

Päivi Aho

FERROSULFAATTIHEPTAHYDRAATIN KALSINOINTIIN  
VAIKUTTAVAT OLOSUHTEET

Kemiantekniikan koulutusohjelma  
2014

# FERROSULFAATTIHEPTAHYDRAATIN KALSINOINTIIN VAIKUTTAVAT OLOSUHTEET

Aho, Päivi

Satakunnan ammattikorkeakoulu

Kemiantekniikan koulutusohjelma

Maaliskuu 2014

Valvoja: Hannelius, Timo; diplomi-insinööri, lehtori, SAMK

Ohjaaja: Pärnänen, Joni; prosessikehityspäällikkö, Sachtleben Pigments Oy

Sivumäärä: 37

Liitteitä: 7

Asiasanat: rautasulfaatti, kuivaus, hapettuminen

---

## TIIVISTELMÄ

Tässä opinnäytetyössä selvitettiin parhaimmat mahdolliset olosuhteet ferrosulfaattimonohydraatin valmistamiseen kuivaamalla. Kuivauksessa käytettiin leijupeti-kuivainta, jonka toimintaperiaate perustuu materiaalin leijuttamiseen ilman tai kaasun avulla. Ferrosulfaattiheptahydraatti, jota työssä kuivattiin, saatiin titaanidioksidin valmistusprosessista sivutuotteena.

Työssä tutkittiin neljää erilaista sarjaa, joissa jokaisessa käytettiin kolmea erilaista kuivauskaasun lämpötilaa. Työssä tarkasteltiin pH:n, happipitoisuuden, kuivauskaasun ja ferrosulfaattiheptahydraatin laadun vaikutuksia kuivaukseen ja lopullisiin tuloksiin. Happipitoisuuden ja pH-arvon vaikutukset selvitettiin alentamalla molempien arvoja.

Eri sarjojen tuloksien erot eivät olleet suuria. Rauta(II)-pitoisuuden korkein arvo saatiin, kun kuivattiin semidry-ferrosulfaattia, kuumakaasun lämpötilassa 250 °C. Näyte otettiin 95 °C lämpötilassa ja sen lämmittämiseen kului vähiten aikaa.

Jatkotutkimuksina voitaisiin selvittää, onko mahdollisesti ferrosulfaattiheptahydraatin syötön määrällä jotain vaikutusta kuivauksesta saatujen näytteiden rauta(II)-pitoisuuksiin. Mahdollisia kehitysehdotuksia ovat lämpötilan säätimen asentaminen leijupetikuivainlaitteistoon ja näytteenoton kehittäminen.

# CONDITIONS INFLUENCING ON THE CALCINATION OF FERROUS SULPHATE HEPTAHYDRATE

Aho, Päivi

Satakunta University of Applied Sciences

Degree Programme in Chemical Engineering

March 2014

Supervisor: Hannelius, Timo; Senior Lecturer, SAMK

Instructor: Pärnänen, Joni; Scientist, Sachtleben Pigments Oy

Number of pages: 37

Appendices: 7

Keywords: iron sulphate, calcination, drying, oxidation

---

## ABSTRACT

The purpose of the thesis was to find out the best possible conditions to produce ferrous sulfate monohydrate by drying. Fluidized bed dryer was used, which operation is based on the material fluidization with air or gas. Ferrous sulphate heptahydrate used in tests was taken as by product of titanium dioxide manufacturing process.

In this thesis work four different series were tested by using three various drying gas temperatures in each series. Effects of pH, oxygen content, drying gas and the quality of ferrous sulphate on the drying and the final results were observed. Influence of reduced oxygen content and pH-value on the results was clarified.

Differences between the series were small. Highest value of iron (II) – concentration was received for semidry-ferrous sulphate using drying gas temperature of 250 °C. Sample was taken at 95 °C temperature and heating time was shortest.

For further research could it be relevant to study, whether feed rate of ferrous sulphate heptahydrate has some influence on the iron (II) concentration after drying. The possible development suggestions would be the installation of temperature controller in fluidized bed dryer and to develop sampling technique.

# SISÄLLYSLUETTELO

1	JOHDANTO .....	6
2	SACHTLEBEN PIGMENTS OY .....	7
3	TITAANIDIOKSIDI .....	8
3.1	Yleistä.....	8
3.2	Valmistusprosessi.....	9
3.2.1	Ferrosulfaatin erotus.....	12
4	FERROSULFAATTI .....	13
4.1	Yleistä.....	13
4.2	Ferrosulfaatin eri muodot .....	14
4.2.1	Ferrosulfaattiheptahydraatti.....	14
4.2.2	Ferrosulfaattimonohydraatti .....	16
4.2.3	Yleistä muista mahdollisista muodoista .....	17
4.3	Ferrosulfaattimonohydraatin valmistuksen reaktiolämpö .....	19
4.4	Käyttökohteet .....	20
4.5	Ferrosulfaatin kuivaus .....	21
5	KALSINOINTI .....	22
5.1	Yleistä.....	22
5.2	Kiintoaineen kuivaus.....	23
5.3	Kuivaimet .....	23
6	LEIJUPETIKUIVAIN .....	24
6.1	Toimintaperiaate .....	24
6.2	Leijutus.....	25
6.2.1	Leijutuksen käyttökohteet .....	26
7	KOKEELLINEN OSA .....	27
7.1	Työn tarkoitus .....	27
7.2	Syöttö leijupetikuivaimeseen .....	27
7.3	Lämpötilan ja kuivauskaasun muutokset.....	28
7.4	Lähtöaineen muuttaminen .....	29
7.4.1	Semidry-ferrosulfaatti .....	30
7.4.2	pH-arvon muuttaminen.....	30
7.5	Lopputuotteiden analysointi .....	31
8	TULOSTEN TARKASTELU.....	32
8.1	Syötön lähtöaine.....	32
8.2	Lämpötila ja kuivausaika.....	32

8.3	Kuivauskaasun koostumus .....	33
9	JOHTOPÄÄTÖKSET JA KEHITYSEHDOTUKSET .....	34
	LÄHTEET .....	36
	LIITTEET	

## 1 JOHDANTO

Tämän opinnäytetyön tarkoituksena oli selvittää sopivia olosuhteita ferrosulfaatti-monohydraatin valmistamiseen kalsinoimalla ferrosulfaattiheptahydraattia. Työ tehtiin Sachtleben Pigments Oy:lle ja työssä kuivauksessa käytettiin leijupetikuivainta, jonka yksi Sachtleben Pigmentsin työntekijöistä oli suunnitellut. Kuivatut näytteet analysoitiin Sachtlebenin laboratorioissa.

Sachtleben Pigments Oy valmistaa sulfaattiprosessilla titaanidioksidipigmenttiä, jonka raaka-aineena käytetään ilmeniittiä. Valmistusprosessin pääsivutuote on ferrosulfaattiheptahydraatti, koska ilmeniitti sisältää 45–55 % raudan oksideja.

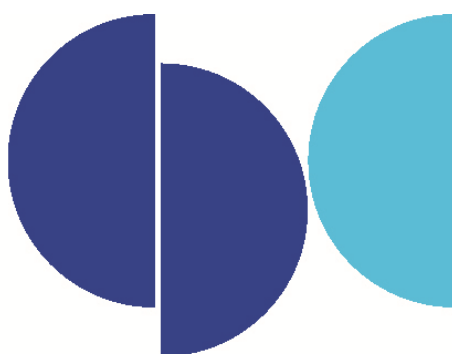
Työssä tutkittiin neljää erilaista sarjaa. Ensimmäisessä ja toisessa sarjassa lähtöaineena oli norjalaisesta, ilmeniittipohjasta saadusta mustasta prosessiliuoksesta kiteytettyä ferrosulfaattiheptahydraattia. Ensimmäisen sarjan happipitoisuus oli 21 til-% ja toisessa se laskettiin 17 til-%:iin. Kolmannessa sarjassa muuttujana oli ferrosulfaatin laatu ja tässä työssä eri laatuna käytettiin semidry-ferrosulfaattia. Neljännessä sarjassa muuttujana oli pH-arvo, joka oli matalampi kuin kahdessa ensimmäisessä sarjassa. Lisäksi yhtenä muuttuja oli kuivauskaasun lämpötila, jota muutettiin kolme kertaa jokaisessa sarjassa. Työssä selvitettiin myös miten aika vaikuttaa ferrosulfaattiheptahydraatin kuivauksessa.

## 2 SACHTLEBEN PIGMENTS OY

Sachtlebenillä on kolme toimipistettä. Nämä funktionaalisia lisäaineita ja valkopigmenttejä tuottavat yritykset sijaitsevat Saksan Duisburgissa ja Krefeldissä sekä yksi näistä sijaitsee Porissa. Yhteensä näissä kolmessa toimipisteessä työskentelee noin 2200 työntekijää, joista Porin tehtailla noin 550 työntekijää. /1/

Sachtleben Pigments Oy:n Porin tehdas tuottaa titaanidioksidia, jonka käyttökohteita ovat esimerkiksi kosmetiikka, maalit ja lakat. Porin tehtaalla käytetään sulfaattiprosessia ja tehtaan tuotantokapasiteetti on vuodessa noin 130 000 tonnia. Tehtaan tuotannosta peräti 95 % suuntautuu vientiin. /1/ Sachtleben yhtiön liikevaihto on noin 600 miljoonaa euroa ja siitä Porin tehtaan osuus on noin puolet. /24/

Vuonna 2008 Sachtlebenistä tuli saksalais-suomalainen yhteisyritys, kun se yhdistyi saksalaiseen Sachtleben Chemie – nimiseen yritykseen. Vuoden 2008 jälkeen sekä suomalainen että saksalainen tehdas olivat amerikkalaisen Rockwood-konsernin ja Kemiran omistuksessa, jolloin Rockwood-konserni omisti yhteisyrityksestä 61 % ja Kemira 39 %. /24/ Nykyään Sachtleben Pigments Oy:n omistaa 100 %:sti amerikkalainen Rockwood Holdings Inc. /1/



# SACHTLEBEN

Kuva 1. Sachtleben-logo /1/

### 3 TITAANIDIOKSIDI

#### 3.1 Yleistä

Titaanidioksidi on valkoinen epäorgaaninen pigmentti, jolla on hyvä valonsirontakyky suuresta taitekertoimesta johtuen. Titaanidioksidin kemiallinen kestävyys on erinomainen, eikä se reagoi helposti. Anataasi, brookiitti ja rutiili ovat titaanidioksidin kidemuodot, joista brookiitti ei ole teollisesti niin merkittävä. Titaanidioksidipigmenttien suurin käyttökohde on maaliteollisuus, lisäksi sitä käytetään muun muassa muoviteollisuudessa ja paperiteollisuudessa. Pienempiä käyttökohteita ovat pakkausainevärit, kumi, kuidut, kosmetiikka, ruoka, saippua ja lääkkeet. /3/ Ruoka-aineisiin saadaan kaunis väri titaanidioksidipigmenttiä käyttämällä ja sen avulla lääketabletit ovat valkoisia. /24/

Taulukko 1. TiO<sub>2</sub>:n fysikaalisia ominaisuuksia /23/

	Rutiili	Anataasi
Tiheys g/cm <sup>3</sup>	4,2	3,9
Kovuus (Mohs' scale)	6-7	5½-6
Taitekerroin	2,75	2,5
Sulamispiste °C	1855	Muuttuu rutiiliksi

Kaupallinen titaanidioksidi on kiderakenteeltaan joko anataasia tai rutiilia. Rutiili on myyntimääriltään suurempi, koska se on säänkestävämpi ja peittävämpi kuin anataasi. Titaanidioksidin kidekoko on 150–250 nm ja kun se yhdistetään suureen taitekertoimeen, saadaan erittäin hyvä peittokyky käyttökohteissa, oli sitten kyseessä esimerkiksi vaalea tai sävytetty maali. Säättämällä hiukkaskokoa, voidaan vaikuttaa maali- tai painovärikalvon kiiltoasteeseen. Titaanidioksidilla on lisäksi hyvä lämmönkestävyys sekä kemiallinen stabiilisuus, titaanidioksidi ei liukene eikä muuta olomuotoaan. /23/





Kuva 2. Ilmeniitti (musta) ja titaanidioksidipigmentti (valkoinen) /2/

### 3.2 Valmistusprosessi

Titaanidioksidipigmenttien valmistus voidaan tehdä kahdella eri tavalla, joko sulfaattiprosessilla tai kloridiprosessilla. Sulfaattiprosessissa raaka-aineena käytetään ilmeniittiä, joka sisältää titaania. /2/ Titaani erotetaan ilmeniitin sisältämästä malmista ja siitä valmistetaan lopputuotetta 10-12 vuorokautta kestävässä vaativassa prosessissa.

Tehtaalte tuleva ilmeniitti kuivataan ja jauhetaan prosessin vaatimaan hiukkaskokoon, jonka jälkeen se liuotetaan väkevään rikkihappoon ja tästä liuksesta titaani saostetaan titaanihydraattina. Romurautaa käyttämällä voidaan rauta(III) pelkistää kahdenarvoiseksi  $Fe^{2+}$ , jonka jälkeen liuksesta poistetaan liukenemattomat epäpuhtaudet suodatuksen avulla. Tästä liuos siirtyy jäähdytykseen, jossa liennut rauta kiteytyy turkoosina rautasulfaattina melkein kokonaan. /2/

Ilmeniitti ja rikkihappo ovat titaanidioksidipigmentin valmistuksen pääkomponentit. /3/ Ilmeniitin on mineraali, jonka rakennekaava on  $FeTiO_3$ . Sen kovuus Mohsin kovuusasteikolla on 5,5-6 ja sen moolimassa on 151,7 g/mol. /25/ Veteen liuetessaan rikkihappo tuottaa lämpöä ja lisäksi se reagoi voimakkaasti muun muassa useiden metallien kanssa. Rikkihapon rakennekaava on  $H_2SO_4$ . Työpaikan ilman haitalliseksi tunnettu pitoisuus (HTP-8h) on 0,05 mg/m<sup>3</sup>. Reagoidessaan metallien kanssa voi ke-

hittyy syttyvää vetykaasua ja palon lämmittämästä rikkihaposta vapautuu rikkihappohöyryjä ja rikkidioksidia. Rikkihappo on aine, joka absorboi ilmasta vettä. Lisäksi se syövyttää nopeasti esimerkiksi alumiinia, kuparia ja niitä sisältäviä seoksia. /26/

Ilmeniitin ja rikkihapon reaktioyhtälö:



Kuten yllä todettiin, liuoksen ilmeniitin sisältämä rauta on lisäksi pelkistettävä 3-arvoisesta 2-arvoiseksi rautaromun avulla. /2/

Reaktioyhtälö tälle on seuraavanlainen:



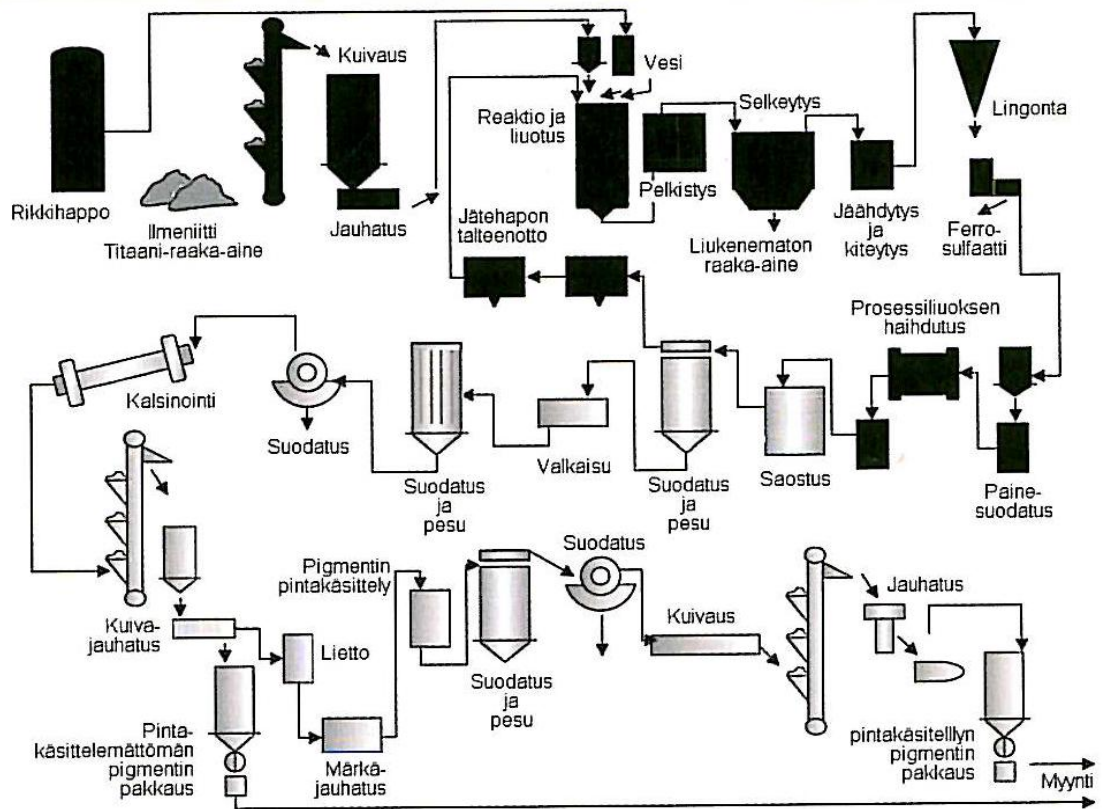
Pelkistystila pyritään säilyttämään riittävän kauan seuraavissa valmistusprosessin vaiheissa. Tämä saadaan onnistumaan pelkistämällä liuoksen sisältämästä 4-arvoisesta titaanista pieni osa 3-arvoiseksi seuraavan reaktioyhtälön mukaisesti /3/ :



Reaktiosta muodostuva 3-arvoinen titaani saa liuoksen värin muuttumaan erittäin tummaksi, jopa melkein mustaksi. Porin tehtaalla valmistusprosessin alkupään liuoksia kutsutaan tämän vuoksi ”mustiksi liuoksiksi”. /3/

Kloridiprosessissa raaka-aineen titaanidioksidipitoisuus on usein suurempi, kuin mitä sulfaattiprosessissa käytettävällä lähtöaineella. Tätä raaka-ainetta kloorataan ja siitä syntyy titaanitetrakloridia, joka on kiderakenteista titaanidioksidia. /2/

Porin tehdas käyttää sulfaattimenetelmää titaanidioksidipigmenttien valmistuksessa. Prosessi sisältää useita vaihetta ja on yksi kemianteollisuuden vaativimmista valmistusprosesseista. /3/



Kuva 3. Titaanidioksidin sulfaattiprosessikaavio /6/

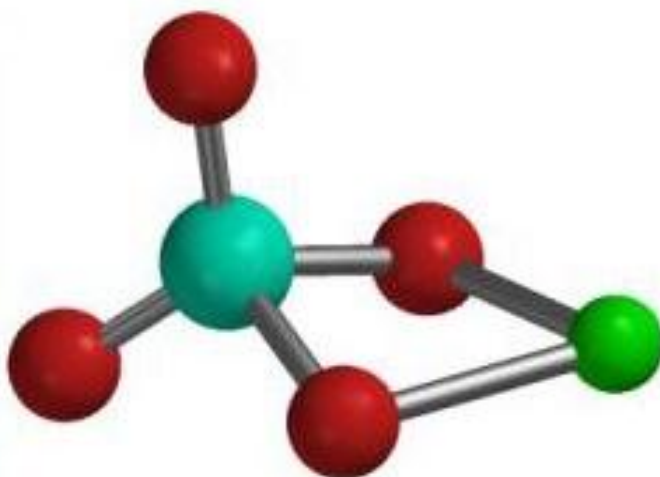
### 3.2.1 Ferrosulfaatin erotus

Liuoksen puhdistus alkaa sillä, että liukenematta jääneitä kiintoaineita poistetaan selkeyttämällä. Selkeytyksestä tuleva ylite johdetaan kiteytysvaiheeseen, jossa liuosta jäädytetään. Liuosta jäädytetään niin kauan, että rauta, jota liuos sisältää, kiteytyy ferrosulfaattiheptahydraattina ( $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ ). Turkoosin väriset kiteet voidaan poistaa sakeutuksen ja linkouksen avulla liuksesta. /3/ Ferrosulfaatti on merkittävin prosessissa syntyvistä sivutuotteista, koska syötettävä pääraaka-aine ilmeniittimalmi sisältää paljon rautaa. /5/ Ilmeniitissä on siis noin 45–55 % titaanidioksidia ja loppuosa siitä on pääasiassa raudan oksideja. /6/

## 4 FERROSULFAATTI

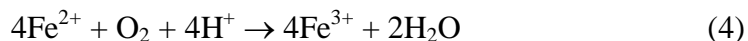
### 4.1 Yleistä

Rautavihtrilli eli rauta(II)sulfaatti on vaalean vihreää ja kiteistä. Lisäksi se on myös vesiliukoinen yhdiste, jossa on rautakationi  $\text{Fe}^{2+}$  sekä sulfaattianioni  $\text{SO}_4^{2-}$ . Sen pinta voi muuttua ruskehtavaksi, jos se joutuu ilman kanssa kosketuksiin, koska kahdenarvoinen ferrorauta ( $\text{Fe}^{2+}$ ) hapettuu tällöin kolmiarvoiseksi ferriraudaksi ( $\text{Fe}^{3+}$ ). Yleensä rauta(II)sulfaatin kidehilassa on myös kidevettä ja mitä vähemmän kidevettä on mukana sitä vaaleampi väri sillä on. Kuvassa 4 on esitettyä rauta(II)sulfaattimolekyylirakenne, jossa on happiatomeja (punaiset pallot), rikkiatomi (turkoosi pallo) ja rauta-atomi (vihreä pallo). /11/

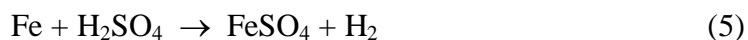


Kuva 4. Rauta(II)sulfaattimolekyyli /11/

Raudan hapettumisen reaktioyhtälö:



Rautasulfaattia voidaan valmistaa lisäksi kuumentamalla rautajauhetta ja 20 %:sta rikkihappoa. /15/



## 4.2 Ferrosulfaatin eri muodot

Eri ferrosulfaattijakeiden määriin vaikuttavat titaanidioksidin valmistusprosessissa käytettävät titaaniraaka-aineet ja valmistus olosuhteet sekä tuotantotaso. /5/

Taulukko 2. Rautasulfaatin mahdolliset ”olomuodot”

Nimi	Kemiallinen kaava
Rautasulfaattianhydraatti	$\text{FeSO}_4$
Rautasulfaattimonohydraatti	$\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$
Rautasulfaattitetrahydraatti	$\text{FeSO}_4 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$
Rautasulfaattipentahydraatti	$\text{FeSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$
Rautasulfaattiheksahydraatti	$\text{FeSO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$
Rautasulfaattiheptahydraatti	$\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$

Ferrosulfaatin ominaisuuksien parantaminen kuivaamalla ja ferrosulfaatin jalostaminen uusiksi yhdisteiksi ovat kaksi vaihtoehtoa, joiden avulla ferrosulfaatin hyötykäyttömahdollisuuksia kehitetään. /5/

### 4.2.1 Ferrosulfaattiheptahydraatti

Ferrosulfaatti saadaan kiteytettyä vesiliuoksesta vaaleanvihreinä kiteinä, jotka sisältävät 7 mol kidevettä ( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ). Tämä on nimeltään rautasulfaattiheptahydraatti. Se on täysin puhtaana väriltään vaaleansinistä ja sen väri muuttuu vihertäväksi, kun se osittain hapettuu rauta(III)sulfaatiksi. Ferrosulfaatti liukenee hyvin veteen, mutta se on lähes liukenematon etanoliin ja asetoniin. /15/

Ferrosulfaattiheptahydraattia syntyy titaanidioksidin valmistusprosessissa sivutuotteena. Tämä sivutuote on väriltään turkoosia. Suurin osa ferrosulfaatista kiteytetään heptahydraattina, joka saadaan erotettua liuoksesta linkoamalla. /5/

Ferrosulfaattiheptahydraatin määrää titaanidioksidin valmistuksessa pystytään vähentämään muuttamalla raaka-ainetta siten, että ilmeniitti sisältää enemmän titaanidioksidia. Tällöin titaanidioksidin pitoisuus ilmeniitissä olisi noin 75–80 painoprosenttia /5/

Taulukko 3. Ferrosulfaattiheptahydraatin ominaisuuksia /12/

FeSO <sub>4</sub> · 7 H <sub>2</sub> O	Ominaisuudet
CAS-numero	7782-63-0
Fyysinen olomuoto	Kiinteä, kiteinen
Väri	Vihreä / ruskea (hapettuessa)
Moolimassa	278,0 g/mol
Fe <sup>2+</sup>	~ 20 %
Rauta(II)sulfaatti	> 50 %
Olomuodon muutokset	> 60 °C
Tiheys (bulkkitiheys)	n. 1000 kg/m <sup>3</sup>
Liukoisuus	n. 400 g/l (20 °C, vesi)
pH-arvo	n. 2,5 – 3,5 (10 % liuos), 3 – 4 (50g/l liuos)
Jakaantumiskerroin	log Pow: < 3
HTP-arvo (8h)	1 mg/m <sup>3</sup>
Suosittelava varastointilämpötila	+15°C – +25°C
Vältettävät olosuhteet	Korkeat lämpötilat
Yhteensopimattomat materiaalit	Emäkset, happoa kestäättömät metallit (esimerkiksi alumiini, kupari ja rauta)
LD50	319 mg/kg (rotta)
LC50	925 mg/l/96h (kala)

#### 4.2.2 Ferrosulfaattimonohydraatti

Ferrosulfaattimonohydraatti ( $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) on raudan ja rikkihapon suola ja väriltään vaaleanvihreää. /5/ Se ei ole helposti reagoiva eikä syttyvä. Ferrosulfaattimonohydraatin lämpöhajoamisessa syntyy ärsyttäviä höyryjä ja myrkyllisiä kaasuja. Hajoamista tapahtuu korkeissa lämpötiloissa, kun lämpötila nousee paljon yli 300 °C:een. Ensisijainen terveysriski on altistuminen ferrosulfaattimonohydraatin pölyille tai hiukkasille. Altistuminen on mahdollista silmien ihon, nenän tai muiden kudosten kautta, siksi monohydraatin kanssa työskenneltäessä on muistettava hyvä suojavarustus ja – vaatetus, sekä lisäksi on oltava riittävä ilmanvaihto. /18/

Ferrosulfaattimonohydraatti voi aiheuttaa kohtalaista tai vakavaa ärsytystä silmiin, kuten kirvelyä, vuotamista ja punoitusta. Jos altistuminen on pidempiaikaista, se voi aiheuttaa silmien kovakalvoon värimuutoksia. Toistuvasta ihokosketuksesta voi aiheutua ihotulehduksia, lisäksi monohydraatti on vaarallista nieltynä ja saattaa ärsyttää hengitysteitä. /18/

Ferrosulfaattimonohydraattia on varastoitava viileässä ja kuivassa paikassa, suoralta auringonvalolta suojattuna. Materiaalia pitää säilyttää säiliöissä, jotka pitää olla kaukana yhteensopimattomista kemikaaleista. Varastoalueella on käytettävä korroosiota kestäviä rakenteellisia materiaaleja, lisäksi siellä on oltava hyvä valaistus ja ilmanvaihtojärjestelmä. /18/



Taulukko 4. Ferrosulfaattimonohydraatin ominaisuuksia /13/ ja /18/

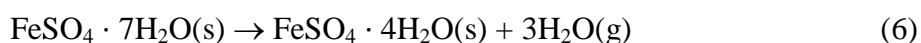
FeSO <sub>4</sub> · H <sub>2</sub> O	Ominaisuudet
CAS-numero	17375-41-6
Fyysinen olomuoto	Kiinteä, kiteinen
Väri	Harmaa / ruskea (hapettuessa)
Moolimassa	169,9 g/mol
Fe <sup>2+</sup>	~ 30 %
Rauta(II)sulfaatti	> 35 %
Tiheys (bulkkitiheys)	n. 1300 - 1500 kg/m <sup>3</sup>
Liukoisuus	Osittain liukeneva (vesi)
pH-arvo	n. 1,5 – 2,5 (10 % liuos) 3,3 (1 % liuos)
Jakaantumiskerroin	log Pow: < 3
HTP-arvo (8h)	1 mg/m <sup>3</sup>
Vältettävät olosuhteet	Korkeat lämpötilat
Yhteensopimattomat materiaalit	Emäkset, happoa kestäättömät metallit (esimerkiksi alumiini, kupari ja rauta)

#### 4.2.3 Yleistä muista mahdollisista muodoista

Muita mahdollisia rautasulfaatin ”olomuotoja” ovat rautasulfaattianhydraatti, -tetrahydraatti, -pentahydraatti ja -heksahydraatti. Rautasulfaattianhydraatti (FeSO<sub>4</sub>) on kiteinen aine, joka ei sisällä lainkaan kidevettä. Näistä muodoista suhteellisen yleisiä ovat ferrosulfaattitetrahydraatti ja -heptahydraatti, muut ovat melko harvinaisia. /19/

Kun ferrosulfaattiheptahydraatista alkaa haihtua kidevettä, siitä muodostuu välituotteenä ferrosulfaattitetrahydraattia. /17/

Reaktioyhtälö tetrahydraatin muodostumiselle:



Rauta(II)sulfaatin hapettuessa muodostuu rauta(III)sulfaattia eli ferrisulfaattia, jonka kemiallinen kaava on  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ . Rauta(III)sulfaattia saadaan tuotettua suuressa mitataavassa, kun rikkihappo, kuuma rautasulfaatti-liuos ja jokin hapettava aine reagoivat keskenään seuraavasti:



Taulukko 5. Ferrisulfaatin ominaisuuksia /20/

$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$	Ominaisuudet
CAS-numero	10028-22-5
Fyysinen olomuoto	Kiinteä/neste
Väri	Ruskea/punainen
Moolimassa	399,9 g/mol
Ominaispaino	1,47–1,55 g/ml
Sulamispiste	-40 °C – -35 °C
Kiehumispiste	105 °C – 110 °C
Liukoisuus	Veteen (20 °C) kaikissa suhteissa
pH-arvo	< 1 (väkevöity liuos)
Suurin mahdollinen käyttö juomaveden käsittelyssä (NSF-060)	554 mg/l
HTP-arvo (8h)	1 mg/m <sup>3</sup>
Varastointi	Ruostumaton teräs tai valokuitu kontteihin/astioihin. Pidettävä valolta suojattuna, jos mahdollista.
Yhteensopimattomat materiaalit	Alumiini, kupari, kupariseokset, pehmeä teräs ja sinkitty teräs
LD50	5000 mg/kg (rotta)

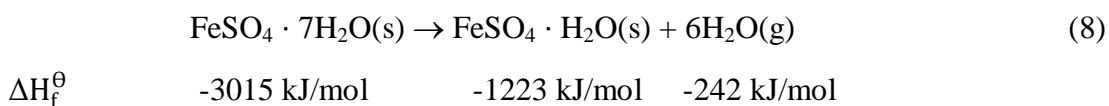
### 4.3 Ferrosulfaattimonohydraatin valmistuksen reaktiolämpö

Kaikille kemiallisille yhdisteille on olemassa standardimuodostumisentapia, joka voidaan määritellä lämpömuutokseksi, kun yksi mooli puhdasta yhdistettä muodostuu alkuaineistaan standardiolosuhteissa. Jos lämpöä vapautuu, on reaktio eksoterminen. Endoterminen reaktio puolestaan edellyttää lämmittämistä. Standarditilassa paine  $p = 1 \text{ atm}$  ja lämpötila  $T = 298,15 \text{ K}$ . Faasisymboleita käytetään reaktioyhtälöissä, koska entalpia-arvot riippuvat myös niistä. Standardimuodostumisentapiat voivat olla sekä positiivisia että negatiivisia. /21/

Taulukko 6. Eräitä standardimuodostumisentapioita /16/

Ferrosulfaatti	$\Delta H_f^\ominus$ (kJ/mol)
$\text{FeSO}_4$ (s)	-928
$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (s)	-3015
$\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (s)	-1223
$\text{H}_2\text{O}$ (g)	-242

Kun ferrosulfaattiheptahydraattia lämmitetään riittävästi, siitä alkaa haihtua kidevettä ja näin saadaan ferrosulfaattimonohydraattia, katso (8).



Lasketaan reaktion (8) moolinen reaktiolämpö:

Tuotteet – Lähtöaineet

$$\Delta H_R^\ominus = \sum n \Delta H_f^\ominus(\text{reaktiotuotteet}) - \sum n \Delta H_f^\ominus(\text{lähtöaineet}) \quad [1]$$

$$\Delta H_R^\ominus = [\Delta H_f^\ominus(\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}) + 6 \cdot \Delta H_f^\ominus(\text{H}_2\text{O}) - \Delta H_f^\ominus(\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O})]$$

$$\Delta H_R^\ominus = [-1223 + 6 \cdot (-242) - (-3015)] \text{ kJ/mol} = +340 \text{ kJ/mol}$$

→ Tuotteiden lämpösisältö on suurempi kuin lähtöaineiden, joten lämpöä sitoutuu eli reaktio on endoterminen.

Selvitetään seuraavaksi kuinka paljon lämpöä sitoutuu, kun tuotetaan yksi tonni rautasulfaattimonohydraattia. Laskennassa käytetään arvoja 25 °C:ssa, koska reaktioentalpia ei vielä oleellisesti muutu nostettaessa lämpötila 200 °C:een. Muunnetaan aluksi reaktiolämpö yhtä rautasulfaattimonohydraattitonniä kohden:

1t (FeSO<sub>4</sub> · H<sub>2</sub>O):

$$n = \frac{m}{M} \quad [2]$$

$$1\text{t (FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O)} = \frac{1000 \text{ kg}}{169,9 \text{ g/mol}} = 5,885 \dots \text{ kmol}$$

$$\Delta H_R = n(\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}) \cdot \Delta H_R^0 \quad [3]$$

$$\Delta H_R = 340 \text{ kJ/mol} \cdot 5885,8 \text{ mol} = 2\,001\,177 \text{ kJ}$$

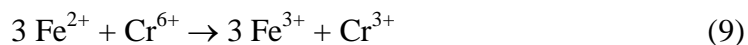
$$\approx 2001 \text{ MJ} \approx 2,0 \text{ GJ}$$

Lämpöä sitoutuu siis 2,0 GJ, kun tuotetaan yksi tonni rautasulfaattimonohydraattia.

#### 4.4 Käyttökohteet

Ferrosulfaatin suurin käyttöalue on jätevesien puhdistus ja ferrisulfaatiksi jalostettuna talousvesien puhdistus. Ferrosulfaattia käytetään myös rautapigmenttien valmistuksessa raaka-aineena ja maanparannuksessa. Ferrosulfaattiheptahydraatin käyttökohteita ovat esimerkiksi rehujen lisäaineet, lannoitteet, erilaisten hajujen poistot ja kaivosteollisuus. /5/ Hajuja (rikkivetyä H<sub>2</sub>S) poistetaan muun muassa jätevesilaitoksissa. Myös pitkiin viemäriputkiin saattaa muodostua lämpiminä vuodenaikoina rikkivedystä hajuhaittoja, joita pyritään rauta(II)sulfaatin avulla estämään. Lisäksi ferrosulfaattiheptahydraattia voidaan käyttää biokaasun valmistuksessa estämään rikkivedynmuodostusta ja poistamaan rikki biokaasusta. /15/ Ferrosulfaatin erääksi uudeksi sovelluskohteeksi Euroopassa on tullut sementin käsittely, jossa ferrosulfaatin tarkoituksena on saada sementin sisältämä kromi (Cr<sup>6+</sup>), pelkistettyä haitattomammaksi Cr<sup>3+</sup>:ksi. /4/

Kromin pelkistyksen reaktioyhtälö:



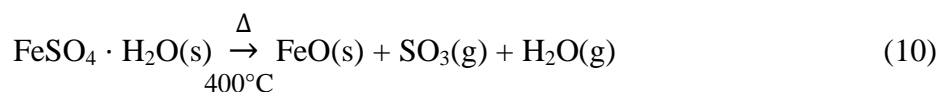
Kromin pelkistyksessä sementtiin lisätään ferrosulfaattia 0,3...0,5 % sementin määrästä. /5/

Kuten jo aiemmin mainittiin ferrisulfaattia ( $\text{Fe}^{3+}$ ) käytetään juomaveden ja jäteveden käsittelyssä poistamaan epäpuhtauksia. Sen avulla saadaan fosfori saostettua jätevedestä. Ferrisulfaatti on siis vedenpuhdistuskemikaali. Lisäksi ferrisulfaattia voidaan käyttää lietteenkäsittelyyn. Sen avulla pystytään tehokkaasti torjumaan hajuja ja korroosiota ehkäisemällä rikkivedyn muodostumista. /14/

#### 4.5 Ferrosulfaatin kuivaus

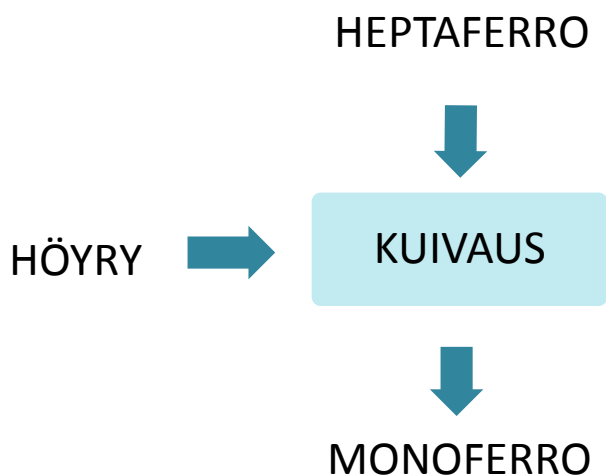
Ferrosulfaatista saadaan poistettua ylimääräistä kosteutta ja kidevettä kuivauksen avulla. Tämän seurauksena käsiteltävyys paranee ja kuljetuskustannukset vähenevät.

Kidevesi voidaan poistaa täydellisesti pidennetyllä kuumennuksella vähintään  $70\text{ }^{\circ}\text{C}$  lämpötilassa. Kuumennuksessa käytetään kuivaa ilmaa. Tästä muodostuu monohydraattia värittömänä jauheena ( $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ). Jos monohydraattia pidetään pitkiä aikoja korkeissa lämpötiloissa (noin  $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ :ssa), se alkaa muuntua rauta(II)oksidiksi ja rikkioksidiksi seuraavan reaktioyhtälön mukaisesti /15/ :



Kideveden haihtumisen jälkeen alkaa hapettuminen:





Kuva 5. Ferrosulfaatin kuivaus /5/

## 5 KALSINOINTI

### 5.1 Yleistä

Kalsinoinnilla tarkoitetaan veden poistamista materiaalista osittain tai kokonaan sitä kuivaamalla. Kuivauksessa tapahtuu yhtä aikaa sekä aineensirtoa että lämmönsiirtoa. Materiaalin ja ympäröivän faasin kosteusero vaikuttaa nesteen siirtymiseen kuivattavan materiaalin pinnalle ja siitä edelleen kuivausilmaan. Mitä suurempi on kosteusero, sitä paremmin nesteen siirtyminen onnistuu. Lisäksi kuivaukseen vaikuttavat lämpötilaero ja yhteinen pinta-ala kaasun ja kuivattavan materiaalin välillä sekä materiaalikerroksien paksuus. Liiallinen kosteus poistetaan ensin mekaanisin keinoin esimerkiksi linkoamalla, joka jälkeen suoritetaan lopullinen kuivaus lämpöenergiaa käyttämällä. Materiaalin sisältämän loppukosteuden poistoon tarvitaan pitkien aikojen vuoksi paljon lämpöenergiaa. /6/

## 5.2 Kiintoaineen kuivaus

Kun kuivataan kiintoaineita, tarkoitetaan yleensä suhteellisen pienien vesi- tai muiden nestemäärien poistamista kiinteästä materiaalista. Tällöin saadaan jäännösnestepitoisuus alennettua halutulle tasolle. Kuivaus on yleensä valmistusprosessissa viimeinen vaihe, jonka jälkeen tuote on valmista pakattavaksi. Kuivattava kiintoaine voi olla hiutaleina, rakeina, kiteinä, jauheena, levyinä tai jatkuvana rainana, lisäksi sen ominaisuudet saattavat vaihdella hyvinkin paljon. Neste, joka höyrystetään voi olla kiintoaineen pinnalla, täysin kiintoaineen sisällä tai osaksi pinnalla ja osaksi sisällä. /7/

## 5.3 Kuivaimet

Kuivaimet ovat joko jatkuva- tai panostoimisia. Kuivaimet, joissa kiintoaine viedään suoraan kuumaan kaasuun, sanotaan adiabaattisiksi tai suoriksi kuivaimiksi. Kuivaimet, joissa lämmön lähteenä käytetään ulkoisia lähteitä, ovat ei-adiabaattisia tai epäsuoria kuivaimia. Adiabaattinen kuivaus voi tapahtua ohipuhalluskuivauksena, läpipuhalluskuivauksena, kiintoaineiden pudottamisena alaspäin hitaasti liikkuvan kaasuvirran läpi, partikkelikerroksen leijutuksena tai pneumaattisena kuljetuksena. Epäsuorissa kuivaimissa kiintoaine voidaan levittää paikoillaan pysyvälle vaakatasolle pinnalle, jota lämmitetään sähköisesti tai lämmönsiirtoväliaineella, kiintoaine siirretään lämmitetyn pinnan yli tai painovoiman vaikutuksesta kiintoaine liukuu kaltevan lämmönsiirtopinnan päällä (kuljetus voidaan tehdä myös pinnalla ylöspäin). Kuivauslaitteita ovat hylly-, viirakuljetin-, torni-, ruuvikuljetin-, flash- ja leijukerroskuivaimet. /7/

## 6 LEIJUPETIKUIIVAIN

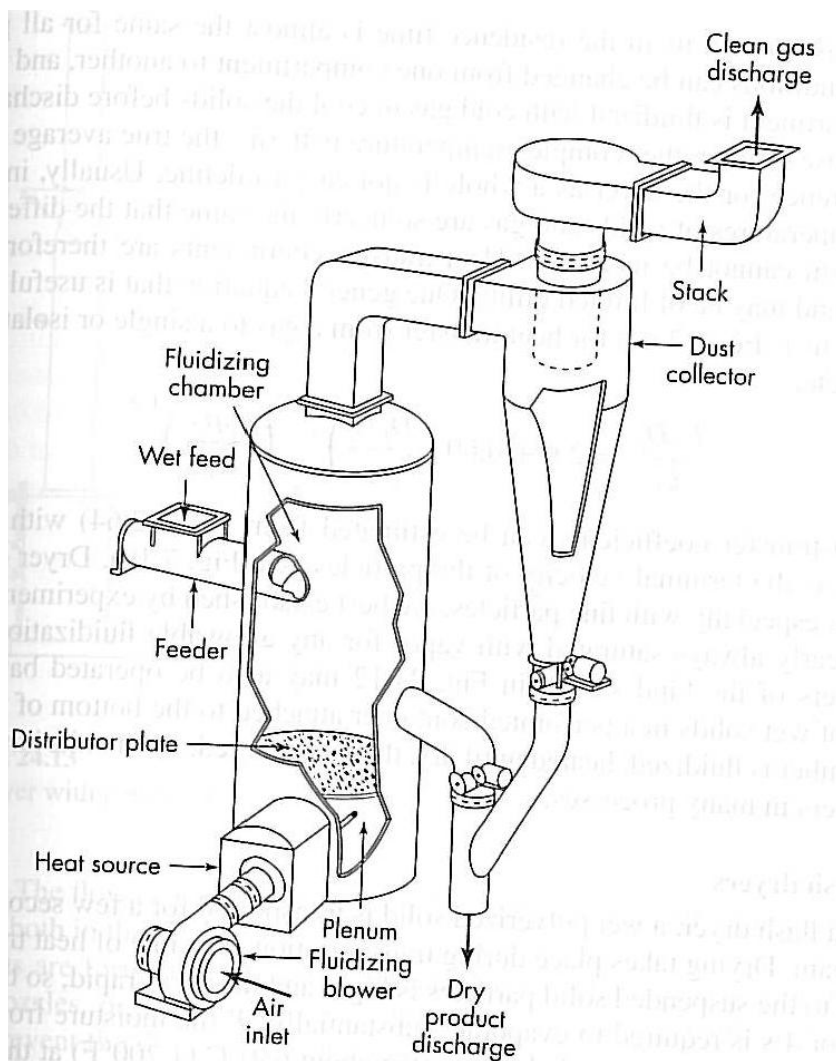
### 6.1 Toimintaperiaate

Leijupetikuivaimessa materiaali leijutetaan ilman tai kaasun avulla. Kuuma kaasu kulkee materiaalin läpi nostaen sen leijukerrospatjaksi leijukuivaajassa. Tällöin jokainen kiintoainehiukkanen on kuivauskaasun ympäröimä ja tapahtuu nopeaa lämmönsiirtoa materiaalin ja kaasun välillä. Materiaalin sekoittuminen on turbulენტtista ja se voi lisääntyä, jos kaasun virtausnopeutta kasvatetaan. /6/

Märkä syöttö lisätään kuivaimeen pedin yläpuolelta ja kuiva tuote poistetaan läheltä pohjaa. Keskimääräisesti materiaalia kuivataan leijupetikuivaimessa 30–120 sekuntia, jolloin pinnassa oleva neste on saatu poistettua. Jos näytteestä poistuu myös sisäistä kosteutta, se voi viipyä kuivaimessa jopa 15–30 minuuttia. Toisinaan sisään menevä kaasu saattaa olla niin kuumaa, että se sekoittuu todella nopeasti ja lämpötilat ovat lähes yhdenmukaisia läpi koko pedin, myös siis poistuvassakin kaasussa. /6/

Syötössä tai leijupedissä murtuneissa partikkeleissa saattaa esiintyä pienhiukkasia, jotka voivat sekoittua ulosmenevään kaasuun. Tällöin tarvitaan kaasun ulostulossa syklonit ja pussisuodattimet, joiden avulla saadaan pienhiukkaset otettua talteen. Toimintaperiaate jatkuvatoimiselle leijupetikuivaimelle on esitetty kuvassa 6. /7/



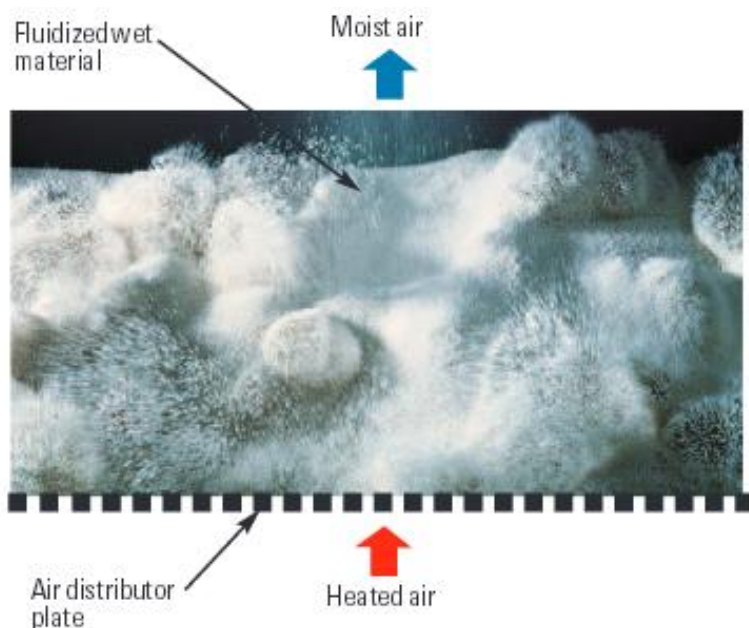


Kuva 6. Jatkuvatoiminen leijupetikuivain /7/

## 6.2 Leijutus

Leijutuksessa kiintoainerakeet saadaan liikkumaan kaasu- tai nestevirrassa kiehuvan nesteen tavoin. Kaasu- tai nestevirta johdetaan rakeiden muodostaman kerroksen läpi, joka saa aikaan leijutuksen. Kerrokseen alkaa kohdistua ylöspäin suuntautuvia voimia paineen vaikutuksesta ja kun kaasuvirtausta lisätään tarpeeksi paine riittää kannattamaan koko kerroksen painon. Leijutuksen aikana rakeet pääsevät liikkumaan esteettä kaikkiin suuntiin, joka taas vaikuttaa siihen, että pinta-ala kasvaa. Jos leijutus on panosleijutusta, siinä kiintoainehiukkaset eivät karkaa väliaineen mukana. Mikäli kiintoainehiukkaset riistäytyvät täysin, silloin puhutaan jatkuvasta leijutuksesta eli pneumaattisesta kuljetuksesta. /6/

Leijutuksen alkaessa patjan kuohkeutta sanotaan leijutuksen minimikuohkeudeksi, joka riippuu rakeiden koosta ja muodosta. Kun kiintoainehiukkasten koko lisääntyy, niin silloin yleensä leijutuksen minimikuohkeus vähenee. Leijutuksen etuja ovat esimerkiksi nopea lämmön tasoittuminen, suuret lämmönsiirtokertoimet, suuri aktiivinen pinta-ala ja materiaaleja voidaan käsitellä kuin liuoksia. Haittoja ovat esimerkiksi mekaaninen kulutus laitteistoissa suuri, kiintoainehäviöt ovat pölyn muodossa ja kiintoainepitoisuus on verrattain alhainen käsiteltävässä aineksessa. /6/



Kuva 7. Materiaalin leijutus leijupetikuivaimessa /22/

### 6.2.1 Leijutuksen käyttökohteet

Leijutuksen käyttökohteita ovat muun muassa rakeisten materiaalien kuivaukset, metallisulfidien pasutukset ja jätteiden poltot. Ensimmäisenä sitä on sovellettu öljynjalostusteollisuudessa katalyyttiseen krakkaukseen. /6/ Kuivattavia saattavat olla muun muassa erilaiset kemikaalit, kemikaali seokset, mineraalit, lääkkeet, polymeerit sekä ruoka ja maitotuotteet. /8/

## 7 KOKEELLINEN OSA

### 7.1 Työn tarkoitus

Tässä työssä tarkoituksena oli etsiä sopivia olosuhteita, joissa voitaisiin valmistaa mahdollisimman korkean  $\text{Fe}^{2+}$  -pitoisuuden omaavaa tuotetta. Pyrittiin siis valmistamaan monohydraattia, jossa mahdollisesti kaikki rauta olisi  $\text{Fe}^{2+}$  -muodossa, eikä happettumista olisi näin ollen tapahtunut lainkaan. Muuttujia tässä työssä olivat pH, ferrosulfaattiheptahydraatin laatu, kuivauskaasun lämpötila ja happipitoisuus.

### 7.2 Syöttö leijupetikuivaimeen

Työssä käytettiin panostoimista leijupetikuivainta, johon syötettiin tässä työssä ferrosulfaattia. Käytettävä ferrosulfaattiheptahydraatti on saatu kiteytettyä norjalaisesta, ilmeniittipohjasta saadusta mustasta prosessiliuoksesta. /9/ Tätä ferrosulfaattilaatua käytettiin sarjoissa yksi ja kaksi. Näyte oli otettu 9.8.2013 ja sitä säilytettiin kannellisessa astiassa. Ennen kuin näytettä syötettiin leijupetikuivaimeen, sitä kuivattiin ensin betonimylyn avulla sen aikaa, että saatiin ylimääräinen kosteus ferrosulfaatista poistettua. Tämän avulla näyte saatiin säilymään pidempiä aikoja käyttökelpoisena ja näin saatiin myös kuivausaikoja hieman lyhyemmiksi leijupetikuivaimessa.

Ferrosulfaattiheptahydraattia voitiin syöttää leijupetikuivaimeen, kun kuumakaasu oli saatu oikeaan haluttuun lämpötilaan. Tämän jälkeen lämpömittarin tallennustoiminto laitettiin päälle, jolloin se alkoi ottaa lämpötiloja viiden sekunnin välein ylös. Jokaisessa sarjassa syötön tilavuus pidettiin samana, joka oli siis noin 108 millilitraa ( $V \approx 108 \text{ ml}$ ). Märkä syöttö syötettiin leijupetikuivaimeen pedin yläpuolelta. Kun lämpötila pedin jälkeen oli oikea, otettiin näyte pedistä nopeasti pitkävartisella ”kauhalla”, josta näyte kaadettiin merkittyyn kannelliseen muovipurkkiin. Näin jatkettiin kunnes tietyssä kuumakaasun lämpötilassa oli saatu kaikki halutut näytteet otettua. Tämän jälkeen petiä jäähdytettiin hetki viileällä puhalluksella, jonka jälkeen leijupetikuivain pestiin vedellä. Jos laite ei puhdistunut kunnolla veden avulla, käytettiin veden lisäksi hieman oksaalihappoa puhdistukseen. Leijupetikuivain pestiin kuitenkin aina päi-

vän päätteeksi oksaalihapolla ja vedellä, jotta se seuraavalla kerralla oli puhdas ja heti käyttökunnossa.



Kuva 8. Leijupetikuivain

### 7.3 Lämpötilan ja kuivauskaasun muutokset

Näytteet otettiin leijupedistä aina tietyssä lämpötilassa. Lämpötila mitattiin leijukerros-  
roksen yläpuolelta, ulos menevästä ilmavirrasta, käyttämällä lämpötila-antureita,  
joista lukemat saatiin Testo-lämpömittariin. Lämpötilat olivat 80 °C, 95 °C, 105 °C,  
110 °C ja 115 °C. Näytteen syötön jälkeen lämpötila leijukerroksen yläpuolella laski  
aluksi jonkin aikaa, ennen kuin se alkoi nousta. Kun kuumakaasu oli 250 °C, ulostu-  
levan ilman lämpötila ei laskenut aina 80 °C:een näytteen syötön jälkeen, joten en-  
simmäinen näyte jäi joistakin ottamatta tai joskus se otettiin 85 °C lämpötilassa. Mitä  
korkeampi oli kuumakaasun lämpötila, sitä nopeammin lämpötilat leijukerroksen  
yläpuolella nousivat. Lisäksi näytteet oli otettava todella nopeasti kun oikea lämpöti-  
lalukema oli lämpömittarissa.

Kuivauskaasun lämpötilat mittauksissa olivat 150 °C, 200 °C ja 250 °C. Lämpöä saatiin leijupetikuivaimeen kahden Metabo-puhaltimen avulla. Mitä korkeampi kuuma-kaasun lämpötila tarvittiin, sitä enemmän lisättiin puhaltimista lämpöä.

Tässä työssä tutkittiin myös mitä vaikutusta kuivauskaasun koostumuksella oli näytteen kuivaukseen. Happipitoisuutta haluttiin siis muuttaa typen avulla sarjassa kaksi. Typeä lisättiin kuumakaasun syöttöön typpipullosta sen verran, että happipitoisuus saatiin laskemaan normaalista 21 til-%:sta noin 17 til-%:iin. Tämä saatiin mitattua Dräger Miniwarn-mittarilla.



Kuva 9. Lämpömittari



Kuva 10. Happipitoisuuden mittaaja /10/

#### 7.4 Lähtöaineen muuttaminen

Lähtöainetta muutettiin tässä työssä kahdella eri tavalla. Ensimmäisenä muutoksena oli ferrosulfaattiheptahydraatin laatu ja toisena muutoksena oli ferrosulfaattiheptahydraatin pH-arvo.

#### 7.4.1 Semidry-ferrosulfaatti

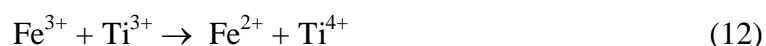
Tässä sarjassa muuttujana oli ferrosulfaattiheptahydraatin laatu. /9/ Semidry-ferronäyte oli otettu 9.8.2013 ja sitä säilytettiin kannellisessa muovämpärissä.

#### 7.4.2 pH-arvon muuttaminen

Kahdessa ensimmäisessä sarjassa käytetyllä ferrosulfaattiheptahydraatilla pH-arvo oli 2,9. Tässä sarjassa haluttiin laskea pH-arvoa, jotta nähtäisiin onko sillä mahdollisesti vaikutusta kuivaukseen ja lopullisiin tuloksiin. Matalampi pH-arvo saatiin siten, että vähennettiin ferrosulfaatin pesuvesisyötön määrää. Vesisyötön määrä normaalisti oli noin 1800 litraa tunnissa, mikä laskettiin noin 1050 litraan tunnissa. Odotettiin hetki, että muutos ehti vaikuttamaan, jonka jälkeen otettiin näyte. Näytteenottopäivä oli 9.1.2014 klo 13.00, näytteenottoaika oli 213.21 linko ja sakeuttimen syöttö näytteenottohetkellä oli 30 m<sup>3</sup>/h. Kun näyte oli otettu, siitä poistettiin ylimääräinen kosteus ensin betonimyllyn avulla, jonka jälkeen sitä voitiin syöttää leijupeti-kuivaimeen. Uuden näytteen pH-arvo analysoitiin laboratoriossa pH-mittarin avulla ja pH-arvoksi saatiin 2,6.

## 7.5 Lopputuotteiden analysointi

Lopputuotteiden analysointi ja lähtöaineiden pH-arvojen määrittäminen suoritettiin Sacht-leben Pigments Oy:n laboratoriossa. Kuivauksesta saadut näytteet laitettiin kannellisiin muovipurkkeihin, joissa ne vietiin laboratorioon. Näytepurkkien oli oltava tiiviitä, jotta näytteet eivät joutuisi ilman kanssa kosketuksiin. Tämä olisi voinut aiheuttaa näytteiden hapettumista ja tulosten vääristymistä. Analyyseissä ferrosulfaatista oli mahdollinen ferrirauta pelkistettävä ferroraudaksi titanyylisulfaatin avulla reaktioyhtälön (12) mukaisesti:



Lopputuotteista (ferrosulfaatista) analysoitiin kokonaisrauta ja  $\text{Fe}^{2+}$ , käyttämällä Mettler DL25-titraattoria. Tässä työssä liuoksien titrauksissa käytettiin 0,05 mol/l Ceriumsulfaatti-liuosta:



## 8 TULOSTEN TARKASTELU

### 8.1 Syötön lähtöaine

Tässä työssä syöttönä käytettiin siis kolmea erilaista ferrosulfaattia. Sarjassa yksi käytetyn PN-ferrosulfaatin tulokset ovat liitteessä yksi. Semidry-ferrosulfaattia käytettiin sarjassa kolme ja tulokset siihen löytyvät liitteestä kolme. Lisäksi lähtöaineena oli näytettä, jonka pH-arvo oli matalampi (pH = 2,6). Tämä oli sarja neljä, jonka tuloksia voi tarkastella liitteestä neljä. Ferrosulfaattiheptahydraatilla (sarjat 1 ja 2) pH-arvo oli 2,9. Liitteessä 5 olevista kuvaajista voidaan nähdä, että korkeimmat  $\text{Fe}^{2+}$ -pitoisuuden arvot eri lähtöaineilla saavutettiin pedin lämpötilassa 95 °C tai 105 °C. Korkeimman pitoisuuden saavuttamisen jälkeen pitoisuudet alkoivat laskea kaikissa sarjoissa.

### 8.2 Lämpötila ja kuivausaika

Jos tarkastellaan liitteessä 5 olevia kuvaajia, huomataan kuumakaasun lämpötiloissa 200 °C ja 250 °C semidry-ferrosulfaatilla on saatu korkein  $\text{Fe}^{2+}$ -pitoisuus. Sarjassa 1, kuumakaasun lämpötilassa 150 °C saatiin tämän työn mukaan tässä sarjassa korkein rauta(II)-pitoisuus, vaikka kaikissa muissa sarjoissa kuumakaasun lämpötilassa 150 °C saatiin kaikista pienimpiä  $\text{Fe}^{2+}$ -pitoisuuksia. Sarjasta yksi tehtiin uusinta, koska tulokset ensimmäisellä kerralla olivat epäloogisia. Nämä sarjan 1 tulokset liitteessä 1 olivat uusinnasta saatuja tuloksia, mutta kun niitä vertasi ensimmäisellä kerralla saatuihin tuloksiin, saatiin siinä sarjassa silti edelleen kuumakaasun lämpötilassa 150 °C korkein rauta(II)-pitoisuus. Lisäksi sarjassa 1, kuumakaasun lämpötilassa 150 °C, saatiin pienin mahdollinen hapetusaste, vaikka muissa sarjoissa tällä kuumakaasun lämpötilalla saatiin korkeimmat hapetusasteet.

Jos tarkastellaan sarjoja 2-4 (liitteet 2-4) huomataan, että kuumakaasun lämpötilassa 250 °C saatiin korkeimmat pitoisuudet rauta(II):lle. Korkein  $\text{Fe}^{2+}$  saatiin, kun kuivauksessa käytettiin semidry-ferrosulfaattia ja kuumakaasu oli 250 °C.



Liitteiden 6 ja 7 kuvaajista voidaan havaita, että mitä kuumempi oli kuumakaasun lämpötila, sitä lyhyempi aika tarvittiin pedin lämmittämiseen. Ja näin osattiin olettaakin jo alussa. Sarjoissa 1 ja 2, joissa molemmissa käytettiin samaa ferrosulfaattiheptahydraattia, kuivausajat olivat lähes samat kaikissa kuumakaasun lämpötiloissa. Semidry-ferrosulfaattia kuivattaessa 150 °C:een kuumakaasulla aikaa kului yhteensä 1330 sekuntia siihen, että kaikki näytteet saatiin otettua. Sen tuloksista (liitteessä 3), voidaan myös havaita, että hapettumista on kaikista eniten kaikkiin muihin sarjoihin verrattuna, koska rauta(III):n osuus koko seoksesta oli kaikkein suurin ( $\text{Fe}^{3+} = 7,45$ ).

Käytettäessä kuumakaasun lämpötilaa 200 °C semidry-ferrosulfaatin lämmittämiseen saatiin matalia hapetusasteita ja rauta(II)-pitoisuus oli melkein 28 % korkeimmassa kohdassaan, eikä aikaa kulunut merkittävästi.

Lämpötila vastaan kuivausaika kuvaajissa esiintyvissä käyrissä näkyi lyhyitä lämpötilanlaskupiikkejä, jotka johtuivat siitä, että näyte otettiin yläkautta pitkällä putkimaisella ”kauhalla”, jonka mukana petiin saattoi mennä sisäilmasta kylmempää ilmaa.

### 8.3 Kuivauskaasun koostumus

Kuivauskaasun koostumusta muutettiin, alentamalla happipitoisuus noin 17 til-%:iin. Happipitoisuuden muuttamisella ei ollut suuria vaikutuksia, muihin sarjoihin verrattuna. Sarjassa  $\text{Fe}^{2+}$  -pitoisuudet olivat ensimmäisessä (80 °C) lämpötilassa hieman korkeammat kuin muissa. Lisäksi rauta(II)-pitoisuuden korkeimman kohdan jälkeen ei tapahtunut enää niin suuria muutoksia pitoisuuksissa, kun vertaa muihin sarjoihin. Tässä sarjassa jokaisessa kuumakaasun lämpötilassa hapettumista oli suunnilleen saman verran viimeisen näytteen kohdalla, verrattuna muihin sarjoihin. Tuloksen tälle sarjalle ovat liitteessä 2.

## 9 JOHTOPÄÄTÖKSET JA KEHITYSEHDOTUKSET

Tässä opinnäytetyössä tutkittiin, miten saadaan valmistettua ferrosulfaattimonohydraattia kuivaamalla ferrosulfaattiheptahydraattia ja miten muutokset vaikuttavat lopputuloksiin. Tarkoituksena oli selvittää, missä olosuhteissa saadaan monohydraatille kaikista korkein  $\text{Fe}^{2+}$ -pitoisuus. Näiden tuloksien perusteella voidaan todeta, että kaikista paras rauta(II)-pitoisuus saatiin kuivaamalla semidry-ferrosulfaattia, kuumakaasun lämpötilassa 250 °C. Tämän näytteen lämmittämiseen leijupedissä kului vähiten aikaa ( $t = 113\text{s}$ ) ja hapettumisaste oli myös kaikista matalin verrattuna muiden sarjojen näytteisiin. Leijupedin yläpuolella lämpötila oli näytteenottohetkellä 95 °C. Tämän näytestekohdan jälkeen, semidry-ferrosulfaatti hapettui kuitenkin hyvin nopeasti, joten näytettä ei voi lämmittää liian pitkään tai liian kuumaksi. Jos halutaan siis mahdollisimman korkea rauta(II)-pitoisuus nopealla ajalla ja vähän hapettumista, silloin semidry-ferrosulfaatti sopii siihen tarkoitukseen.

Näiden kokeiden perusteella seuraavaksi hyödyllisin olisi käyttää matalamman pH-arvon ( $\text{pH} = 2,6$ ) näytettä ja kuivata sitä kuumakaasun lämpötilassa 250 °C, koska tuloksien perusteella sillä saadaan korkea rauta(II)-pitoisuus ja matalia hapetusasteita. Tähän kuivaukseen joutuu kuitenkin käyttämään vähän enemmän aikaa, mutta hapettuminen ei tapahdu niin herkästi kuin semidry-ferrosulfaatilla kyseisessä kuumakaasun lämpötilassa. Tämä olisi hyvä vaihtoehto siinä mielessä, jos halutaan saada mahdollisimman vähän hapettumista ja varmistua, että kidevesi on haihtunut näytteestä kunnolla.

Hyödyllinen on myös semidry-ferrosulfaatin lämmittäminen kuumakaasulla 200 °C, vaikka oli hieman enemmän aikaa vievämpi kuin kuumakaasun lämpötilalla 250 °C, mutta siinä hapettumista ei ollut niin paljoa korkeimman rauta(II)-pitoisuuden jälkeen kuin kuumakaasulla 250 °C. Tässä pystyttäisiin myös varmistumaan siitä, että kidevesi on haihtunut, eivätkä hapetusasteet ole niin suuria.

Happipitoisuuden laskemisella ei tässä työssä ollut hyötyä, koska hapetusasteet olivat kaikissa kuumakaasulämpötiloissa aika suuria, eikä saavutettu niin hyviä  $\text{Fe}^{2+}$ -

pitoisuuksia. Vaikka kylläkin kuumakaasun lämpötilassa 250 °C rauta(II)-pitoisuus oli melkein 28 %, mutta hapetusaste oli jo siinä vaiheessa melko korkea verrattuna muihin sarjoihin.

Jatkossa olisi hyvä vielä selvittää ferrosulfaattiheptahydraatin, jota käytettiin sarjassa 1, kuivausta happipitoisuudella 21 til-%. Etenkin kuumakaasun lämpötilassa 150 °C, koska näiden kokeiden perusteella sillä lämpötilalla saatiin matalimmat hapetusasteet, vaikka kaikissa muissa sarjoissa sillä kuumakaasun lämpötilalla saatiin korkeimmat hapetusasteet. Mahdollisesti jatkossa voisi vielä myös tutkia, onko syötön määrällä vaikutusta  $\text{Fe}^{2+}$ -pitoisuuksiin. Näytteenottoa täytyisi lisäksi kehittää siten, että se tapahtuisi mahdollisimman läheltä pohjaa, eikä näin ollen petiin pääsisi kylmää ilmaa.

Kuumakaasun lämpötila ei pysynyt kuivauksien aikana täysin vakiona, joten kuumakaasupuhaltimien jälkeen laitteistoon olisi hyvä asentaa lämpötilan säädin, jonka avulla lämpötila saataisiin pysymään oikeassa, halutussa arvossa. Jos säätöpoikkeamaa esiintyisi, lämpötilan säädin muuttaisi sen takaisin oikeaan arvoon, eikä lämpötiloja tarvitsisi kokeen aikana itse seurailta ja säädellä, muuta kuin aluksi asettaa halutut säätöarvot oikeiksi.

## LÄHTEET

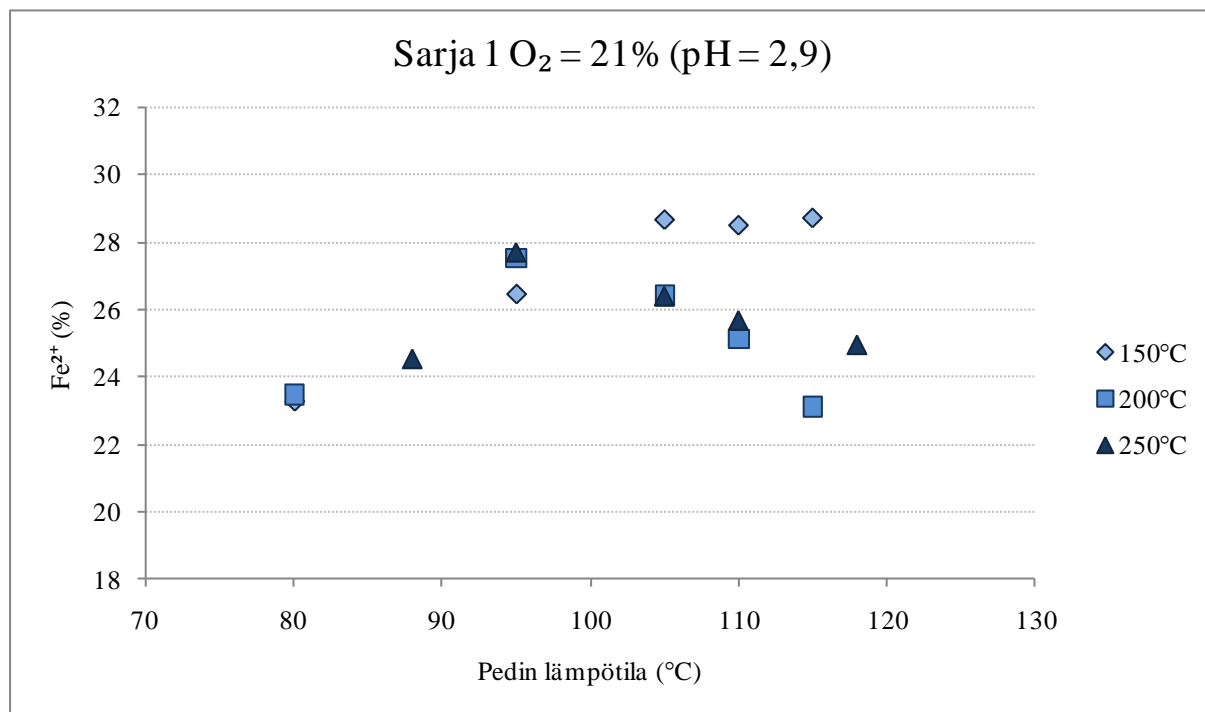
1. Sachtleben. Porin tehdas. Viitattu 23.11.2013.  
<http://www.sachtleben.de/index.php?id=850>
2. Titaanidioksidin valmistus. Viitattu 7.12.2013.  
<http://www.helsinki.fi/kemia/opettaja/aineistot/metallit/valmistus.htm>
3. Riistama, K., Laitinen, J. & Vuori, M. 2003. Suomen kemianteollisuus. Tampere: Tammer-Paino Oy
4. Elinkeinoelämän keskusliitto. Titaanidioksidin valmistuksen sivutuotteet ympäristön hyväksi. Viitattu 7.12.2013.  
[http://pda.ek.fi/multimagazine/EK\\_2008/materiaalitehokkuus/web/2008/fi/sisalto/sivut/KemiraPigments\\_titaanioksidi.php](http://pda.ek.fi/multimagazine/EK_2008/materiaalitehokkuus/web/2008/fi/sisalto/sivut/KemiraPigments_titaanioksidi.php)
5. Varsinais-Suomen ELY-keskus. 2013. Titaanidioksidi- ja ferrosulfaattituotannon kehittäminen, Pori. Arviointiohjelma.pdf. Viitattu 15.12.2013.  
[http://www.ymparisto.fi/fi-FI/Asiointi\\_ja\\_luvat/Ymparistovaikutusten\\_arviointi/](http://www.ymparisto.fi/fi-FI/Asiointi_ja_luvat/Ymparistovaikutusten_arviointi/)
6. Pihkala, J. Prosessitekniikka. 2011. Prosessiteollisuuden yksikkö- ja tuotantoprosessit. Tampere: Juvenes Print
7. McCabe, W., Smith, J. & Harriot, P. 2005. Unit Operations of Chemical Engineering. Seventh Edition. Singapore: McGraw-Hill.
8. GEA Process Engineering Inc. Fluid Bed Drying. Viitattu 14.2.2014.  
[http://www.niroinc.com/drying\\_dairy\\_food/fluid\\_bed\\_technology.asp](http://www.niroinc.com/drying_dairy_food/fluid_bed_technology.asp)
9. Pärnänen, J. Ferroista.  
Vastaanottaja: paivi.h.aho@student.samk.fi. Lähetetty 17.2.2014 10.33. Viitattu 17.2.2014.
10. Dräger Miniwarn. Viitattu 17.2.2014.  
<https://www.google.fi/search?q=dr%C3%A4ger+miniwarn&source>
11. Rauta(II)sulfaatin kemiaa. Viitattu 17.2.2014.  
<http://www.helsinki.fi/kemia/opettaja/aineistot/vedenpuhdistus/rautasulfaatti.htm>
12. Sachtleben. Käyttöturvallisuustiedote, Viitattu 4.3.2014.  
[http://www.sachtleben.de/fileadmin/safety\\_data\\_sheets/sachtofer\\_\\_moistdrysemi\\_dry\\_fi.pdf](http://www.sachtleben.de/fileadmin/safety_data_sheets/sachtofer__moistdrysemi_dry_fi.pdf)
13. Carlroth. Sicherheitsdatenblatt 1907/2006. Viitattu 6.3.2014.  
[http://www.carlroth.com/media/\\_de-ch/sdpdf/P015.PDF](http://www.carlroth.com/media/_de-ch/sdpdf/P015.PDF)
14. Kemira. Ferrisulfaatti. Viitattu 3.3.2014. <http://www.kemira.com/fi/toimialat-sovellukset/Sivut/ferrisulfaatti.aspx>

15. Chemie.De. Eisen(II)-sulfat. Viitattu 6.3.2014.  
<http://www.chemie.de/lexikon/Eisen%28II%29-sulfat.html>
16. Fabricius, Liukkonen & Sundholm. 2010. Fysikaalisen kemian taulukoita. Kahdeksas muuttumaton painos. Helsinki: Hakapaino Oy.
17. Kobylin, P., Sippola, H. & Taskinen, P. 2011. CALPHAD: Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry. Amsterdam: Elsevier.
18. MMK. 2009. Material Safety Data Sheet. Viitattu 7.3.2014.  
<http://www.chemone.com/default/msds/Ferrous%20Sulfate%20Monohydrate.pdf>
19. Wikipedia. 2013. Eisen(II)-sulfat. Viitattu 7.3.2014.  
<http://de.wikipedia.org/wiki/Eisen%28II%29-sulfat>
20. Chemco. Material Safety Data Sheet. Viitattu 9.3.2014. <http://www.chemco-inc.com/pdf/fs2005/en/01A%20Ferric%20Sulfate%20and%20derivated/1.1%20Chemfloc%20Ferric%20%28an%29.pdf>
21. Hannelius, T. Fysikaalinen kemia. Luentomonisteet: SAMK, 2012.
22. Randel, E., Schak, J. & Islam, A. 2013. Fluid-bed dryers: Static versus vibrating. Viitattu 11.3.2014.  
<http://www.powderbulk.com/enews/2013/whitepaper/GEA.pdf>
23. Sachtleben. 2012. Titaanidioksidi – tunnetko sen läsnäolon päivässämme? Viitattu 11.3.2014. [http://satakunta.maol-kerhot.fi/Titaanidioksidi\\_Losoi.pdf](http://satakunta.maol-kerhot.fi/Titaanidioksidi_Losoi.pdf)
24. Profiili. 2010. Titaanidioksidipigmentillä rajattomat käyttömahdollisuudet. Viitattu 12.3.2014.  
[http://www.profiilimedia.fi/index.php?option=com\\_content&view=article&id=312](http://www.profiilimedia.fi/index.php?option=com_content&view=article&id=312)
25. Kemian sivut. 1999. Ylioppilaskokeen kemian kysymykset. Viitattu 14.3.2014.  
<http://www.kemi.fi/lukio/MirjaKarjalainen/yo/yo99st.html>
26. Työterveyslaitos. 2013. OVA-ohje: Rikkihappo. Viitattu 16.3.2014.  
<http://www.ttl.fi/ova/rikkiha.html>

# LIITE 1

SARJA 1: O<sub>2</sub> = 21 til-%, pH = 2,9

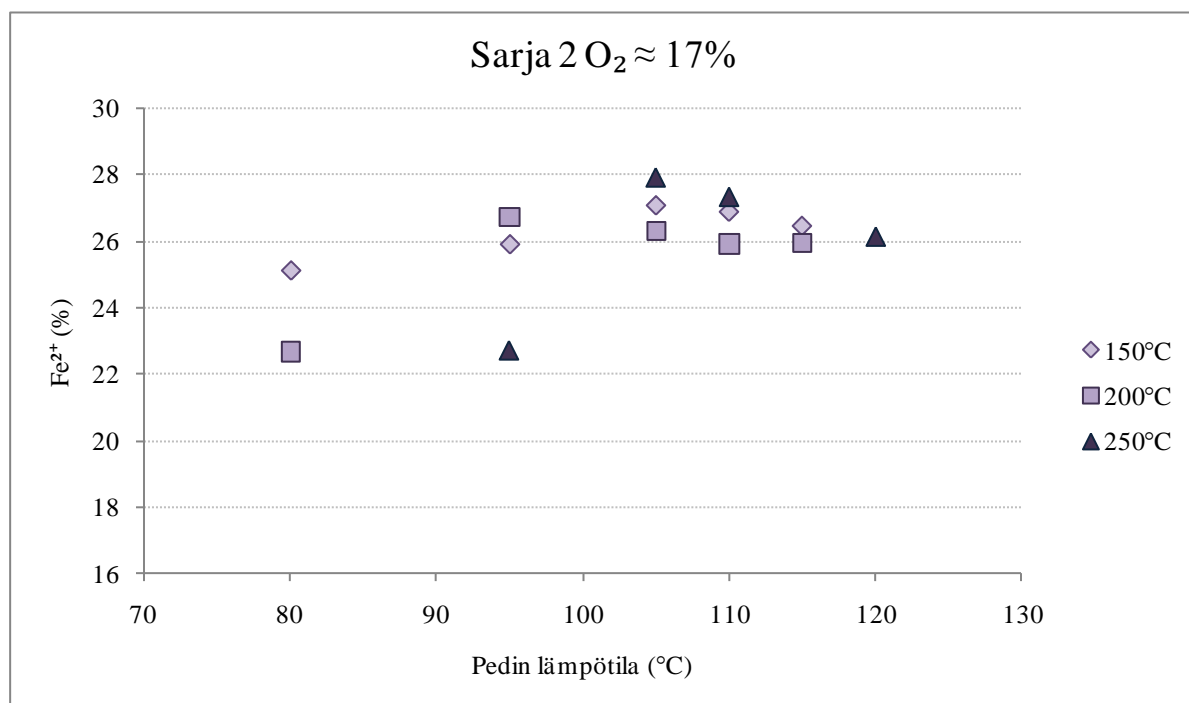
Kuumakaasu:	Näyte	Lämpötila (°C)	Fe <sup>2+</sup> (%)	Fe <sup>3+</sup> (%)	Fetot (%)	Hapetusaste (%)	Aika (s)
150°C	1.1,1	80	23,267	0	23,195	0	163
	1.1,2	95	26,467	0,099	26,566	0,373	452
	1.1,3	105	28,687	1,105	29,792	3,709	642
	1.1,4	110	28,52	1,16	29,68	3,908	708
	1.1,5	115	28,739	1,321	30,06	4,395	759
200°C	1.2,1	80	23,476	0,022	23,498	0,094	115
	1.2,2	95	27,539	1,303	28,842	4,518	271
	1.2,3	105	26,411	2,971	29,382	10,112	309
	1.2,4	110	25,14	4,344	29,484	14,733	347
	1.2,5	115	23,125	6,495	29,62	21,928	375
250°C	1.3,1	88	24,517	0,146	24,663	0,592	69
	1.3,2	95	27,702	0,662	28,364	2,334	117
	1.3,3	105	26,391	2,973	29,364	10,125	140
	1.3,4	110	25,666	3,356	29,022	11,564	148
	1.3,5	118	24,938	4,005	28,943	13,838	159



## LIITE 2

SARJA 2: O<sub>2</sub> ≈ 17 til-%

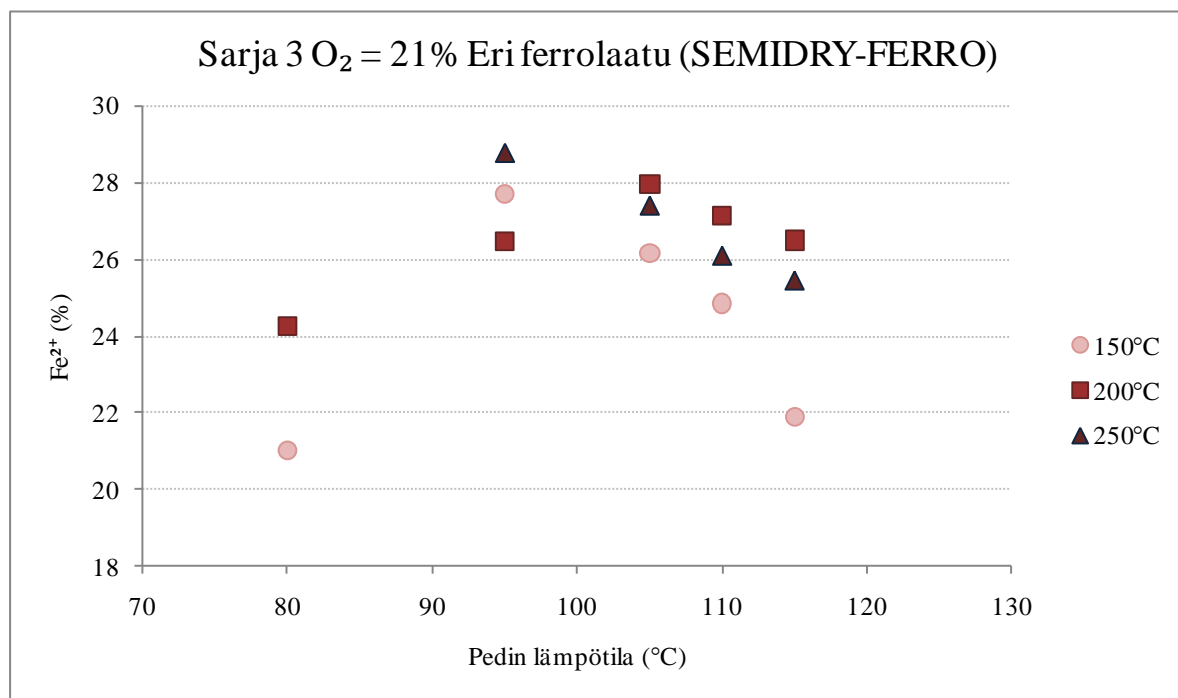
Kuumakaasu:	Näyte	Lämpötila (°C)	Fe <sup>2+</sup> (%)	Fe <sup>3+</sup> (%)	Fetot (%)	Hapetusaste (%)	Aika (s)
150°C O = 17%	2.1,1	80	25,144	0,417	25,561	1,631	414
	2.1,2	95	25,932	0,521	26,453	1,97	472
	2.1,3	105	27,102	1,812	28,914	6,267	665
	2.1,4	110	26,909	2,42	29,329	8,251	752
	2.1,5	115	26,484	3,708	30,192	12,28	797
200°C O = 16,8%	2.2,1	80	22,677	0,075	22,752	0,330	59
	2.2,2	95	26,712	0,58	27,292	2,125	220
	2.2,3	105	26,328	1,459	27,787	5,251	288
	2.2,4	110	25,924	2,637	28,561	9,233	311
	2.2,5	115	25,952	2,669	28,621	9,325	328
250°C O = 17%	2.3,1	-	-	-	-	-	-
	2.3,2	95	22,721	0,045	22,766	0,198	50
	2.3,3	105	27,92	2,395	30,315	7,9	116
	2.3,4	110	27,336	1,457	28,793	5,06	132
	2.3,5	120	26,141	3,027	29,168	10,38	144



## LIITE 3

SARJA 3: SEMIDRY-FERROSULFAATTI (O<sub>2</sub> = 21 til-%)

Kuumakaasu:	Näyte	Lämpötila (°C)	Fe <sup>2</sup> (%)	Fe <sup>3</sup> (%)	Fetot (%)	Hapetusaste (%)	Aika (s)
150°C	3.1,1	80	21,017	0	20,987	0	155
	3.1,2	95	27,715	1,174	28,889	4,064	630
	3.1,3	105	26,159	3,542	29,701	11,93	810
	3.1,4	110	24,86	4,516	29,376	15,37	973
	3.1,5	115	21,899	7,451	29,35	25,39	1330
200°C	3.2,1	80	24,276	0,17	24,446	0,695	117
	3.2,2	95	26,493	0,242	26,735	0,905	183
	3.2,3	105	27,963	1,234	29,197	4,226	235
	3.2,4	110	27,13	1,589	28,454	5,584	255
	3.2,5	115	26,505	1,949	28,454	6,845	264
250°C	3.3,1	-	-	-	-	-	-
	3.3,2	95	28,798	0,314	29,112	1,079	113
	3.3,3	105	27,421	1,255	28,676	4,376	166
	3.3,4	110	26,113	3,718	29,831	12,46	180
	3.3,5	115	25,465	3,605	29,07	12,4	187

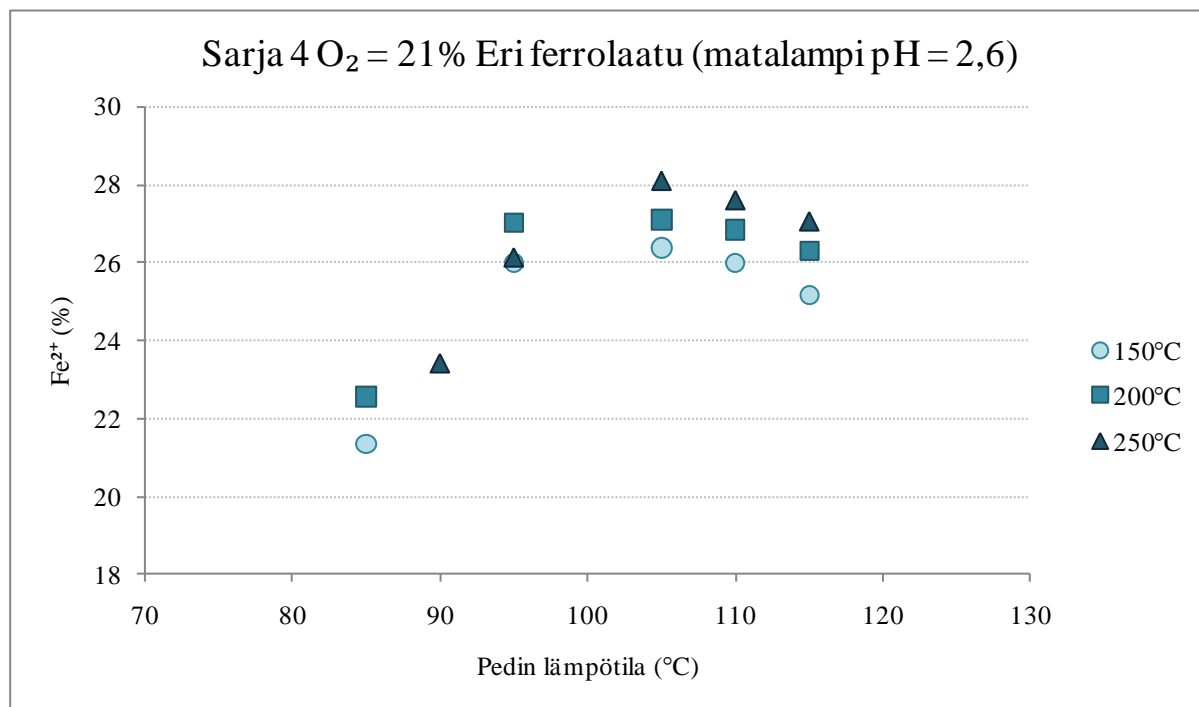




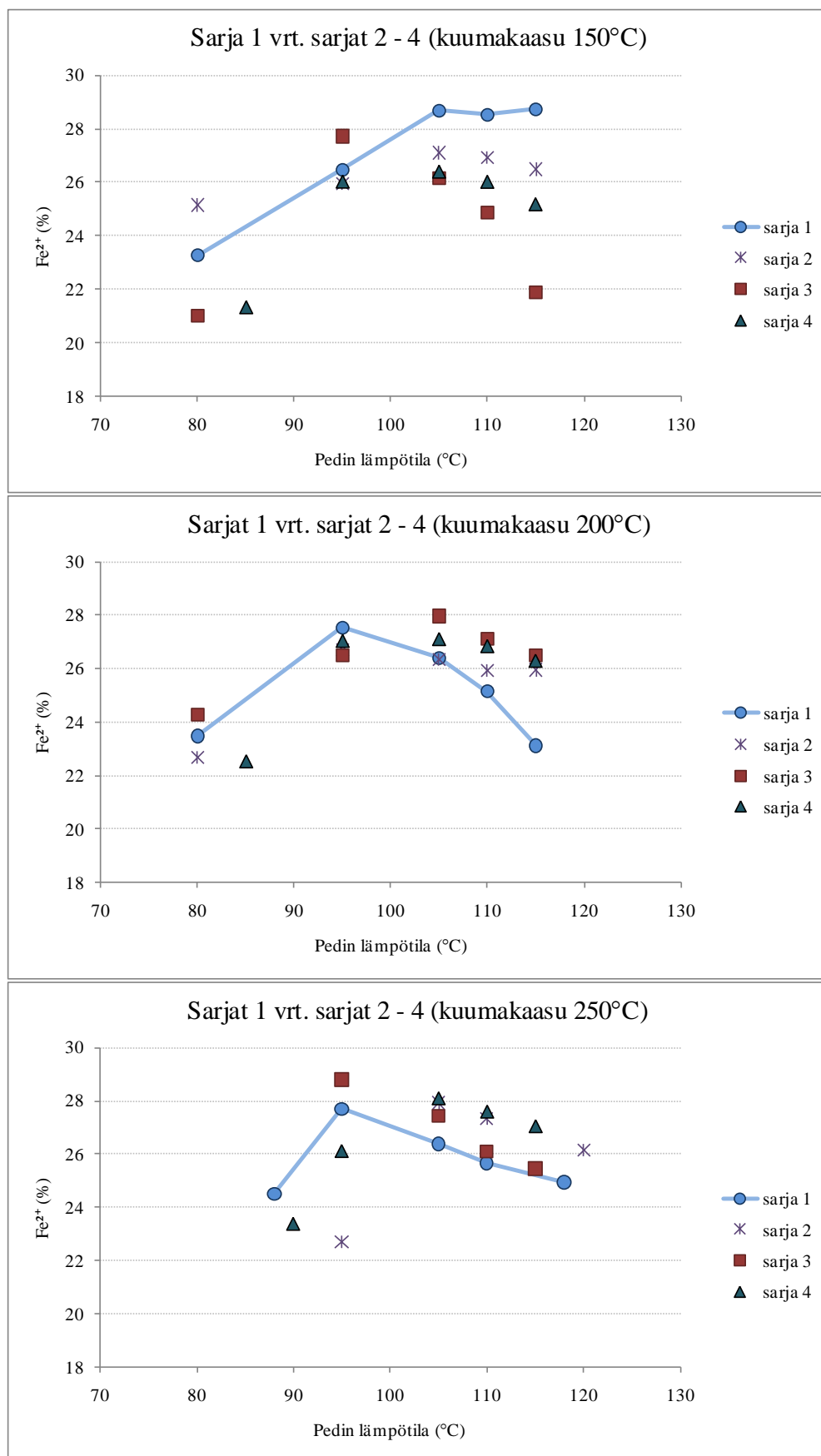
## LIITE 4

SARJA 4: MATALAMPI PH-ARVO (PH= 2,6 ; O<sub>2</sub> = 21 til-%)

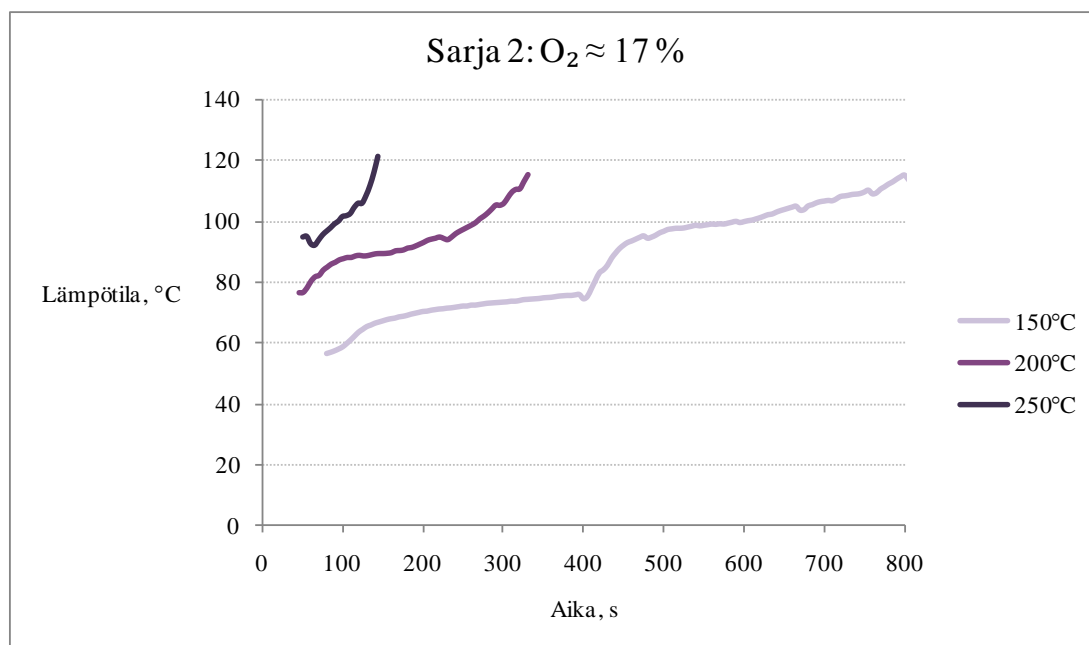
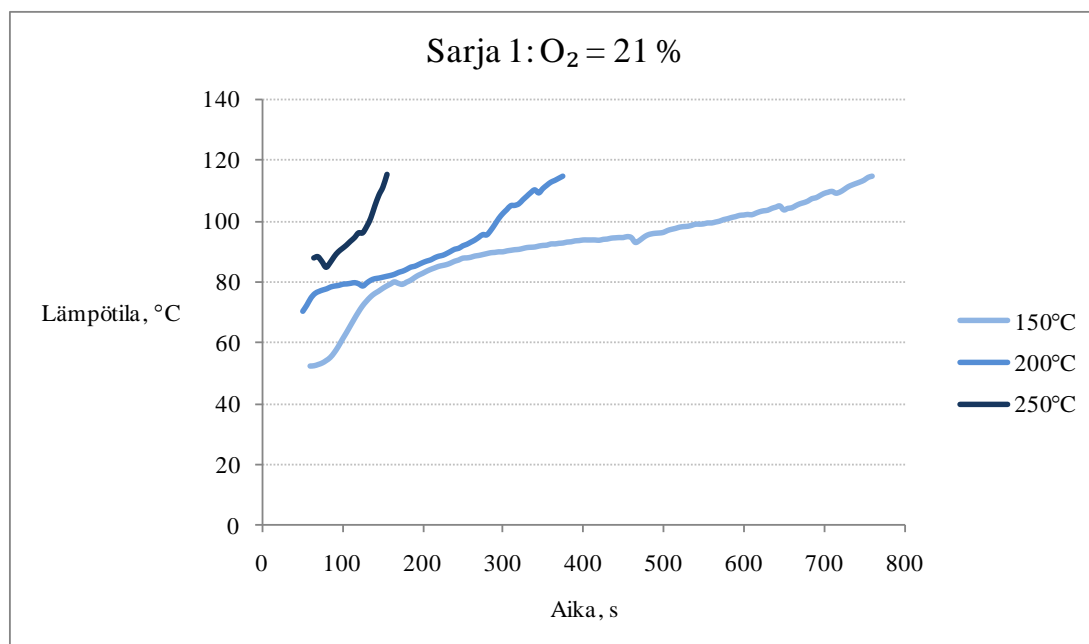
Kuumakaasu:	Näyte	Lämpötila (°C)	Fe <sup>2</sup> (%)	Fe <sup>3</sup> (%)	Fetot (%)	Hapetusaste (%)	Aika (s)
150°C	4.1,1	85	21,346	0,053	21,399	0,278	138
	4.1,2	95	26,006	0,555	26,561	2,09	505
	4.1,3	105	26,377	2,522	28,899	8,727	715
	4.1,4	110	25,999	2,872	28,871	9,948	762
	4.1,5	115	25,166	3,998	29,164	13,71	814
200°C	4.2,1	85	22,553	0,07	22,623	0,309	99
	4.2,2	95	27,039	0,539	27,578	1,954	211
	4.2,3	105	27,107	1,191	28,298	4,209	257
	4.2,4	110	26,844	2,645	29,489	8,969	274
	4.2,5	115	26,298	3,457	29,755	11,62	286
250°C	4.3,1	90	23,397	0	23,397	0	44
	4.3,2	95	26,133	0,081	26,214	0,309	129
	4.3,3	105	28,113	0,795	28,908	2,75	205
	4.3,4	110	27,613	1,291	28,904	4,467	223
	4.3,5	115	27,065	2,27	29,335	7,738	236



## SARJA 1 VERRATTUNA MUIHIN SARJOIHIN



## SARJAT 1 JA 2: AIKA VS. LÄMPÖTILA



## SARJAT 3 JA 4: AIKA VS. LÄMPÖTILA

