssia käytetty ennen ja vesifaasin pH eivät vaikuttaneet kloridin uuttautumiseen, paitsi pH:n ollessa 0. Tällöin kloridi uuttautuu jonkin verran molemmilla DEHPA-liuoksilla. Käytetyllä DEHPA-liuoksella noin 20 % ja käyttämättömällä noin 12 %. Joten näiden tulosten perusteella pH:n ollessa nolla, kloridi uuttautuu enemmän jo käytettyyn uuttoliuokseen kuin käyttämättömään. Mutta pH:ssa 0 liuokseen on lisätty runsaasti happoa ja tällöin myös kloridia on paljon ja voi olla mahdollista, että edes 2 vuorokauden selkeytysaika ei riitä poistamaan kaikkea vesisumua uuttoliuoksesta. Tulokset on esitetty liitteessä 3.

5.2.2 Raudan vaikutus

Tässä kokeessa tutkittiin, miten raudan määrä vaikuttaa kloridin uuttautumiseen. Kuvassa 15 on esitetty raudan vaikutus kloridin uuttautumiseen. Loput tulokset on esitetty liitteessä 3.

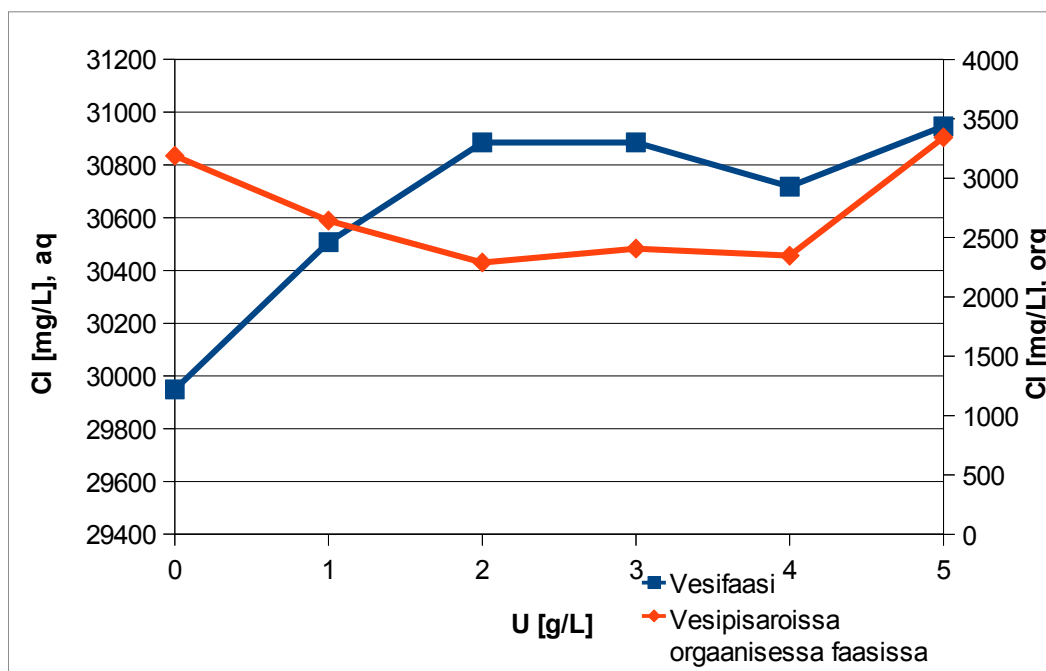


Kuva 15: Koesarja 2: Raudan vaikutus kloridin uuttautumiseen huoneenlämpötilassa O/A faasisuhteella 1:1. Orgaaninen faasi: 15 p-% DEHPA Shellsol D100:ssa, Fe 0-0,8 g/L. Vesifaasi: 50 g/L NaCl-liuos.

Kuvassa 15 nähdään ravistelun jälkeen vesifaasissa oleva kloridi. Sekä pieni määrä kloridia, joka oli siirtynyt ravistelun aikana orgaaniseen faasiin ja saatiin pesemällä orgaaninen faasi vielä kerran pienellä vesimäärällä. Uuttautumiskokeen tuloksista voidaan todeta, että raudan määrällä ei ole suurtakaan vaikutusta kloridin uuttautumiseen. Joten kloridin uuttautuminen ei muutu, vaikka prosessiliuoksen rautapitoisuus muuttuisi.

5.2.3 Uraanin vaikutus

Tämän kokeen tarkoituksena oli tutkia, miten uraanin määrä vaikuttaa kloridin uuttautumiseen. Kuvassa 16 on esitetty uraanin vaikutus kloridin uuttautumiseen. Loput tulokset on esitetty liitteessä 3.



Kuva 16:Koesarja 3: Uraanin vaikutus kloridin uuttautumiseen huoneenlämpötilassa O/A faasisuhteella 1:1. Orgaaninen faasi: 15 p-% DEHPA Shellsol D100:ssa, U 0-5 g/L. Vesifaasi: 50 g/L NaCl-liuos

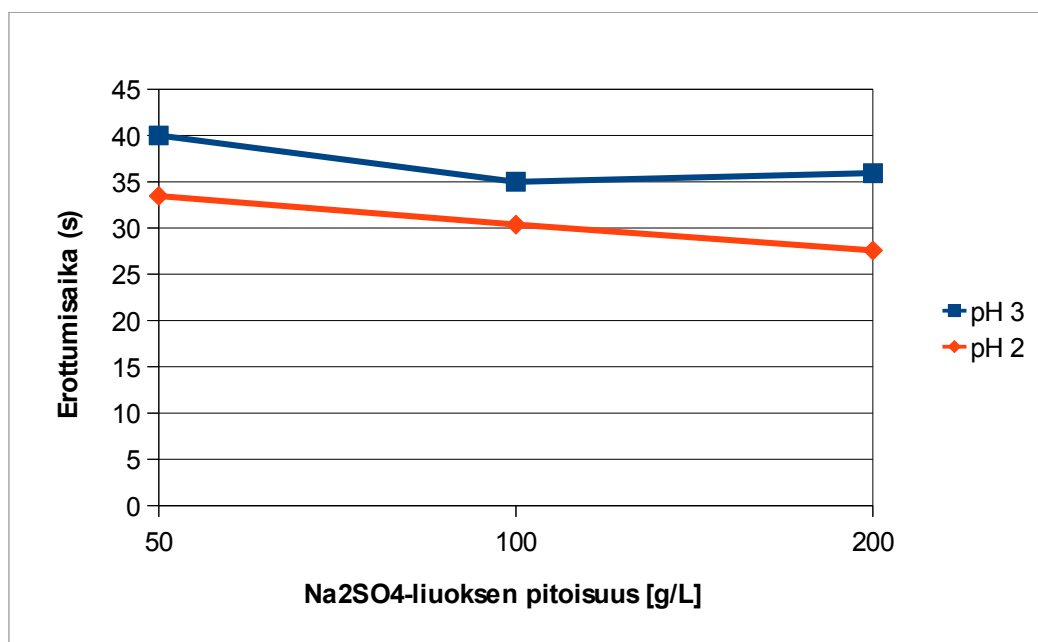
Kuvassa 16 nähdään ravistelun jälkeen vesifaasissa oleva kloridi. Sekä pieni määrä kloridia, joka oli siirtynyt orgaaniseen faasiin ravistelun aikana ja saatiin pesemällä orgaaninen faasi vielä kerran pienellä vesimäärällä. Tuloksista voidaan todeta, että uraanipitoisuudella ei ole vaikutusta kloridin uuttautumiseen.

5.3 Faasien erottumisaika ja kloridin pesu

Tutkittiin miten vesifaasin pH ja Na_2SO_4 -pitoisuus vaikuttavat faasien erottumisaikaan sekä kloridin pesuun. Tulokset on esitetty taulukossa 3, kuvassa 17 ja liitteessä 4.

Taulukko 3 Na_2SO_4 -liuoksen pitoisuuden ja pH:n vaikutus faasien erottumisaikaan (400 ml) O/A faasisuhteella 1:1 huoneenlämmössä

Na ₂ SO ₄ -pitoisuus	pH	Faasien erottumisaika (400 mL)
50 g/L	3	40,002
50 g/L	2	33,466
100 g/L	3	35,000
100 g/L	2	30,370
200 g/L	3	35,924
200g/L	2	27,561



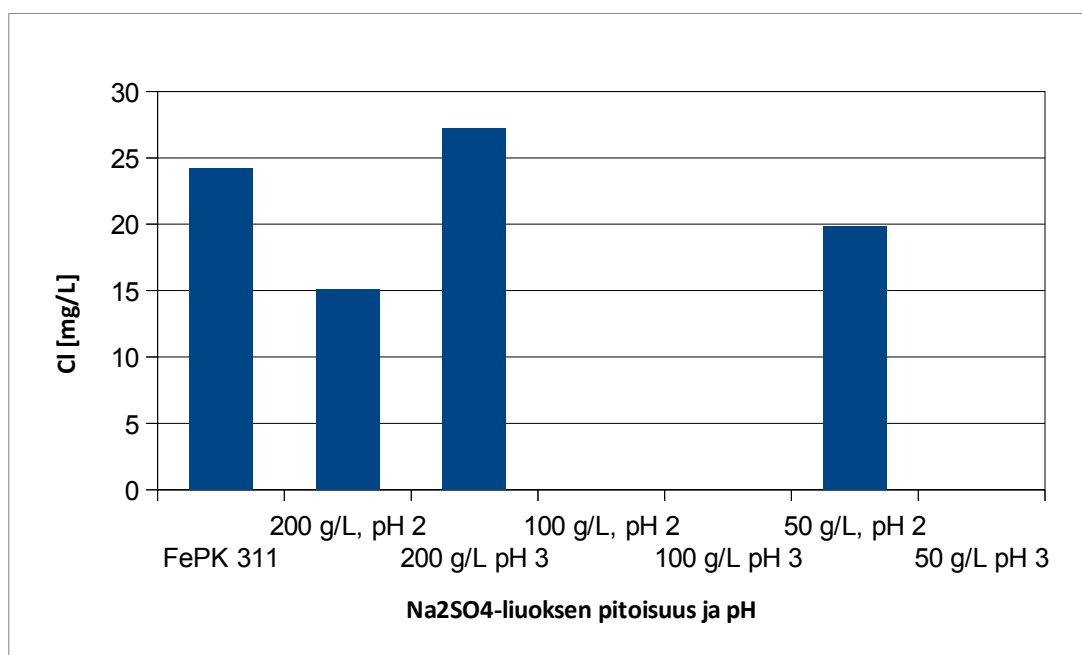
Kuva 17: Na₂SO₄-liuoksen pitoisuuden ja pH:n vaikutus faasien erottumisaikaan (400 ml) O/A faasisuhteella 1:1 huoneenlämmössä

Taulukosta 3 ja kuvasta 17 nähdään, että pH vaikuttaa enemmän faasien erottumisaikaan kuin vesifaasin Na₂SO₄-pitoisuus. Korkeammalla pH:lla (3) faasien erottumisaika on suurempi kuin pienemmällä pH:lla (2). Kun pH on 2, faasien erottumisaika muuttuu lineaarisesti Na₂SO₄-pitoisuuteen nähden. Pitoisuuden ollessa suurempi, erottumisaika on pienempi. Kun pH on 3, erottumisaika pienenee 100 g/L asti, kunnes se nousee taas pitoisuuden ollessa 200 g/L.

Kloridin pesukokeen tulokset on esitetty liitteessä 4. Kokeen tulokset osoittavat, että kloridia ei olisi siirtynyt yhtään organisesta liuksesta vesifaasiin. Eli pesua ei tapahtunut. Tämä voi johtua liian isoista liuosmääristä (400 mL).

5.4 Kloridin pesun uusintakoe

Edellisen kloridin pesukokeen takia koe uusittiin pienemmillä tilavuuksilla. Tulokset on esitetty kuvassa 18 ja liitteessä 5.



Kuva 18: Na₂SO₄-liuoksen pitoisuuden ja pH:n vaikutus kloridin pesuun. Orgaanisesta faasista vesifaasiin siirtynyt kloridi. O/A faasisuhde 1:1 huoneenlämpötilassa. Orgaaninen faasi: FePK 311 kennon orgaaninen liuos. Vesifaasi: Na₂SO₄-liuos 50-200 g/L.

Kuvan 18 mukaan kloridin pesukoe 2 ei antanut yhteneviä tuloksia. Kloridia ei siirtynyt vesifaasiin 100 g/L Na₂SO₄-liuksella eikä pH:ssa 3 50 g/L Na₂SO₄-liuksella. Alkuperäinen raudanpesukennon näyte (FePK 311) sisälsi myös epätavallisen vähän kloridia.

6 YHTEENVETO

Työssä tutkittiin kloridin käyttäytymistä uutossa, jossa uuttoreagenssina käytetään DEHPA:a (di(2-etyyliheksyyli)fosforihappo). Työn tarkoituksena oli tutkia kloridin kulkeutumista vesifaasista orgaaniseen faasiin ja siihen vaikuttavia tekijöitä. Kokeissa käytettiin uuttoreagenssina DEHPA:a ja sen liuottimena Shellsol D100-liuotinta.

Kloridi muodostaa komplekseja helposti eri metallien kanssa. Erilaisissa tutkimuksissa on todettu, että kloridi uuttautuu joidenkin uuttoreagenssien mukana vesifaasista orgaaniseen faasiin. Yleisimmin kloridi kulkeutuu fysikaalisesti vesifaasista orgaaniseen faasiin. Tällöin siirtyminen tapahtuu pienien vesipisaroiden mukana. Hellävarai-

nen sekoitus ja pisarakoon kapea jakauma sekä homogeeninen ja pieni pisarakoko ovat tärkeässä osassa fysikaalisen kulkeutumisen estämiseksi. Kloridi aiheuttaa korroosioita prosessilaitteissa sekä se on haitta ympäristölle, jos siihen ei ole varauduttu.

Tuotantonäytteiden kloridipitoisuuskokeista todettiin, että suuria muutoksia eri päivien kloridipitoisuuksissa ei ole. Kloridinpesukenno pesee kloridin melko hyvin pois, mutta muutoksia on kuitenkin eri päivinä havaittavissa. Kloridin uuttautumiskokeista huomattiin, että uuttoreagenssin kierrätettävyydellä, raudalla ja uraanilla ei ole vaikutusta kloridin uuttautumiseen. Kloridin uuttautumiskokeiden tuloksista voidaan päätellä, että kloridi uuttautuu fysikaalisesti vesipisaroiden mukana vesifaasista orgaaniseen faasiin, koska pestäessä uuttoreagenssia pienellä vesimäärällä, vesifaasiin siirtyi kloridia.

Faasien erottumisaikakokeet osoittivat, että pH:n vaikutus faasien erottumisaikaan on suurempi, kuin vesifaasin Na_2SO_4 -pitoisuus. Suuremmalla pH:lla ja pienemmällä Na_2SO_4 -pitoisuudella faasien erottumisaika on suurempi. Samassa kokeessa tutkittiin myös kloridin peseytymistä vesifaasin eri pH:lla ja Na_2SO_4 -pitoisuudella. Kokeen tuloksien perusteella kloridia ei peseytynyt orgaanisesta faasista vesifaasiin (Na_2SO_4 -liuos). Tämä voi johtua suurista liuosmääristä (400 mL, 1:1) tai FePK 311-kennon liian pienestä kloridipitoisuudesta.

Kloridin pesukoe uusittiin pienemmällä liuosmäärillä (40 mL, 1:1) ja FePK 311-kennon kloridipitoisuus määritettiin. Kloridipitoisuus oli huomattavan alhainen tuotantonäytteiden kloridipitoisuuskokeiden tuloksiin verrattuna. Tämä näkyi myös pesukokeen tuloksissa. Tulokset eivät ole lineaarisia.

LÄHTEET

1. Ritcey, G.M. Solvent Extraction: Principles and Applications to Process Metallurgy. Vol 1. 2nd Ed. Hong Kong. G.M. Ritcey & Associates Incorporated. 2006. 563 s.
2. Richardson, J.F. & Harker, J.H. Coulson & Richardson's Chemical Engineering: Particle Technology & Separation Processes. Vol 2. 5th Ed. Butterworth Heinemann. 2008. 1229 s.
3. Lindell, E. 1993. Uuttoreagenssin esineutraloinnin vaikutus koboltin ja nikkelin erotukseen. Diplomityö. Lappeenrannan teknillinen korkeakoulu. 96 s.
4. Rhodia. Dehpa. Esite tutkijan hallussa.
5. Oja, A. 2012. Tutkimusinsinööri, Norilsk Nickel Harjavalta Oy. Henkilökohtainen tiedonanto. 04.10.2011.
6. Yizhak, M. & Arup K.S. Ion Exchange and Solvent Extraction. Vol 15. New York. Marcel Deccer, Inc. 2002. 474 s.
7. Oja, A. 2012. Tutkimusinsinööri, Norilsk Nickel Harjavalta Oy. Henkilökohtainen tiedonanto 23.1.2012.
8. Mellah, A. & Benachour, D.
The solvent extraction of zinc and cadmium from phosphoric acid solution by di-2-ethyl hexyl phosphoric acid in kerosene diluent. [verkkolehti] Chemical Engineering and Processing. 2006. Vol 45. s. 684–690 [viitattu 5.10.2011]
Saatavissa: <http://www.sciencedirect.com.lillukka.samk.fi/science/article>
9. Rousseau, R.W. Handbook of Separation Process Technology. John Wiley & Sons, Inc. 1987. 1010 s.
10. Barega, E., Zondervan, E. & de Haan, A. Entrainment quantification in static-mixer settler setup. 19th International Solvent Extraction Conference. Santiago. Chile. 2011. 8 s.
11. Winand, R. Chloride hydrometallurgy*. Hydrometallurgy. 1991. Vol 27. s. 285-316.

12. Lanyon, M. R., Lwin, T. & Merrit, R.R. The dissolution of iron in the hydrochloric acid leach of an ilmenite concentrate. *Hydrometallurgy*. 1999. Vol 51. s. 299-323.
13. Zhu, Z., Zhang, W. & Cheng, C. Y. A synergistic solvent extraction system for separating copper from iron in high chloride concentration solution- Accepted manuscript. *Hydrometallurgy*. 2011. 11 s.
14. Christie, P.G., Lakshmanan, V.I. & Lawson, G. J. The behaviour of LIX 63 in the extraction of Cu (II) and Fe (III) from chloride media*. *Hydrometallurgy*. 1976. Vol 2. s. 105-115.
15. Pat. FI 120943 B. 2009. Menetelmä sinkin, raudan, kalsiumin ja mangaanin erottamiseksi koboltin ja /tai nikkelin vesiliuoksista. Norilsk Nickel Finland Oy. Lindell, E., Luoma, R. & Oja, A. Hak. 20080138. 19.02.2008. Julk. 20.08.2009. 14 s.
16. Algol Chemicals Oy. Käyttöturvallisuustiedote Shellsol D 100. 2009. 6 s.
17. Ritcey, G.M. Solvent Extraction: Principles and Applications to Process Metallurgy. Vol 2. 2nd Ed. Hong Kong. G.M. Ritcey & Associates Incorporated. 2006. 791 s.

Tuotantonäytteiden kloridipitoisuus

Orgaaninen faasi	CaUK 331
Vesifaasi	Ionisoimaton vesi
Ravistelu	Ravistelija, 300 rpm, 1 h
Faasisuhde	O/A=20:1
Lämpötila	22 °C

mg/l	14.10.2011 CaUK 331	24.10.2011 CaUK 331	25.10.2011 CaUK 331	4.11.2011 CaUK 331	10.11.2011 CaUK 331	17.11.2011 CaUK 331	09.12.2011 CaUK 331	16.12.2011 CaUK 331
Ba	0	0	0	0	0	0	0	0
Co	0	0	0	10,8	13,8	13,4	74	25,4
Mo	0	0	0	0	0	0	0	0
P	637,8	570,6	290	523	529	380,6	1947,8	519,2
Cu	0	4,2	4,2	0	0	0	6	0
Ge	0	0	0	0	0	0	0	0
Mn	0	0	0	0	0	0	0	0
Na	376,2	479,6	354,6	399,4	358,6	215	640,4	224,2
Ni	120,6	99,2	83,6	124,6	14,4	150	782,2	203,2
Si	13	6	40,6	16,4	6,4	0	0	18,2
Al	0	0	0	2	0	0	0	0
Cl	0	0	0	299,6	0	0	0	0
K	0	0	0	0	0	0	0	0
Mg	2	0	0	0	0	2	5	0
U	9	15,2	12,4	9,6	10,8	0	17,8	9,6
Cd	0	0	0	0	0	0	0	0
Pb	0	0	0	0	0	0	0	0
S	40,6	0	0	50,4	0	0	0	0
Se	0	0	0	99,6	0	0	0	0
Zn	17,8	37,2	20,8	18,8	20,8	29,8	0	5,2
As	0	0	0	0	0	0	0	0
Ca	25,6	30,4	23	6,8	0	13,6	0	0
Cr	0	0	0	0	0	0	0	0
Fe	5,8	4,4	0	0	0	0	0	0
Hg	0	0	0	0	0	0	0	0

Tiheyys (kg/m ³)	14.10.11	24.10.11	25.10.11	04.11.11	10.11.11	17.11.11	09.12.11	16.12.11
CaUK 331	812	815	816	817	810	815	813	813

Tuotantonäytteiden kloridipitoisuus

Orgaaninen faasi	CaLK 321
Vesifaasi	Ionisoimaton vesi
Ravistelu	Ravistelija, 300 rpm, 1 h
Faasisuhde	O/A=20:1
Lämpötila	22 °C

mg/l	14.10.2011 CaLK 321	24.10.2011 CaLK 321	25.10.2011 CaLK 321	4.11.2011 CaLK 321	10.11.2011 CaLK 321	17.11.2011 CaLK 321	09.12.2011 CaLK 321	16.12.2011 CaLK 321
Ba	0	0	0	0	0	0	0	0
Co	0	0	0	0	0	0	0	0
Mo	0	0	0	0	0	0	0	0
P	4568	1139,4	1069	3822,4	3068,6	2789,8	7639	1191,6
Cu	0	2,2	0	0	0	0	5	0
Ge	0	0	0	0	0	0	0	0
Mn	0	0	0	0	0	0	0	0
Na	6880,6	5991,8	5992	6472,4	6022,2	6590,2	14327,6	6165,2
Ni	51,2	0	0	24	0	2,4	0	0
Si	14,8	10,8	32,2	17,6	21,6	0	3,6	31,4
Al	0	0	0	10,2	0	0	0	0
Cl	0	0	0	355,8	0	0	0	0
K	0	0	0	16	0	0	0	0
Mg	0	0	0	0	0	0	0	0
U	11,8	7,8	0	9,2	0	4,2	0	5,4
Cd	0	0	0	0	0	0	0	0
Pb	0	0	0	0	0	0	0	0
S	891,2	317,4	562,2	570,4	757	956	1823,4	588,8
Se	0	0	0	101,6	0	0	0	0
Zn	11,2	10,4	3,4	3,6	2,4	8,4	0	0
As	0	0	0	0	0	0	0	0
Ca	23,4	35	11,2	3,4	0	9,8	0	5,8
Cr	0	0	0	0	0	0	0	0
Fe	5	0	0	0	0	0	0	0
Hg	0	0	0	0	0	0	0	0

Tiheys (kg/m ³)	14.10.11	24.10.11	25.10.11	04.11.11	10.11.11	17.11.11	09.12.11	16.12.11
CaLK 321	814	816	818	813	815	817	816	811

Tuotantonäytteiden kloridipitoisuus

Orgaaninen faasi	CaLK 322
Vesifaasi	Ionisoimaton vesi
Ravistelu	Ravistelija, 300 rpm, 1 h
Faasisuhde	O/A=20:1
Lämpötila	22 °C

mg/l	14.10.2011 CaLK 322	24.10.2011 CaLK 322	25.10.2011 CaLK 322	4.11.2011 CaLK 322	10.11.2011 CaLK 322	17.11.2011 CaLK 322	09.12.2011 CaLK 322	16.12.2011 CaLK 322
Ba	0	0	0	0	0	0	0	0
Co	0	0	0	0	0	0	0	0
Mo	0	0	0	0	0	0	0	0
P	5959,4	1471	853	5340	3822,4	3568	10163,6	1338,2
Cu	0	2,4	0	0	0	0	5,2	0
Ge	0	0	0	0	0	0	0	0
Mn	0	0	0	0	0	0	0	0
Na	10309	8464,4	9036,4	11860,4	9520,8	11505,2	34589	12986,6
Ni	11,8	0	0	16,2	0	0	84,8	0
Si	0,88	16,6	33,6	19,4	17,6	0	9,2	28
Al	12,8	0	0	5,8	0	0	0	0
Cl	140	324	0	438,2	0	234,4	625,4	154,4
K	0	0	34,4	18,2	16	17,6	29,6	0
Mg	0	2,4	0	0	0	2,4	3,2	18,4
U	8,4	0	0	6	0	7	24,6	0
Cd	0	0	0	0	0	0	0	0
Pb	0	0	0	0	0	0	0	0
S	302	153,6	66,8	299,6	0	168,2	537,2	235,4
Se	0	0	0	99	0	0	0	0
Zn	12,4	20,4	5,6	3,4	4,6	14	0	0
As	0	0	0	0	0	0	0	0
Ca	24,4	40,4	11	2,4	0	15	0	207
Cr	0	0	0	0	0	0	0	0
Fe	4,8	0	0	0	0	0	27,4	0
Hg	0	0	0	0	0	0	0	0

Tiheyys (kg/m3)	14.10.11	24.10.11	25.10.11	04.11.11	10.11.11	17.11.11	09.12.11	16.12.11
CaLK 322	813	817	816	814	816	816	819	813

Tuotantonäytteiden kloridipitoisuus

Orgaaninen faasi	CaTU 312
Vesifaasi	Ionisoimaton vesi
Ravistelu	Ravistelija, 300 rpm, 1 h
Faasisuhde	O/A=20:1
Lämpötila	22 °C

mg/l	14.10.2011 CaTU 312	24.10.2011 CaTU 312	25.10.2011 CaTU 312	4.11.2011 CaTU 312	10.11.2011 CaTU 312	17.11.2011 CaTU 312	09.12.2011 CaTU 312	16.12.2011 CaTU 312
Ba	0	0	0	0	0	0	0	0
Co	90,4	106	52,4	92	200,4	27,6	31,8	18
Mo	0	0	0	0	0	0	0	0
P	102,8	178,6	60,6	92,2	75,6	71,6	356,4	101,6
Cu	15,4	22,6	17,4	15,6	20,4	6	10,4	0
Ge	0	0	0	0	0	0	0	0
Mn	0	0	0	0	0	0	0	0
Na	4	31,8	43	87	0	75,8	14,2	38,2
Ni	51,6	41,8	12,6	5,4	0	0	0	69,4
Si	13	0,3	40,2	14,4	7,2	0	0	19,8
Al	0	0	0	2,6	0	0	0	0
Cl	4324,8	4630,2	3331,4	6728,2	8090,6	4301,6	6244	6072,2
K	0	0	0	0	0	0	0	0
Mg	20,4	26	8,2	14	29,6	6,6	4,8	2,6
U	15,6	15,2	26,6	14,4	10,6	9,8	15,8	22,6
Cd	0	0	0	0	0	0	0	0
Pb	0	0	0	0	0	0	0	0
S	0	0	0	0	0	0	0	0
Se	0	0	0	98,4	0	0	0	0
Zn	72,6	39,8	85,4	9,6	11,8	41,6	73,8	27
As	0	0	0	0	0	0	0	0
Ca	31,6	42	24	7,4	0	15	0	11,2
Cr	0	0	0	0	0	0	0	0
Fe	6,4	8,2	3,2	0	0	0	0	0
Hg	0	0	0	0	0	0	0	0

Theys (kg/m3)	14.10.11	24.10.11	25.10.11	04.11.11	10.11.11	17.11.11	09.12.11	16.12.11
CaTU 312	806	811	812	809	807	810	805	808

Tuotantonäytteiden kloridipitoisuus

Orgaaninen faasi	FePK 311
Vesifaasi	Ionisoimaton vesi
Ravistelu	Ravistelija, 300 rpm, 1 h
Faasisuhde	O/A=20:1
Lämpötila	22 °C

mg/l	14.10.2011 FePK 311	24.10.2011 FePK 311	25.10.2011 FePK 311	4.11.2011 FePK 311	10.11.2011 FePK 311	17.11.2011 FePK 311	09.12.2011 FePK 311	16.12.2011 FePK 311
Ba	0	0	0	0	0	0	0	0
Co	0	0	0	0	0	0	0	0
Mo	0	0	0	0	0	0	0	0
P	186,8	264	101,8	108	101,6	114,4	547,2	214,8
Cu	3,6	1634	0	0	0	0	6,8	0
Ge	0	0	0	0	0	0	0	0
Mn	0	3	0	0	0	0	0	0
Na	0	0,97	60,6	21	0	52,8	15,4	36,8
Ni	22,6	0	35,4	58,4	0	0	0	78,4
Si	16,2	5,2	28,4	15	11,2	0	0	96,4
Al	0	0	0	1,2	0	0	0	0
Cl	591	1634	370,2	872,8	860,6	799,4	894,8	708,8
K	0	0	0	0	0	0	0	0
Mg	4,2	3	0	2	0	0	0	0
U	20	19,4	12,4	12,6	9,8	9,2	19,6	28
Cd	0	0	0	0	0	0	0	0
Pb	0	0	0	0	0	0	0	0
S	0	0	0	77,2	0	0	0	68,4
Se	0	0	0	99	0	0	0	0
Zn	6,4	10,2	6,2	3,2	2,6	13,4	0	158,4
As	0	0	0	0	0	0	0	0
Ca	25,4	24	15,2	2,8	10,6	19,2	0	8
Cr	0	0	0	0	0	0	0	0
Fe	9,8	7,2	3	0	0	0	0	0
Hg	0	0	0	0	0	0	0	0

Tiheys (kg/m3)	14.10.11	24.10.11	25.10.11	04.11.11	10.11.11	17.11.11	09.12.11	16.12.11
FePK 311	804	804	809	811	808	806	814	808

Tuotantonäytteiden kloridipitoisuus

Orgaaninen faasi	CIPK 311
Vesifaasi	Ionisoimaton vesi
Ravistelu	Ravistelija, 300 rpm, 1 h
Faasisuhde	O/A=20:1
Lämpötila	22 °C

mg/l	14.10.2011 CIPK 311	24.10.2011 CIPK 311	25.10.2011 CIPK 311	04.11.11 CIPK 311	10.11.11 CIPK 311	17.11.2011 CIPK 311	09.12.2011 CIPK 311	16.12.2011 CIPK 311
Ba	0	0	0	0	0	0	0	0
Co	0	0	0	0	0	0	0	0
Mo	0	0	0	0	0	0	0	0
P	821,8	798	506,4	675,8	824,8	740,4	2407,8	845,8
Cu	0	2	0	2	0	0	5,2	0
Ge	0	0	0	0	0	0	0	0
Mn	0	0	0	0	0	0	0	0
Na	1168,4	1617,8	1165,4	1287,8	1447,2	1378	2823,4	1310,6
Ni	12	0	0	0	0	0	0	0
Si	17,2	5	32,8	20	27,8	0	0	24,4
Al	22,2	0,95	0	12,4	0	0	0	0
Cl	0	551,4	279,6	498	193,6	272,4	0	156,8
K	0	0	0	0	0	0	0	0
Mg	0	0	0	0	0	0	0	0
U	12,2	13	14,8	9,4	12,4	12,4	24	9,8
Cd	0	0	0	0	0	0	0	0
Pb	0	0	0	0	0	0	0	0
S	169,2	364,4	129,8	211,8	77	187,2	359,6	129
Se	0	0	0	100,4	0	0	0	0
Zn	5,2	21	4,4	3,6	2,4	3,8	0	0
As	0	0	0	0	0	0	0	0
Ca	23	27	10,8	2,2	0	3	0	0
Cr	0	0	0	0	0	0	0	0
Fe	8,2	7,4	0	0	0	0	0	0
Hg	0	0	0	0	0	0	0	0

Theys (kg/m3)	14.10.11	24.10.11	25.10.11	04.11.11	10.11.11	17.11.11	09.12.11	16.12.11
CIPK 311	806	811	813	810	807	814	814	812

Tuotantonäytteiden kloridipitoisuus

Näyte suoraan orgaanisesta faasista

Orgaaninen faasi CaUK 331

Lämpötila 22 °C

mg/l	10.11.2011 CaUK 331	17.11.2011 CaUK 331	09.12.2011 CaUK 331	16.12.2011 CaUK 331
Cr	1,97	2	3,2	2,7
U	2008,4	2054,2	2021,4	2088,9
V	4,91	4,09	8,92	8,94
Co	229,72	134,65	1,07	119,91
Mo	0,04	0,03	0,04	0
B	0,6	0,57	0,54	0,6
Cu	82,1	61,02	2,1	31,92
Mn	27,62	32,17	14,81	28,2
P	38712	35337	0	35575
Al	3,52	3,67	1,75	4,05
Cd	1,21	1,88	0	0,76
Mg	65,28	49,42	28,08	54,13
Ni	921,65	377,45	1,82	259,38
Ti	0,4	0,44	0,41	0,37
Ca	394,12	453,55	0,71	470,06
Fe	104,96	94,84	87,74	257,64
Zn	1559,9	1667,7	0,84	2278,2
Sn	0,43	0,45	0,3	0,3
Na	11,88	10,57	33,98	4,27
Pb	0,6	0,81	0,32	0,69
Si	0,55	0,57	4,2	0,55

Tuotantonäytteiden kloridipitoisuus

Näyte suoraan orgaanisesta faasista

Orgaaninen faasi CaLK 321

Lämpötila 22 °C

mg/l	10.11.2011 CaLK 321	17.11.2011 CaLK 321	09.12.2011 CaLK 321	16.12.2011 CaLK 321
Cr	1,96	1,93	3,12	2,7
U	1965	2001,7	1900,3	2062,9
V	4,67	4,39	8,74	8,98
Co	158,37	174,67	205,19	185,85
Mo	0,03	0,04	0,04	0,02
B	0,71	0,67	0,57	0,6
Cu	4,34	4,82	3,31	4,11
Mn	14,43	14,21	14,05	14,17
P	39525	33305	0	36532
Al	2,57	2,18	1,68	2,12
Cd	0,36	0,54	0,91	0,36
Mg	40,28	44,05	50,82	56,84
Ni	3179,3	4040,4	1160,7	3175,6
Ti	0,41	0,43	0,41	0,38
Ca	2,6	2,62	3,85	4
Fe	81,38	74,9	88,46	173,57
Zn	1,1	1,51	2,77	1,93
Sn	0,45	0,53	0,34	0,31
Na	1082,6	1123,3	0	909,42
Pb	0,62	1,02	0,95	0,56
Si	0,4	0,39	3,97	0,21

Tuotantonäytteiden kloridipitoisuus

Näyte suoraan orgaanisesta faasista

Orgaaninen faasi CaLK 322

Lämpötila 22 °C

mg/l	10.11.2011 CaLK 322	17.11.2011 CaLK 322	09.12.2011 CaLK 322	16.12.2011 CaLK 322
Cr	1,94	1,95	3,26	2,66
U	1935,7	1990,1	1991	2035,8
V	4,76	4,08	9,18	8,79
Co	124,54	134,51	246,48	135,27
Mo	0,03	0,05	0	0,02
B	0,67	0,64	0,57	0,61
Cu	4,44	4,69	3,05	4,22
Mn	14,22	14,08	14,65	13,95
P	38605	36248	0	38699
Al	2,51	2,21	1,76	2,12
Cd	0,35	0,56	0,65	0,36
Mg	37,35	40,44	54,84	52,9
Ni	1252,7	1248,1	3544,1	1154,4
Ti	0,41	0,44	0,4	0,38
Ca	2,01	2,35	2,72	4,01
Fe	78,82	74,44	86,29	176,82
Zn	1,06	1,15	1,43	1,7
Sn	0,46	0,5	0,33	0,32
Na	2668,9	2942,9	1230,2	2771,8
Pb	0,66	0,99	0,73	0,61
Si	0,41	0,4	4,15	0,32

Tuotantonäytteiden kloridipitoisuus

Näyte suoraan orgaanisesta faasista

Orgaaninen faasi CaTU 312

Lämpötila 22 °C

mg/l	10.11.2011 CaTU 312	17.11.2011 CaTU 312	09.12.2011 CaTU 312	16.12.2011 CaTU 312
Cr	2,01	2	3,28	2,73
U	2018,4	2076,2	2013,7	2101,2
V	4,61	4,36	9,25	9
Co	1,03	0,93	1	1,2
Mo	0,04	0,05	0,04	0,02
B	0,6	0,57	0,54	0,61
Cu	3,79	2,27	2,55	1,94
Mn	14,81	14,49	14,76	14,2
P	37780	32870	0	38281
Al	2,93	2,48	1,86	2,81
Cd	0,01	0,01	0	0,01
Mg	19,53	20,08	28,48	32,61
Ni	0,88	0,5	0,54	0,64
Ti	0,45	0,45	0,4	0,4
Ca	1,41	0,79	0,77	1,41
Fe	111,61	102,89	83,88	271,84
Zn	17,21	11,71	0,77	49,19
Sn	0,45	0,48	0,26	0,3
Na	0,57	0,5	0,94	0,5
Pb	0,31	0,64	0,32	0,51
Si	0,43	0,4	3,96	0,16

Tuotantonäytteiden kloridipitoisuus

Näyte suoraan orgaanisesta faasista

Orgaaninen faasi FePK 311

Lämpötila 22 °C

mg/l	10.11.2011 FePK 311	17.11.2011 FePK 311	09.12.2011 FePK 311	16.12.2011 FePK 311
Cr	2	1,98	3,31	2,68
U	2010	2072,6	2055,2	2099
V	4,5	4,34	9,31	8,81
Co	0,95	0,94	1,06	0,98
Mo	0,03	0,06	0,05	0,03
B	0,59	0,56	0,58	0,6
Cu	2,49	2,27	2,04	1,98
Mn	14,71	14,58	15,08	14,3
P	39894	35780	0	33456
Al	2,39	2,03	2,24	2,18
Cd	0,01	0,01	0,01	0,01
Mg	19,26	19,86	28,68	32,31
Ni	0,49	0,37	0,4	0,66
Ti	0,43	0,45	0,41	0,96
Ca	0,62	0,55	1,01	0,59
Fe	74,54	72,57	135,96	165,93
Zn	1,05	0,79	16,47	0,91
Sn	0,43	0,47	0,28	0,32
Na	0,88	0,9	0,48	0,85
Pb	0,3	0,57	0,32	0,47
Si	0,44	0,39	4,23	0,34

Tuotantonäytteiden kloridipitoisuus

Näyte suoraan orgaanisesta faasista

Orgaaninen faasi CIPK 311

Lämpötila 22 °C

mg/l	10.11.2011 CIPK 311	17.11.2011 CIPK 311	09.12.2011 CIPK 311	16.12.2011 CIPK 311
Cr	2	1,96	3,22	2,71
U	2018,1	2053,4	2014,5	2106
V	4,6	4,36	9,03	8,96
Co	1,11	0,91	187,13	0,91
Mo	0,04	0,06	0,05	0,04
B	0,58	0,55	0,56	0,59
Cu	2,63	2,4	42,64	2,14
Mn	14,81	14,48	29,43	14,24
P	37551	35429	0	36216
Al	2,46	2,1	3,19	2,23
Cd	0,01	0,01	0,96	0,01
Mg	19,51	19,92	62,34	32,5
Ni	1,38	1,28	443,2	0,57
Ti	0,43	0,44	0,39	0,4
Ca	0,98	0,78	464,52	0,99
Fe	76,51	72,61	135,03	174,02
Zn	1,16	1,1	1787	0,96
Sn	0,42	0,47	0,3	0,31
Na	22,66	28,28	7,71	22,82
Pb	0,29	0,57	0,52	0,46
Si	0,42	0,39	4,42	0,2

Kloridin uuttautumiskokeet uuttosuppiloissa

Orgaaninen faasi Käyttämätön dehta 15 % laimennettu Shellsol D100:lla

Vesifaasi 50 g/L NaCl, pH säädetty HCl-liuoksella

Sekoitus Ravistelijä, 300 rpm, 1 h

Faasisuhde O/A=1:1

Lämpötila 22 °C

mg/l	VESIFAASI						VESIPISAROISSA ORGAANISESSA FAASSISSA					
	pH 0	pH 1	pH 2	pH 3	pH 4	pH 5	pH 0	pH 1	pH 2	pH 3	pH 4	pH 5
Ba	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Co	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Mo	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
P	28,9	40,94	92,08	113,28	115,43	117,82	349,56	540,78	407,88	437,4	255,66	257,16
Cu	0,25	0,24	0,15	0,12	0,11	0,11	0,78	0,9	0,84	0,66	0,66	0,9
Ge	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Mn	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Na	15976,8	18536,8	18577,3	18279,7	17955,2	17917,9	831,48	69,84	498	263,94	984,78	1173,24
Ni	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1734,24
Si	9,49	4,38	3,63	3,06	2,93	3,58	22,2	13,92	23,04	21,36	18,3	21,96
Al	3,08	1,94	0,89	0,43	0	0	0	0	0	0	0	0
Cl	55593,1	32367,2	28493,5	29362,9	29361,4	28401,3	5520,325	1526,893	1940,098	1184,312	2666,038	2928,101
K	5,85	30,98	3,43	8,36	3,39	13,18	0	0	0	0	0	0
Mg	0,1	0,15	0,12	0,11	0	0	0	0	0,72	0	0	0
U	0,37	0,39	0	0,42	0,37	0,35	1,98	2,1	2,04	1,86	0	0
Cd	0,1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Pb	0,24	0	0	0	0	0	0	1,2	0	0	3,66	0,84
S	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	681,96
Se	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Zn	1	0,49	0,5	0,5	0,48	0,47	4,86	2,52	1,92	2,58	2,22	2,52
As	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Ca	1,76	1,57	1,16	1,08	1,04	1,07	7,2	7,74	9,84	7,38	7,44	8,7
Cr	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Fe	0,25	0,15	0,13	0,13	0,11	0,11	0	0	0	0	0	0
Hg	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

mg/l	NaCl-liuoksen kloridipitoisuus					
	pH 0	pH 1	pH 2	pH 3	pH 4	pH 5
Cl	69500	32030	27400	30060	30320	30000

Kloridin uuttautumiskokeet uuttosuppiloissa

Orgaaninen faasi Käytetty dehta 15 % laimennettu Shellsol D100:lla, pesty H₂SO₄-liuksella

Vesifaasi 50 g/L NaCl, pH säädetty HCl-liuksella

Sekoitus Ravistelija, 300 rpm, 1 h

Faasisuhde O/A=1:1

Lämpötila 22 °C

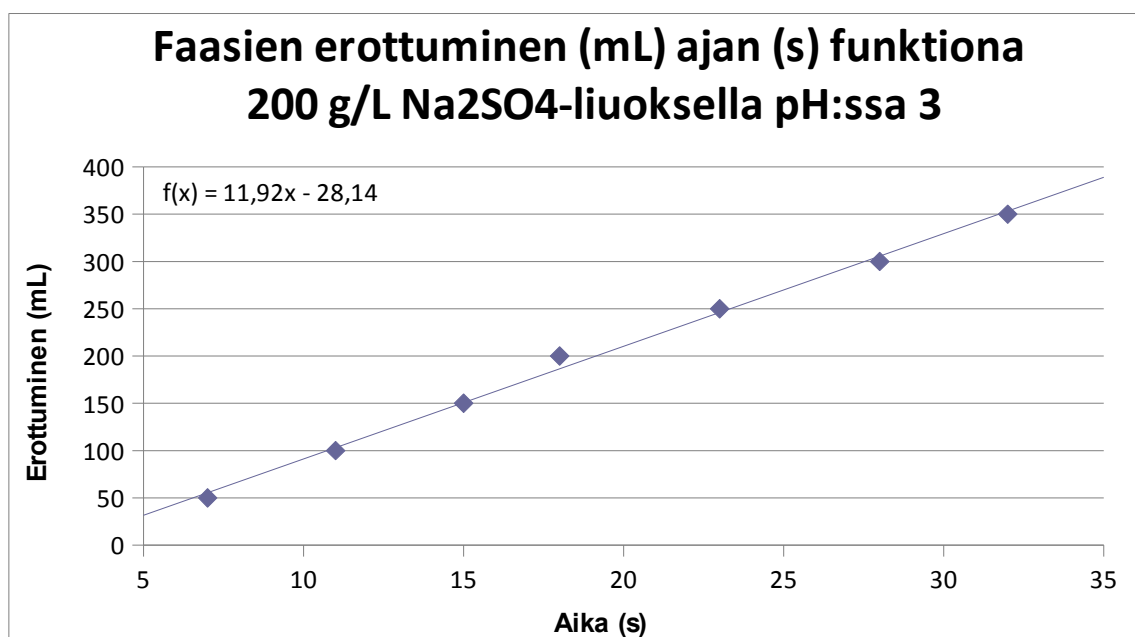
mg/l	VESIFAASI						VESIPISAROISSA ORGAANISESSA FAASISSA					
	pH 0	pH 1	pH 2	pH 3	pH 4	pH 5	pH 0	pH 1	pH 2	pH 3	pH 4	pH 5
Ba	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Co	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Mo	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
P	3,04	0	6,1	9,1	11	8,42	16,44	16,5	23,04	30,54	31,86	31,98
Cu	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Ge	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Mn	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Na	16736,6	18481,7	16627,6	18696,9	19306	18157,3	2673	3095,16	1374,18	1818	2818,38	2050,44
Ni	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Si	13,99	12,43	14,13	12,76	15,79	11,66	56,34	39,54	33,72	29,64	27,48	23,46
Al	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Cl	46056,2	30390,8	26060,6	28838,4	30103,4	28594	9739,829	6703,759	2742,965	3496,836	5247,409	3891,527
K	0	2,22	0	0	10,06	0	0	0	0	0	0	0
Mg	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
U	0	0	0	0	5,03	0	2,4	3,78	2,28	2,4	2,04	0
Cd	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Pb	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
S	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Se	1,67	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Zn	0	4,43	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
As	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Ca	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Cr	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Fe	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Hg	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

mg/l	NaCl-liuoksen kloridipitoisuus					
	pH 0	pH 1	pH 2	pH 3	pH 4	pH 5
Cl	69500	32030	27400	30060	30320	30000

Faasien erottumisaika ja kloridin pesukokeet lasireaktorissa

Orgaaninen faasi	FePK 311
Vesifaasi	200 g/L Na ₂ SO ₄ , pH 3
Reaktori	Lasireaktori
Sekoitus	500 rpm, 20 min
Faasisuhde	O/A=1:1
Lämpötila	40 °C

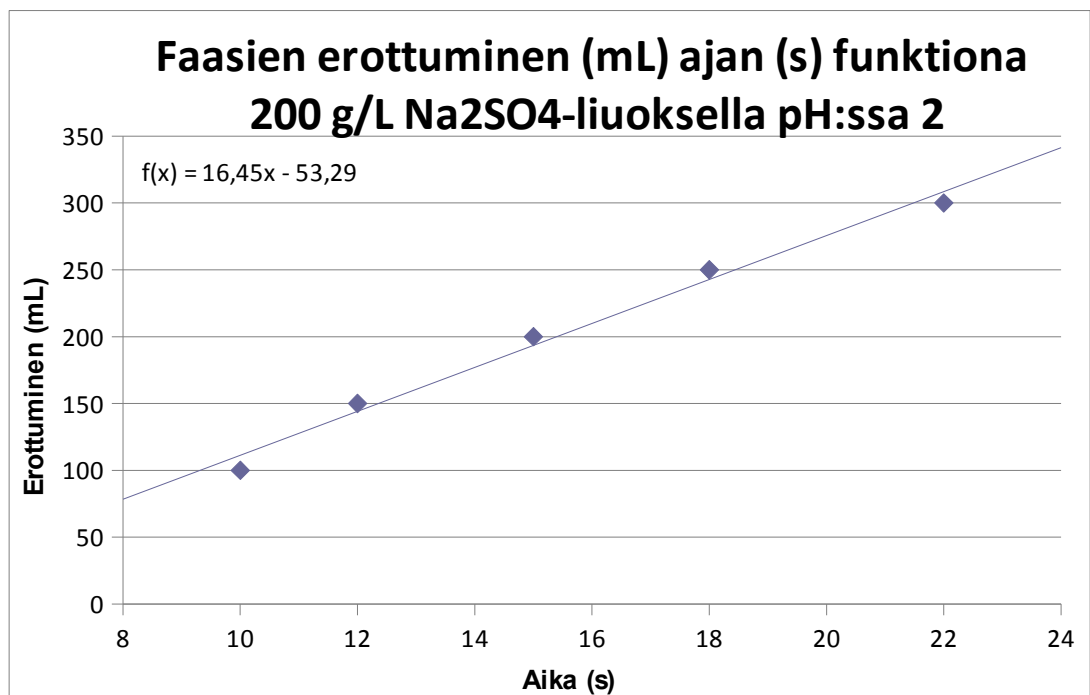
t (s)	V (mL)
7	50
11	100
15	150
18	200
23	250
28	300
32	350
35,924064	400



Faasien erottumisaika ja kloridin pesukokeet lasireaktorissa

Orgaaninen faasi	FePK 311
Vesifaasi	200 g/L Na ₂ SO ₄ , pH 2
Reaktori	Lasireaktori
Sekoitus	500 rpm, 20 min
Faasisuhde	O/A=1:1
Lämpötila	40 °C

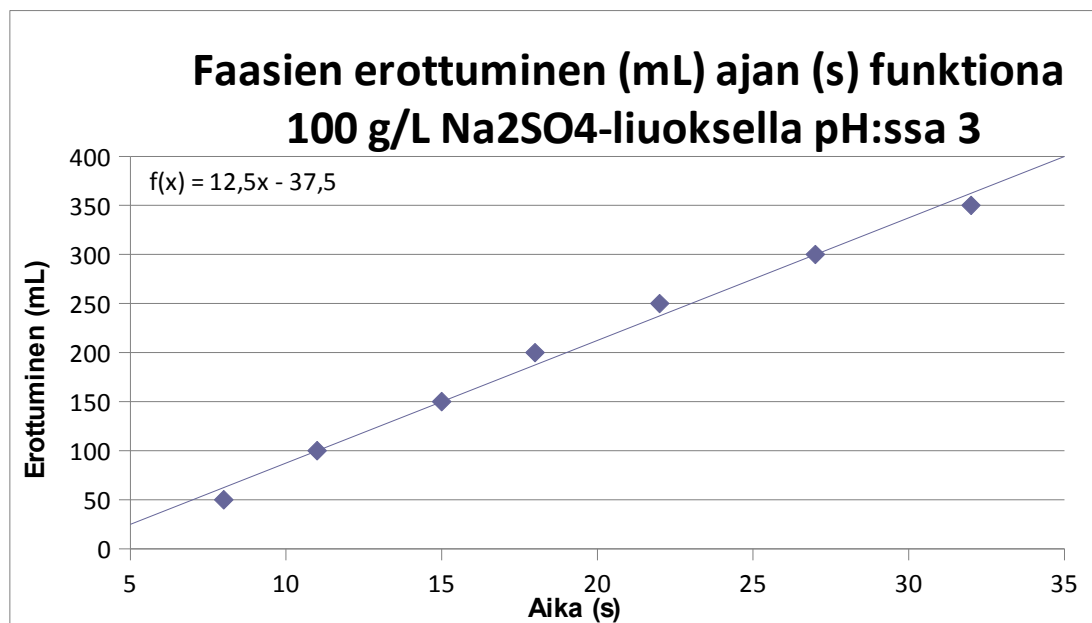
t (s)	V (mL)
10	100
12	150
15	200
18	250
22	300
27,560589	400



Faasien erottumisaika ja kloridin pesukokeet lasireaktorissa

Orgaaninen faasi	FePK 311
Vesifaasi	100 g/L Na ₂ SO ₄ , pH 3
Reaktori	Lasireaktori
Sekoitus	500 rpm, 20 min
Faasisuhde	O/A=1:1
Lämpötila	40 °C

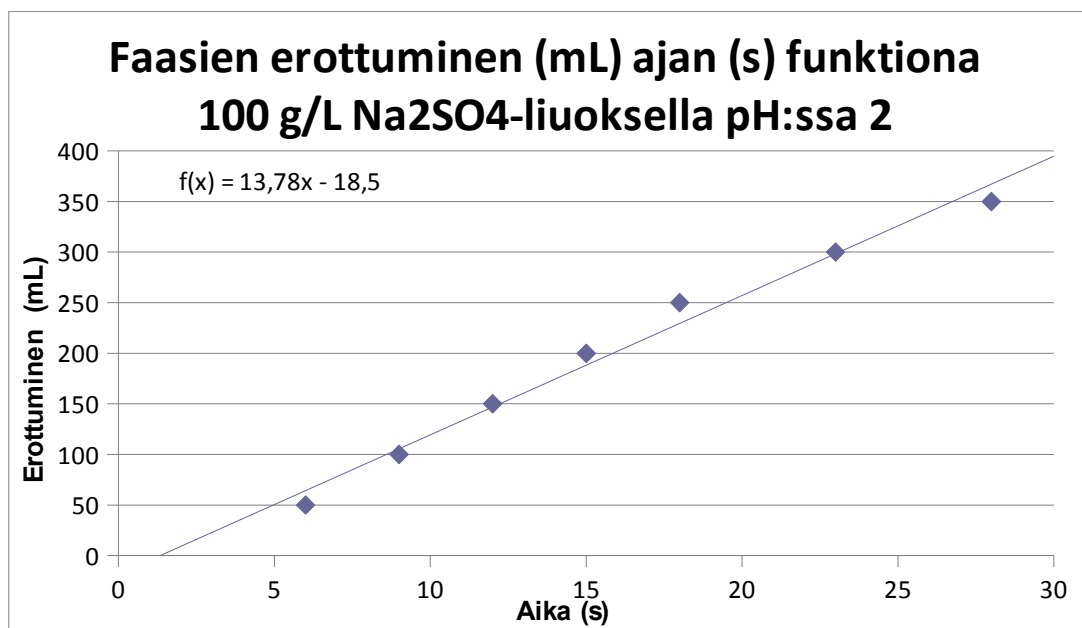
t (s)	V (mL)
8	50
11	100
15	150
18	200
22	250
27	300
32	350
35	400



Faasien erottumisaika ja kloridin pesukokeet lasireaktorissa

Orgaaninen faasi	FePK 311
Vesifaasi	100 g/L Na ₂ SO ₄ , pH 2
Reaktori	Lasireaktori
Sekoitus	500 rpm, 20 min
Faasisuhde	O/A=1:1
Lämpötila	40 °C

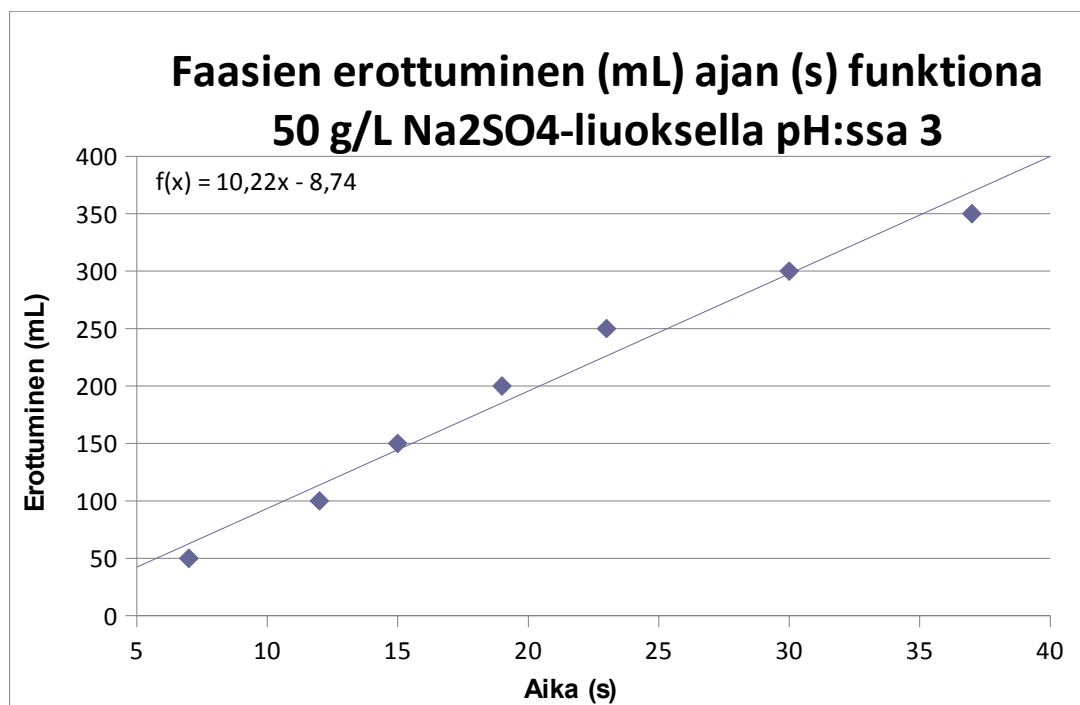
t (s)	V (mL)
6	50
9	100
12	150
15	200
18	250
23	300
28	350
30,370392	400



Faasien erottumisaika ja kloridin pesukokeet lasireaktorissa

Orgaaninen faasi	FePK 311
Vesifaasi	50 g/L Na ₂ SO ₄ , pH 3
Reaktori	Lasireaktori
Sekoitus	500 rpm, 20 min
Faasisuhde	O/A=1:1
Lämpötila	40 °C

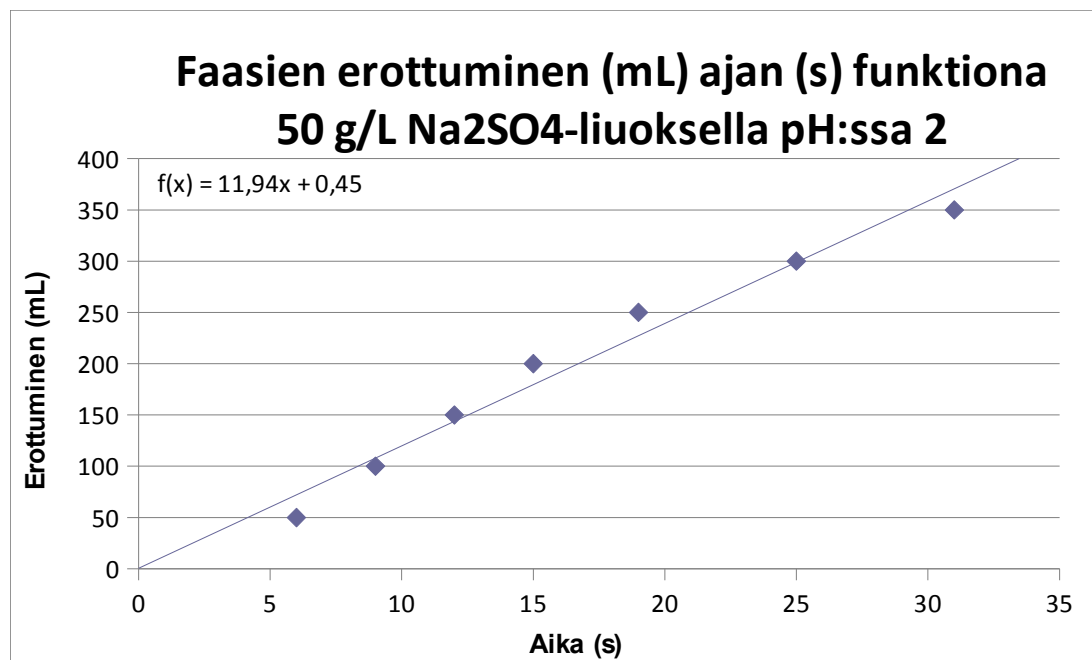
t (s)	V (mL)
7	50
12	100
15	150
19	200
23	250
30	300
37	350
40,001605	400



Faasien erottumisaika ja kloridin pesukokeet lasireaktorissa

Orgaaninen faasi	FePK 311
Vesifaasi	50 g/L Na ₂ SO ₄ , pH 2
Reaktori	Lasireaktori
Sekoitus	500 rpm, 20 min
Faasisuhde	O/A=1:1
Lämpötila	40 °C

t (s)	V (mL)
6	50
9	100
12	150
15	200
19	250
25	300
31	350
33,466052	400



Kloridin pesu uuttosuppiloissa

Orgaaninen faasi	FePK 311
Vesifaasi	50...200 g/L Na ₂ SO ₄ , pH 2-3
Sekoitus	300 rpm, 20 min
Faasisuhde	O/A=1:1
Lämpötila	22 °C

mg/l	200 g/l			100 g/L		50 g/L	
	FePKCl	pH 2	pH 3	pH 2	pH 3	pH 2	pH 3
Co	0	0	0	0	0	0	0
Mo	0	0	0	0	0	0	0
P	8,918	5,876	6,17	3,894	4,646	2,966	4,396
Cu	0,296	0,388	0,36	0,42	0,338	0,404	0,31
Mn	0	0,914	0,198	0,38	0	0,076	0
Na	24,84	57147	57109,6	57839,4	58093,4	31097,6	31286,6
Ni	0	0	0	0	0	0	0
Si	8,854	4,746	4,368	10,838	9,978	8,922	8,54
Al	0	0	0	0	0	0	0
Cl	24,244	15,064	27,248	0	0	19,846	0
K	0,728	7,126	21,008	6,792	7,634	17,554	7,228
Mg	0,078	1,064	1,002	0,518	0,406	0,246	0,17
U	1,21	0,6	0	0,644	0	0	0,68
Cd	0	0	0	0	0	0	0
Pb	0	0	0	0	0	0	0
S	14,82	86605	89014,4	46303	46159,2	25881	24841,4
Se	0	0	0	0	0	0	0
Zn	1,998	3,95	0,216	5,04	3,398	2,984	3,316
As	0	0	0	0	0	0	0
Ca	0,12	0,806	0,06	0,744	0,282	0,322	0,262
Cr	0	0	0	0	0	0	0
Fe	0	0	0	0	0	0	0
Hg	0	0	0	0	0	0	0