

Teräksen valmistuksessa syntyvien kuonien hyödyntäminen

Kaksivaiheisen prosessin testaaminen kalsiumin ja vanadiinin liuottamiseksi



Ylemmän ammattikorkeakoulututkinnon opinnäytetyö
Hämeenlinna, Biotalousliiketoiminnan kehittäminen

Kevät 2021

Tuomo Mäkelä

Tekijä	Tuomo Mäkelä	Vuosi 2021
Työn nimi	Teräksen valmistuksessa syntyvien kuonien hyödyntäminen – Kaksivaiheisen prosessin testaaminen kalsiumin ja vanadiinin liuottamiseksi	
Ohjaajat	Lotta Rintala, Antti Porvali, Tuija Pirttijärvi	

TIIVISTELMÄ

Tämän opinnäytetyön tavoitteena oli mahdollisimman tehokas kalsiumin ja vanadiinin liuottaminen hyödyntämällä kaksivaiheista prosessia, jossa kalsium liuotetaan ammoniumkloridilla ja jäännösosan sisältämä vanadiini rikkihappo-, natriumhydroksidi-, natriumkarbonaatti- ja ammoniumkarbonaattiliuoksilla. Työ tehtiin Teknologian tutkimuskeskus VTT:llä osana Business Finlandin rahoittamaa SYMMET-projektia, jonka tavoitteena on vähentää metalliteollisuuden vaikutusta ympäristöön.

Kalsiumin liuottamiseen sovellettiin X2PCC-prosessia, jossa kalsium liuotetaan ammoniumkloridiliuoksella. Liuotuskäsittelyä testattiin alle 250 µm partikkelikokoon murskatulle kuonalle. Kalsiumin liuotuksessa syntyneelle sakalle testattiin neljää liuotuskäsittelyä. Tavoitteena oli löytää mahdollisimman tehokas käsittely vanadiinin liuottamiseksi edellisessä vaiheessa syntyneestä liuotusjäännöksestä.

Testatuilla ammoniumkloridiliuotuksilla pystyttiin liuottamaan jopa 40 % näytteen sisältämästä kalsiumista. Syntyneen sakan sisältämän vanadiinin liuottamisessa rikkihappoliuotus oli tehokkain, liuottaen jopa 100 % vanadiinista, tosin se liuotti huomattavasti muitakin aineita. Selektiivisin oli ammoniumkarbonaatti, sen liuottamasta kiintoaineesta noin 60 % oli vanadiinia, kun rikkihapolla vastaava luku oli noin 10 %.

Avainsanat kuona, liuotus, kalsium, vanadiini

Sivut 95 sivua ja liitteitä 2 sivua

Author	Tuomo Mäkelä	Year 2021
Subject	Utilisation of the steel slags – Testing of the two-phase process to leach calcium and vanadium	
Supervisors	Lotta Rintala, Antti Porvali, Tuija Pirttijärvi	

ABSTRACT

The aim of this thesis was to reach highest possible dissolution of calcium and vanadium using two-phase leaching treatment, where calcium is dissolved with ammonium chloride and vanadium of residual slag is dissolved using sulphuric acid, sodium hydroxide, sodium carbonate and ammonium carbonate solutions. The thesis was done in VTT Technical Research Centre of Finland as a part of the Business Finland-funded SYMMET project which aims to reduce the metal industry's environmental impact.

To dissolve calcium, X2PCC-process was applied using ammonium chloride solution as lixiviant. The leaching treatment was tested for slag sample that was crushed to particle size less than 250 µm. Four different leaching treatments were tested for residual slag from calcium leaching step. The aim was to find the most efficient treatment to dissolve vanadium from the spent slag.

With the tested ammonium chloride solutions up to 40 % of samples calcium content was dissolved. To dissolve the vanadium from generated spent slag the sulphuric acid treatment was the most efficient, dissolving up to 100 % of vanadium, although it dissolved other elements in significant amounts as well. The most selective leachant was ammonium carbonate; vanadium share of total dissolved solids was 60 %, whereas the corresponding ratio using sulphuric acid was 10 %.

Keywords slag, leaching, calcium, vanadium

Pages 95 pages and appendices 2 pages

Sisällys

1	Johdanto	1
1.1	Tausta	2
1.2	Tutkimuksen tavoite ja rajaus	3
KIRJALLINEN OSA		7
2	Teräksen valmistuksessa syntyvät kuonat	7
2.1	Teräksen valmistus.....	7
2.2	Valmistuksessa syntyvät kuonat ja niiden ominaisuudet	9
3	Kuonien hyödyntäminen	12
3.1	Kalsiumin ja vanadiinin talteenotto teräskuonista	15
3.1.1	Kalsium.....	15
3.1.2	Vanadiini.....	21
4	Liukenemisen tutkiminen	28
4.1	Liukenemiseen vaikuttavat tekijät.....	28
4.1.1	Kemialliset tekijät	28
4.1.2	Fysikaaliset tekijät.....	31
4.2	Liusten puhdistus ja talteenotto.....	31
4.3	Liukenemisilmiöiden mittaaminen	32
4.3.1	Keskeisimmät mitattavat parametrit.....	33
4.3.2	Käytössä olevat mittauslaitteet.....	42
KOKEELLINEN OSA.....		45
5	Materiaalit ja menetelmät	45
5.1	Esikäsittelyt.....	46
5.2	Materiaalin karakterisointi	48
5.3	Kalsiumin liuottaminen	49
5.4	Vanadiinin liuottaminen.....	51
6	Tulokset ja niiden tarkastelu	54
6.1	Teräskuonalle tehdyt analyysit.....	54
6.2	Kalsiumin liuotus.....	56
6.2.1	Liuenneet aineet.....	56
6.2.2	Olosuhteet kokeen aikana	62
6.3	Vanadiinin liuotus	64
6.3.1	Jäännössakkojen koostumus.....	64
6.3.2	Vanadiinin liukeneminen	65

6.3.3	Muiden aineiden liukeneminen	66
6.3.4	Olosuhteet kokeiden aikana	68
6.4	Tulosten yhteenveto	74
7	Päätelmät ja pohdinta	75
7.1	Kalsiumin liuotuskokeet	75
7.2	Vanadiinin liuotuskokeet.....	76
7.3	Analytiikka ja mittaaminen.....	77
7.3.1	Analytiikan haasteet	77
7.4	Laitteiden soveltuvuus liuotuskokeisiin	78
7.4.1	Markkinoilla olevia mahdollisia korvaavia tuotteita	80
7.4.2	Laboratoriokokeiden virhelähteet.....	81
7.5	Luotettavuus ja toistettavuus.....	83
7.6	Lisätutkimustarpeet	84
	Lähteet	87

Liitteet

- Liite 1 Eräiden aineiden liukoisuuksia kalsiumin liuotuskokeissa
- Liite 2 Eräiden aineiden liukoisuuksia vanadiinin liotuskokeissa

1 Johdanto

Erilaisissa tuotantoprosesseissa syntyvien jätteiden ja sivutuotteiden hyödyntäminen on vaikutuksiltaan merkittävä lähestymistapa pyrittäessä vähentämään ihmistoiminnan negatiivisia vaikutuksia ilmastoon ja ympäristöön. Hyödyntämällä tehokkaasti sivuvirtojen sisältämät aineet voidaan vähentää paitsi neitseellisten raaka-aineiden tarvetta, myös niiden tuotannosta, käsittelystä ja kuljetuksesta syntyviä päästöjä.

Kaivos- ja metalliteollisuuden osalta kyseiset vaikutukset ovat ilmeisiä, ja niiden tuottamien materiaalien ja raaka-aineiden kysynnän yhä kasvaessa on erityisen tärkeää pyrkiä minimoimaan tuotannon vaikutukset ympäristöön. Kaivos- ja metalliteollisuus ovat osaltaan keskeisessä roolissa mm. yhteiskunnan pyrkimyksissä luopua fossiilisten polttoaineiden käytöstä, sillä ne tuottavat välttämättömiä raaka-aineita mm. erilaisten akkujen valmistukseen. Siksi näiden prosessien tehostaminen ja ympäristövaikutusten vähentäminen ovat entistäkin merkityksellisempiä ympäristön kannalta kestävän tuotannon varmistamiseksi.

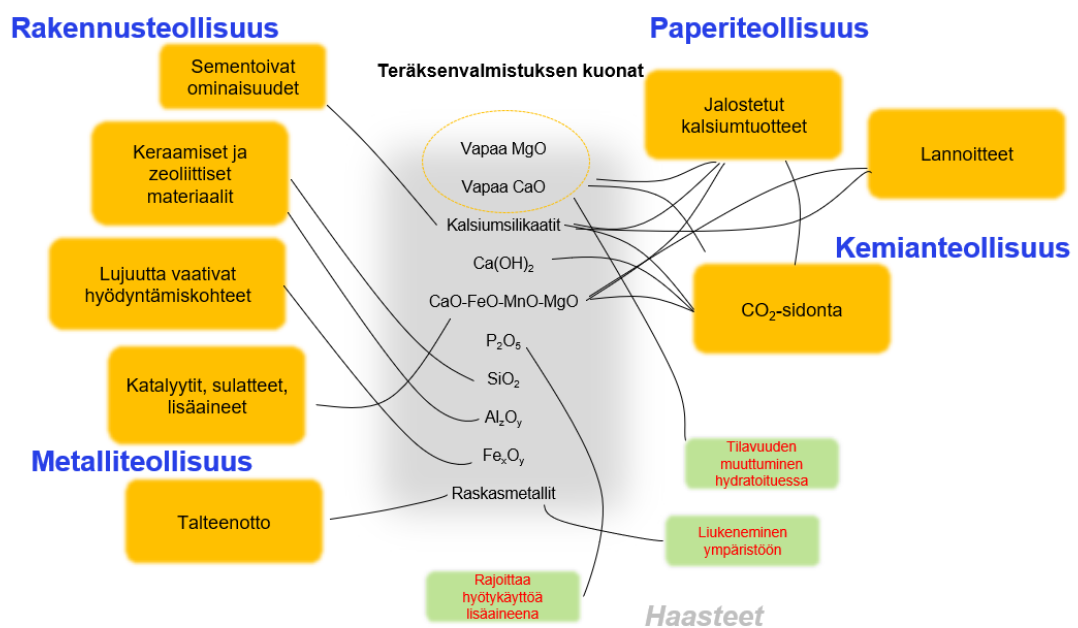
Tämä opinnäytetyö tehtiin osana Business Finlandin rahoittamaa SYMMET-hanketta (*Symbiosis of metal production and nature*), jonka tavoitteena on vähentää suomalaisen metalliteollisuuden vaikutusta ympäristöön. Opinnäytetyö liittyy hankkeen sivutuotteiden hyödyntämiseen keskittyvään työpakettiin. Työpakettin tavoitteena on tutkia vesifaasissa tapahtuvien prosessien käytettävyyttä metallien valmistuksessa syntyvien jäännösten ja kuonien käsittelyvaihtoehtoina.

Metallien tuotannossa syntyy sivutuotteena kuonaa, johon kertyy mm. raaka-aineen mukana prosessiin päätyneet epäpuhtaudet. Esimerkiksi teräksen valmistuksessa kuonaa syntyy noin 20 % lopputuotteen massasta (Iivonen, Winberg, Rintala & Salo, 2019, s. 8); tämä tarkoittaa, että vuonna 2019 lähes 1900 miljoonan tuotetun terästonnin ohella erilaisia kuonia syntyi noin 380 miljoonaa tonnia maailmanlaajuisesti (World Steel Association, 2020).

Kuonat sisältävät laajan skaalan erilaisia aineita. Näillä aineilla on runsaasti potentiaalia hyötykäyttönäkökulmasta (kuva 1, s. 2), mutta toistaiseksi suuri osa kuonista päättyy

maarakentamiseen tai vastaavaan matala-arvoiseen hyödyntämiseen. Kuonien sisältämien aineiden tehokas hyödyntäminen edellyttää erilaisten talteenottomenetelmien testaamista ja kehittämistä. Tehokkaat menetelmät edistävät kuonien hyödyntämistä korkeamman jalostusasteen tuotteiden valmistuksessa, lisäten siten sivutuotteiden houkuttelevuutta raaka-aineena myös taloudelliselta kannalta.

Kuva 1. Teräskuonien sisältämät yhdisteet, niiden hyödyntämismahdollisuudet sekä niihin liittyvät haasteet. (Mukaiilu lähteestä livonen ym., 2019, s. 18)



1.1 Tausta

Teräskuonasta suurin osa (n. 40–60 %) on kalsiumia. Kuonien sisältämän kalsiumin liuottamista ja talteenottoa kalsiumkarbonaattina on tutkittu paljon (mm. Eloneva, 2010; Järvinen, Said, Zappa, & Eloneva, 2014; Mattila, 2014). Tutkimuksen tuloksena on syntynyt patentoitu X2PCC-kuonienkäsittelykonsepti (myös nimellä Slag2PCC), jossa kalsium liuotetaan ammoniumkloridiliuoksella, ja saostetaan kalsiumkarbonaattina käyttäen hiilidioksidia. X2PCC-prosessi kuvataan yksityiskohtaisesti luvussa 3.1.1.

Prosessin raaka-aineena voidaan käyttää muiden kalsiumpitoisten materiaalien ohella myös teräskuonaa, josta kalsium liuotetaan selektiivisesti ennen saostusvaihetta. Prosessissa syntyy sivutuotteena jäännössakka, josta on liuotettu kalsium. Jäännössakkaan rikastuvat myös muut kuonan sisältämät aineet, jotka eivät liukene kalsiumin liuotuksen yhteydessä. Jäännössakan sisältämien aineiden liuottamista ja talteenottoa ei tekijän käsityksen mukaan ole tutkittu, vaikka se on korkeamman pitoisuutensa takia esimerkiksi vanadiinin talteenoton kannalta mielekkäämpi raaka-aine verrattuna käsittelemättömään kuonaan. (Mattila, 2014, s. 18; Eloneva ym., 2010)

1.2 Tutkimuksen tavoite ja rajaus

Tässä tutkimuksessa testataan X2PCC-prosessin mukaisen liuotuskäsittelyn soveltuvuutta aiempiin vastaaviin liuotuskokeisiin verrattuna karkeammalle (<250 µm) kuonalle.

Tavoitteena on saavuttaa vähintään vastaava saanto kuin hienommalla kuonalla, jolloin vastaavasti käsittelyaikaa pidennetään suuremmasta partikkelikoosta johtuen. Kokeilla saadaan tietoa suuremman partikkelikoon ja pidemmän käsittelyajan vaikutuksesta kalsiumin liukenemiseen.

Lisäksi testataan erilaisia jatkokäsittelyvaihtoehtoja jäännössakan käsittelyyn tavoitteena vanadiinin tehokas liuottaminen. Vanadiinin liuottamista testataan useilla erityyppisillä kemikaaleilla. Tutkimuksella tuotetaan tietoa jäännössakan hyödynnettävyydestä vanadiinin osalta, saadaan tietoa vanadiinin liukoisuudesta testatuilla käsittelyillä sekä niiden soveltuvuudesta kalsiumin liuotuksen jäännössakalle.

Tutkimuskysymykset:

1. Kalsiumin liuottaminen ammoniumkloridiliuoksella:
 - a. Saavutetaanko < 250 µm kuonalla kalsiumin tehokas liukeneminen pidentämällä käsittelyaikaa 30 minuutista 60 minuuttiin?
 - b. Miten partikkelikoko ja käsittelyaika vaikuttavat vanadiinin liukenemiseen ammoniumkloridiliuotuksen aikana?
 - c. Miten partikkelikoko ja käsittelyaika vaikuttavat muiden aineiden liukenemiseen?

2. Vanadiinin liuottaminen jäännösakasta:

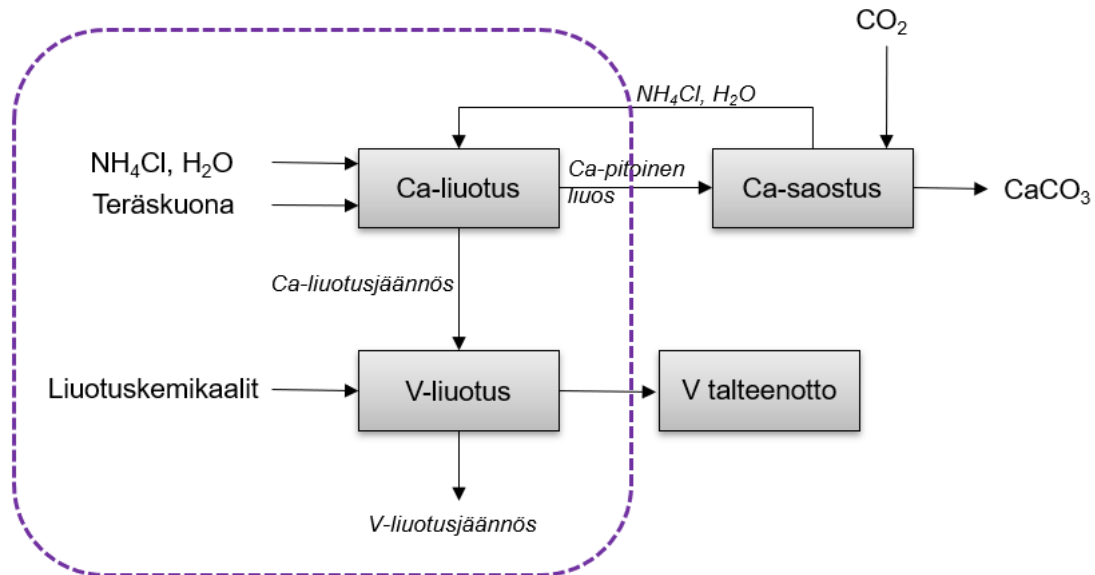
- a. Soveltuvatko valitut käsittelymenetelmät vanadiinin liuottamiseen jäännösakasta?
- b. Millä valituista menetelmistä vanadiinin liukeneminen on tehokkainta?
- c. Miten selektiivisiä valitut käsittelyt olivat/mitä muita aineita jäännösakasta liukeni?

X2PCC-prosessin kehittämiseen tähtäävä tutkimus on keskittynyt lähinnä hyvin hienon, partikkelikooltaan alle 125 µm kuonan hyödyntämiseen. Energiaintensiivinen murskauskäsittely lisää osaltaan prosessin kokonaiskustannuksia. Aiempien tutkimusten (Owais, Järvinen, Taskinen & Said, 2019) perusteella on havaittu, että kalsiumin liukeneminen on tehokkainta hyvin hienoksi, partikkelikooltaan < 50 µm jauhetulla kuonalla, mutta esikäsittelytarpeen vähentämiseksi on mielekästä testata, voitaisiinko tätä karkeammalla kuonalla tavoittaa vastaava saanto pidentämällä käsittelyaikaa aiemmin testatusta 30 minuutista.

Kalsiumin liuotuskokeet toteutetaan X2PCC-prosessin kehittämisestä saatavilla olevan julkisen tiedon pohjalta. Vanadiinin liuotuskokeet toteutetaan kirjallisuuskatsauksen perusteella valikoitujen parametrien mukaan. Jäännösakalle testataan useita erityyppisiä liuotusvaihtoehtoja ja testataan niiden soveltuvuutta kyseiselle näytemateriaalille. Testattava prosessi pyritään pitämään toteutettavuudeltaan mahdollisimman ympäristöystävällisenä sekä yksinkertaisena, tästä syystä materiaalille ei toteuteta hyvin korkeassa lämpötilassa tapahtuvia esikäsittelyjä, lisäksi liuotusparametrien osalta ulos on rajattu korkeapaineessa toteutettavat liuotuskäsittelyt.

Tutkimus rajataan koskemaan ainoastaan liuotuskäsittelyjä (kuva 2, s. 5). Tuotettujen liuosten jatkokäsittely- ja talteenottovaiheet käsitellään työssä yleisluontoisesti. Kalsiumliuotuksen jäännöskan käsittelyn osalta tutkimus keskittyy vanadiinin liuottamiseen. Tehtävät kokeet ovat esikoe-tyyppisiä, eikä työn tavoitteena ole ottaa kantaa niiden kannattavuuteen tai kaupalliseen hyödynnettävyyteen vanadiinin talteenoton kannalta, sen sijaan testataan niiden soveltuvuutta vanadiinin liuottamiseen tutkittavasta materiaalista.

Kuva 2. Testattavan käsittelyn prosessikaavio. Kokeellinen tutkimus keskittyy katkoviivalla rajattuun osioon.



Opinnäytetyössä tuotettu tieto edistää osaltaan kiertotaloutta sekä vähentää neitseellisten raaka-aineiden tarvetta, kun teräksen valmistuksessa syntyvien kuonien sisältämät aineet voidaan hyödyntää tehokkaasti korkea-arvoisempien tuotteiden valmistuksessa. Näitä tuotteita voidaan hyödyntää laaja-alaisesti myös biotalouden toimialalla, kuten metsä- ja paperiteollisuudessa, maanparannusaineissa sekä vesienkäsittelyssä. Käytännössä tulokset voivat vähentää prosesseissa syntyvien jätteen määrää edistämällä niiden hyötykäyttöä. Lisäksi työssä pyritään löytämään mahdollinen reitti kalsiumin talteenotossa syntyvän sakan sisältämän vanadiinin liuottamiseksi, jolloin syntyy kokonaisvaltaisempi ratkaisu kuonien käsittelyyn.

Vanadiinin liuottamista tutkittavana olevasta jäännöskästä ei ole vielä tutkittu.

Liuotuskäsittelyvaihtoehtojen testaaminen lisää osaltaan tietoa X2PCC-prosessikonseptin sivutuotteena syntyvän sakan hyödyntämismahdollisuuksista. Tuotettu tieto lisää myös konseptin potentiaalia kaupallisena kuonankäsittelyvaihtoehtona, mikäli myös sivutuote voidaan hyödyntää ja sen sisältämät arvoaineet saadaan tehokkaasti talteen.

Opinnäytetyön kirjallisessa osassa käsitellään teräksen valmistuksessa syntyvien kuonien ominaisuuksia, niiden sisältämien aineiden hyötykäyttömahdollisuuksia sekä näiden aineiden liuottamiseen liittyviä ilmiöitä ja niiden mittaamista. Lisäksi käsitellään liuotuskokeiden mittaamiseen käytettyjen elektrodien ja mittareiden toimintaperiaatteet sekä kootaan käytössä olevien mittalaitteiden käytettävyyden kannalta olennaiset ominaisuudet taulukkoon. Kokeellisessa osassa kuvataan tutkimuksessa käytetyt materiaalit ja menetelmä, tarkastellaan saadut tulokset ja käsitellään niiden merkitystä ja käytettävyyttä kuonien käsittelypolkuna.

KIRJALLINEN OSA

2 Teräksen valmistuksessa syntyvät kuonat

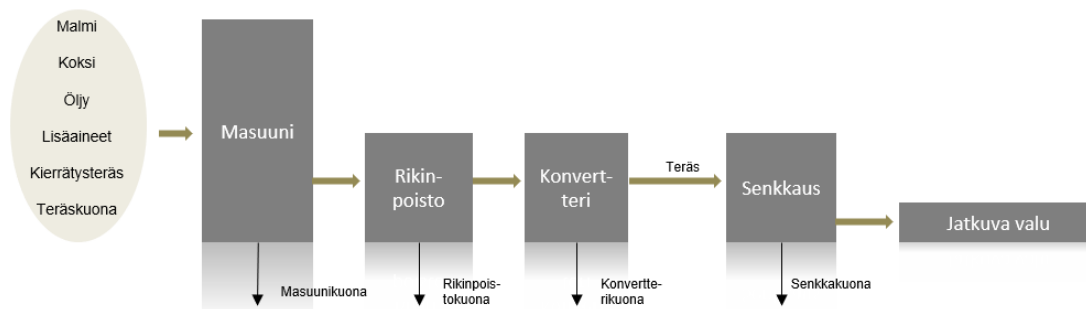
Terästä valmistetaan maailmassa vuosittain noin 1900 miljoonaa tonnia. (World Steel Association, 2020) Tästä määrästä noin 40 % valmistetaan käyttäen raaka-aineena kierrätysterästä. Terästä käytetään lukemattomiin sovelluksiin ruokailuvälineistä valtamerialuksiin, ja sen ominaisuuksia voidaan muokata lisäaineilla ja erilaisilla käsittelyillä vastaamaan kulloisenkin sovelluksen vaatimuksia. Tässä luvussa käsitellään lyhyesti teräksen valmistusprosessi sekä siinä syntyvät kuonat ja niiden ominaisuudet.

2.1 Teräksen valmistus

Teräksen valmistuksessa käytetään raaka-aineena niin rautamalmista valmistettua raakarautaa kuin kierrätettyä terästä. Raakaraudan valmistus tapahtuu masuunissa (kuva 3, s. 8). Raakaraudan valmistuksessa tärkeimpiä malmeja ovat magnetiitti Fe_3O_4 sekä hematiitti Fe_2O_3 . Teräksen valmistuksessa käytetty raakarauta sisältää noin 4–5 % hiiltä, kun teräksessä hiilipitoisuus on tyypillisesti alle 0,2 %. Raakaraudan sisältämä ylimääräinen hiili poistetaan polttamalla se hapen avulla prosessissa nimeltä mellotus. (Metallinjalostajat, 2014)

Ruostumattomaksi teräkseksi kutsutaan teräksiä, joihin on seostettu vähintään 10,5 % kromia. Korroosionkestävyys perustuu teräksen pinnan oksidikalvoon, joka muodostuu kromin reagoiessa ilman hapen kanssa. Ruostumattomaan teräkseen voidaan seostaa myös muita metalleja haluttujen loppuominaisuuksien saavuttamiseksi. Esimerkiksi nikkelin avulla voidaan parantaa tuotteen lujuutta ja korroosionkestoa, ja molybdeeniä käytetään valmistettaessa haponkestäviä teräksiä. (Metallinjalostajat, 2014)

Kuva 3. Teräksen valmistusprosessi ja siinä syntyvät kuonat. (Mukailtu lähteestä Metallinjalostajat, 2014)



Mellotuksessa sulaan raakarautaan tuodaan happea konvertteriksi kutsutussa reaktioastiassa. Happi reagoi raudan sisältämän hiilen kanssa muodostaen hiilimonoksidia, joka poistuu konvertterin avoimen yläpään kautta. Reaktio on eksoterminen, jolloin lämpötilan hallitsemiseksi raakaraudan joukkoon lisätään kierrätettyä terästä. (Metallinjalostajat, 2014) Tyypillisesti konvertteripanoksen massasta noin 10–20 % on kierrätysterästä (Yildirim & Prezzi, 2011).

Konvertteriin lisätään myös runsaasti kalkkia tai dolomiittia, joiden tarkoituksena on tuottaa kuona, jonka avulla teräs voidaan puhdistaa epäpuhtauksista. Epäpuhtauksia ovat tyypillisesti malmista raakarautaan lienneet raskasmetallit, fosfori sekä rikki. Kuona muodostuu rautaa kevyempänä sulan teräksen pinnalle, jolloin se voidaan erottaa tuotteesta konvertterin tyhjennyksen yhteydessä. (Metallinjalostajat, 2014)

Konverttereista on erilaisia variaatioita, tyypillisimmät ovat ns. LD-konvertteri (nimetty kaupunkien Linz ja Donawitz mukaan, joissa menetelmä on kehitetty) ja OBM-konvertteri (saksankielisestä nimestä *Oxygen Bodenblas Maxhüsse*). LD-konvertterissa happi lisätään konvertteriin yläkautta, OBM-konvertterissa injektointi tapahtuu konvertteriin alakautta. Useat nykyaikaiset konvertterit ovat kuitenkin käytännössä erilaisten menetelmien yhdistelmiä. (Metallinjalostajat, 2014)

Ruostumattoman teräksen valmistus eroaa tässä raakateräksen valmistuksesta, sillä ruostumattoman teräksen valmistuksessa ei voida käyttää perinteisiä

happipuhallusmenetelmiä. Happipuhalluksen käyttäminen johtaisi ruostumattoman teräksen seosaineena käytetyn ferrokromin hapettumiseen hiilen ohella. Hapen sijaan ruostumattoman teräksen valmistuksessa käytetään inertin kaasun (argon ja/tai typpi) ja hapen seosta, jolloin prosessissa syntyvän hiilimonoksidin osapaine saadaan laskemaan. Tämä edesauttaa merkittävästi hiilen hapettumista säilyttäen kromin rautasulassa. Menetelmää kutsutaan AOD-käsittelyksi (sanoista *Argon-Oxygen-Decarburization*). (Metallinjalostajat, 2014)

Ruostumattoman teräksen sisältämä kromi lisätään seokseen ennen AOD-käsittelyä sulana ferrokromina. Kromiittimalmista valmistettu raakaferrokromi konvertoidaan ennen lisäystä prosessissa, joka vastaa ruostumattoman teräksen valmistuksessa käytettyä AOD-käsittelyä. (Metallinjalostajat, 2014)

Käytettäessä teräksen valmistuksessa raaka-aineena kierrätysterästä käytetyin menetelmä on romumetallin sulatus valokaariuunissa. Prosessissa romumetallipanoksulataksaan grafiittielektrodien ja panoksen välille syntyvien, lämpötilaltaan jopa 6000-asteisten valokaarien avulla. Koska romumetalli sisältää lähes poikkeuksetta haitallisia ja ei-toivottuja epäpuhtauksia, valokaariuunissa tuotettu sula teräs vaatii myös AOD-käsittelyn tai mellotuksen lopputuotteesta riippuen. (Metallinjalostajat, 2014)

Viimeinen vaihe teräksen valmistuksessa ennen valamista on senkkaus, jossa sula teräs homogenisoidaan ja mahdolliset seosaineet lisätään haluttujen loppuominaisuuksien saavuttamiseksi. Lisäksi lämpötila säädetään valamista varten ja teräksestä poistetaan loput epäpuhtaudet. (Metallinjalostajat, 2014)

2.2 Valmistuksessa syntyvät kuonat ja niiden ominaisuudet

Teräksen valmistuksessa kuonia syntyy prosessin eri vaiheissa yhteensä noin 20 % lopputuotteen massasta (Iivonen ym., 2019, s. 8). Kuten kuvassa 3 (s. 8) on esitetty, kuonia syntyy masuunista, rikinpoistosta, konvertterista sekä senkkauksesta. Kuonat nimeään tyypillisesti syntyvaiheensa mukaan (esim. masuunikuona, konvertterikuona). Usein konvertterikuonasta sekä kierrätysteräksen sulatuksessa syntyvästä valokaariuunikuonasta

tai -pölystä käytetään myös yhteisnimitystä teräskuona (Järvinen ym., 2014, s.3). Tässä työssä teräskuonalla viitataan konvertterikuonaan.

Masuunikuona muodostuu raakaraudan valmistuksen yhteydessä sulan raudan pinnalle rautaa kevyempänä. Se sisältää rautamalmista peräisin olevan sivukiven sisältämät aineet kuten fosforin, mangaanin ja piin, sekä lisäaineiden mukana prosessiin tulleet epäpuhtaudet kuten rikin. Kuonien tyypilliset koostumukset on esitetty taulukossa 1 (s. 11). Raakaraudan puhdistamiseksi näistä aineista panostetaan masuuniin niin sanottuja kuonanmuodostajia, jotka ovat pääasiassa piin, kalsiumin, magnesiumin ja alumiinin oksideja. Kuona sisältää näiden lisäksi koksista syntynyttä tuhkaa sekä muita prosessissa käytettyjä lisäaineita. (Metallinjalostajat, 2014)

Rikinpoistokuona syntyy teräksen valmistuksen vaiheessa, jossa raakaraudasta poistetaan rikki ennen sulan raudan syöttöä konvertteriin. Rikinpoisto tapahtuu tyypillisesti lisäaineilla kuten kalsiumoksidi, fluspaatti, magnesium ja kalsiumkarbidi. Niiden tarkoituksena on sitoa rikki sekä parantaa syntyvän kuonan ominaisuuksia käsittelyn kannalta. (Metallinjalostajat, 2014)

Konvertteri- eli teräskuona syntyy konvertterissa samalla tavalla kuin masuunikuona. Konvertteriin lisätään kalsiumoksidia, joka sitoo epäpuhtaudet sekä konvertteriin puhallettavan hapen kanssa reagoivien metallien oksidit. Kalsiumoksidia lisätään niin paljon, että kuona on emäksinen, mikä edistää esimerkiksi rikin ja fosforin siirtymistä kuonaan. (Metallinjalostajat, 2014)

Senkkakuona muodostuu senkkauksen yhteydessä, kun sulan teräksen lämpötila ja muut ominaisuudet vakioidaan ja siihen lisätään mahdolliset seosaineet. Kuona sisältää seosaineiden mukana tulleet epäpuhtaudet sekä mahdolliset epämetalliset sulkeumat, jotka vaikuttavat esimerkiksi lopputuotteet lujuuteen. (Metallinjalostajat, 2014; Ovako AB, 2020)

Kuonien koostumukseen sekä fyysisiin ominaisuuksiin vaikuttavat niin raaka-aineet (rautamalmi ja kierrätysteräs, lisäaineet) sekä valmistuksessa ja kuonan käsittelyssä käytetyt menetelmät (Dhoble & Ahmed, 2018). Tuotannon eri vaiheissa syntyvät kuonat poikkeavat tästä syystä huomattavasti toisistaan. Lisäksi ruostumattoman teräksen valmistuksessa

syntyvät kuonat eroavat raakateräksen valmistuksessa syntyvistä vastaavista kuonista.

Eräiden erityyppisten kuonien kemialliset koostumukset on esitetty taulukossa 1.

Taulukko 1. Teräksen valmistuksessa syntyvien kuonien tyyppisiä kemiallisia koostumuksia (taulukossa RST = ruostumaton teräs, VKU = valokaariuuni, nd = ei dataa). (Mukailtu lähteestä livonen ym., 2019, s. 9).

m-%	Masuunikuona	Konvertterikuona	RST VKU-kuona	VKU-kuona	RST AOD-kuona	RST senkkakuona	Senkkakuona
Kokonais-Fe	nd	19–24	1,6	42,5	2	nd	0,2–0,7
FeO	0–1	10–35	0,5–3,5	5–35	1,2	>0,1	0–15
Fe₂O₃	nd	10–25	0,4–1	20–33	0,6–1	0–0,4	0,2–3
CaO	35–42	40–60	32–47	25–40	53–56	50–58	30–60
Vapaa CaO	nd	2,5–12	nd	0,5	nd	nd	2,5–19
SiO₂	33–38	10–20	32–39	9–20	26–32	24–33	2–35
MgO	7–12	1–15	3–15	3–15	6–10	7–11	1–12
MnO	0–1	0,5–5	2–2,6	2,5–6	1	0,4	0–1,5
TiO₂	nd	0,5–2	0,2–2,2	0,5–0,8	1	0,1–1,1	0,3–0,9
P₂O₅	nd	1,5–3	>0,1	0–1,2	>0,1	nd	0–0,4
Al₂O₃	10–15	1–3,5	2,3–6,3	6–12	1–5	1,2–4	5–35
SO₃	nd	0–0,5	nd	0,1–0,6	nd	0,2	0,1–0,8
Cr₂O₃	<0,1	0,2–2	2,9–3,5	0,3–2	0,3–2	0,4–4	nd

Taulukossa 1 annetuissa arvoissa on suuriakin vaihteluvälejä, sillä kuonien ominaisuudet vaihtelevat huomattavasti riippuen niin raaka-aineen laadusta, prosessiolosuhteista, käytetystä tekniikasta (esim. LD- tai OBM-konvertteri) sekä siitä, millaisia lisäaineita prosessissa on käytetty.

Taulukosta 1 voidaan havaita, että kaikki näistä kuonatyypeistä sisältävät runsaasti kalsiumia sekä piitä. Rautapitoisuus on korkea hiiliteräskuonissa, mutta ruostumattoman teräksen valmistuksessa syntyvät kuonat sisältävät sitä huomattavasti vähemmän. Korkeat kalsium- ja piipitoisuudet selittyvät valmistusprosessissa kuonanmuodostajina käytetystä kalsiumsilikaatista ja kalkkikivistä. Kuonien kalsiumoksidipitoisuus voi olla jopa 60 %. Lisäksi kuonat sisältävät vaihtelevina pitoisuuksina muita aineita, jotka tulevat prosessiin epäpuhtauksina raaka-aineiden tai lisäaineiden mukana.

Erityisesti ruostumattomien terästen kuonien kohdalla pitoisuuksin vaihtelu voi olla erityisen suurta johtuen erityyppisten RST-terästen laajasta kirjosta, ja niiden seostussuhteiden ja lisäaineiden vaikutuksista kuonan ominaisuuksiin. Tästä syystä myös erilaisten RST-kuonien vertailu on haastavaa, sillä useimmat lähteet eivät erittele, millaisen ruostumattoman teräksen valmistuksesta kyseinen kuona on peräisin. Lisäksi erilaiset käsittelymenetelmät

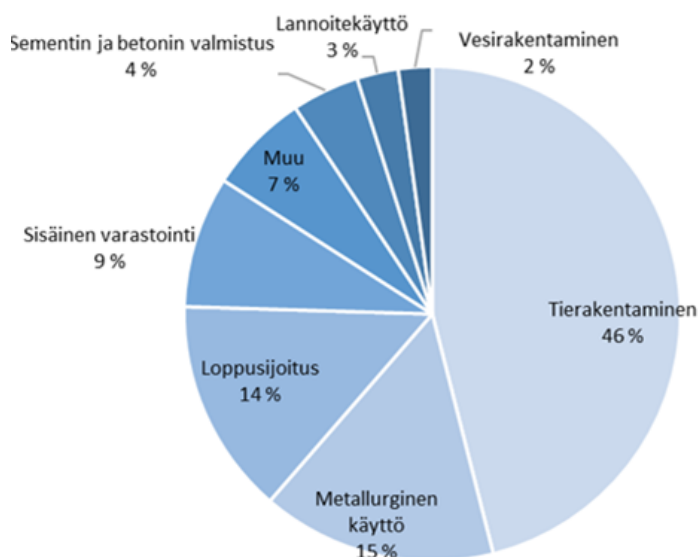
kuonien stabiloimisessa vaikuttavat koostumukseen. Joitakin kuonia saatetaan stabiloida josulana lisäaineilla, mikä vaikuttaa suoraan lopputuotteen koostumukseen. (Iivonen ym., 2019, s. 11)

Taulukosta 1 käy ilmi, että valokaariuuniprosesseissa tuotetut kuonat ovat molemmilla terästyypeillä osittain yhtenevät, lukuun ottamatta erityisesti rauta-, pii- sekä alumiinipitoisuuksia. Ruostumattomien terästen valmistuksessa syntyvien kuonien kromipitoisuudet ovat myös korkeampia kuin hiiliteräskuonien, minkä selittää RST-teräksissä seosaineena käytettävä ferrokromi. Lisäksi RST-kuonat sisältävät fluoriyhdisteitä, joita ei ole havaittavissa hiiliteräskuonissa (Iivonen ym., 2019, s. 11).

3 Kuonien hyödyntäminen

Euroslagin (n.d.) mukaan vuonna 2016 Euroopassa tuotetuista teräksenvalmistuksen kuonista 85,9 % hyödynnettiin jollakin tavalla (kuva 4). Tyypillisin käyttökohde oli tienrakennus, lisäksi kuonia hyödynnettiin metallurgisissa prosesseissa (esim. lisäaineena), sementin ja betonin valmistuksessa sekä pienimuotoisemmin lannoitteina ja vesirakentamisessa. Hyödyntämätön osuus kuonista joko loppusijoitettiin tai väliaikaisvarastointiin esimerkiksi jatkokäsittelyä varten.

Kuva 4. Teräksen valmistuksessa syntyvien kuonien hyödyntäminen Euroopassa (Euroslag, n.d.)



Kuonia käsitellään eri tavoin riippuen suunnitellusta jatkokäytöstä. Tyypillisesti sula kuona jäähdytetään ja jäädytetään esimerkiksi pelleteiksi tai granulaateiksi (kuva 5). Jäähtynyt kuona murskataan uudelleen ja siitä erotetaan magneettierottimilla rauta, joka palautetaan teräksenvalmistusprosessiin (Ashrit ym., 2015, s. 727). Myös kuona, josta rauta on erotettu, voidaan osittain palauttaa prosessiin, sillä se sisältää runsaasti kalsiumsilikaattia, jota käytetään prosessissa lisäaineena. Rajoittavana tekijänä tämän tyyppisessä hyödyntämisessä on kuitenkin kuonien fosforipitoisuus. (Remus, Monsonet, Roudier & Sancho, 2012)

Kuva 5. Sula kuona jäädytetään ennen jatkokäsittelyä (Harsco Environmental, 2020).



Tyypillisesti raudanpoiston jälkeen kuona stabiloidaan ikäännyttämällä muun hyötykäytön mahdollistamiseksi. Ikäännytyksen aikana kuonan sisältämät kalsiumoksidi ja magnesiumoksidi hydratoituvat eli ne sitovat itseensä vettä, jolloin kuonan tilavuus kasvaa. (Horii, Kitano, Tsutsumi & Kato, 2013; Pan ym., 2016)

Ikäännytettyjä hiiliteräksen ja ruostumattoman teräksen valmistuksessa syntyneitä kuonia käytetään väylärakentamisessa niin teiden pohjarakenteissa, asfaltin täyteaineena kuin rautateiden sepelikerroksissa. Tyypillinen käyttökohde on asfaltin alapuolisessa kerroksessa parantamaan teiden kantavuutta. (Horii ym., 2013; Pan ym. 2016). Lisäksi hienorakeista kuonaa käytetään betonin ja sementin valmistuksessa. (Pan ym., 2016). Nämä käyttökohteet edellyttävät kuonalta stabiiliutta, joka saavutetaan edellä mainitun ikäännyttämisen avulla. Ollessaan kontaktissa veden kanssa kuonasta vapautuvat kalsiumionit muodostavat sementoituvia tuotteita yhdessä piiyhdisteiden kanssa. Tätä ominaisuutta voidaan

hyödyntää esimerkiksi käytettäessä kuonia pehmeiden maa-alueiden kantavuuden parantamiseksi. (Horii ym., 2013)

Kuonia voidaan hyödyntää myös lannoitteena sekä maanparannuskäytössä happamien maiden kunnostukseen niiden emäksisyydestä johtuen. Lisäksi niiden sisältämät hivenaineet (mm. Mg, Mn, Fe) lisäävät niiden houkuttelevuutta lannoitekäytössä (Horii ym., 2013). Haasteena hyödynnettävyydelle ovat kuitenkin kuonien sisältämät raskasmetallit sekä muut mahdolliset epäpuhtaudet (Horii ym., 2013; Miganei ym., 2017).

Lisäksi kuonia voidaan hyödyntää kalkkikiven tapaan hiilidioksidin sitomiseen esimerkiksi savukaasuista, sekä muutenkin savukaasujen puhdistamiseen. Hiilidioksidi reagoi kuonien sisältämän kalsiumoksidin, -hydroksidin ja -silikaattien kanssa muodostaen kalsiumkarbonaattia. (Pan ym., 2016). Suorakarbonointi, jossa hiilidioksidi reagoi kiinteään kuonan kanssa, vaatii kuitenkin korkean lämpötilan sekä paineen toimiakseen tehokkaasti (Pan ym., 2016; Hall, Large, Adderley & West, 2014). Suorakarbonointi voidaan tehdä myös nestefaasissa, jolloin kalsiumionit liukenevat veteen, ja reagoivat sen jälkeen liuokseen johdetun hiilidioksidin kanssa (Pan ym., 2016). Suorakarbonoinnissa syntyvän kalsiumkarbonaatin jatkohyödyntäminen vaatii erillisen talteenoton, sillä se on sekoittuneena kuonaan.

Kiinnostus sekä tarve kuonien hyödyntämiseksi kriittisten materiaalien kuten harvinaisten maametallien tuotannossa on kasvanut maankuoren metalliesiintymien hувetessa. Kuonien sisältämien metallien talteenottoa onkin tutkittu esimerkiksi selektiivisellä liuotuksella sekä erilaisilla fysikaalisilla menetelmillä (Dhoble & Ahmed, 2018; Huaiwei & Xin, 2011).

Ruostumattomien terästen kuonien osalta tutkimus on erityisesti keskittynyt kromin selektiiviseen talteenottoon, sillä kuonien kromipitoisuus estää niiden tehokkaan hyödyntämisen muilla tavoilla (Iivonen ym., 2019, s. 16). Raskasmetallien talteenotto kuonista selektiivisellä liuotuskäsittelyllä toimisi samalla puhdistuskäsittelynä avaten muita mahdollisuuksia kuonien laajamittaisempaan hyödyntämiseen esimerkiksi mainitun maanparannuskäytön kautta.

3.1 Kalsiumin ja vanadiinin talteenotto teräskuonista

Kuonat sisältävät lukuisia hyödyntämispotentiaalia omaavia aineita. Tämä opinnäytetyö keskittyy näistä erityisesti kahteen, kalsiumiin ja vanadiiniin. Seuraavissa luvuissa käsitellään kyseisten aineiden käyttökohteita, vallitsevia tuotantomenetelmiä sekä luodaan katsaus niiden liuottamisesta tehtyyn tutkimukseen erityisesti kuonien osalta.

3.1.1 Kalsium

Kuonat sisältävät runsaasti kalsiumia teräksen valmistuksen eri vaiheissa lisäaineina käytettyjen kalsiumyhdisteiden takia. Kuten edellisessä luvussa on mainittu, korkean kalsiumpitoisuutensa ja siitä johtuvan emäksisyytensä takia kuonia voidaan hyödyntää monin eri tavoin myös sellaisenaan, ilman varsinaista kalsiumin talteenottoa, mutta esimerkiksi kuonien raskasmetallipitoisuus rajoittaa hyödyntämistä.

Kuonien sisältämän kalsiumin tehokas hyödyntäminen edellyttääkin kalsiumin erottamista ja puhdistamista, sillä puhtaille kalsiumtuotteille on laajat markkinat. Lisäksi korkeamman jalostusasteen tuotteilla voidaan kilpailla neitseellisistä raaka-aineista valmistettujen kalsiumtuotteiden kanssa.

Kalsiumtuotteet ja käyttökohteet

Kalsium ei esiinny luonnostaan puhtaana, vaan aina yhdisteenä. Metallinen kalsium reagoi ilman ja veden kanssa, joten kalsiumia tuotetaan ja käytetään pääasiassa erilaisina yhdisteinä. Metallista kalsiumia voidaan hyödyntää esimerkiksi uraanin ja toriumin valmistuksessa pelkistimenä. (Royal Society of Chemistry, 2020a)

Erilaisilla kalsiumtuotteilla on runsaasti teollisia sovelluksia ja käyttökohteita. Tässä tarkastellaan erityisesti kalsiumkarbonaattia CaCO_3 , joka on lopputuote työssä sovellettavassa X2PCC-prosessissa.

Kalsiumkarbonaatti esiintyy luontaisesti kalkkikivessä (kuva 6, s. 16), ja sitä hienontamalla tuotetaan jauhettua kalsiumkarbonaattia eli GCC:tä (*groud calcium carbonate*). Ainoastaan muutamista kalkkikiviesiintymistä maailmanlaajuisesti voidaan tuottaa jauhamalla erittäin

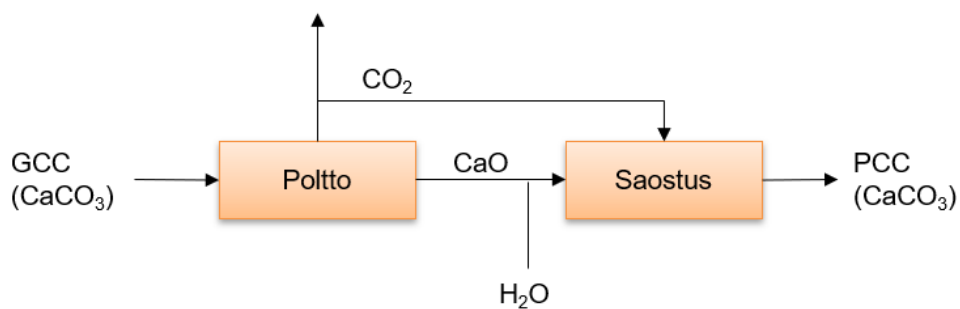
puhdasta kalsiumkarbonaattia, sillä luonnon esiintymät sisältävät lähes poikkeuksetta epäpuhtauksina myös muita yhdisteitä. Tällöin kalkkikivestä tuotettua kalsiumkarbonaattia pitää jatkokäsitellä halutun puhtausasteen saavuttamiseksi. (Järvinen ym, 2014, s. 3–4)

Kuva 6. Kalkkikiveä (Nordkalk Corporation, 2020a).



Puhtaan kalsiumkarbonaatin valmistus tapahtuu polttamalla kalkki, jolloin syntyy kalsiumoksidia CaO ja hiilidioksidia CO_2 . Kalsiumoksidi lietetään veteen ja syntynyt liuos käsitellään hiilidioksidilla, jolloin kalsium saostuu kalsiumkarbonaattina. Näin tuotettua kalsiumkarbonaattia kutsutaan PCC:ksi (*precipitated calcium carbonate*). (Nordkalk Corporation, 2020a) Valmistusprosessin periaate on esitetty kuvassa 7. Säättämällä prosessin olosuhteita voidaan tuottaa erittäin tarkasti esimerkiksi halutun kidekoon tai morfologian omaavaa kalsiumkarbonaattia. (Järvinen ym., 2014, s. 4)

Kuva 7. PCC:n valmistusprosessi.



Kalsiumkarbonaattia hyödynnetään laajasti erilaisissa teollisissa sovelluksissa. Tyypillinen käyttökohde on sellu- ja paperiteollisuus, Euroopan PCC-kulutuksesta jopa 85 % menee paperiteollisuuden tarpeisiin (IHS Markit, 2018). Paperin valmistuksessa PCC:tä käytetään täyteaineena, pigmenttinä sekä pinnoitteissa. Muita käyttökohteita ovat täyteaineena muoveissa, maaleissa ja muissa pinnoitteissa sekä liimoissa. (Iivonen ym., 2019 s. 19) Lisäksi kalsiumkarbonaattia käytetään mm. savukaasujen puhdistukseen, vedenkäsittelyyn, rakennusmateriaalien ja keramiikan valmistukseen, lannoitteisiin, maanparannukseen sekä rehujen, elintarvikkeiden ja lääkkeiden valmistukseen (Nordkalk Corporation, 2020b).

Kalsiumkarbonaattilaadusta GCC on tyypillisesti halvempaa ja siksi käytetympää täyteaineena kuin PCC, kun taas PCC:tä hyödynnetään sovelluksissa, joissa lopputuotteelta vaaditaan korkeampaa laatua ja joissa esimerkiksi partikkelikoon vaihtelut voivat vaikuttaa negatiivisesti lopputuotteen ominaisuuksiin. Tällaisia sovelluksia ovat esimerkiksi edellä mainitut kemianteollisuuden sovellukset. (Iivonen ym., 2019, s. 19)

Muita tavallisimpia kalsiumtuotteita ovat kalsiumoksidi CaO ja kalsiumhydroksidi Ca(OH)_2 . Kalsiumoksidia eli poltettua kalkkia valmistamaan poistamalla kalsiumkarbonaatista hiilidioksidi kuumentamalla sitä. Kalsiumoksidia käytetään mm. metallurgisissa prosesseissa lisäaineena (esim. teräksen valmistus), sementin ja muiden rakennusmateriaalien valmistuksessa, paperin valmistuksessa, maatalous- ja puutarhatuotannossa sekä erilaisten prosessien pH:n säädössä. Suurin käyttökohde on kalsiumhydroksidin valmistus. (Kemian työsuojeluneuvottelukunta, 2017)

Kalsiumhydroksidia eli sammutettua kalkkia valmistetaan lisäämällä kalsiumoksiidiin vettä. Kalsiumhydroksidia käytetään raaka-aineena mm. kemian ja metallurgian prosesseissa, laastien ja muiden rakennusmateriaalien sekä sellun ja paperin valmistuksessa. Lisäksi sitä hyödynnetään esimerkiksi vedenkäsittelyssä ja maataloudessa neutralointiin sekä lisäaineena elintarvikkeissa. (Kemian työsuojeluneuvottelukunta, 2017)

Kalsiumin liuottaminen ja talteenotto

Korkeasta kalsiumpitoisuudesta johtuen kuonien sisältämän kalsiumin talteenotto on houkutteleva vaihtoehto kuonien hyödyntämiseksi. Koska kalsiumtuotteet ovat moniin muihin kaivosteollisuuden tuotteisiin verrattuna varsin edullisia, tulee niitä kierrätysraaka-

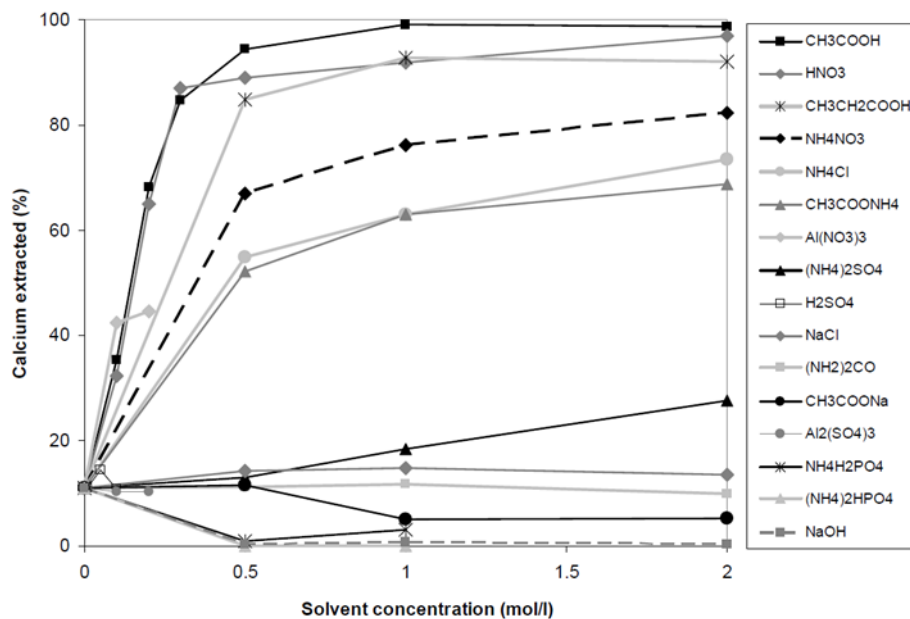
aineesta tuotettaessa pyrkiä lopputuotteen mahdollisimman korkeaan laatuun. Tällöin lopputuote on potentiaalinen vaihtoehto neitseellisistä raaka-aineista valmistetuille tuotteille.

Kuonien tapauksessa hyödyntämisen kannalta haasteellista on aiemmin mainittu vaihtelu koostumuksessa sekä niiden sisältämien aineiden laaja kirjo. Kalsiumin hyödyntämiseksi onkin pyritty löytämään kuonienkäsittelymenetelmä, jolla kalsium pystyttäisiin erottamaan kuonasta selektiivisesti siten, että talteen saatava kalsium olisi mahdollisimman puhdasta.

Kalsiumin liuottamista teräskuonista on tutkittu paljon. Esimerkiksi Eloneva (2010) tutki erityisesti etikkahapon kykyä liuottaa kalsiumia masuuni- ja konvertterikuonista kalsiumkarbonaatin valmistamiseksi. Kokeissa saavutettiin jopa 100 % liukeneminen kalsiumin osalta, toisaalta tällöin kuonista liukeni myös muita aineita kuten magnesiumia ja rautaa, jotka osaltaan vaikuttavat lopputuotteen laatuun. Lisäksi saostusprosessin todettiin vaativan huomattavan natriumhydroksidiliäyksen toimiakseen tehokkaasti. Saostuksen aikana pH: n tulee olla riittävän korkea, jotta uudelleenliukenemistä ei tapahdu (Owais ym., 2019). Vaadittu kemikaalilisä heikensi osaltaan prosessin taloudellisuutta.

Eloneva jatkoi tutkimustaan testaamalla useita eri happoja sekä ammoniumsuolojen vesiliuoksia (kuva 8, s. 19) kalsiumin liuottamiseksi teräskuonasta. Vaikka ammoniumkloridilla, ammoniumasetaatilla ja ammoniumnitraatilla ei kokeissa saavutettu yhtä korkeita liukoisuuksia kalsiumin osalta kuin käytetyillä hapoilla, todettiin ne kuitenkin selektiivisiksi. Lisäksi happoja käytettäessä ongelmaksi muodostuu saostusvaiheessa regeneroitava happoliuos, mikä heikentää saostuksen tehokkuutta. (Eloneva, 2010, s. 72)

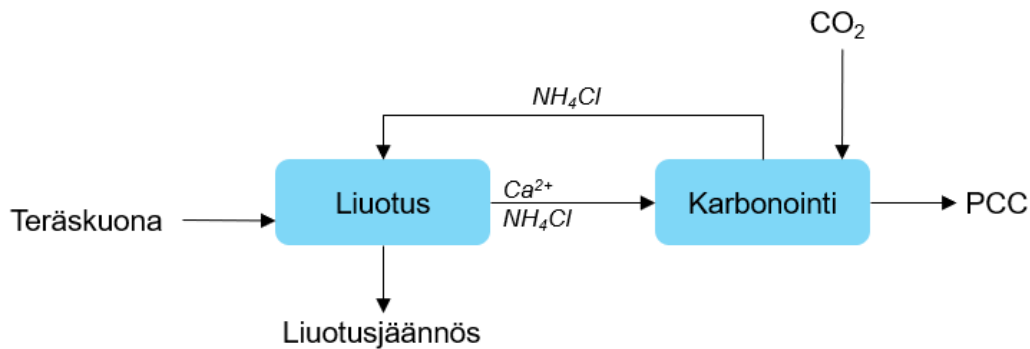
Kuva 8. Kalsiumin liukeneminen testatuilla kemikaaleilla ja pitoisuuksilla 23 °C lämpötilassa (Eloneva, 2010, s. 72).



Eloneva, Said, Fogelholm ja Zevenhoven (2012) jatkoivat tutkimusta ammoniumsuolojen hyödyntämisestä kuonien liuotuskäsittelyssä ja kalsiumin talteenotosta kalsiumkarbonaattina. Tehdyissä kokeissa todettiin, että käytettäessä ammoniumasetaattiliuosta partikkelikoolla on merkittävä vaikutus kalsiumin saantoon; reaktiot olivat huomattavasti nopeampia sekä kokonaisliukoisuus korkeampi erityisesti partikkelikoon ollessa alle 500 µm. Lisäksi todettiin, että käytettäessä liuotukseen ammoniumsuolojen vesiliuosta, liuos regeneroituu kalsiumkarbonaatin saostuksen yhteydessä ja se voidaan tällöin käyttää uudelleen. Samoin todettiin, että kalsiumkarbonaatin saostuksen yhteydessä lopputuotteeseen sitoutuva hiilidioksidi tekee prosessista CO₂-negatiivisen.

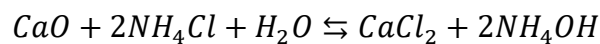
Slag2PCC- tai X2PCC-prosessi patentoitiin vuonna 2011. Menetelmää voidaan soveltaa kuonien lisäksi myös muille alkalisille, kalsiumpitoisille jakeille, kuten tuhille. Menetelmän periaate on esitetty kuvassa 9 (s. 20). Menetelmässä voidaan hyödyntää hiilidioksidin lähteenä esimerkiksi teräksen valmistuksessa syntyviä hiilidioksidipitoisia poistokaasuja, jolloin se toimii hiilensidontakeinona ja vähentää kasvihuonepäästöjä. (Järvinen ym., 2014)

Kuva 9. X2PCC-prosessin karkea prosessikaavio (mukailtu lähteestä Zappa, 2014, s. 19).

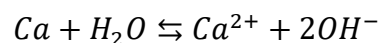


Prosessissa kuona liuotetaan käyttäen ammoniumkloridiliuosta. Myös muita ammoniumsuoloja voidaan hyödyntää, mutta ammoniumkloridi on näistä edullisin, lisäksi se on ammoniumasetaattia tehokkaampi, ja ammoniumnitraatin käyttöön taas liittyy rajoitteita sen räjähtävyyden takia (Mattila, 2014, s. 6). Kalsiumin liukenemiseen liittyvät reaktiot on kuvattu kaavoilla 1–3 (Zappa, 2014, s. 18–19).

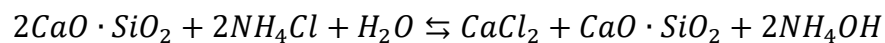
Kaava 1



Kaava 2

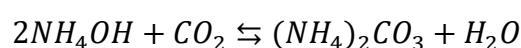


Kaava 3

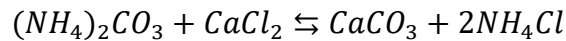


Liuotusvaiheen jälkeen neste ja kiintoaine erotetaan, ja kalsiumpitoinen liuos siirtyy karbonointivaiheeseen. Karbonointi tapahtuu kuplittamalla liuoksen läpi hiilidioksidia, jolloin kalsiumkarbonaatti saostuu kaavojen 4 ja 5 (Zappa, 2014, s. 19) mukaisesti:

Kaava 4



Kaava 5



Käytetty ammoniumkloridiliuos regeneroituu saostuksen yhteydessä, jolloin se voidaan kalsiumkarbonaatin erotuksen ja erillisen puhdistusvaiheen jälkeen palauttaa takaisin liuotusvaiheeseen. (Mattila, 2014, s.3)

Prosessia on edelleen jatkokehitetty (mm. Zappa, 2014; Lagus, 2016; Owais ym., 2019) ja sen eri vaiheita pyritty tehostamaan ympäristövaikutusten minimoimiseksi, lopputuotteen laadun parantamiseksi ja jatkokäsittelytarpeiden vähentämiseksi. Kalsiumin liuotusvaiheesta syntyvän jäännössakan sisältämien muiden aineiden liuottamista ja talteenottoa ei kuitenkaan ole tutkittua, vaikka sitä syntyy (riippuen syötteenä käytetystä kuonalaadusta) jopa yli 70 % liuotukseen käytetyn kuonan massasta (Eloneva ym., 2012).

Kuonien sisältämän kalsiumin talteenottoa on tutkittu myös muiden kalsiumtuotteiden valmistamiseksi. Iivonen (2019) tutki kuonien sisältämän kalsiumin hyödyntämistä kalsiumformiaatin, hydroksihapon kalsiumsuolan sekä kalsiumsaippuan valmistamiseen. Tutkimuksessa todettiin testattujen menetelmien soveltuvan kuonien hyödyntämiseen, mutta jatkotutkimusta ja optimointia tarvitaan testattujen käsittelymenetelmien edelleen kehittämiseksi.

Yhteenvetona yllä esitellystä tutkimuksesta aiheen ympärillä voidaan todeta, että kuonien sisältämän kalsiumin hyödyntämiseksi on lukuisia, pitkällekin kehitettyjä lähestymistapoja, mutta yhteisenä haasteena näissä on kuonien sisältämien aineiden kirjo. Tästä syystä tarvitaan edelleen kehitystyötä ja tutkimusta, jotta kalsium saadaan talteen mahdollisimman tehokkaasti ja mahdollisimman puhtaina lopputuotteina, ja jotta kuonat pystytään hyödyntämään tulevaisuudessa muutenkin kuin matala-arvoisina materiaalivirtoina.

3.1.2 Vanadiini

Kuonat sisältävät vanadiinia rautamalmin mukana teräksenvalmistusprosessiin tulevana epäpuhtautena. Vanadiini-ioni V^{3+} voi kokonsa takia korvata rautaionin erilaisissa yhdisteissä, ja tästä syystä vanadiinia voi esiintyä esimerkiksi magnetiitissa (Salminen ym.,

2005), joka on tärkeimpiä malmeja raudanvalmistuksessa. Lisäksi vanadiinia käytetään teräksen valmistuksessa lisäaineena lisäämään teräksen lujuutta. (Vanitec Ltd., 2020b)

Vuonna 2017 vanadiini lisättiin EU:n kannalta kriittisten raaka-aineiden listaan. Listalla olevat raaka-aineet ovat keskeisiä Euroopan taloudelle ja teolliselle kehitykselle, ja toisaalta niiden saatavuuteen liittyy suuria riskejä. (Euroopan komissio, n.d.)

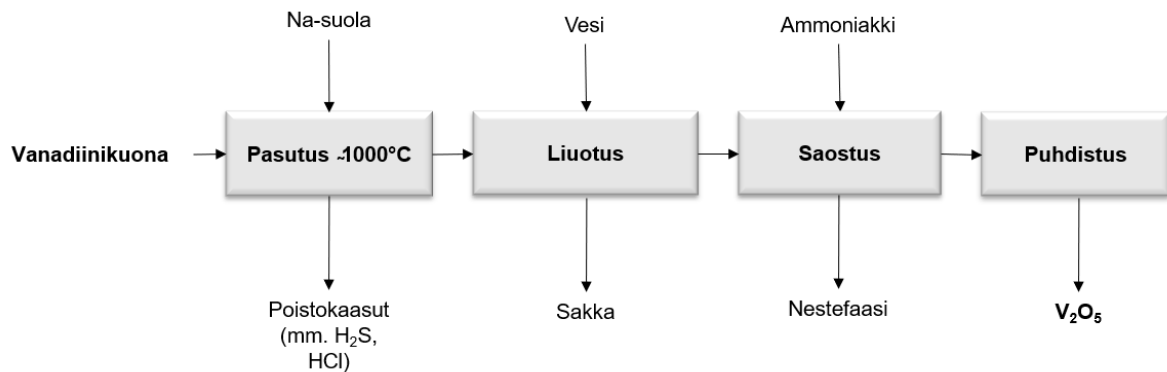
Vanadiinituotteet ja käyttökohteet

Vanadiinia ei valmisteta puhtaana metallina, koska siihen muodostuu helposti epäpuhtauksia. Valtaosa tuotetusta vanadiinista käytetään ns. ferrovaniidinin valmistukseen, joka hyödynnetään teräksen valmistuksessa. Vanadiinilla seostettuja teräksiä hyödynnetään erityisesti lujuutta ja iskunkestoa vaativissa sovelluksissa, kuten akseleissa, työkaluissa, suojalevyissä sekä männänvarsissa. Lisäksi sitä käytetään ydinreaktoreiden rakenteissa. Vanadiinin oksideja hyödynnetään pigmenttinä lasi- ja keramiikkatuotteissa sekä monipuolisesti kemianteollisuudessa esimerkiksi katalyyttinä. (Royal Society of Chemistry, 2020b).

Niin sanotuista puhtaista vanadiinituotteista tavallisin on vanadiinipentoksidi V_2O_5 . Sitä tuotetaan teräksenvalmistuksen sivutuotteena, kun teräksenvalmistuksen raaka-aineena käytetään titanomagnetiittia, jonka vanadiinipitoisuus on tyypillisesti 1–1,5 %. Prosessissa kaksinkertaisella konvertterikäsittelyllä tuotetaan vanadiinipitoinen kuona, josta vanadiini saadaan talteen vanadiinioksidina. Kuonan V_2O_5 -pitoisuus on jopa 25 %. Myös tavanomaisia, vanadiinipitoisuudeltaan huomattavasti köyhempiä kuonia hyödynnetään kaupallisesti vanadiinin tuotannossa. (Vanitec Ltd., 2020a)

Tyypillisesti vanadiinia valmistetaan kuonasta pasutus-liuotusprosessissa. Vanadiinin valmistusprosessin pääpiirteet on esitetty kuvassa 10 (s. 23).

Kuva 10. Yleiskuvaus vanadiinin valmistusprosessista.



Pasutus toimii esikäsitteilynä, jolloin vanadiini hapettuu ja muodostaa muiden aineiden kanssa liukoisia yhdisteitä. Pasutuksessa lisäaineina käytettävät natriumsuolat (NaCl , Na_2SO_4 , Na_2CO_3) muodostavat vanadiinin kanssa vesiliukoisia natriumvanadaatteja. Samalla kuitenkin vapautuu haitallisia yhdisteitä, kuten suolahappoa, rikin oksideja ja klooria (Xiang, Huang, Lv & Bai, 2018), jotka lyhentävät käytettyjen laitteistojen käyttöikää korrodoivuutensa takia. Lisäksi pasutuksesta syntyvät poistokaasut vaativat tällöin erillisen puhdistuksen. Pasutettu kuona liuotetaan ja liuennut vanadiini voidaan saostaa esimerkiksi ammoniakin avulla. Saostuva ammoniumvanadaatti käsitellään kuumentamalla, jolloin olosuhteita säätämällä voidaan vaikuttaa lopputuotteen koostumukseen. (Vanitec Ltd., 2020a)

Pasutuksessa voidaan käyttää lisäaineena myös kalkkia, jolloin haitallisia yhdisteitä ei synny, mutta toisaalta tällöin vuorostaan vanadiinin liuottaminen vaatii rikkihapon käyttöä. Talteenotto tapahtuu saostamalla tai uuttamalla vanadiini. (Vanitec Ltd., 2020a) Tässä tapauksessa syntyy huomattavat määrät happamia, metallipitoisia jätevesiä, jotka vaativat puhdistuskäsittelyjä (Xiang ym., 2018).

Vanadiinia voidaan tuottaa myös tietyillä alueilla tuotetun raakaöljyn ja hiilen polton tai muun käsittelyn seurauksena syntyvistä tuhista, kuonista tai jäännöksistä. Tuhkien vanadiini liuotetaan rikkihapolla ja se otetaan talteen vastaavasti kuin käytettäessä vanadiinikuonan käsittelyssä lisäaineena kalkkia. (Vanitec Ltd., 2020a)

Jopa 80 % vanadiinista käytetään terästeollisuudessa hyödynnettävien ferrovaniidiseosten valmistukseen. Vanadiinipentoksidia käytetään paitsi katalyyttinä esimerkiksi rikkihapon

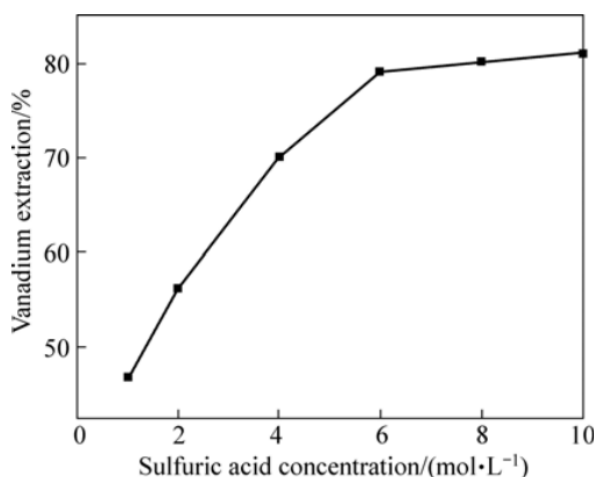
valmistuksessa, myös raaka-aineena valmistettaessa muita vanadiiniyhdisteitä. Yhdisteitä käytetään laajasti esimerkiksi väriaineina, öljyteollisuudessa lisä- ja puhdistusaineina, kaasujen käsittelyssä sekä akkujen raaka-aineena. (Vanitec Ltd., 2020b)

Vanadiinin liuottaminen ja talteenotto

Vanadiinin tuotannossa tyypillisimmin hyödynnetty prosessi on yllä selostettu natriumpasutus-liuotusprosessi. Siihen liittyy kuitenkin lukuisia ongelmakohtia, kuten prosessissa syntyvät haitalliset kaasut sekä jätevedet. Lisäksi prosessia vaatii paljon energiaa sekä lisäainekemikaaleja. Tämän takia vanadiinin tuotanto ja talteenotto sekä niiden tehostaminen ovat olleet lukuisten tutkimusten kohteena viime vuosina.

Chen ym. (2010) tutkivat vanadiinin liuottamista ilman pasutuskäsittelyä. Vanadiinin mainitaan olleen näytteessä vanadiinipentoksidi-muodossa, tosin julkaisusta ei käy ilmi, millä menetelmällä pitoisuus on määritetty. Tutkimuksessa testattiin vanadiinin liuottamista kivihiilestä erilaisilla rikkihapon konsentraatioilla, kiintoainepitoisuuksilla, eri lämpötiloissa sekä käyttäen liuotuksessa apuna hapettavia apuaineita kuten vetyperoksidia. Kyseiselle näytteelle saavutettiin jopa 95,9 % saanto vanadiinin osalta käytettäessä 6 mol/l rikkihappoliuotusta sekä spesifioimatonta apuainetta 90 °C lämpötilassa. Kuvassa 11 on esitetty tutkimuksessa saavutettu vanadiinin liukoisuus ilman apuaineita rikkihapon eri konsentraatioilla.

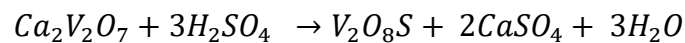
Kuva 11. Vanadiinin saanto rikkihapon eri konsentraatioilla ilman muita apuaineita 80 °C lämpötilassa (lähteestä Chen ym., 2010)



Kyseisestä julkaisusta ei kuitenkaan käy ilmi, mitä muita aineita näytteestä liukeni käsittelyn aikana. On oletettavaa, että näin rajuissa olosuhteissa ainakin kuonan kaltaisesta ainekirjoltaan monipuolisesta materiaalista liukenisi huomattavat määrät muitakin aineita kuin vanadiini. Tämä taas saattaa osoittautua ongelmalliseksi viimeistään vanadiinin talteenottovaiheessa.

Mirazimi, Rashchi ja Saba (2015) tutkivat vanadiinin liuottamista rikkihapolla konvertterikuonasta ilman erillistä pasutuskäsittelyä. Vanadiini oli kuonassa kalsiumvanadaattina $Ca_2V_2O_7$, jolloin se reagoi rikkihapon kanssa kaavan 6 mukaisesti:

Kaava 6

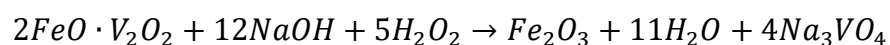


Tutkimuksessa mallinnettiin matemaattisesti yhteensä 50 erilaista kombinaatiota muuttujilla happokonsentraatio, lämpötila, kiintoainepitoisuus, sekoitusnopeus ja käsittelyaika.

Mallinnuksen antamat optimiolosuhteet testattiin käytännössä, ja kokeissa saavutettiin jopa 98 % liukeneminen vanadiinin osalta. Verrattuna Chenin ym. (2010) testaamiin olosuhteisiin tutkimuksessa päädyttiin matalampaan happokonsentraatioon sekä lämpötilaan. Tässäkään julkaisussa ei kuitenkaan tutkittu, mitä muita aineita kuonasta liukenee vanadiinin ohella.

Peng, Liu ja Tao (2018) testasivat vanadiinin alkaliliuotusta käyttäen natriumhydroksidia. Tutkittu näyte oli metalliteollisuuden jätevedestä tuotettu metallipitoinen sakka, jossa vanadiini esiintyi spinellinä ($Fe(V,Cr)_2O_4$), jota ympäröi silikaattikerros. Käsittely ei sisältänyt pasutusvaihetta, vaan hypoteesin mukaan natriumhydroksidi liuottaa silikaattikerroksen, jolloin vanadiini pääsee reagoimaan liuoksen kanssa, ja vetyperoksidia lisäämällä se hapettuu vesiliukoiseksi natriumortovanadaatiksi (kaava 7).

Kaava 7



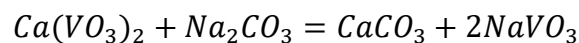
Testatuilla koeparametreilla saavutettiin 98,6 % liukoisuus vanadiinin osalta. Myös kromin todettiin liukenevan tehokkaasti koeolosuhteissa, mikä oli toinen tutkimuksen tavoitteista.

Kehitetyn menetelmän heikkoja puolia on kemikaalien kulutus (NaOH-tarve 1 kg/kg näytettä), toisaalta energiaintensiivistä pasutusta ei tarvittu.

Potentiaalinen vaihtoehto kuonien sisältämän vanadiinin hyödyntämisen kannalta on kalsifiointikäsitteily, eli pasutus ilman natriumpitoisia lisäaineita. Tyypillisesti vanadiinikuonien kalsiumpitoisuus on matala, joten ennen pasutuskäsittelyä kuonaan lisätään kalkkia. (Vanitec Ltd., 2020a; Li ym., 2016). Kalsifiointikäsitteilyn onnistumiseksi vanadiinin ja kalsiumin moolimassojen suhde kuonassa tulisi olla vähintään 1:1,1 (Li ym., 2016). Tavanomaisten teräskuonien kalsiumpitoisuus on kuitenkin valmiiksi korkea, joten niiden tapauksessa erillistä kalkkilisäystä ei tarvita.

Yan ym. (2015) testasivat kalsiumpitoisen, pasutetun kuonan soodaliuotusta vanadiinin liuottamiseksi. Kuona pasutettiin ilman lisäaineita, sillä siinä oli ennestään korkea kalsiumpitoisuus mikä mahdollisti kalsiumvanadaattiyhdisteiden muodostumisen pasutuksen aikana. Vanadiini liuotettiin natriumkarbonaattiliuoksella. Kalsiumvanadaatti reagoi natriumkarbonaatin kanssa kaavan 8 mukaisesti muodostaen vesiliukoista natriummetavanadaattia.

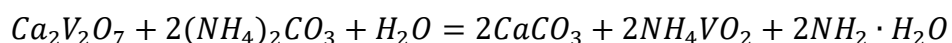
Kaava 8



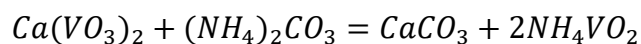
Testatuilla olosuhteilla vanadiinin saanto oli 94 %, kun pii ja fosfori muodostivat liukenemattomia yhdisteitä eivätkä lienneet epäpuhtauksina vanadiinin kanssa.

Myös Li ym. (2016) tutkivat vanadiinin selektiivistä liuottamista kalsifioidusta vanadiinikuonasta. Tutkimuksessa testattiin ammoniumkarbonaattiliuoksen selektiivisyyttä ja tehokkuutta vanadiinin liuottamisessa. Vanadiinin liukeneminen tapahtuu tällöin kaavojen 9–10 mukaisesti:

Kaava 9



Kaava 10



Syntyvä yhdiste ammoniummetavanadaatti NH_4VO_2 on helppoliukoinen veteen korkeissa lämpötiloissa, mutta sen liukoisuus pienenee lämpötilaa laskettaessa.

Tutkimuksessa testattiin eri parametrien vaikutusta liuotustehokkuuteen, ja todettiin, että väkevä ammoniumkarbonaattiliuos (600 g/l) liuottaa vanadiinia tehokkaasti saannon ollessa jopa 96 %, sekä selektiivisesti: mm. raudan ja fosforin todettiin pidättyvän sakkaan.

Testatussa käsittelyssä liuotettu vanadiini saostui liuoksen lämpötilaa laskettaessa, jolloin erillisiä saostuskemikaaleja ei tarvita.

Yllä esitetyn kirjallisuuskatsauksen perusteella voidaan todeta, että vanadiinin liuottamiseksi voidaan hyödyntää monenlaisia kemikaaleja liuotuksen apuna. Liuotuskokeiden suunnittelun kannalta on lisäksi muistettava, että tässä työssä tutkittava näyte on yhden liuotuskäsittelyn läpikäynyt sakka, jolle ei löydy selkeää vastinetta yllä esitellyistä tutkimuksista. Tästä syystä onkin mielekästä testata useita erityyppisiä lähestymistapoja, erityisesti kun jäännössakalle ei tehdä pasutusta esikäsitteilynä.

Kirjallisuuskatsauksen perusteella testattaviksi liuotuskemikaaleiksi vanadiinin liuotuskokeisiin valikoituivat rikkihappo, natriumhydroksidi, natriumkarbonaatti ja ammoniumkarbonaatti. Rikkihappo ja natriumhydroksidi ovat aiemmissa tutkimuksissa liuottaneet tehokkaasti vanadiinia myös pasuttamattomasta näyttemateriaalista. Molempien kohdalla esimerkkitapauksissa niiden selektiivisyys jää kuitenkin epäselväksi, ja oletettavaa onkin, että ainakin rikkihappo liuottaa merkittävässä määrin muitakin näytteen sisältämiä aineita.

Natriumkarbonaattia testattiin, koska sen on aiemmissa tutkimuksissa todettu soveltuvan korkean kalsiumpitoisuuden omaaville materiaaleille, ja olevan varsin selektiivinen. Tässä tapauksessa haluttiin tutkia myös sen soveltuvuutta pasuttamattomalle näytteelle. Lisäksi testattiin ammoniumkarbonaattiliuotusta, sillä aiemmissa tutkimuksissa se on todettu paitsi selektiiviseksi, lisäksi vanadiinin mainitaan saostuvan jo lämpötilaa laskettaessa liuotuslämpötilasta $T=80\text{ °C}$.

4 Liukenemisen tutkiminen

Metallien talteenottoon tähtäävän liuotusprosessin perimmäinen tarkoitus on saada haluttu metalli siirtymään kiintoaineesta liukseen. Atomitasolla tämä tarkoittaa sitä, että metalli on saatava liukoiseen muotoon. Metallien ionit ovat tyypillisesti vesiliukoisia. Metallia saadaan liukenemaan joko sen reagoiessa ja muuttuessa ionisoituneeseen muotoon, tai sitä ympäröivän materiaalin reagoiessa liuksen kanssa siten, että metalli muuttuu liukoiseen muotoon. (Free, 2013, s. 12–13) Liukseen siirtyneet metallit voidaan ottaa talteen erilaisilla talteenottomenetelmillä, joita on käsitelty lyhyesti luvussa 4.2. Metallien liukenemiseen vaikuttavat lukuisat tekijät, joita on käsitelty yleisluontoisesti alla.

4.1 Liukenemiseen vaikuttavat tekijät

Liukenemistä tapahtuu aina, kun materiaali on kontaktissa veden tai muun nesteen kanssa (Vanderbild, n.d.). Siihen, miten voimakasta liukeneminen on, vaikuttavat lukuisat erilaiset tekijät niin kiinteässä aineessa kuin nesteessäkin. Yleisesti tekijät voidaan jakaa kemiallisiin, fysikaalisiin ja biologisiin tekijöihin. Näistä biologiset tekijät ovat sellaisia, jotka vaikuttavat välillisesti joko fyysisiin tai kemiallisiin tekijöihin. Tässä käsitellään ainoastaan ne tekijät, jotka ovat relevantteja keinotekoisissa liuotusprosesseissa: luonnossa tapahtuvaan liukenemiseen vaikuttaa lisäksi esimerkiksi luonnonvoimista ja eroosiosta johtuvia tekijöitä.

Alle on koottu materiaalien liukenemiseen vaikuttavia kemiallisia ja fysikaalisia tekijöitä. Metallien talteenottoon tähtäävässä liuotuksessa liukenemisreaktioita pyritään voimistamaan siten, että saavutetaan halutun metallin osalta maksimaalinen liukoisuus mahdollisimman lyhyessä ajassa. Liuotuksessa näihin tekijöihin pyritään vaikuttamaan siten, että olosuhteet halutun metallin liukenemiselle ovat optimaaliset.

4.1.1 Kemialliset tekijät

Kemiallisiin tekijöihin voidaan lukea kuuluviksi mm.

- Saatavilla oleva pitoisuus
- pH

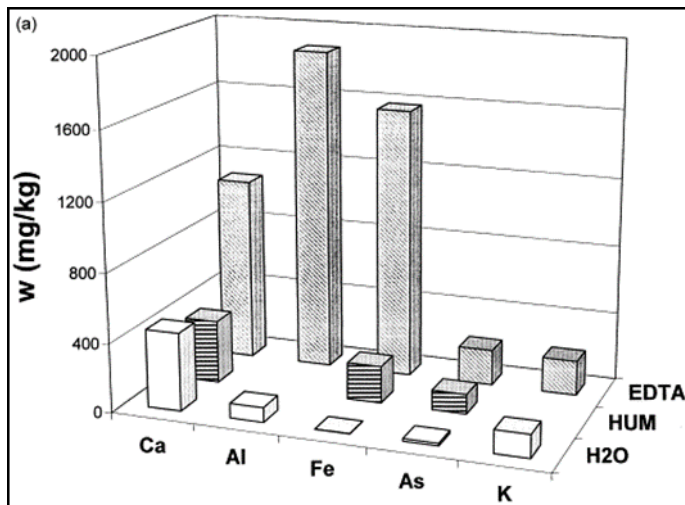
- Kiintoaine/neste -suhde
- Redox
- Kompleksinmuodostus
- Sorptio/desorptio
- Biologinen aktiivisuus

Kemiallisten tekijöiden välillä on vahvoja keskinäisiä vuorovaikutussuhteita; esimerkiksi pH vaikuttaa niin redox-potentiaaliin kuin kompleksinmuodostajien toimintaan. pH:n vaikutus näkyy erityisen selvästi metallien liukenemisessä; esimerkiksi kupari ja lyijy liukenevat voimakkaammin pH:n ollessa selvästi neutraalista poikkeava. (van der Sloot, Heasman & Quevauviller, 1997, s. 18) Liuoksen pH-arvoon vaikuttavat käytettävän nesteen pH sekä materiaalista nesteeseen liukenevat aineet ja yhdisteet sekä niiden pitoisuudet.

Liuotusprosesseissa pH säädetään tehokkaan liukenemisen takaamiseksi haluttuun arvoon tyypillisesti kemikaalilisäyksellä. pH:ta on käsitelty yksityiskohtaisemmin luvussa 4.3.1.

Aineiden liuottamisessa voidaan hyödyntää myös kompleksinmuodostajia. Esimerkiksi tietyn metallin liukoisuus voi nousta merkittävästi, mikäli käytettävä neste sisältää aineen tai yhdisteen, joka muodostaa kyseisen metallin kanssa helppoliukoisen kompleksin. (van der Sloot ym., 1997, s. 20). Kompleksinmuodostajien vaikutusta metallien liukoisuuteen ovat tutkineet esimerkiksi Janoš, Wildnerová ja Loučka (2002). Tutkimuksessa kompleksinmuodostajia käyttämällä saavutettiin lähes maksimaalinen liukeneminen tiettyjen aineiden osalta (kuva 12, s. 30). Myös kompleksinmuodostus on pH:sta riippuvaa, esimerkiksi kuparin on todettu muodostavan komplekseja orgaanisen hiilen kanssa emäksisissä ympäristöissä. (van der Sloot ym., 1997, s. 21.)

Kuva 12. Eräiden aineiden liukoisuus käytettäessä erityyppisiä uuttonesteitä (Janoš ym., 2002)



Redox-potentiaali eli olosuhteiden pelkistys- tai hapetuskapasiteetti vaikuttavat voimakkaasti liukenemiseen. Systemin hapetus-pelkistyspotentiaali vaikuttaa esimerkiksi metallien oksidien muodostumiseen ja siten niiden liukoisuuteen. Redoxpotentiaalia on käsitelty tarkemmin luvussa 4.3.1. Esimerkiksi Ducing, Bishop ja Keener (1992) tutkivat aineiden liukoisuuden muuttumista redox-potentiaalın suhteen. Tutkimuksessa todettiin kromin liukenevan paremmin hapettavissa olosuhteissa, arsenikin, vanadiinin ja raudan taas pelkistävässä olosuhteissa.

Sorptioon eli aineen sitoutumiseen toiseen kappaleeseen vaikuttavat pH ja redox sekä kappaleiden koostumus ja elektrokemialliset ominaisuudet (Heikkinen, 1999, s. 21). Sorptiota tapahtuu monenlaisten kemiallisten reaktioiden kautta, ja muodostuneiden sidosten vahvuus riippuu olosuhteista ja niiden pysyvyydestä; olosuhteiden muuttuessa kerran sitoutunut partikkeli voi liueta uudelleen. Tätä kutsutaan desorptioksi, ja materiaalien liuotuksessa näihin reaktioihin pyritään vaikuttamaan liukenemisen maksimoimiseksi. Sekä partikkeleiden pintavaraukset, että sorptioreaktiot ovat riippuvaisia myös pH:n muutoksista (van der Sloot ym., 1997, s. 24).

4.1.2 Fysikaaliset tekijät

Liukenemiseen vaikuttavia fysikaalisia tekijöitä ovat mm.

- Partikkelikoko
- Partikkelien geometria ja ominaisuudet (esim. huokoisuus)
- Lämpötila

Fysikaaliset tekijät liittyvät liuotusprosesseissa erilaisiin nesteen ja kiinteän aineen ominaisuuksiin ja vuorovaikutuksiin. Erityisesti partikkelien koko, huokoisuus ja pinta-alan suhde tilavuuteen vaikuttavat siihen, miten partikkelin sisältämät aineet ja yhdisteet liukenevat ympäröivään nestefaasiin. Huokoisuus sekä epäsäännöllinen geometria lisäävät partikkelin kontaktipinta-alaa. Tämä tarkoittaa nopeampaa liukenemistä verrattuna säännöllisen muotoisiin, sileäpintaisiin partikkeleihin. (van der Sloot ym., 1997, s. 15)

Liuotusprosesseissa kiintoaineen pitoisuus vaikuttaa liukoisuuteen teollisissa liuotusprosesseissa erityisesti aineensiirrollisten reaktioiden kautta; korkea kiintoainepitoisuus saattaa johtaa nesteen kyllästymiseen siten, että maksimaalista liukoisuutta ei saavuteta. Lisäksi kiintoainepitoisuus vaikuttaa mm. seokseen sekoittuvien kaasukuplien poistumisnopeuteen, joka taas vaikuttaa pH-arvoon sekä redox-potentiaaliin. (van der Sloot ym., 1997, s. 16)

Lämpötila vaikuttaa merkittävästi aineiden liukoisuuteen: monien yhdisteiden liukoisuus vaihtelee voimakkaasti lämpötilan mukaan. Lisäksi kemiallisten reaktioiden nopeuteen voidaan vaikuttaa lämpötilaa muuttamalla. Myös esimerkiksi pH ja redox ovat lämpötilasta riippuvaisia. Lämpötilan mittaamista on käsitelty yksityiskohtaisemmin luvussa 4.3.1.

4.2 Liuosten puhdistus ja talteenotto

Halutun metallin saaminen kiintoaineesta liuokseen on vasta ensimmäinen vaihe tuotettaessa metalleja liuotusprosesseilla. Tuotetut liuokset sisältävät usein halutun metallin ohella muitakin aineita, jolloin talteenottoa edeltää liuoksen puhdistuskäsittelyt, joiden avulla ei-halutut metallit saadaan pois liuoksesta. Tyypillisiä käsittelyjä halutun metallin

talteen ottamiseksi ovat esimerkiksi erilaiset uuttomenetelmät, ioninvaihto, käänteisosmoosi sekä hiiliadsorptio ja saostus, jotka on kuvattu alla yleisluontoisesti.

Liuosuutossa metallipitoista, vesipohjaista liuosta sekoitetaan rivakasti vedettömän liuottimen kanssa, joka sisältää aktiivisen orgaanisen yhdisteen, jolloin metalli-ionit voivat siirtyä vesiliuoksesta vedettömään liuokseen. Prosessissa käytetään selektiivisiä yhdisteitä, jolloin haluttu metalli saadaan siirtymään orgaaniseen faasiin muiden pysyessä vesifaasissa. Toisiinsa sekoittumattomina faasit voidaan erottaa antamalla niiden asettua sekoituksen jälkeen. Metallit saadaan talteen strippaamalla vedetön liuos. (Free, 2013, s. 15)

Ioninvaihto on talteenottomenetelmänä periaatteeltaan vastaava kuin liuosuutto, mutta siinä aktiivinen orgaaninen yhdiste, joka sitoo halutun metallin, on kiinnittyneenä kiinteään kantaja-aineeseen. Hiiliadsorption voidaan lukea kuuluvan ioninvaihtomenetelmiin: siinä metallit sidotaan liuoksesta aktiivihieillä. (Free, 2013, s. 15)

Käänteisosmoosissa liuosta voidaan konsentroida pakottamalla sitä paineella puoliläpäisevän kalvon läpi, jolloin liuoksesta poistuu vettä. (Free, 2013, s. 15)

Saostus tapahtuu lisäämällä liuokseen kemiallisia yhdisteitä, jotka reagoivat liuenneiden metallien kanssa muodostaen niukkaliukoisia yhdisteitä, jolloin nämä saostuvat liuokseen. Saostumista voi tapahtua myös paineen ja lämpötilan vaikutuksesta. Saostus voi toimia niin talteenotto- kuin puhdistusmenetelmänä; riippuen olosuhteista ja käytettävistä kemikaaleista voidaan liuoksesta saostaa siinä epäpuhtautena esiintyvät aineet tai suoraan haluttu tuote. Saostuneiden aineiden poisto tapahtuu erottamalla kiintoaine ja neste toisistaan. (Free, 2013, s. 15)

Talteenotto on tyypillisesti monivaiheinen prosessi, joka voi sisältää edellä esitettyjä menetelmiä erilaisina kombinaatioina. Syntyvät tuotteet käsitellään ja puhdistetaan halutun lopputuotteen saavuttamiseksi.

4.3 Liukenemisilmiöiden mittaaminen

Edellä käsiteltyjen ilmiöiden ja vuorovaikutusten todentamiseksi mittaaminen ja kokeiden instrumentointi nousevat keskeisiksi tekijöiksi liukenemisen tutkimisen kannalta. Esimerkiksi

pH on keskeinen suure, ja sitä säätämällä voidaan toisaalta pitää metallit liuenneena tai toisaalta saostaa ne. Lisäksi sen seuranta on keskeistä tutkittaessa kompleksisten materiaalien käyttäytymistä liuotuksen aikana; mittaamalla ja seuraamalla muutoksia voidaan havainnoida liukenemisen tehokkuutta sekä havaita myös mahdollinen kielteinen kehitys prosessissa.

Tässä luvussa käsitellään työn kannalta keskeisimmät mitattavat parametrit, lyhyesti niiden merkitys ja mittaamisen periaate. Lisäksi käsitellään epäorgaanisten jäte- ja luonnonmateriaalien hyödyntämiseen ja niiden sisältämien aineiden talteenoton tutkimukseen keskittyvässä laboratoriossa säännöllisessä käytössä olevien mittalaitteiden valmistajien antamat virherajat sekä niiden käyttötarkoituksen kannalta oleelliset ominaisuudet.

4.3.1 Keskeisimmät mitattavat parametrit

Liuotusprosessien kannalta keskeisimmät mitattavat parametrit ovat pH, redox-potentiaali ja lämpötila. Seuraavissa luvuissa käsitellään kyseisten parametrien mittaamisen perusteet sekä mittausten merkitys yleisellä tasolla. Lisäksi käsitellään mittauksissa tyypillisimmin käytettyä tekniikkaa.

pH

pH on kenties tyypillisin laboratorioden ja prosessiteollisuuden mitattavista suureista. pH:n mittausta sovelletaan laajasti esimerkiksi erilaisissa teollisissa prosesseissa kuten elintarvike- ja kemianteollisuudessa, ympäristön tilan seurannassa sekä tutkimuksessa. pH-mittauksen avulla voidaan kontrolloida ja säätää prosesseja, kuten metallien liukenemista tai saostumista. pH:n seuranta on erityisen tärkeää liuotusprosesseissa, sillä protonit eli H^+ -ionit voivat tuhota mineraalirakenteita ja siten aiheuttaa metallien liukenemista. Näin ollen liuoksen vetyionipitoisuuden eli pH:n mittaaminen ja säätäminen ovat näissä prosesseissa keskiössä. Teollisuudessa pH:n avulla voidaan yksinkertaisella, nopealla ja edullisella tavalla todeta mahdolliset muutokset mitattavassa prosessissa; muutokset pH-arvossa saattavat indikoida esimerkiksi kontaminaatiota tai prosessin epästabiiliutta.

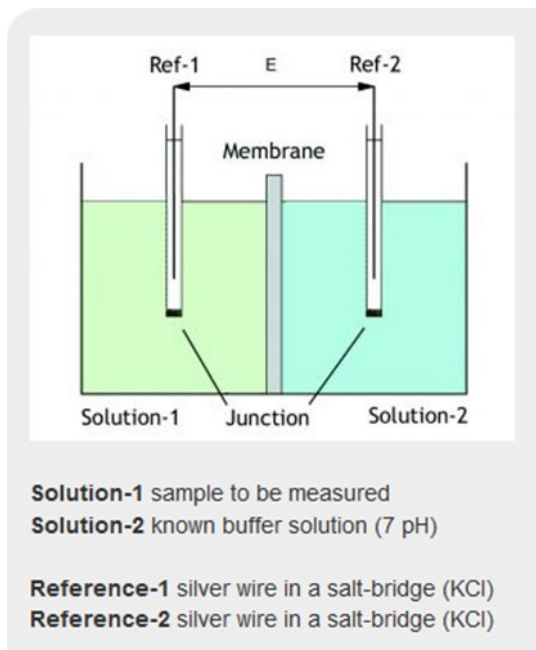
pH ilmaisee vetyionien H^+ pitoisuutta liuoksessa. Mitattu pH-lukema kuvaa vetyionien pitoisuuden negatiivista kymmenkantaista logaritmia. pH:n ja vetyionipitoisuuden suhde on esitetty kuvassa 13 (s. 34). Vakiintunut ja useissa sovelluksissa riittävä pH-asteikko kattaa arvot 0–14, mutta myös negatiivisia sekä yli 14 pH-arvoja voidaan mitata. pH:n ollessa alle 7 on mitattava aine hapan ja kun pH on yli 7, emäksinen.

Kuva 13. pH-arvon suhde vety- ja hydroksidi-ionien pitoisuuksiin (Mettler Toledo, n.d., s. 5).

range	pH	H^+ concentration (mol/L)	OH^- concentration (mol/L)
	0	1	0,00000000000001
	1	0,1	0,0000000000001
	2	0,01	0,000000000001
acid	3	0,001	0,00000000001
	4	0,0001	0,0000000001
	5	0,00001	0,000000001
	6	0,000001	0,00000001
neutral	7	0,0000001	0,0000001
	8	0,00000001	0,000001
	9	0,000000001	0,00001
	10	0,0000000001	0,0001
alkaline	11	0,00000000001	0,001
	12	0,000000000001	0,01
	13	0,0000000000001	0,1
	14	0,00000000000001	1

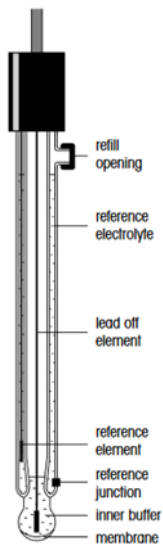
pH:n mittaus on ns. potentiometrinen mittaus, joka perustuu referenssielektrodin ja mittauselektrodin muodostamaan kennoon. Referenssielektrodin potentiaali on vakio, kun taas mittauselektrodin potentiaali on riippuvainen mitattavan näytteen ionipitoisuudesta tai -aktiivisuudesta. Upotettaessa elektrodi mitattavaan liuokseen, liuoksessa vapaana olevat vetyionit pääsevät kontaktiin mittauselektrodin lasikalvon kanssa. Vetyionien liike kalvolla synnyttää jännite-eron mitattavan liuoksen ja referenssielektrodin välillä. (The Lab Depot, 2019) pH:n mittaamisen periaate on esitetty kuvassa 14 (s. 35).

Kuva 14. pH:n mittaamisen periaate (Consort Support website, 2018).



Referenssielektrodi on upotettu referenssielektrolyyttiin, jonka koostumus tunnetaan (Encyclopædia Britannica, 2020). Tyypillisesti elektrolyyttinä käytetään pH-arvoltaan neutraalia liuosta, kuten kaliumkloridiliuosta. Elektrolyytti voi olla myös kiinteä tai geelimäinen, mikä vähentää elektrodin huoltotarvetta. Referenssielektrodi on pH-antureissa tyypillisesti hopeajohdin, jonka on päällystetty hopeakloridilla. (The Lab Depot, 2019) Tällöin kyseessä ns. Ag/AgCl-tyyppinen elektrodi. Referenssielektrodina käytetään myös esimerkiksi ns. calomel-elektrodeja (Hg/HgCl₂) (Onkamo, 2010, s. 20). Ag/AgCl on kuitenkin selvästi yleisin, sillä elohopean käyttö on vähentynyt huomattavasti sen haitallisuuden takia.

Kuva 15. Yhdistelmäelektrodin rakenne (Mettler Toledo, n.d., s. 6).



Mittauselektrodi on myös upotettu puskuriliuokseen, joka on kosketuksissa elektrodin kärjessä olevan lasikalvon kanssa. Nykyään saatavilla olevat pH-elektrodit ovat pääasiassa yhdistelmäelektrodeja (kuva 15), joissa mittaus- ja referenssielektrodit ovat samassa rungossa. pH-mittari tulkitsee mitatun potentiaalieron pH-arvoksi Nernstin yhtälön (kaava 11) perusteella.

Kaava 11

$$E = E^0 - 2,3 \frac{RT}{nF} \times pH$$

Yhtälössä

- E on mittauselektrodilla mitattu potentiaali
- E^0 on referenssielektrodin potentiaali
- R on moolinen kaasuvakio
- T on lämpötila (K)
- n on ionin varaus
- F on Faradayn vakio

Nernstin yhtälöstä nähdään, että ionin varauksen ollessa vetyionin tapauksessa +1, ja muiden suureiden ollessa vakioita, pH on lämpötilariippuvainen suure. Tästä syystä pH:ta mitattaessa on mitattava aina myös lämpötilaa, ja saatavilla on pH-elektrodeja, joissa on sisäänrakennettu lämpötilan mittaus. Tyypillisesti nykyaikainen pH-mittari osaa kompensoida lämpötilan aiheuttamat muutokset pH-elektrodilta saatavasta millivolttilukemasta. Lämpötilakompensointiin käytetään yleisesti kaavan 12 mukaista yhtälöä (Hach Company, 2013).

Kaava 12

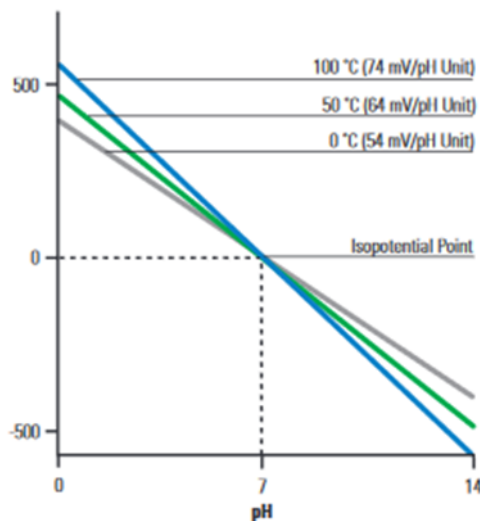
$$S(T_{näyte}) = S(T_{cal}) * \frac{T_{näyte} + 273,15}{T_{cal} + 273,15}$$

Yhtälössä

- S on suoran kaltevuus (slope) (mV/pH)
- T on lämpötila (°C)

Mittari määrittää standardisuoran kaltevuuden kalibrointilämpötilassa, ja lämpötilan vaikutus kaltevuuteen määritetään yllä esitetyn kaavan mukaan. Mittauslämpötilan mukaisen slope-arvon perusteella mittari antaa pH-lukeman, joka ottaa huomioon lämpötilan vaikutuksen. pH-mittauksen lämpötilariippuvuutta on havainnollistettu kuvassa 16 (s. 38).

Kuva 16. pH:n lämpötilariippuvuus (Thermo Scientific, 2014, s. 5).



Keskeinen tekijä pH:ta mitattaessa on elektrodin kalibrointi. Kalibroinnilla varmistetaan, että kulumisesta, likaantumisesta ja elektrolyyteissä mahdollisesti ajan myötä tapahtuvista muutoksista johtuvat vaikutukset mittaus- ja referenssielektrodin välisessä jännitteessä otetaan huomioon. Useat pH-mittarit ilmoittavat kalibroinnin yhteydessä prosenttilukeman, joka on tyypillisesti nimetty tarkkuudeksi/herkkyydeksi (*sensitivity-%*). Lukema kuvaa elektrodin toimintakykyä suhteessa Nernstin vakiosta johdettavaan teoreettiseen kaltevuusarvoon 59,16 mV/pH-yksikkö ($T=25^{\circ}\text{C}$). (Thermo Scientific, 2014, s. 4). Hyväksyttävä poikkeama vaihtelee mittareittain, tai se voi olla myös käyttöpaikan tai menetelmän määrittämä.

Kalibrointi suoritetaan tyypillisesti vähintään kahdella tunnetulla kalibrointiliuoksella, joiden avulla pystytään määrittämään kalibrointisuora. Kalibrointiin käytetään pääasiassa kaupallisia, standardoituja kalibrointiliuoksia, joiden laatu ja jäljitettävyys on varmennettu. Kalibrointiliuoksia voi myös valmistaa itse (SFS 3021/1979, s. 2). Näiden heikkouksia ovat kuitenkin esimerkiksi punnitusvirheistä sekä säilytysolosuhteista johtuvat epävarmuudet.

Kulloinkin käytettävät kalibrointiliuokset valitaan sen perusteella, mikä on oletettu mittausalue. Esimerkiksi mitattavien näytteiden ollessa lähellä neutraalia, valitaan kalibrointiliuokset pH-arvoiltaan neljästä kymmeneen. Lisäksi kalibrointi tulisi tehdä mahdollisuuksien mukaan mitattavan näytteen lämpötilaa vastaavan lämpöisillä liuoksilla parhaan mittaustarkkuuden saavuttamiseksi (Van London Company, n.d.). Tämä on

kuitenkin usein käytännössä hankala toteuttaa, erityisesti kun kyseessä on huomattavasti huoneenlämmöstä poikkeavat lämpötilat. Lisäksi monissa tapauksissa mitattavan näytteen lämpötila ei välttämättä ole ennalta tiedossa. Kuten aiemmin on mainittu, mittarit pystyvät kuitenkin kompensoimaan lämpötilan vaikutuksen tyypillisesti koko mittausalueellaan, mittauksen epävarmuus tosin tällöin kasvaa erityisesti lähellä mittausalueen ääriarvoja.

pH-elektrodit on pitkälle kehitetty tuoteryhmä, ja valmistajat lupaavat tuotteilleen tyypillisesti varsin pienet virhemarginaalit. Tyypillisin virhe pH:n mittauksessa syntyykin elektrodien huollosta sekä muista käyttäjästä johtuvista tekijöistä. Erityisesti elektrodin likaantuminen lisää mittauksen epävarmuutta. Mittauksen kannalta hankalimpia näytteitä ovat rasvaiset, paljon kiintoainetta sisältävät sekä pH-arvoiltaan äärimmäiset näytteet (mm. Radiometer Analytical, 2015).

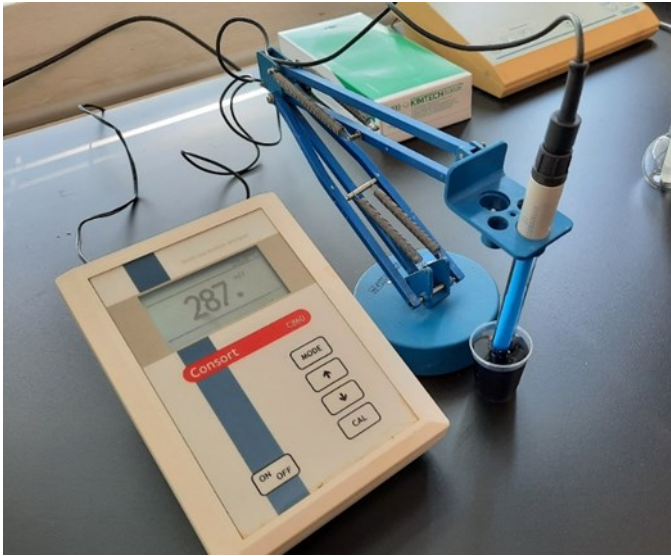
Elektrodien luotettavan toimivuuden varmistamiseksi niiden koko elinkaaren ajan valmistajat antavat tarkat ohjeet, miten elektrodeja tulisi huoltaa. Elektrodien käyttöohjeet sisältävät tyypillisesti yksityiskohtaiset tiedot siitä, miten elektrodit tulisi säilyttää, millaisia puhdistus- ja kalibrointiliuoksia tulisi käyttää ja kuinka usein elektrodi tulisi vaihtaa kokonaan uuteen.

Redox

Redox-potentiaali eli hapetus-pelkistyspotentiaali (*reduction-oxidation*, käytetään myös lyhennettä ORP, *oxidation-reduction potential*) kuvaa aineen kykyä luovuttaa tai ottaa vastaan elektroneja. Systemeissa, kuten liuoksissa, arvo kuvaa olosuhteiden pelkistys- tai hapetuskapasiteettia.

Redox-potentiaali on pH:n ohella yksi tyypillisimmistä mitattavista ominaisuuksista liuoskemiassa (kuva 17, s. 40). Liuotusprosessien kannalta redox-potentiaalin mittaus ja toisaalta säätö vaikuttavat paitsi haluttujen aineiden liukoisuuteen, myös lopputuotteen koostumukseen.

Kuva 17. Redox-potentiaalin mittaaminen on pH:n ohella yksi tavallisimmista mittauksista erilaisissa laboratorioissa.



Samaan tapaan kuin pH:n mittaamisessa, myös redox-potentiaalin mittaamiseen käytetään mittauselektrodin ja referenssielektrodin muodostamaa kennoa. Referenssielektrodina käytetään tyypillisesti Ag/AgCl-elektrodia. Mittauselektrodina käytetään inertistä metallista, kuten platinasta valmistettua elektrodia. Mittauselektrodin pinnalla tapahtuvat hapetus-pelkistysreaktiot tuottavat mitattavan jännitteen. Redox-potentiaali määritetään elektrodien välisen potentiaalieron muutosten perusteella. (Rosemount Analytical, 2008, s. 2)

Redox-potentiaali ilmoitetaan usein suhteessa standardivetyelektrodiin, jonka redox-potentiaali on nolla. Tällöin käytännön mittauksissa on otettava huomioon käytetyn referenssielektrodin vaatima korjauskerroin ilmoitettaessa elektrodilla mitattuja millivolttiarvoja redox-potentiaalina eli E_h -arvona. Esimerkiksi Ag/AgCl-referenssielektrodille korjauskerroin on tyypillisesti 230 ± 10 mV.

Mittausteknisesti redox-potentiaali ei ole pH:n tavoin lämpötilariippuvaista. Lämpötila vaikuttaa systeemeissä hapetus- ja pelkistysreaktioihin lukuisilla tavoilla, jolloin vastaavanlaisia lämpötilariippuvuuksia kuin pH:n mittaamisessa ei voida esittää, vaan lämpötilan aiheuttamat muutokset mitatussa lukemassa ovat muutoksia itse liuoksen ominaisuuksissa. Näin ollen redox-potentiaalin mittaamisen voidaan katsoa olevan lämpötilasta riippumatonta. (Rosemount Analytical, 2008, s. 2)

Toisin kuin pH-elektrodien kohdalla, redox-elektrodeja ei voida vakioida kalibrintiliuosten avulla (Van London Company, n.d.). Kalibroinnin sijaan redox-elektrodit tarkistetaan redox-standardiliuoksen avulla. Useat käytössä olevat mittarit mahdollistavat tarvittaessa korjauskertoimen tallentamisen, mikäli elektrodin mittaama lukema ei ole standardiliuoksen tai esimerkiksi laboratorion asettaman mittarikohtaisen toleranssin puitteissa.

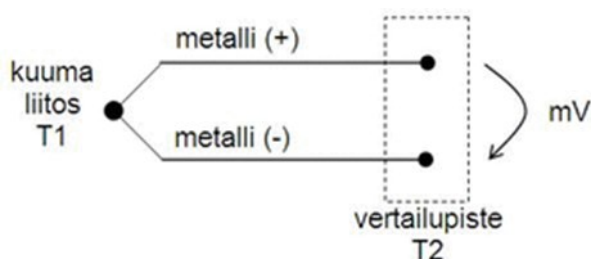
Lämpötila

Lämpötila on yksi tärkeimmistä mitattavista suureista lukuisissa prosesseissa ja sovelluksissa, sillä esimerkiksi monet kemialliset reaktiot ja niiden nopeudet ovat suuresti riippuvaisia lämpötilasta. Lisäksi erityisesti elintarvikkeiden, lääkaineiden ja muiden herkkien tuotteiden valmistuksessa ja säilytyksessä lämpötila vaikuttaa voimakkaasti tuotteen ominaisuuksien säilymiseen ja siten turvallisuuteen, jolloin lämpötilan mittaamisella on merkitystä myös laadunvarmistuksen kannalta.

Lämpötilaa mitataan yksinkertaisimmillaan lämpölaajenemiseen perustuvilla mekaanisilla kaksoismetallimittareilla tai nestetäytteisillä ns. elohopeamittareilla (Haapanala, 2013). Tämän tyyppiset mittarit eivät tule kuitenkaan kyseeseen useimmissa laboratoriosovelluksissa niiden heikon tarkkuuden takia.

Tarkkuutta vaativissa sovelluksissa voidaan käyttää sähköiseen signaaliin perustuvia lämpötila-antureita. Termopari koostuu kahdesta yhteen liitetystä, eri metallista valmistetusta johtimesta, joiden välille syntyy mitattava jännite-ero, kun liitosten välillä on lämpötilaero. (Haapanala, 2013). Termoparin toimintaperiaate on esitetty kuvassa 18 (s. 42). On huomattava, että termopari mittaa nimenomaan kahden pisteen välistä lämpötilaeroa, ei absoluuttista lämpötilaa. Tästä syystä termopariantureita käyttävät laitteet on tyypillisesti varustettu erillisellä, vertailupisteen lämpötilaa mittaavalla anturilla, jolloin pystytään ilmoittamaan termoparin mittaama absoluuttinen lämpötila. (Lapp Automaatio, 2019a)

Kuva 18. Termoparin toimintaperiaate. (Lapp Automaatio, 2019a).



Tutkimuksessa ja muissa tarkkuutta vaativissa sovelluksissa käytetään yleisesti materiaalien resistiivisyyden lämpötilariippuvuuteen perustuvia antureita. Näissä vastuslämpötila-antureissa käytetyn materiaalin resistanssi muuttuu lämpötilan funktiona, ja tämän muutoksen perusteella voidaan määrittää mitattavan kohteen lämpötila. (Lapp Automaatio, 2019b) Tyypillinen tällaisissa antureissa käytetty materiaali on platina. Esimerkiksi anturien merkinnät Pt100 ja Pt1000 kuvaavat platina-anturin ominaisvastuksen olevan vastaavasti 100 Ω ja 1000 Ω , kun $T=0^{\circ}\text{C}$.

Erilaisiin sovelluksiin voidaan käyttää myös NTC- tai PTC-termistoreja (*negative/positive temperature coefficient*). Niissä anturin resistiivisyyden muutos lämpötilan funktiona ei ole lineaarinen, vaan se kasvaa (PTC) tai laskee (NTC) lämpötilan noustessa. Niitä voidaan valmistaa erilaisista materiaaleista, kuten keraamisista materiaaleista tai polymeereistä käyttösovelluksen mukaan. (EETech Media LLC, 2019)

4.3.2 Käytössä olevat mittauslaitteet

Edellisessä luvussa käsiteltujen parametrien mittaaminen on tärkeä osa laboratorioissa tapahtuvaa tutkimus- ja kehitystoimintaa. Tästä syystä myös käytetyt elektrodit ja anturit ovat pitkälle kehitettyjä tuotteita, ja valmistajat lupaavat niille tyypillisesti varsin pienet virhemarginaalit. Merkittävin epävarmuus mittauksissa syntyykin elektrodien huollosta sekä muista käyttäjästä johtuvista tekijöistä.

Taulukoihin 2–3 (s.43–44) on koottu epäorgaanisten sekundäärimateriaalien hyödyntämisen ja niiden sisältämien aineiden talteenoton tutkimukseen keskittyneessä laboratorioissa käytössä olevia elektrodeja sekä mittalaitteita, sekä koottu niiden käyttöalueet ja tarkkuudet.

Taulukko 2: Käytössä olevat elektrodit ja niiden keskeiset ominaisuudet.

Elektrodi	Malli/nimi	Runko	Tyyppi (referenssi, kalvo)	Bulb guard	Käyttöalue	Käyttöalue (T)	Tarkkuus
pH	PHO-PH7V110-XXB-300	epoksi	Ag/AgCl, GXV	x	0–14	max. 80	0,02
	pHC2011-8	lasi	Ag/AgCl, porous pin		0–14	0–100	97 %
	pHC2005-8	epoksi	Ag/AgCl, porous pin	x	0–12	-10–100	97 %
	Orbipore CPS91D Memosens	lasi	Ag/AgCl double gel reference		0–14	0–110	*
Redox	BlueLine 31 Rx	Lasi	Ag/AgCl, keraaminen välikalvo		*	-5 – 100	*
	RP75130-XXB-300	epoksi	AG/AgCl, platinum band	x	±2000	max. 80	*
	Orbipore CPS92D Memosens	lasi	Ag/AgCl, platinum cap		±1500	0–110	*
T	T201	lasi	10 kΩ termistori			-10 – 105	0,3
	PHO-5651001300UV10	RST	Pt1000			0–100	
pH/ORP- yhdistelmä	Memosens CPS16D	lasi	Ag/AgCl, platinum roud plate		pH: 0–14, ORP: ±1500	0–135	

Taulukko 3. Laboratoriossa käytettyjen laitteiden mittausalueet ja tarkkuus.

Malli	Valmistaja	pH				Redox			Lämpötila		
		Käyttöalue	Näyttötarkkuus	Mittaus-tarkkuus	Lämpötila-kompensointi	Käyttöalue	Näyttötarkkuus	Mittaus-tarkkuus	Käyttöalue	Näyttötarkkuus	Mittaus-tarkkuus
C5010	Consort bvba	0 – 14	0,01	0,2% ± 1 digit	x	± 2000	1 mV	0,2% ± 1 digit	0 – 100	0,1°C	0,5 °C
C932	Consort bvba	-2 – 16	0,1 – 0,001	0,1% ± 1 digit	x	± 2000	1 mV	0,1% ± 1 digit	-30 – 130	0,1°C	0,3 °C
C860	Consort bvba	0 – 14	0,01	0,2% ± 1 digit	x	± 1000	1 mV	0,2% ± 1 digit	0 – 100	0,1°C	0,5 °C
R3620	Consort bvba	-2 – 16	0,001	0,1% ± 1 digit	x	± 2000	0,1 mV	0,1% ± 1 digit	-5 – 105	0,1°C	0,1 °C
C3040	Consort bvba	-2 – 16	0,1 – 0,001	0,1% ± 1 digit	x	± 2000	0,1–1 mV	0,1% ± 1 digit	-5 – 105	0,1°C	0,1 °C
pHM240	Radiometer Analytical	-9 – 23	0,001	±0,002	x	± 1999,9	0,1 mV	0,1% ± 1 LSD	-9,9 – 99,9	0,1°C	0,5 °C
CG840	SHOTT	0 – 14	0,01	0,01% ± 1 digit	x	-1000 – 1700	1 mV	1mV ± 1 digit	± 199	0,1°C	0,2 °C
Titralab TIM846	Radiometer Analytical	-9 – 23	0,001	nd	x	± 2000	0,1 mV	nd	-10 – 100	0,1°C	nd
Liquiline CM442	Endress+Hauser	Mittausalueet käytetyn sensorin mukaan, digitaalisen signaalin toleranssi <1%									

Elektrodien käytettävyyttä ja soveltuvuutta liuotuskokeisiin on käsitelty luvussa 7.4.

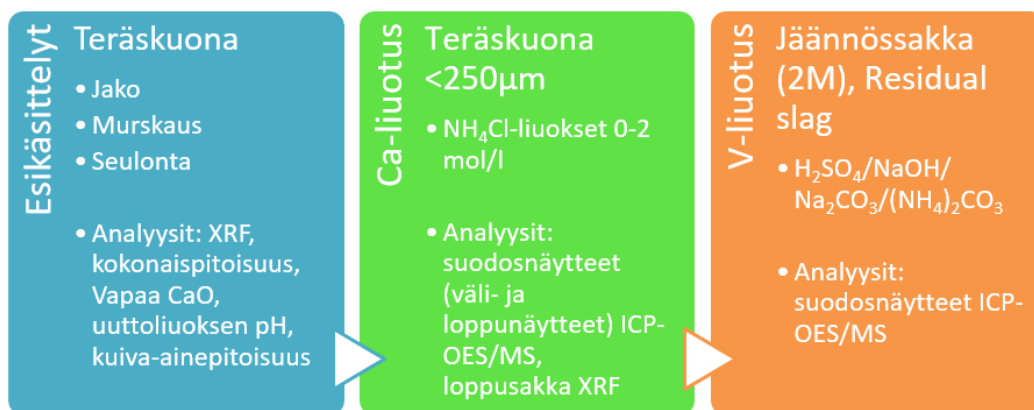
KOKEELLINEN OSA

5 Materiaalit ja menetelmät

Tutkimuksen kokeellinen osuus koostui teräskuonan karakterisoinnista, kalsiumin liuottamisesta eri ammoniumkloridiliuoksen pitoisuuksilla, sekä ammoniumkloridiliuotuksessa syntyneen jäännöskakan liuottamisesta erilaisilla kemikaaleilla sakan sisältämän vanadiinin liuottamiseksi.

Tutkimuksen päävaiheet on esitetty kuvassa 19.

Kuva 19. Tutkimuksen vaiheet.



Tutkimuksen kokeelliseen osuuteen sisältyi

- näytteen karakterisointi.
- teräskuonan sisältämän kalsiumin liuottaminen ammoniumkloridiliuotuksella alle 250 µm partikkelikokoon murskatusta kuonasta.
- kalsiumin liuotuksessa syntyvän jäännöskakan sisältämän vanadiinin liuottaminen erilaisten kemikaalien avulla.
- tulosten tulkinta ja analysointi.

5.1 Esikäsittelyt

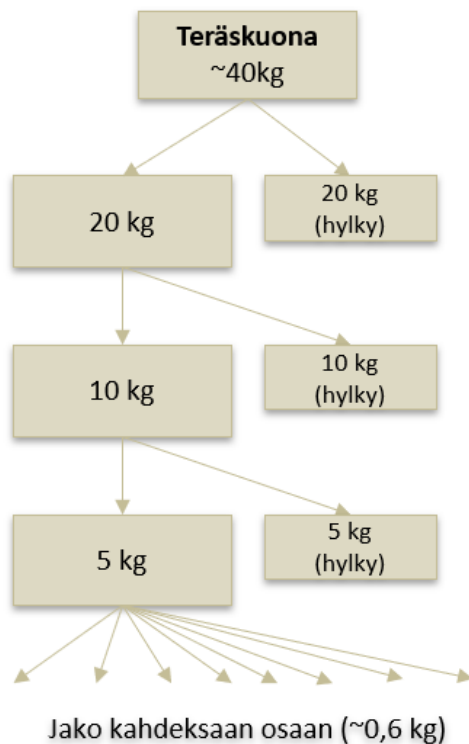
Tutkittava näyte oli teräksen valmistusprosessissa syntyvää teräs- eli konvertterikuonaa (kuva 20). Kuona oli ruskeanharmaata, pääosin hienoajakoista jauhetta, jonka seassa suurempia partikkeleita.

Kuva 20. Teräskuonaa.



Näytteen kokonaismäärästä (n. 40 kg) johtuen ennen varsinaisia tutkimuksia näytteestä valmistettiin edustava tutkimusnäyte jakamalla se rännijakolaitteella (Fritsch Sample Splitter) siten, että saatiin noin 2,5 kg osanäytteet. 2,5 kg osanäyte voitiin jakaa edelleen kahdeksaan osaan pyörivällä jakajalla (Fritsch Rotary Sample Divider laborette 27, Fritsch Vibratory Feeder laborette 24). Näytteenjakoprosessi on havainnollistettu kuvassa 21 (s. 47).

Kuva 21. Näytteen jakaminen edustavaksi osanäytteeksi.



Näytteen heterogeenisestä partikkelikoosta johtuen tutkimusnäytteen valmistuksen jälkeen n. 600 g näytettä hienonnettiin rengasmyllyllä (Siebtechnik T250). Hienonnuksella pyrittiin paitsi tuottamaan enemmän liuksen kanssa reagoivaa pinta-alaa suhteessa massaan, mutta myös varmistamaan kiintoaineen hyvä sekoitettavuus liuoksessa.

Murskauksen jälkeen näyte seulottiin seulakoneella (Retsch AS300 Control) 250 µm silmäkoon seulalla. Seulalle jäänyt ylite murskattiin ja seulottiin uudelleen. Kuvassa 22 (s. 48) hienonnettua kuonaa. Murskatusta näytemäärästä 98,7 % läpäisi 250 µm:n seulan. Ylite (1,3 %) otettiin erilleen, eikä sitä hyödynnetty liuotuskokeissa.

Kuva 22. Hienonnettua, alle 250 µm teräskuonaa.



5.2 Materiaalin karakterisointi

Taulukkoon 4 (s. 49) on koottu näytteelle ennen liuotustutkimuksia tehdyt analyysit sekä niissä käytettyjen menetelmien kuvaukset.

XRF- ja kokonaispitoisuusanalyysien perusteella saadaan kokonaisvaltainen kuva näytteen sisältämistä alkuaineista ja niiden pitoisuuksista. Menetelmät eivät määritä keveitä alkuaineita, eivätkä ne kerro, millaisina yhdisteinä alkuaineet näytematriisissa esiintyvät.

Vapaa kalsiumoksidi on aktiivista, vapaasti reagoivaa kalsiumoksidia, joka ei ole kiinnittynään tai sitoutuneena muihin yhdisteisiin. Määrityksen perusteella voidaan liuotustutkimuksen tapauksessa arvioida helposti liukenevan kalsiumin määrää kyseisessä näytteessä.

Uuttoliuoksen pH kuvaa näytteen omaa pH-arvoa vesiliuoksessa, ja sen perusteella voidaan ennakoita esimerkiksi näytteen puskurikykyä.

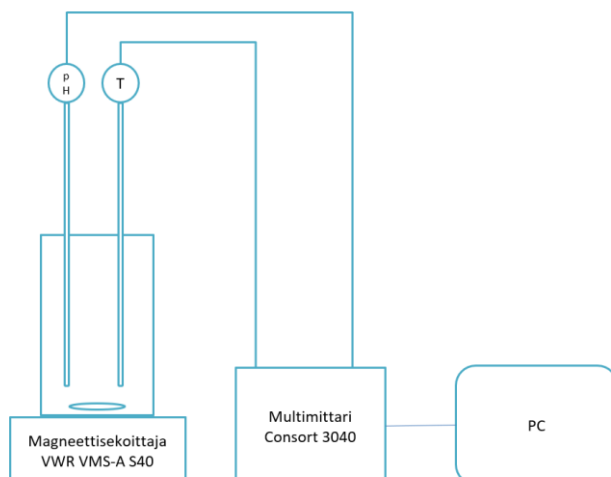
Taulukko 4. Näytteelle tehdyt analyysit ja niiden kuvaukset.

Kuiva-ainepitoisuus	Kuiva-ainepitoisuus määritettiin lämmittämällä rinnakkaisia näytteitä 105 °C uunissa noin yksi vuorokausi. Näytteet punnittiin ennen ja jälkeen kuumennuksen, ja kuiva-ainepitoisuus määritettiin massahäviön perusteella.
Puolikvantitatiivinen röntgenfluoresenssianalyysi (XRF)	Alkuainekoostumus määritettiin käyttäen Panalytical Axios MAX 3 kW röntgenspektrometriä ja puolikvantitatiivista Omnian-ohjelmaa. Menetelmällä määritetään fluori ja sitä raskaammat alkuaineet lukuun ottamatta jalokaasuja, yhteensä 79 alkuainetta. (Eurofins Expert Services Oy, 2020)
Alkuainemääritys (kokonaispitoisuus)	Alkuainemäärityksessä käytettiin standardin SFS-EN 13656 mukaista menetelmää. Siinä kiinteä näyte liuotetaan käyttäen suolahapon, typpihapon sekä fluorivetyhapon seosta, minkä jälkeen näyte mikroaaltolahotetaan. Alkuaineiden pitoisuudet määritetään ICP-MS (<i>inductively coupled plasma mass spectrometry</i>) ja ICP-OES-laitteilla (<i>inductively coupled plasma optical emission spectrometry</i>).
Vapaan kalsiumoksidin pitoisuus	Vapaan kalsiumoksidin pitoisuus määritettiin soveltamalla standardin SFS-EN 451-1:2017 mukaista menetelmää, jossa näytettä keitetään etyyliasetoasetaatin ja 2-butanolin seoksessa. Seos suodatetaan, sakka pestään propanolilla ja suodokseen lisätään bromifenolisinistä indikaattoriksi. Suodos titrataan suolahapolla, jonka kulutuksen perusteella lasketaan vapaan kalsiumoksidin osuus näytteessä. (SFS-EN 451-1/2017, s. 5)
Uuttoliuoksen pH	Menetelmässä kiinteää näytettä ja puhdistettua vettä sekoitetaan L/S-suhteessa 10. Liuoksen pH mitataan kymmenen minuutin sekoituksen jälkeen.

5.3 Kalsiumin liuottaminen

Kalsiumin liuotuskokeet toteutettiin kuvan 23 mukaisilla koejärjestelyillä.

Kuva 23. Liuotuskokeiden koejärjestely.



Ammoniumkloridiliuokset valmistettiin punnitsemalla ja liuottamalla analyysilaatuinen kiinteä ammoniumkloridi NH_4Cl ionivaihdettuun veteen 500 tai 1000 ml mittapullossa siten, että tuotettiin pitoisuuksiltaan 0,5 mol/l, 1 mol/l, 1,5 mol/ ja 2 mol/l liuokset.

Liutuskokeet tehtiin 1000 millilitran dekanterilaseissa. Kokeet tehtiin L/S-suhteella 10 (sanoista *liquid/solid*). L/S-suhde laskettiin kaavalla 13:

Kaava 13

$$L/S = V_l \div m_s$$

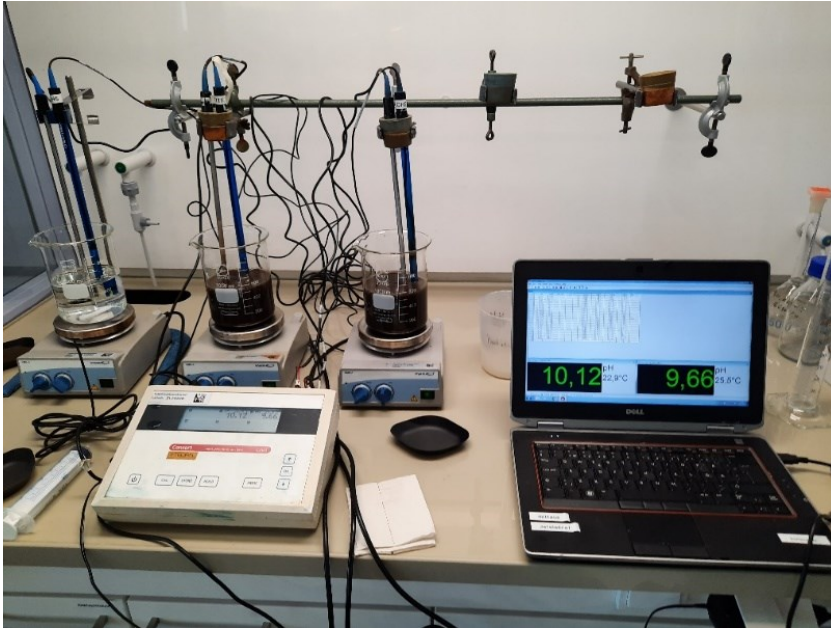
Kaavassa

- V_l on käytetyn nesteen tilavuus (l)
- m_s näytteen massa (kg)

Astiaan lisättiin ensin 500 ml ammoniumkloridiliuosta, jonka jälkeen 50 g kuivaa näytettä. Seosta sekoitettiin magneettisekoittajalla (VWR VSM-A S40) nopeudella 400 rpm. Seoksen pH:ta ja lämpötilaa mitattiin jatkuvasti (multimittari Consort 3040, johon liitetty lämpötilanturi (Van London Phoenix PHO-5651001300UV10) ja pH-elektrodi (Van London Phoenix PHO-PH7V110-XXB-300)) ja mittausdata tallennettiin DIS-1 -ohjelmalla. pH:ta mitattiin liukenemisprosessin stabiiliuden todentamiseksi (ks. luku 4.3).

Välinäytteet otettiin 5, 15, 30 ja 45 minuutin kuluttua kiintoaineen lisäämisestä. Lisäksi analysoitiin loppusuodos (60min). Välinäytteet (20 ml) otettiin mäntäruiskulla, ja ne suodatettiin 0,45 μm ruiskusuodattimella (Whatman FA 30/0,45 CA-S). Analyysia varten suodokset kestävästi väkevällä typpihapolla. Suodoksista analysoitiin hopea-, alumiini-, arseeni-, boori-, barium-, beryllium-, vismutti-, kalsium-, kadmium-, koboltti-, kromi-, kupari-, rauta-, kalium-, litium-, magnesium-, mangaani-, molybdeeni-, natrium-, nikkeli-, fosfori-, lyijy-, rubidium-, antimoni-, seleeni-, pii-, tina-, strontium-, torium-, tallium-, uraani-, vanadiini- ja sinkkipitoisuudet ICP-OES/MS-menetelmällä. Liuoksista analysoitiin alkuaineita laajasti kokonaisliukoisuuden selvittämiseksi.

Kuva 24. Kalsiumin liuotuskokeet.



Kokeen lopuksi liuos suodatettiin imusuodattamalla 0,45 μm nylonmembraanisuodattimella (PALL Nylaflo 0,45 μm). Suodoksesta otettiin näyte ICP-analyysiin, ja sakka kuivattiin petrimaljalla yön yli huoneenlämmössä. Kuivatusta sakasta määritettiin kuiva-ainepitoisuus kuiva-aineanalyysaattorilla (Mettler Toledo HE53) kokeen aikana tapahtuneen massahäviön laskemiseksi.

5.4 Vanadiinin liuottaminen

Vanadiinin liuotuskokeet tehtiin 2 mol/l ammoniumkloridiliuoksella tehdyn liuotuksen jäännösakalle (jäljempänä 2M). Lisäksi samoja liuotuskäsittelyjä testattiin Aalto-yliopistossa pilot-mittakaavan X2PCC-laitteistolla tuotetulle sakalle (jäljempänä Residual slag). Jäännössakat on esitetty kuvassa 25 (s. 52). Sakkojen sisältämien aineiden pitoisuudet analysoitiin XRF:llä.

Kuva 25. Vasemmalla 2 mol/l ammoniumkloridiliuoksella liuotettu jäännössakka (2M), oikealla pilot-laitteistolla tuotettu vastaava sakka (Residual slag).



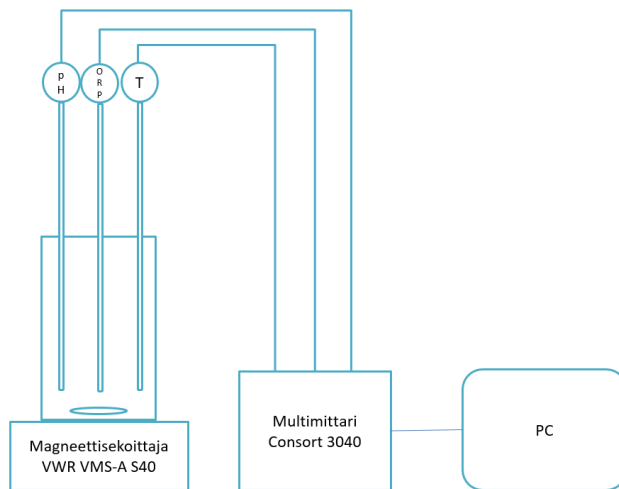
Jäännössakan sisältämän vanadiinin liuotusta testattiin taulukon 5 mukaisilla liuotuskäsittelyillä. Liuotusta testattiin neljällä kirjallisuuskatsauksen perusteella valikoituneella erityyppisellä kemikaalilla (lähteistä Mirazimi, Rashchi & Saba 2015; Peng, Liu & Tao, 2018; Yan ym., 2018; Li ym., 2016), ks. luku 3.1.2. Myös testattavat pitoisuudet valittiin edellä mainittujen lähteiden perusteella. Kokeissa lämpötila, kesto ja L/S-suhde vakioitiin tulosten vertailun helpottamiseksi.

Taulukko 5. Vanadiinin liuotuksessa testatut parametrit.

Liutin	Rikkihappo H_2SO_4	Natriumhydrok- sidi NaOH	Natriumkarbo- naatti Na_2CO_3	Ammoniumkarbo- naatti $(NH_4)_2CO_3$
Pitoisuus, mol/l	2,8	2,5	1,1	6,2
Lämpötila, °C	80	80	80	80
Kesto, h	2	2	2	2
L/S-suhde	10	10	10	10

Vanadiinin liuotuskokeet toteutettiin kuvan 26 (s. 53) mukaisilla koejärjestelyillä.

Kuva 26. Vanadiinin liuotuskokeiden koejärjestelyt.



Kokeissa käytetyt kemikaalit olivat analyysilaatuisia. Liuokset valmistettiin 1000 ml mittapulloissa punnitsemalla tai mittaamalla tarvittava määrä kutakin kemikaalia pitoisuuksiltaan taulukossa 5 (s. 52) mainittujen liuosten valmistamiseksi.

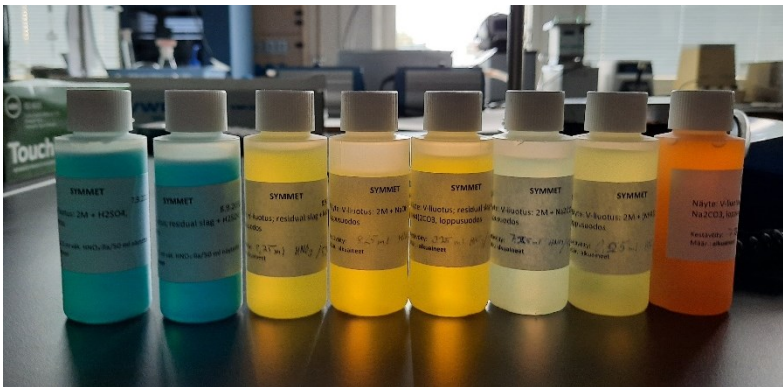
Liuotuskokeet tehtiin 1000 millilitran dekanterilaseissa. Astiaan lisättiin ensin 300 ml rikkihappo-, natriumhydroksidi- tai natriumkarbonaattiliuosta, jonka jälkeen liuos lämmitettiin 80 asteeseen. Kun tavoitelämpötila oli saavutettu, lisättiin 30 g kuivaa näytettä. Poiketen tutkimussuunnitelmasta, ammoniumkarbonaattiliuoksen tapauksessa näyte lisättiin liuoksen saavutettua 70 asteen lämpötilan: liuos alkoi kuohuta voimakkaasti 60 asteessa, ja lämpötila saatiin vain vaivoin nostettua 70 asteeseen tällä koejärjestelyllä. Systemi kuitenkin saavutti tavoitelämpötilan eli 80 astetta noin puoli tuntia näytteen lisäämisen jälkeen.

Liuosta sekoitettiin magneettisekoittajalla (VWR VSM-A S40) nopeudella 400 rpm. Liuoksen pH:ta, redox-potentiaalia ja lämpötilaa mitattiin jatkuvasti (multimittari Consort 3040 johon liitetty lämpötila-anturi (Van London Phoenix PHO-5651001300UV10), pH-elektrodi (Sentek P14/DJ/PC/GJ/NS/SR/TEF) ja redox-elektrodi (Sentek O14/DJ/PC/NS/SR/TEF)) ja mittausdata tallennettiin DIS-1 -ohjelmalla. pH:ta mitattiin liukenemisprosessin etenemisen ja stabiiliuden haarukoimiseksi, redox-arvot taas mitattiin datan tuottamiseksi muuhun projektitoimintaan.

Sekoitusta jatkettiin kaksi tuntia. Kokeen lopuksi kiintoaine erotettiin imusuodattamalla liuos 4–7 µm suodatinpaperilla (Whatman 597 Optima). Suodoksesta otettiin näyte analyysiin, joka suodatettiin 0,45 µm ruiskusuodattimella (Whatman FA 30/0,45 CA-S), ja sakka kuivattiin petrimaljalla yön yli huoneenlämmössä.

Suodoksista analysoitiin hopea-, alumiini-, arseeni-, boori-, barium-, beryllium-, vismutti-, kalsium-, kadmium-, koboltti-, kromi-, kupari-, rauta-, kalium-, litium-, magnesium-, mangaani-, molybdeeni-, natrium-, nikkeli-, fosfori-, lyijy-, rikki-, rubidium-, antimoni-, seleeni-, pii-, tina-, strontium-, torium-, tallium-, uraani-, vanadiini- ja sinkkipitoisuudet ICP-OES/MS-menetelmällä. Alkuaineet analysoitiin laajasti kokonaisliukoisuuden määrittämiseksi. Analysointia varten suodokset kestävöitiin väkevällä typpihapolla. Kestävöidyt näytteet kuvassa 27. Lukuun ottamatta rikkihapolla tehdyn liuotuksen näytteitä, näytteet muuttuivat kestävöitäessä kellertäviksi, jopa lähes oranssiksi. Ennen kestävöintiä kyseiset näytteet olivat lähes värittömiä tai värittömiä.

Kuva 27. Vanadiiniliuotusten kestävöidyt loppusuodoksenäytteet.



6 Tulokset ja niiden tarkastelu

Näytemateriaalille tehtyjen analyysien sekä kokeiden suodosten ja sakkojen analyysitulokset sekä muut kokeiden keskeiset tulokset on käsitelty tässä luvussa.

6.1 Teräskuonalle tehdyt analyysit

Näytteelle tehtyjen analyysien tulokset on esitetty taulukossa 6 (s. 55).

Taulukko 6. Teräskuonanäytteelle tehtyjen analyysien tulokset. XRF-tulokset normalisoitu 100 %:in oksideina.

	XRF [% kuiva-aineesta]
Alumiini, Al	0,6
Fosfori, P	0,3
Kalium, K	0,1
Kalsium, Ca	34,0
Kloori, Cl	<0,1
Kromi, Cr	0,4
Magnesium, Mg	0,5
Mangaani, Mn	2,5
Natrium, Na	<0,1
Niobium, Nb	0,1
Pii, Si	5,7
Rauta, Fe	16,0
Rikki, S	0,1
Strontium, Sr	<0,1
Titaani, Ti	0,6
Vanadiini, V	2,2
Vapaa CaO	10,6 %
Uuttoliuoksen pH	12,7
Kuiva-ainepitoisuus	95,61 %

Näytteelle tehtiin myös kokonaispitoisuusmäärittäminen, mutta sen osalta todettiin, että käytetty kolmen hapon hajotus ei sovellu kyseiselle näytteelle: hajotuksessa liukenemattoman sakan osuus oli 58,3 %, jolloin tuotetusta liuoksesta analysoidut pitoisuudet eivät anna kokonaiskuvaa näytteen sisältämistä aineista tai niiden pitoisuuksista.

XRF-tuloksista havaitaan, että aineiden pitoisuudet vastaavat varsin tarkasti vastaaville kuonille tyypillisiä pitoisuuksia: kalsiumia on noin kolmannes, mikä vastaa oksidimuodossa CaO noin 47 %. Seuraavaksi eniten on rautaa, ja tutkimuksen kannalta keskeisen vanadiinin pitoisuus on 2,2 %. Lisäksi näyte sisältää melko runsaasti piitä. Edellä mainittujen lisäksi mangaanin osuudeksi analysoitiin 2,5 %, muiden määritettyjen aineiden pitoisuudet ovat vähemmän kuin 1 %.

Vapaan kalsiumoksidin pitoisuudeksi määritettiin 10,6 %, mikä vastaa saman tyyppisille kuonille kirjallisuudessa annettujen arvoja. Lisäksi uuttoliuoksen pH-arvo on linjassa korkean kalsiumpitoisuuden kanssa.

6.2 Kalsiumin liuotus

Kalsiumin liuotuskokeiden tuloksia on käsitelty seuraavissa kappaleissa.

6.2.1 Liuenneet aineet

Suodoksista analysoitiin yhteensä 33 alkuaineen pitoisuudet ICP-OES/MS-menetelmällä. Analysoiduista aineista berylliumia, vismuttia, toriumia ja uraania ei havaittu yhdessäkään näytteessä yli määritysrajan, lisäksi 16 ainetta oli kaikissa suodosnäytteissä vähemmän kuin 0,1 mg/l. Alla on käsitelty kalsiumin ja vanadiinin liukenemista testatuissa olosuhteissa, muut aineet ja kokonaisliukoisuus on käsitelty erikseen. Muiden aineiden liukoisuuksia on esitetty liitteessä 1.

Aineiden liukoisuus koeolosuhteissa on laskettu kaavalla 14:

Kaava 14

$$liukoisuus[\%] = \left(\left(m_{liuennut} \times \frac{L}{S} \right) \div m_{alussa} \right) \times 100\%$$

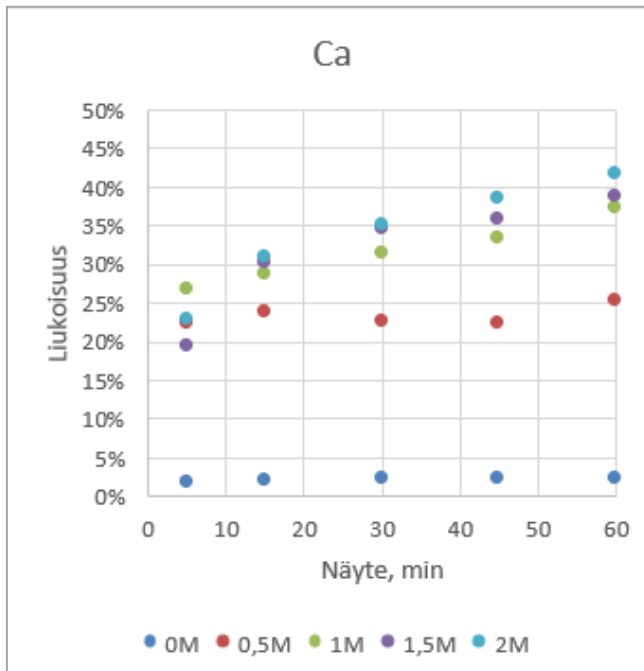
Kaavassa

- $m_{liuennut}$ = aineen pitoisuus suodoksessa (mg/l)
- L/S = nesteen ja kiintoaineen suhde kokeessa (l/kg)
- m_{alussa} = aineen määrä näytteessä (mg/kg)

Kalsium

Kalsiumin liukeneminen eri ammoniumkloridiliuoksen pitoisuuksilla suodosanalyysin tulosten perusteella on esitetty kuvassa 28 (s. 57).

Kuva 28. Kalsiumin liukoisuus kokeiden aikana otetuissa välinäytteissä eri ammoniumkloridiliuospitoisuuksilla.



Kuvaajasta havaitaan, että kalsiumin liukoisuus on alle 1 mol/l ammoniumkloridiliuoksilla huomattavasti heikompi kuin sitä väkevämmillä pitoisuuksilla, joskin pelkkä vesikin liuottaa kalsiumia hieman. Kaikilla pitoisuuksilla huomattava osa liukenemisesta on tapahtunut jo viiden minuutin näytteenoton kohdalla, johon mennessä oli liuennut eri liuosvahvuuksilla noin 20–25% näytteen sisältämästä kalsiumista. Tämän jälkeen nousu on maltillisempaa, tosin kalsiumin kokonaisliukeneminen on jopa kaksinkertaista, kun käsittelyä jatketaan tunnin ajan. Tunnin jälkeen 0,5 mol/l liuoksella oli kalsiumista liuennut noin 25%, sitä vahvemmissa liuoksissa kalsiumin liukoisuus oli noin 40 % kullakin.

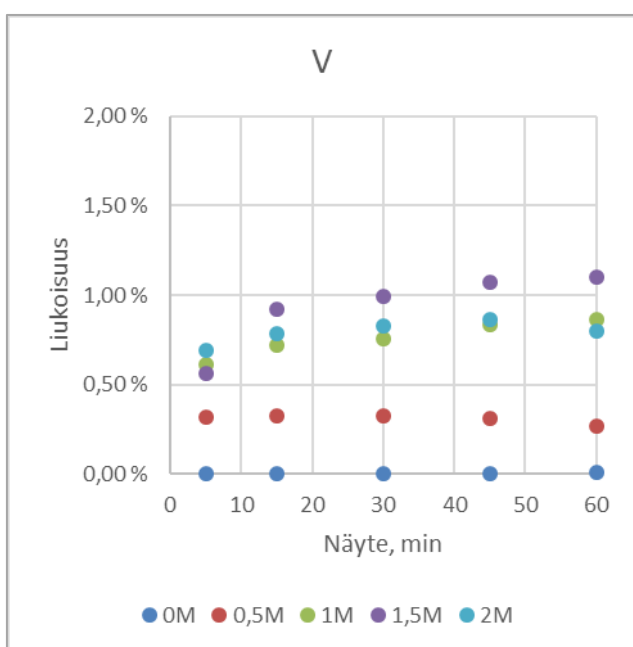
1 mol/l ja sitä suuremmilla pitoisuuksilla keskinäiset erot liuotustehokkuudessa eri näytteenottohetkillä ovat varsin pieniä, erityisesti 1,5 mol/l ja 2 mol/l pitoisuuksilla eroa alkaa näkyä vasta puolen tunnin jälkeen otetuissa näytteissä. Näissäkin erot ovat melko pieniä. Tulosten perusteella kalsiumia liukenee sitä enemmän, mitä vahvempaa ammoniumkloridiliuosta käytetään, mutta erot ovat pieniä, ja varsinkin 1 ja 1,5 mol/l liuoksilla ei näiden tulosten pohjalta voi katsoa toisen olevan toista tehokkaampi.

Tulosten perusteella liuotusajan pidentäminen puolesta tunnista tuntiin on perusteltua, koska väkevimmillä ammoniumkloridiliuoksen pitoisuuksilla liuoksen kalsiumpitoisuus kasvaa koko kokeen ajan. Tämä viittaa myös siihen, että maksimaalista saantoa ei ole vielä tunnin kokeen aikana saavutettu. Lisäksi kalsiumia liukenee tunnin aikana >1 mol/l liuoksilla keskimäärin 5 %-yksikköä enemmän verrattuna siihen, että koe olisi lopetettu puolen tunnin kohdalla. Mahdollisesti kalsiumia liukenisi enemmänkin, jos käsittelyä olisi jatkettu vieläkin pidempään. Sen sijaan vedellä ja 0,5 mol/l liuoksella kalsiumia ei tulosten perusteella liukene lisää ensimmäisen viiden minuutin jälkeen, vaan liuoksen kalsiumpitoisuus pysyttelee samalla tasolla kokeen loppuun asti.

Vanadiini

Kalsiumin liukeneminen eri ammoniumkloridiliuoksen pitoisuuksilla suodosanalyyysien tulosten perusteella on esitetty kuvassa 29.

Kuva 29. Vanadiinin liukoisuus kokeiden aikana otetuissa välinäytteissä eri ammoniumkloridiliuospitoisuuksilla.



Kuvaajasta havaitaan, että kaikilla testatuilla ammoniumkloridiliuoksen pitoisuuksilla vanadiinin liukoisuus jäi erittäin alhaiseksi, eniten vanadiinia liukeni tulosten perusteella käytettäessä 1,5 mol/l liuosta, jonka tapauksessa vanadiinin liukoisuus 60 minuutin kohdalla

oli noin 1,1 %. Tulos on hyvä, sillä tällöin lähes kaikki vanadiini jää sakkaan sen sijaan, että se liukenisi kalsiumin kanssa ja aiheuttaisi näin epäpuhtauksia lopputuotteeseen kalsiumin saostuksen yhteydessä.

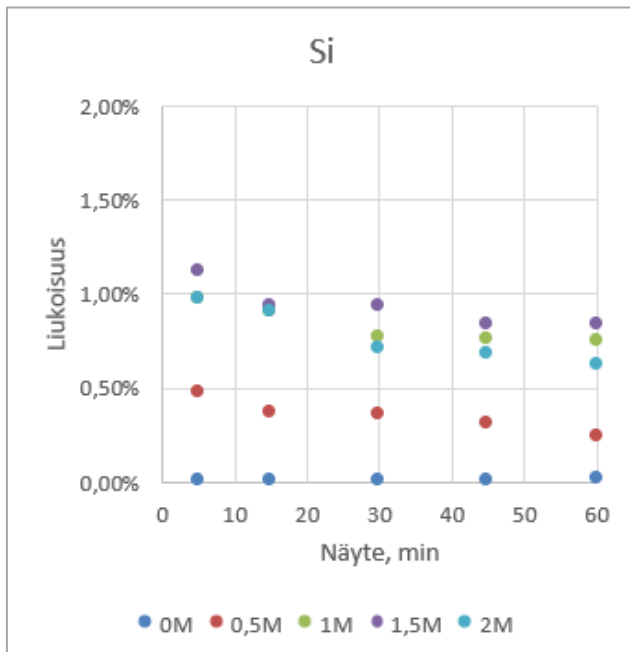
Vesi ei odotetusti kyennyt liuottamaan vanadiinia. Muutoinkin eri liuosvahvuuksien sekä eri aikaan otettujen näytteiden väliset erot ovat hyvin pieniä, eikä niiden perusteella voi tehdä pitkälle meneviä johtopäätöksiä: esimerkiksi 0,5 ja 2 mol/l liuksilla vanadiinin pitoisuus liuksessa näyttäisi näiden tulosten perusteella olevan suurimmillaan 30–45 min kohdalla, mutta kuten mainittua, erot ovat pieniä. Tulosten perusteella käsittelyajan pidentäminen puolesta tunnista tuntiin ei kuitenkaan lisäisi vanadiinin liukenemistä, mikä on jatkokäsittelyn kannalta hyvä.

Muut aineet ja massahäviöt

Muista aineista liukeni lähinnä piitä, sekä strontiumia, natriumia ja kaliumia: kolmen viimeksi mainitun tapauksessa liukoisuudet olivat 2 mol/l liuosta käytettäessä vastaavasti 43, 56 ja 47 %, mutta näitä oli näytteessä vähemmän kuin 0,05 m-% kutakin, joten niiden pitoisuudet liuksessa olivat hyvin pieniä.

Piin liukoisuus kokeiden aikana on esitetty kuvassa 30 (s. 60). Piin kokonaisliukoisuus jäi hyvin alhaiseksi, enimmilläänkin alle prosentti näytteen sisältämästä piistä siirtyi liukseen, mutta näytteen korkeasta piipitoisuudesta johtuen se on kuitenkin merkittävin epäpuhtaus tuotetussa liuksessa. Kuvasta nähdään myös, että analyysitulosten perusteella piin pitoisuus liuksessa olisi korkeimmillaan kokeen alussa, mutta laskisi sen jälkeen. Liuksessa saattaa tapahtua piin osalta sorptiota kalsiumin reagoitua alussa kiivaasti. Myös lämpötilan muuttuminen kokeen aikana on saattanut vaikuttaa piin liukenemiseen (ks. luku 6.2.2). Kuten vanadiininikin kohdalla, käsittelyajan pidentäminen ei siis näyttäisi lisäävän piin liukenemistä, pikemminkin päinvastoin.

Kuva 30. Piin liukoisuus kokeiden aikana otetuissa välinäytteissä eri ammoniumkloridiliuospitoisuuksilla.



Massahäviön todentamiseksi liuotuskokeissa tuotetut sakat kuivattiin ja punnittiin.

Massahäviö kuvaa suoraviivaisesti liuotuskäsittelyn tehokkuutta, vaikka se ei kerro, mitä komponentteja näytteestä on liuennut. Massatsetta tulkitessa tulee ottaa huomioon, että häviö sisältää myös muun kokeen aikaisen, esimerkiksi astioihin jäävän sakan myötä tapahtuvan häviön, jolloin saatu tulos on suuntaa antava.

Liuenneen kiintoaineen osuus laskettiin kaavalla 15:

Kaava 15

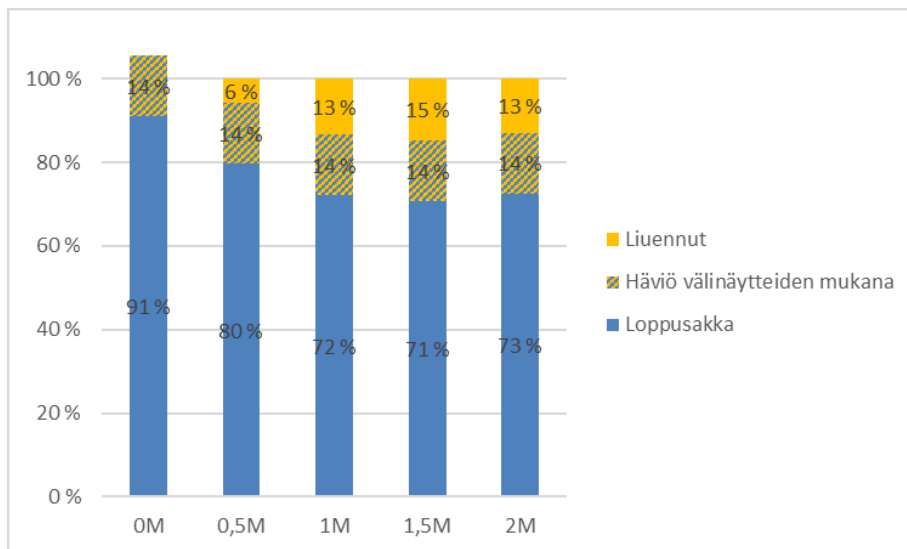
$$m_{\text{liuennut}} = m_{\text{alussa}} - m_{\text{lopussa}} - (4vc)$$

Kaavassa

- m = kiintoaineen massa (g),
- v = välinäytteiden massa (20 g)
- c = liuoksen kiintoainepitoisuus (%)

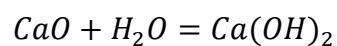
Laskentaa varten liuoksen tiheydeksi oletettiin 1 g/ml.

Kuva 31. Laskennalliset massahäviöt 60 min kokeen aikana eri liuosvahvuuksilla.



Kuvasta 31 havaitaan, että ammoniumkloridiliuoksen pitoisuuden ollessa alle 1 mol/l on kiintoaineen massahäviö jopa puolet vähäisempää verrattuna väkevämpiin pitoisuuksiin. Lisäksi havaitaan, että ionivaihdetulla vedellä liuotettu näyte jopa kasvattaa massaansa. Tämä selittyy osittain sillä, että näytteen sisältämä kalsiumoksidi sammuu eli reagoi veden kanssa, jolloin muodostuu kalsiumhydroksidia (kaava 16). Teoreettisesti tämä massalisäys selittyy jo näytteen sisältämän vapaan kalsiumoksidin reagoidessa veden kanssa.

Kaava 16

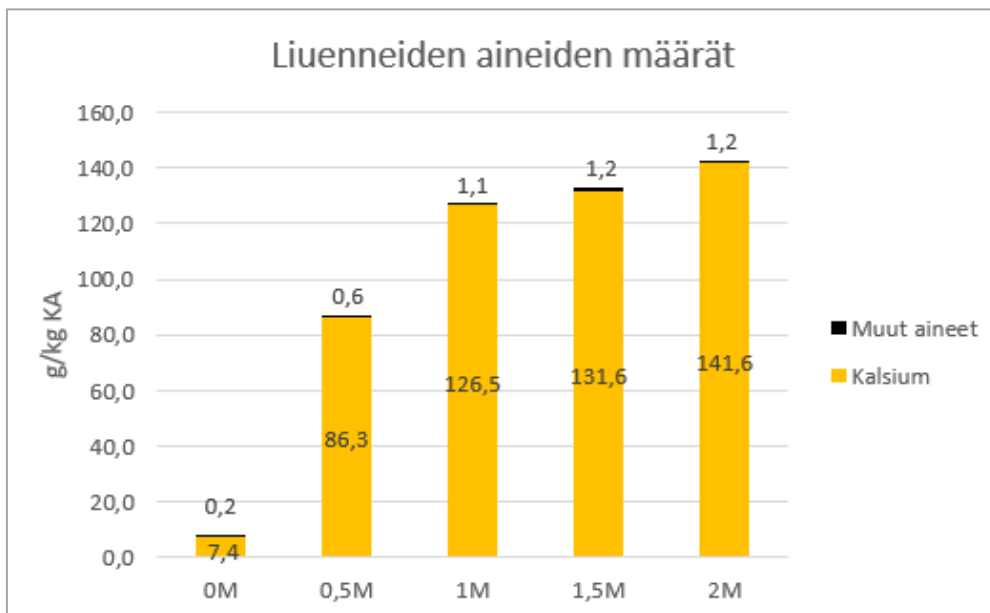


Pitoisuuksiltaan väkevämmillä liuksilla massahäviöt ovat laskennallisesti 13–15 %. Häviöiden perusteella liuotuksen tehokkuus siis ei nousisi samassa suhteessa liuoksen väkevyyden mukaan, mikä on linjassa kalsiumin liukoisuuden kanssa.

Kuvassa 32 (s. 62) on esitetty analyysitulosten perusteella laskettu todellinen massahäviö. Kuva havainnollistaa selkeästi, että ammoniumkloridi on erittäin selektiivinen kalsiumille ja epäpuhtauksien määrä liuoksessa on hyvin pieni: esimerkiksi 2 mol/l ammoniumkloridiliuksella yli 99 % liuenneesta aineesta on kalsiumia. Vertaamalla laskennallista massahäviötä ja liuenneiden aineiden määriä voidaan todeta, että pelkkään kuiva-aineen määrän muutokseen perustuva laskenta antaa varsin hyvän kuvan liukenevien

aineiden kokonaismäärästä. Tulee kuitenkin muistaa, että liuoksista analysoitiin vain 33 alkuainetta, joten kuva 32 sisältää vain noiden aineiden liuenneet määrät. Lisäksi materiaalista on saattanut liueta myös muita aineita, joita tässä ei analysoitu.

Kuva 32. Liuenneiden aineiden kokonaismäärät g/kg kuivaa näytettä eri liuospitoisuuksilla (60min).

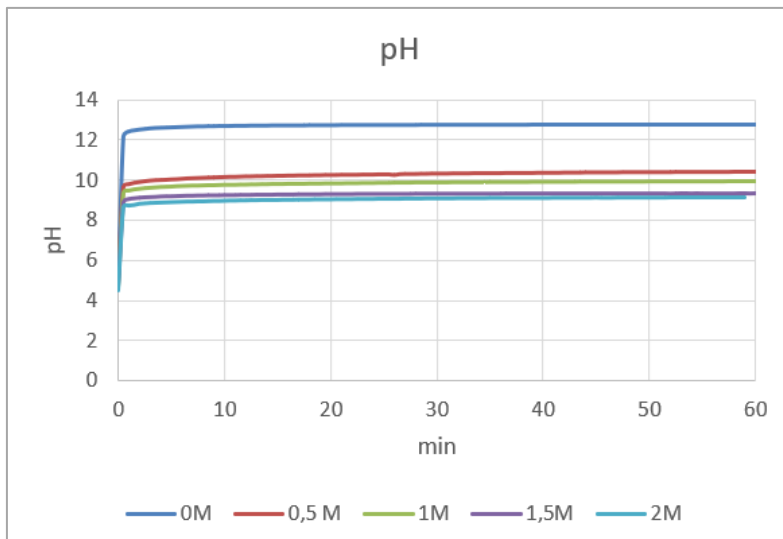


Lisäksi 2 mol/l -liuotuksen jäännösakalle tehtiin myös XRF-analyysin, jonka tulokset on käsitelty luvussa 6.3.1.

6.2.2 Olosuhteet kokeen aikana

Kuvaajissa 33–34 (s. 63–64) on esitetty pH- ja lämpötiläkäyrät kokeiden aikana eri liuotinvahvuuksilla.

Kuva 33. pH:n muutokset kokeen aikana eri ammoniumkloridiliuoksen pitoisuuksilla.

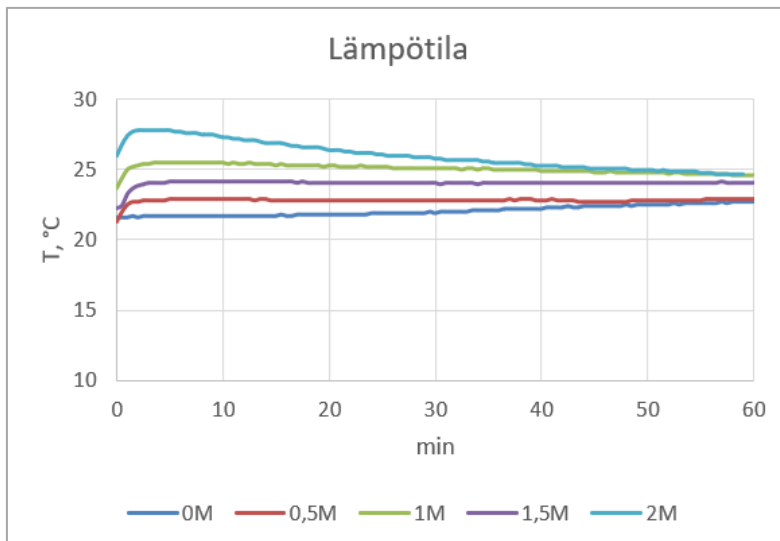


Käytettyjen liuosten pH ennen näyttemateriaalin lisäystä oli 4,2–5,2. Kaikilla testatuilla pitoisuuksilla pH nousi selvästi emäksiseksi välittömästi näytteen lisäämisen jälkeen. Ionivaihdetulla vedellä pH nousi korkeimmaksi, noin 12,8, mikä vastaa täysin ennakkoon tehtyä uuttoliuoksen pH-määrittelyn tulosta.

Lisäksi voidaan havaita, että pH ei juurikaan muutu ajan suhteen, vaan se saavuttaa stabiiliuden ensimmäisten minuuttien aikana, jonka jälkeen muutokset ovat muutamien desimaalien luokkaa. Tämä osaltaan indikoi myös sitä, että valtaosa liukenemisestä ja muista liuoksessa tapahtuvista reaktioista tapahtuu heti liuotuksen alussa näytteen lisäämisen jälkeen.

Samaa havaintoa puoltaa myös lämpötilan käyttäytyminen (kuva 34, s. 64): kokeen alussa lämpötila nousi tilapäisesti erityisesti suuremmilla ammoniumkloridiliuoksen pitoisuuksilla, jonka jälkeen lämpötila alkoi palautua kohti huoneen lämpötilaan (22°C). Lämpötilan nousu oli voimakkainta väkevimmällä testatulla liuospitoisuudella, mikä viittaa kiivaampaan reaktioon. Käytettäessä puhdasta vettä tällaista nousua ei havaittu, vaan lämpötila muuttui hitaasti koko kokeen ajan. Lämpötilan hidas nousu kokeen aikana johtuu todennäköisesti magneettisekoittajan tuottamasta hukkalämmöstä.

Kuva 34. Lämpötilan muutokset kokeen aikana eri ammoniumkloridin liuospitoisuuksilla.



6.3 Vanadiinin liuotus

Vanadiinin liuotuskokeiden tulokset on käsitelty seuraavissa kappaleissa.

6.3.1 Jäännössakkojen koostumus

Taulukossa 7 (s. 65) on esitetty vanadiinin liuotuskokeissa tutkittujen materiaalien koostumus XRF-analyysin tulosten perusteella.

Taulukko 7. Vanadiiniliuotuskokeiden syötemateriaalien koostumus. Pitoisuudet on normalisoitu 100 %:in oksideina.

Näyte	XRF [% kuiva-aineesta]	
	2M	Residual slag
Alumiini, Al	0,7	0,8
Fosfori, P	0,5	0,7
Kalium, K	0,1	0,1
Kalsium, Ca	24,0	27,0
Kloori, Cl	4,1	0,9
Kromi, Cr	0,5	0,5
Kupari, Cu	0,0	<0,1
Magnesium, Mg	0,8	0,6
Mangaani, Mn	3,1	2,7
Natrium, Na	<0,1	0,1
Niobium, Nb	0,1	0,1
Pii, Si	8,8	8,2
Rauta, Fe	20,0	20,0
Rikki	0,1	0,1
Strontium, Sr	0,0	<0,1
Titaani, Ti	0,8	0,6
Vanadiini, V	2,7	3,1
Kuiva-ainepitoisuus	89,55 %	98,56%

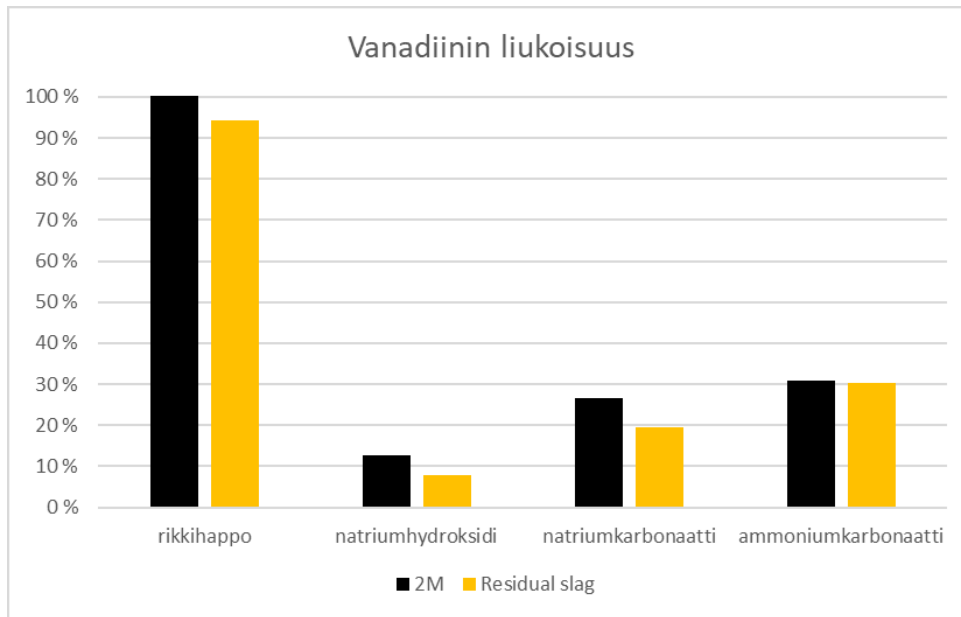
Testatut materiaalit olivat koostumukseltaan XRF-tulosten perusteella hyvin toistensa kaltaiset, lukuun ottamatta klooripitoisuutta; ero johtunee kalsiumin liuotuksessa käytetystä ammoniumkloridiliuoksesta, ja siitä, että 2M-sakalle ei ole suoritettu mitään huuhteluita tai pesuja ennen kuivausta ja analysointia. Sen sijaan Residual slag -näyte on todennäköisesti pesty ennen kuivausta.

Verrattuna teräskuonan koostumukseen ennen ammoniumkloridiliuotusta, kaikkien analysoitujen aineiden pitoisuus on kasvanut kalsiumia lukuun ottamatta. Silmiinpistävästi on lisääntynyt kloorin osuus, mikä johtuu edellä mainitusta syystä. Vanadiinin osuus jäännössakassa oli noin 2,7 %, kun käsittelemättömässä teräskuonassa se oli 2,2 %.

6.3.2 Vanadiinin liukeneminen

Vanadiinin liukoisuus testatuilla kemikaaleilla on esitetty kuvassa 35 (s. 66). Muiden aineiden tuloksia on esitetty liitteessä 2.

Kuva 35. Vanadiinin liukoisuus testatuissa olosuhteissa.



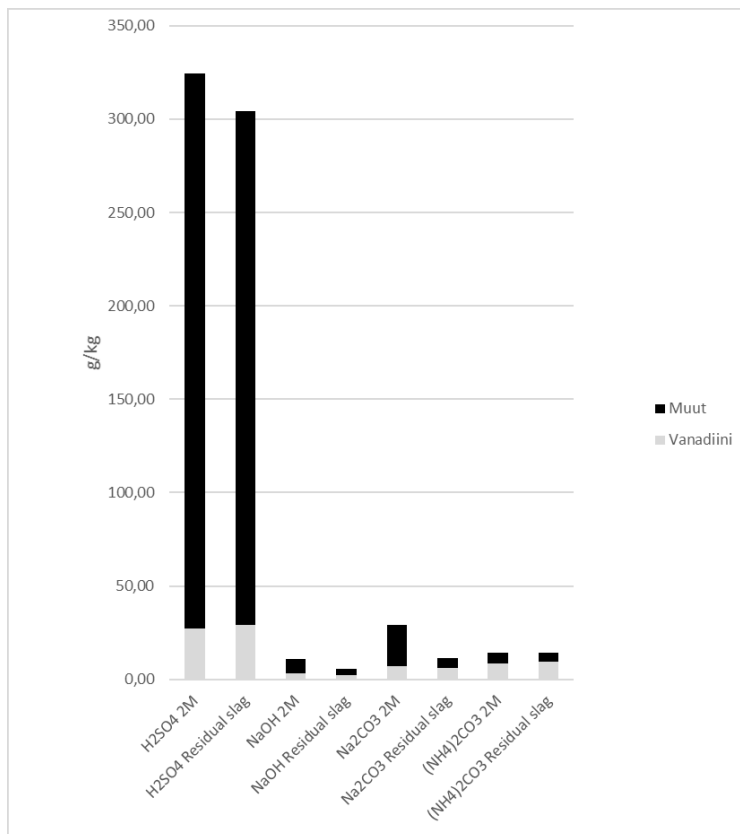
Kuvasta 35 havaitaan, että testatuista kemikaaleista kyseisissä olosuhteissa rikkihappo on selvästi tehokkain liottamaan vanadiinia: näytteen 2M tapauksessa jopa 100 % näytteen sisältämästä vanadiinista liukeni kokeen aikana. Myös Residual slag -näytteen vanadiinista liukeni liuosanalyyysien perusteella noin 94 %. Näin ollen rikkihappo oli selvästi tehokkaampi kuin muut testatut liuotusreagenssit.

Tulosten perusteella seuraavaksi tehokkain oli ammoniumkarbonaatti, joka liuotti noin kolmanneksen vanadiinista. Kullakin testatulla reagenssilla saavutettiin molemmilla näytteillä suunnilleen samansuuruinen liukeneminen.

6.3.3 Muiden aineiden liukeneminen

Valitut kemikaalit liuottivat näytteistä eri aineita vaihtelevissa määrin. Rikkihappoliuotuksen aikana näytteestä liukeni noin kolmannes, kun taas natriumhydroksidia käytettäessä näytteestä liukeni kaikkiaan vain noin 5–10 g/kg näytettä. Kuvassa 36 (s. 67) on esitetty analysoitujen aineiden lienneet määrät kuiva-ainetta kohti. Rikin sekä natriumin osalta on tulosten laskennassa otettu huomioon liuotuksessa käytettyjen kemikaalien vaikutus analysoituihin pitoisuuksiin.

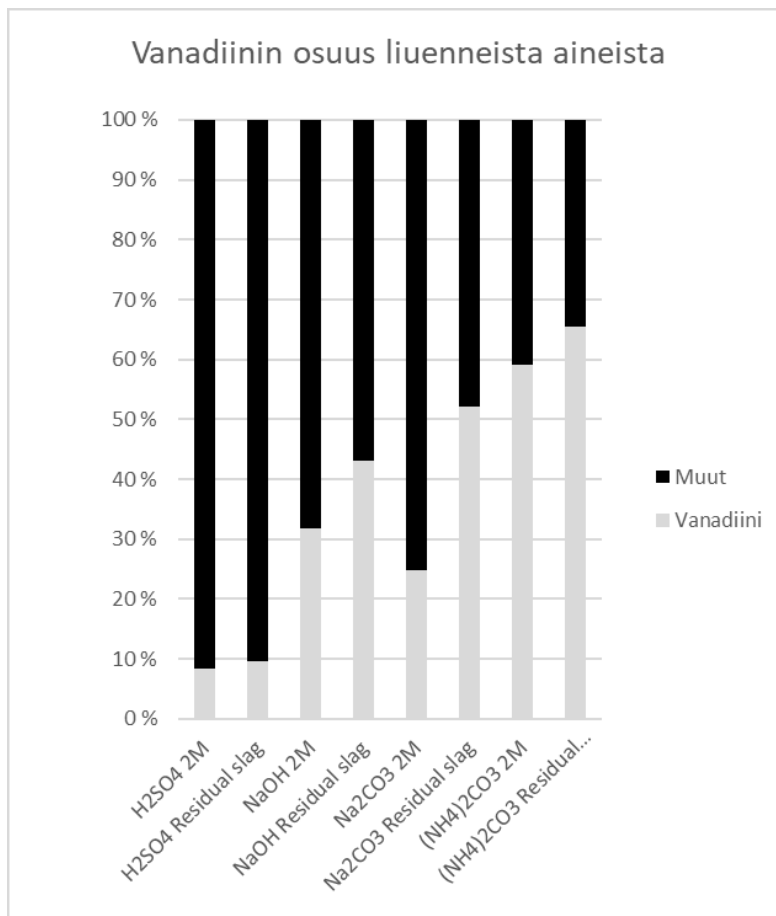
Kuva 36. Liuenneiden aineiden määrät kokeiden aikana eri kemikaaleilla.



Kuvasta 36 voidaan havaita, että vaikka rikkihappoa käytettäessä vanadiinia liukenee eniten, sisältää tuotettu liuos huomattavissa määrin muita aineita epäpuhtauksina. Kuvassa 37 (s. 68) on havainnollistettu kunkin testatun kemikaalin selektiivisyyttä vanadiinin suhteen: rikkihappoa käytettäessä vain noin 10 % liuenneesta aineesta on vanadiinia, kun ammoniumkarbonaatilla vastaava luku on 2M-näytteellä 59 % ja Residual slagilla jopa 64 %.

Lisäksi kuvaajista 36 ja 37 huomataan, että muiden aineiden kuin vanadiinin liukenemisessä on huomattaviakin eroja näytteiden välillä: erityisesti natriumkarbonaattiliuotuksessa näytteiden välinen ero on moninkertainen. Liuosanalyyysien tulosten perusteella ero johtuu lähes yksinomaan erosta piin liukenemisessä. Myös natriumhydroksidia käytettäessä näytteiden välinen ero muiden liuenneiden aineiden kuin vanadiinin liuenneissa määrissä johtuu enimmäkseen piistä. Oletettavasti pesukäsittelyn puuttuminen 2M-sakan tapauksessa jättää piin muotoon, jossa se tuottaa natriumhydroksidin tai natriumkarbonaatin kanssa liukoisen yhdisteen.

Kuva 37. Valittujen kemikaalien selektiivisyys vanadiinille.

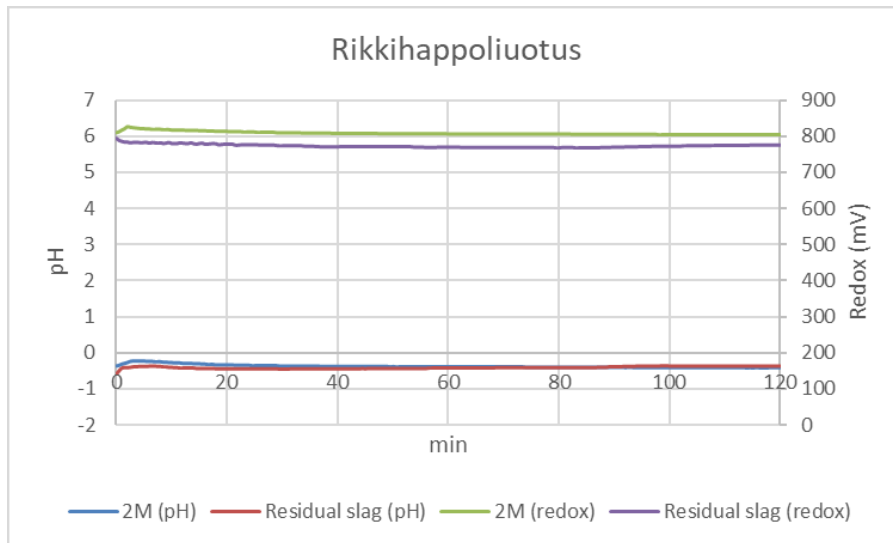


6.3.4 Olosuhteet kokeiden aikana

Jäännössakoille tehtyjen kokeiden aikana mitattiin ja tallennettiin jatkuvasti pH-, redox- sekä lämpötilatietoja. Kyseisiin parametreihin liittyvät havainnot on käsitelty seuraavissa kappaleissa. pH:n ja redox-potentiaalin mittausten osalta tuloksiin liittyy tavallista suurempaa epävarmuutta, sillä kokeet tehtiin 80 asteessa, joka on kyseisten elektrodien suositellun käyttölämpötilan yläraja.

Kuvissa 38–41 (s. 69–72) on esitetty pH- ja redox-arvojen muutokset kokeiden aikana eri kemikaaleja käytettäessä. Redox-arvot ilmoitettu suhteessa standardivetyelektrodiin.

Kuva 38. pH ja redox liuotuskokeen aikana käytettäessä rikkihappoa (2,8M)

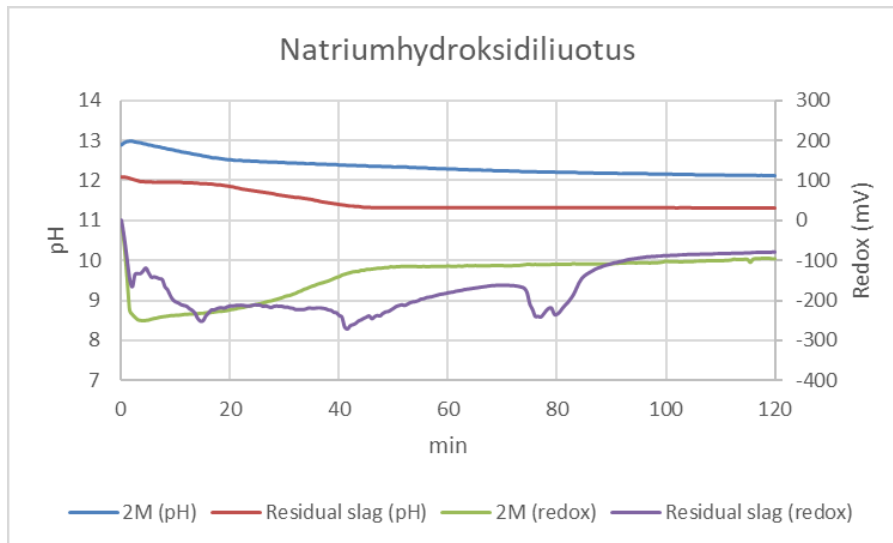


Rikkihappoliuoksen mitattu ominais-pH ennen näytteen lisäämistä oli noin -0,5. pH nousi hieman näytteen lisäyksen yhteydessä, palaten kuitenkin lähes lähtötasolle kokeen aikana. pH ei vaihdellut kokeen aikana, vaan pysyi hyvin stabiilina. pH:n mittaukseen liittyy tässä tapauksessa huomattavaa epävarmuutta, sillä mitattu lukema oli kalibroinnin ulkopuolella (kalibrointi 1,68/4,01/7,00), lämpötila oli kyseisten elektrodien ylärajalla, sekä pH elektrodin viitteellisten raja-arvojen ulkopuolella (0–14).

Redox-potentiaali pysyi myös hyvin vakaana läpi kokeen, pysytellen noin 800 mV tuntumassa. Pientä vaihtelua tapahtui ainoastaan välittömästi näytteen lisäyksen jälkeen, muuten olosuhteet pysyivät voimakkaan hapettavina läpi kokeen.

pH:n ja redox-potentiaalın perusteella ei voida esittää arveluita liukenemisreaktioiden nopeudesta, vaan olosuhteet pysyivät näiltä osin hyvin vakaina koko kokeen ajan.

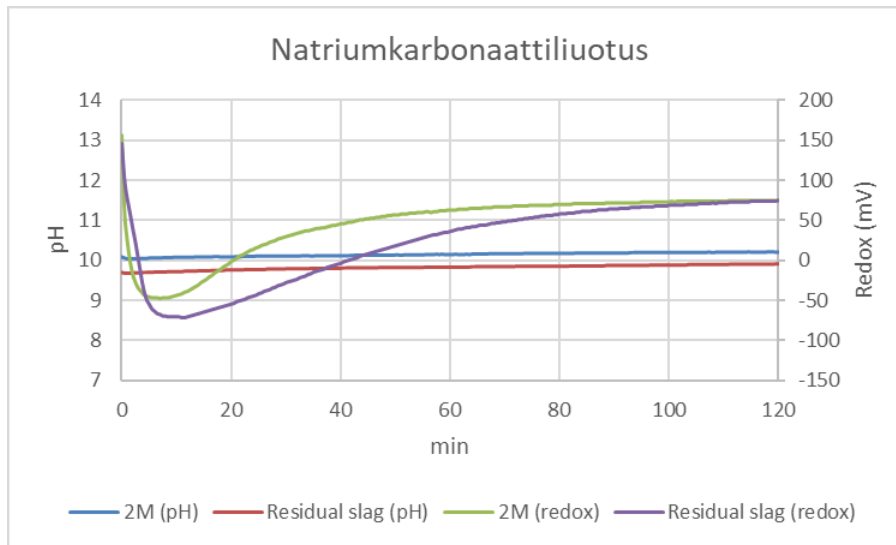
Kuva 39. pH ja redox liuotuskokeen aikana käytettäessä natriumhydroksidiliuosta (2,5M).



Kokeen alussa natriumhydroksidiliuoksen mitattu pH ennen näytteiden lisäämistä oli noin 12,8. Näytteiden lisäämisen jälkeen pH erosi eri näytteiden välillä, eron ollessa alusta lähtien noin 1 pH-yksikön luokkaa. pH laski molemmilla näytteillä noin yhden pH-yksikön verran kokeen ensimmäisten 40 minuutin aikana, pysytellen sen jälkeen tasaisena.

Redox-potentiaalissa havaittiin kokeen aikana huomattavaa vaihtelua erityisesti Residual slagin tapauksessa. Mittauslukeman heittely johtuu todennäköisesti kuitenkin mittauspään ja sitä suojaavan bulb-guardin väliin juuttuneesta kiintoainepaakusta, joka havaittiin elektrodeja puhdistettaessa. Redox-potentiaali asettui kuitenkin samalla tasolla molemmilla näytteillä noin 1,5 tuntia näytteiden lisäämisestä. Tämän jälkeen olosuhteet pH:n ja redox-potentiaalilta pysyivät muuttumattomina.

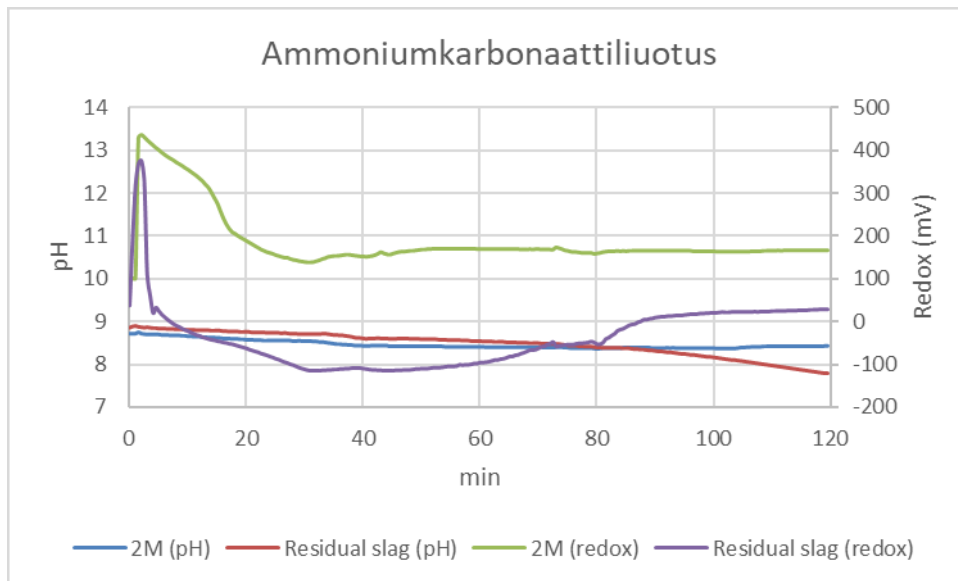
Kuva 40. pH ja redox liuotuskokeen aikana käytettäessä natriumkarbonaattiliuosta (1,1M).



Natriumkarbonaattiliuoksen pH ennen näytteen lisäämistä oli noin 10,0. pH pysyi erittäin tasaisena läpi kokeen, edes näytteen lisääminen ei aiheuttanut heiluntaa mitattuun lukemaan. Näytteen välinen ero oli alusta saakka noin 0,3–0,4 yksikköä, ja sekin pysyi lähes samana läpi kokeen.

Redox-potentiaali taas putosi alussa jopa 200 mV näytteen lisäämisen jälkeen liuoksen omasta redox-arvosta 150 mV noin arvoon -50 mV, päätyen kokeen lopuksi noin 70 mV. Mittauskäyrässä voidaan havaita selkeästi näytteen vaikutus, sekä se, että systeemi saavutti kahden tunnin aikana tasapainotilan, eikä redox- tai pH-arvojen osalta havaita juurikaan muutosta enää kokeen viimeisten 30 minuutin aikana.

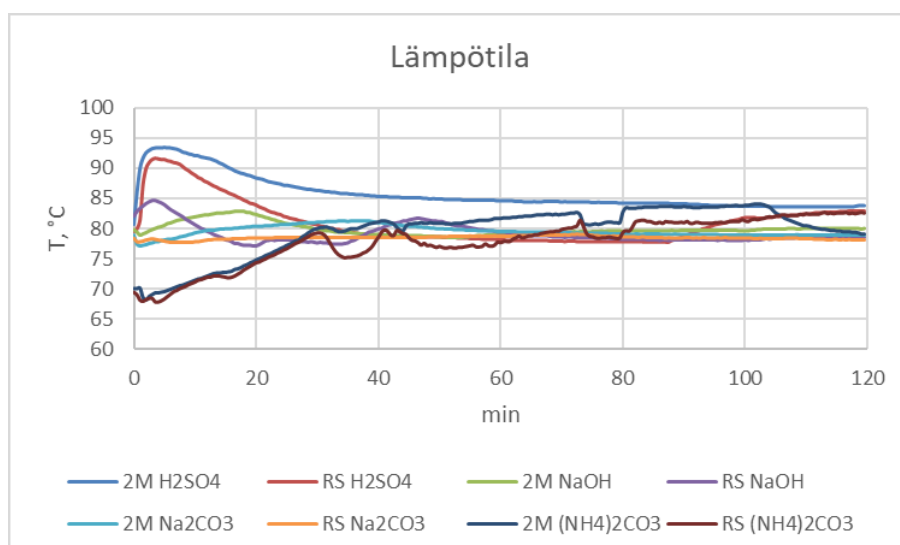
Kuva 41. pH ja redox liuotuskokeen aikana käytettäessä ammoniumkarbonaattiliuosta (6,2M).



Ammoniumkarbonaattiliuoksen pH oli ennen näytteiden lisäämistä noin 8,8. pH ei juurikaan muuttunut näytteitä lisättäessä, mutta molempien kohdalla voidaan havaita pH:n hienoinen lasku kokeen edetessä. Tämä johtunee osittain jo pelkästään siitä, että ammoniumkarbonaatti hajoaa ammoniakiksi ja hiilidioksidiksi karaten liuoksesta kokeen aikana, ja kokeen aikainen haihdunta olikin silmin nähden merkittävämpää kuin muilla testatuilla kemikaaleilla. Näin ollen ammoniumkarbonaatilla ei varsinaisesti saavutettu stabiileja olosuhteita verrattuna muihin testattuihin kemikaaleihin.

Ammoniumkarbonaattiliuotuksen parametrien valinnassa käytetyssä artikkelissa (Li ym., 2010) tosin mainittiin, että näin väkevän ammoniumkarbonaattiliuos muuttuu liian epävakaaksi liuotusprosessin kannalta vasta lämpötilan ollessa yli 90 astetta, mikä poikkeaa täysin nyt tehdyistä havainnoista. Lisäksi ammoniumkarbonaatin tiedetään hajoavan jo 58 asteessa (National Center for Biotechnology Information, 2021). Tämän perusteella vaikuttaakin siltä, että Li ym. ovat toteuttaneet kokeensa nyt testatusta poikkeavalla tavalla, ja todennäköisesti myös lisänneet kiintoainenäytteen liuokseen heti alussa, jolloin he eivät ole kohdanneet ammoniumkarbonaatin hajoamisesta johtuvia ongelmia samoin kuin tässä tutkimuksessa.

Kuva 42. Lämpötila vanadiinin liotuskokeiden aikana.



Kuvassa 42 on esitetty lämpötilakäyrät kokeiden aikana. Rikkihappoa sekä natriumhydroksidia käytettäessä liuoksen lämpötila nousi, kun kiintoaine lisättiin liuokseen. Rikkihapon tapauksessa lämpötila nousi jopa yli 90 asteeseen, josta se laski hitaasti takaisin 80 asteeseen. Natriumhydroksidin kohdalla nousu oli maltillisempaa.

Natriumkarbonaattiliuoksella näytteen lisääminen ei vaikuttanut lämpötilaan, vaan se pysyi vakaana koko kokeen ajan.

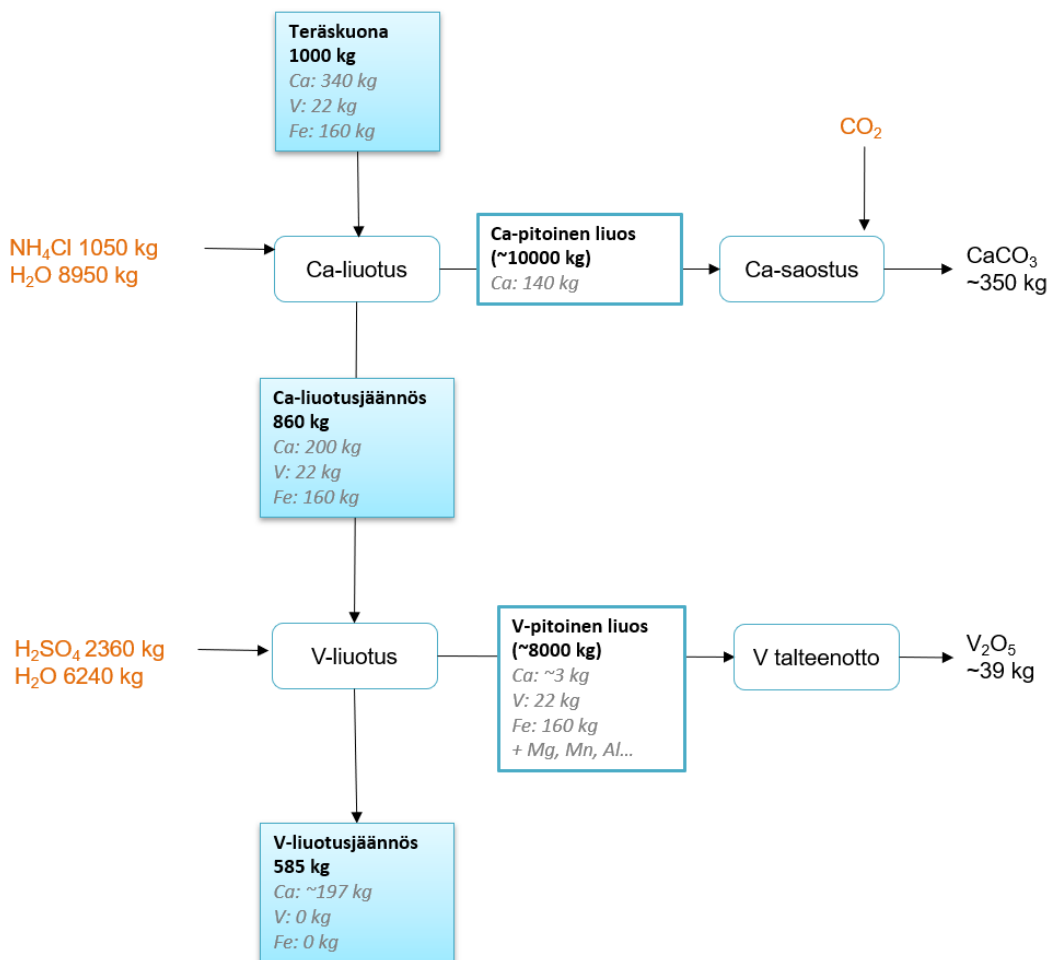
Ammoniumkarbonaattiliuoksen kohdalla näyte lisättiin liuokseen tutkimussuunnitelmasta poiketen jo lämpötilan ollessa 70 astetta, sillä liuos alkoi kuplia voimakkaasti ammoniumkarbonaatin hajotessa 60 asteessa, ja lämpötila saatiin vain vaivoin nostetuksi 70 asteeseen nyt käytetyllä koejärjestelyllä. Koska liuoksen lämpötila ei noussut yli 70 asteesta, näyte päätettiin lisätä, vaikka tavoitelämpötilaa ei oltukaan saavutettu. Näytteen lisäämisen jälkeen lämpötila alkoi kuitenkin hitaasti nousta, ja noin 30 minuuttia näytteen lisäämisestä lämpötila oli saavuttanut 80 astetta. Tämänkin jälkeen lämpötilan ylläpito tällä koejärjestelyllä oli haastavaa, ja lämpötila pyrki jatkuvasti laskemaan alle 80 asteesta. Lisäksi jo tavoitelämpötilan saavuttamiseen mennessä liuosta oli haihtunut huomattavan paljon, vaikka haihtumista pyrittiinkin minimoimaan tiivistämällä astian kantta ja siinä olevia läpivientejä.

6.4 Tulosten yhteenveto

Tulosten perusteella kalsiumin ja vanadiinin tehokkaimman liuottamisen kannalta kannattaisi kaksivaiheisessa prosessissa liuotettaessa partikkelikooltaan yli 250 µm teräskuonaa nyt testatuin parametrein käyttää 2 mol/l ammoniumkloridiliuosta kalsiumin liuottamiseen ja 2,8 mol/l rikkihappoliuosta vanadiinin liuotuksessa. Rikkihappoa käytettäessä tosin vanadiinin talteenotto nousee haasteeksi, sillä kuten edellä on mainittu, liuottaa rikkihappo runsaasti muitakin aineita kuin vanadiinia.

Kuvassa 43 on esitetty tutkimuksessa testattuja parametreja käyttäen kaavio laskennallisista materiaali- ja ainevirroissa käsiteltäessä 1000 kiloa teräskuonaa.

Kuva 43. Ainetaseet testatuilla parametreilla käytettäessä rikkihappoa.



7 Päätelmät ja pohdinta

Kalsiumin ja vanadiinin liuottaminen tällä konseptilla on mahdollista. Näytteen sisältämästä kalsiumista noin 40 % onnistuttiin liuottamaan, mikä on kohtalaisen hyvä tulos, mutta optimoinnin varaa jää. Vanadiinista onnistuttiin liuottamaan jopa 100 %, joten ajateltaessa pelkästään vanadiinin liuotustehokkuutta, tulos on odotettuakin parempi.

Rikkihappoliuotuksen käyttökelpoisuus isommassa mittakaavassa tosin on kyseenalaista, sillä se liuottaa noin kolmanneksen koko kiintoaineesta, mm. kaiken näytteen sisältämän raudan ja runsaasti magnesiumia ja mangaania. Näin ollen tuotettu liuos sisältää halutun vanadiinin ohella runsaan kirjon muita aineita, jotka tekevät vanadiinin talteenotosta haastavaa.

7.1 Kalsiumin liuotuskokeet

Verrattaessa saatuja tuloksia kalsiumin liukenemisen osalta pienemmällä partikkelikoolla tehtyihin kokeisiin (Owais ym., 2019) havaittiin, että kalsiumin liukeneminen ei ole partikkelikooltaan $>125 \mu\text{m}$ kuonalla merkittävästi hitaampaa kuin hienommaksi ($50\text{--}125 \mu\text{m}$) jauhetulla kuonalla. On kuitenkin huomattava, että tässä työssä näyte sisältää partikkelit kooltaan $0\text{--}250 \mu\text{m}$, jolloin tuloksia ei voida verrata suoraviivaisesti aiempaan tutkimukseen, jossa tutkittavat näytteet sisälsivät vain tietynkokoisia partikkeleita. Owais ym. (2019) saavuttivat kalsiumin osalta 1,5 ja 2 mol/l liuoksilla 30 min kohdalla 30–40 % liukenemisen, kun nyt tutkitun, $< 250 \mu\text{m}$ kuonan liukoisuudet ovat vastaavasti 34,6 ja 35,1 %. Sen sijaan alle $50 \mu\text{m}$ kuonalla liukoisuus oli heidän kokeissaan 30 min kohdalla yli 50 %.

Tunnin kokeen aikana käytettäessä 2 mol/l ammoniumkloridiliuosta saavutettiin noin 42 % liukoisuus kalsiumin osalta. Verrattaessa tulosta yllä mainittuihin tuloksiin, voidaan todeta, että pidentämällä käsittelyaikaa voidaan karkeammallakin ($<250 \mu\text{m}$) kuonalla saavuttaa kalsiumin osalta vastaava saanto kuin käytettäessä lyhyempää käsittelyaikaa ja hienompaa ($<125 \mu\text{m}$) kuonaa. Kalsiumin saanto jää kuitenkin merkittävästi erittäin hienoksi ($<50 \mu\text{m}$) jauhetulla kuonalla saaduista tuloksista.

Voidaan siis todeta, että hienonnus alle $50 \mu\text{m}$ parantaa liukoisuutta huomattavasti, kun taas pidemmällä käsittelyajalla saavutetaan korkeampi saanto myös karkeammalla kuonalla. Näin

ollen onkin lähinnä teknistaloudellinen kysymys, onko edullisempaa käyttää energiaa hienontamiseen vai aikaa liuottamiseen.

Tuloksista havaittiin myös, että käytettäessä 1 mol/l ja sitä väkevämpiä ammoniumkloridiliuoksia, kunkin suodosnäytteen kalsiumpitoisuus oli edellistä suurempi. Näin ollen olisikin mielekästä testata ns. maksimaalista saantoa tällä koejärjestelyllä, jatkamalla käsittelyä, kunnes liuoksen kalsiumpitoisuus ei enää kasva. Saatujen tulosten perusteella tunnin kokeen aikana ei vielä saavutettu maksimaalista liukenemistä.

7.2 Vanadiinin liuotuskokeet

Vanadiinin liuottamisessa testatuista vaihtoehdoista rikkihappoliuotus oli selvästi tehokkain liuottamaan vanadiinia. Rikkihappo kuitenkin odotetusti liuotti huomattavissa määrin myös useita muita tutkitun materiaalin sisältämiä aineita, mm. rautaa, alumiinia, mangaania ja magnesiumia. Esimerkiksi näytteen sisältämä rauta liukeni analyysitulosten perusteella täysin, mikä taas tarkoittaa vanadiinin talteenoton kannalta liuoksen huomattavaa puhdistus- ja esikäsittelytarvetta.

Muut testatut liuotuskäsittelyt eivät olleet vanadiinin liuottamiseksi yhtä tehokkaita: rikkihapon jälkeen toiseksi tehokkain oli ammoniumkarbonaatti, joka liuotti näytteen sisältämästä vanadiinista noin 30 %. Muut olivat tätäkin heikompia. Niiden vahvuutena on kuitenkin selektiivisyys: rikkihappo liuotti kiintoaineesta noin kolmanneksen, kun muita kemikaaleja käytettäessä liukeni noin 1–3 %, ja rikkihappoa käytettäessä vanadiinin osuudeksi liuenneista aineista jäi noin 10 %, kun esimerkiksi ammoniumkarbonaatilla vastaava luku oli noin 60 %. Näin ollen ammoniumkarbonaattiliuotuksella tuotettu liuos olisi huomattavasti otollisempi jatkokäsittelyjen kannalta, sillä siinä ei ole yhtä merkittävinä pitoisuuksina epäpuhtauksina muita aineita.

Vanadiinin liuotuksen osalta voidaan siis todeta, että rikkihappo on kyllä tehokkain, mutta se ei välttämättä silti ole paras vaihtoehto. Lisäksi nyt tehdyt kokeet olivat vasta karkeita testejä kyseisten kemikaalien soveltuvuudesta tutkitulle näytteelle, joten jatkotutkimusta tarvitaan, vaikka näiden testien perusteella natriumhydroksidiliuotus ei vaikuta lupaavalta vaihtoehdolta kyseisten jäännössakkojen käsittelyyn. Sen sijaan erityisesti

ammoniumkarbonaatin osalta havaittiin potentiaalia, vaikkakin kokeen toteutuksessa oli aiemmin mainittuja haasteita johtuen ammoniumkarbonaatin hajoamisesta.

7.3 Analytiikka ja mittaaminen

Tutkimuksen tulosten kannalta kenties keskeisimmäksi nousi analyysitulokset ja niiden tulkintaan ja vertailuun liittyvät haasteet.

7.3.1 Analytiikan haasteet

Jo ensimmäisissä näytteelle teetetyissä analyysissä havaittiin, että kiintoainenäytteiden analysointi testatulla kolmen hapon hajotuksella ja siinä tuotetun liuoksen analysointi ICP:llä ei tässä tapauksessa kykene tuottamaan käyttökelpoista tietoa näytteen kokonaispitoisuudesta. Näin ollen kiintoainenäytteet analysoitiin XRF:llä, ja suodosnäytteet ICP:llä. Mikäli kiintoaineet olisi pystytty hajottamaan alihankkijalla täydellisesti, olisi kiintoaine- ja suodosnäytteiden sisältämien aineiden määrittämisessä voinut käyttää samaa menetelmää, jolloin niiden vertailu ja johtopäätösten tekeminen olisi ollut suoraviivaisempaa. Nyt tulosten tulkintaa vaikeutti epäjohtonmukaisuudet ja ristiriitaisuudet, jotka johtuvat esimerkiksi menetelmien erilaisista virherajoista.

Haasteeksi osoittautuivat erityisesti hyvin pienet pitoisuudet. Esimerkiksi vanadiiniliuotusten suodosanalyysistä laskettu kaliumin liuennut pitoisuus ylitti XRF:llä analysoidun kiintoaineen sisältämän kaliumpitoisuuden moninkertaisesti. Kaliumin tapauksessa XRF:llä mitattu pitoisuus oli hyvin pieni, vain noin 0,05 %, mikä on menetelmän määritysrajan tuntumassa (0,01 %).

Kuten edellä mainittiin, alihankintana teetetty kokonaispitoisuusanalyysi osoittautui käyttökeltottomaksi tutkitulle materiaalille: käytetty liuotuskäsittely (HCl + HNO₃ + HF, mikroaaltohajotus) liuotti vain noin 40 % materiaalista. Liuoksesta analysoidut aineiden pitoisuudet ja siten laskettu kokonaispitoisuus ovat näin ollen käytännön kannalta merkityksettömiä, sillä saadut tulokset eivät kuvaa aineiden pitoisuuksia näytteessä.

XRF:n taas todettiin soveltuvan varsin hyvin analyysimenetelmäksi tutkittavana olleen materiaalin kaltaisille näytteille. Tutkitulle materiaalille saadut tulokset olivat yhtenevät muualla vastaavalle materiaalille tehtyjen analyysitulosten kanssa. Tulosten tulkittavuutta tosin häytti edellä mainittu vertailu liuosanalyysituloksiin. XRF:n tapauksessa kuten kaikessa muussakin analytiikassa kriittistä on näytteen edustavuuden varmistaminen: analyysiin tarvittava näytemäärä on tyypillisesti hyvin pieni, vain joitakin gramman kymmenyksiä. Näin ollen näytteen homogenisointi ja edustavuuden varmistaminen ovat erityisen kriittisiä tekijöitä.

7.4 Laitteiden soveltuvuus liuotuskokeisiin

Osana työn toteutusta koottiin laboratoriossa käytettyjen elektrodien ja mittalaitteiden tarkkuudet ja mittausalueet yhteen kuhunkin kokeeseen käytettävän elektrodin ja mittalaitteen valinnan helpottamiseksi. Yleisesti ottaen havaittiin, että laboratorion tyypillisessä koetoiminnassa tarvittu elektrodin pituus on tekijä, joka rajoittaa saatavilla olevaa valikoimaa ja aiheuttaa siten kompromisseja.

Käytössä olevat pH-elektrodit ovat tyypiltään yhdistelmäelektrodeja, joissa referenssielementtinä toimii Ag/AgCl-elektrodi. Käyttöalueiltaan elektrodit eivät juuri poikkea toisistaan pH:n osalta, sen sijaan epoksirunkoisten, geelitäytteisten Van Londonin elektrodien lämpötilakäyttöalue on jonkin verran muita elektrodeja suppeampi runkomateriaalista johtuen (Lindgren, 2020).

Myös redox-elektrodit ovat tyypiltään Ag/AgCl-yhdistelmäelektrodeja, ja kuten pH-elektrodienkin kohdalla, niiden runkomateriaali asettaa rajoitteet käytettävyydelle eri olosuhteissa.

Van Londonin valmistamat elektrodit ovat ns. huoltovapaita geelitäytteisiä elektrodeja, eli niissä ole tarvetta referenssiliuoksen lisäämiseen tai uusimiseen. Tämä ominaisuus vähentää myös kontaminaation riskiä, sillä elektrodeissa ei ole täyttöaukkoja, joiden kautta referenssiliuos voisi päätyä mitattavaan näytteeseen. Muissa pH- ja redox-elektrodeissa on aukko referenssiliuoksen lisäämistä varten. Näiden elektrodien pääasiallinen käyttökohde on

kuitenkin mittaukset stabiileissa olosuhteissa, kuten suodosten pH:n mittaaminen yms., sillä kyseisten elektrodien pituus rajoittaa niiden hyödyntämistä mittavammassa koejärjestelyissä.

Epoksi- ja muovirunkoiset sietävät lasirunkoisia elektrodeja paremmin kolhuja ja iskuja, mikä puoltaa niiden käyttöä koejärjestelyissä, joissa erityisesti kokoonpano- ja purkuvaiheet altistavat elektrodit tahattomalle kolhiintumiselle. Lisäksi niissä on kärjessä rakenne, joka suojaa mittauskärjen herkkää lasikalvoa mekaaniselta rasitukselta, kuten kiintoainepartikkeleilta. Tämä on tarpeellinen ominaisuus erityisesti elektrodeille, joiden pääasiallinen käyttötarkoitus on jatkuva mittaus suoraan prosessista tai reaktoreista, joissa saattaa olla kova sekoitus sekä kymmenien prosenttien kiintoainepitoisuus.

Käytössä olevista elektrodeista Orbipore-sensorit on tarkoitettu käytettäväksi automatisoidun prosessikontrollerin (Liquiline C422) kanssa yhdistettynä pH:n säätöpumppuun. Ne poikkeavat muista laboratoriossa käytettävistä elektrodeista merkittävästi, sillä ne tuottavat digitaalisen viestin perinteisen analogisen, sähköisen signaalin sijaan. Lisäksi ne sisältävät yksikön, joka tallentaa mm. tiedot elektrodin kalibroinnista sekä kokonaiskäyttöajasta. Näin ollen elektrodien kalibrointi ei ole mittalaitteeseen sidottua, vaan esimerkiksi pitkäkestoisissa koeajoissa elektrodi voidaan kalibroida ennakkoon ja vaihtaa toisen tilalle ilman kalibroinnista aiheutuvaa pidempää katkosta mittauksessa. Lisäksi yksikkö monitoroi elektrodin kuntoa ja ennakoii huoltotarvetta. (Endress + Hauser, 2015a)

Orbipore-sensorit edustavat siis täysin toisenlaista tekniikkaa kuin muut laboratoriossa käytössä olevat elektrodit, mistä johtuen niitä ei voida joustavasti yhdistää muihin käytössä oleviin mittareihin vaan ne vaativat ympärilleen mittavan, erillisen laite-ekosysteemin. Näin ollen ne soveltuvat parhaiten prosessimaisiin, muuttumattomiin installaatioihin, eivätkä niinkään laboriomittakaavan kokeisiin, joissa mittalaitteiden kompaktius, muunneltavuus ja monikäyttöisyys ovat tärkeitä.

Kyseiset elektrodit eivät ole käytössä laboratoriossa, vaan samaan tutkimusympäristöön kuuluvassa pilot-mittakaavan installaatioissa. Kyseisten elektrodien etuja on edellä mainitun digitaalisuuden tarjoamien etujen ohella sisäinen lämpötila-anturi, toisaalta elektrodin lasinen runko sekä pituus aiheuttavat jo aiemmin mainittuja haasteita niiden käyttöön.

Lisäksi pilot-mittakaavan käyttöympäristö tarkoittaa elektrodien altistuvan vieläkin rajummille olosuhteille sekä aggressiivisemmille reagensseille pitkiä, yhtämittaisia käyttöjaksoja kuin laboratoriokäytössä olevat elektrodit. Tämä haastaa myös elektrodien sisältämän herkän elektroniikan, joka on lähtökohtaisesti suunniteltu käytettäväksi teollisuusympäristöissä, joissa elektrodin muut osat kuin mittauspää kyetään tehokkaasti suojaamaan ympäristön vaikutuksilta erilaisilla rakenteellisilla ratkaisuilla. Tutkimuskäytössä olevassa pilot-laitteistossa tällaiseen suojaukseen ei käytännössä ole mahdollisuuksia ilman, että laitteiston muunneltavuus kärsii.

Taulukossa 3 (s. 44) mainitut Consortin valmistamat mittarit ovat pääosin käytössä laboratoriossa tehtävien kokeiden mittauksiin, Radiometerin ja SHOTTin valmistamat laitteet toimivat ns. pöytämittareina suodos- tms. näytteiden pH:n ja redox-potentiaalin mittaamiseen.

Laboratoriossa käytetyt mittarit pystyvät mittaamaan kaikkia parametreja laajalla skaalalla, eikä tämä aseta rajoitteita niiden käytölle, vaan rajoitteet riippuvat lähinnä käytössä olevasta elektrodista. Consortin valmistamat mittarit soveltuvat hyvin nykyiseen käyttötarkoitukseensa niiden yksinkertaisen käyttöliittymän, keveyden sekä yhdistettävyyden kannalta.

Liquiline-prosessikontrollerit ovat pääasiassa teollisissa sovelluksissa käytettyjä prosessien mittaamiseen ja säätöön tarkoitettuja laitteita. Ne on varusteltu kattavilla liitäntämahdollisuuksilla, sekä ne ovat käyttäjän ohjelmoitavissa käyttötarkoituksen mukaan. Tästä syystä ne ovat valikoituneet pilot-mittakaavan koeajojen pH:n mittaukseen ja säätöön, sillä laitteiden avulla voidaan myös ohjata niihin liitettyjä pumppuja, jotka annostelevat pH:n säätöön käytettävää happoa tai emästä. Laitteet sijaitsevat kiinteästi osana pilot-laitteistoa, sillä ne eivät ole yhdisteltävissä laboratoriossa käytettyihin elektrodeihin tai muihin laitteisiin.

7.4.1 Markkinoilla olevia mahdollisia korvaavia tuotteita

Edellä on käsitelty laboratoriossa käytössä olevien elektrodien ominaisuuksia ja niiden vahvuuksia sekä rajoitteita tutkimuskäytön näkökulmasta. Yhteenvetona tästä on taulukossa

8 esitetty ns. ideaaliominaisuudet, jotka omaava elektrodi vastaisi mahdollisimman hyvin laboratoriossa tehtävien kokeiden vaatimuksia ja siten mahdollistaisi monipuolisen käytön.

Taulukko 8. Elektrodilta vaaditut ominaisuudet liuotuskokeissa.

Mittausominaisuudet	Lämpötilankesto: 0–100 °C Mittausalue: pH -2–16 (0–14), redox ±1500 mV
Runko	Materiaali: Epoksi/polymeeri Pituus: 300 mm (>250 mm)
Liitännät	Johdin 2–3 m, BNC-liitin
Muut eduksi olevat ominaisuudet	Elektrodissa sisäinen lämpötila-anturi Mittauskärjen suojaus suoralta mekaaniselta rasitukselta (bulb guard)

Taulukkoon 9 on koottu suppean markkinakatsauksen perusteella joitakin soveltuvia elektrodeja. Katsaus rajattiin sopimustoimittajien heti saatavilla olevaan valikoimaan, sekä vain tuotteisiin, joissa on BNC-liitin tai erikseen ostettava johto. Kriittiseksi ominaisuudeksi osoittautui pituus, sillä valtaosa markkinoilla olevista elektrodeista on lyhyitä, 10–15 cm elektrodeja, jotka soveltuvat hyvin tavanomaisiin mittauksiin. Läpikäydystä laajahkosta valikoimasta löytyi vain muutamia pituudeltaan soveltuvia elektrodeja.

Taulukko 9. Suppean katsauksen tuloksena laboratorion tarpeisiin pituuden kannalta soveltuvia elektrodeja (taulukossa nd = ei tietoa, hinta €–€€€ (€ = edullisempi, €€€ = kalliimpi kuin nyt käytössä olevat elektrodit keskimäärin)

Valmistaja	Tuote	lämpötilankesto	mittausalue	materiaali	pituus	kärjensuojaus	hinta
VWR Collection	662-1765	0–100	0–14	epoksi	300	nd	€
SI Analytics	H 6380	10–100	0–14	lasi	320	ei	€€
Cole-Palmer		0–80	1–14	lasi	350	ei	€€
Beckman Coulter	BECLA51709	0–60	0–14	epoksi	300	kyllä	nd

7.4.2 Laboratoriokokeiden virhelähteet

Perehdyttäessä laboratoriokokeissa käytettävän laitteistoon ja niiden aiheuttamaan virheeseen saatavissa tuloksissa, voitiin todeta, että laitteista itsestään johtuva epävarmuus mittauksissa on marginaalinen, esimerkiksi pH:n osalta suurimmillaankin 3 %, lämpötilalla

vastaavasti 0,1–,5 astetta. Ottaen huomioon kyseisten laitteiden käyttökohteet sekä näyttötarkkuuden, laitteiston tuottama epävarmuus tulosten analysoinnin kannalta jää erittäin vähäiseksi verrattuna muihin epävarmuustekijöihin.

Laitteiston kannalta keskeinen asia on niiden oikeaoppinen käyttö, huolto ja puhdistus sekä kunnan seuranta. Erityisesti elektrodien kunto heikkenee nopeasti, mikäli niiden huoltoa laiminlyödään, tai niitä käytetään olosuhteissa, joihin niitä ei ole tarkoitettu. Lisäksi kalibrointi tai elektrodin kunnan tarkistaminen kalibrointiliuoksilla ennen käyttöä varmistavat, että laitteen näyttämään lukemaan voidaan luottaa. Haastavaa elektrodien luotettavuuden kannalta on operointi äärimmäisissä olosuhteissa, esimerkiksi erittäin happamat olosuhteet lämpötilankeston ylärajoilla. Tällöin mittarin näyttämän lukeman epävarmuus kasvaa, mikä tulee ottaa huomioon tuloksia tulkitessa.

Tyypillisessä liuotuskokeessa mittaustulosten luotettavuuden kannalta keskeiseksi asiaksi nousee koejärjestelyn rakenne. Usein esimerkiksi pH:ta säädetään lisäämällä reaktoriin kemikaalia pumppaamalla tai muulla vastaavalla järjestelyllä, jolloin pH-elektrodin ja säätökemikaalin lisäyspisteen paikat vaikuttavat merkittävästi siihen, miten hyvin pH-mittarin näyttämä lukema vastaa todellisissa olosuhteita reaktorissa. Tällainen pistemäinen reagenssin lisäys tarkoittaa väistämättä sitä, että reaktorin sisällä on kohta tai kohtia, joissa olosuhteet poikkeavat merkittävästi ympäröivistä olosuhteista. Vaikutus pyritään minimoimaan välttämällä reagenssin liian nopeaa lisäämistä sekä riittävällä sekoituksella, mutta liian voimakas sekoitus erityisesti korkean kiintoainepitoisuuden koejärjestelyissä altistaa elektrodit partikkelien aiheuttamalle mekaaniselle rasitukselle, mikä taas vaikuttaa elektrodin toimintaan.

Elektrodien osalta havaittiin myös, että laboratoriokokeiden olosuhteet ovat monissa tapauksissa liian rajut suurimmalle osalle markkinoilla olevista elektrodeista. Kuten taulukossa 8 (s. 81) on esitetty, elektrodilta vaaditaan riittävää pituutta, lämpötilankestoa jopa sataan asteeseen saakka sekä käytännön kannalta suositetaan muuta kuin lasia runkomateriaalina. Tämä kombinaatio havaittiin kuitenkin varsin harvinaiseksi suppean markkinakatsauksen yhteydessä. Suurin osa markkinoilla olevista elektrodeista on lyhyitä, sillä tyypillinen käyttötarkoitus on erilaisten näytteiden mittaaminen, jolloin 10–12 cm pituus on riittävä. Myös teollisuuden prosessien mittaukseen ja valvontaa tarkoitettut elektrodit ovat

usein lyhyitä, sillä ne voidaan sijoittaa kiinteästi siten, että mittaus tapahtuu halutussa kohdassa prosessia elektrodin pään tai johtojen kuitenkin altistumatta prosessin olosuhteiden vaikutuksilla.

Laajemman lämpötilankeston omaavat elektrodit ovat lähes poikkeuksetta lasirunkoisia. Runkomateriaalin ohella lämmönkeston vaikuttavat myös elektrodin rakenne sekä käytetty elektrolyytti. Myös joitain erikoismateriaaleista valmistettuja, polymeerirunkoisia elektrodeja löydettiin, mutta ne olivat pituudeltaan liian lyhyitä tarpeeseen nähden.

Yllä summattuja havaintoja tullaan hyödyntämään valitessa tulevaisuudessa korvaavia tuotteita nykyisten laitteiden ja elektrodien tilalle. Perehtyminen markkinoilla olevaan valikoimaan auttaa ottamaan jo ennakolta huomioon elektrodeihin liittyvät haasteet korvaavia tuotteita etsittäessä. Lisäksi käytössä olevien elektrodien ja mittalaitteiden ominaisuuksien kokoaminen yhteen paikkaan taulukkomuodossa antaa käytännöllisen työkalun valittaessa soveltuvaa elektrodia tai mittalaitetta kulloisenkin kokeen olosuhteisiin. Lämpötilan, pH:n ja redox-potentiaalin mittauksen periaatteisiin ja käytettyihin tekniikkoihin perehtyminen on myös antanut tekijälle syvempää ymmärrystä mittauksen luotettavuuteen vaikuttavista moninaisista tekijöistä.

7.5 Luotettavuus ja toistettavuus

Käytetyt tutkimusmenetelmät valittiin ja kokeet toteutettiin siten, että niillä pystyttiin vastaamaan tutkimuskysymyksiin. Valittujen analyysimenetelmien osalta jouduttiin kuitenkin tyytymään kompromissiratkaisuun totaaliliuotuksen osoittauduttua käyttökelvottomaksi kyseisellä näytteellä. Menetelmien aiheuttamat epävarmuudet ja heikkoudet kuitenkin tiedostettiin tuloksia analysoitaessa.

Tutkimuksessa olisi pystytty tuottamaan vieläkin yksityiskohtaisempaa tietoa teettämällä raaka-aineelle kattavampi analytiikka, joka olisi antanut alkuainekoostumuksen ohella kuvan näytteen sisältämistä yhdisteistä. Erityisesti vanadiiniliuotusten tapauksessa olisi tällöin voitu spesifimmin suunnitella testit, ja pyrkiä maksimaaliseen saantoon soveltuvuuden testaamisen sijaan. Toisaalta tavoitteena oli vanadiinin liuotuksen osalta tuottaa tietoa testattujen kemikaalien soveltuvuudesta kyseisen näytteen sisältämän vanadiinin

liuottamiseen, ja kokeilla pystyttiin tuottamaan tietoa valittujen käsittelyiden tehokkuudesta sekä selektiivisyydestä.

Lisäksi alkuperäisen näytteen tarkempi partikkelikokoanalyysi olisi parantanut kokeiden toistettavuutta muualla: erilaiset murskaimet tuottavat eri suhteissa eri kokoisia partikkeleita. Tästä syystä olisikin ollut mielekästä ainakin seuloa näytteestä kaikkein hienoin osa pois, tämä olisi parantanut tulosten vertailtavuutta muihin tehtyihin kokeisiin.

Myös mittavammat koesarjat olisivat antaneet enemmän tietoa tulosten oikeellisuudesta. Erityisesti vanadiinin liuotuskokeissa olisi ollut syytä tehdä rinnakkaisia kokeita. Näin olisi pystytty määrittämään mm. hajontaa tuloksissa ja siten niiden luotettavuutta. Tällä koesarjalla pystyttiin kyllä vastaamaan tutkimuskysymykseen, soveltuvat testatut aineet vanadiinin liuottamiseen, mutta pitkälle meneviä johtopäätöksiä niiden tehokkuudesta ei voida esittää.

Kokeet toteutettiin korkealla huolellisuudella noudattaen riippumattoman tutkimuslaitoksen etiikkaa. Tutkimus toteutettiin julkisrahoitteen tutkimusprojektin puitteissa, ja tekijä pysyi riippumattomana tulosten suhteen. Lisäksi kokeet ja tulokset on pyritty raportoimaan mahdollisimman tarkasti.

7.6 Lisätutkimustarpeet

Erityisesti vanadiinin liuottaminen vaatii lisätutkimusta. Nyt tehdyt kokeet antoivat vain osviittaa valittujen liuotuskäsittelyiden soveltuvuudesta vanadiinin liuottamiseen kyseisestä materiaalista.

Ammoniumkarbonaattiliuotuksen tapauksessa kokeet tulisi uusida erilaisella koejärjestelyllä, jossa lämpötilan säätöön, reaktorin tiiveyteen sekä höyryjen kondensointiin ja reaktoriin palauttamiseen on kiinnitetty enemmän huomiota. Nyt ammoniumkarbonaatin hajoaminen jo tavoitelämpötilaa alhaisemmassa lämpötilassa sekä voimakas haihdunta vaikeuttivat tulosten tulkintaa sekä käytettävyyttä. Lisäksi liuotus tulisi toteuttaa siten, että suodatus pystytään tekemään liuoksen jäähtymättä. Käytetyllä koejärjestelyllä liuos jäähtyi suodatuksen aikana lähes huoneenlämpöön, eli mikäli Lin ym. (2016) kuvaama vanadiinin

liukeneminen saavutettiin, saattoi se saostua ennen suodatusta, jolloin suurin osa vanadiinista pidättyi sakkaan.

Kutakin nyt testattua kemikaalia voisi jatkotutkia hakemalla optimiolosuhteita: nyt testatuissa liuotuskäsittelyissä lämpötila, liuotusaika sekä kiintoainepitoisuus olivat vakioituneet. Varioimalla näitä parametreja voitaisiin mahdollisesti löytää ympäristön sekä kustannusten kannalta tehokkaampi käsittely, mikäli esimerkiksi lämpötilaa voitaisiin laskea.

Rikkihapon tapauksessa voitaisiin pyrkiä löytämään käsittely, jossa tarvitaan vähemmän kemikaaleja, sekä hakea mahdollisia lisäaineita, joilla saataisiin käsittely vanadiinin kannalta selektiivisemmäksi. Nyt ongelmaksi jatkokäsittelyn kannalta muodostuvat liuenneet muut aineet, jotka vaikeuttavat vanadiinin talteenottoa ja lisäävät käsittelykustannuksia.

Muidenkin testattujen käsittelyjen tapauksessa optimointi on tarpeen, sillä vaikka ne eivät osoittautuneet tässä tapauksessa tehokkuudeltaan rikkihapon veroisiksi, ovat ne huomattavasti selektiivisempiä. Tästä syystä näiden aineiden käyttöä vanadiinin liuottamisessa olisi mielekästä tutkia, esimerkiksi testaamalla edellä mainittujen parametrien muuttamista, mutta myös tutkimalla erilaisten apuaineiden vaikutusta liuotustehokkuuteen.

Liuotuskäsittelyjen tutkimisen ohella tutkimusta olisi syytä laajentaa koskemaan myös vanadiinin (sekä muiden aineiden) talteenottoa tuotetuista liuoksista sekä näytteelle ennen liuotusta tehtäviä esikäsittelyjä. Useissa vanadiinin liuottamista koskevissa tutkimuksissa on käytetty vallitsevissa vanadiinintuotantomenetelmissä hyödynnettyä pasutuskäsittelyä raaka-aineen esikäsittelyyn. Tässä tutkitun näytteen kalsiumpitoisuus on valmiiksi korkea, jolloin kalsifiointikäsittelyä varten siihen ei tarvitsisi lisätä kalsiumia apuaineeksi. Tästä syystä olisi mielekästä tutkia pasutuskäsittelyn vaikutusta vanadiinin liukenemiseen sekä liuotuksesta syntyvän sakan ominaisuuksiin.

Jäännössakalle tehtiin alustava testi sen käyttäytymisestä 900 asteen lämpökäsittelyssä kahden tunnin aikana. Testin perusteella havaittiin, että materiaali ei esimerkiksi paakkuuntunut tai ”palanut kiinni” astiaan, vaan se säilyi käsiteltävyydeltään ja fyysisiltä ominaisuuksiltaan vastaavana kuin paahtamaton jäännössakka. Tämän perusteella voidaan todeta, että pasutus on mahdollinen esikäsittelyvaihtoehto jäännössakan jatko-ohyödyntämistä tutkittaessa.

Liutuksista syntyvien sakkojen ominaisuuksia ei tutkittu. Näin ollen niiden sisältämien aineiden talteenottoa sekä muuta hyödynnettävyyttä tulisi tutkia. Alustavasti sen vaaraominaisuuksia ja samalla hyödynnettävyyttä esimerkiksi maarakentamisessa voisi tutkia esimerkiksi kaatopaikkakelpoisuustestauksessa käytetyillä liukoisuustesteillä. Tämä on myös olennainen osa jatkotutkimusta lähdeittäessä kehittämään testattuja liutuskäsittelyjä kohti kaupallista prosessia, sillä nyt tutkittiin ainoastaan primääriliuotusta, eikä sakalle tehty mitään jatkokäsittelyä, esim. pesuja tai stabilointia. Näin ollen nyt tuotetun sakan ominaisuudet eivät vastaa teollisen mittakaavan prosessissa syntyviä sakkoja.

Yhteenvetona voidaan todeta, että testatut käsittelyt tarjoavat potentiaalisen vaihtoehdon teräksen valmistuksessa syntyvien kuonin sisältämien aineiden talteenottoon ja hyödyntämiseen, mutta erityisesti vanadiinin liuotuksen kannalta lisätutkimusta tarvitaan parhaan käsittelyvaihtoehdon löytämiseksi.

Lähteet

- Ashrit, S., Banerjee, P., Chatti, R., Rayasam, V. & Nair, U. G. (2015) Synthesis and characterization of yellow gypsum from LD slag fines generated in a steel plant. *Current Science* 109(4), ss. 727–732. Haettu 13.12.2019 osoitteesta <https://www.jstor.org/stable/24905733>
- Chen, X. Y., Lan, X. Z., Zhang, Q. L., Ma, H. Z. & Zhou, J. (2010). Leaching vanadium by high concentration sulfuric acid from stone coal. *Transactions of Nonferrous Metals*. 20(1), ss. 123–126. Haettu 16.7.2020 osoitteesta [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(10\)60025-8](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(10)60025-8)
- Consort Support website. (2018). pH Theory. Haettu 30.3.2020 osoitteesta http://www.consort.be/wiki/theory_ph
- Dhoble, Y. N. and Ahmed, S. (2018) Review on the innovative uses of steel slag for waste minimization. *Journal of Material Cycles and Waste Management* 20, ss. 1373–1382. Haettu 13.12.2019 osoitteesta <https://doi.org/10.1007/s10163-018-0711-z>
- Dusing, D., Bishop, P. & Keener, T. (1992). Effect of Redox Potential on Leaching from Stabilized/Solidified Waste Materials. *Journal of the Air & Waste Management Association* 42, 56–62. Haettu 13.4.2020 osoitteesta <http://dx.doi.org/10.1080/10473289.1992.10466970>
- EETech Media, LLC. (2019). NTC thermistor. ResistorGuide. Haettu 13.4.2020 osoitteesta <http://www.resistorguide.com/ntc-thermistor/>
- Eloneva, S. (2010). Reduction of CO₂ emissions by mineral carbonation: steelmaking slags and raw material with a pure calcium carbonate end product. Väitöskirja. TKK Dissertations 253. haettu 10.5.2020 osoitteesta <http://urn.fi/URN:ISBN:978-952-60-3457-7>

- Eloneva, S., Puheloinen, E.-M., Kanerva, J., Ekroos, A., Zevenhoven, R. & Fogelholm, C.-J. (2010). Co-utilisation of CO₂ and steelmaking slags for production of pure CaCO₃ – legislative issues. *Journal of Cleaner Production* 18(18), ss. 1833–1839. Haettu 23.11.2020 osoitteesta <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2010.07.026>
- Eloneva, S., Said, A., Fogelholm, C. J. & Zevenhoven, R. (2012). Preliminary assessment of a method utilizing carbon dioxide and steelmaking slags to produce precipitated calcium carbonate. *Applied Energy* 90(1), ss. 329–334. Haettu 14.7.2020 osoitteesta <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2011.05.045>
- Encyclopædia Britannica. (2020). Potentiometry. Haettu 17.3.2020 osoitteesta <https://www.britannica.com/science/qualitative-chemical-analysis>
- Eurofins Expert Services Oy. (2020). Analyysiraportti EUFI29-20003517-T1. Espoo.
- Euroopan komissio. (n.d.) Sisämarkkinat, teollisuus, yrittäjyys ja pk-yritystoiminta. Critical raw materials. Haettu 15.7.2020 osoitteesta https://ec.europa.eu/growth/sectors/raw-materials/specific-interest/critical_fi
- Euroslag. (n.d.) Statistics 2016. Euroslag, The European Association representing metallurgical slag producers and processors. Haettu 13.12.2019 osoitteesta <https://www.euroslag.com/products/statistics/statistics-2016/>
- Free, M. L. (2013). *Hydrometallurgy: Fundamentals and Applications*. Hoboken: John Wiley & Sons.
- Haapanala, S. (2013). *Kojemeteorologia*. Helsingin yliopisto. Haettu 17.3.2020 osoitteesta http://www.courses.physics.helsinki.fi/met/kojemet/Kojemet_3.pdf
- Hach Company. (2013). Temperature compensation with pH measurement. Application note.

- Hall, C., Large, D.J., Adderley, B. & West, H.M. (2014). Calcium leaching from waste steelmaking slag: Significance of leachate chemistry and effects on slag grain mineralogy. *Minerals Engineering* 65, ss. 156–162. Haettu 3.7.2020 osoitteesta <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2014.06.002>
- Harsco Environmental. (2020). Controlled slag cooling. Haettu 30.9.2020 osoitteesta <https://www.harsco-environmental.com/service-solutions/slag-management/controlled-slag-cooling>
- Heikkinen, P. (1999.) *Haitta-aineiden sitoutuminen ja kulkeutuminen maaperässä*. Espoo: Geologian tutkimuskeskus.
- Horii, K., Kitano, Y., Tsutsumi, N. & Kato, T. (2013) *Processing and Reusing Technologies for Steelmaking Slag*. NIPPON STEEL TECHNICAL REPORT No. 104. Tokyo.
- Huaiwei, Z. & Xin, H. (2011) An overview for the utilization of wastes from stainless steel industries. *Resources, Conservation and Recycling* 55(8) ss: 745–754. Haettu 13.12.2019 osoitteesta <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2011.03.005>
- HIS Markit. (2018). Calcium Carbonate, Fine-Ground and Precipitated. *Chemical Economics Handbook*. Haettu 15.5.2020 osoitteesta <https://ihsmarkit.com/products/fine-ground-and-precipitated-chemical-economics-handbook.html>
- Iivonen, A. (2019). *Novel methods for treatment of steelmaking slags*. Master's Thesis. School of Engineering Science. Lappeenranta-Lahti University of Technology, LUT. Haettu 10.7.2020 osoitteesta <http://urn.fi/URN:NBN:fi-fe2019100431160>
- Iivonen, A., Winberg, I., Rintala, L. & Salo, M. (2019). *Value-added Ca products from steel slags*. Research report. LUT & VTT.
- Janoš, P., Wildnerová, M. & Loučka, T. (2002). Leaching of metals from fly ashes in the presence of complexing agents. *Waste Management* 22(7), ss. 783–789. Haettu 13.4.2020 osoitteesta [https://doi.org/10.1016/S0956-053X\(02\)00039-9](https://doi.org/10.1016/S0956-053X(02)00039-9)

- Järvinen, M., Said, A., Zappa, W. & Eloneva, S. (2014). Success story on mineral carbonation of CO₂. Haettu 15.5.2020 osoitteesta
<https://www.openaccessgovernment.org/wp-content/uploads/2014/11/Aalto-ebook-web.pdf>
- Kemian työsuojeluneuvottelukunta. (2017). Kalsiumoksidi ja kalsiumhydroksidi. http-arvon perustelumuistio. Haettu 10.7.2020 osoitteesta
https://www.tyosuojelu.fi/documents/14660/6121627/Kalsiumoksidi_hydroksidi2017/aa3fe804-9440-65f4-362c-f5937c965573
- Lagus, N. (2016). Concept design for demonstration plant for production of precipitated calcium carbonate from steelmaking slag and carbon dioxide. Master's thesis. Mechanical Engineering. Aalto University. Haettu 15.5.2020 osoitteesta
<http://urn.fi/URN:NBN:fi:aalto-201612226296>
- Lapp Automaatio Oy. (2019a). Miten toimii TE-anturi? Haettu 5.4.2020 osoitteesta
<https://www.epicsensors.fi/fag/miten-te-anturi-toimii/>
- Lapp Automaatio Oy. (2019b). Miten toimii Pt100-anturi? Haettu 5.4.2020 osoitteesta
<https://www.epicsensors.fi/fag/miten-pt100-anturi-toimii/>
- Li, H. Y., Wang, K., Hua, W. H., Yang, Z., Zhou, W. & Xie, B. (2016). Selective leaching of vanadium in calcification-roasted vanadium slag by ammonium carbonate. Hydrometallurgy 160, ss. 18–25. Haettu 17.7.2020 osoitteesta
<https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2015.11.014>
- Lindgren, L. (2020). VS: Tarjous L2004054 VS: Tarjouspyyntö elektrodit (Redox & pH). Sähköpostiviesti tekijälle 15.4.2020.
- Mattila, H. (2014). Utilization of steelmaking waste materials for production of calcium carbonate (CaCO₃). Väitöskirja. Haettu 15.5.2020 osoitteesta
<http://urn.fi/URN:NBN:fi-fe2014092444878>

Metallinjalostajat ry. (2014). Teräskirja. 9. painos. Helsinki: Metallinjalostajat ry. Haettu

7.12.2019 osoitteesta

https://teknologiateollisuus.fi/sites/default/files/teraskirja_flip/mobile/index.html#p=45

Mettler Toledo. (n.d.). A GUIDE TO pH MEASUREMENT- the theory and practice of laboratory pH applications. Haettu 11.5.2020 osoitteesta

https://www.mt.com/mt_ext_files/Editorial/Generic/1/Guides_to_Electrochemical_Analysis_0x000248ff00025c9a00093c4a_files/guideph.pdf

Miganei, L., Gock, E., Achimovičová, M., Koch, L., Zobel, H., & Kähler, J. (2017). New residue-free processing of copper slag from smelter. *Journal of Cleaner Production* 164, 534–542. Haettu 7.12.2019 osoitteesta

<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.06.209>

Mirazimi, S. M. J., Rashchi, F. & Saba, M. (2015). A new approach for direct leaching of vanadium from LD converter slag. *Chemical Engineering Research and Design* 94, ss. 131–140. Haettu 16.7.2020 osoitteesta

<https://doi.org/10.1016/j.cherd.2014.12.010>

National Center for Biotechnology Information. (2021). PubChem Compound Summary for CID 517111, Ammonium carbonate. Haettu 4.2.2021 osoitteesta

<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Ammonium-carbonate>.

Nordkalk Corporation. (2020a). Kalkki paperin valmistuksessa. Haettu 13.7.2020 osoitteesta

<https://www.nordkalk.fi/kayttokohteet/teollisuus/paperi/>

Nordkalk Corporation. (2020). Teollisuus. Haettu 13.7.2020 osoitteesta

<https://www.nordkalk.fi/kayttokohteet/teollisuus/>

- Onkamo, M. (2010). pH:n mittaukset prosessiteollisuudessa. Opinnäytetyö. Sähkötekniikan koulutusohjelma. Tampereen ammattikorkeakoulu. Haettu 9.4.2020 osoitteesta https://www.theseus.fi/bitstream/handle/10024/21425/Onkamo_Mari.pdf?sequence=1
- Ovako AB. (2020). BQ-Steel. Haettu 10.7.2020 osoitteesta <https://www.ovako.com/fi/terasvalikoima/ovakon-brandit/bq-steel/>
- Owais, M., Järvinen, M., Taskinen, P., & Said, A. (2019). Experimental study on the extraction of calcium, magnesium, vanadium and silicon from steelmaking slags for improved mineral carbonation of CO₂. Journal of CO₂ Utilization 31(2019). Haettu 20.5.2020 osoitteesta <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2019.02.014>
- Pan, S. Y., Adhikarib, R., Cheng, Y. H., Ping Li, P. & Chiang, P. C. (2016) Integrated and innovative steel slag utilization for iron reclamation, green material production and CO₂ fixation via accelerated carbonation. Journal of Cleaner Production 137, ss. 617–631. Haettu 13.12.2019 osoitteesta <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2016.07.112>
- Peng, H., Liu, Z. & Tao, C. (2018). A green method to leach vanadium and chromium from residue using NaOH-H₂O₂. Scientific Reports, 426(2018). Haettu 16.7.2020 osoitteesta <https://doi.org/10.1038/s41598-017-18918-2>
- Radiometer Analytical. (2015). Red Rod. Combined pH electrodes -käyttöohje. D31M141.
- Remus, R., Monsonet, M., Roudier, S. & Sancho, L. (2012) Best available techniques (BAT) reference document for iron and steel production industrial emissions directive 2010/75/EU (integrated pollution prevention and control). Publications Office of the European Union. Haettu 10.12.2019 osoitteesta <https://op.europa.eu/en/publication-detail/-/publication/eaa047e8-644c-4149-bdcb-9dde79c64a12>

- Rosemount Analytical. (2008). Fundamentals of ORP measurement. Application Data Sheet. ADS43-014/rev.B. Haettu 12.4.2020 osoitteesta <https://www.emerson.com/documents/automation/application-data-sheet-fundamentals-of-orp-measurement-rosemount-en-68438.pdf>
- Royal Society of Chemistry. (2020a). Calcium. Haettu 14.7.2020 osoitteesta <https://www.rsc.org/periodic-table/element/20/calcium>
- Royal Society of Chemistry. (2020b). Vanadium. Haettu 14.7.2020 osoitteesta <https://www.rsc.org/periodic-table/element/23/vanadium>
- Salminen, R., Batista, M. J., Bidovec, M., Demetriades, A., De Vivo, B., De Vos, W., Duris, M., Gilucis, A., Gregorauskiene, V., Halamic, J., Heitzmann, P., Lima, A., Jordan, G., Klaver, G., Klein, P., Lis, J., Locutura, J., Marsina, K., Mazreku, A., O'Connor, P. J., Olsson, S.Å., Ottesen, R.-T., Petersell, V., Plant, J.A., Reeder, S., Salpeteur, I., Sandström, H., Siewers, U., Steenfelt, A. & Tarvainen, T. (2005). Geochemical Atlas of Europe. Part 1: Background Information, Methodology and Maps. Geological Survey of Finland. Espoo. Haettu 14.7.2020 osoitteesta <http://weppi.gtk.fi/publ/foregsatlas/text/V.pdf>
- SFS 3021 (1979). Veden pH-arvon määrittäminen. Helsinki: Suomen Standardisoimisliitto SFS ry.
- SFS-EN 451-1 (2017). Method of testing fly ash. Part 1: Determination of free calcium oxide content. Helsinki: Suomen Standardisoimisliitto SFS ry.
- The Lab Depot. (2019). pH Measurement. Haettu 9.4.2020 osoitteesta <https://www.labdepotinc.com/articles/pH-information-2.html>
- Thermo Scientific. (2014). pH Measurement Handbook. S-PHREFBK-E 1114 RevD. Haettu 22.4.2020 osoitteesta <https://assets.thermofisher.com/TFS-Assets/LSG/brochures/pH-Measurement-Handbook-S-PHREFBK-E.pdf>

Vanderbilt University (n.d.) LEAF. Leaching Process. Haettu 13.4.2020 osoitteesta

<http://www.vanderbilt.edu/leaching/leaching-process/>

van der Sloot, H., Heasman, L. & Quevauviller, P. (1997). Harmonization of Leaching/Extraction tests. Studies of Environmental Science 70. Elsevier.

Vanitec Ltd. (2020a). Making vanadium. Haettu 14.7.2020 osoitteesta

<http://vanitec.org/vanadium/making-vanadium>

Vanitec Ltd. (2020b). Vanadium products. Haettu 14.7.2020 osoitteesta

<http://vanitec.org/vanadium/vanadium-products>

Van London Company. (n.d.) Combination ORP electrode instruction manual.

World Steel Association. (2020). Global crude steel output increases by 3.4% in 2019.

27.1.2020. Haettu 24.9.2020 osoitteesta <https://www.worldsteel.org/media-centre/press-releases/2020/Global-crude-steel-output-increases-by-3.4--in-2019.html>

Xiang, J., Huang, Q., Lv, X. & Bai, C. (2018). Extraction of vanadium from converter slag by two-step sulfuric acid leaching process. Journal of Cleaner Production 170(2018), ss. 1089–1101. Haettu 16.7.2020 osoitteesta

<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.09.255>

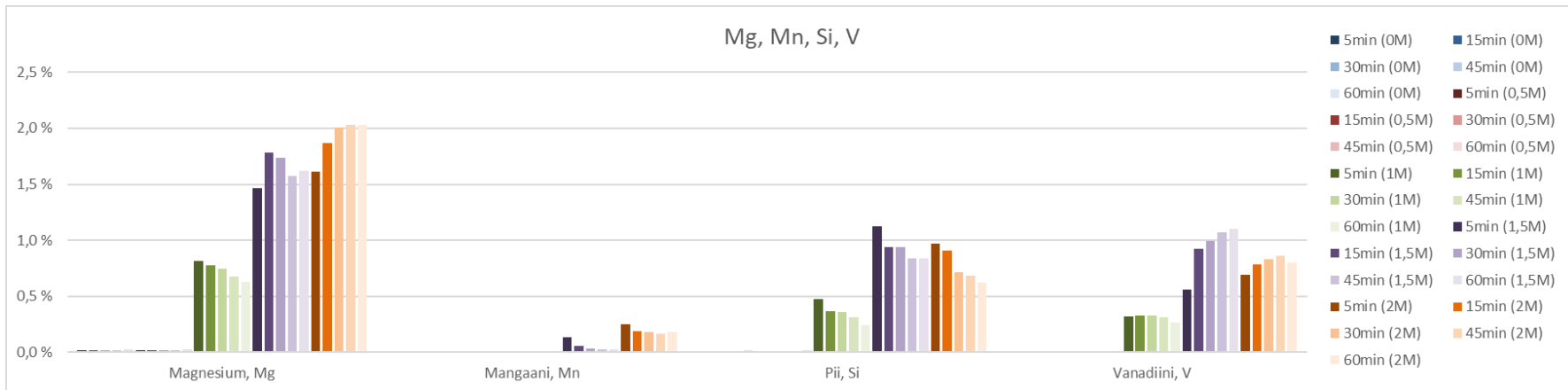
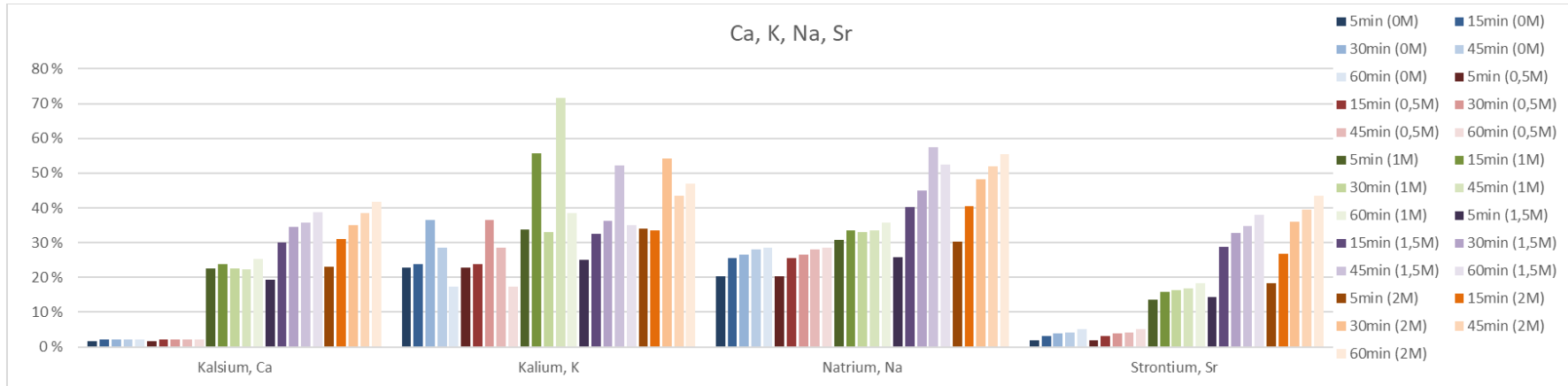
Yan, X.-M., Xie, B., Jiang, L., Guo, H.-P. & Li, H.-Y. (2015). Leaching of vanadium from the roasted vanadium slag with high calcium content by direct roasting and soda leaching. Teoksessa Neelameggham, N. R., Alam, S., Oosterhof, H., Jha, A., Dreisinger, D. & Wang, S. (toim.) Rare Metal technology 2015. Cham: Springer International Publishers, ss. 209–216.

Yildirim, I. Z. & Prezzi, M. (2011). Chemical, mineralogical, and morphological properties of steel slag. Advances in Civil Engineering. Haettu 13.12.2019 osoitteesta

<https://doi.org/10.1155/2011/463638>

Zappa, W. (2014). Pilot-scale Experimental Work on the Production of Precipitated Calcium Carbonate (PCC) from Steel Slag for CO₂ Fixation. Master's thesis. School of Technology. Aalto University. Haettu 15.5.2020 osoitteesta <http://urn.fi/URN:NBN:fi:aalto-201410212827>

Liite 1: Eräiden aineiden liukoisuuksia kalsiumin liotuskokeissa



Liite 2: Eräiden aineiden liukoisuuksia vanadiinin liotuskokeissa

