



TEKNILLINEN TIEDEKUNTA

KIPSINPOISTON TEHOSTAMINEN ALITEKIERTOJA OPTIMOIMALLA

Inka Mustonen

PROESSITEKNIikka

Diplomityö

Huhtikuu 2022

TIIVISTELMÄ

Kipsinpoiston tehostaminen alitekiertoa optimoimalla

Inka Mustonen

Oulun yliopisto, Prosessitekniiikan tutkinto-ohjelma

Diplomityö + 2022, 132 s. + 3 liitettä

Työn ohjaaja(t) yliopistolla: Tuomas Vielma, Eetu-Pekka Heikkinen

Tämän diplomityön tavoitteena oli selvittää, miten kipsinpoistoprosessia saataisiin tehostettua nykyisillä prosessilaitteilla Boliden Kokkola Oy:ssa. Työ rajattiin sakeuttimen alitekierron optimointiin, sillä alitteen laatu vaihtelee hyvin paljon ja se vaikuttaa merkittävästi kipsin poistumistehokkuuteen, koska alitetta hyödynnetään siemenkiteinä kipsinpoistoprosessissa. Teoriaosuudessa tarkasteltiin kipsinpoistoprosessia pintakemiallisesta näkökulmasta, sillä pintakemialliset ilmiöt määrittelevät saostuneiden kalsiumsulfaattikiteiden laadun.

Työn kokeellinen osuus suoritettiin tuotantomittakaavaisilla kipsinpoiston koeajoilla, joita tehtiin kaiken kaikkiaan neljä kappaletta. Kokeiden tulokset saatiin Wedge-prosessianalytiikkaohjelmasta. Lisäksi kokeelliseen osuuteen kuului näytteiden ottamista kipsisakeuttimen alitteesta, joista määritettiin kiintoainepitoisuudet ja otettiin mikroskooppikuvat. Lisäksi alitenäytteistä määritettiin partikkelikokojakaumat ja valituista näytteistä otettiin SEM-kuvat Oulun yliopiston materiaalitutkimuskeskuksessa.

Kokeellisessa osuudessa huomattiin, että prosessin hallinta voi olla hyvin haastavaa. Tämä näkyi siinä, että prosessin käyttäytymistä ei aina pystytty ennustamaan suunnitelmista huolimatta eikä merkittäviä korrelaatioita juuri löytynyt. Tulosten perusteella saatiin kuitenkin ideoitua seuraavia askelia prosessinkehitykseen.

Asiasanat: sinkki, elektrolyysi, kipsinpoistoprosessi, ydintyminen, hydrometallurgia

ABSTRACT

Improving the Gypsum Removal Process by Optimizing the Underflow Circulation

Inka Mustonen

University of Oulu, Degree Programme of Process Engineering

Master's thesis + 2022, 132 pp. + 3 Appendixes

Supervisor(s) at the university: Tuomas Vielma, Eetu-Pekka Heikkinen

The aim of this thesis was to study the gypsum removal process in zinc electrowinning department at Boliden Kokkola Oy and find solutions how to improve it with the existing process equipment. In addition, goals were to improve the existing process instructions on how to operate the gypsum removal process and especially improve the underflow quality, so the underflow seed circulation becomes more efficient.

Research was done with trial runs in gypsum removal process. The trial runs were planned in collaboration with thesis supervisors and electrowinning department personnel. The results were obtained from Wedge process diagnostics system. An important task was to collect samples of underflow from process and analyze them in the research laboratory. I also analyzed the particle size distributions in the main laboratory and took SEM -pictures of dried underflow at the Center of Material Analysis at the University of Oulu.

It was found out that controlling the gypsum removal process can be challenging because of the difficulties in repeating the experiments. There weren't also many correlations found between process variables. However, some development ideas for future process development were made.

Keywords: zinc, electrowinning, gypsum removal process, hydrometallurgy, nucleation

ALKUSANAT

Työ tehtiin aikavälillä 7.10.2021-31.3.2022 Boliden Kokkola Oy:lle Kokkolassa. Työn aikana koettiin useita haastavia hetkiä. Kokeellisen osuuden suorittamisen aikana Eurooppaan iski energiakriisi, joka näkyi Suomessa kohonneina sähkön hintoina. Tämän vuoksi tuotantoa jouduttiin välillä rajoittamaan, mikä aiheutti koeajoihin suurta epävarmuutta. Haluan kiittää ohjaajia Enni Karhua ja Ville Kattilakoskea kokeellisen osuuden suunnitteluun annetuista neuvoista ja työpaikkaohjauksesta. Kiitokset kuuluu myös koko elektrolyysin henkilökunnalle, jotka ajoivat kipsinpoistoprosessia. Haluan myös kiittää Boliden Kokkola Oy:n tutkimuslaborantteja Virpi Nevalainen-Vähäahoja ja Marjo Mattilaa hyvästä perehdytyksestä sekä yliopiston puolelta olevien ohjaajien Tuomas Vielman ja Eetu-Pekka Heikkisen panostuksesta ohjaustyöhön ja hyvistä neuvoista työn aikana. Kiitän myös Oulun yliopiston materiaalitutkimuskeskusta mahdollisuudesta hyödyntää SEM-kuvausta diplomityössä ja Pasi Juntusta opastuksesta laitteen käyttöön. Kiitokset lähtevät myös Norjaan Boliden Oddaan Björn Saxénille hyvistä kirjallisuuslähteistä työhön.

Haluan kiittää myös perheenjäseniä ja ystäviäni tuesta ja myötäelämisestä opintojen aikana. Lopuksi haluan vielä kiittää opiskelukavereita yhdessä vietetyistä vuosista Oulun yliopistossa ja hyvästä yhteistyöstä kursseilla. Näihin vuosiin mahtui kahdessa eri tutkinto-ohjelmassa opiskelua, paljon uusia kavereita, ainejärjestötoiminnassa mukana olemista, sekä harjoitustehtävien että laboratoriotyöselostusten tekemistä iltamyöhään.

Kokkola, 14.04.2022

Inka Mustonen
Inka Mustonen

SISÄLLYSLUETTELO

| | |
|-------------------------------------------------------|----|
| 1 JOHDANTO | 1 |
| 2 BOLIDEN KOKKOLA OY | 2 |
| 2.1 Boliden Kokkola Oy yrityksenä | 2 |
| 2.2 Tuotantoprosessin yleinen kuvaus | 3 |
| 2.3 Neutraaliliuoksen käsittelyprosessi | 6 |
| 3 KIPSINPOISTON TEORIAA | 8 |
| 3.1 Kalsiumsulfaatti | 8 |
| 3.2 Kipsin liukoisuus | 10 |
| 3.3 Kiteytyminen | 13 |
| 3.4 Liuoksen ylikylläisyys ja metastabiili alue | 14 |
| 3.5 Ydintyminen | 16 |
| 3.5.1 Homogeeninen ydintyminen | 17 |
| 3.5.2 Heterogeeninen ydintyminen | 19 |
| 3.5.3 Sekundäärinen ydintyminen | 20 |
| 3.6 Kiteen kasvun mallit | 21 |
| 3.6.1 Pintaenergiateoria | 22 |
| 3.6.2 Kinetiikka | 22 |
| 3.6.3 Diffuusiomalli | 24 |
| 3.6.4 Adsorptiokerrosteoria | 26 |
| 3.6.5 Kemiallinen potentiaaligradienttimalli | 28 |
| 3.7 Muut vaikuttavat tekijät | 30 |
| 3.7.1 pH | 30 |
| 3.7.2 Siemenkiteiden annostus | 30 |
| 3.7.3 Siemenkiteiden koko ja muoto | 31 |
| 3.7.4 Lämpötilan vaikutus | 32 |
| 3.7.5 Sakeuttimen toiminta ja säätäminen | 34 |
| 3.7.6 Eri alkuaineiden vaikutus | 36 |
| 3.8 Teoriaosuuden yhteenveto | 36 |
| 4 KOKEELLINEN OSUUS | 38 |
| 4.1 Koesuunnitelma | 39 |
| 4.2 Mittauksissa käytetyt laitteet | 41 |
| 5 TULOKSET | 42 |
| 5.1 Tulosten käsittely | 42 |

| | |
|------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 5.2 Koesarja 1..... | 43 |
| 5.2.1 Sakeuttimien ominaispainot..... | 46 |
| 5.2.2 Alitteen laatu..... | 47 |
| 5.2.3 Eri alkuaineiden pitoisuudet | 51 |
| 5.2.4 Ylitteen kirkkaus..... | 53 |
| 5.2.5 Koesarjan 1 havainnot | 53 |
| 5.3 Koesarja 2..... | 54 |
| 5.3.1 Sakeuttimien ominaispainot..... | 58 |
| 5.3.2 Alitteen laatu..... | 59 |
| 5.3.3 Eri alkuaineiden pitoisuudet | 63 |
| 5.3.4 Ylitteen kirkkaus..... | 65 |
| 5.3.5 Koesarjan 2 havainnot | 65 |
| 5.4 Koesarja 3..... | 66 |
| 5.4.1 Sakeuttimien ominaispainot..... | 69 |
| 5.4.2 Alitteen laatu..... | 70 |
| 5.4.3 Eri alkuaineiden pitoisuudet | 74 |
| 5.4.4 Ylitteen kirkkaus..... | 75 |
| 5.4.5 Koesarjan 3 havainnot | 75 |
| 5.5 Koesarja 4..... | 77 |
| 5.5.1 Sakeuttimien ominaispainot..... | 80 |
| 5.5.2 Alitteen laatu..... | 81 |
| 5.5.3 Eri alkuaineiden pitoisuudet | 86 |
| 5.5.4 Ylitteen kirkkaus..... | 88 |
| 5.5.5 Koesarjan 4 havainnot | 88 |
| 5.6 Löydetyt korrelaatiot..... | 90 |
| 5.6.1 Sakeuttimen toiminta..... | 90 |
| 5.6.2 Partikkelikoon ja -muodon mahdollinen vaikutus kipsinpoiston tehokkuuteen | 91 |
| 5.6.3 Ominaispainot, kiintoaineet ja laskeumat..... | 98 |
| 5.6.4 pH:n ja lämpötilan vaikutus alitteen laatuun | 101 |
| 6 JOHTOPÄÄTÖKSET..... | 104 |
| 6.1 Kehitysehdotukset..... | 105 |
| 7 YHTEENVETO | 107 |
| LÄHDELUETTELO..... | 108 |
| 8 LIITTEET | 112 |

MERKINNÄT JA LYHENTEET

| | |
|--------------------|---------------------------------------------------------------------|
| a_i | Osalajin i aktiivisuus |
| B_{het}^0 | Heterogeenisen ydintymisen nopeus |
| B_{hom}^0 | Homogeenisen ydintymisen nopeus |
| B | Sekundäärisen ydintymisen nopeus |
| c | Konsentraatio [mol/l] |
| G_i | Kiteytymisnopeus [mol/s] |
| K_{sp} | Liukoisuustulo |
| K_{AH} | Anhydriitin liukoisuustulo |
| K_{DH} | Dihydriitin liukoisuustulo |
| K_{HH} | Hemihydraatin liukoisuustulo |
| k | Reaktion nopeusvakio |
| m | Molaalisuus [mol/kg] |
| N_α | Kiteen pinnalla tapahtuva aineensiirto |
| N_A | Avogadron vakio [$6,022\ 140\ 76 \cdot 10^{23}\ \text{mol}^{-1}$] |
| Q | Ionitulo |
| r_c | Kriittisen ytimen koko |
| R | Moolinen kaasuvakio [$8.314\ 4621\ \text{J/K} \cdot \text{mol}$] |
| S | Liukoisuus |
| S_{cr} | Kriittinen liuoksen kylläisyystaso |
| S_p | Kiteen pinta-ala |
| σ | Pintaenergia |
| t | aika |
| t_{ind} | induktioaika |
| Ψ | Sakeuttimen alitteen kiintoainevuo |
| γ_i | Ionin tai osalajin i aktiivisuuserroin |
| ΔG | Gibbsin vapaan energian muutos |
| $\Delta\mu$ | Kemiallisen potentiaalin muutos |
| AGM | adhesive -tyyppinen kiteen kasvumekanismi |
| SGM | spiraalimainen kiteen kasvumekanismi |
| 2DGM | kaksiulotteiseen ydintymiseen perustuva kiteen kasvumekanismi |
| IPR | Ilmanpoistoreaktori |

| | |
|------|------------------------------|
| KS1 | Kipsisakeutin 1 |
| KS2 | Kipsisakeutin 2 |
| KAP | kiintoainepitoisuus [g/l] |
| NJT1 | neutraalinjäähdytystorni 1 |
| NJT2 | Neutraalinjäähdytystorni 2 |
| NJT3 | Neutraalinjäähdytystorni 3 |
| NJT4 | Neutraalinjäähdytystorni 4 |
| NLS1 | Neutraaliliuossäiliö 1 |
| NLS2 | Neutraaliliuossäiliö 2 |
| MnS2 | Mangaaniallas |
| LP1 | Liuospiiri 1 |
| LP2 | Liuospiiri 2 |
| SEM | Scanning Electron Microscopy |
| VS9 | Puhdistamon liuossäiliö |

1 JOHDANTO

Sinkin hydrometallurgiseen valmistusprosessiin kuuluu sinkkielektrolyysi, jota edeltää usein kipsinpoistoprosessi. Kipsinpoistoprosessin tavoitteena on poistaa elektrolyysille menevästä liuksesta liuennut kalsium. Kipsinpoistoprosessissa kalsium poistuu liuksesta kipsinä eli kalsiumsulfaatin dihydraattina. Kiteytyessään kipsinä se lisää prosessilinjojen kunnossapidon tarvetta. Muissa osissa prosessia kalsiumsulfaatti voi kuitenkin kiteytyä eri muodoissa. Saostunut kipsi poistetaan mekaanisesti huoltoseisokeissa. Huoltoseisokit aiheuttavat myös tuotantokatkoksia. Kipsin poiston tehostamista on tutkittu aikaisemmin paljon yrityksen puolesta. Tästä huolimatta kipsinpoistoprosessissa esiintyy edelleen ratkaisemattomia haasteita.

Tässä diplomityössä aihe rajattiin kipsinpoistoprosessin sakeuttimen alitekierron optimointiin, sillä se tuottaa tällä hetkellä ongelmia. Saostunut kipsi ei laskeudu toivotulla tavalla sakeuttimessa ja alitteen laatu on hyvin vaihtelevaa. Myös alitteen poistoissa esiintyy vaihtelevuutta, sillä alitteen partikkelikokoa kontrolloidaan alitteen pumppauksella. Tällä hetkellä prosessia seurataan alitteen ominaispainon ja neutraaliliuoksen vuoronäytteen avulla. Tavoitteena on siis etsiä keinoja, joilla ennakoida paremmin muutoksia prosessissa.

Tämän diplomityön tutkimuskysymyksiä olivat:

-Miten kipsinpoistoa saadaan tehostettua nykyisillä prosessilaitteilla?

-Mitkä tekijät vaikuttavat alitteen laatuun?

-Miten prosessia voitaisiin kehittää tulevaisuudessa?

Diplomityön kokeellinen osuus suoritettiin tuotantomittakaavan kokeilla. Tämä oli perusteltua siksi, koska neutraaliliuoksen ominaisuudet muuttuvat merkittävästi, jos sitä otetaan prosessista laboratorio-olosuhteisiin. Tuotantokokeita tehtiin neljä kappaletta.

2 BOLIDEN KOKKOLA OY

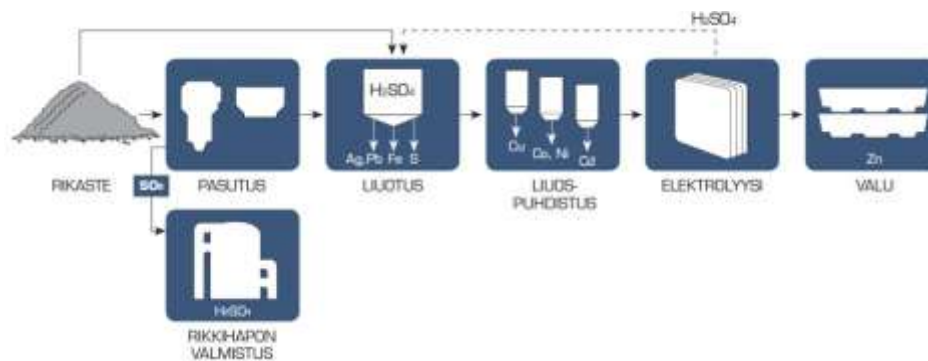
2.1 Boliden Kokkola Oy yrityksenä

Boliden Kokkola Oy on Euroopan toiseksi suurin sinkkitehdas. Sinkin tuotanto on alkanut Kokkolassa vuonna 1969 Outokummun toimesta. Ruotsalainen Boliden -konserni on myöhemmin ostanut sinkkisulaton (2004) ja rikkihappotehtaan (2010). Liikevoitto vuonna 2020 oli noin 98 miljoonaa euroa ja yrityksen henkilöstömäärä on 550. Sinkin vuotuinen tuotantokapasiteetti on 315 000 tonnia vuodessa ja tuotannosta menee vientiin 85 prosenttia, markkina-alueena Pohjois- ja Keski-Eurooppa. Tehdas on maailman huippuluokkaa energiatehokkuudessa, laadussa ja ympäristösuorituskyvyssä. (Boliden Kokkola Oy. 2021)

Boliden Kokkola Oy:n päätuotteita ovat sinkki ja sinkkiseokset. Tuotevalikoimaan kuuluu tällä hetkellä noin 40 erilaista sinkkituotetta. Tuotteiden toimitusvarmuus ja laatu ovat myös maailman huippuluokkaa. Yrityksen suurimpia asiakkaita ovat auto- ja rakennusteollisuus. Toista tuotetta, rikkihappoa, käytetään kemianteollisuudessa ja lannoiteteollisuudessa. Puhdistamo-osaston prosessien sivutuotteena saadaan hopearikastetta ja kuparisakkaa, jotka menevät jatkokäsittelyyn. Lisäksi pasutusprosessissa ja rikkihapon valmistuksessa muodostuu paljon höyryä ja lämpöenergiaa, joita hyödynnetään kaukolämpönä. Toisin sanoin, prosessin materiaalitehokkuus on hyvin korkea. (Boliden Kokkola Oy. 2021)

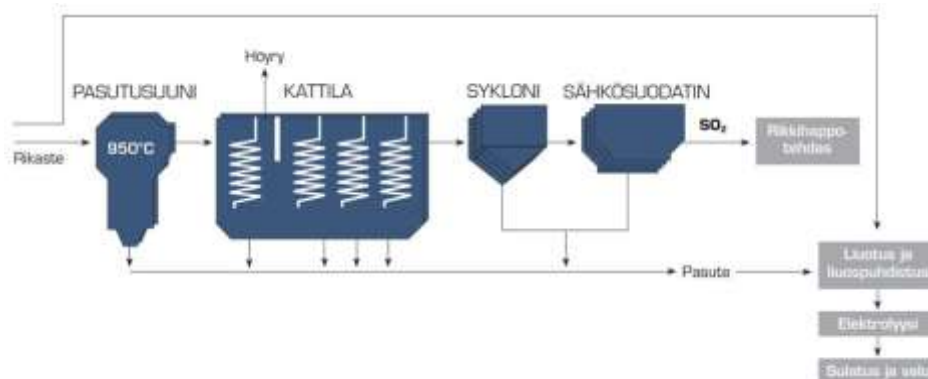
2.2 Tuotantoprosessin yleinen kuvaus

Sinkin tuotantoprosessissa on viisi vaihetta: pasutus, liuotus, liuospuhdistus, elektrolyysi ja sinkin valaminen. Suurin osa sinkkirikasteesta tulee Bolidenin omilta kaivoksilta Ruotsista ja Irlannista. Raaka-aineen sinkkipitoisuus on noin 50 massaprosenttia ja valmiin SHG-sinkin puhtausaste on vähintään 99,995 massaprosenttia. Prosessin tavoitteena on jalostaa sinkkirikasteista korkealaatuisia sinkkituotteita asiakkaiden tarpeisiin (Boliden Kokkola Oy. 2021). Kuvassa 1 on esitetty Boliden Kokkola Oy:n sinkintuotantoprosessi kokonaisuudessaan.



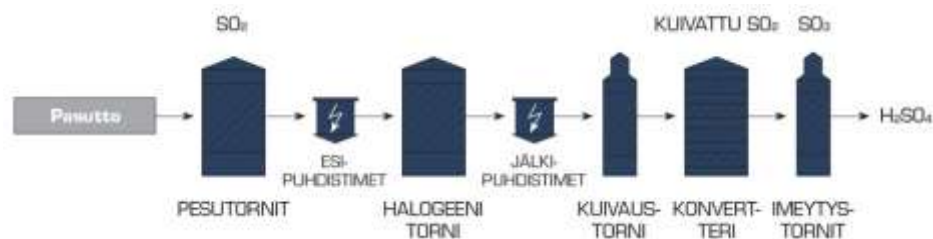
Kuva 1. Yleiskatsaus sinkin tuotantoprosessista Boliden Kokkola Oy:ssä (Mukaiillen Boliden Kokkola Oy. 2021).

Tuotantoprosessin ensimmäisessä vaiheessa (kuva 2) sinkkirikaste syötetään pasutusuuniin, jossa sinkkirikasteen rikki poltetaan $950\text{ }^{\circ}\text{C}$:ssa. Pasutusprosessin tuotteena syntyy sinkkioksidia eli pasutetta.



Kuva 2. Kaaviopiirros sinkkirikasteen pasutusprosessista (Mukaiillen Boliden Kokkola Oy. 2021).

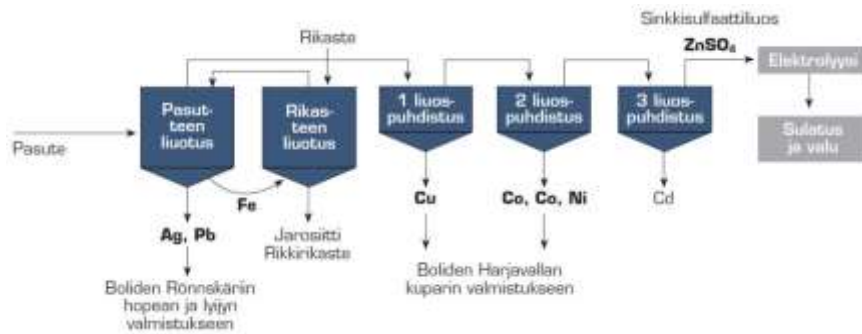
Pasutuksen sivutuotteena syntyvä rikkidioksidipitoinen kaasu jäähdytetään ja sen sisältämä lämpö otetaan talteen höyrynä. Jäähdytynyt rikkidioksidikaasu johdetaan rikkihappotehtaalle (kuva 3), missä kaasu hapetetaan happotehtaan konverterissa rikkitrioksidiksi. Rikkitrioksidi imeytetään veteen, jolloin muodostuu rikkihappoa. Prosessissa muodostunut energia otetaan talteen kaukolämpönä (Boliden Kokkola Oy. 2021).



Kuva 3. Kaaviopiirros rikkihapon valmistusprosessista (Mukaillen Boliden Kokkola Oy. 2021).

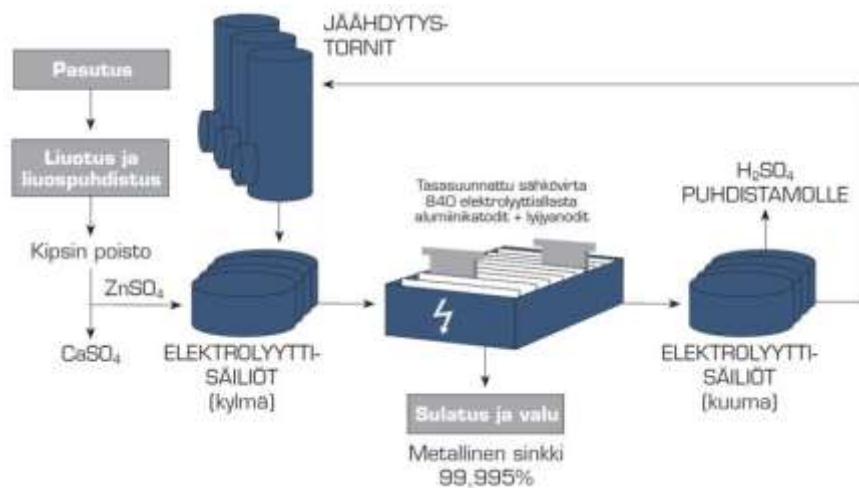
Pasutuksessa syntynyt pasute siirtyy prosessissa toiseen vaiheeseen eli liuotukseen. Liuotuksessa liuotetaan pasute ja suoraliuotuksessa käsiteltävä rikaste rikkihappoliuoksella, jota saadaan elektrolyysistä paluuhappona. Liuotuksessa syntyy sinkkisulfaattiliuosta. Rauta saostetaan ja suodatetaan pois prosessista jarsiittina. Pasutteesta oleva hopea saadaan talteen hopearikasteen hopean talteenotossa (Boliden Kokkola Oy. 2021)

Liuotuksen jälkeen sinkkisulfaattiliuoksessa on pieniä määriä sinkin mukana liuenneita epäpuhtauksia, jotka täytyy poistaa ennen elektrolyysiprosessia. Liuospuhdistus (kuva 4) tapahtuu kolmivaiheisella prosessilla, johon kuuluvat kuparinpoisto, koboltpoisto ja kadmiuminpoisto. Puhdistuksen jälkeen sinkkisulfaattiliuos sisältää sinkkiä noin 150 g/l. Liuospuhdistuksen jälkeen saatua liuosta kutsutaan neutraaliliuokseksi, joka jäähdytetään ja pumpataan elektrolyysiin (Boliden Kokkola Oy. 2021).



Kuva 4. Kaaviopiiirros liuospuhdistusprosessista (Mukaiillen Boliden Kokkola Oy. 2021).

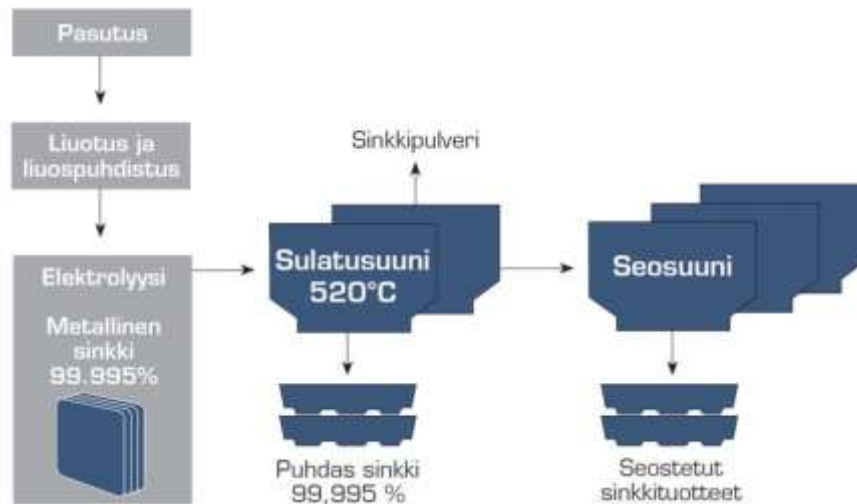
Kolmannessa vaiheessa eli elektrolyysissä (kuva 5) sinkki saostuu liuksesta alumiinilevyjen eli katodien pinnalle sähkövirran avulla. Sinkkilevyjen annetaan kasvaa katodien pinnalla noin 35 tuntia. Tämän jälkeen katodit poistetaan elektrolyysialtaasta ja tilalle vaihdetaan uudet katodit. Sinkkilevyt irrotetaan katodien pinnalta irrotuskoneiden avulla, jonka jälkeen sinkkilevyt siirtyvät seuraavaan vaiheeseen eli sinkin valuprosessiin (kuva 6) (Boliden Kokkola Oy. 2021).



Kuva 5. Elektrolyysiprosessi (Mukaiillen Boliden Kokkola Oy. 2021).

Sinkkilevyt sulatetaan valimolla induktiouuneissa, joita on kaksi kappaletta. Sulatettu sinkki valetaan joko 25 kilogramman harkoiksi tai sinkkijumboiksi. Osaan tuotteista voidaan seostaa asiakkaiden haluamia metalleja, kuten alumiinia tai nikkeliä. Valun jälkeen sinkki on valmis myytäväksi tuotteeksi. Sulatusuunissa muodostuva sinkkipulveri

rakeistetaan ja toimitetaan puhdistamolle liuospuhdistuksen tarpeisiin (Boliden Kokkola Oy. 2021).



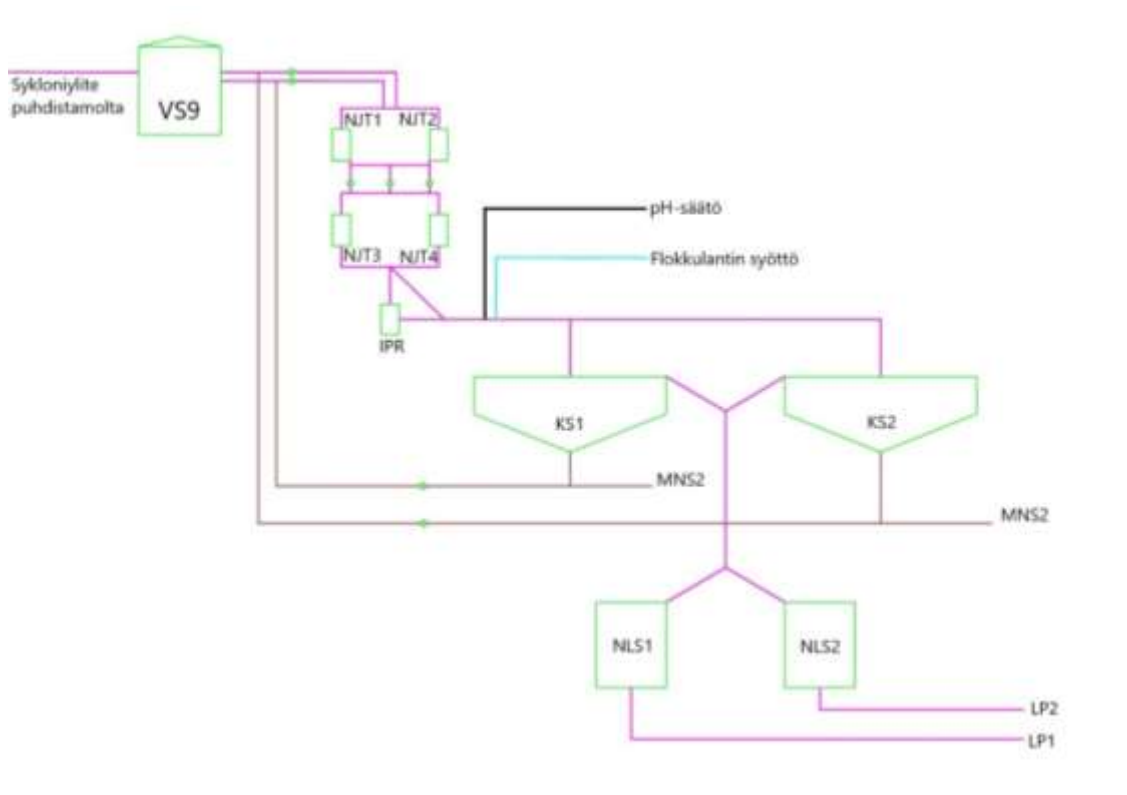
Kuva 6. Sinkin valuprosessi (Mukaiillen Boliden Kokkola Oy. 2021).

2.3 Neutraaliliuoksen käsittelyprosessi

Neutraaliliuoksen käsittelyprosessissa tarkoituksena on jäähdyttää puhdistamolta tuleva syklonin ylite sopivaan lämpötilaan ennen elektrolyysiä ja poistaa siitä kalsiumsulfaatin dihydraattimuoto eli kipsi. Kalsiumsulfaatin voidaan katsoa olevan tehtaan toiseksi suurin sivuvirta jarosiitin jälkeen. (Vielma 2019). Neutraalinkäsittelyyn kuuluu liuoksen pumppaus puhdistamolta, liuoksen jäähdytys jäähdytystorneissa, ilmanpoisto ja sakeutus.

Puhdistamolta tuleva syklonin ylite pumpataan 1200 m³ säiliöstä erillisjäähdytyspumpuilla neutraalinjäähdytystorneille, jossa liuos jäähdytetään 65°C:sta 30°C:seen. Jäähdytystorneja on neljä, jotka toimivat pareittain sarjassa. Yhdellä liuoslinjalla on siis kaksi jäähdytystornia, joista toinen on ylätorni ja toinen alatorni. Jäähdytystorneja operoidaan niin, että alatorneja ajetaan täydellä kapasiteetilla ja säätö tapahtuu ylätorneilla. Jäähdytystornien jälkeen liuos johdetaan ilmanpoistoreaktoriin, jonka tarkoituksena on parantaa kiintoaineen laskeutumiso-minaisuuksia poistamalla ylimääräistä ilmaa liuksesta.

Kipsi laskeutetaan kahdessa rinnankytketyssä sakeuttimessa (KS1 ja KS2), joiden tilavuudet ovat 750 m³. Sakeuttimet toimivat jatkuvatoimisesti. Sakeuttimille syötetään flokkulanttia kipsin laskeutumisen parantamiseksi. Sakeuttimia operoidaan alitteen poistoilla. Alitetta poistetaan seitsemän minuutin ajan ja tauko aika alitteen poistojen välillä on 140-180 minuuttia. Lisäksi sakeuttimien alitepumpuilta lähtevät siemenkiertolinjat, jotka menevät erillisjäähdytyspumpuille. Erillisjäähdytyspumpuilla liuoksen Ca²⁺-ionien pitoisuus nostetaan syklonin ylitteen lämpötilaa vastaavaan liukoisuuteen. Liuoksen ylikylläisyys toimii kipsinpoiston ajavana voimana, ja ylikylläisyys saadaan aikaan syöttämällä siemenkiteitä ja jäähdyttämällä liuosta. Siemenkiteet toimivat myös myöhemmin kasvupintana liuoksesta poistuvalla kipsillä. Sakeuttimista seurataan alitteen ominaispainoa, jonka avulla alitetta poistetaan. Lisäksi seurataan ylitteen kirkkautta ja alitteen laskeutumista laskeutustestin avulla. Sakeuttimien ylite johdetaan tilavuuksiltaan 750 m³ neutraaliliuossäiliöihin, NLS1 ja NLS2, joista se johdetaan elektrolyysiosastolle. Kuvassa 7 on esitetty neutraalinkäsittelyprosessin yksinkertaistettu prosessikaavio.



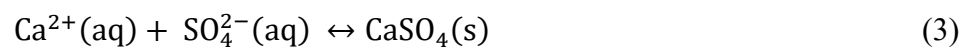
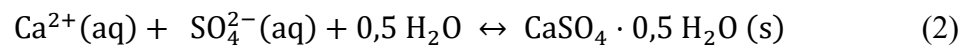
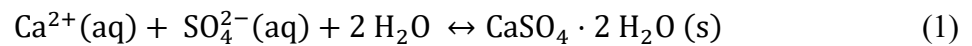
Kuva 7. Neutraalinkäsittelyprosessin yksinkertaistettu virtauskaavio.

3 KIPSINPOISTON TEORIAA

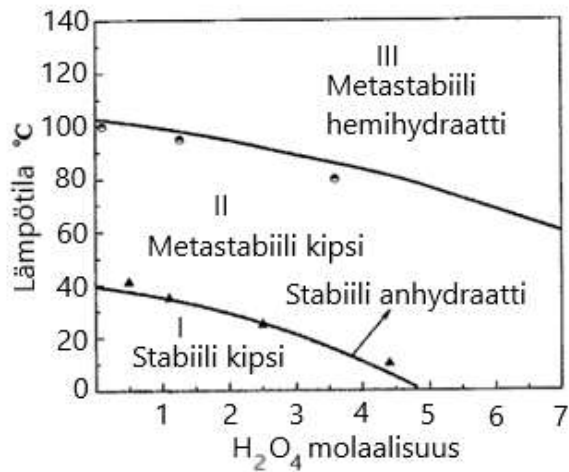
Kipsinpoiston teoriassa pintakemialla on merkittävä rooli, sillä kipsikiteiden muodostuminen tapahtuu nukleaation eli ydintymisen ja kiteiden kasvamisen kautta. Ydintyminen jaetaan homogeeniseen ja heterogeeniseen ydintymiseen. Kiteiden kasvamista voidaan myös kuvata useilla eri malleilla. Kipsinpoistoprosessin toiminnan kehittämisessä on myös tärkeää tuntea kipsin liukoisuus, ylikylläisyyden periaate, siemenkiteiden toiminta ja muut tekijät. Muita tekijöitä ovat erilaisten alkuaineiden vaikutus, pH:n vaikutus ja sakeuttimiin lisättävien flokkulanttiaineiden vaikutus.

3.1 Kalsiumsulfaatti

Kalsiumsulfaattia voi esiintyä kolmessa eri muodossa; dihydraattina eli kipsinä ($\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$), hemihydraattina ($\text{CaSO}_4 \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O}$) tai anhydriittinä (CaSO_4). Dihydraatin, hemihydraatin ja anhydraatin liukoisuustasapainot on esitetty yhtälöissä (1), (2) ja (3) (Shen et al. 2020).

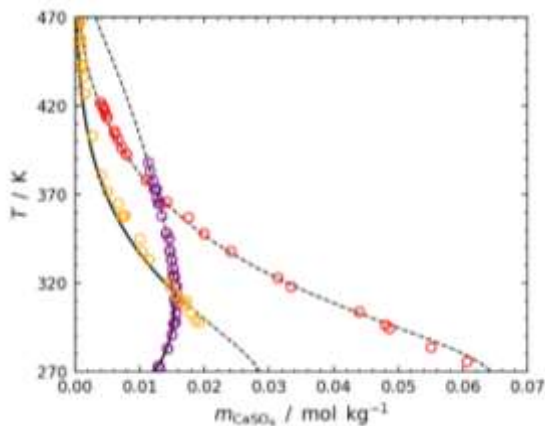


Kuvassa 8 on esitetty faasimuutosdiagrammi kalsiumsulfaatin eri muodoille eri rikkihapon pitoisuuksissa. Kuvasta 8 nähdään, että hyvin happamat olosuhteet, liuoksen koostumuksen muuttuminen ja korkeat lämpötilat (yli 40°C) suosivat anhydriittimuotoa. Kipsi eli dihydraattimuoto on stabiilia matalaissa lämpötiloissa ja pH-arvoissa. Kiteytymistä voi tapahtua hyvin vaihtelevissa olosuhteissa.



Kuva 8. Faasimuutosdiagrammi kalsiumsulfaatin eri muodoille. (Mukaillen Azimi et al. 2009).

Kuvassa 9 on esitetty CaSO₄ – H₂O systeemin faasidiagrammi. Kuvasta 9 huomataan, että kipsi on stabiilissa muodossa lämpötilan ollessa alle 320 K eli 46,85 °C. Hemihydraattimuoto on metastabiilia hyvin erilaisissa olosuhteissa ja anhydriitti on stabiilia lämpötilan ollessa yli 46,85 °C (Vielma 2019).



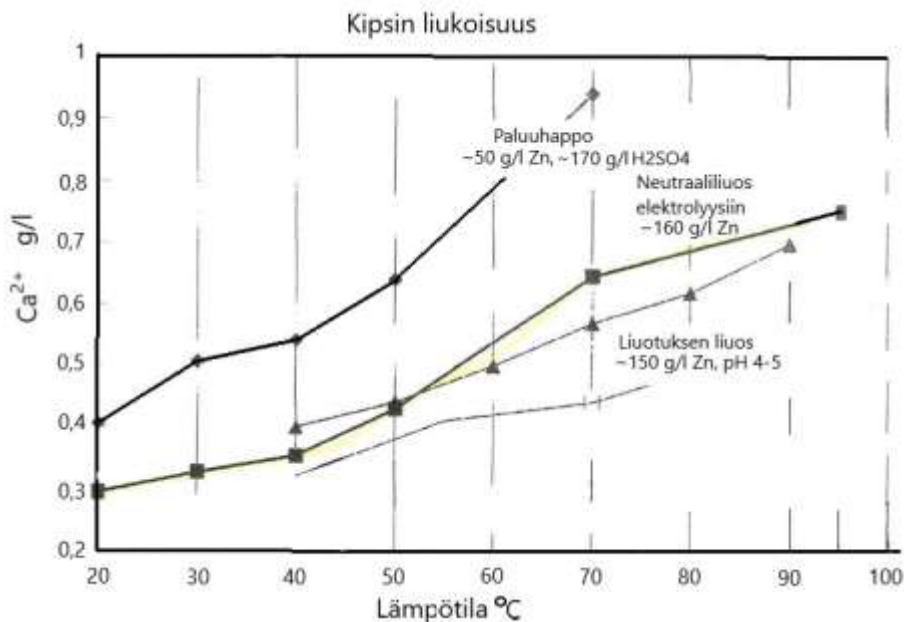
Kuva 9. CaSO₄-H₂O -systeemin faasidiagrammi. Yhtenäiset viivat kuvastavat stabiilia tasapainotilaa ja katkoviivat metastabiilia tasapainotilaa. Violetti väri kuvastaa kipsiä, punainen hemihydraattia ja oranssi anhydriittiä (Mukaillen Vielma 2019).

Kipsin saostumisessa liuoksen ylikylläisyys toimii ajavana voimana. Ylikylläisyys on konsentraatioero, joka vallitsee tasapainotilan ja sen liuoksen välillä, missä kide kasvaa (Lassi 2019). Kipsikiteiden kasvumekanismit on esitetty lukuisia teorioita. On myös

mahdollista, että kiteen kasvuun vaikuttaa lopulta useat mekanismit samanaikaisesti, jolloin yksittäistä selvää mekanismia on vaikeaa määrittää (Mullin 2004, Choi et al. 2020).

3.2 Kipsin liukoisuus

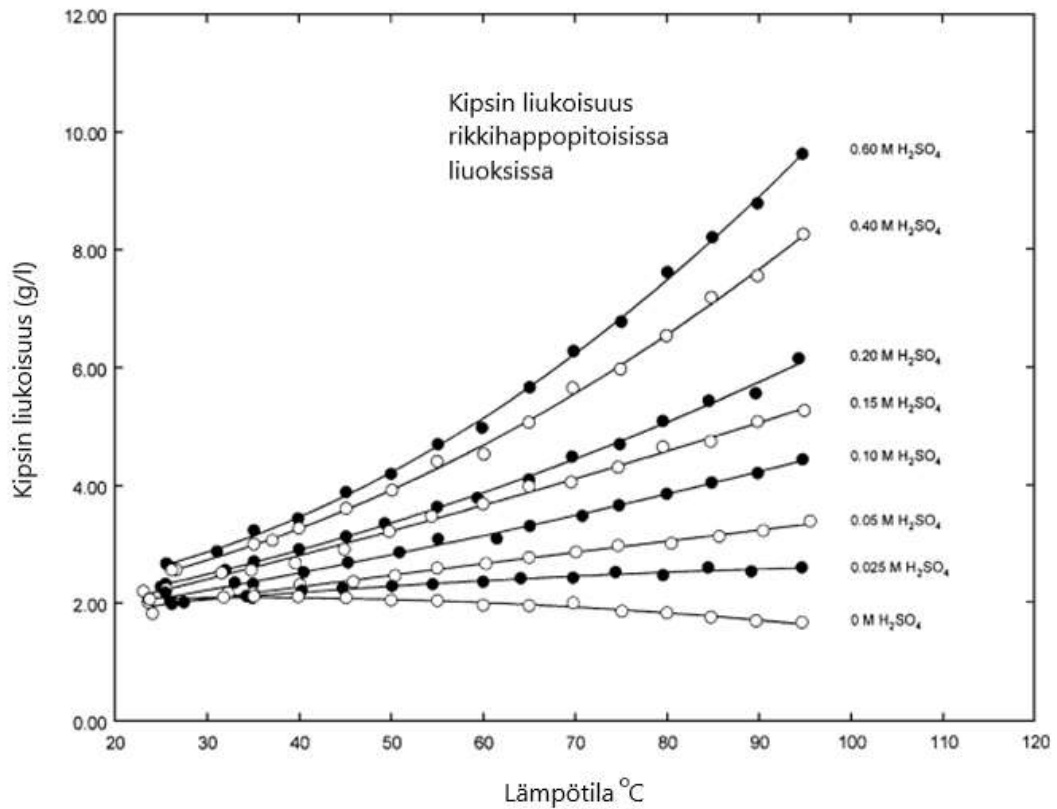
Kipsin liukoisuuden tiedetään riippuvan voimakkaasti lämpötilasta, pH:sta ja liuoksen kokonaiskoostumuksesta. Liukoisuuteen vaikuttavat sinkin lisäksi seuraavat alkuaineet; magnesiumium, natrium ja mangaani. (Vielma 2019, Cronje 2020). Jos neutraaliliuos sisältää paljon magnesiumiumia, kipsin liukoisuus laskee. Kipsinpoistossa jäähdytystornien tehtävänä on jäähdyttää liuosta, jolloin kipsin liukoisuus pienenee. Näin ylimääräinen kipsi saostuu liuoksessa olevien siemenkiteiden pinnalle. Kipsin liukoisuutta havainnollistetaan usein liukoisuuskäyrillä, jotka kuvastavat liukoisuuden muuttumista eri olosuhteissa. Kuvassa 10 on esitetty liukoisuuden muuttuminen neutraaliliuoksen, liuotuksesta saatavan liuoksen ja paluuhappoliuoksen välillä.



Kuva 10. Kipsin liukoisuserot eri prosessiliuosten välillä (Mukaiillen Saxén 2021).

Kuvasta 10 huomataan, että kipsin liukoisuus voi vaihdella paljon hydrometallurgisen sinkinvalmistusprosessin eri osissa. Yhdistävänä tekijänä on, että kipsin liukoisuus nousee lämpötilan kasvaessa.

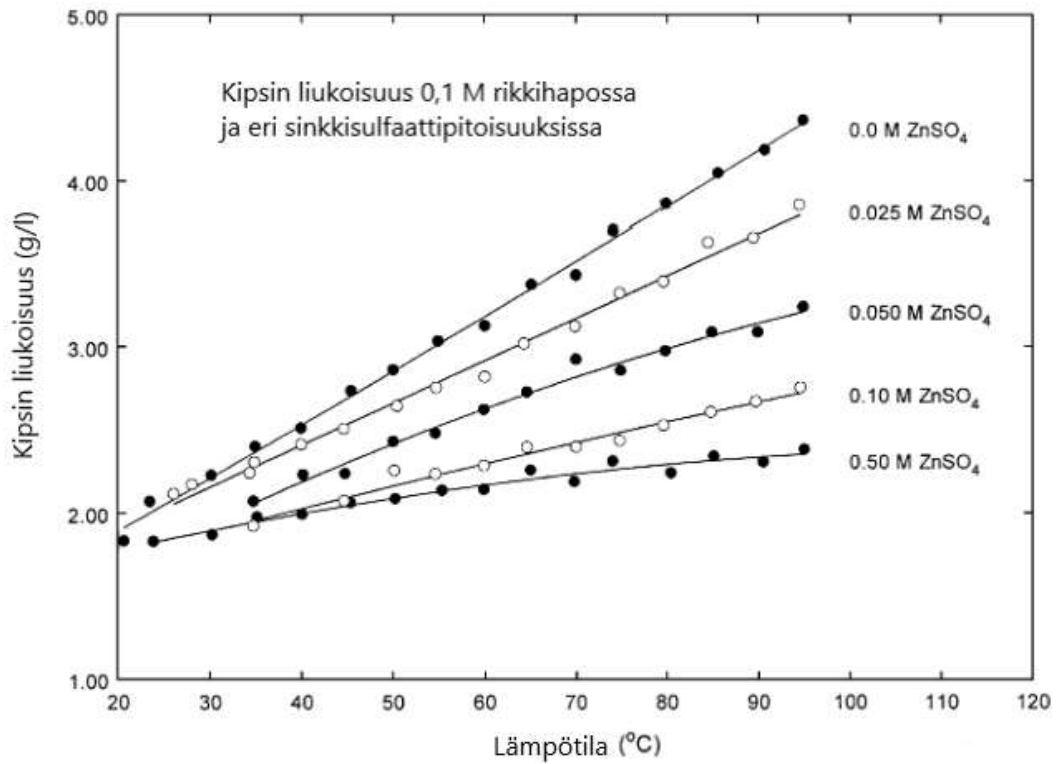
Kuvassa 11 on esitetty kipsin liukoisuus eri rikkihapon pitoisuuksissa ja lämpötiloissa.



Kuva 11. Kipsin liukoisuus eri lämpötiloissa ja rikkihapon pitoisuuksissa (Mukaiillen Dutrizac 2002).

Kuvasta 11 huomataan, että kipsin liukoisuus kasvaa kun liuoksen rikkihappopitoisuus ja lämpötila kasvavat. Jos liuoksen rikkihappopitoisuus on 0 M (mol/l), kipsin liukoisuus pienenee hieman.

Kuvassa 12 on puolestaan esitetty kipsin liukoisuus eri sinkkisulfaattipitoisuuksissa ja lämpötiloissa. Rikkihapon pitoisuus on 0,1 M kuvan 12 tapauksessa.

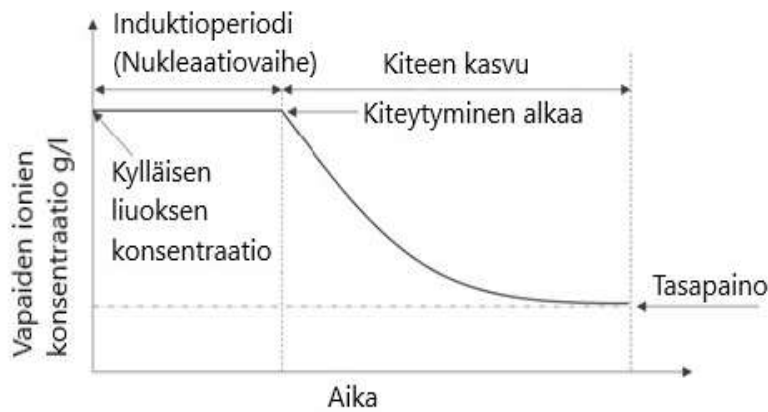


Kuva 12. Kipsin liukoisuus eri lämpötiloissa ja sinkkisulfaattipitoisuuksissa (Mukaiillen Dutrizac 2002).

Kuvasta 12 nähdään, että suurimmissa sinkkisulfaatin pitoisuuksissa kipsin liukoisuus pienenee merkittävästi verrattuna tilanteeseen, jossa sinkkisulfaatin pitoisuus on 0 M. Suurimmassa sinkkisulfaatin pitoisuudessa lämpötilan vaikutus kipsin liukoisuuteen pienenee.

3.3 Kiteytyminen

Kiteytymistä edeltää kolme peräkkäistä vaihetta; liuoksen ylikylläisyys, ydintyminen ja kiteen kasvu. Ydintymiseen voi liittyä induktioperiodi t_{ind} , jota mittaamalla voidaan saada tietoa kiteytymisen mekaniismista ja siitä, miten kriittisen kokoiset ytimet muodostavat havaittavissa olevia kiteitä. (Abdel et al. 2004) Kiteiden kasvuvaiheessa syntyy pysyvämpiä ja näkyviä kiteitä. Kasvuvaihe pysähtyy, kun systeemi on saavuttanut tasapainotilan (Lassi 2019). Kun liuoksessa olevien komponenttien kemiallisten potentiaalien summa on suurempi kuin puhtaan kiteiden faasin kemiallinen potentiaali, kite voi muodostua. Kuvassa 13 on esitetty tyypillinen kiteytymisen etenemisprosessi.



Kuva 13. Vapaiden ionien konsentraation muutos kiteytymisen edetessä (mukaillen Mullin 1972).

3.4 Liuksen ylikylläisyys ja metastabiili alue

Liukoisuus S ilmoittaa liuenneen aineen kokonaiskonsentraation kylläisessä liuoksessa. Aineen liukoisuutta kuvaa liukoisuustulo K_s . Nancollas et al. (1974) tutkimuksessa havaittiin, että kun liuksen ylikylläisyyttä nostettiin, kiteen kasvua edeltää induktioaika.

Dynaamisessa tasapainotilassa ainetta liukenee yhtä nopeasti, kun sitä muodostuu. Cronjen (2020) mukaan kipsin liukoisuustuloa kuvaa yhtälö (4).

$$K_{sp} = \gamma_{Ca^{2+}} [Ca^{2+}]_{eq} \cdot \gamma_{SO_4^{2-}} [SO_4^{2-}]_{eq} \quad (4)$$

Missä $\gamma_{Ca^{2+}}$ ja $\gamma_{SO_4^{2-}}$ ovat eri ionien aktiivisuuskertoimet. $[Ca^{2+}]_{eq}$ ja $[SO_4^{2-}]_{eq}$ ovat ionien konsentraatiot tasapainotilassa eli kun kiteen kasvu on loppunut. Tasapainokonsentraatiot ovat lämpötilasta riippuvaisia.

Azimi et al. (2009) määrittelevät kipsin liukoisuuden vapaiden kalsiumionien molaalisuuksien ja assosioituneiden neutraalien spesiesten summana.

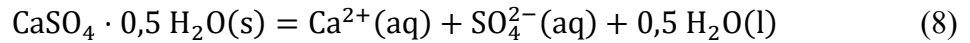
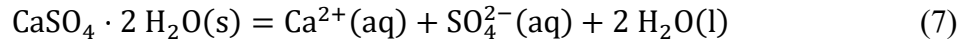
$$K_{sp}^0 = a_{Ca^{2+}} \cdot a_{SO_4^{2-}} \cdot a_w^n \quad (5)$$

Missä n saa arvon 0, $\frac{1}{2}$ tai 2 viitaten anhydriitti, hemihydraatti ja dihydraattimuotoon, a on osalajien aktiivisuus ja a_w on veden aktiivisuus. Aktiivisuus lasketaan tässä tapauksessa yhtälössä (6) esitetyn kaavan mukaan.

$$a = \gamma \cdot m \quad (6)$$

Missä γ on aktiivisuuskerroin ja m on molaalisuus (mol/kg veteen liuotettuna). Myös Shen L. et al. (2020) määrittelevät kipsin liukoisuuden aktiivisuuskertoimien kautta.

Kalsiumsulfaatin kiinteille eri faaseille voidaan esittää liukoisuustulojen yhtälöt (10), (11) ja (12).



$$K_{DH} = \frac{a_{\text{Ca}^{2+}(\text{aq})} \cdot a_{\text{SO}_4^{2-}(\text{aq})} \cdot a_{\text{H}_2\text{O}(l)}^2}{a_{\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}(s)}} = \gamma_{\pm}^2 \cdot m^2 \cdot a_{\text{H}_2\text{O}(l)}^2 \quad (10)$$

$$K_{HH} = \frac{a_{\text{Ca}^{2+}(\text{aq})} \cdot a_{\text{SO}_4^{2-}(\text{aq})} \cdot a_{\text{H}_2\text{O}(l)}^{0,5}}{a_{\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}(s)}} = \gamma_{\pm}^2 \cdot m^2 \cdot a_{\text{H}_2\text{O}(l)}^{0,5} \quad (11)$$

$$K_{AH} = \frac{a_{\text{Ca}^{2+}(\text{aq})} \cdot a_{\text{SO}_4^{2-}(\text{aq})}}{a_{\text{CaSO}_4(s)}} = \gamma_{\pm}^2 \cdot m^2 \quad (12)$$

Missä K_{DH} on dihydridin liukoisuustulo, K_{HH} on hemihydraatin liukoisuustulo ja K_{AH} on anhydriitin liukoisuustulo (Shen et al. 2020).

Aktiivisuuskertoimien määrittämiseen on olemassa useita eri malleja, ja tarvitaan hyvä malli kuvaamaan ionien erittäin epäideaalia käyttäytymistä. Yksi keino epäideaalin käyttäytymisen kuvaamiseen on Pitzerin vuorovaikutusparametrien kautta tapahtuva laskenta (Vielma 2019).

Kun liuos ei ole kylläinen, voidaan suolojen tulolle esittää ionitulo Q . Jos $Q > K_s$, liuos on ylikylläinen, jos $Q < K_s$, liuos on alikylläinen. Ylikylläisessä liuoksessa liuenutta ainetta on enemmän kuin sen liukoisuus kyseessä olevassa lämpötilassa edellyttää. Ylikylläisen tilan saa aikaan kolmella eri tavalla: haihduttamalla liuotinta, muuttamalla lämpötilaa siihen suuntaan, että aineen liukoisuus pienenee ja lisäämällä ainetta (esimerkiksi kideytimiä), jolloin saostuva aine muuttuu niukkaliuokseksi tai liukenemattomaksi liuotuksessa (Lassi 2019). Tässä tapauksessa saostuminen tapahtuu kideytimien pinnalle. Pieni ylikylläisyys suosii kiteen kasvua, kun taas suuri ylikylläisyys suosii uusien ytimien syntymistä (Mäenpää 2008). Liuoksen ylikylläisyystasolla voi siis olla vaikutusta muodostuvien kiteiden kokoon ja muotoon (Seewoo et al. 2004, Demopoulos). Nancollas et al. (1979). huomasivat siemenkiteiden käyttöön liittyvässä

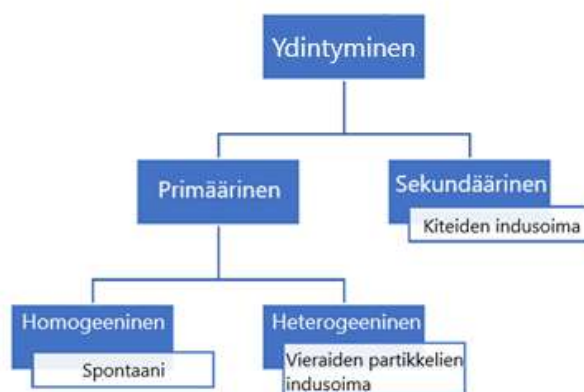
tutkimuksessaan, että kun ylikylläisyys kasvaa tietyn pisteen yli, kiteiden kasvua edeltää induktioperiodi. Kun siemenkiteitä lisättiin metastabiiliin ylikylläiseen liuokseen, kiteytymistä alkoi tapahtua heti. Näin ollen induktioperiodia ei havaittu.

Kiteytymisen toteutumiseen liittyy metastabiili alue eli suurin sallittu ylikylläisyys liuoksessa. Metastabiilin vyöhykkeen leveydellä tarkoitetaan myös liuotettava aine-liuotinsysteemin kyllästymislämpötilan (tai tasapainolämpötilan) ja lämpötilan, jossa ensimmäinen kide muodostuu, erotusta. (Noor et al. 2020) Metastabiililla alueella ei tapahdu spontaania ytimien muodostumista. Lämpötilan tiedetään vaikuttavan metastabiilin alueen leveyteen. Esimerkiksi liuoksella, joka on korkeammassa lämpötilassa kuin kyllästymislämpötilassa, on leveä metastabiili alue (Mäenpää 2008).

3.5 Ydintyminen

Ydintymisellä tarkoitetaan kiinteän aineen esiasteiden eli prekursorien muodostumista. Sitä tapahtuu, kun pienemmät molekyylit tai ionit aggregoituvat ja klusteroituvat ylikylläisessä liuoksessa, kaasussa tai sulassa. Ytimet ovat tavallisesti muutaman nanometrin mittaisia (Mullin 2022).

Ydintyminen voidaan jakaa primääriseen ja sekundääriseen ydintymiseen. Primäärinen ydintyminen voidaan vielä jakaa homogeeniseen ja heterogeeniseen ydintymiseen. Sekundäärinen ydintyminen on usein toisten kiteiden aikaansaamaa. Ydintymisen jaottelu on esitetty kuvassa 14.



Kuva 14. Ydintymistyyppien jaottelu (mukaillen Cronje 2020)

3.5.1 Homogeeninen ydintyminen

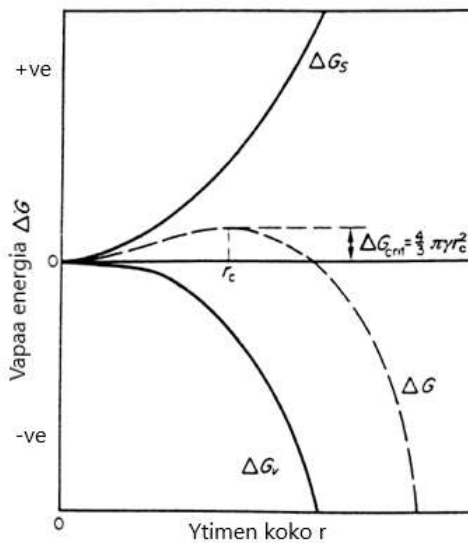
Homogeeninen eli spontaani ydintyminen liuoksessa vaatii Gibbsin vapaaenergian muutoksen, joka on esitetty yhtälössä (13). Ensimmäinen vapaan energian muutos on pinnan ylimääräinen vapaan energian muutos ja toinen on tilavuuden ylimääräinen vapaan energian muutos. Ensimmäinen termi on negatiivinen ja toinen on positiivinen (Mullin 2001).

$$\begin{aligned}\Delta G &= \Delta G_S + \Delta G_V \\ &= 4\pi r^2 \gamma + \frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_V\end{aligned}\quad (13)$$

Missä ΔG_V on tilavuusyksikköä kohden oleva vapaan energian muutos, γ on kiinteän pinnan ja nesteen välinen jännitys. ΔG_S on puolestaan ylimääräisen vapaan energian muutos kiteen pinnan ja bulkkiliuoksen välillä. ΔG_V on ylimääräisen vapaan energian muutos suurimman mahdollisen partikkelin ja liuoksen välillä (Mullin 2001).

Homogeeninen ydintyminen vaatii tapahtuakseen merkittävän liuoksen ylikylläisyyden ja se on hallitseva mekanismi liuoksessa, jossa ei ole siemenkiteitä. Ilmiönä homogeeninen ydintyminen on kuitenkin harvinainen (Lassi 2019). Smith et al. (1971) ovat tutkineet ydintymistä systeemissä, jossa ei ole siemenkiteitä. Kun liuoksen alussa oleva ylikylläisyys oli pienin, kiteen kasvu oli hyvin hidasta. Sen sijaan suurilla alkuylikylläisyyksillä kiteytymistä alkoi tapahtua jo ennen, kun koe alkoi. Havaittiin, että kiteen kasvu ilman siemenkiteitä vaatii induktioajan. Muutokset induktioajassa voivat johtua ytimien eri lukumäärästä ja ytimien kasvunopeuksien muutoksista.

Kriittinen ytimen koko eli r_c on pienin mahdollinen ydin, josta kide alkaa kasvamaan. Kriittinen ytimen koko on myös kylläisyysnopeuden funktio. Nukleaationopeuden ja kyllästyminenopeuden riippuvuus on se, että nukleatio alkaa vain, jos kriittinen kylläisyystaso eli S_{cr} ylitetään (Jones 2002). Kriittisen ytimen muodostuminen on esitetty kuvassa 15.



Kuva 15. Gibbsin vapaan energian diagrammi, joka selittää kriittisen ytimen (Mukaiillen Mullin 2001).

Kuvasta 15 nähdään, että vapaan energian muutos ΔG saavuttaa maksimiarvon, jota sanotaan kriittisten ytimen kokoa r_c vastaava kriittinen vapaan energian muutos ΔG_{crit} . Kriittinen vapaan energian muutos määritellään yhtälössä (14).

$$\Delta G_{crit} = \frac{16\pi\gamma^3}{3(\Delta G_v)^2} = \frac{4\pi\gamma r_c^2}{3} \quad (14)$$

Kiteet, joiden koko on pienempi kuin kriittisen ytimen koko r_c , liukenevat takaisin liuokseen. Sen sijaan kriittistä kokoa suuremmat ytimet jatkavat kasvamista. Kaiken kaikkiaan, ydintymisprosessin aikana Gibbsin vapaaenergian muutoksen arvo tulee laskemaan.

Homogeenisen nukleaaation ydintymisnopeus on esitetty yhtälössä (15).

$$B_{hom}^0 = C * \exp \left[-\frac{16\pi\sigma^3 v^2}{3k^2 T^3 (\ln \alpha)^2} \right] \quad (15)$$

Missä B_{hom}^0 on homogeenisen ydintymisen nopeus yksikössä $1/\text{cm}^2\text{s}^{-1}$, C on kriittisen koon saavuttaneiden alkioiden muodostuminen ja α on ylikylläisen ja kylläisen liuoksen pitoisuussuhde (Jones 2004).

Homogeenisen spontaanin ydintymisen on havaittu noudattavan ensimmäisen kertaluvun kinetiikkaa, joka viittaa kiteen kasvun diffuusiomekanismiin. (Zhang et al. 1970). Ilman siemenkiteitä tapahtuvassa ydintymisessä partikkelikoko jää usein niin pieneksi, että kiintoainetta on vaikeaa erottaa liuoksesta. Tässä tapauksessa kolloidien muodostuminen voi olla mahdollista.

3.5.2 Heterogeeninen ydintyminen

Heterogeenisessä ydintymisessä liuenneesta aineesta muodostuu kidealkio jonkin toisen aineen pinnalle. Heterogeenistä ydintymistä voi tapahtua esimerkiksi epäpuhtauksiksi luokiteltujen partikkelien tai siemenkiteiden pinnalle (Liu et al. 1970, Choi et al. 2019). Choi et al. (2019) esittivät myös, että kalsiumsulfaattikiteiden kasvu tapahtuu heterogeenisellä ydintymisellä siemenkiteiden pinnalle. Heterogeeninen ydintyminen ei vaadi yhtä suurta ylikylläisyystasoa kuin homogeeninen ydintyminen. Toisinaan, homogeenista ja heterogeenista ydintymistä on vaikeaa erottaa toisistaan. Heterogeenisen ydintymisen nopeus voidaan määritellä yhtälöllä (16).

$$B_{het}^0 = C \cdot \exp \left[-\frac{16\pi\sigma^3 V_m^2 N_A}{3v^2 (RT)^3 (\ln \alpha)^2} \right] \quad (16)$$

Missä B_{het}^0 on heterogeenisen ydintymisen nopeus ($1/\text{cm}^2\text{s}^{-1}$), N_A on Avogadron vakio, C on kriittisen koon saavuttaneiden ytimien muodostuminen ja α on ylikylläisen ja kylläisen liuoksen pitoisuussuhde.

3.5.3 Sekundäärinen ydintyminen

Sekundäärinen ydintyminen on olemassa olevien kiteiden aikaansaama prosessi, jossa sekoituksella on suuri merkitys. Sekundääriseen ydintymiseen kuuluvat fluidin virtauksen aiheuttama kiteiden murtuminen, partikkelien törmäyksestä aiheutuva hajoaminen, attritio ja neulasmaisten partikkelien muodostuminen. Uusia kideytimiä muodostuu, kun kiteet törmäävät toisiinsa ja niistä irtoaa pienempiä kideytimiä. Irronnut kide joko liukenee takaisin tai alkaa kasvamaan. (Lassi 2019). Sekundäärinen ydintyminen ilmeni Nancollas et al. (1979) tutkimuksessa niin, että suurien kiteiden pinta muuttui karkeammaksi ja liuokseen ilmestyi pienempiä kiteitä. Tämä voidaan välttää lisäämällä siemenkiteiden määrää ja pienentämällä ylikylläisyyttä. Sekundäärisen nukleaation nopeus noudattaa yhtälöä (19). Yhtälö (20) kuvastaa energiansiirtonopeutta kiteisiin.

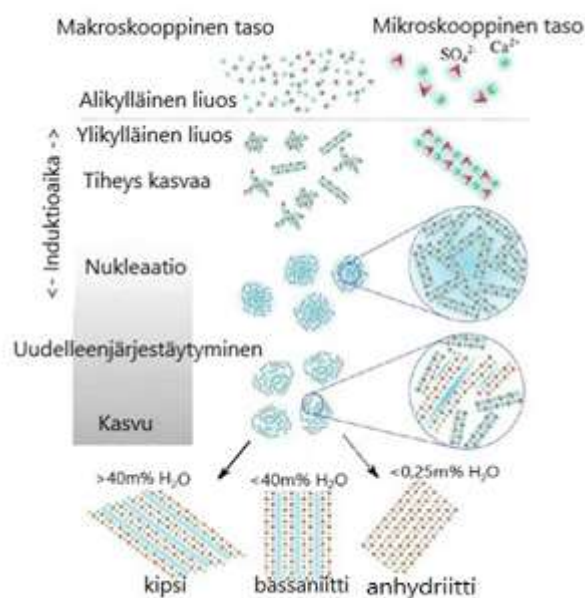
$$B = \dot{E}_t F_1 F_2 \quad (19)$$

$$\dot{E}_t = \int_0^{\infty} E(L) f(L) n(L) dL \quad (20)$$

Missä \dot{E}_t on energiansiirtonopeus kiteisiin, F_1 on tuottavuusfunktio ja F_2 on lopullisten kiteiden funktio. $E(L)$ on törmäysenergia tulo ja $f(L)$ kiteiden törmäystaajuus.

3.6 Kiteen kasvun mallit

Kiteessä atomit ja molekyylit sijaitsevat määrätyillä paikoilla kidehilassa (Mullin 2001). Kiteiden kasvulle liuoksessa on olemassa useita teorioita. Näitä ovat esimerkiksi pintaenergiateoria, kineettinen teoria, diffuusiomalli, adsorptiokerrosteoria ja kemiallinen potentiaaligradienttimalli. Van Driessche et al. (2017) ovat esittäneet yleisen mallin nukleaatiolle ja kiteiden kasvulle, joka on esitetty kuvassa 16.



Kuva 16. Kalsiumsulfaatin eri osalajien muodostuminen (Mukaiillen Van Driessche et al. 2017).

Kuvassa 16 olevan Van Driesschen et al. (2017) mallin mukaan primäärisiä nanokiteitä alkaa muodostua liuoksessa olevista ioneista, kun ylikylläisyys on saavutettu. Nämä primääriset nanokiteet muodostavat esikiteitä eli prekursorireita. Nämä esikiteet alkavat ajan kuluessa aggregoitua muodostaen epäjärjestäytyneitä partikkeleita. Täydellisiin hilarakenteisiin pääseminen vaatii kiteiden uudelleenjärjestymistä, eli esikiteiden muodostamat isommat yksiköt yhdistyvät. Ympäröivät olosuhteet (esimerkiksi lämpötila) ja esikiteiden vesipitoisuus vaikuttavat kalsiumsulfaatin esiintymismuotoon, kun esikiteiden muodostamat yksiköt yhdistyvät.

3.6.1 Pintaenergiateoria

Pintaenergia σ voidaan määrittää Ostwald-Freundlich yhtälöstä (21).

$$\frac{RT}{M} \ln \frac{S_2}{S_1} = \frac{2\sigma}{\rho} \left(\frac{1}{r_2} - \frac{1}{r_1} \right) \quad (21)$$

Missä R on moolinen kaasuvakio (J/K·mol), T on lämpötila (K), M on kiinteän aineen molekyylipaino, ρ on kiinteän aineen tiheys, σ on pintaenergia pinta-alayksikköä kohti (nesteen ja kiintoaineen välillä), S_1 ja S_2 ovat partikkelien liukoisuudet ja r_1 ja r_2 ovat partikkelien säteet (Dundon et al. 1921).

Kide kasvaa pienimmän pintaenergian omaavaan muotoon (Jones 2004). Kun kide on tasapainossa ympäristönsä kanssa vakioaineessa ja lämpötilassa, sen kokonaisvapaaenergia on minimissä (yhtälö 22).

$$\sum^n a_i g_i = \text{minimi} \quad (22)$$

Missä a_i on kiteen i 's pinta-ala, joka on rajoitettu n määrällä rajoja ja g_i on pinnan vapaa energia i 'ttä pinta-alayksikköä kohden.

3.6.2 Kinetiikka

Kipsikiteiden kasvukokeessa, jossa käytettiin siemenkiteitä ja korkeita sekoitusnopeuksia, vahvistettiin kiteytymisreaktion aktivaatioenergiaksi noin 15 kcal/mol (Smith et al. 1971). Tässä kokeessa sekoitusnopeus oli korkealla tasolla. Tämä tarkoittaa sitä, että nopeutta rajoittava tekijä on todennäköisesti jokin kiteen pinnalla tapahtuva reaktio. Liu et al. (1970) määrittivät pintareaktiokontrolloidun kiteen kasvun aktivaatioenergiaksi $15 \pm 0,5$ kJ/mol. Tästä pääteltiin, että kalsiumionit adsorboituvat voimakkaammin kipsikiteen pinnalle kuin sulfaatti-ionit. Nancollas et al. (1979) määrittivät sekundäärisen ydintymisen aktivaatioenergiaksi 63 ± 2 kJ/mol. Kiteen kasvunopeus ei ole diffuusion kontrolloima suurilla sekoitusnopeuksilla. Kiteen kasvu lähestyi vakioarvoa, kun sekoitusnopeutta kasvatettiin. Tätä on myös selitetty sillä, että diffuusiokerros ohenee, kun sekoitusnopeutta kasvatetaan, jolloin kiteen kasvunopeuden määrittävät muut reaktiot kuin rajakerroksen läpi tapahtuva reaktio (Smith et al. 1971).

Tähän pintareaktioprosessiin kuuluu adsorboituneen pintakerroksen muodostuminen, joka koostuu hydratoituista kalsium- ja sulfaatti-ioneista (Smith et al. 1971). Kiteen kasvun nopeusvakio on suoraan verrannollinen lisättyjen siemenkiteiden määrään. Kipsiä kiteytyi noin 2-3-kertainen määrä lisättyihin siemenkiteisiin verrattuna. Tämä johtui lisääntyneestä aktiivisesta pinta-alasta (Smith et al. 1971). Kiteen kasvulle on määritelty empiirinen yhtälö (23).

$$-\frac{dC}{dt} = kA(C - C_s)^n \quad (23)$$

Missä C on liuoksen konsentraatio (mol/l), C_s on konsentraatio kylläisessä liuoksessa (mol/l), k on kiteen kasvun nopeusvakio ($l^{n-1}/mol^{n-1} \cdot cm^2 \cdot s$), A on kiteiden pinta-ala (cm^2), n on kiteen kasvun kertaluku ja t on aika (s).

Kiteen pinta-alan kasvua voidaan kuvata yhtälöllä (24).

$$A = A_0 \left(\frac{m}{m_0}\right)^{2/3} \quad (24)$$

Missä A_0 on kiteen pinta-ala ajanhetkellä $t=0$ ja m_0 on kiteen massa ajanhetkellä $t=0$.

Kipsin saostumisnopeus siemenkiteiden pinnalle noudattaa yhtälöä (25).

$$-\frac{dC_A}{dt} = kN_s(C_A - C^*)^n \quad (25)$$

Missä k on nopeusvakio, N_s on siemenkiteiden lukumäärä, konsentraatioylimäärä, n on kasvun kertaluku. (Seewoo et al. 2004). Liu et al. (1970) artikkelissa mainittiin, että n saa arvon 2.

Olosuhteissa, jossa ei ole induktioaikaa, kiteytymisen nopeus ylikylläisessä liuoksessa esitetään yhtälöllä (26). Nyt oletuksena on, että ioneja on samat määrät.

$$-\frac{dC}{dt} = kn(C - C_0)^2 \quad (26)$$

Missä C on vapaiden ionien konsentraatio (tässä yhteydessä $[Ca^{2+}] = [SO_4^{2-}]$), C_0 on liukoisuus tietyssä ionivahvuudessa ja n on kasvavien pintojen lukumäärä (Liu 1971).

Kineettisessä yhtälössä käytettävät konsentraatiot ovat efektiivisiä konsentraatioita kiinteällä pinnalla. On osoitettu, että kalsiumionien dehydraatio kiteen pinnalle on reaktionopeuden määrittävä vaihe (Liu 1971).

3.6.3 Diffuusiomalli

Diffuusiomallin mukaan ainetta kerääntyy jatkuvasti kiteen pinnalle nopeudella, joka on suhteessa keräävän pinnan ja molekyyliä sisältävän bulkkiliuoksen konsentraatioeroihin (Mäenpää 2008).

Kiteen kasvun ensimmäisessä vaiheessa ioni tai molekyyli siirtyy liuoksessa kiteen rajapinnalle. Sitten molekyyli tai ioni läpäisee kiteen rajapinnan ja siirtyy kiteen pinnalle. Pinnalla aine siirtyy energiaedulliseen paikkaan, jonka jälkeen aineen mukana tullut liuos siirtyy takaisin liuokseen rajapinnan läpi. Tämän jälkeen kiteenmuodostuksen aikana syntynyt lämpö siirtyy takaisin liuokseen (Lassi, 2019). Kiteen pinnalla tapahtuva aineensiirto $\left(\frac{\text{mol}}{\text{s}\cdot\text{m}^2}\right)$ tapahtuu yhtälön (27) mukaan.

$$N_a = \frac{\dot{m}}{S_p} = k(y - y') \quad (27)$$

Missä \dot{m} on aineensiirron nopeus (mol/s, mol/h), S_p on kiteen pinta-ala ja k on aineensiirtokerroin (Lassi 2019).

Kiteen pinta-ala määritetään tässä tapauksessa yhtälöllä (28).

$$S_p = \frac{6vp}{L} = 6aL^2 \quad (28)$$

Missä a on vakio ja L on kiteen koko (Lassi 2019).

Filmidiffuusio ei riitä yksin selittämään kiteen kasvumekanismia. Kiteen kasvussa tapahtuu diffuusio (29) ja ensimmäisen kertaluvun reaktio (30) (Mullin 2002).

$$\frac{dm}{dt} = k_d A(c - c_i) \quad (29)$$

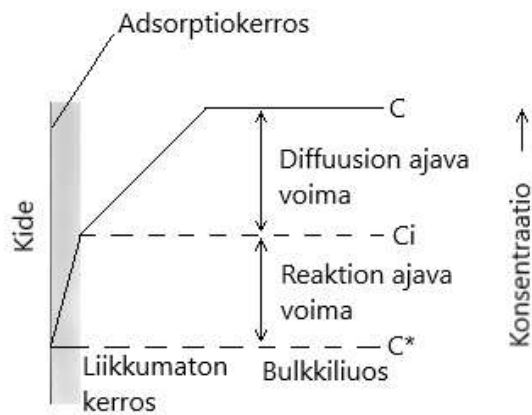
$$\frac{dm}{dt} = k_r A(c_i - c^*) \quad (30)$$

Kokonaisreaktion yhtälö (31) lopullinen muoto on:

$$\frac{dm}{dt} = K_G A (c - c^*)^g \quad (31)$$

Missä K_G on kiteen kasvun kokonaisnopeusvakio, k_d on diffusion aineensiirtovakio, k_r on pintareaktion nopeusvakio, g on kiteen kasvuprosessin kertaluku, A on kiteen pinta-ala, c on liuoksen konsentraatio ylikylläisessä liuoksessa, c^* on kylläisen liuoksen tasapainokonsentraatio, c_i on liuoksen konsentraatio liuottimen ja kiteen rajapinnalla (Mullin 2001).

Tämä diffuusiomallin mukainen kiteen kasvu on esitetty kuvassa 17.



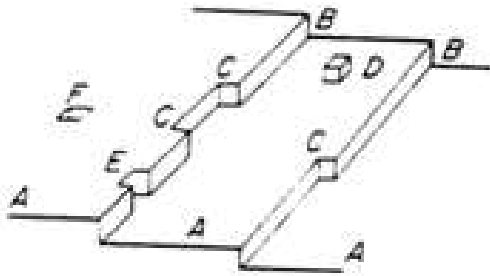
Kuva 17. Piirros diffuusiomallista (Mukaiillen Mullin 2001).

Diffuusiokontrolloidun kiteen kasvun on osoitettu tapahtuvan silloin, kun liuoksessa on korkea ylikylläisyys (Dirksen et al. 1991).

3.6.4 Adsorptiokerrosteoria

Adsorptiokerrosteoriaan liittyy termodynamiikkaan perustuva Volmerin teoria, jonka mukaan kiteen kasvumekanismi perustuu kiteen pinnalle muodostuvaan adsorptiokerrokseen. Kun kideyksiköjä saapuu kiteen pinnalle, ne eivät heti yhdisty hilarakenteeseen, vaan ne menettävät vapausasteen ja voivat sen jälkeen vaeltaa suotuisille paikoille kiteen pinnalla. Bulkki-liuoksen ja löyhästi adsorboituneen kerroksen välillä on dynaaminen tasapaino. Adsorptiokerroksella on tärkeä rooli kiteen kasvussa ja sekundaarisessa nukleaatiossa. Adsorptiokerroksen leveys on tavallisesti hyvin pieni, noin 1-10 nanometriä (Smith et al. 1970).

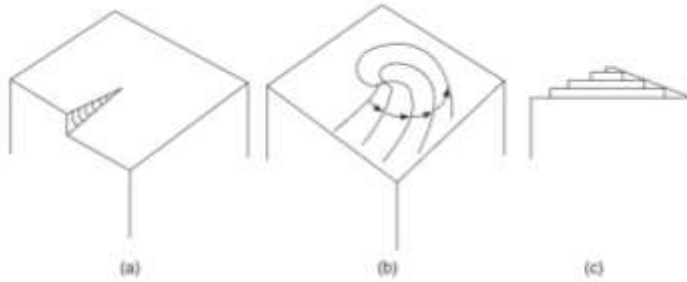
Kosselin kasvavan kiteen malli on esitetty kuvassa 18.



Kuva 18. Kosselin kasvavan kidepinnan malli. Kuvassa A tarkoittaa sileää pintaa, B askelmia, C koloja, D pinta-adsorption kasvuyksiköitä, E reunan vapaana olevia paikkoja ja D pinnalla vapaana olevia paikkoja (Jones 2004).

Kasvavan kidepinnan mallissa kasvuyksiköjen integraatio karkeaan pintaan tapahtuu kun energiavaatimus suuntautumiselle on pienin (Nancollas et al. 1979).

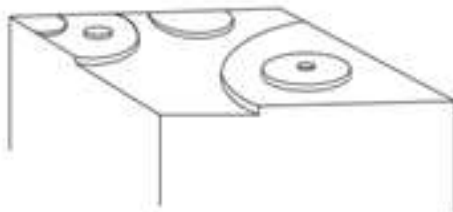
BFC eli screw dislocation -malli perustuu oletukseen, jossa kiteen kasvu tapahtuisi spiraalimaisesti muodostuneiden “portaiden” avulla (Jones 2004). BCF -malli on esitetty kuvassa 19.



Kuva 19. Kiteen kasvu BFC -mallin mukaan (Mukaiillen Jones 2004).

Kiteet voivat kasvaa BFC -mallilla sekä matalassa että korkeassa liuoksen ylikylläisyydessä. Matalassa ylikylläisyydessä kiteen kasvunopeuden yhtälö on toisen asteen yhtälö ja suuressa ylikylläisyydessä kiteen kasvunopeus on lineaarista. (Jones 2004). Adams et al. (2002) huomasivat tutkimuksessaan, että BFC -malli tai mononukleaarinen kasvumalli on hallitseva, kun ylikylläisyystaso on matala. Nancollas (1974) havaitsi tutkimuksessaan, että kun siemekiteiden annostus oli korkea, kiteen kasvaminen tapahtui BFC -mallin mukaan.

Pintanukleaatiomalli eli Birth and Spread -malli on esitetty kuvassa 20. Kide kasvaa Pintanukleaatiomallin mukaan todennäköisimmin korkeassa ylikylläisyydessä (Jones 2004).



Kuva 20. Kiteen kasvun pintanukleaatiomalli eli Birth and Spread -malli (Mukaiillen Jones 2004).

3.6.5 Kemiallinen potentiaaligradienttimalli

Kemiallinen potentiaaligradienttimalli esittää kiteytymisnopeuden kemiallisen potentiaaligradientin ja kiteytymisen nopeusvakion funktiona (Tang et al. 2020). Kiteytymisnopeudet määritellään tässä mallissa yhtälöillä (33), (34) ja (35).

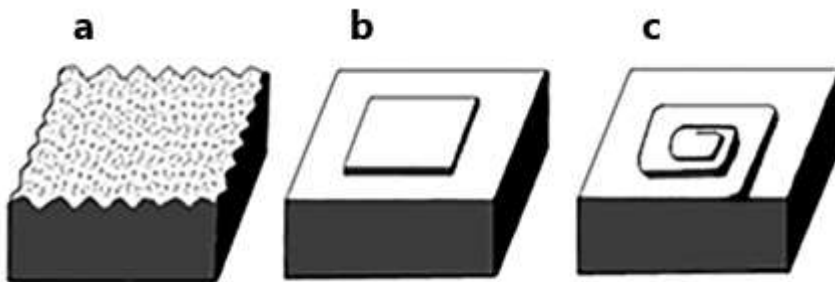
$$G_1 = k_{t1} \frac{\Delta\mu}{RT} \quad (33)$$

$$G_2 = k_{t2} \exp\left(-B \frac{\Delta\mu}{RT}\right) \quad (34)$$

$$G_3 = k_{t3} \left(\frac{\Delta\mu}{RT}\right)^2 \quad (35)$$

Missä G_1 , G_2 ja G_3 ovat kiteytymisnopeuksia (mol/s), k_{t1} , k_{t2} , ja k_{t3} nopeusvakioita (mol/s), B on vakio ja R on moolinen kaasuvakio (J/mol·K) (Tang et al. 2020)

Kemiallisen potentiaaligradienttimallin mukaan kiteellä on kolme erilaista kasvumekanismia, adhesive-tyyppinen (AGM), kaksiulotteisen ydintymisen kasvumekanismi (2DGM) ja spiraalikasvumechanismi (SGM).



Kuva 21. Kiteiden kasvumekanismeja: a) AGM, b) 2DGM ja c) SGM (Mukaiillen Tang et al. 2020)

Kasvumechanismit liittyvät pintojen väliseen tasaisuuteen. Esimerkiksi AGM:n oletettiin tapahtuvan karkealla rajapinnalla ja SGM sileillä pinnoilla.

Kemiallisen potentiaalin muutos kuvataan yhtälöllä (36).

$$\Delta\mu = \mu^B - \mu^S \quad (36)$$

Missä μ^B ja μ^S ovat kalsiumsulfaatti dihydraatin kemialliset potentiaalit bulkissa ja kiinteässä faasissa (Tang et al. 2020). Yhtälöt (37) ja (38) perustuvat kiinteä- neste tasapainoon.

$$\mu^B = \mu_0^L + RT * \ln(a_{Ca}^B, a_{SO}^B)^{\frac{1}{2}} \quad (37)$$

$$\mu^S = \mu_0^L + RT * \ln(a_{Ca}^L, a_{SO}^L)^{\frac{1}{2}} \quad (38)$$

Missä μ_0^L on kalsiumsulfaatti dihydraatin kemiallinen potentiaali standardiolosuhteissa, a_{Ca}^B termodynaaminen aktiivisuus bulkkifaasissa ja a_{Ca}^L termodynaaminen aktiivisuus ylikylläisessä liuoksessa (Tang et al. 2020).

Kun yhtälöt (37) ja (38) yhdistetään, saadaan yhtälö (39).

$$\Delta\mu = RT \ln \left(\frac{a_{Ca^{2+}}^B a_{SO_4^{2-}}^B}{a_{Ca^{2+}}^L a_{SO_4^{2-}}^L} \right)^{1/2} \quad (39)$$

Aktiivisuudet bulkkifaasissa ja ylikylläisessä liuoksessa voidaan kuvata yhtälöillä (40) ja (41):

$$a_i^B = \gamma_i^B * c_i^B \quad (40)$$

$$a_i^L = \gamma_i^L * c_i^L \quad (41)$$

Missä a^L on aktiivisuus ylikylläisessä liuoksessa, a^B on aktiivisuus bulkkifaasissa, γ_i^L ja γ_i^B ovat puolestaan aktiivisuuskertoimia.

Kiteytymisen termodynamiikka määrittää rajan kiteytymisprosessin saannolle. Kun ylikylläisyystaso on pieni, kipsikiteen kasvumekanismi tapahtuu SGM:n kautta. Kun ylikylläisyystaso nousee, kaksidimensionaaliseen ydintymiseen perustuva kasvumekanismi, 2DGM on hallitseva. Kun ylikylläisyystaso on hyvin korkea, kiteen

kasvumeکانismi perustuu AGM, jossa kiteet kasvavat adhesive-tyyppisesti eli liimautumalla toisiinsa (Tang et al. 2020).

3.7 Muut vaikuttavat tekijät

3.7.1 pH

Useissa kirjallisuuslähteissä on mainittu, että pH:lla ei ole suurta vaikutusta kiteen kasvunopeuteen. pH:n vaikutus kiteen kasvun nopeusvakioon on niin pieni, että se voidaan jättää huomiotta. (Liu e al. 1974, Tang et al. 2020). Smith et al. (1970) pystyivät kuitenkin määrittämään, että kiteen kasvu on nopeinta pH:n ollessa 4,5-4,6. Erityisesti korkeassa pH:ssa on mahdollista, että hydroksidi-ioni käyttäytyy epäpuhtauden tavoin kiteytymisessä ja muuttaa kiteen pinnan olosuhteita. pH voi myös vaikuttaa ydintymiseen. Kun pH-arvo kasvaa, induktioaika kasvaa. Tämä voi johtaa homogeeniseen ydintymiseen (Smith et al. 1970).

pH:lla on todettu olevan vaikutus kiteen muotoon, liukoisuuteen ja pintavaraukseen, mikä voi vaikuttaa kipsin kiteytymiseen (Tang et al. 2020). Yrityksen sisäisen tiedoksiannon (Karhu 2021) mukaan korkea pH (5,2-5,3) ja korkea sinkkitaso (suurempi kuin 170 g/l) saa aikaan emäksisten sinkkisulfaattien syntymistä. Kipsi tarttuu näihin emäksisiin sinkkisulfaatteihin, jolloin muodostuu kelluvia kipsilauttoja. Nämä kipsilautat eivät laskeudu sakeuttimissa, vaan ne kulkeutuvat ylitteen mukana elektrolyysiin.

3.7.2 Siemenkiteiden annostus

Siemenkiteillä on tärkeä rooli kipsinpoiston tehokkuudessa. Siemenkiteillä tarkoitetaan nimensä mukaisesti kiteitä, jotka toimivat ytiminä liuoksesta saostuvalle kipsille. Kipsinpoistoprosessissa siemenkiteitä saadaan sakeuttimen alitteesta. Nancollas (1979) esitti, että korkeimmalla siemenkiteiden annostuksella kiteiden kasvu on nopeampaa. Siemenkide tarjoaa pinnan johon kipsi voi saostua. Siemenkide myös kiihdyttää pintanukleaatiota ja kiteen kasvua (Lassi 2019).

Siemenkiteiden annostuksella voidaan vaikuttaa kipsin saostumiseen liuoksesta. Nancollaksen (1974) tutkimuksessa havaittiin seuraavat ilmiöt. Kun siemenkiteiden

määrää vähennettiin, ydintymistä edelsi induktioaika. Lisäksi siemenkidesysteemeissä saostumisen nopeusvakio on suoraan verrannollinen lisättyjen siemenkiteiden määrään. Saostuneen kipsin määrä oli kaksin- tai kolminkertainen verrattuna lisättyjen siemenkiteiden määrään. Siemenkiteitä voidaan myös annostella liikaa, jolloin ylikylläisyys kasvaa liian suureksi ja homogeenista ydintymistä pääsee tapahtumaan. Sekundäärinen ydintyminen voidaan välttää lisäämällä siemenkiteiden määrää ja pienentämällä ylikylläisyyttä. Kipsinpoiston patentissa (Laitala 2016) kerrotaan, että jos jäähdytettävän neutraaliliuoksen kiintoainepitoisuus on matala, saostuneet kiteet ovat hyvin pieniä. Nämä ovat laadultaan huonoja ja niillä on taipumus tarttua toisiinsa helposti.

3.7.3 Siemenkiteiden koko ja muoto

Jos halutaan saostaa kiteitä, jotka ovat hienojakoisia ja monodispersoituneita, kaksi ehtoa täytyy täyttää. Ensin täytyy erottaa homogeeninen nukleaatio ja kiteen kasvuvaiheet ylikylläisyyden hallinnalla. Toiseksi, aggregaatiota täytyy kontrolloida kolloidien stabilisaatiolla (Demopoulos 2009).

Kipsikiteet ovat tyypillisimmin neulasmaisia, sauvamaisia tai levymäisiä. (Seewoo et al. 2004, Cronje 2020, Tang et al. 2019). Joissakin tilanteissa voi myös esiintyä eri muotoisia ryppäitä ja pienempien kiteiden muodostamia pallomaisia rakeita. Kiteiden muoto vaikuttaa esimerkiksi niiden laskeutumiseen sakeuttimessa. Kiteiden muotoon voidaan vaikuttaa liuoksen ylikylläisyystasolla. Usein ylikylläisyystaso voi vaihdella prosessin eri osissa, joten kipsikiteiden morfologia voi olla epätasainen. Yleisesti on todettu, että kontrolloidussa ylikylläisyydessä muodostuneiden kiteiden laatu on parhainta (Adams et al. 2002). Ylikylläisyyden kontrolloinnissa siemenkiteillä on suuri merkitys (Demopoulos 2015).

Neulasmaista eli hienojakoista kidettä saatiin aikaan matalassa liuoksen ylikylläisyydessä (Adams et al. 2002, Tang et al. 2020, Lewis et al. 2002). Lisäksi neulasmaisten kiteiden syntymistä edistää korkea sulfaattitaso ja pitkä induktioaika. Toisaalta yrityksen sisäisessä tiedoksiannossa (Karhu 2021) kerrottiin, että kun lisättiin ylimääräisiä siemenkiteitä, muodostuneet kiteet olivat neulasmaisia. Neulasmaisilla kiteillä on suuri aktiivinen pinta-ala. Tämä voi toisaalta johtaa kipsin vähentyneeseen saostumiseen kiteiden pinnalla ja houkutella epäpuhtauksien tarttumista kiteiden pinnoille (Adams et

al. 2002). Lisäksi hienojakoisilla kiteillä on taipumusta tarttua prosessilaitteiden pinnoille ja niiden laskeutumisminaisuudet ovat huonot (Hirsi et al. 2013). Neulasmaisilla kiteillä tasapainon saavuttamiseen menee huomattavasti pidempi aika kuin levymäisillä kiteillä. Cronje (2020) ja Seewoo et al. (2004) tutkimuksissa todettiin, että tasapainon saavuttamiseen meni kolme kertaa pidempi aika. Neulasmaisista kiteistä ollaan havaittu tilanteessa, jossa kipsin kiteytyminen alkaa lähestyä loppua (Tang et al. 2020).

Suuri tai keskitasoinen ylikylläisyys puolestaan suosi levymäisten ja sauvamaisten kipsipartikkelien muodostumista. Näitä kiteitä on havaittu erityisesti kiteytymisen alkuvaiheessa (Tang et al. 2020). Lisäksi matala sulfaattitaso suosi levymäisten kiteiden muodostumista (Seewoo et al. 2004). Levymäisten kiteiden pinnalle saostuu myös kaikista vähiten epäpuhtauksia (Demopoulos 2015).

Dempouloksen (2009) mukaan ilman siemenkiteitä muodostunut kipsi muodosti ruusumaisia ryppäitä, joilla oli korkea spesifinen pinta-ala. Sen sijaan, siemenkiteiden avulla muodostuneet kipsikiteet olivat sileitä ja suuria. Nämä kipsikiteet olivat parhaita laskeutumaan ja epäpuhtauksien tarttuminen jäi niihin vähäisemmäksi. Siksi on tärkeää, että siemenkierto on riittävän suuri.

3.7.4 Lämpötilan vaikutus

Kuten aikaisemmin on todettu, lämpötila vaikuttaa kipsin liukoisuuteen sinkki- ja rikkihappopitoisissa liuksissa. Lämpötila voi myös vaikuttaa ydintymiseen, jolloin kiteen kasvu noudattaa Arrheniuksen yhtälöä, joka on esitetty yhtälössä (42).

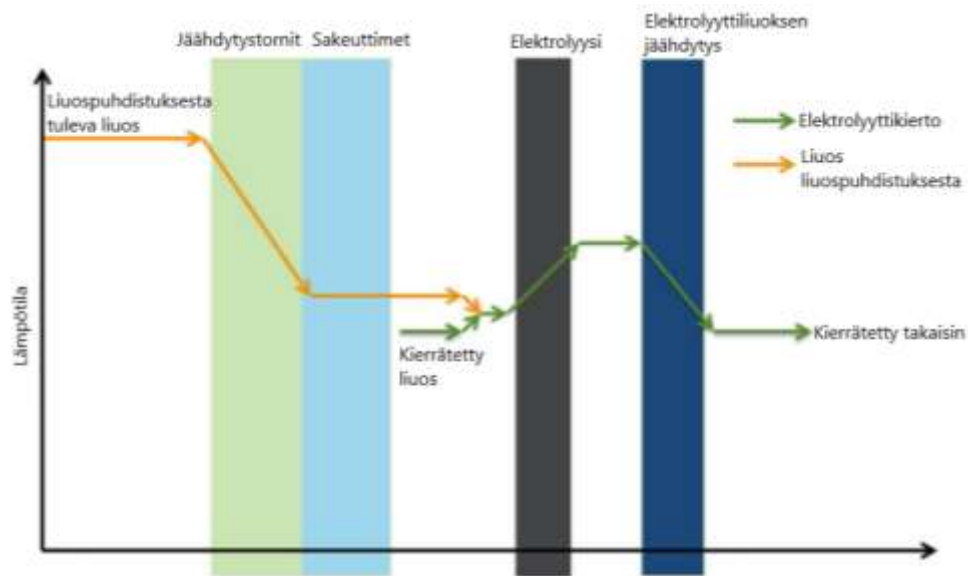
$$k = A \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) \quad (42)$$

Missä A on reaktion taajuustekijä ($(\text{cm})^{1-m} \text{s}^{-1}$), E on reaktion aktivoitumisenergia (kJ/mol), R on yleinen kaasuvakio (J/mol·K) ja T on lämpötila (K)

Lämpötilalla voi myös olla vaikutusta kiteen vallitsevaan kasvumeکانismiin, sillä se vaikuttaa diffuusion ja pintaintegraation suhteellisten nopeuksien suuruuteen. Yleisesti, korkeat lämpötilat suosivat diffuusion kontrolloimaa kiteen kasvumeکانismia ja matalat lämpötilat suosivat puolestaan integraatiomallin mukaista ydintymistä.

Kirjallisuuslähteissä (Liu et al. 1957, Amjad 1987) mainitaan, että lämpötilalla on suuri vaikutus kipsikiteen kasvunopeuteen. Jo kymmenen asteen muutos lämpötilassa vaikuttaa kiteen kasvunopeuteen nostamalla sitä. Lisäksi lämpötila voi vaikuttaa kiteen kokoon ja muotoon (Jones 2004). Tang et al. (2020) mukaan lämpötila vaikutti kiteytymisen nopeusvakioon k_t ja kemiallisen potentiaaligradientin eli kiteytymisen ajavan voiman $\Delta\mu$:n suuruuteen. Sisäisessä tiedoksiannossa (Karhu 2020) mainittiin, että kun sakeuttimeen menevän liuoksen lämpötila nousee, alitteessa ei juurikaan esiinny kipsikiteitä, sillä lämpötila vaikuttaa kipsin liukoisuuteen. Kipsinpoiston ideana on juurikin pienentää liukoisuutta, mikä tarkoittaa lämpötilan laskemista jäädytystorneilla. Tällöin lämpötilan hyödyntämistä kiteytymisnopeuden kasvattamisessa ei voida harkita.

Tyypillinen lämpötilaprofiili kipsinpoistossa on esitetty kuvassa 22.



Kuva 22. Yleinen lämpötilaprofiili kipsinpoistossa ja elektrolyysin liuoskierrossa. (Hirsi et al. 2018).

Kuvasta 22 nähdään, että liuospuhdistuksesta tuleva liuos (tässä tapauksessa syklonin ylite) jäähtyy merkittävästi jäädytystorneilla. Sakeuttimilla lämpötila ei muutu. Elektrolyysin jälkeen liuos lämpenee uudestaan jonkin verran, minkä vuoksi se pitää jäähdyttää uudelleen.

3.7.5 Sakeuttimen toiminta ja säätäminen

Sakeuttimen tehtävänä on erottaa kiintoaine nesteestä, jolloin raskaampi kiintoaine laskeutuu alitteeksi ja ylitteeksi jää kirkas neste. Sakeuttimessa ajavana voimana on painovoima, jonka avulla kevyemmät ja raskaammat partikkelit erottuvat toisistaan (Metso Outotec 2017). Kipsinpoistoprosessissa sakeuttimet ovat jatkuvatoimisia. Jatkuvatoimisissa sakeuttimissa laskeutettava liete syötetään sakeuttimen keskeltä. Ideaalisessa mallissa oletetaan, että virtaus jakaantuu tasaisesti tasaisesti koko sakeuttimen poikkipinnalle, jossa neste virtaa ylöspäin ja kiintoaine laskeutuu alaspäin. Tätä mallia kutsutaan vyöhykelaskeutumismalliksi eli Coe-Clevenderin malliksi. Vyöhykkeitä ovat selkeytysvyöhyke, kriittinen vyöhyke ja tiivistysvyöhyke (Oja 2006). Coe-Clevenderin mallin mukaan jatkuvassa laskeutuksessa laskeutumisenopeus on ainoastaan kiintoainepitoisuuden funktio. Lisäksi Coe-Clevenderin mallin mukaan stationaarisesti toimivassa jatkuvatoimisessa sakeuttimessa kiintoainevuo on vakio tietyllä referenssitasolla syötteen ja alitteen välillä ja ylitteen kiintoainepitoisuus on nolla. Tämä rajoittava vuo on maksimivuo, joka voidaan saada alitteeseen (Oja 2006).

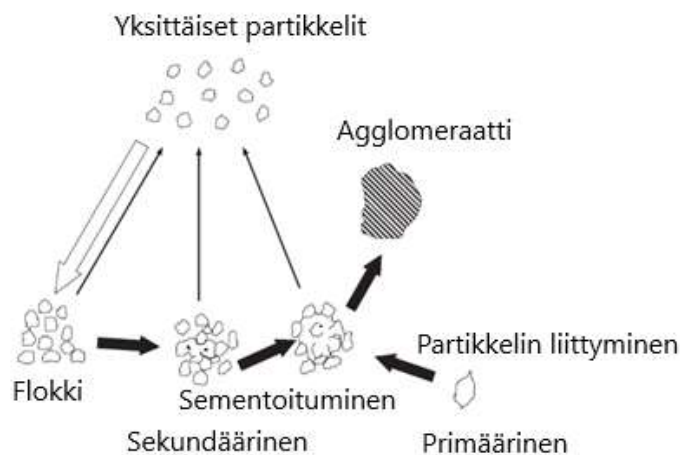
$$\psi = \frac{c_s \dot{V}_s}{A} = \frac{c \dot{V}}{A} = \frac{c_u \dot{V}_u}{A} \quad (43)$$

Missä c on syötön, sakeuttimen referenssitason tai alitteen kiintoainepitoisuus (kg/m^3), \dot{V} on tilavuusvirta vastaavissa pisteissä (m^3/s) ja A on sakeuttimen poikkipinta-ala (m^2).

Sakeuttimen säätämisen tulisi ennen kaikkea olla sopeutuvainen prosessissa tapahtuviin muutoksiin. Näitä muutoksia voi tapahtua prosessivirran koostumuksessa tai syöttönopeuksissa. Näin ollen myös flokkulantin syöttäminen tulisi suhteuttaa ainetaseeseen. Tyypillisesti sakeutinta säädetään alitteen poiston ja flokkulantin syötön avulla. (Metso Outotec 2017).

Sakeuttimen alitteen tiheys on kiinteiden aineiden laskeutumisominaisuuksien ja viipymääjan funktio. Systeemeissä, jossa alitteen tiheyttä kontrolloidaan tiheysmittauksella, esiintyy syklisiä epästabiilisuutta. Alitteen pumppaus tulisi toteuttaa niin, että massavirtaus olisi vakio. Näin voidaan stabilisoida alitteen tiheyttä (Metso Outotec 2017). Sisäisen tiedoksiannon (Karhu 2021) mukaan optimi alitteen kiintoainepitoisuudelle olisi 100-200 g/l.

Flokkulantin lisäyksellä saadaan aikaan partikkelien agglomeroituminen. Agglomeroitumisella tarkoitetaan agglomeraattien klusteroitumista ja kasvamista isommiksi yksiköiksi. Partikkelit ovat nyt satunnaisessa järjestyksessä. Flokkulanttiliuokseen kohdistuvia leikkausvoimia tulee vähentää, kun liuos syötetään sakeuttimeen. Flokkulanttiliuokseen kohdistuvat voimat voivat näin rikkoa polymeeriketjuja ja lisätä flokkulantin tarvetta. Näin ollen flokkulaatio ei ole tehokasta ja ylitteen kirkkaus ei ole toivotulla tasolla. Flokkulantin syöttäminen useista kohdista auttaa myös tehostamaan flokkautumista ja näin pienentämään flokkulantin tarvetta pienentämällä aktiivista poikkipinta-alaa. Flokkulantin syöttö pitäisi optimoida sakeuttimen massavirran mukaan (Owen et al. 2009). Kuvassa 23 on esitetty agglomeraattien muodostuminen. Agglomeraattien muodostuminen alkaa ensin yksittäisten partikkelien järjestäytymisellä flokeiksi, jotka alkavat sementoitumaan. Tässä vaiheessa kiteet ovat vielä löyhästi liittyneitä toisiinsa ja usein epäjärjestäytyneitä. Agglomeraatissa kiteet ovat järjestäytyneitä kokonaisuuksia.



Kuva 23. Agglomeraattien muodostuminen aggregaatiolla ja agglomeraatiolla (Mukaillen Owen et al. 2009)

Kipsikiteiden Zeta-potentiaalia on erittäin vaikeaa määrittää, sillä se on hyvin pieni (Liu et al. 1970). Flokkautuminen tapahtuu pääasiassa zeta-potentiaalia muuttamalla. Yrityksen sisäisessä raportissa (2021) luki, että hienoimmat kipsikiteet jäivät kellumaan laskeutuskokeessa pinnalle, eikä edes flokkulantin lisääminen auttanut niiden laskeutumiseen. Flokkulantin käyttämisestä kipsisakeuttimessa ei ole siis vahvaa puoltavaa näyttöä.

3.7.6 Eri alkuaineiden vaikutus

Sinkkisulfaattiliuoksessa on usein muita alkuaineita, jotka vaikuttavat kipsin liukoisuuteen, kiteytymiseen ja näin kipsinpoiston tehokkuuteen. Natriumin tiedetään vaikuttavan kipsin liukoisuuteen ja magnesiumin, mangaanin, raudan ja kadmiumin on todettu vaikuttavan kipsinpoiston tehokkuuteen. (Vielma 2019, Cronje 2020. Seewoo et al. 2004, Adams et al. 2009, Demopoulos et al. 2015). Nämä epäpuhtausionit adsorboituvat kasvavan kipsikiteen kasvupaikoille niin, että ne syrjäyttävät kipsin saostumisen. Tästä seuraa kiteen kasvun hidastuminen. Kalsiumionien ja sulfaatti-ionien välisen suhteen on todettu vaikuttavan kiteytymisnopeuteen (Nancollas 1974). Lisäksi liuoksen $ZnSO_4$ -pitoisuus vaikuttaa saatavilla olevan kalsiumin määrään (Vielma 2019). Lisäksi yrityksen sisäisen tiedoksiannon (Karhu 2021) mukaan korkeat magnesiumin ja mangaanin pitoisuudet lisäävät neutraaliliuoksen viskositeettia ja näin heikentävät kipsin laskeutumista sakeuttimessa.

Liuoksen korkea kokonaissulfaattitaso vähentää liukoisen kalsiumin määrää. Tämä on todettu myös yrityksen sisäisissä raporteissa (Karhu 2021). Toisaalta korkea sulfaattitaso näyttäisi johtavan helpompaan kipsiytimien häviämiseen ja lisää neutraaliliuoksen viskositeettia, jolloin kipsikiteet eivät laskeudu enää helposti. Myös lämpötilan säätäminen on vaikeampaa korkean kokonaissulfaatin vuoksi.

3.8 Teoriaosuuden yhteenveto

Kalsiumsulfaattia voi esiintyä kolmessa eri muodossa: dihydraattina, hemihydraattina ja anhydriittina. Kun puhutaan kipsistä, tarkoitetaan kalsiumsulfaatin dihydraattimuotoa. Kipsin liukoisuus riippuvainen useista eri tekijöistä, kuten pH:sta, liuoksen sinkkipitoisuudesta ja lämpötilasta. Usein liukoisuuden kuvaamiseen vaaditaan hyvä

aktiivisuuskerroinmalli, sillä ionit käyttäytyvät systeemissä erittäin epäideaalisesti. Kipsin liukoisuuteen vaikuttaa liuoksen kokonaiskoostumus. Kipsin saostuminen alkaa ydintymisellä eli nukleaatiolla. Ydintymistä voi olla kahta eri tyyppiä; primääristä ja sekundääristä ydintymistä.

Ylikylläisyys toimii kipsinpoistoprosessin ajavana voimana. Siemenkierron tehtävänä on nostaa liuoksen kalsiumpitoisuus liukoisuustasolle. Jäähdytystorneilla liuoksesta tulee ylikylläistä. Korkea ylikylläisyys edistää homogeenista nukleaatiota eli spontaania ytimien muodostumista, jolloin ytimet jäävät usein hyvin pieniksi. Nämä hienot kiteet eivät laskeudu sakeuttimissa helposti, mutta ne saostavat kipsiä suuren aktiivisen pinta-alan ansiosta. Kipsipartikkelit voivat myös pienentyä attrition seurauksena.

Kipsikiteet voivat kasvaa usealla eri kasvumekanismilla, jolloin yhden oikean kasvumekanismin määrittäminen voi olla hankalaa. On osoitettu, että liuoksen ylikylläisyystaso vaikuttaa kiteiden kasvumekanismiin ja syntyneiden kipsikiteiden muotoon ja kokoon, jolla voi olla vaikutusta kalsiumin saostumiseen siemenkiteiden pinnalle. Siemenkiteiden toimivuuteen vaikuttavat liuoksen konsentraatio, sekä kiteiden koko että muoto. Pienet kiteet kasvavat hitaammin kuin isommat.

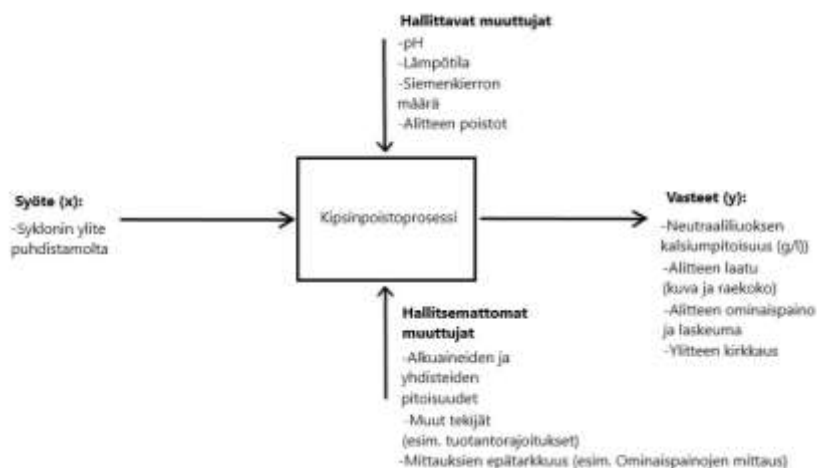
Alitteen partikkelikokoa optimoidaan nykyään alitteen pumppauksella. Tähän olisi hyvä saada parempi ennakointi, eli milloin alitetta kannattaa pumpata. On mahdollista, että pallomaisia kipsirakeita muodostuu, jos alitteen pumppaus viivästyy ja kipsikiteet jäävät ”pyörimään” sakeuttimeen liian pitkäksi aikaa. Tässä tapauksessa lisätty flokkulantti edesauttaa kiteiden liimautumista ja hioutumista palloiksi.

Yleisesti, oikeanlainen siemenkierto, matala lämpötila ja oikea pH ovat tärkeitä parametreja alitteen laatua ajatellen. Tärkeää on myös ylläpitää korkea sisäinen siemenkierto, jotta ylikylläisyyttä voidaan vähentää neutraalinjäähdytystorneilla. Korkea siemenkierto mahdollistaa sen, että neutraaliliuoksen kalsiumilla on riittävästi ytimiä saostumispinta-alana.

4 KOKEELLINEN OSUUS

Tässä diplomityössä kokeellinen osuus toteutettiin tuotantomittakaavassa tehtävillä kipsinpoiston koesarjoilla, koska laboratoriomittakaavaisten kokeiden tekeminen olisi ollut haastavaa johtuen kalsiumsulfaattipitoisen liuoksen luonteesta. Kun liuosta otetaan pois prosessista, kalsiumsulfaattia alkaa kiteytymään lämpötilan muutoksista johtuen. Näin ollen, laboratoriomittakaavaiset kokeet eivät olisi vastanneet teollisuusmittakaavaisen prosessin olosuhteita. Prosessiliuoksen sinkkipitoisuudessa esiintyy vaihtelua, joten sitä on lähes mahdotonta pitää koejaksojen aikana tasaisena. Tiedetään, että mitä suurempi sinkkipitoisuus on, sitä paremmin kipsiä poistuu. Myös sulfaattitasot vaihtelevat ja riskinä ovat myös odottamattomat huoltoseisakit. Kokeita tehdessä elektrolyysiosastolla oli meneillään sähkövirtojen rajoitukset kohonneiden sähkönhintojen vuoksi, joten ajotilanne ei ollut normaali. Tuotantorajoitusten vuoksi viiveet kipsinpoistoprosessissa muuttuvat, joten rajoitusten aikaisten koeajojen tulokset eivät vastaa normaalitilannetta. Tästä johtuen, koeajot pyrittiin tekemään rajoitusten ulkopuolella.

Tuotantokokeiden tarkoituksena oli selvittää paremmat ajotavat kipsinpoistoprosessille alitekiertoa optimoimalla. Tulosten on tarkoitus auttaa prosessin ohjauksen kehittämisessä. Kokeellisessa osuudessa oli tavoitteena myös selvittää, mitä eri muuttujat kertovat kipsin poiston tehokkuudesta. Kipsinpoistoon vaikuttavat muuttujat ovat esitetty kuvassa 24.



Kuva 24. Kipsinpoiston prosessimalli (Mukaiillen Montgomery 2012).

4.1 Koesuunnitelma

Tämän diplomityön kokeellisessa osuudessa oli tarkoitus selvittää eri siemenkiertomäärien vaikutukset kipsinpoiston tehokkuuteen. Eri siemenkiertojen määrillä pyrittiin vaikuttamaan ylikylläisyystasoon. Alitteen ominaispaino ja lämpötila pyrittiin pitämään kokeiden aikana vakiona. Ominaispainotavoite kummallekin sakeuttimelle oli 1625 g/l ja neutraaliliuoksen lämpötilatavoite oli 28 °C. Ominaispainolle asetettiin tämä tavoite, jotta kipsin määrä pysyisi tasaisena siemenkiertoissa. Teorian perusteella korkea siemenkierto edesauttaa kipsin poistumista. Lisäksi Boliden Kokkola Oy:n omissa kokeissa on viitteitä sille, että alitteen laatu on parhainta, jos ominaispaino on matalalla tasolla.

Kokeelliseen osuuteen kuului myös prosessinäytteiden ottaminen sakeuttimilta. Tässä tapauksessa sakeuttimilta otettiin alitenäytteitä, joista määritettiin kiintoainepitoisuus ja partikkelikokojakauma. Lisäksi alitteesta otettiin mikroskooppikuvat tutkimuslaboratorion kameralla ja SEM-kuvat Oulun yliopiston materiaalitutkimuskeskuksessa.

Koesarjoissa mitatut muuttujat ja vasteet on esitetty taulukossa 1.

Taulukko 1. Koesarjoissa mitatut muuttujat ja vasteet.

| | | Koesarja 1 | Koesarja 2 | Koesarja 3 | Koesarja 4 |
|------------------------------|------------------------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|
| Hallitut muuttujat | Ominaispaino | Kuva 30. | Kuva 47. | Kuva 64. | Kuva 82. |
| | Lämpötila | Ks. Liite 2 Kuva | Ks. Liite 2 Kuva | Ks. Liite 2 Kuva | Ks. Liite 2 Kuva |
| | Siemenkierto | Kuvat 28 ja 29. | Kuvat 45 ja 46. | Kuvat 61 ja 62. | Kuvat 79 ja 80. |
| | Alitteen poistot | Kuva 26. | Kuva 44. | Kuva 63. | Kuva 81. |
| | pH | Ks. Liite 3 Kuva | Ks. Liite 3 Kuva | Ks. Liite 3 Kuva | Ks. Liite 3 Kuva |
| Ei-hallitut muuttujat | Liuoksen sinkkipitoisuus | Kuva 41. | Kuva 58. | Kuva 75. | Kuva 98. |
| | Syklonin ylitteen syöttömäärä | Kuva 25. | Kuva 43. | Kuva 60. | Kuva 78. |
| Vasteet | Neutraaliliuoksen kalsiumpitoisuus | Kuva 40. | Kuva 57. | Kuva 76. | Kuva 97. |
| | Sakeuttimen ylitteen kirkkaus | Kuva 42. | Kuva 59. | Kuva 77. | Kuva 100. |
| | Alitteen laatu | Kuvat 31- 39. | Kuvat 48- 56. | Kuvat 65- 74. | Kuvat 83- 96. |

4.2 Mittauksissa käytetyt laitteet

Alitteen raekoon analysointiin käytettiin Malvern Instruments Mastersizer 3000 -raekokolaitetta, joka koostui laserdiffraktio-osasta ja Hydro EV -dispersioyksiköstä. Choi et al. (2019) määrittivät kalsiumsulfaatin kiteyttämiskokeissaan partikkelikoot, joten teoria tukee partikkelikokojen määrittämistä. Näyte liuotetaan tässä määrittäyksessä isopropanoliin veden sijasta. Tällä pyritään estämään kipsin liukeneminen takaisin veteen. Näytteen hajottamiseen ei myöskään käytetty ultraääntä. Näytteen dispersioyksikkö oli Hydro EV.

Alitenäytteet kuvattiin mikroskoopilla Boliden Kokkola Oy:n tutkimuslaboratoriossa. Näin saatiin alustavaa tietoa alitteen laadusta. Valituista alitenäytteistä otettiin myös SEM-kuvat JEOL JSM-7900F FESEM-laitteella. Kuvat otettiin Oulun yliopiston materiaalitutkimuskeskuksessa.

5 TULOKSET

Tässä luvussa on esitetty koesarjojen tulokset. Tulokset ovat pitkälti prosessidataa, joka on saatu Wedge -prosessidiagnostiikkatyökalusta. Tulosten käsittely on tehty Case-luonteisesti, sillä kipsinpoistoprosessiin vaikuttavien muuttujien määrä on suuri. Microsoft Excel -ohjelmistoa käytettiin muuttujien välisien korrelaatioiden etsimiseen.

Tuloksiin aiheuttaa epävarmuutta sinkki- ja sulfaattipitoisuuksien sekä syklonin ylitteen pumppausmäärien vaihtelu koejaksojen aikana. Toisaalta koeajoksosta tiedotettiin puhdistamoa, jotta he voisivat pitää syklonin ylitteen pumppauksen ja liuoksen sinkkipitoisuuden tasaisena. Myös pH:n, lämpötilan ja eri alkuaineiden pitoisuuksien (esim. natrium, magnesium, mangaani) tiedetään vaikuttavan kipsin liukoisuuteen. Puhdistamolta tulevan syklonin ylitteen koostumusta ei voitu näissä kokeissa kontrolloida. pH-säädön annettiin pysyä ennallaan, ja siinä on tavallisesti paljon vaihtelua, mikä voi omalta osaltaan vaikuttaa tuloksiin.

Ominaispainojen määrittämisessä havaittiin olevan paljon hajontaa. Eroja löydettiin mittajien välillä ja myös saman mittajan peräkkäisissä tuloksissa. Ominaispainon määrittämiseen vaikuttavat monet tekijät, kuten näyteyhteen venttiilin avaus, odotusaika ja näyteastian vakaana pitäminen. Pienikin näyteastian heilahdus pienensi ominaispainoa usealla kymmenellä yksiköllä (g/l).

5.1 Tulosten käsittely

Tämän diplomityön tulokset käsitellään Case-luonteisesti, sillä kipsinpoistoon vaikuttavien muuttujien määrä on hyvin suuri. Tämän vuoksi korrelaatioita tiettyjen muuttujien välille on haastavaa löytää. Lisäksi kyse on jatkuvatoimisesta prosessista.

Tulosten käsittelyssä otettiin huomioon neutraalinkäsittelyprosessin haihtuma. Tämä tarkoitti käytännössä neutraaliliuoksen väkevöitymistä. Haihtuman laskemista varten tarvittiin jonkin inertin alkuaineen pitoisuudet neutraaliliuoksessa ja syklonin ylitteessä. Tässä tapauksessa alkuaine oli natrium. Prosessin haihtuma laskettiin yhtälöllä (44).

$$\text{haihtuma (\%)} = \left(\frac{c_{\text{neutraaliliuos Na}}}{c_{\text{syklonin ylitteen Na}}} - 1 \right) * 100\% \quad (44)$$

Missä $c_{\text{neutraaliliuos Na}}$ on neutraaliliuoksen natriumpitoisuus (g/l) ja $c_{\text{syklonin ylitteen natrium}}$ on syklonin ylitteen natriumpitoisuus (g/l).

Kipsin poistuma (kg/h) laskettiin yhtälöllä (45).

$$\text{kipsin poistuma} \left(\frac{\text{kg}}{\text{h}} \right) = c_{\text{syklonin ylitteen Ca}} - c_{\text{neutraaliliuos Ca (vuoro)}} \cdot \frac{40,078 \frac{\text{g}}{\text{mol}} + 96 \frac{\text{g}}{\text{mol}} + (2 \cdot 18 \frac{\text{g}}{\text{mol}})}{40,078 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} \cdot F_{IN} \cdot \left(\frac{100 - \text{haihtuma}}{100} \right) \quad (45)$$

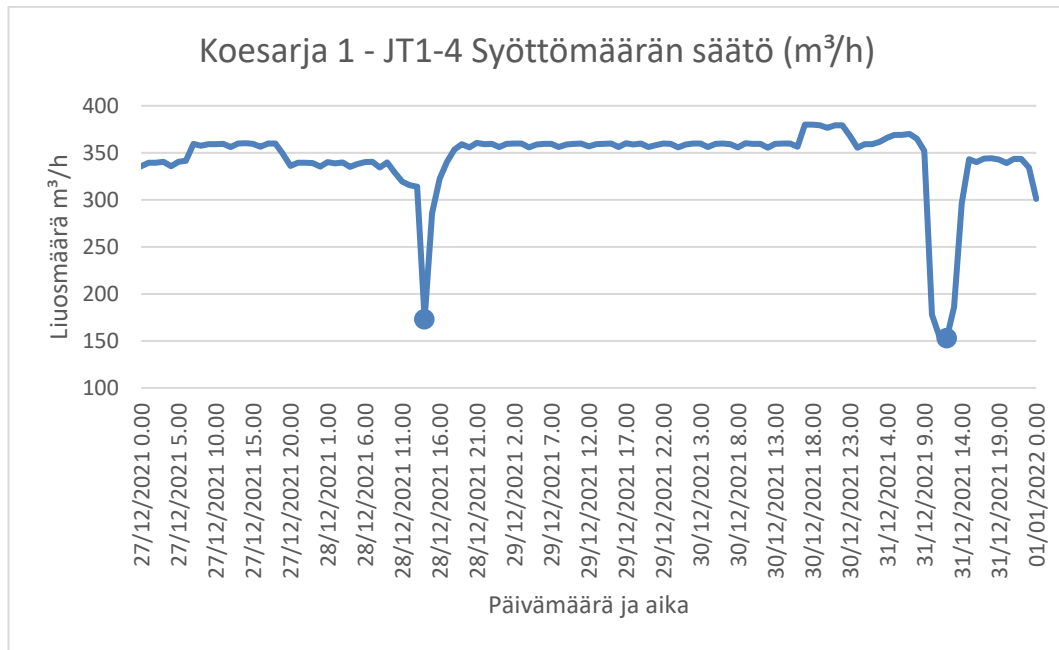
Missä $c_{\text{syklonin ylitteen Ca}}$ on syklonin ylitteen kalsiumpitoisuus (g/l), $c_{\text{neutraaliliuos Ca(vuoro)}}$ on neutraaliliuoksen kalsiumpitoisuus vuoronäytteessä (g/l) ja F_{IN} on syklonin ylitteen syöttömäärä puhdistamolta (m^3/h).

Alitteen laatu -tulokset pitävät sisällään kiintoainepitoisuudet, mikroskooppikuvat ja partikkelikokojakaumat. Lisäksi alitteen laatua arvoitiin silmämääräisesti asteikolla 0-1, missä 0 tarkoitti sitä, että alitteessa oli pelkästään pallomaisia partikkeleita. 1 puolestaan tarkoitti sitä, että alitteessa oli pelkästään hienojakoisia kiteitä.

5.2 Koesarja 1

Koesarjassa 1 siemenkierto oli $20 \text{ m}^3/\text{h}$ ja ominaispainotavoite 1625 g/l sakeutinta kohden. Neutraaliliuoksen lämpötilatavoite jäähdytystornien jälkeen oli 28°C . TS2 virtoja pidettiin kokeen aikana $39,7 \text{ kA}$, sillä TS2 2+ erottimen lämpötila oli koholla. Lisäksi 29.12. oli -20 MW virtarajoitus klo 9:15-10:25 sähköpuolen mittausten vuoksi. Tämän lisäksi samana päivänä oli 17 kA virtarajoitus TS1:lla klo 19:14.

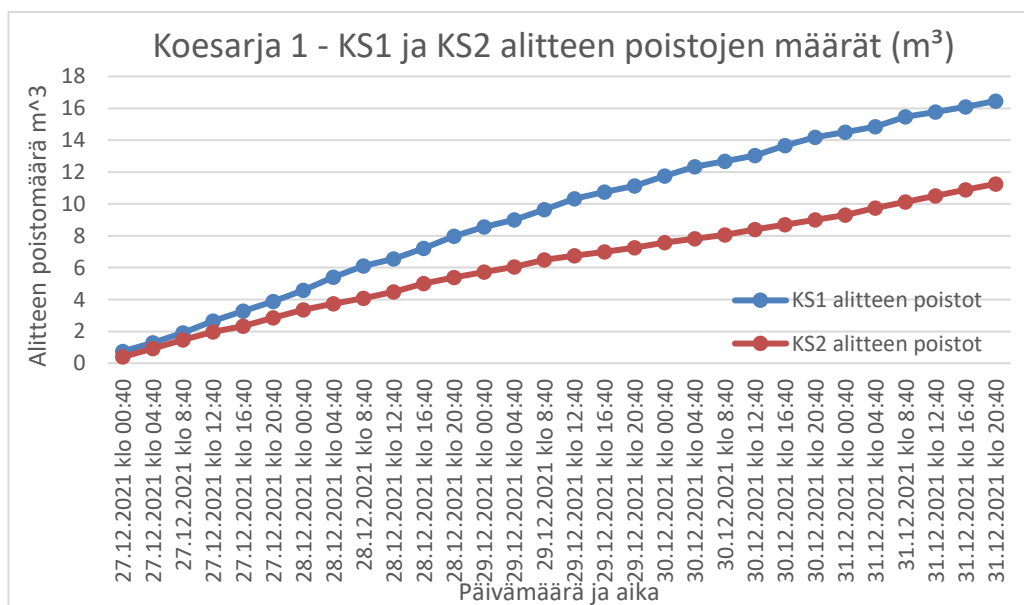
Ensimmäisen kokeen aikana liuoksen syöttönopeus puhdistamolta on esitetty kuvassa 25. Kuvan 25 aikapisteet ovat tunnin välein. Koesarja 1 toteutettiin 27.12.2021-1.1.2022 välisenä aikana.



Kuva 25. Syklonin ylitteen syöttömäärän vaihtelu koesarjan 1 aikana.

Kuten kuvasta 25 nähdään, syöttömäärät pysyivät suhteellisen tasaisena muutamaa poikkeusta lukuunottamatta. Keskimääräinen liuoksen syöttönopeus koesarjan 1 aikana oli 344,0011 m³/h

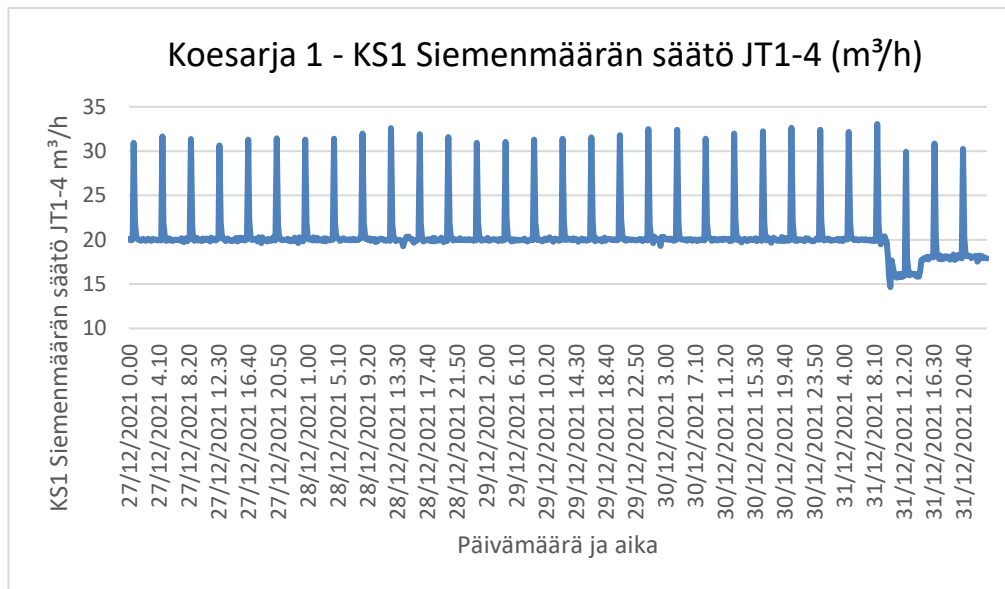
Kuvassa 26 on esitetty alitteen poistojen määrät sakeuttimilla kumulatiivisena summana.



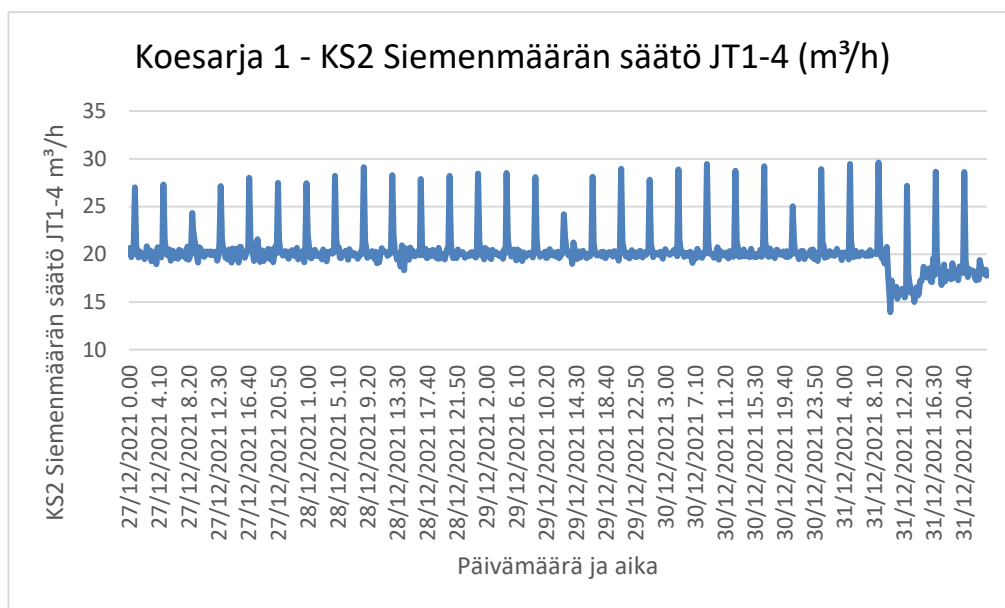
Kuva 26. Alitteen poistomäärä KS1:lla ja KS2:lla koesarjan 1 aikana.

Kuvasta 26 nähdään, että alitteen poistot olivat melko tasaisia molemmilla sakeuttimilla koko koesarjan 1 ajan.

Siemenkiertojen määrät sakeuttimien kohden on esitetty alla olevissa kuvissa 27 ja 28. Keskimääräinen siemenkierto KS1:lla kokeen 1 aikana oli 20,292 m³/h ja KS2:lla 20,128 m³/h.



Kuva 28. Siemenkierron määrä KS1:lla kokeen 1 aikana



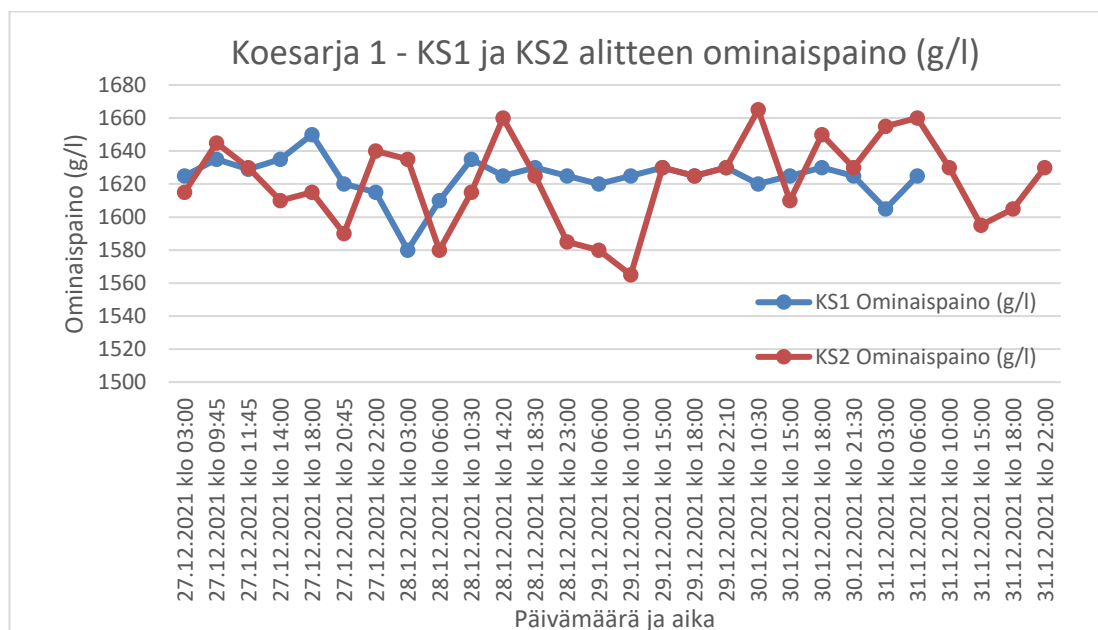
Kuva 29. KS2 siemenkierron säätö kokeen 1 aikana.

Liitteen 3 kuvista huomataan, että pH-arvo vaihteli kokeen aikana välillä 2,5-4. pH:n säädössä esiintyy normaalisti vaihtelua, joten kuvaajan muoto on hyvin tyypillinen.

Liitteen 2 kuvista huomataan, että lämpötilassa tapahtui hetkittäisiä nousuja kokeen 1 aikana. Tämä voidaan selittää seuraavilla tapahtumilla. Kokeen alussa 27.12. NJT4-1 puhallinaukot puhdistettiin. Toisaalta 30.12.2021 NJT3 ja NJT4 oli kasvanut kipsikertymä, jota yritettiin sulattaa lämpötilaa hetkellisesti nostamalla. Keskiarvo lämpötilalle kokeen 1 aikana oli 28,1936 °C.

5.2.1 Sakeuttimien ominaispainot

Kuvassa 30 on esitetty KS1 ja KS2 sakeuttimen ominaispainojen kehittyminen.

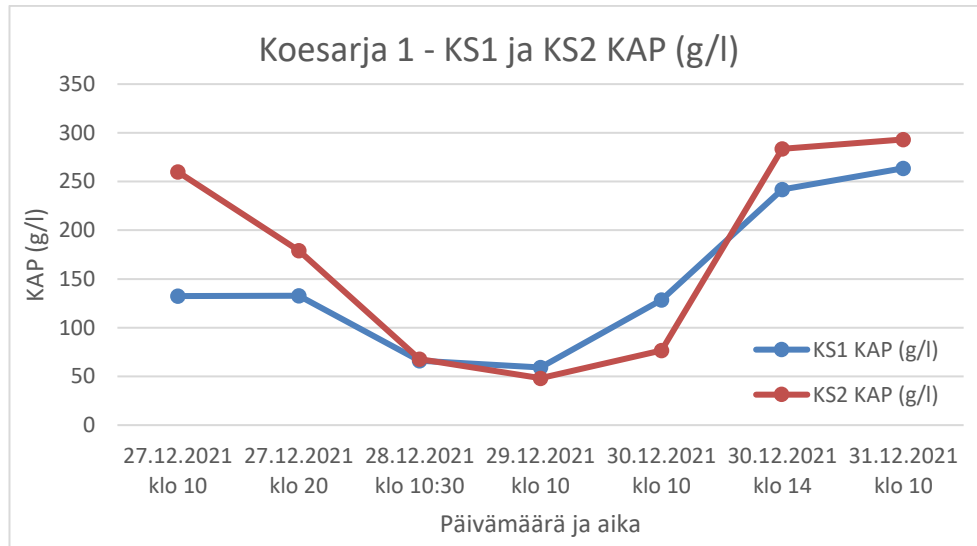


Kuva 30. KS1 ja KS2 ominaispainojen kehitys koesarjan 1 aikana.

Kuvasta 30 nähdään, että KS1 ja KS2 ominaispainoissa oli jonkin verran vaihtelua koesarjan 1 aikana. Ominaispainot pysyivät kuitenkin lähellä 1620 g/l tavoitetta kummassakin sakeuttimessa. KS1:lla ominaispainotavoite pysyi hieman paremmin kuin KS2:lla.

5.2.2 Alitteen laatu

Kuvassa 31 on esitetty KS1 ja KS2 kiintoainepitoisuudet koesarjan 1 aikana.

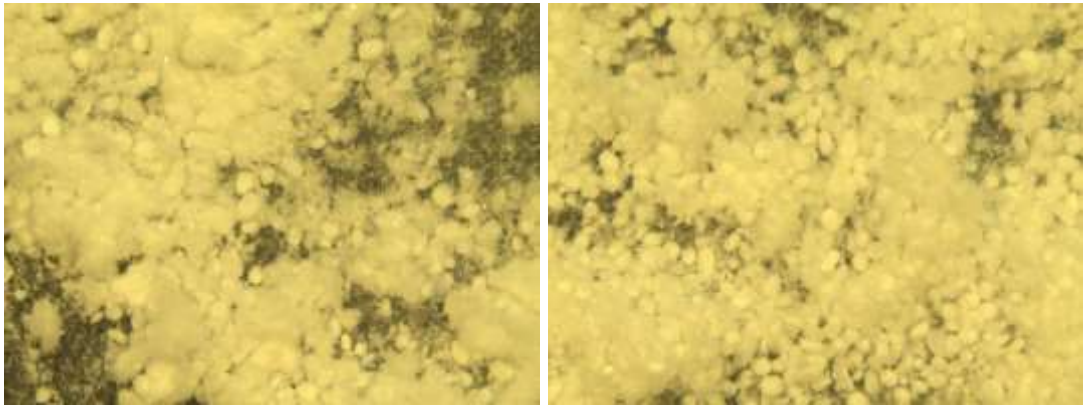


Kuva 31. KS1 ja KS2 alitteen kiintoainepitoisuus koesarjan 1 aikana.

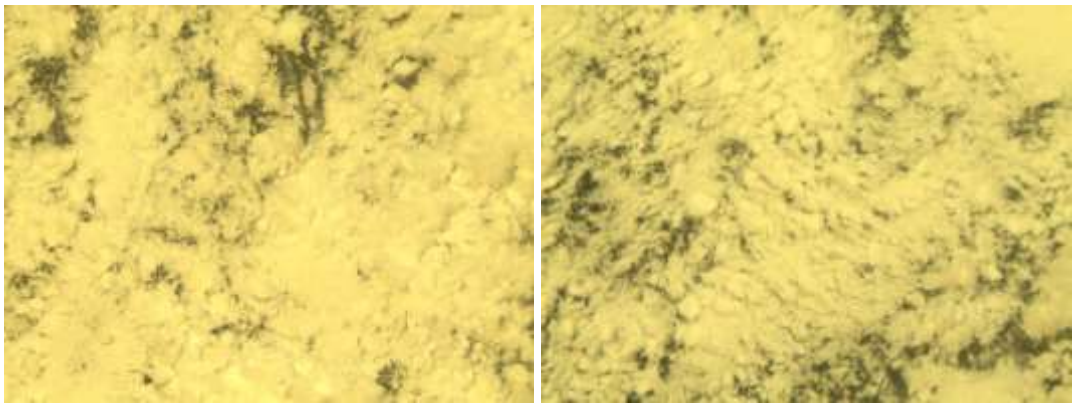
Kuvasta 31 nähdään, että alitteiden kiintoainepitoisuudet noudattavan samankaltaista trendiä. Päivien 28.12.-29.12. aikana kiintoainepitoisuudet käyvät matalalla, jonka jälkeen ne lähtevät nousemaan. Samaan aikaan alite koostui suurimmaksi osaksi pienistä ja neulasmaisista kiteistä. Kun kiintoainepitoisuus nousi, alitteessa esiintyi enemmän pallomaista kidettä.

Taulukoista 3 ja 4 (Ks. Liite 1) huomataan, että partikkelikoko oli kaikista pienin päivinä 28.12. ja 29.12. Partikkelikokojakaumista nähdään, että partikkelikoko kasvoi kokeen 1 loppua kohden.

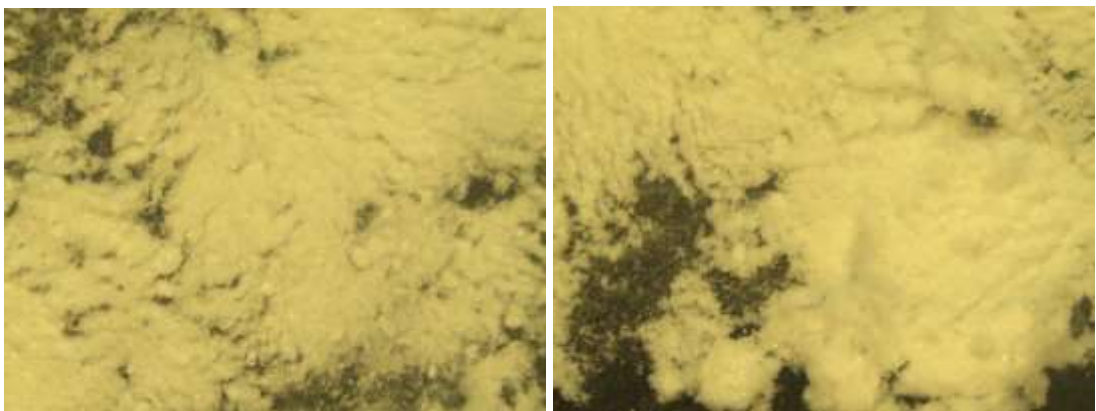
KS1 ja KS2 alitteiden mikroskooppikuvat on esitetty kuvissa 32-38.



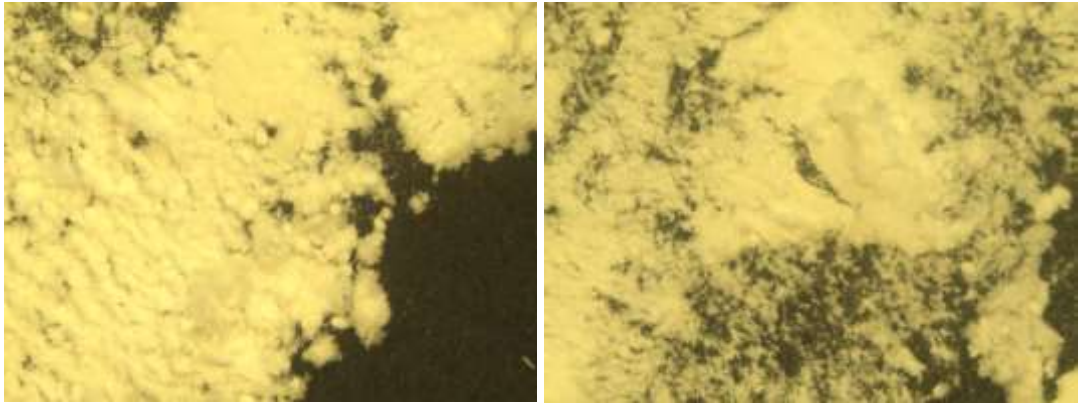
Kuva 32. KS1 27.12.2021 klo 10 ja KS2 27.12.2021 klo 10



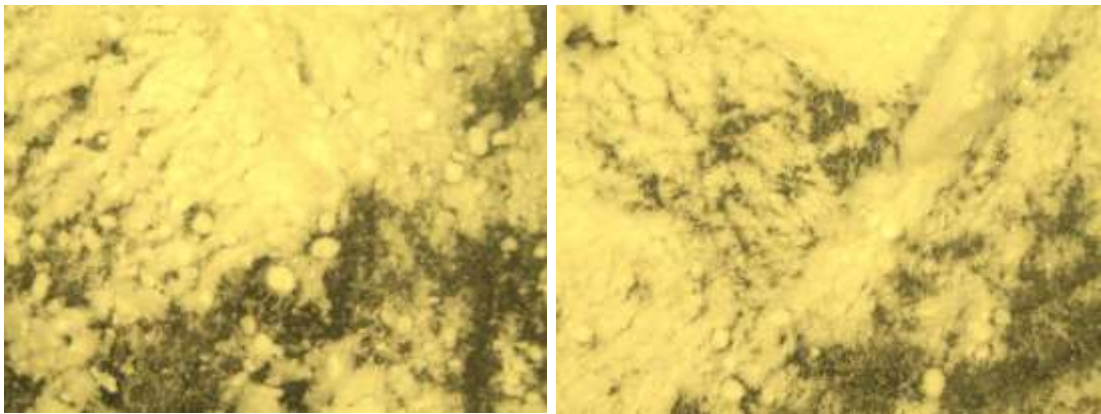
Kuva 33. KS1 27.12.2021 klo 20 ja KS2 27.12.2021 klo 20



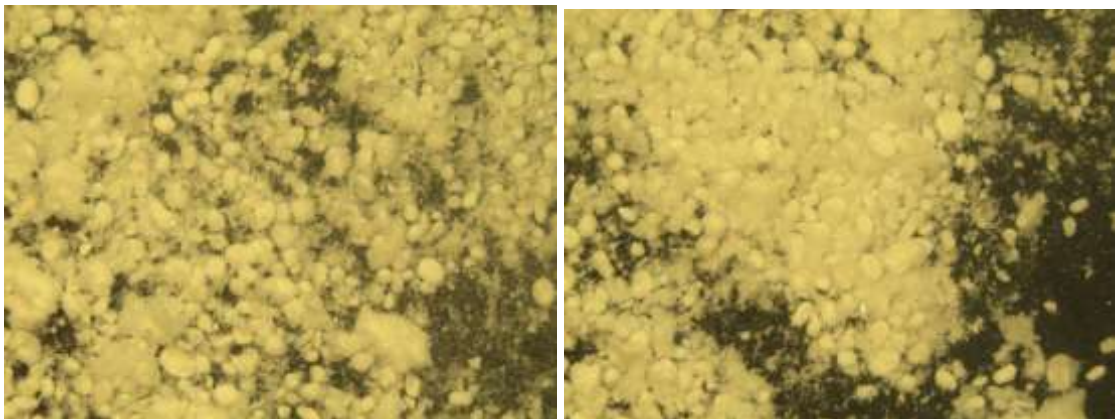
Kuva 34. KS1 28.12.2021 klo 10:30 ja KS2 28.12.2021 klo 10:30



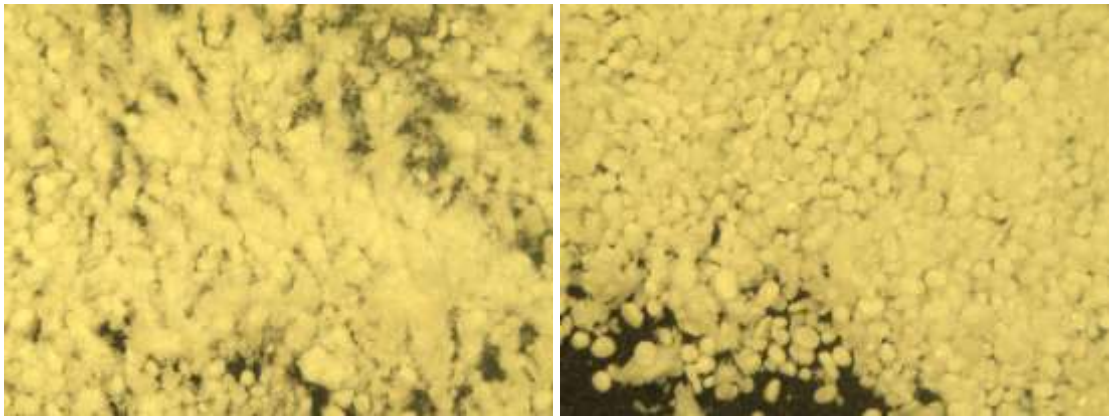
Kuva 35. KS1 29.12.2021 klo 10:30 ja KS2 29.12.2021 klo 10:30



Kuva 36. KS1 30.12.2021 klo 10 ja KS2 30.12.2021 klo 10



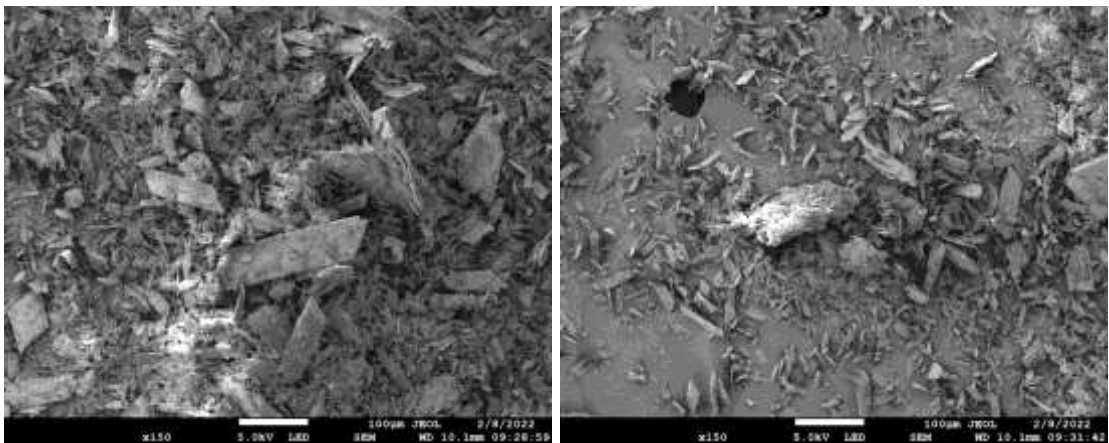
Kuva 37. KS1 30.12.2021 klo 14 ja KS2 30.12.2021 klo 14



Kuva 38. KS1 31.12.2021 klo 10 ja KS2 31.12.2021 klo 10

Kuvista 32-38 huomataan, että alitteessa oli pelkästään hienojakoista kidettä koesarjan 1 päivänä 29.12. Muina päivinä alitteessa oli jonkin verran pallomaisia partikkeleita, eniten päivänä 31.12.

Kuvassa 39 on KS2 alitteen SEM-kuva 29.12. klo 10:00 otetusta näytteestä.

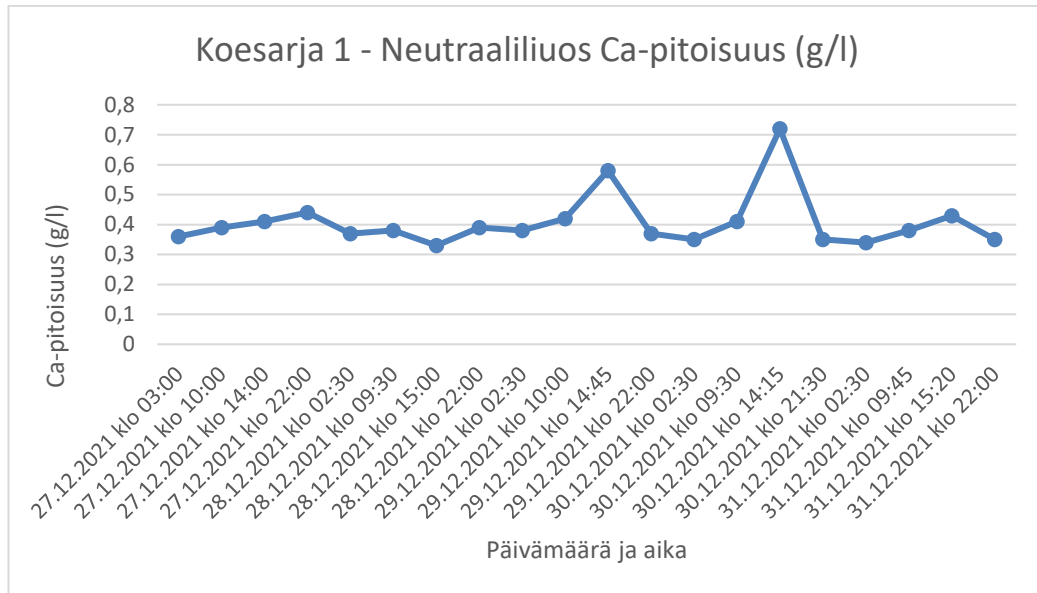


Kuva 39. KS2 29.12.2021 klo 10:00

Kuvasta 39 huomataan, että alitteessa esiintyvät partikkelit olivat muodoltaan hyvin erilaisia. Isojen levymäisten kiteiden pinnoilla on havaittavissa erittäin hienojakoista kidettä, ja voidaan havaita jo alkuvaiheessa olevia kidekasaumia.

5.2.3 Eri alkuaineiden pitoisuudet

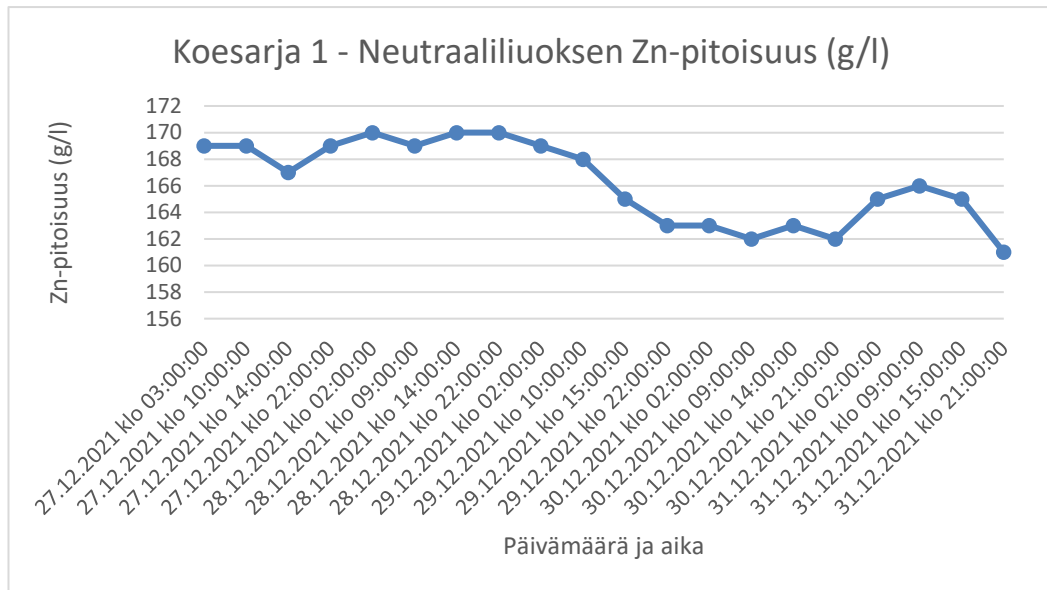
Kuvassa 40 on esitetty neutraaliliuoksen kalsiumpitoisuus koesarjan 1 aikana.



Kuva 40. Neutraaliliuoksen kalsiumpitoisuuden muuttuminen kokeen 1 aikana.

Kuvasta 40 huomataan, että kalsiumpitoisuus pysyi alhaisena koeajon ensimmäisinä päivinä. Toisaalta päivinä 29.12. ja 30.12. neutraaliliuoksen kalsiumpitoisuus nousi hetkellisesti jyrkästi, jonka jälkeen se toisaalta laskeutui takaisin hyvälle tasolle. Tämä voi selittyä liuoksen syöttömäärän kasvamisella, jolloin viive kipsinpoistoprosessissa pienenee, joka heikentää prosessin tehokkuutta. Toisaalta sinkkipitoisuuksien laskeminen antaa kalsiumille enemmän “tilaa” liuoksessa.

Kuvassa 41 on esitetty neutraaliliuoksen sinkkipitoisuus koesarjan 1 aikana.

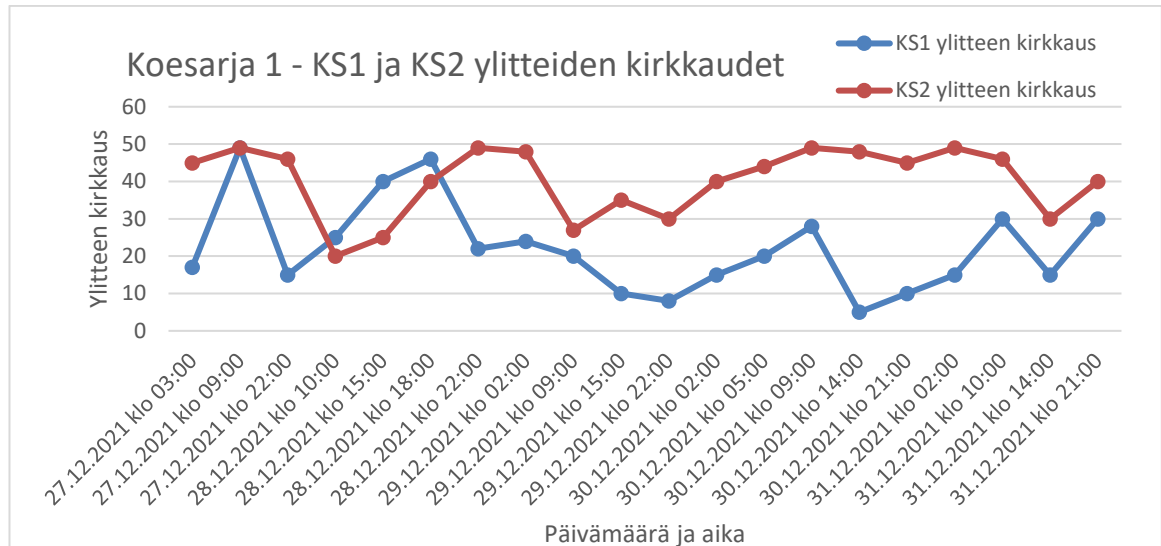


Kuva 41 Neutraaliliuoksen sinkkipitoisuus koesarjan 1 aikana.

Kuvasta 41 nähdään, että neutraaliliuoksen sinkkipitoisuus oli koholla koeajon ensimmäisinä päivinä. Tämä voi osittain selittää sen, miksi kalsiumpitoisuus oli silloin niin matalalla, sillä korkea sinkkipitoisuus vaikuttaa kipsin liukoisuuteen ja kalsiumin määrää neutraaliliuoksessa. Neutraaliliuoksen keskimääräinen sinkkipitoisuus oli ensimmäisen kokeen aikana 166,25 g/l.

5.2.4 Ylitteen kirkkaus

Kuvassa 42 on esitetty KS1 ja KS2 ylitteiden kirkkaudet koesarjan 1 aikana.



Kuva 42. KS1 ja KS2 ylitteiden kirkkaudet koesarjan 1 aikana.

Kuvasta 42 huomataan, että ylitteiden kirkkauksissa oli toisinaan isoja muutoksia. KS2:n ylite oli kuitenkin keskimäärin kirkkaampaa kokeen 1 aikana kuin KS1:n ylite. Lisäksi kuvasta 42 huomataan, että KS1 ylitteen kirkkaus pieneni huomattavasti päivinä 29.12. ja 30.12. Syynä tähän on sakeuttimen toimintahäiriö, joka on suhteellisen yleinen ilmiö kipsinpoistoprosessissa.

5.2.5 Koesarjan 1 havainnot

Kokeen 1 aikana parhain tilanne prosessissa oli päivinä 27.12.-29.12. ja 31.12. Ominaispainot pysyivät hyvin tavoitteessaan koko kokeen 1 ajan. Neutraaliliuoksen matalaan kalsiumpitoisuuteen vaikutti myös positiivisesti liuoksen korkea sinkkipitoisuus. Toisaalta, kokeen 1 aikana nähtiin hetkellisiä kalsiumpitoisuuksien nousuja. Lisäksi kokeen 1 loppua kohden sakeuttimien ominaispainot nousivat ja raekoko oli keskimäärin suurempaa. Myös ylitteiden kirkkauksissa oli suurta vaihtelua kokeen 1 aikana. Havaittiin, että KS1 ylite oli huomattavasti sakeampaa kuin KS2. Tämä on ollut ilmiönä melko yleinen, ja ilmiön uskotaan johtuvan KS1 toimintahäiriöstä. Toimintahäiriön seurauksena kipsin poistumistehokkuus voi laskea hyvin nopeasti.

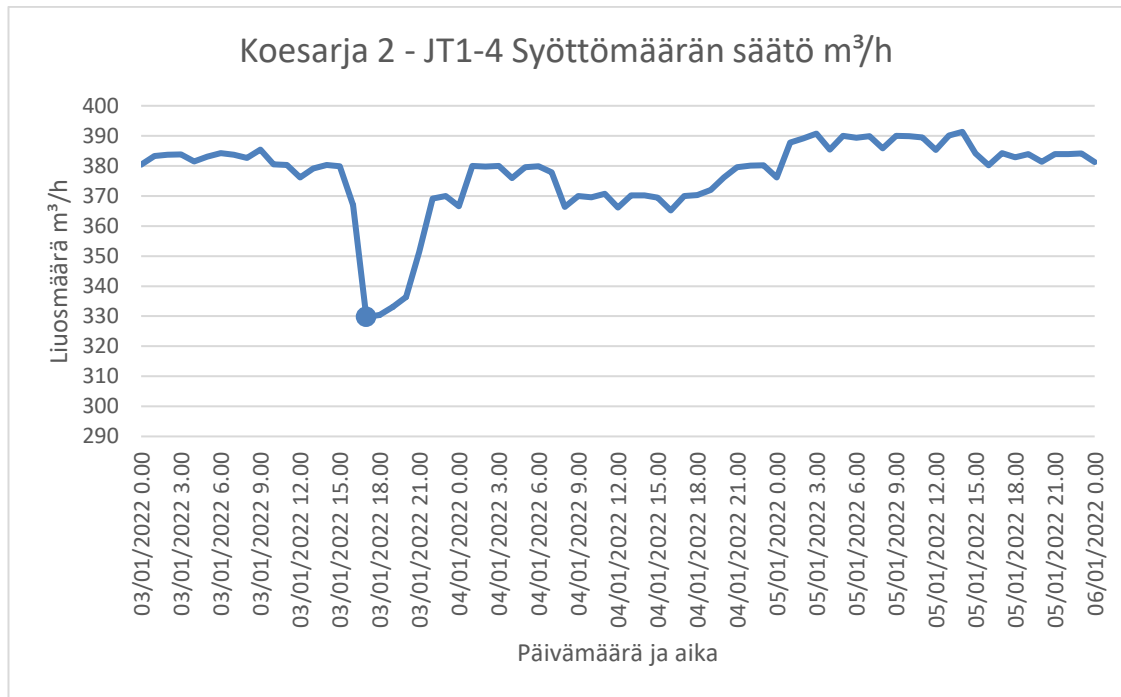
Alitteen kiintoainepitoisuus vaihteli paljon kokeen 1 aikana. Kiintoainepitoisuus oli matalimmillaan KS1 29.12. klo 10:00 59,4 g/l. Saman päivän ja kellonajan SEM-kuvasta huomataan, että kiteet ovat hyvin hienojakoisia, muutamaa isoa levymäisempää kidettä lukuunottamatta. Neutraaliliuoksen kalsiumpitoisuus oli tässä vaiheessa 0,42 g/l. Saman päivän aikana neutraaliliuoksen kalsiumpitoisuus nousee hetkellisesti, jonka jälkeen se saavuttaa huippunsa. Siemenkierto pysyi koko kokeen ajan suhteellisen tasaisesti 20 m³/h:ssa. Koesarjan 1 loppupuolella alitteen kiintoainepitoisuus nousee ja pallomaisten kipsikiteiden osuus kasvoi. Näyttäisi siltä, että optimi alitteen kiintoainepitoisuudelle olisi 140-290 g/l välillä 20 m³/h:n siemenkierrolla. Toisaalta 59-66 g/l kiintoainepitoisuudella kipsinpoistotehokkuus pysyi hyvällä tasolla, mutta samaan aikaan neutraaliliuoksen sinkkipitoisuus oli korkealla, mikä laskee jo itsessään neutraaliliuoksen kalsiumpitoisuutta. Heti tämän jälkeen KS1 havaittiin toimintahäiriö, mikä nosti neutraaliliuoksen kalsiumpitoisuudet korkealle.

5.3 Koesarja 2

Koesarjaan 2 lähdettiin 2.1.2022 seuraavista olosuhteista. KS1 ja KS2 ominaispainot olivat klo 02:00 1570 g/l ja 1550 g/l laskeumien ollessa 330ml ja 320ml. Alitteen poistoja pienennettiin 0,6 m³/h:iin ja 0,4 m³/h:iin. Ominaispainot olivat sakeuttimissa edelleen hyvin matalalla klo 06:00, joten poistoja pienennettiin edelleen 0,2 m³/h:iin ja 0,2 m³/h:iin. Vaikka alitteen poistot olivat hyvin pieniä, sakeuttimien alitteiden ominaispainot pysyivät matalalla. Myös neutraaliliuoksen sinkkipitoisuus oli matalalla, noin 157 g/l. Lisäksi NJT4 ollutta kipsikertymää pyrittiin sulattamaan hetkellisellä lämpötilan nostolla. Voidaan todeta, että koesarjaan 2 ei lähdetty erityisen hyvistä lähtökohdista. Koesarja 2 toteutettiin 3.1.2022-5.1.2022 välisenä aikana.

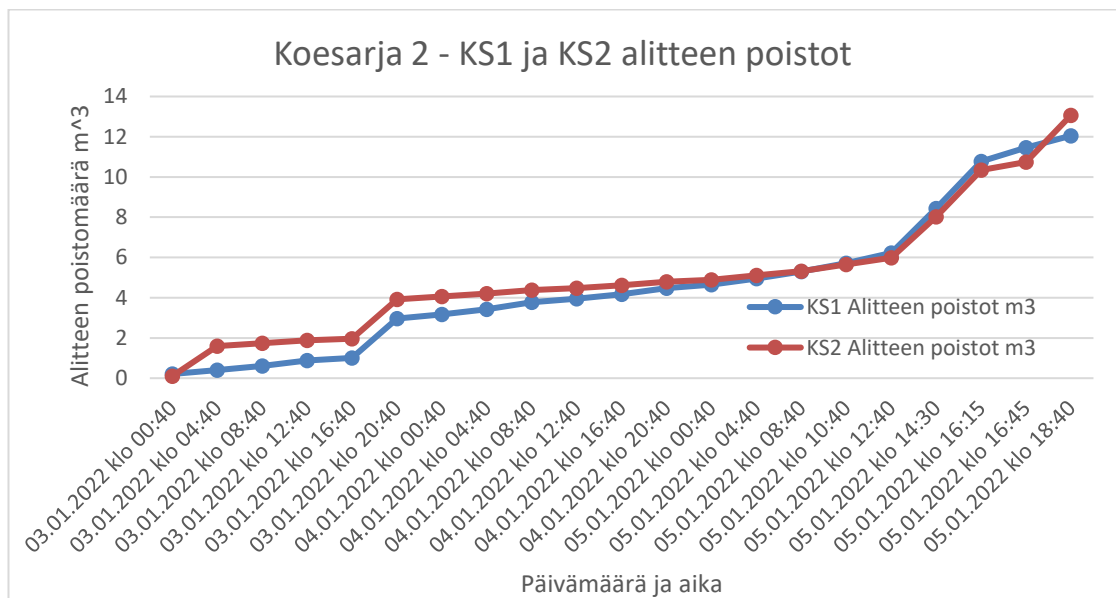
Virtarajoituksia oli koesarjan 2 päivinä 3.1. ja 4.1. Ensimmäinen virtarajoitus oli klo 22:00-00:35, jolloin kaikki tasasuuntaajat säädettiin 34 kA. Toinen virtarajoitus oli TS4 20 kA virroilla, mutta tämä oli vain hetkellinen rajoitus.

Liuoksen syöttömäärä koesarjassa 2 on esitetty kuvassa 43. Keskimääräinen liuoksen syöttönopeus puhdistamolta oli 376,865 m³/h. Kuvan 43 aikapisteet ovat tunnin välein.



Kuva 43. Syklonin ylitteen syöttömäärä puhdistamolta koesarjan 2 aikana.

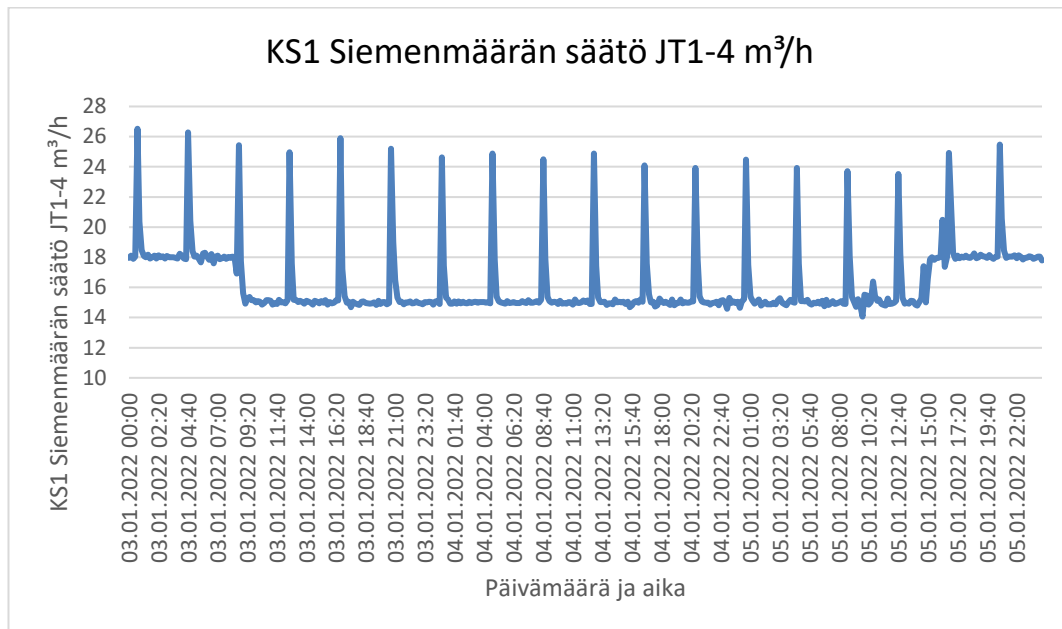
Koesarjan 2 KS1 ja KS2 alitteen poistojen kumulatiiviset summat ovat esitetty kuvassa 44.



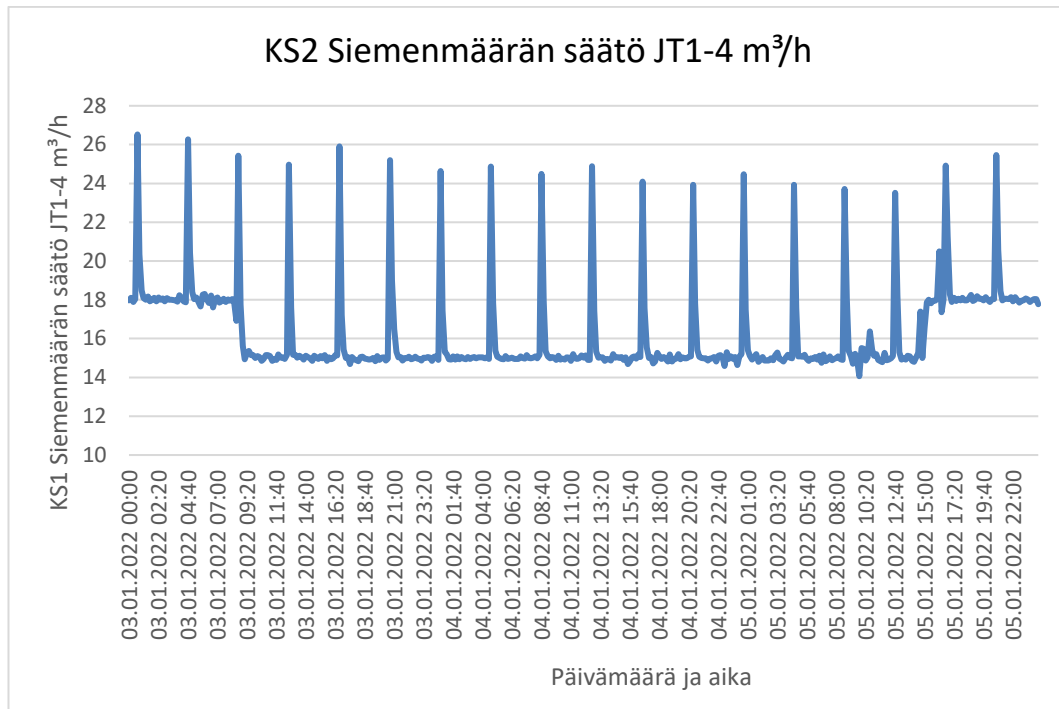
Kuva 44. KS1 ja KS2 Alitteen poistomäärä koesarjan 2 aikana.

Kuvasta 44 huomataan, että alitetta poistettiin hyvin vähän kokeen alussa. Syynä tähän olivat matalat ominaispainot molemmissa sakeuttimissa. Jo viikonloppuna 1.1.-2.1 ominaispainot olivat hyvin matalalla, vaikka alitteen poistot olivat minimissä. Käyttöpäiväkirjan mukaan poistot olivat vain 0,2 m³/h. Kokeen lopussa poistonopeuksia lisättiin kuitenkin tuntuvasti, sillä alitteen ominaispaino ja tiheys kasvoivat nopeasti molemmilla sakeuttimilla.

Kuvissa 45 ja 46 on esitetty siemenkiertojen määrät KS1:lla ja KS2:lla koesarjan 2 aikana. Kuvissa näkyvät ”piikit” kuvastavat alitteen poistoja kummallakin sakeuttimella.



Kuva 45. KS1 siemenkierron määrä koesarjan 2 aikana.



Kuva 46. KS2 siemenkierron määrä koesarjan 2 aikana.

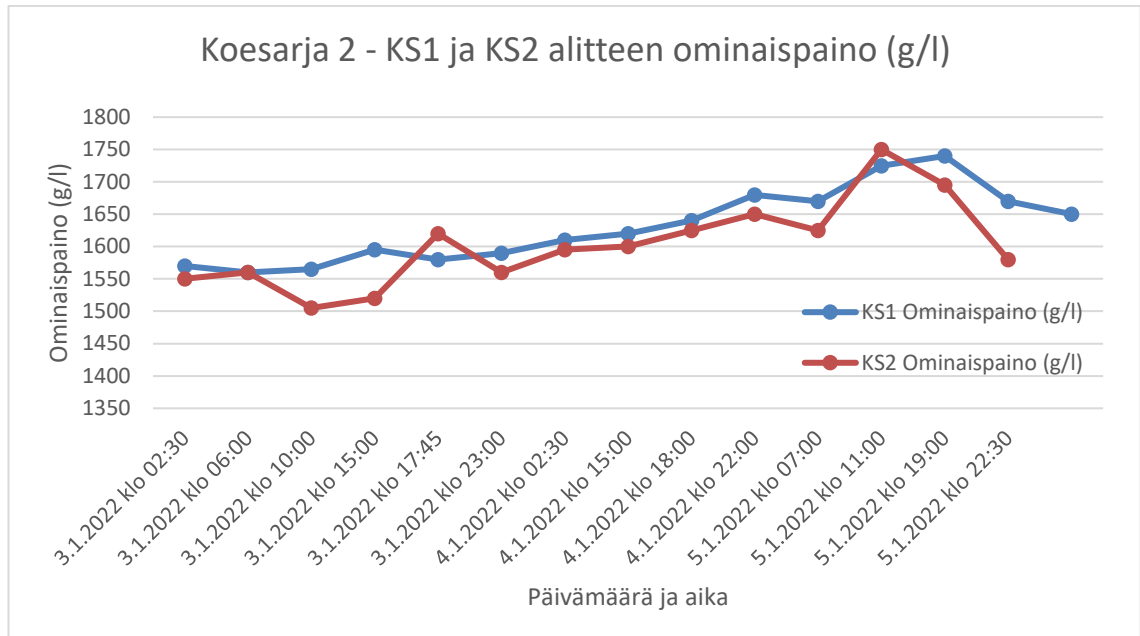
KS1:n siemenkierto oli koesarjan 2 aikana keskimäärin $16,305 \text{ m}^3/\text{h}$, kun taas KS2:n keskimääräinen siemenkierto koesarjan 2 aikana oli $16,364 \text{ m}^3/\text{h}$.

Ennen koesarjaa 2 neutraaliliuoksen pH-säädön mittari vaihdettiin, sillä mittarin puhdistaminen ja kalibrointi eivät enää auttaneet. Ennen mittarin vaihtoa pH oli välillä 2,97-4,05, ja vaihdon jälkeen 5,04. Tämän seurauksena hapon syöttömäärät muuttuivat, joten sillä on voinut olla vaikutusta pH:n säätämiseen kokeen 2 aikana. Automaatiokunnossapito kutsuttiin tarkistamaan mittari myöhemmin, ja mittari näytti oikein. Kuvasta 122 (Ks. Liite 3) nähdään, että pH-mittari vaihdettiin 2.1.2022 yövuorossa. Mittarin vaihdon jälkeen pH-säädön käyrän muoto muuttui. pH:n säätö tapahtui mittarin vaihdon jälkeen paljon tiheämmin.

Kuvasta 118 (Ks. Liite 2) nähdään, että lämpötilassa tapahtui hetkellisiä muutoksia, joista esimerkkinä 3.1.2022 klo 16:00 lämpötilan lasku 26 asteeseen. Päivänä 5.1.2022 lämpötila oli 29 asteen tuntumassa. Tämä voi jonkin verran muuttaa kipsin liukoisuutta.

5.3.1 Sakeuttimien ominaispainot

Kuvassa 47 esitetty sakeuttimien KS1 ja KS2 ominaispainot koesarjan 2 aikana.

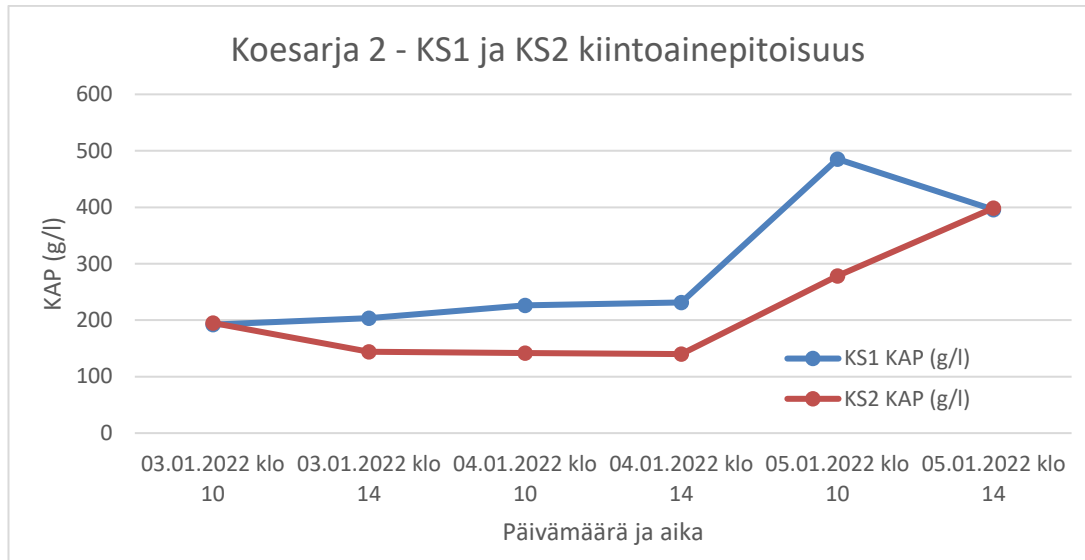


Kuva 47. KS1 ja KS2 alitteen ominaispainojen kehitys koesarjan 2 aikana.

Kuvasta 47 huomataan, että alitteiden ominaispainot eivät pysyneet kovin hyvin tavoitearvossa 1620 g/l. Ominaispainojen kehittämisessä on havaittavissa tasaista nousua, sillä koesarjan 2 päivänä 5.1.2022 ominaispainot ovat hyvin suuret.

5.3.2 Alitteen laatu

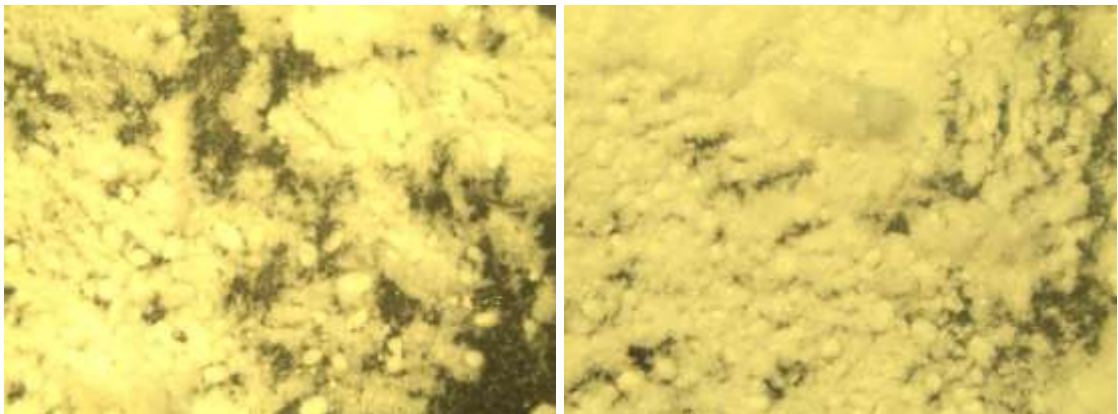
Kuvassa 48 on esitetty KS1 ja KS2 kiintoainepitoisuudet kokeen 1 aikana.



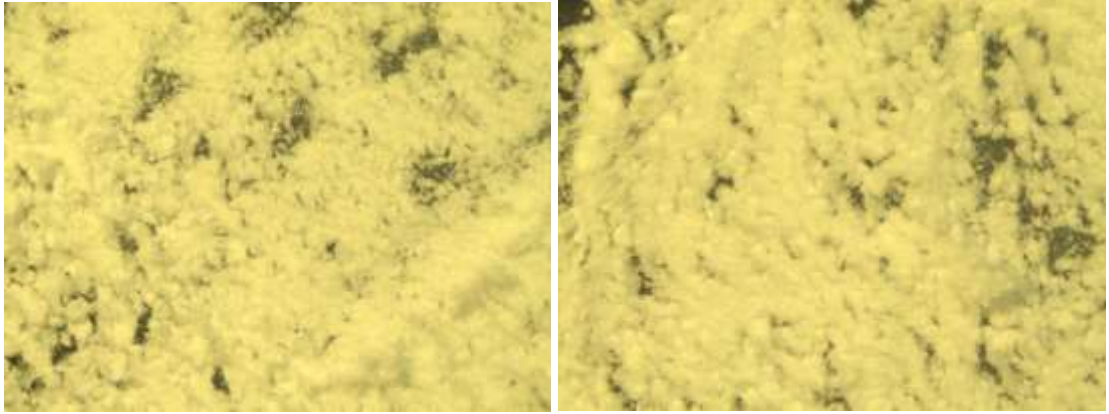
Kuva 48. KS1 alitteen kiintoainepitoisuuden kehittyminen kokeen 2 aikana.

Kuvasta 48 huomataan, että kokeen alussa kiintoaineet olivat molemmissa sakeuttimissa välillä 100-250 g/l. Kipsin poistuminen tehokasta, kun alitteen kiintoainepitoisuus oli välillä 190-230 g/l. Kokeen 2 loppupuolella molempien sakeuttimien kiintoaineet lähtivät nousemaan, KS2:lla nousu oli jopa lineaarista.

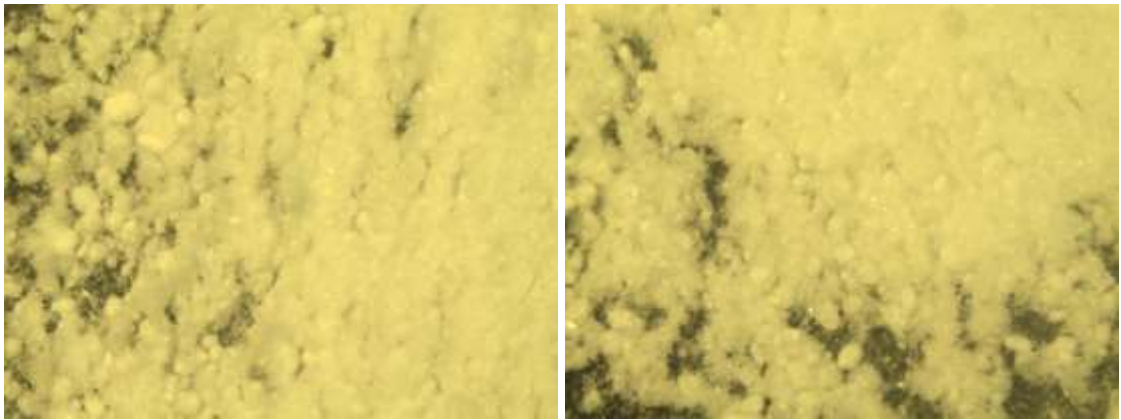
Kuvissa 49-54 on esitetty KS1 ja KS2 alitteen mikroskooppikuvat koesarjan 2 aikana.



Kuva 49. KS1 03.01.2022 klo 10 ja KS2 03.01.2022 klo 10



Kuva 50. KS1 03.01.2022 klo 14 ja KS2 03.01.2022 klo 14



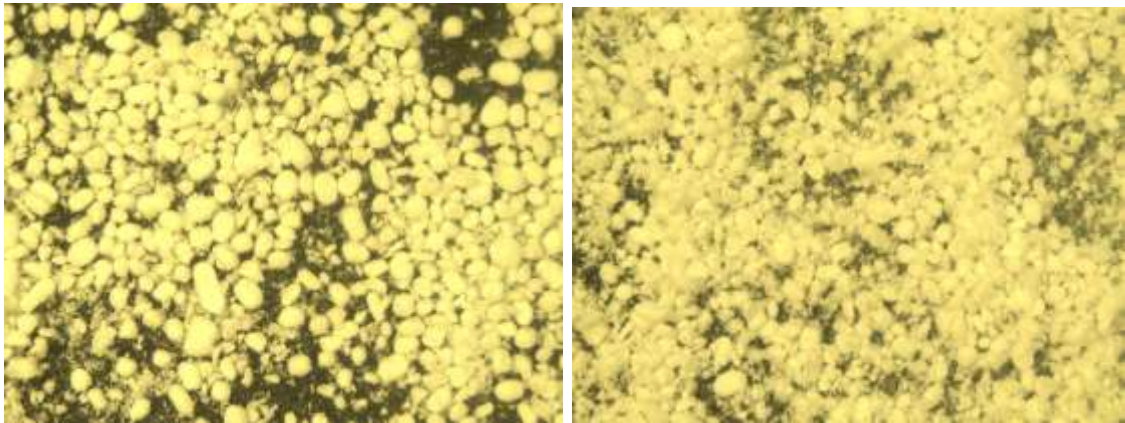
Kuva 51. KS1 04.01.2022 klo 10 ja KS2 04.01.2022 klo 10



Kuva 52. KS1 04.01.2022 klo 14 ja KS2 04.01.2022 klo 14



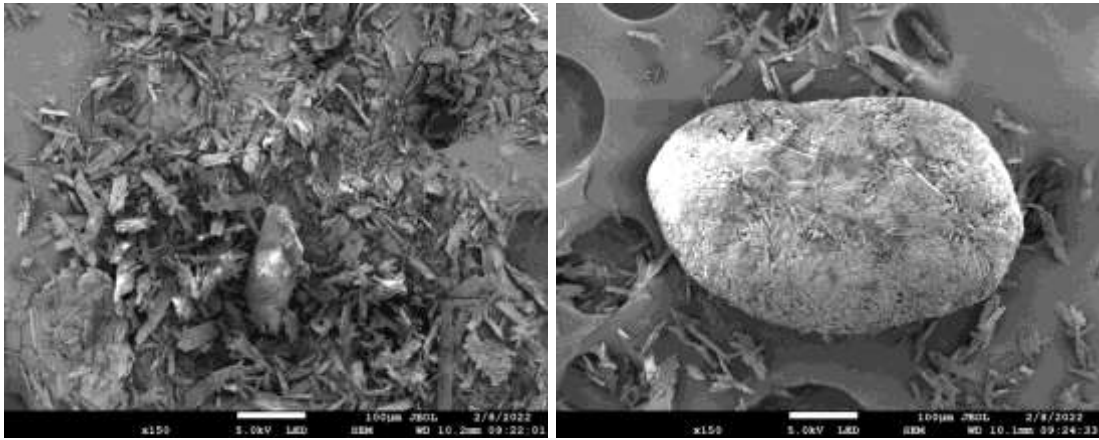
Kuva 53. KS1 05.01.2022 klo 10 ja KS2 05.01.2022 klo 10



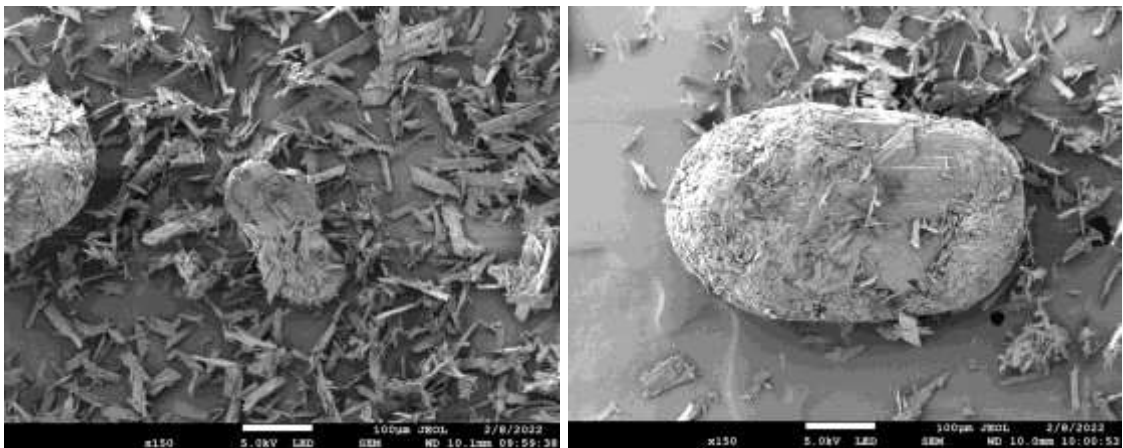
Kuva 54. KS1 05.01.2022 klo 14 ja KS2 05.01.2022 klo 14

Kuvista 49-54 huomataan, että koesarjan 2 lopussa alite koostui melkein pelkästään pallomaisista kipsipartikkeleista, kuten alla olevista kuvista voidaan nähdä. Samaan aikaan myös partikkelikoot kasvoivat (ks. Liite 1 Taulukot 5 ja 6).

Kuvissa 55 ja 56 on SEM-kuvat KS1 ja KS2 alitteesta päivänä 5.1.



Kuva 55. KS2 05.01.2022 klo 10:00

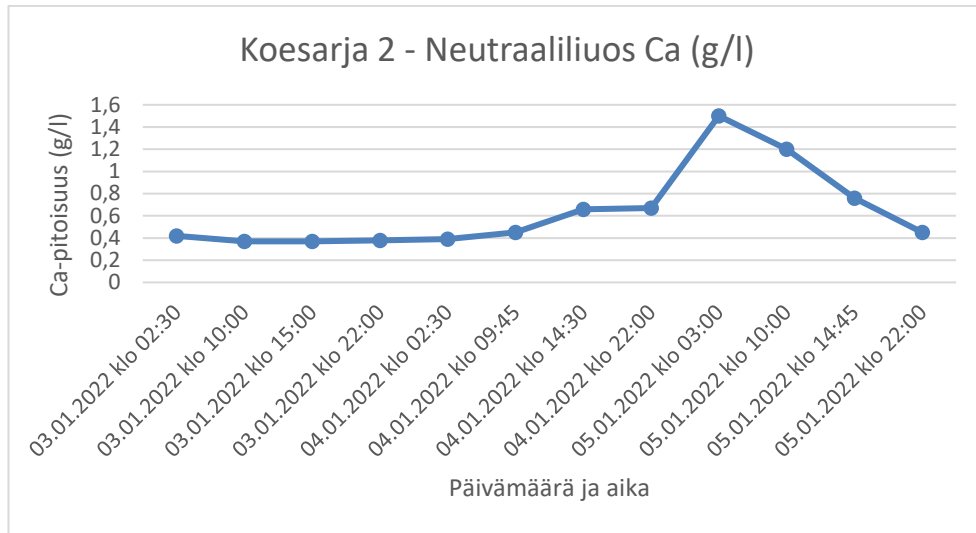


Kuva 56. KS1 05.01.2022 klo 10:00

Kuvista 55 ja 56 nähdään, että alitteen laatu on lähes samankaltaista molemmilla sakeuttimilla. Alitteessa on mukana hienojakoisia kiteitä, mutta ne ovat alkaneet muodostaa kasaumia. Suuret partikkelit ovat muodoltaan tiiviitä palloja, joiden sisällä on hyvin suuria levymäisiä kiteitä.

5.3.3 Eri alkuaineiden pitoisuudet

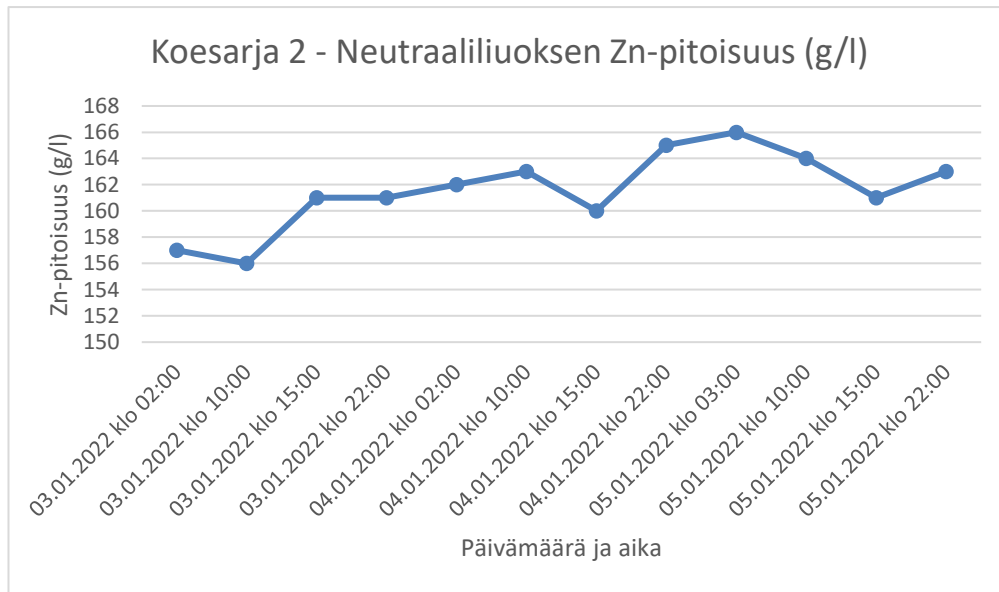
Kuvassa 57 on esitetty neutraaliliuoksen kalsiumpitoisuus koesarjan 2 aikana.



Kuva 57. Neutraaliliuoksen kalsiumpitoisuus koesarjan 2 aikana.

Kuvasta 57 nähdään, että neutraaliliuoksen kalsiumpitoisuus pysyy matalalla koeajon ensimmäisten päivien aikana. Kokeen loppupuolella päivänä 5.1. neutraaliliuoksen kalsiumpitoisuus tekee jyrkän nousun, jonka jälkeen se laskeutuu takaisin hyvälle tasolle.

Kuvassa 58 on esitetty neutraaliliuoksen sinkkipitoisuus koesarjan 2 aikana.

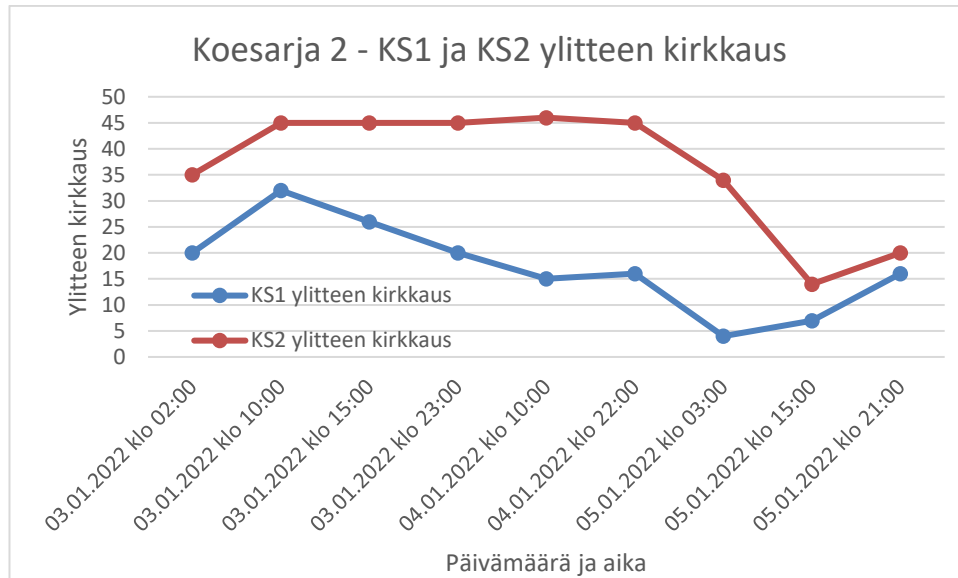


Kuva 58. Neutraaliliuoksen sinkkipitoisuus koesarjan 2 aikana.

Kuvasta 58 huomataan, että neutraaliliuoksen sinkkipitoisuus vaihteli jonkin verran koesarjan 2 aikana. Alussa sinkkipitoisuus oli matalimmillaan.

5.3.4 Ylitteen kirkkaus

Kuvassa 59 on esitetty KS1 ja KS2 ylitteiden kirkkaudet koesarjan 2 aikana.



Kuva 59. KS1 ylitteen kirkkaus koesarjan 2 aikana.

Kuvassa 59 huomataan, että molempien sakeuttimien ylitteet sakenevat kokeen 2 loppua kohden. KS2 ylitteen kirkkaus on paremmalla tasolla kuin KS1 ylitteen kirkkaus. KS1:lla havaittiin jälleen toimintahäiriö päivänä 5.1., jonka seurauksena ylite oli hyvin sakeaa. Toisaalta KS2 ylitteen kirkkaus laski myös huomattavasti päivänä 5.1.

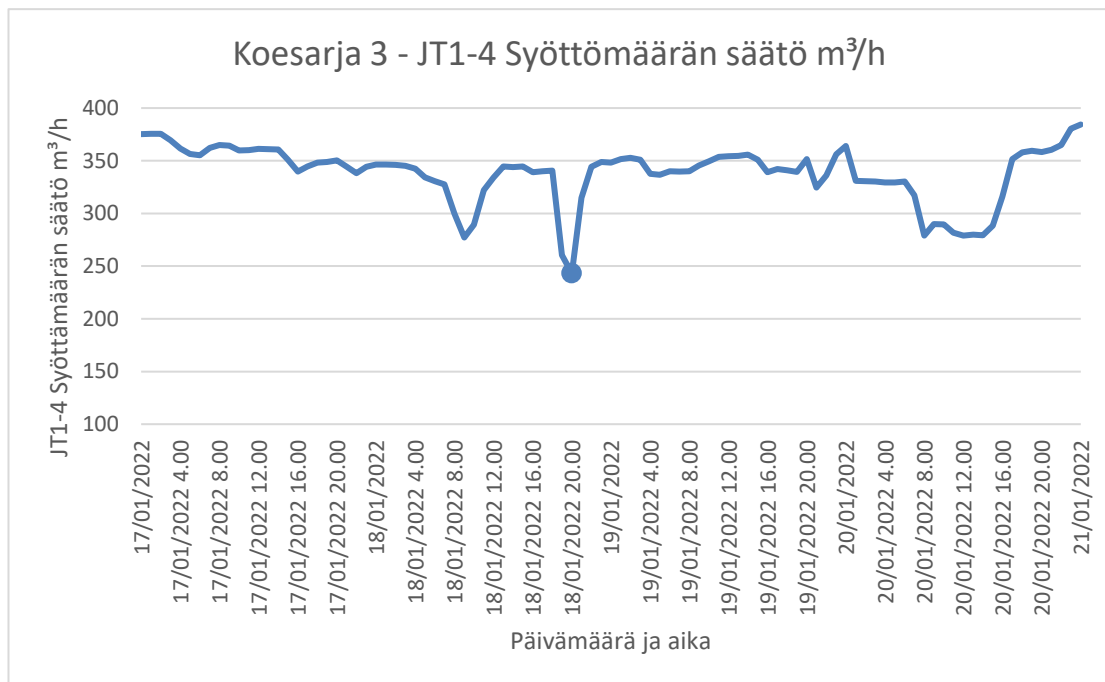
5.3.5 Koesarjan 2 havainnot

Koesarja 2 aloitettiin matalien ominaispainojen lähtötilanteesta. Tästä huolimatta, parhain tilanne kipsinpoistoprosessissa oli päivinä 3.1.2022-4.1.2022 eli kokeen 2 alussa. Neutraaliliuoksen kalsiumpitoisuus oli tällä ajanjaksolla matala. Ominaispainot eivät nousseet, vaikka alitteiden poistot olivat minimissään; poistonopeus oli pienimmillään 0,5 m³/h poistojen aikana. Kokeen loppupuolella 4.1.-5.1. alitteessa havaittiin hyvin paljon pallomaisia rakeita. Tällöin myös ominaispainot nousivat yli 1700 g/l ja neutraaliliuoksen kalsiumpitoisuus oli yli 1 g/l, mikä on hyvin suuri arvo. KS1:lla havaittiin jälleen toimintahäiriö päivänä 5.1., joka voi omalta osaltaan selittää korkean kalsiumpitoisuuden. Optimaalinen alitteen kiintoainepitoisuus oli välillä 190-230 g/l siemenkierron ollessa 15 m³/h.

Pallomaisten kipsipartikkelien yleistyminen kokeen lopussa voi johtua siitä, että alitteen poistonopeuksia ei lisätty tarpeeksi ajoissa. Näin ollen pallomaisten partikkelien muodostumista edistää pitkä viipymäaika sakeuttimessa. Jos alitteessa on pelkästään pallomaisia kipsipartikkeleita, ne eivät toimi hyvin siemenkiteinä, sillä niissä ei ole tarpeeksi aktiivista pinta-alaa.

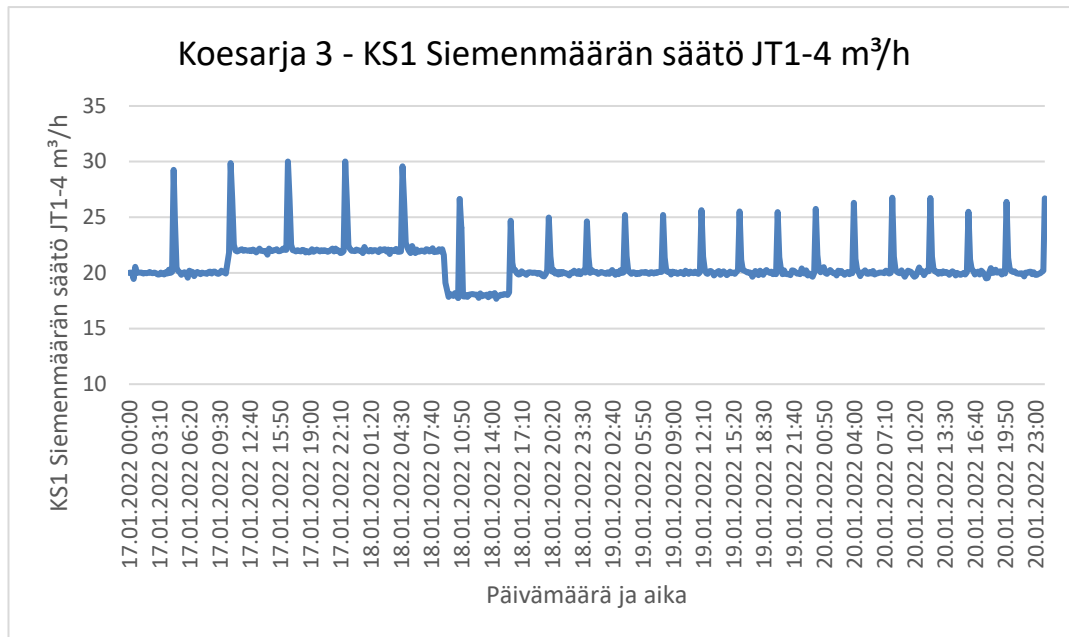
5.4 Koesarja 3

Tämän koesarjan tavoitteena oli palauttaa hyvä prosessitilanne neutraalinkäsittelyyn, sillä viikonlopun 15.1.-16.1. aikana ei päästy sakeuttimissa ominaispainotavoitteisiin. Päivänä 18.1.2022 oli 26 kA:n virtarajoitus klo 8-10 ja klo 10-11 35 kA:n virtarajoitus. Koesarja 3 toteutettiin 17.1.2022-20.1.2022 välisenä aikana. Syklonin ylitteen syöttömäärä on esitetty kuvassa 60. Aikapisteet ovat tunnin välein kuvassa 60. Syklonin ylitteen syöttömäärän keskiarvo puhdistamolta oli 338,484 m³/h.

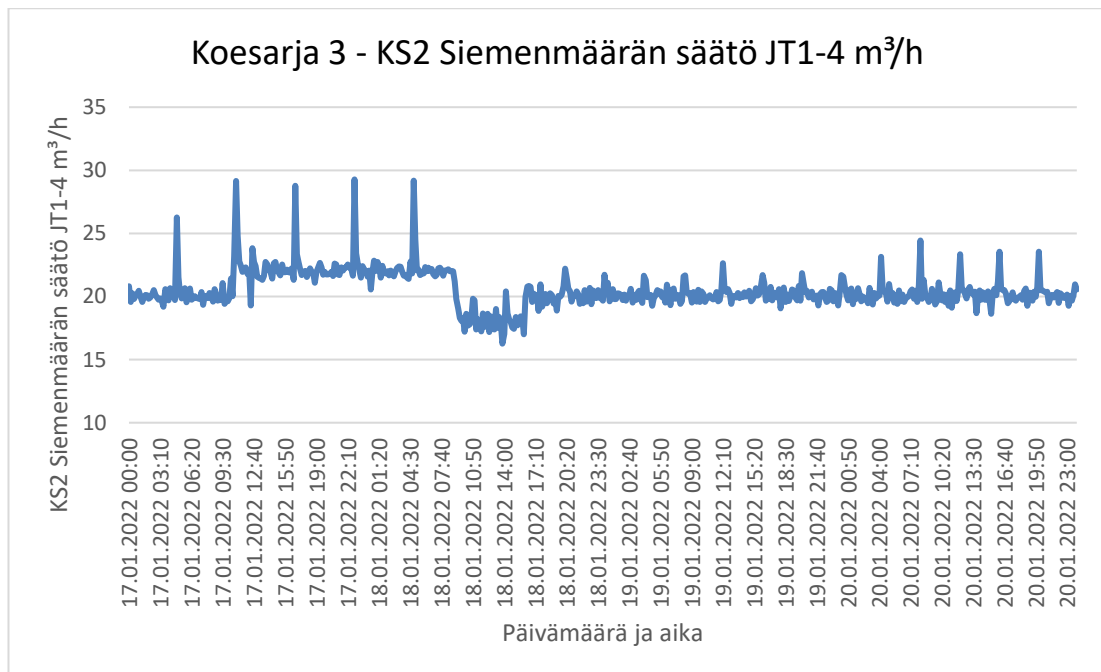


Kuva 60. Syklonin ylitteen syöttömäärä puhdistamolta koesarjan 3 aikana.

Kuvissa 61 ja 62 on esitetty KS1 ja KS2 siemenkiertojen määrät koesarjan 3 aikana.



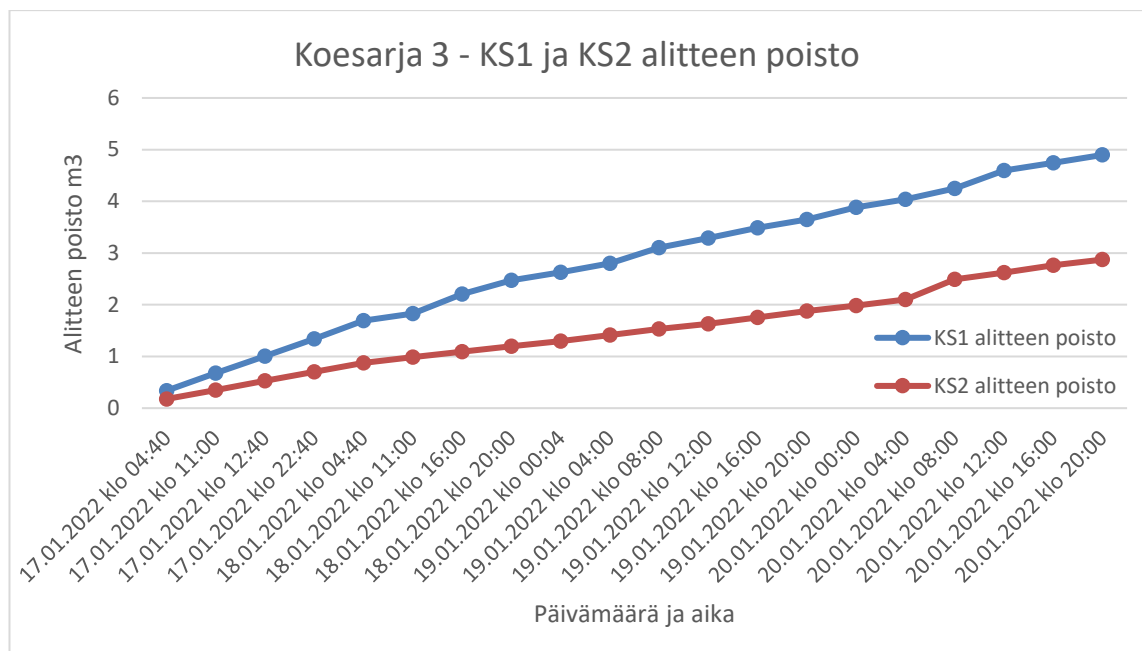
Kuva 61. KS1 Siemenkierron määrä koesarjan 3 aikana.



Kuva 62. KS2 Siemenkierron määrä koesarjan 3 aikana.

Siemenkiertojen määriä haluttiin muuttaa koesarjan 3 aikana, jotta saataisiin lisää tietoa kipsinpoiston optimaalisista ajotavoista. Testiviikon alussa kokeiltiin suurta 22 m³/h:n siemenkiertoa, jonka jälkeen se laskettiin 18 m³/h:iin liuosmäärän vähenemisen vuoksi. Näin pyrittiin pitämään siemenkierto oikeana liuosmäärään nähden ja sitä kautta ylikylläisyys hallinnassa. Päivästä 18.1. lähtien siemenkierto säädettiin 20 m³/h:iin.

Kuvassa 63 on esitetty KS1 ja KS2 alitteen poistomäärät kumulatiivisena summana.



Kuva 63. KS1 ja KS2 alitteen poistomäärät koesarjan 3 aikana.

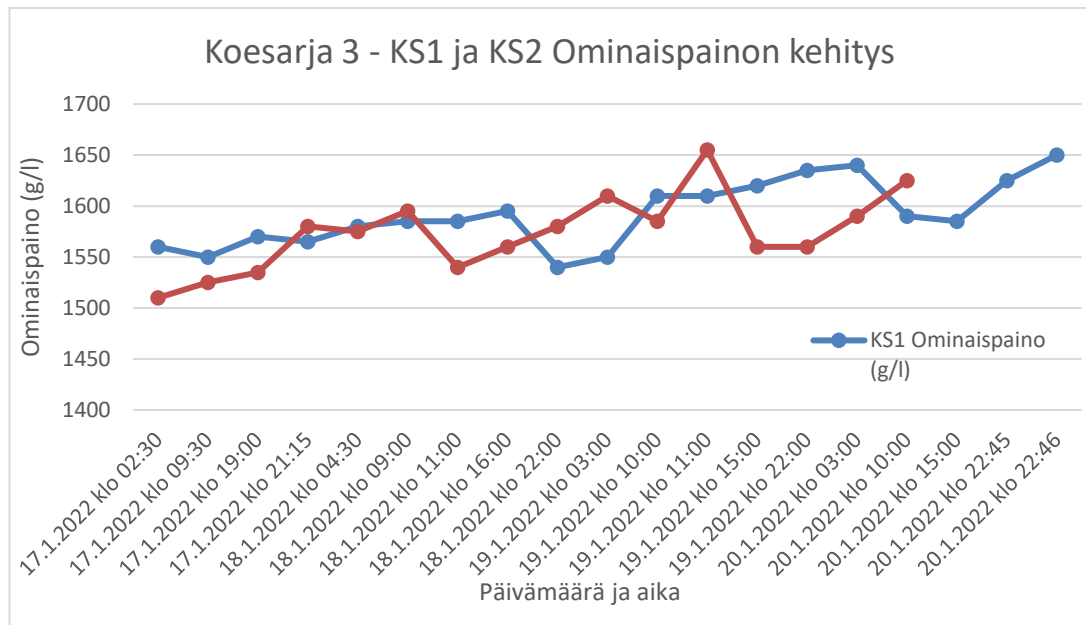
Kuvasta 63 nähdään, että alitetta poistettiin ensimmäisen testiviikon aikana huomattavasti vähemmän kuin koesarjoissa 1 ja 2. Poistomäärät olivat kuitenkin suhteellisen tasaisia.

Neutraaliliuoksen pH-arvo vaihteli välillä 2,6-4,3. Kuvasta 123 (Ks. Liite 3) huomataan, että pH-arvon vaihtelu oli pienempää 18.1. ja 19.1. välisenä aikana. Tällöin pH-mittari kalibroitiin uudestaan.

Kuvasta 119 (Ks. Liite 2) huomataan, että neutraaliliuoksen lämpötila nousi tavoitearvosta päivänä 20.1. Tämä johtui siitä, että jäädytystorneihin NJT1 ja NJT3 muodostuneita kipsikertymiä yritettiin sulattaa nostamalla lämpötilaa.

5.4.1 Sakeuttimien ominaispainot

Kuvassa 64 on esitetty KS1 ja KS2 ominaispainojen kehittymiset koesarjan 3 aikana.

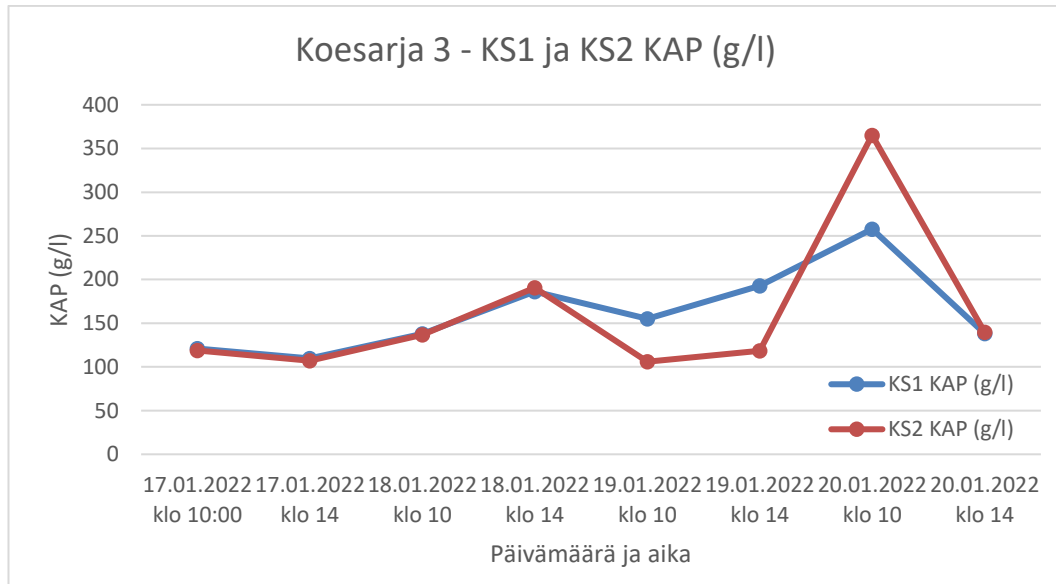


Kuva 64. KS1 Ominaispainon kehittyminen koesarjan 3 aikana.

Kuvasta 64 huomataan, että molempien sakeuttimien ominaispainot olivat matalalla tasolla, kun koesarja 3 alkoi. Ominaispainot nousivat jälleen molemmilla sakeuttimilla kokeen loppua kohden. Ominaispainon arvojen välillä on havaittavissa hetkittäisiä eroja, kuten KS1 ominaispainon muuttuminen 1550 g/l:sta 1610 g/l:n 18.1.-19.1. välisenä yönä.

5.4.2 Alitteen laatu

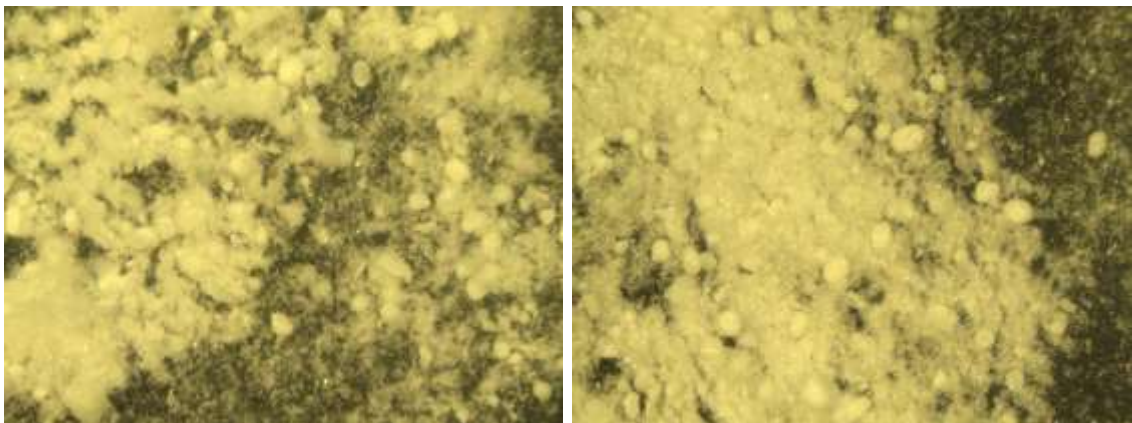
Kuvassa 65 on esitetty sakeuttimien alitteiden kiintoainepitoisuudet koesarjan 3 aikana.



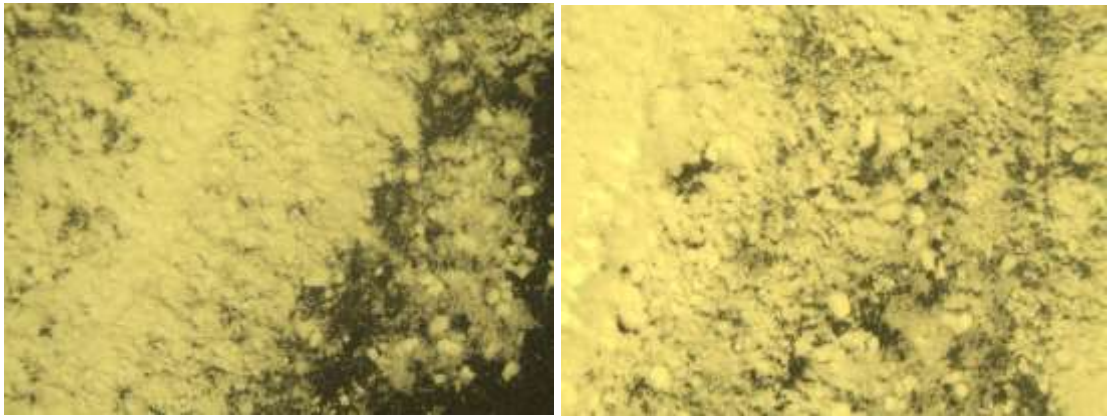
Kuva 65. KS1 alitteen kiintoainepitoisuus koesarjan 3 aikana.

Kuvasta 65 huomataan, että alitteen kiintoainepitoisuudet olivat molemmissa sakeuttimissa likimain samalla tasolla. Poikkeus tähän oli 20.1. klo 10:00 KS1 ja KS2 näytteissä, joissa KS1 alitteen kiintoainepitoisuus oli 257 g/l ja KS2 alitteen kiintoainepitoisuus oli 365 g/l.

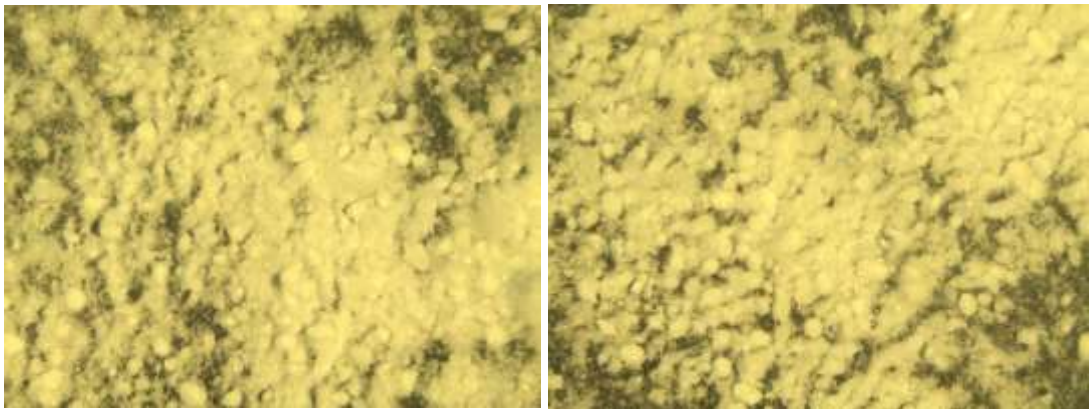
Kuvissa 66-72 on esitetty alitteen mikroskooppikuvat koesarjan 3 alitenäytteistä.



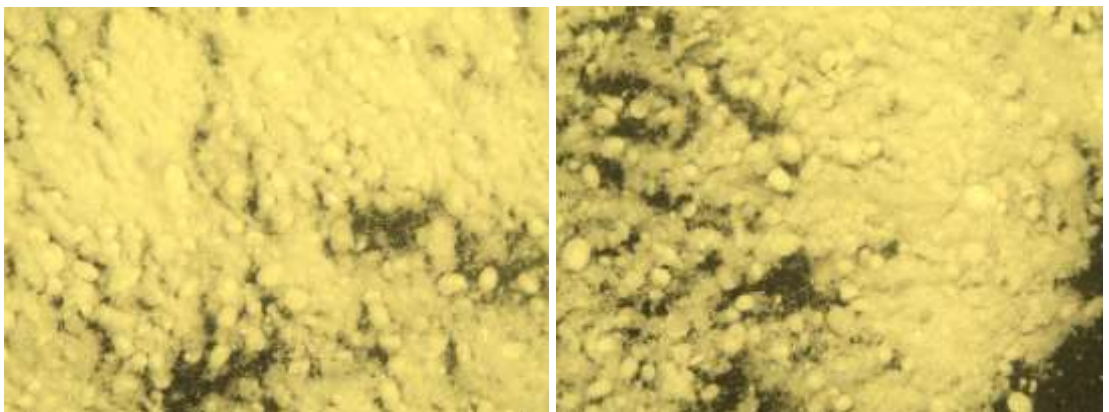
Kuva 66. KS1 17.01.2022 klo 10 ja KS2 17.01.2022 klo 10



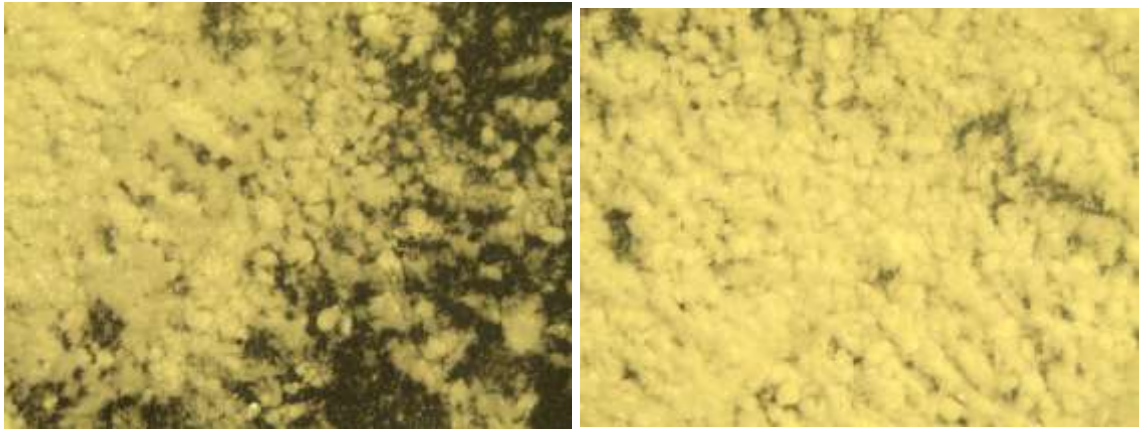
Kuva 67. KS1 17.01.2022 klo 14 ja KS2 17.01.2022 klo 14



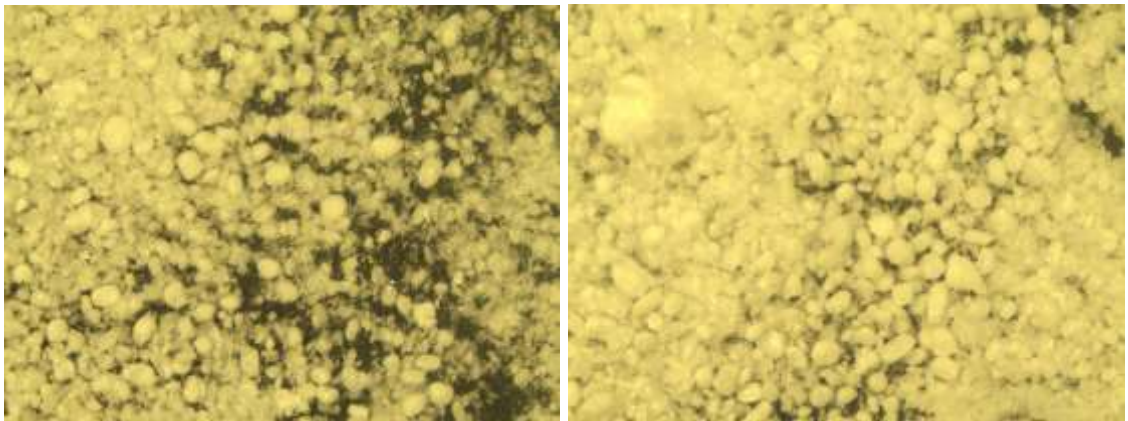
Kuva 68. KS1 18.01.2022 klo 10 ja KS2 18.01.2022 klo 10



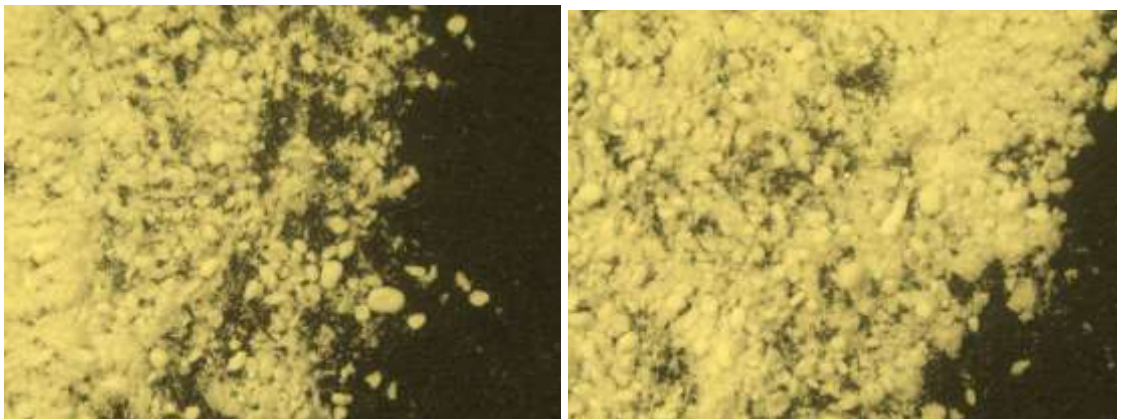
Kuva 69. KS1 18.01.2022 klo 14 ja KS2 18.01.2022 klo 14



Kuva 70. KS1 19.01.2022 klo 10 ja KS2 19.01.2022 klo 10.



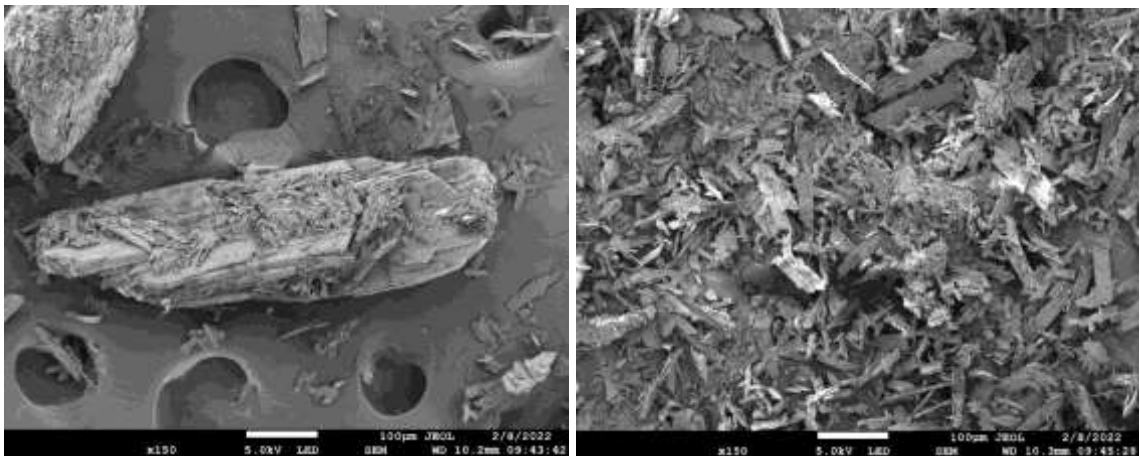
Kuva 71. KS1 20.01.2022 klo 10 ja KS2 20.01.2022 klo 10



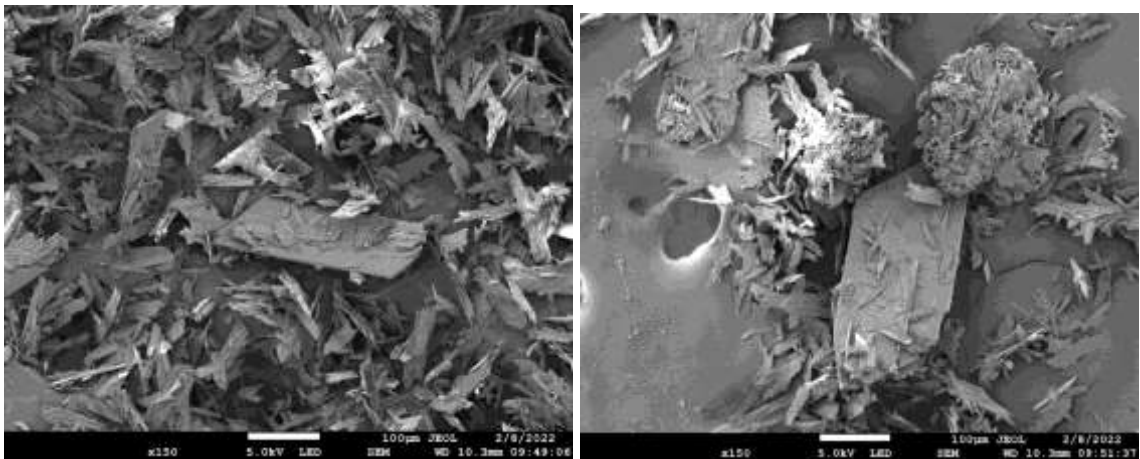
Kuva 72. KS1 20.01.2022 klo 14 ja KS2 20.01.2022 klo 14

Mikroskooppikuvista 66-72 huomataan, että pallomaisia kipsipartikkeleita oli alitteessa testiviikon jokaisena päivänä. Toisaalta, päivänä 20.1. klo 10:00 KS1 ja KS2 alitenäytteissä oli eniten pallomaisia partikkeleita. Näiden partikkelien osuus kuitenkin väheni saman päivän aikana klo 14:00 otetun alitenäytteen perusteella.

Kuvat 73 ja 74 ovat KS1 ja KS2 alitteen SEM-kuvia päiviltä 18.1. ja 19.1.



Kuva 73. KS1 18.01.2022 klo 14:00.



Kuva 74. KS2 19.01.2022 klo 10:00

SEM-kuvissa havaitaan paljon erilaisia partikkeleita. KS1 alite 18.1. klo 14:00 on sekoitus hienojakoisia kiteitä ja suurien levymäisten kiteiden yhteenliittymiä. KS2 alitteessa on puolestaan pieniä levymäisiä kiteitä ja hienojakoisten kiteiden muodostama kasauma.

5.4.3 Eri alkuaineiden pitoisuudet

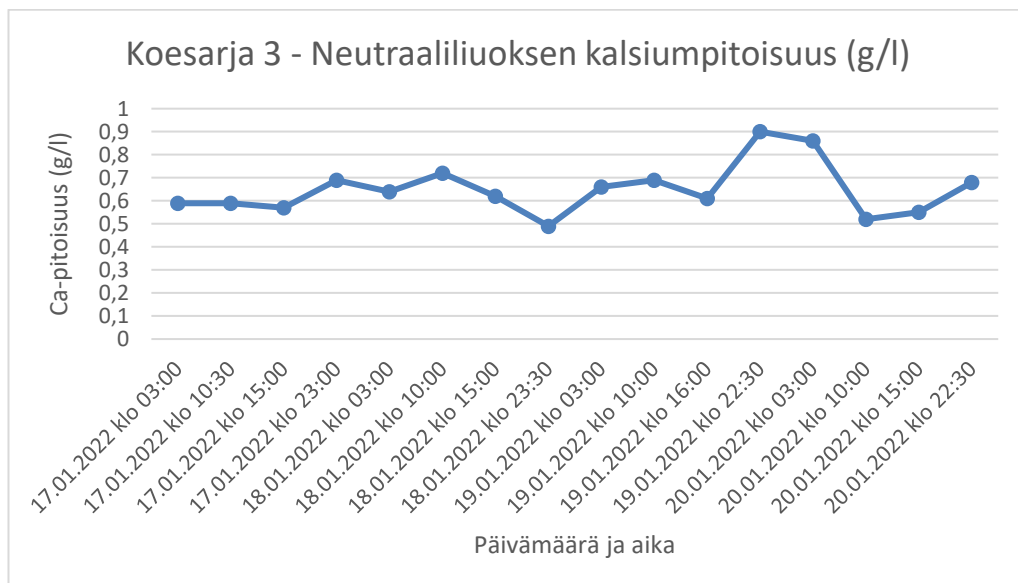
Kuvassa 75 on esitetty neutraaliliuoksen sinkkipitoisuus koesarjan 3 aikana.



Kuva 75. Neutraaliliuoksen sinkkipitoisuus koesarjan 3 aikana.

Kuvasta 75 huomataan, että neutraaliliuoksen sinkkipitoisuudessa oli vaihtelua myös koesarjan 3 aikana. Koesarjan 3 alussa sinkkipitoisuus oli korkeimmillaan.

Kuvassa 76 on esitetty neutraaliliuoksen kalsiumpitoisuus koesarjan 3 aikana.

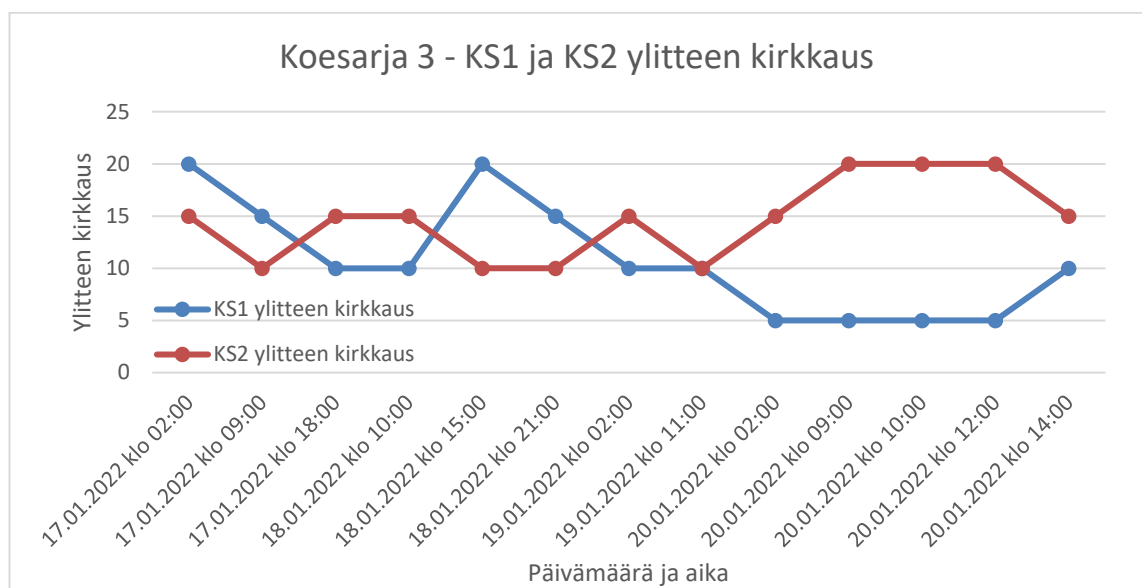


Kuva 76. Neutraaliliuoksen kalsiumpitoisuus koesarjan 3 aikana

Kuvasta 76 huomataan, että neutraaliliuoksen kalsiumtaso oli hyvin korkea läpi koko koesarjan 3. Tämä kertoo siitä, että kipsinpoistoprosessin tehokkuus ei ollut optimaalisella tasolla juuri missään vaiheessa. Kalsiumpitoisuus saavutti tilapäisesti pienemmän arvon päivinä 18.1. klo 23:30 ja 20.1. klo 10:00.

5.4.4 Ylitteen kirkkaus

Kuvasta 77 nähdään KS1 ja KS2 ylitteiden kirkkaudet koesarjan 3 aikana.



Kuva 77. KS1 ja KS2 ylitteen kirkkaus koesarjan 3 aikana.

Kuvasta 77 huomataan, että KS1 ylitteen kirkkaus oli pitkään matalalla tasolla, erityisesti päivästä 19.1. alkaen kirkkaus laski. Lisäksi KS2 ylitteen kirkkaus parani ensimmäisen testiviikon loppua kohden. Mielenkiintoista on, että ylitteiden kirkkaudet ovat kuin "peilikuvia" toisistaan.

5.4.5 Koesarjan 3 havainnot

Koesarjan 3 aikana kipsinpoistoprosessin parhain tilanne havaittiin päivinä 18.1.-19.1. Tällöin neutraaliliuoksen kalsiumpitoisuus putosi hetkellisesti arvoon 0,49 g/l ja kipsin poistumista tapahtui jonkin verran. Kipsin poistumistehokkuus ei kuitenkaan ollut hyvällä tasolla koko testiviikon aikana ja neutraaliliuoksen korkeat kalsiumpitoisuudet olivat hyvin vallitsevia.

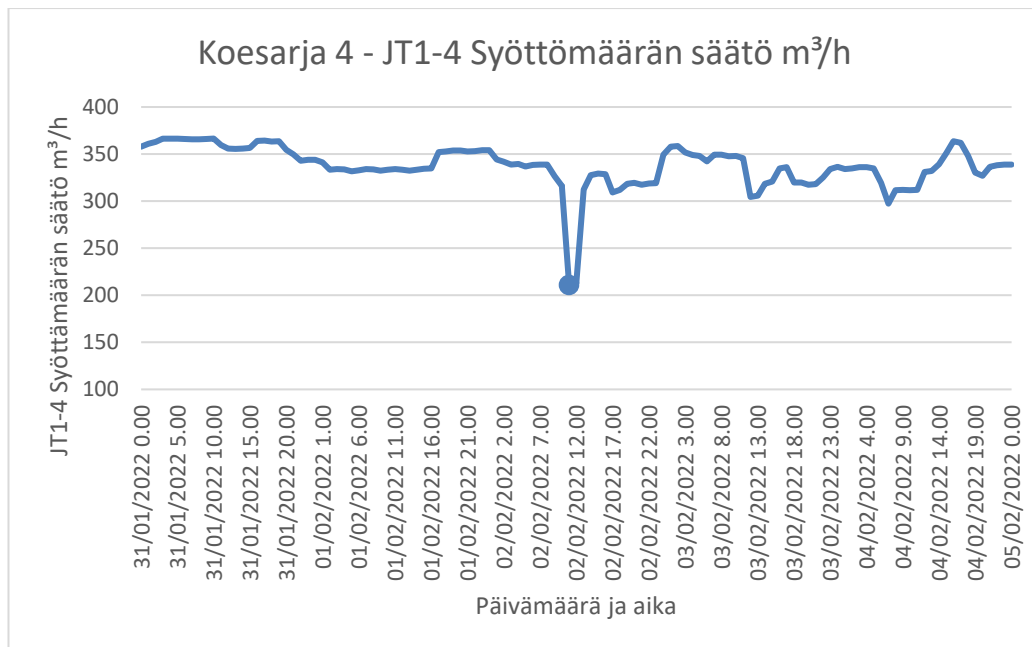
Alitteen partikkelikokojakaumien taulukoista 8 ja 9 (Ks. Liite 1) huomataan, että erityisesti $D_x(90)$ μm partikkelikoot olivat hyvin suuria päivinä 18.1. ja 19.1. Alitteen mikroskooppikuvissa ja SEM-kuvissa on havaittavissa suhteellisen isoja yksittäisiä partikkeleita, mutta ei ole varmaa, johtuvatko suuret arvot näistä. SEM-kuvasta 18.1. klo 14:00 nähdään, että suuri pallomainen kide on muodostunut niin, että pitkät levymäiset kiteet ovat liimautuneet toisiinsa. Tämä voi johtua joko kipsikiteiden helposti tarttuvasta ominaisuudesta (Hirsi et al. 2019) tai flokkulantin liimaavasta vaikutuksesta. Toisaalta alitetta poistettiin koesarjan 3 aikana vähemmän kuin yleensä, joten kipsipartikkelien viipymäaika sakeuttimessa on kasvanut. Tämä voi edesauttaa pallomaisten partikkelien muodostumista. Päivän 19.1. SEM-kuvassa on nähtävissä huokoinen kipsikidekasauma. Teoriassa on esitetty, että tämän tyyppisillä partikkeleilla voi olla huono laskeutuvuus tai ne keräävät itseensä helpommin epäpuhtauksia. Samana päivänä hienojakoiset kiteet ovat levymäisiä, joiden pitäisi teorian mukaan saostaa kipsiä hyvin. Tässä tilanteessa niin ei kuitenkaan näytä tapahtuvan, sillä neutraaliliuoksen kalsium pysyy korkealla. Osasyynä tähän voi myös olla liian suuri lämpötila, joka on tässä vaiheessa 28,5 astetta.

Koesarjan 3 ensimmäisen päivän aikana huomattiin, että neutraaliliuoksen kalsiumpitoisuus nousi siitä huolimatta, vaikka alitteiden ominaispainot olivat matalalla. Lisäksi alitteen kiintoaineet ja ominaispainot eivät täysin vastaa toisiaan. Esimerkiksi 20.1. klo 10:00 otetussa KS1 ja KS2 alitenäytteissä kiintoaineet ovat 257 g/l ja 365 g/l, vaikka ominaispainot ovat sakeuttimissa 1560 g/l ja 1590 g/l. Toisaalta, tällöin neutraaliliuoksen kalsium oli matalalla hetkellisesti. Kiintoaine 257 g/l siemenkierrolla 20 m³/h näyttäisi toimivan hyvin. Samankaltainen havainto tehtiin koesarjassa 1. Kipsin poistumistehokkuus ei kuitenkaan ollut pitkäkestoisesti hyvällä tasolla koko viikon aikana, vaikka neutraaliliuoksen sinkkipitoisuus oli hyvällä tasolla. Osasyynä huonoon poistumistehokkuuteen voi olla esimerkiksi liian korkea neutraaliliuoksen lämpötila tai huokoiset/hienojakoiset kiteet alitteessa. Hienojakoiset kiteet eivät laskeudu sakeuttimissa ja huokoiset kideryppäät voivat imeä itseensä helpommin epäpuhtauksia. (Adams et al. 2000) Lisäksi huokoiset kideryppäät eivät välttämättä laskeudu toivotusti. Muita syitä koesarjan 3 huonolle kipsin poistumistehokkuudelle voivat olla liialliset "heilunnat" prosessissa.

5.5 Koesarja 4

Suuren eli 25 m³/h siemenkierron koeajoa ei valitettavasti pystytty toteuttamaan, sillä ominaispainot eivät olleet tavoitteessa ennen kokeen aloittamista. Tämän viikon tavoitteena oli jälleen hankkia lisää tietämystä kipsin poistoon vaikuttavista prosessin ajotavoista. Koesarja 4 toteutettiin 31.1.2022-4.2.2022 välisenä aikana.

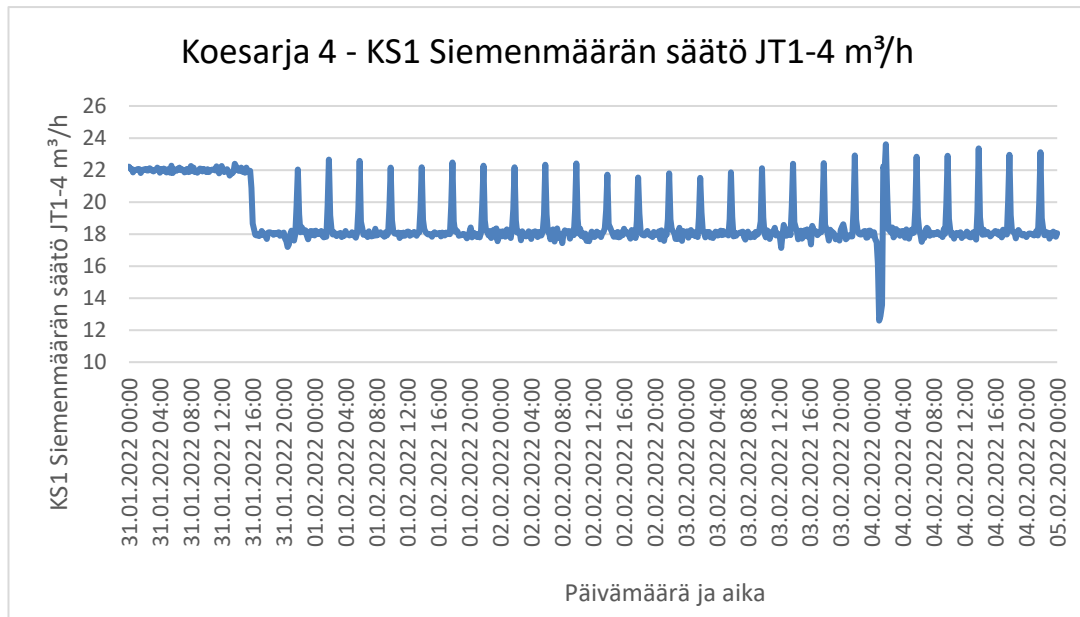
Kuvassa 78 on esitetty syklonin ylitteen syöttömäärä puhdistamolta koesarjan 4 aikana. Aikapisteen ovat tunnin välein kuvassa 78.



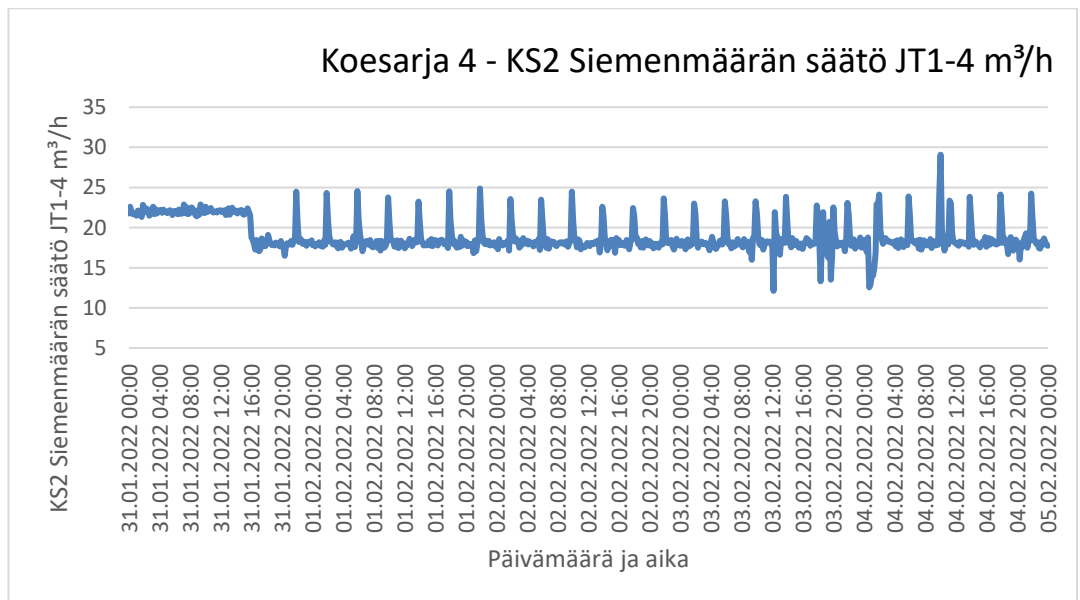
Kuva 78. Syklonin ylitteen syöttömäärä puhdistamolta koesarjan 4 aikana.

Kuvasta 78 huomataan, että syklonin ylitteen syöttömäärä puhdistamolta ei ollut kovin tasaista. Liuosmäärien vaihtelu muuttaa prosessin viivettä, joka vaikuttaa kipsinpoistoprosessin tehokkuuteen.

Kuvissa 79 ja 80 on esitetty siemenkiertojen määrät KS1:lla ja KS2:lla koesarjan 4 aikana.



Kuva 79. KS1 siemenkierron määrä koesarjan 4 aikana.

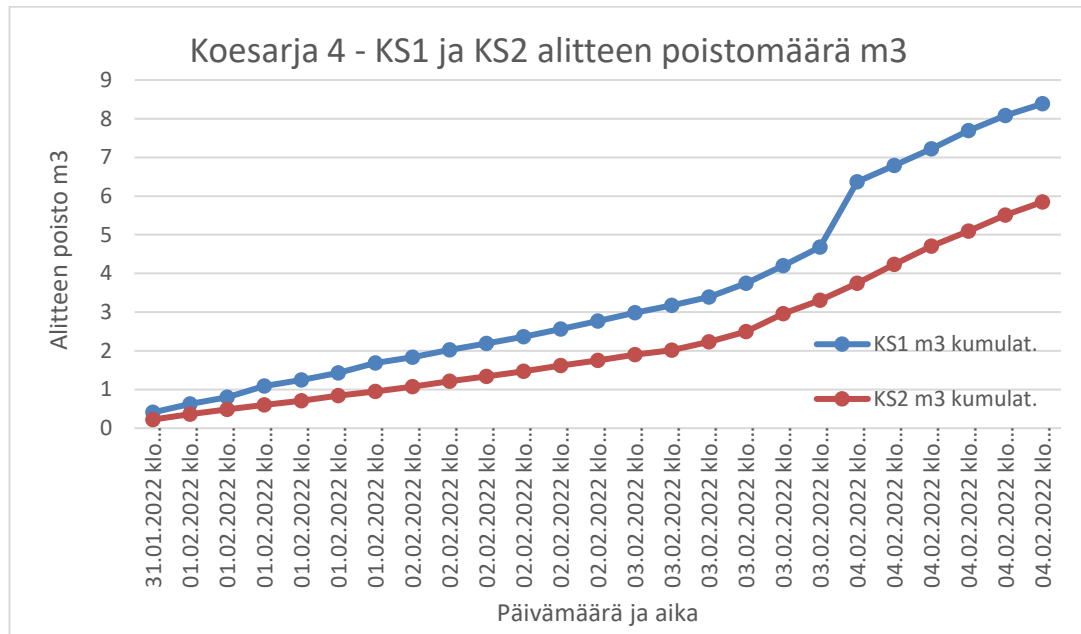


Kuva 80. KS2 siemenkierron määrä koesarjan 4 aikana.

Kuvista 79 ja 80 nähdään, että siemenkiertoa pidettiin ensimmäisenä päivänä 31.1. tasolla 22 m³/h. Näin pyrittiin kasvattamaan alitteen ominaispainoa, joka oli kokeen alussa välillä 1500-1550 g/l kummallakin sakeuttimella. Päivän 31.1. jälkeen siemenkierto

laskettiin molemmilla sakeuttimilla 18 m³/h:iin. Tämän tarkoituksena oli selvittää, voidaanko matalammalla siemenkierrolla saavuttaa sopiva ylikylläisyystaso.

Kuvassa 81 on esitetty alitteen poistomäärät kumulatiivisena summana KS1:lla ja KS2:lla.



Kuva 81. KS1 ja KS2 alitteen poistomäärän kumulatiivinen summa koesarjan 4 aikana.

Kuvassa 81 huomataan, että alitteen poisto käynnistettiin molemmilla sakeuttimilla 31.1. klo 22:45 eli päivän lopussa. Alitteen ominaispainot olivat tuolloin KS1 1660 g/l ja KS2 1680 g/l. Kaiken kaikkiaan, alitetta poistettiin toisen testiviikon aikana suhteellisen vähän. Poistoja lisättiin 3.2. lähtien, sillä ominaispainot lähtivät nousemaan ja neutraaliliuoksen kalsiumpitoisuus oli korkealla.

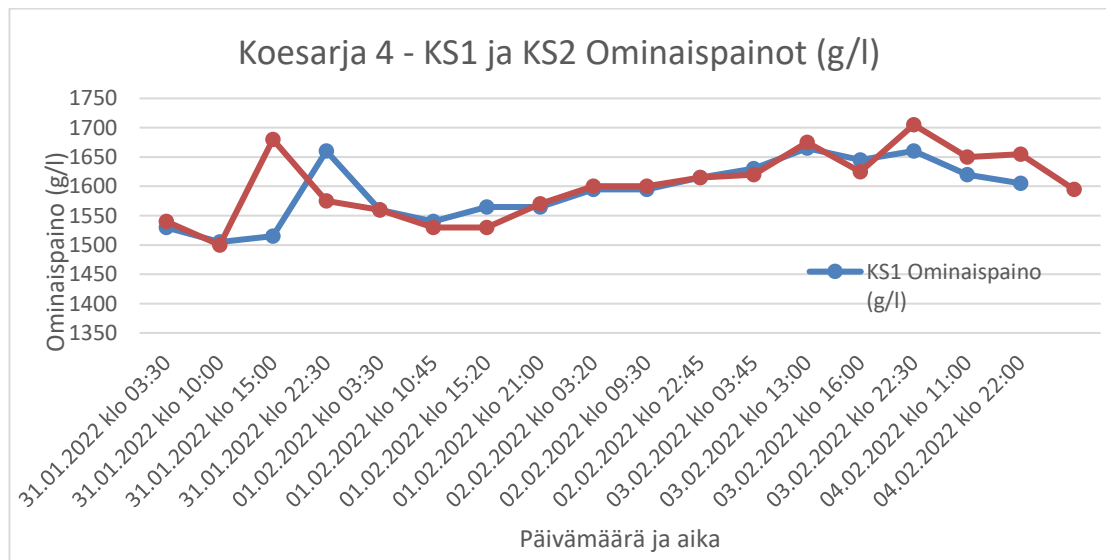
Kuvasta 124 (Ks. Liite 2) nähdään, että neutraaliliuoksen pH-arvo vaihteli 2,9-4,2 välillä toisen testiviikon aikana.

Koesarjan 4 aikana 1.2. huomattiin, että neutraalin lämpötilan mittausta NJT3-4 jälkeen näytti muutaman asteen liikaa. Neutraaliliuoksen lämpötilan mittausta NJT 3-4 jälkeen korjattiin automaation toimesta 2.2.. Tämä näkyy kuvassa 120 (Ks. Liite 3) lämpötilan

tilapäisenä nousuna 32 asteeseen 2.2. Muuten neutraalinliuoksen lämpötila oli melko tasainen, lukuunottamatta päivien 2.2.-4.2. lämpötiloja.

5.5.1 Sakeuttimien ominaispainot

Kuvassa 82 on sakeuttimien KS1 ja KS2 ominaispainojen kehittyminen koesarjan 4 aikana.

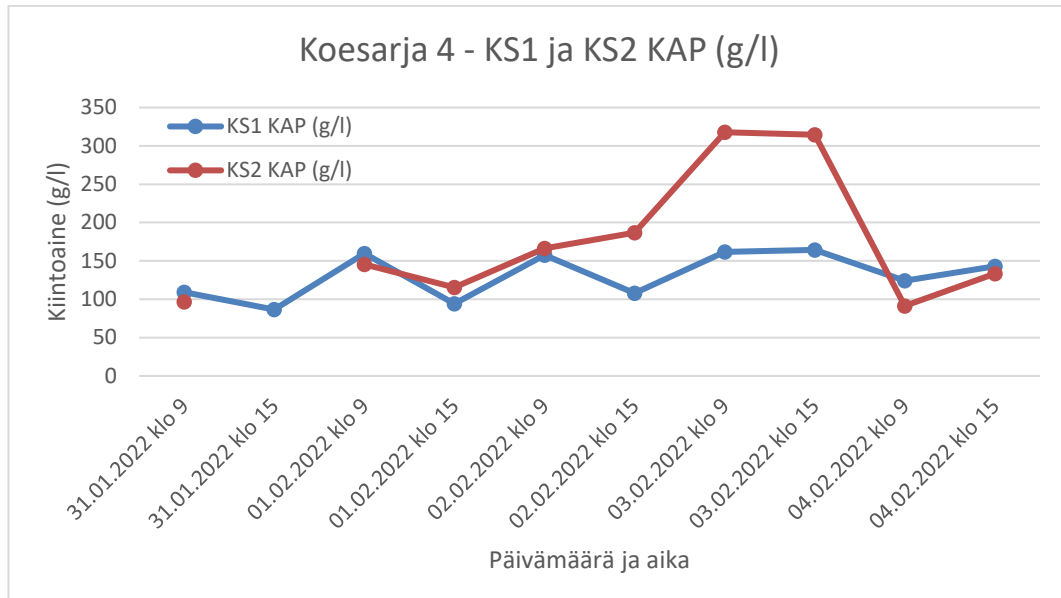


Kuva 82. KS1 alitteen ominaispaine koesarjan 4 aikana.

Kuvasta 82 huomataan, että alitteen ominaispainot noudattivat samankaltaista trendiä kummassakin sakeuttimessa. Alitteen ominaispainot nousivat hieman kokeen loppua kohden.

5.5.2 Alitteen laatu

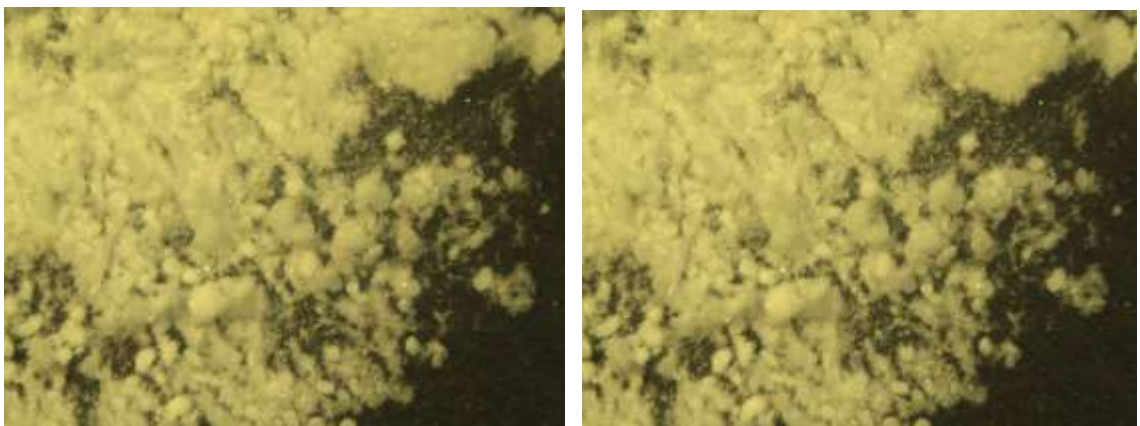
Kuvassa 83 on KS1 ja KS2 alitteiden kiintoainepitoisuudet koesarjan 4 aikana.



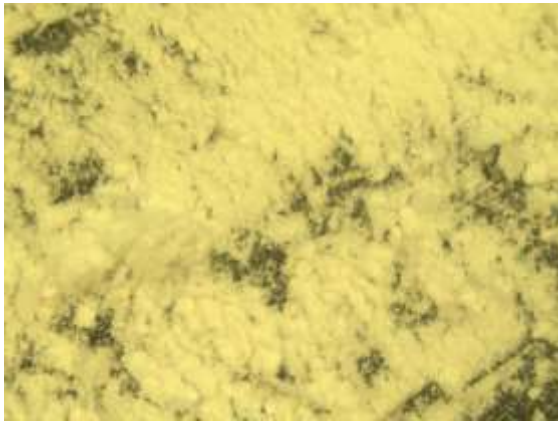
Kuva 83. KS1 alitteen kiintoainepitoisuus koesarjan 4 aikana.

Kuvasta 83 nähdään, että KS1 alitteen kiintoainepitoisuudessa oli enemmän vaihtelua kuin KS2 alitteen kiintoainepitoisuudessa. Toisaalta KS2 alitteen kiintoainepitoisuus oli korkeampi päivänä 3.2. Tämä johtui siitä, että pallomaiset kipsipartikkelit olivat hallitsevia.

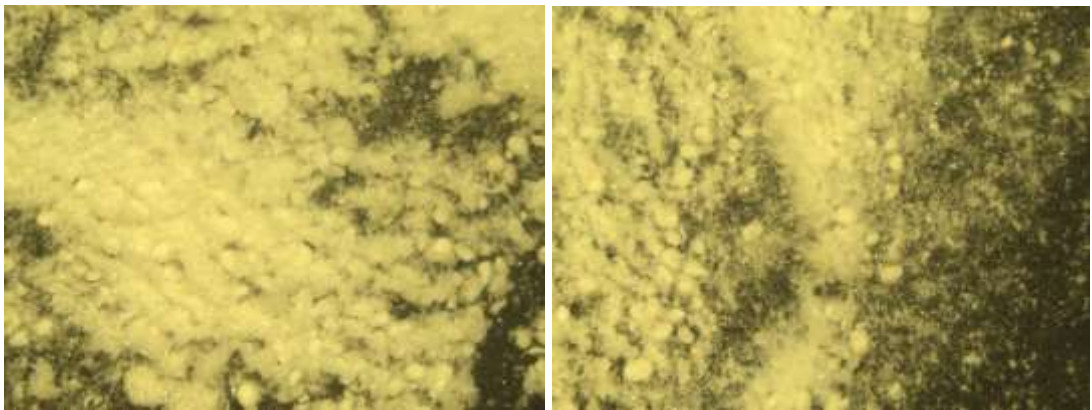
Kuvissa 84-93 on esitetty KS1 ja KS2 alitteiden mikroskooppikuvat.



Kuva 84. KS1 31.01.2022 klo 09:00 ja KS2 31.01.2022 klo 09:00.



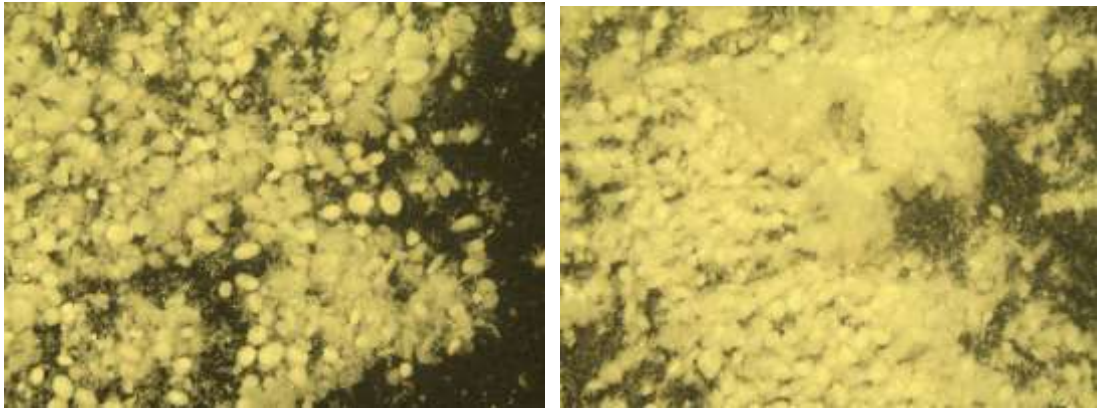
Kuva 85. KS1 31.01.2022 klo 15:00.



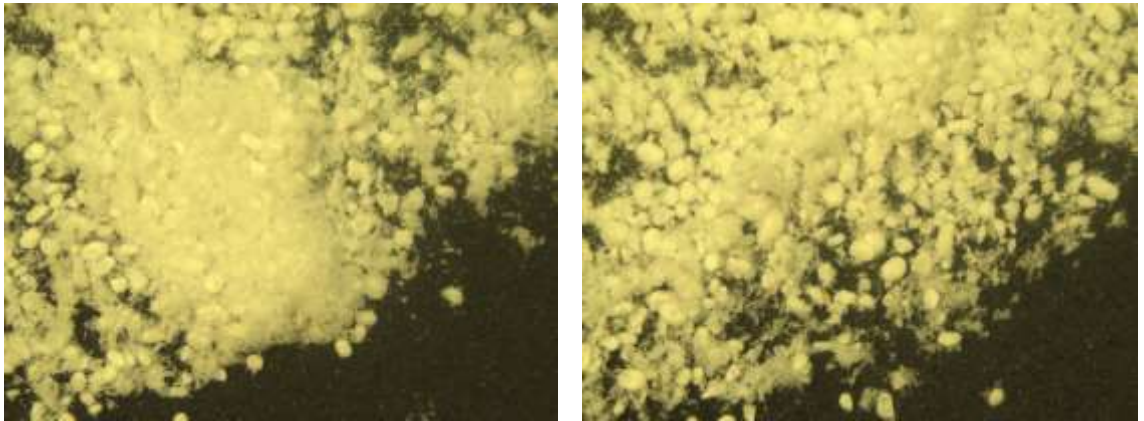
Kuva 86. KS1 01.02.2022 klo 09:00 KS2 01.02.2022 klo 09:00.



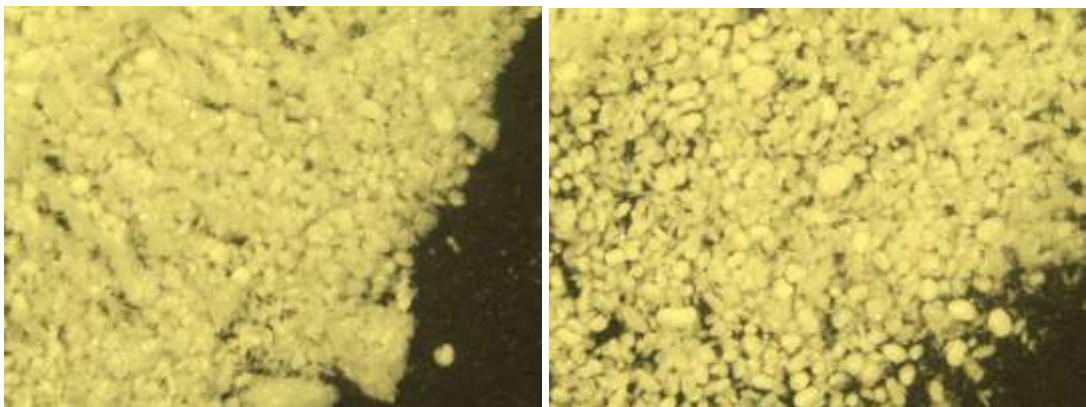
Kuva 87. KS1 01.02.2022 klo 15:00 KS2 01.02.2022 klo 15:00.



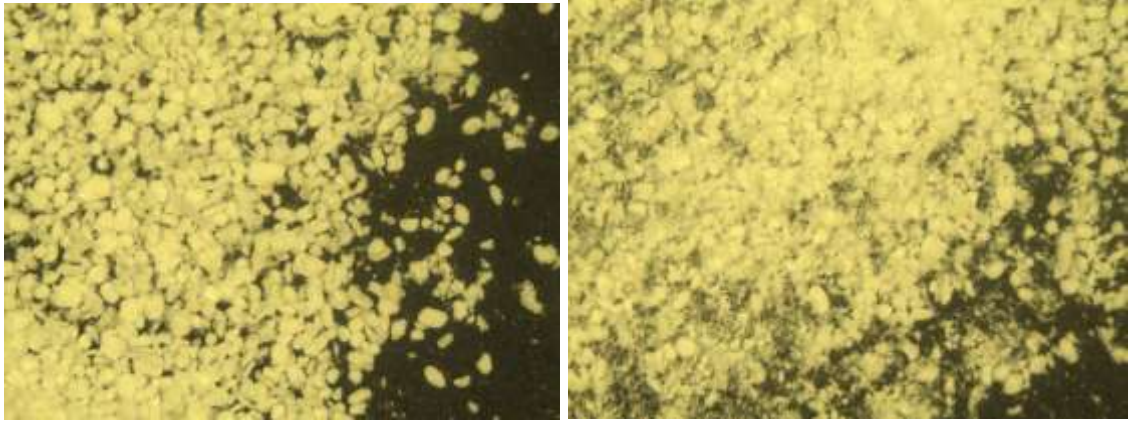
Kuva 88. KS1 02.02.2022 klo 09:00 KS2 02.02.2022 klo 09:00.



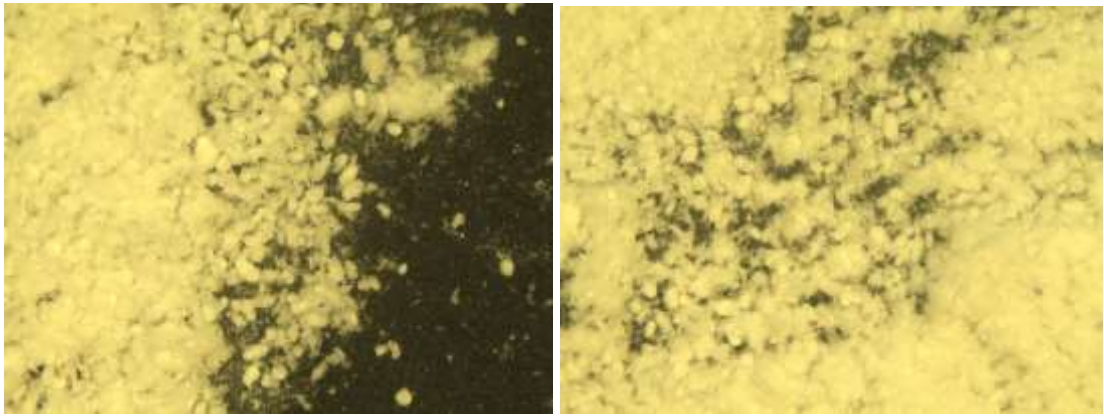
Kuva 89. KS1 02.02.2022 klo 15:00 ja KS2 02.02.2022 klo 15:00.



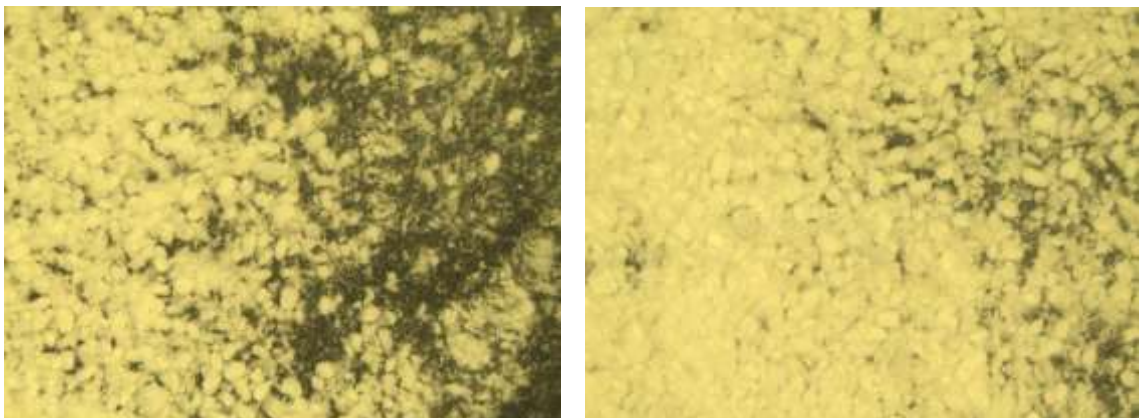
Kuva 90. KS1 03.02.2022 klo 09:00 ja KS2 03.02.2022 klo 09:00.



Kuva 91. KS1 03.02.2022 klo 15:00 ja KS2 03.02.2022 klo 15:00.



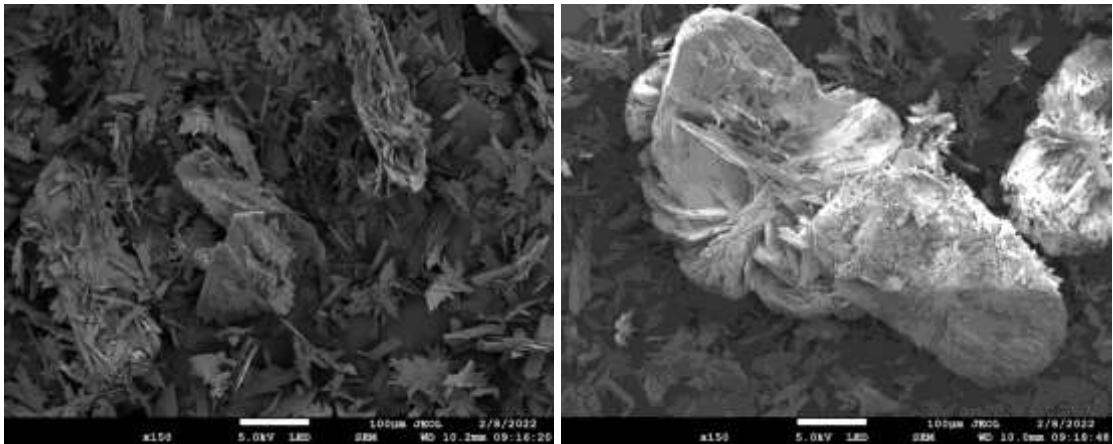
Kuva 92. KS1 04.02.2022 klo 09:00 ja KS2 04.02.2022 klo 09:00.



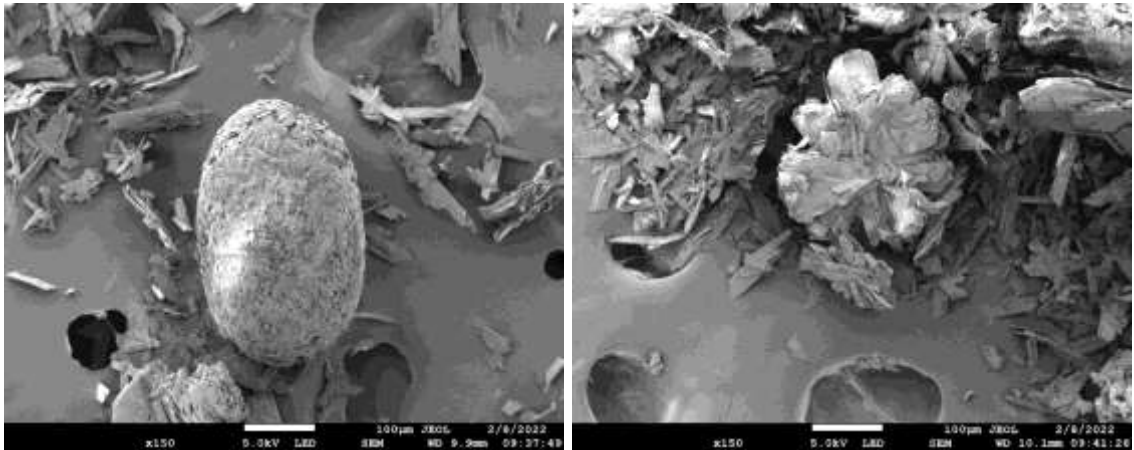
Kuva 93. KS1 04.02.2022 klo 15:00 ja KS2 04.02.2022 klo 15:00.

Kuvista 84-93 nähdään, että pallomaisia kipsipartikkeleita oli havaittavissa joka päivä, mutta niiden osuus kasvoi kokeen loppua kohden. Toisaalta, päivänä 4.2. pallomaisten partikkelien osuus alitteessa pieneni. KS1 ja KS2 alitteiden partikkelikoot kasvoivat kokeen loppua kohden, ja suurimpia ne olivat päivänä 3.2. (Ks. Liite 1). KS2 alitteen kiintoainepitoisuutta ajankohdalta 31.1. klo 14:00 ei voitu määrittää, sillä näyte putosi lattialle, kun se otettiin pois kuivausuunista.

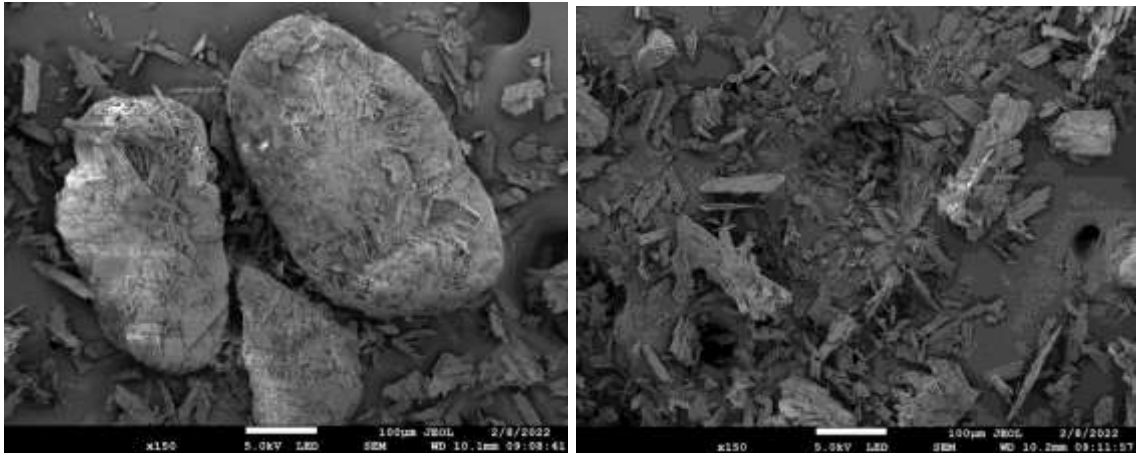
Kuvissa 94-96 on esitetty SEM-kuvat KS1 ja KS2 alitteista.



Kuva 94. KS1 02.02.2022 klo 9:00.



Kuva 95. KS1 03.02.2022 klo 9:00.

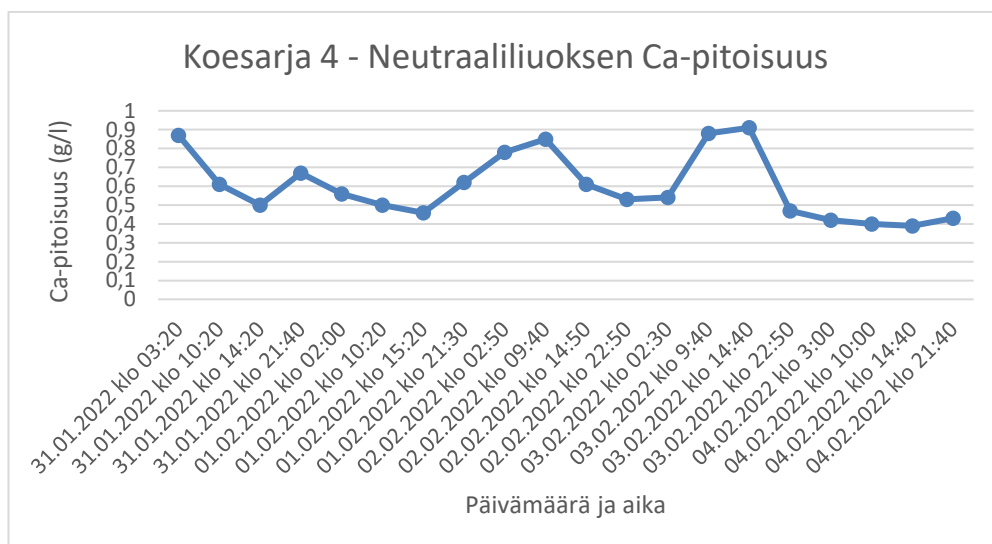


Kuva 96. KS1 03.02.2022 klo 15:00.

Kuvasta 94 huomataan, että hienojakoiset kiteet ovat muodoltaan hyvin epätasaisia. Lisäksi oikeanpuolimmaisessa kuvassa on iso kipsikidekasauma, jonka muoto on epäsäännöllinen. Kuvissa 95 ja 96 pallomaiset partikkelit ovat hyvin tiiviitä. Hienojakoiset kiteet ovat enimmäkseen levymäisiä ja jotkut ovat neulasmaisia.

5.5.3 Eri alkuaineiden pitoisuudet

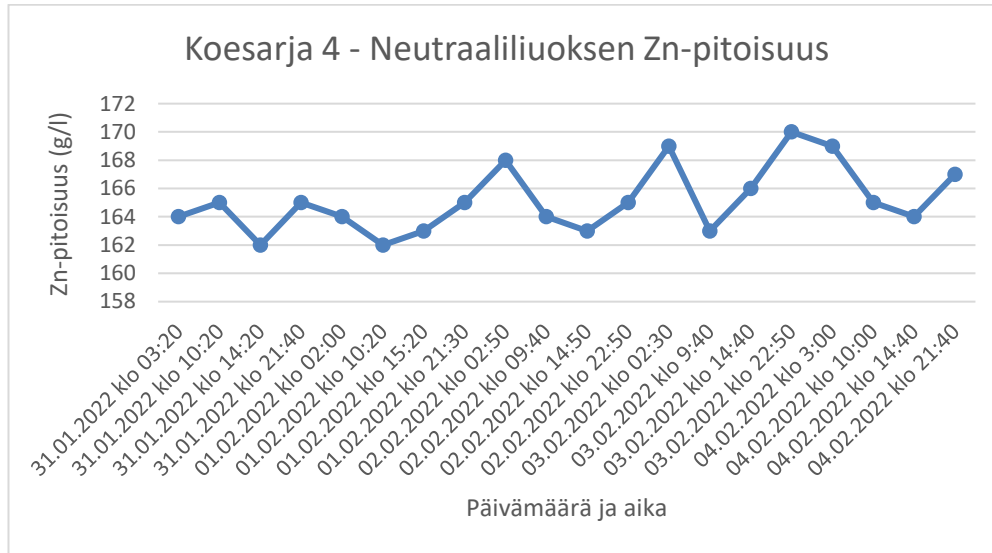
Kuvassa 97 on esitetty neutraaliliuoksen kalsiumpitoisuus koesarjan 4 aikana.



Kuva 97. Neutraaliliuoksen kalsiumpitoisuus koesarjan 4 aikana.

Kuvasta 97 voidaan nähdä, että kun sakeuttimien alitteen poistoja nostettiin 3.2., neutraaliliuoksen kalsiumpitoisuus pieneni. Muuten kalsiumpitoisuus oli suhteellisen korkealla koko koesarjan 4 ajan, lukuunottamatta päivää 1.2.

Kuvassa 98 on esitetty neutraaliliuoksen sinkkipitoisuus koesarjan 4 aikana.

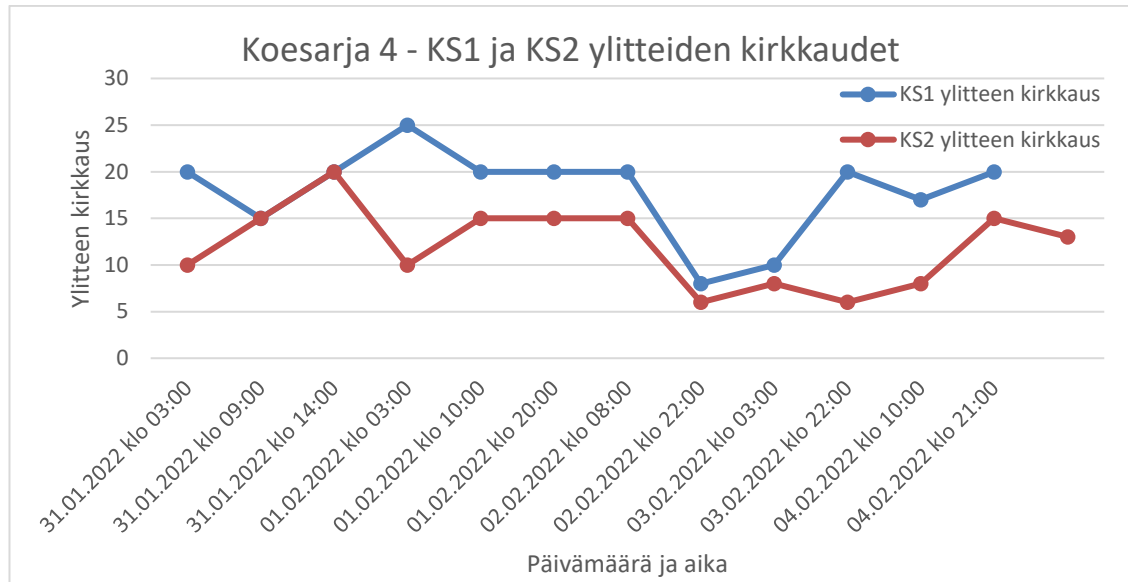


Kuva 98. Neutraaliliuoksen sinkkipitoisuus toisen testiviikon aikana.

Kuvasta 98 nähdään, että neutraaliliuoksen sinkkipitoisuus oli korkeammalla tasolla kokeen loppupuolella. Kuten aikaisemmissakin koeajoissa, sinkkipitoisuudessa esiintyi vaihtelua.

5.5.4 Ylitteen kirkkaus

Kuvassa 99 on esitetty KS1 ja KS2 ylitteiden kirkkaudet koesarjan 4 aikana.



Kuva 99. KS1 ja KS2 ylitteiden kirkkaudet koesarjan 4 aikana.

Kuvasta 99 nähdään, että KS1 ylitteen kirkkaus on toisen testiviikon alussa parempi kuin KS2 ylitteen kirkkaus. Molemmissa sakeuttimissa havaitaan ylitteen sakeneminen päivinä 2.2. ja 3.2. Kuitenkin, KS2 ylite pysyi sakeampana pidempään. Nyt molemmissa sakeuttimissa havaittiin toimintahäiriö, joka on tavallisesti yleisempi KS1:lla.

5.5.5 Koesarjan 4 havainnot

Parhain tilanne kipsinpoistoprosessissa toisella testiviikolla oli päivinä 1.2. ja 4.2. Mielenkiintoinen havainto oli, että KS1 alitteen kiintoainepitoisuus muuttui päivän 1.2. aikana melko paljon. Samaan aikaan myös sakeuttimien ominaispainoissa tapahtuu iso muutos. Tämä voi kertoa esimerkiksi siitä, että alitteen laadussa tapahtuu muutoksia. Alitteen mikroskooppikuvista huomataan, että klo 9:00 näytteessä oli enemmän pallomaisia partikkeleita kuin klo 15:00 näytteessä. Kello 09:00 näytteessä kiintoainepitoisuus oli 159 g/l, kun taas kello 15:00 näytteessä kiintoainepitoisuus oli 91,4 g/l. Samankaltainen trendi oli voimassa KS1:lla muutaman päivän ajan, mutta kiintoainepitoisuuden vaihtelu tasoittui kokeen lopussa.

Tämä tarkoittaa sitä, että ylikylläisyys oli todennäköisesti hyvin vaihtelevaa. Alitteen poistonopeus ei muuttunut merkittävästi tänä aikana. Myös kipsin poistumistehokkuus pysyi hyvänä. Päivän 4.2. hyvään tilanteeseen päästiin sen jälkeen, kun 3.2. lisättiin alitteen poistonopeutta. Tämä tehtiin KS1 ja KS2 alitteiden ominaispainojen ja kiintoaineiden nousujen vuoksi. Lisäksi 4.2. hyvää tilannetta edisti osaltaan korkea sinkkipitoisuus. Toisaalta osasyynä päivien 2.2. ja 3.2. neutraaliliuoksen korkeaan kalsiumpitoisuuteen voi olla hetkellisesti kohonnut liuoksen lämpötila, joka oli 30 astetta. Lisäksi päivinä 2.2. ja 3.2. havaittiin huokoisia palloja alitteessa, joihin voihin tarttua epäpuhtauksia ja näin ollen heikentää kipsin poistumistehokkuutta. Saman päivän SEM-kuvista havaittiin, että hienojakoiset kiteet olivat muodoltaan hyvin vaihtelevia, mikä voi kertoa epätasaisesta ylikylläisyydestä. Päivänä 3.2. puhdistamolta pumpatun liuoksen määrä vaihtui 340 m³/h:sta 320 m³/h:iin. On olemassa myös mahdollisuus sille, että liuosmäärien vaihtelu voi sekoittaa sakeuttimen suodoskerroksen, jolloin toimintahäiriö saa alkunsa.

Alitteen kiintoainepitoisuus nousi koesarjan 4 loppua kohden. Alitteiden kiintoainepitoisuudet olivat merkittävästi koholla, kun neutraaliliuoksen kalsiumpitoisuus nousi. Tässä tilanteessa myös sakeuttimien ominaispainot olivat hyvin korkealla, joten poistoja piti lisätä. Tämä pienensi alitteen kiintoainepitoisuutta ja näin myös neutraaliliuoksen kalsiumia.

Kiintoainepitoisuudet olivat matalalla huolimatta siitä, että alitteen ominaispaino oli korkea. Tämä havaittiin 20.1. klo 10:00, jolloin KS2 alitteen ominaispaino oli 1560 g/l ja kiintoainepitoisuus oli 365 g/l. Lisäksi KS1 ja KS2 kiintoainepitoisuuksissa oli iso ero, joka korostui erityisesti 3.2., jolloin KS2 alitteen kiintoainepitoisuus oli 310 g/l ja KS1 alitteen kiintoainepitoisuus oli 161 g/l. Samana päivänä KS2 ylitteen kirkkaus väheni merkittävästi.

5.6 Löydetyt korrelaatiot

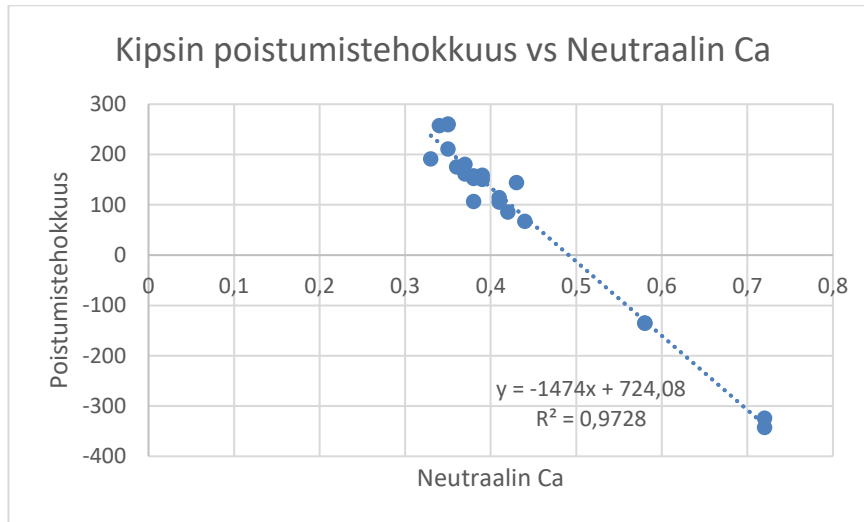
Tässä luvussa on esitetty kipsinpoiston koesarjojen datan perusteella löydettyjä korrelaatioita. On kuitenkin hyvä tiedostaa, että kipsinpoistoprosessiin vaikuttaa monta asiaa yhtä aikaa, ja nämä korrelaatiot eivät ole erityisen eksakteja. Ongelmat ovat prosessin takaisinkytkennässä ja pienessä kapasiteetissa.

5.6.1 Sakeuttimen toiminta

Koeajojen aikana neutraaliliuoksen kalsiumpitoisuus nousi hetkellisesti useamman kerran. Koesarjoissa 1 ja 2 KS1 havaittiin toimintahäiriö, jolloin sakeuttimen ylite oli sakeaa. Syynä tähän voi olla liian hienojakoiset kipsipartikkelit, jotka eivät laskeudu sakeuttimissa halutulla tavalla. Lisäksi syynä voi myös olla sakeuttimen suodoskerroksen toimintahäiriö. Koesarjassa 3 kipsin poistumistehokkuus ei ollut hyvällä tasolla juuri missään vaiheessa, ja tähän voi olla syynä prosessin olosuhteiden liialliset vaihtelut. Kokeellisen datan perusteella vaikuttaisi myös siltä, että koesarjan 3 aikana myös KS2 sakeuttimella oli toimintahäiriö. Koesarjan 4 päivänä 3.2. KS2 ylite oli hetken sakeampaa kuin KS1 ylite, mikä voi kertoa siitä, että KS2:lla oli tällä kertaa toimintahäiriö. KS2 alitteen kiintoainepitoisuus oli tuolloin huomattavan korkea.

Koesarjojen perusteella vaikuttaisi siltä, että liian matala tai liian korkea alitteen kiintoainepitoisuus voi aiheuttaa sakeuttimella toimintahäiriön. Toimintahäiriön syyksi on myös esitetty sakeuttimen suodoskerroksen sekoittumista.

Kuvassa 100 on esitetty kipsin poistumistehokkuuden korrelaatio neutraaliliuoksen kalsiumpitoisuuden kanssa.



Kuva 100. Koesarjan 1 neutraaliliuoksen Ca ja kipsin poistumistehokkuus.

Kuvasta 100 nähdään, että neutraaliliuoksen kalsiumpitoisuus korreloi suhteellisen hyvin kipsin poistumistehokkuuden kanssa. Neutraaliliuoksen kalsiumpitoisuutta voidaan siis hyvin pitää prosessin toimivuuden mittarina.

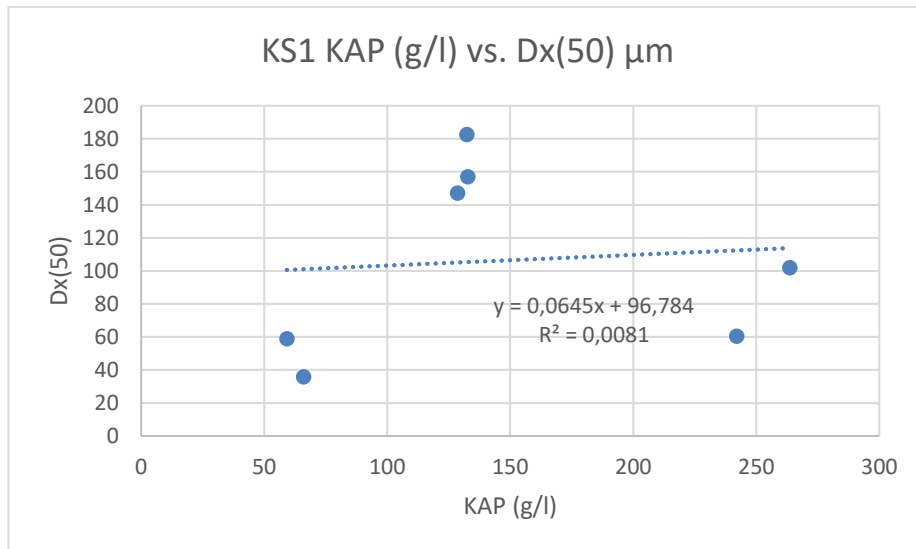
5.6.2 Partikkelikoon ja -muodon mahdollinen vaikutus kipsinpoiston tehokkuuteen

Kaikkien koesarjojen lopussa alitteessa oli enemmän pallomaisia kipsipartikkeleita kokeen loppua kohti. Koesarjoissa 2 ja 3 alitteen poistojen pienentämisen jälkeen pallomaiset partikkelit yleistyivät. SEM-kuvien perusteella isommat kipsikiteet ovat syntyneet levymäisten kipsikiteiden liimautuessa toisiinsa. Pallomaisissa kipsikiteissä oli havaittavissa hyvin isoja levyjä ja niiden päällä oli usein hyvin hienojakoisia kiteitä. Lisäksi pallomaiset kiteet olivat joko huokoisia kasaumia tai symmetrisiä kiinteitä palloja. Huokoisia palloja havaittiin päivinä 19.1., 2.2. ja 3.2. Kiinteitä palloja oli erityisesti päivinä 5.1. ja 3.2. Huokoinen pallo voi olla välivaihe, joka johtaa kiinteän pallon muodostumiseen. Näyttäisi siltä, että pallomaisen partikkelin muodostuminen vaatii pitkän viipymäajan. Esimerkiksi päivän 5.1. alite oli suurimmaksi osaksi pallomaista, kun alitetta oli poistettu hyvin vähän. Huukoisella pallolla on suurempi reaktiivinen pinta-ala, jolloin sekä kalsiumin että epäpuhtauksien tarttuminen on

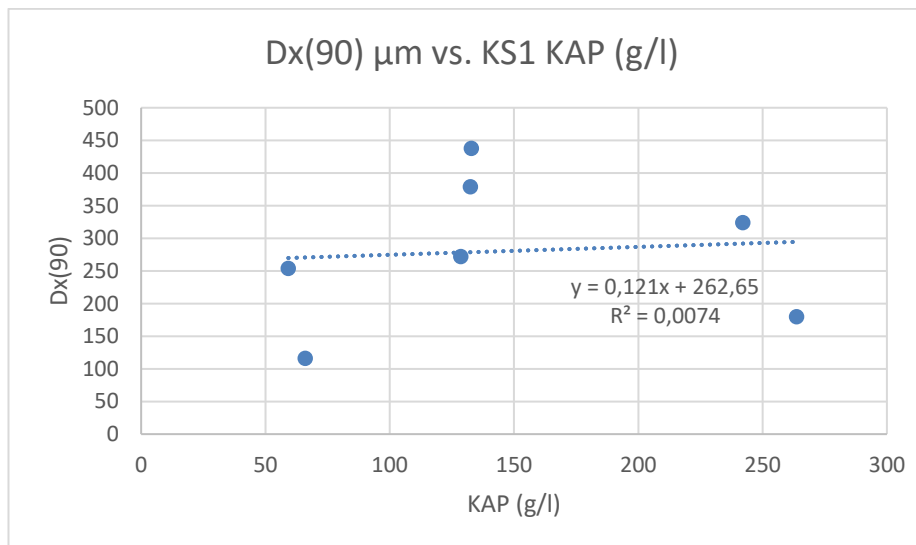
helpompaa. Tämä voisi omalta osaltaan selittää korkeat kalsiumpitoisuudet neutraaliliuoksessa päivinä, jolloin huokoisia palloja on esiintynyt alitteessa.

SEM-kuvien perusteella hienojakoiset kipsikiteet ovat rakenteeltaan vaihtelevasti levymäisiä tai neulasmaisia. Teoriassa on mainittu, että levymäisiä kiteitä muodostuu suuressa tai keskitasoisessa ylikylläisyydessä ja neulasmaisia kiteitä matalassa ylikylläisyydessä (Seewoo et al. 2004). Neulasmaisia kiteitä voi myös syntyä kiteytymisen loppuvaiheessa, jolloin ylikylläisyystaso on matalampi. Eri koeajojen sakeuttimien alitteiden mikroskooppikuvien ja SEM-kuvien perusteella hienojakoisten kiteiden muoto oli hyvin vaihtelevaa. Hienojakoisten kiteiden vaihteleva muoto voi osittain selittyä vaihtelevalla ylikylläisyystasolla. Toisaalta kiteiden muotoon voi vaikuttaa myös pH-arvo (Tang et al. 2020). Näin ollen, koesarjojen perusteella on vaikea sanoa, saostavatko neulasmaiset vai levymäiset kipsikiteet paremmin kipsiä liuoksesta.

Alitteen mikroskooppikuvat ja partikkelikokoanalyysit eivät ole kovin vertailukelpoisia, koska mikroskooppikuvien skaalaus ei ollut vakioitu. Partikkelikokoanalyysien luotettavuuteen voi myös vaikuttaa kiteiden epätasainen muoto, joka oli havaittavissa eri koesarjoissa. Partikkelikokojakaumien taulukoista 3-10 (Ks. Liite 1) nähdään, että partikkelien koot vaihtelivat hyvin laajalla skaalalla. Yleisesti ottaen, on hyvin haastavaa sanoa partikkelikokojen perusteella, mikä on toimiva kokojakauma kipsinpoistoprosessissa. Partikkelikokoanalyysien ja muiden seurattujen muuttujien väliltä ei löytynyt merkittäviä korrelaatioita. Esimerkkinä koesarjan 1 partikkelikokoanalyysien ja alitteen kiintoaineen väliset korrelaatiot, jotka ovat esitetty kuvissa 102 ja 103.

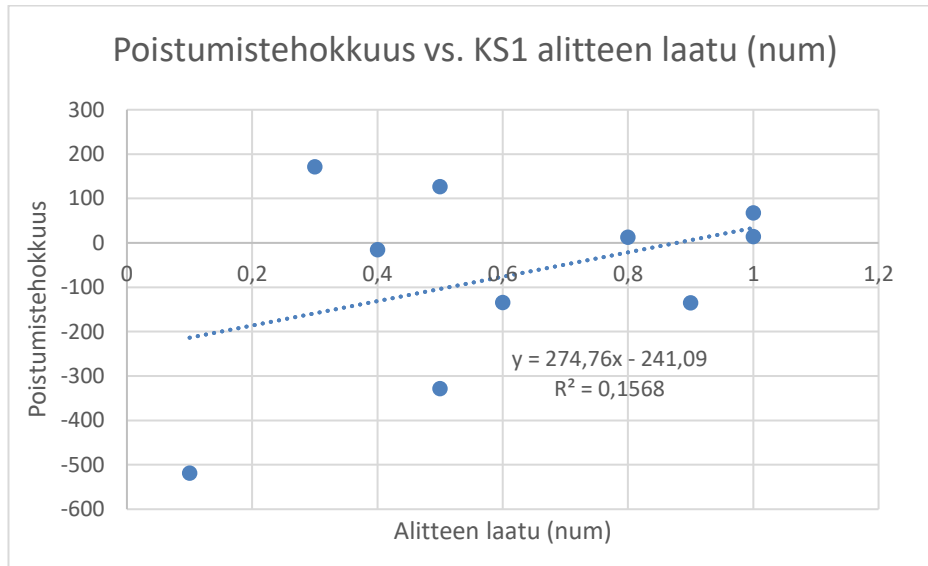


Kuva 101. Koesarjan 1 KS1 alitteen kiintoainepitoisuuden ja Dx(50) μm:n välinen korrelaatio.

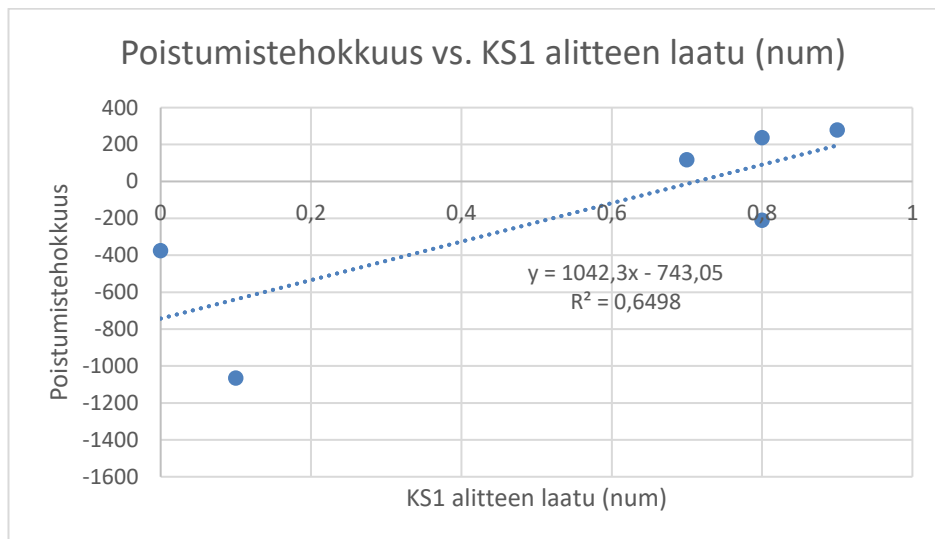


Kuva 102. Koesarjan 1 KS1 alitteen kiintoainepitoisuuden ja Dx(90) μm:n välinen korrelaatio.

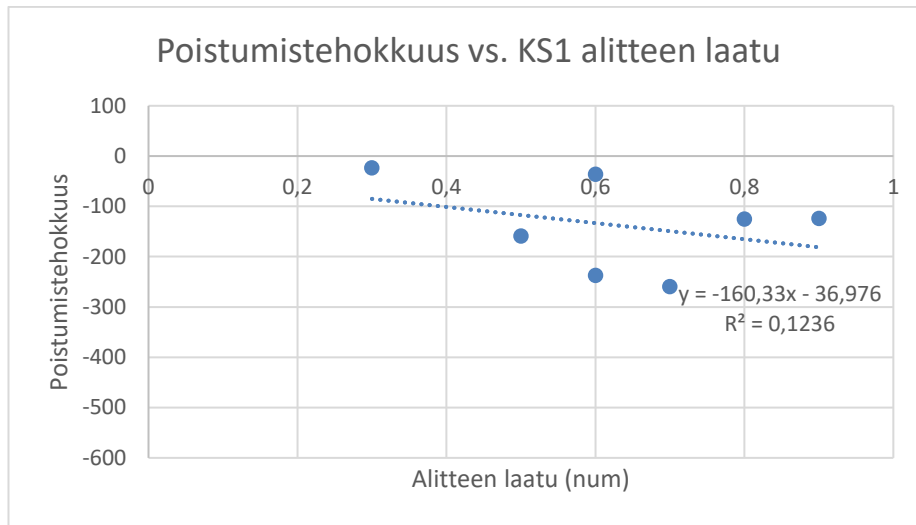
Alitteen laatu arvioitiin myös silmämääräisesti asteikolla 0-1. Kuvissa 103, 104 ja 105 on esitetty alitteen laadun korrelaatio kipsin poistumistehokkuuden kanssa.



Kuva 103. KS1 alitteen laadun vaikutus poistumistehokkuuteen koesarjan 1 aikana.



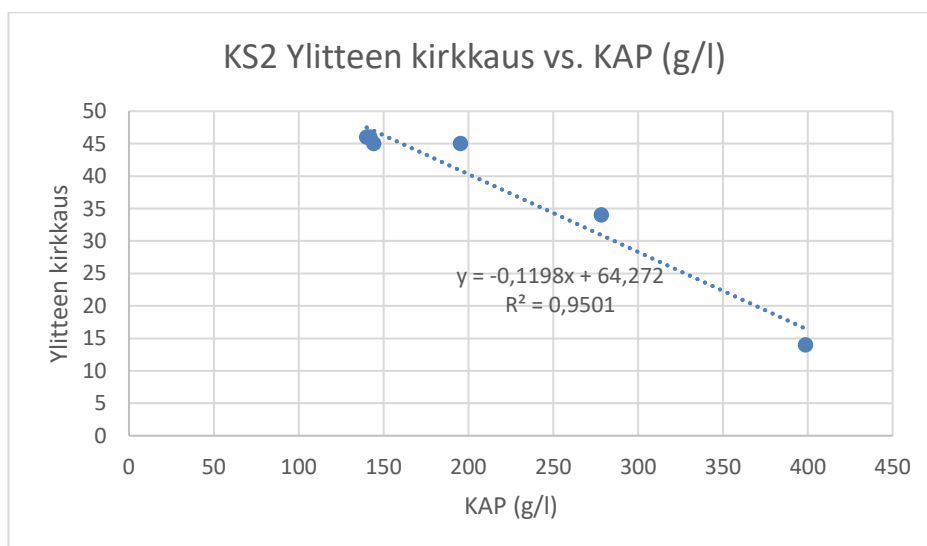
Kuva 104. KS1 alitteen laadun vaikutus poistumistehokkuuteen koesarjan 2 aikana.



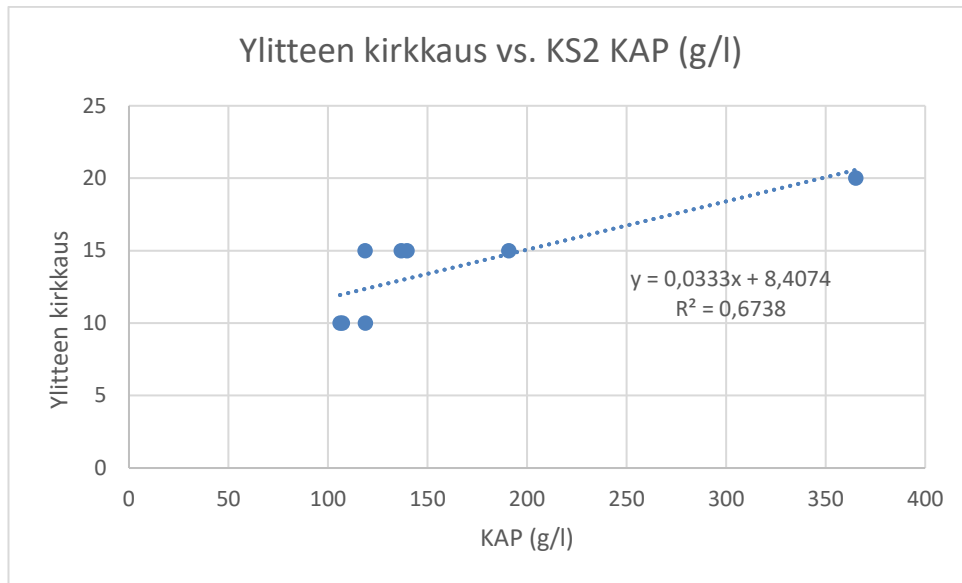
Kuva 105. KS1 alitteen laadun vaikutus poistumistehokkuuteen koesarjan 3 aikana.

Kuvista 103, 104 ja 105 huomataan, että korrelaatioiden suuruuksissa on iso ero koesarjojen 1 ja 2 välillä. Koesarjan 2 korrelaatio on suurempi kuin koesarjan 1. On siis vaikeaa sanoa, mikä merkitys alitteen laadulla on oikeasti kipsin poistumistehokkuuteen.

Alitteen kiintoainepitoisuudella vaikuttaisi olevan korrelaatioita KS1 ja KS2 ylitteiden kirkkauksien ja alitteen kiintoainepitoisuuden kanssa. Toisaalta, näiden korrelaatioiden suuruus vaihteli eri koesarjoissa. Esimerkkeinä kuvissa 106 ja 107 esiintyvät korrelaatiot.



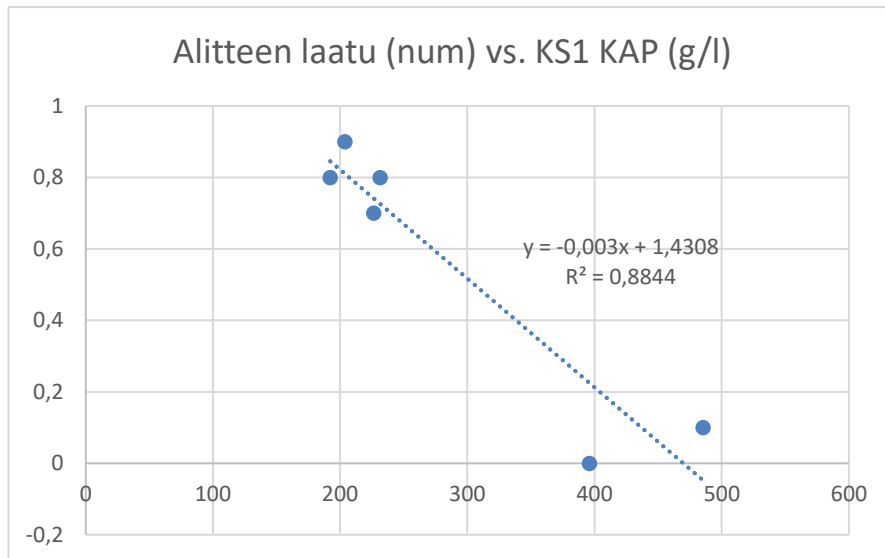
Kuva 106. KS2 ylitteen kirkkauden ja alitteen kiintoainepitoisuuden korrelaatio koesarjan 2 aikana.



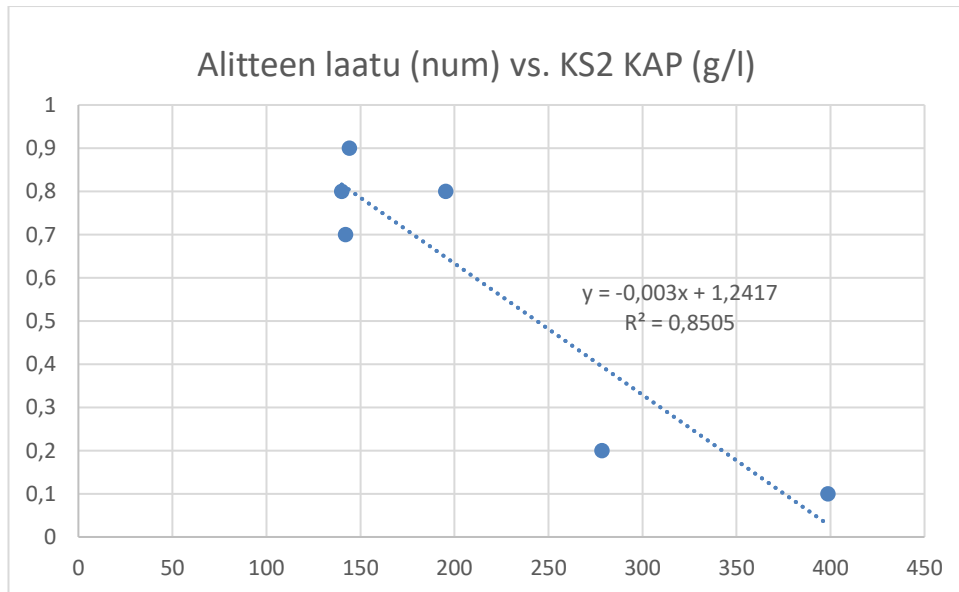
Kuva 107. KS2 ylitteen kirkkauden ja alitteen kiintoainepitoisuuden korrelaatio koesarjan 3 aikana.

Kuvasta 107 nähdään, että alitteen kiintoainepitoisuuden kasvaessa ylitteen kirkkaus pienenee. Toisaalta kuvassa 107 korrelaatio ei ole yhtä suuri kuin kuvassa 106. Kun katsotaan koesarjojen 2 ja 3 mikroskooppikuvia, koesarjassa 2 on havaittavissa selkeämpi kasvu pallomaisten partikkelien määrässä. Jos alite koostuu pelkästään pallomaisista partikkeleista, ylitteen kirkkaus todennäköisesti heikkenee.

Kuvissa 108 ja 109 esitetty alitteen laadun korrelaatio KS1 kiintoainepitoisuuden kanssa.



Kuva 108. KS1 alitteen laadun korrelaatio alitteen kiintoainepitoisuuden kanssa koesarjassa 2.



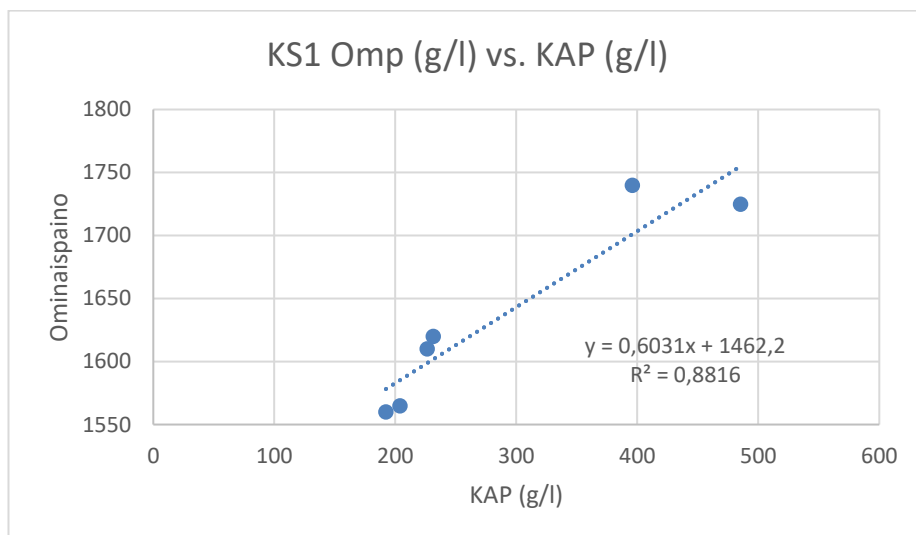
Kuva 109. KS2 alitteen laadun korrelaatio alitteen kiintoainepitoisuuden kanssa koesarjassa 2.

Kuvista 108 ja 109 huomataan, että alitteen laatu korreloi melko hyvin alitteen kiintoainepitoisuuden kanssa. Samankaltainen ilmiö havaittiin myös koesarjojen 1 ja 4 aikana. Koesarjassa 3 KS2 alitteen laatu ei korreloinut paljoa kiintoainepitoisuuden

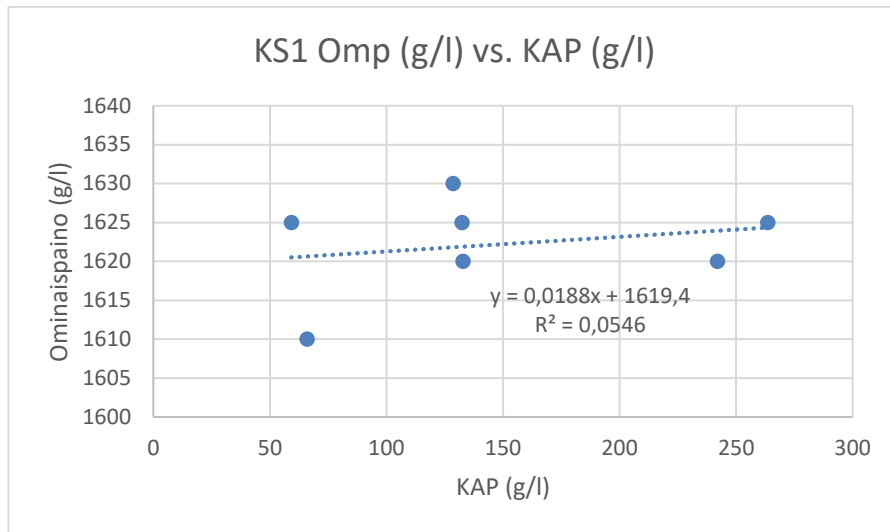
kanssa. Tähän voi olla syynä se, että koesarjan 3 aikana kipsin poistumistehokkuus oli muutenkin huonolla tasolla lähes koko viikon ajan.

5.6.3 Ominaispainot, kiintoaineet ja laskeumat

Sakeuttimien alitteiden kiintoaineet ja ominaispainot eivät vastanneet toisiaan täysin kokeiden aikana. Esimerkiksi ensimmäisen kokeen alussa ominaispaino oli lähes 1610 g/l, vaikka kiintoaine oli välillä 50-60 g/l. Toisaalta koesarjoissa 2 ja 4 alitteen kiintoainepitoisuus ja ominaispaino korreloivat hyvin keskenään. Lisäksi alitteen ominaispainon ja kiintoaineen korrelaatiot ovat hyvin sakeutinkohtaisia. Koesarjassa 2 alitteen kiintoainepitoisuus ja ominaispaino korreloivat parhaiten, kuten kuvasta 110 voidaan huomata.



Kuva 110. KS1 alitteen ominaispainon ja kiintoainepitoisuuden välinen korrelaatio koesarjan 2 aikana.



Kuva 111. KS1 alitteen ominaispainon ja kiintoainepitoisuuden välinen korrelaatio koesarjan 1 aikana.

Kuten kuvasta 111 nähdään, alitteen ominaispaino ja kiintoainepitoisuus eivät välttämättä korreloi yhtään keskenään. Myös myöhemmissä koesarjoissa huomattiin, että ominaispaino ei välttämättä korreloi alitteen laadun kanssa. Koesarjassa 1 ominaispaino pysyi hyvin tavoitteessa, toisin kuin muissa koesarjoissa. Koeajojen datan perusteella voidaan sanoa, että hyvään kipsinpoistotehokkuuteen pääseminen ei aina vaatinut sitä, että ominaispaino oli tavoitteessa. Tämä antaa viitteitä siitä, että ominaispainoon pohjautuva kipsinpoistoprosessin operointi ei ole riittävän tarkka. Alitteen kiintoainepitoisuus antaisi paremman kuvan siemenkiertoon syötettyjen ytimisen määrästä. Ominaispaino puolestaan sopisi paremmin kuvaamaan sakeuttimen pohjalla olevan kiintoaineen määrää yhdessä haran momentin kanssa.

Teoriassa on esitetty, että suuri ylikylläisyys edistää homogeenista nukleatiota, joka on ilmiönä harvinaisempi (Mullin 2001). On siis mahdollista, että siemenkiteitä syötetään liikaa liuoskiertoon, jolloin pieniä ytimiä muodostuu jatkuvasti ja ne jäävät neutraaliliuokseen. Koesarjojen perusteella sopivat kiintoaineet eri siemenkierroille on esitetty taulukossa 2.

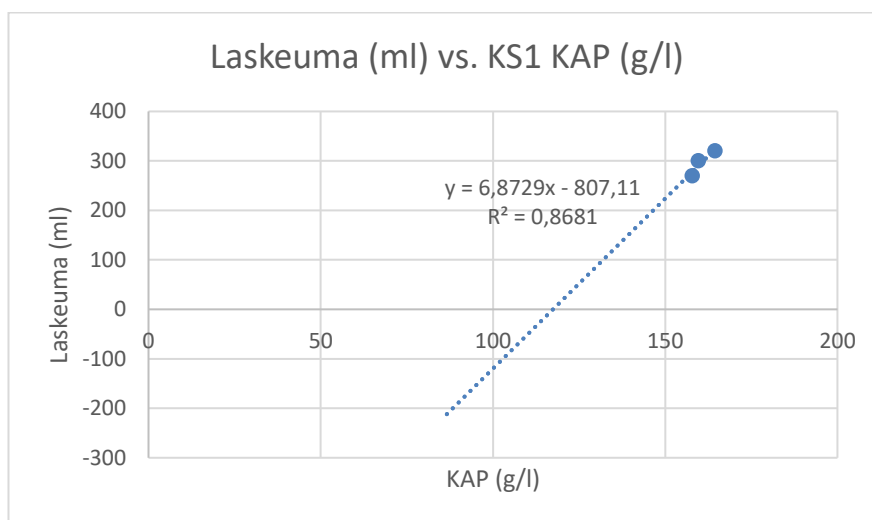
Taulukko 2. Ohjeelliset alitteen kiintoainepitoisuudet eri siemenkiertoille.

| | | | |
|--------------------------------|---------|---------|--------|
| Siemenkierto m ³ /h | 15 | 20 | 22 |
| Kiintoainepitoisuus (g/l) | 190-230 | 130-200 | 80-100 |

On kuitenkin muistettava, että taulukon 2 ohjeelliset alitteen kiintoainepitoisuudet ovat hyvin suuntaa antavia. Taulukon 2 pohjalta vaikuttaisi kuitenkin siltä, että pienemmällä alitteen kiintoainepitoisuudella kannattaisi ajaa suurempaa siemenkiertoa ja suuremmalla alitteen kiintoainepitoisuudella puolestaan pienempää siemenkiertoa. Näin voidaan hallita ylikylläisyyttä ja ehkäistä homogeeninen ydintyminen.

Toisaalta, kokeellisen datan perusteella tehtyjen korrelaatioiden perusteella alitteen kiintoaineiden ja kipsin poistumistehokkuuden välillä on vain vähäisiä korrelaatioita. Poikkeuksena on koesarja 2, jossa korrelaatiota on enemmän.

Datan perusteella sakeuttimien alitteiden laskeumat ja kiintoainepitoisuudet korreloivat hyvin keskenään. Tämä ilmiö toistui lähes kaikissa koesarjoissa, poislukien koesarjassa 3. Kuvassa 112 on esitetty KS1 laskeuman ja alitteen kiintoainepitoisuuden korrelaatio koesarjan 4 aikana.

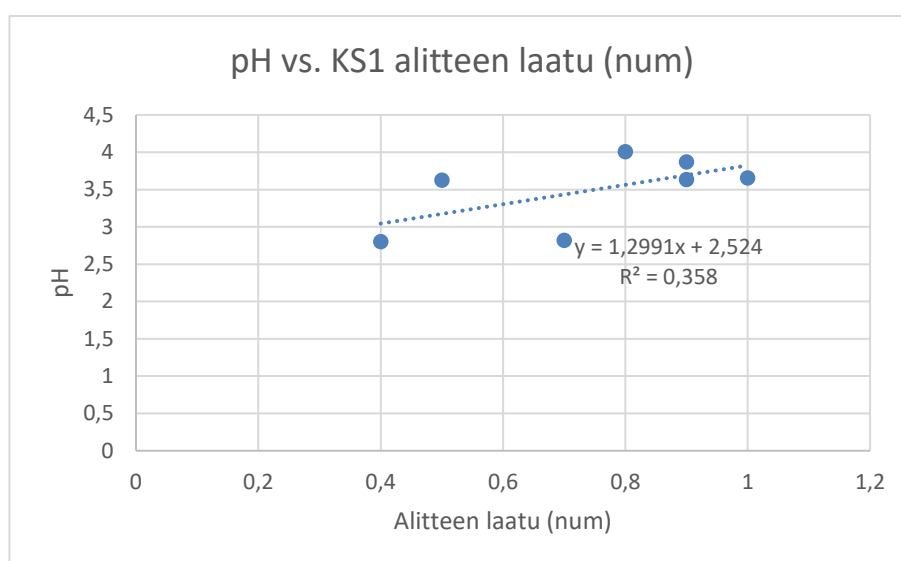


Kuva 112. Laskeuman ja KS1 alitteen kiintoainepitoisuuden korrelaatio koesarjan 4 aikana.

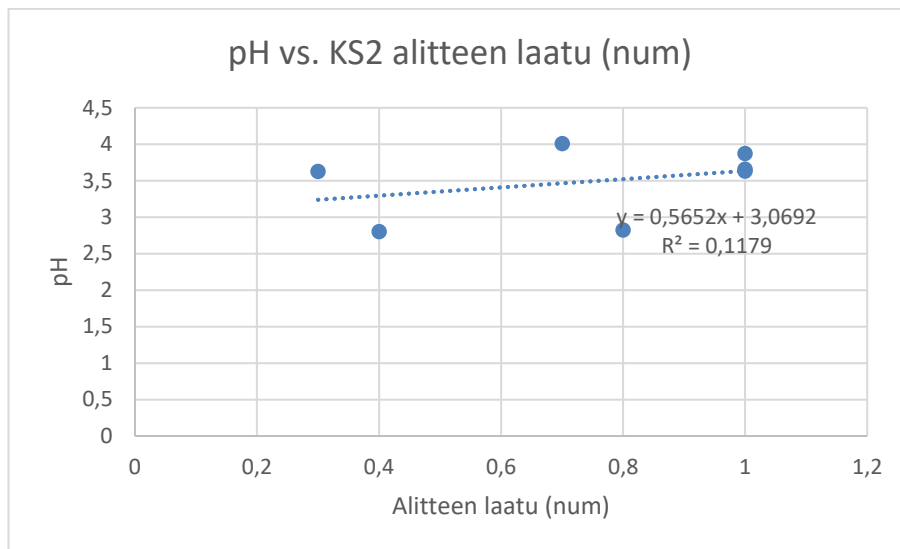
Kuvan 112 perusteella vaikuttaisi siltä, että laskeuma on hyvä mittari arvioimaan alitteen kiintoainepitoisuutta ja sitä kautta laatua.

5.6.4 pH:n ja lämpötilan vaikutus alitteen laatuun

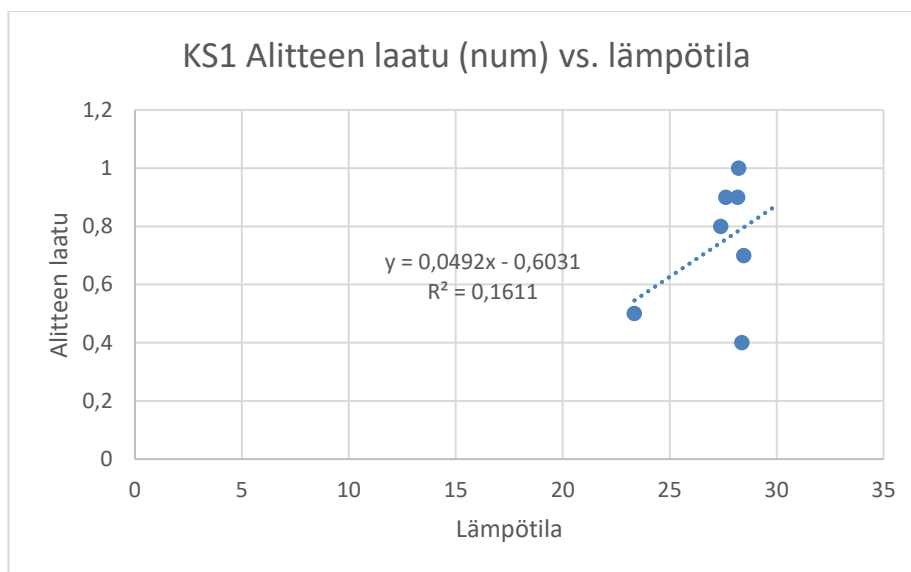
pH:n vaikutusta alitteen laatuun on vaikea sanoa koesarjojen perusteella, sillä nykyisessä pH-säädössä esiintyy niin paljon vaihtelua. pH:ssa on havaittavissa jaksollista vaihtelua välillä 2,0-4,5. Muutos pH:ssa voi olla siis hyvin suuri. Toisaalta alla olevista kuvista voidaan nähdä, että pH:lla voi olla pieni vaikutus alitteen laatuun. Tämä korrelaatio tosin vaihteli eri koesarjoissa, esimerkiksi koesarjassa 2 korrelaation suuruus oli luokkaa 0,06. Lämpötilan tiedetään vaikuttavan kipsin liukoisuuteen, mutta alitteen laatuun kohdistuva vaikutus on todennäköisesti hyvin vähäinen. Teoriassa on esitetty, että lämpötila voi muuttaa kipsikiteen muotoa ja pintaenergiaa. Kuvissa 113-116 on esitetty pH:n ja lämpötilan vaikutus alitteen laatuun koesarjassa 1.



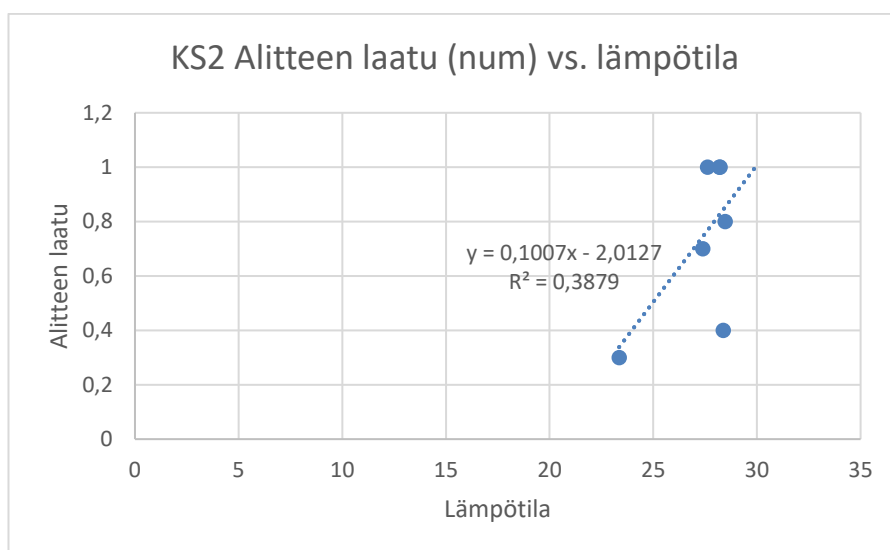
Kuva 113. pH:n ja KS1 alitteen laadun välinen korrelaatio koesarjan 1 aikana.



Kuva 114. pH:n ja KS2 alitteen laadun välinen korrelaatio koesarjan 1 aikana.



Kuva 115. Lämpötilan ja KS1 alitteen laadun välinen korrelaatio koesarjan 1 aikana.



Kuva 116. Lämpötilan ja KS1 alitteen laadun välinen korrelaatio koesarjan 1 aikana.

Kuvista 115 ja 116 nähdään, että myös lämpötilalla voi olla pieni vaikutus alitteen laatuun. Tässäkin korrelaatioiden suuruus vaihteli merkittävästi koesarjojen aikana, joten tarkkaa vaikutusta ei voida määrittää.

Kaiken kaikkiaan, korrelaatioiden suurien vaihteluiden vuoksi voidaan sanoa, että merkittäviä korrelaatioita ei prosessidatan perusteella löytynyt.

6 JOHTOPÄÄTÖKSET

Tässä luvussa on tarkoituksena käydä läpi tärkeimmät johtopäätökset, joita voidaan tehdä koesarjoista saadun datan perusteella. Lisäksi tässä luvussa vastavaan myös johdannossa esitettyihin tutkimuskysymyksiin. Lopuksi esitetään prosessinkehitysideoita, joita voisi harkita tulevaisuudessa.

Ylikylläisyystasolla voi olla vaikutusta alitteen laatuun. Tämä voidaan huomata erityisesti koesarjan 3 aikana, jolloin kipsikiteiden muoto on epätasaista. Tällöin myös KS1 alitteen kiintoainepitoisuus vaihteli, jolloin ylikylläisyystaso vaihtelee. Alitteen viipymäaika sakeuttimessa voi vaikuttaa alitteen laatuun. Jos alitteen poistonopeuksia vähennetään ja niitä ei nosteta takaisin riittävän isolle tasolle pitkään aikaan, sakeuttimeen jääneet levymäiset hienojakoiset kiteet muodostavat palloja ajan kuluessa. Muutos hienojakoisista kiteistä pallomaisiksi partikkeleiksi voi olla hyvin nopea. Toisaalta koeajojen perusteella näyttäisi siltä, että pallomaisten partikkelien osuus alitteessa kasvaa ajan myötä kaikesta huolimatta.

Ylikylläisyyden hallinnan kannalta on myös tärkeää sovittaa kiintoainepitoisuus sopivaan siemenkiertoon. Siemenkierron määrä tulisi suhteuttaa alitteen kiintoainepitoisuuteen ja puhdistamolta syötetyn liuoksen määrään. Riskinä on, että tiheää alitetta syötetään siemenkiertoon liikaa, kuten koesarjan 2 loppupuolella päivänä 5.1. todennäköisesti tapahtui. Tällöin ydintyminen voi olla homogeenista, jolloin muodostuu paljon pieniä ytimiä, jotka eivät laskeudu sakeuttimissa. Jos ominaispainot ja/tai kiintoaine nousevat äkillisesti, alitteen poistoja olisi hyvä alkaa lisämään heti. Näin pyritään estämään liiallinen pallomaisten partikkelien muodostuminen. Ominaispainolle yläraja olisi välillä 1650-1700 g/l ja alitteen kiintoainepitoisuudelle yli 300 g/l. Lisäksi on myös hyvä seurata haran momenttia liiallisen alitekuorman havaitsemiseksi. Jos alitteen kiintoainepitoisuus ja/tai ominaispaino on matalalla tasolla, siemenkiertoa voi nostaa ja alitteen poistoa vähentää hetkeksi. Alaraja ominaispainolle on noin 1500 g/l ja kiintoaineelle noin 50 g/l. Niin sanottu "kultainen keskitie" prosessille voi sijaita näiden arvojen välissä, mutta sitä on koeajojen perusteella hankala määrittää. Lisäksi koesarjojen perusteella voidaan todeta, että prosessin tilanne voi elää hyvin paljon jopa viikon sisällä.

SEM-kuvissa näkyy paljon levymäisiä kiteitä ja neulasmaisia kiteitä. Nämä ovat todennäköisesti tuoreita kipsikiteitä, jotka ovat vasta saostuneet liuoksesta. Pallomaiset kiteet sen sijaan ovat muodostuneet niin, että levymäiset kiteet ovat ajan saatossa liimautuneet toisiinsa muodostaen palloja. SEM-kuvissa näkyy myös levymäisten kiteiden huokoisia ryppäitä. Nämä voivat olla pallojen esiasteita. Kiteiden muuntuminen pallomaisiksi partikkeleiksi voi tapahtua melko nopeasti, noin 1-2 päivässä. Esimerkiksi koesarjassa 4 alitteen laatu muuttui kohtalaiselta tasolta huonoksi päivän 3.2. aikana.

Koeajojen perusteella vaikuttaisi siltä, että sekä pallomaiset että hienojakoiset kiteet alitteessa ovat tarpeellisia prosessin toimivuuden kannalta. Pallomaiset kiteet auttavat ylläpitämään hyvät laskeutumisominaisuudet ja hienojakoiset kiteet saostavat kipsiä liuoksesta. Toisaalta, jos alitteessa on pelkkää hienojakoista kidettä tai pallomaisia partikkeleita, kipsinpoiston tehokkuus voi laskea huomattavasti. Liian hienojakoinen kideaines ei laskeudu sakeuttimessa riittävän nopeasti ja liian pallomainen kideaines ei saosta kipsiä liuoksesta tarpeeksi, vaan kipsiä jää liuokseen.

6.1 Kehitysehdotukset

Alitteen kiintoaineen mittaus parempi tapa kontrolloida ylikylläisyyttä kuin ominaispainojen seuraaminen. Ominaispainomittauksia ei voida pitää luotettavana eivätkä ne kerro alitteen laadusta juuri mitään. Alitteen kiintoainepitoisuuden online -mittarin käyttöönotto voisi olla seuraava askel prosessin kehittämisessä. Jos ominaispainoja päätetään seurata, ominaispainon näytteenottoon voisi tehdä tarkemmat ohjeet. Tarkempiin ohjeisiin voisi kuulua ohjeistus venttiilin avauksesta ja alitteen juoksutusajasta ennen näytteen ottoa. Alitteesta voisi myös ottaa tiheämmin mikroskooppikuvia kuin vain kerran viikossa. Tämä auttaisi antamaan paremman kuvan siitä, mihin suuntaan prosessissa ollaan menossa. Mikroskooppikuvan yhteyteen voisi liittää jonkinlaisen asteikon, josta voi nähdä kiteiden koon. Alitteen laatukontrollia ajatellen partikkelikokojen määrittäminen päälaboratoriossa voisi silloin tällöin olla tarpeen. Vaikka koesarjoissa ei löytynyt suoria korrelaatioita alitteen laadun ja partikkelikoon välille, voisi niille saadan paremman vastaavuuden, jos alitteen mikroskooppikuvauksessa käytettäisiin kokoasteikkoa.

Seuraavia vaihteita kipsinpoistoprosessin kehittämässä voisivat olla esimerkiksi kokeet flokkulantin lisäykseen liittyen, siemenkierron vaiheistuksen kokeileminen tai säätöpiirien parantaminen, jotta prosessissa tapahtuviin muutoksiin voitaisiin reagoida nopeammin. Siemenkierron vaiheistuksella tarkoitetaan sitä, että lisättäisiin toinen siemenkiertolinja valittuun kohtaan prosessissa. Tämä kytkentäkohta voisi esimerkiksi olla neutraaliliuoksen jäähdystornien jälkeen. Lisäksi olisi hyvä pohtia tarkemmin ylikylläisyyden hallintaa prosessissa, ja näin ollen etsiä sopiva kiintoainepitoisuuden ja siemenkierron yhdistelmä. Yhtenä tärkeänä huomiona voisi nostaa myös sen, että kipsinpoistoprosessin hallinnassa oli usein paljon haasteita koeajojen aikana. Haasteet näkyivät siinä, että jos jotkut ajoparametrit toimivat yhdessä koesarjassa, seuraavassa koesarjassa tilanne saattoi olla päinvastainen. Lisäksi merkittäviä korrelaatioita koesarjojen eri muuttujien välillä ei juurikaan löytynyt. Tämä kertoo siitä, että prosessista saadaan hyvin dataa, mutta sen hyödyntämismahdollisuudet ovat rajalliset. Haasteet koesarjojen aikana olivat luultavasti peräisin kipsinpoistoprosessin liian pienestä kapasiteetista, jonka vuoksi prosessi on herkkä pienillekin muutoksille. Kapasiteetin lisääminen esimerkiksi kolmannella sakeuttimella olisi yksi vaihtoehto.

7 YHTEENVETO

Tässä työssä oli tarkoituksena parantaa kipsinpoistoprosessin tehokkuutta optimoimalla kipsisakeuttimen alitekiertoa. Kipsinpoistoprosessi on tärkeä osa sinkkielektrolyysiä, sillä siinä poistetaan liuoksesa ylimääräinen kalsium, joka aiheuttaa tyypillisesti ongelmia päätyessään elektrolyysiosastolle. Työn teoriaosuudessa todettiin, että alitteen laadun kannalta merkittävimmät prosessiparametrit ovat lämpötila, pH ja korkeatasoinen ja -laatuinen siemenkierto. Siemenkierrolla pyritään eliminoimaan induktioaika, joka edeltää saostumista, sillä kipsi alkaa saostumaan suoraan valmiiden kiteiden pinnoille. Lisäksi siemenkierron tehtävä on nostaa kalsiumpitoisuus kalsiumin liukoisuustasolle. Ylikylläisyys on näin ollen merkittävä tekijä kipsinpoiston toiminnassa.

Työn kokeellinen osuus koostui neljästä koesarjasta, jotka olivat tuotantomittakaavaisia kokeita Boliden Kokkola Oy:n kipsinpoistoprosessissa. Koesarjat perustuivat sakeuttimien siemenkiertojen muuttamiseen. Sakeuttimien ominaispaino ja neutraaliliuoksen lämpötila pyrittiin pitämään vakioina. Koesarjoista saadut tulokset olivat prosessin mittausdataa, KS1 ja KS2 alitenäytteiden kiintoainepitoisuuksia ja mikroskooppikuvia. Lisäksi valituista alitenäytteistä otettiin SEM-kuvat.

Työn tuloksia analysoitaessa kävi ilmi, että prosessin tilanne voi vaihdella hyvinkin nopeasti viikon aikana. Näin ollen myös alitteen laadussa voi tapahtua isoja muutoksia lyhyessä ajassa. Pallomaisten partikkelien syntyyn voivat vaikuttaa pitkä viipymäaika ja flokkulantin liimaava vaikutus. Jos toisessa koesarjassa pystyttiin määrittämään hyvät olosuhteet prosessille, eivät ne välttämättä toistuneet seuraavassa koesarjassa. Korrelaatioiden suuruudet vaihtelivat myös eri koesarjoissa ja jopa sakeuttimien välillä. Näin ollen optimaalisten ajomallien löytäminen prosessille on erittäin haastavaa. Tulosten perusteella pystyttiin kuitenkin määrittämään varovaiset ylä- ja alarajat prosessiparametreille. Joka tapauksessa kannattavinta olisi kehittää prosessia nykyisestä, esimerkiksi kapasiteettia kasvattamalla ja mittaamalla alitteen kiintoainepitoisuutta.

LÄHDELUETTELO

Adams J., Papangelakis V., 2000, Gypsum Scale Formation in Continuous Neutralization Reactors, Canadian Metallurgical Quarterly, 39(4), pp. 421-432.

Boliden Kokkola Oy., Tuotantoprosessi, 2021, Boliden Intranet, [sisäinen julkaisu]

Boliden Kokkola Oy., 2021, [sisäinen julkaisu]

Boliden Odda AS., 2021, [sisäinen julkaisu]

Choi J., Lee T., Cheng Y., Cohen Y., 2019, Observed Crystallization Induction Time in Seeded Gypsum Crystallization, Industrial and Engineering Chemistry Research, 58(51), pp. 23359-23365.

Cronje I.A., 2020, An Investigation Into Treatment Options To Improve The Performance Of Re-used Seed Crystals For Gypsum Precipitation In The Presence Of An Anti-scalant, Stellenbosch University

Demopoulos G., 2009, Aqueous Precipitation and Crystallization for the Production of Particulate Solids with Desired Properties, 96(3), pp. 199-214.

Dirksen, J.A, Ring, T.A., 1991, Fundamentals of Crystallization: Kinetic Effects on Particle Size Distributions and Morphology. Chemical Engineering Science, 46, pp. 2389-2427.

Dundon M.L., Mack E., 1923, The Solubility And Surface Energy of Calcium Sulfate, The Journal Of American Chemical Society, 11(45).

Dutrizac J.E., 2002, Calcium Sulphate Solubilities in Simulated Zinc Processing Solutions, Hydrometallurgy, 65, pp. 109-135.

Fremstilling av sink, 2019, Boliden Odda AS

Hirsi T., Salonen P., Vaarno J., 2013, Outotec Cooling Towers Provide Cooling Efficiency And Low Emissions In Gypsum Removal In SX Plants, The Southern African Institute of Mining and Metallurgy.

Hirsi T., Saxén, B., 2020, The Minerals, Metals & Materials Society 2020, A. Siegmund et al. (eds.), PbZn 2020: 9th International Symposium on Lead and Zinc Processing, The Minerals, Metals & Materials Series.

Jones A.G., 2002, Crystallization Process Systems, Department of Chemical Engineering, (UCL) University College London, London, UK.

Lassi U., 2021, Pintakemia, kurssin luentomateriaalit, Oulun yliopisto.

Liu S-T., Nancollas G.H., 1970, The Kinetics of Crystal Growth of Calcium Sulfate Dihydrate, Journal of Crystal Growth, North-Holland Publishing, Amsterdam, 6, pp. 281-289

Metso Outotec, 2017, Mining and Metals blog, Advanced thickener control, [verkkodokumentti] Saatavissa: [Advanced thickener control - Metso Outotec \(mgroup.com\)](https://mgroup.com) [Viitattu 30.11.2021]

Montgomery D.C., 2013, Design and Analysis of Experiments, Eighth Edition, Arizona State University, USA.

Mullin J.W., 2001, Crystallization Fourth Edition, University of London.

Mäenpää J., 2008, Kipsin poiston toiminnan tehostaminen 2007-2008, Boliden Kokkola Oy, [sisäinen julkaisu].

Nancollas G.H., Eralp A., Gill J.S., 1978, Calcium Sulphate Scale Formation: A Kinetic Approach, State University of New York, Buffalo, N.Y.

Nancollas G.H., Reddy M.M., 1974, The Kinetics of Crystallization of Scale-Forming Minerals, Society of Petroleum Engineer Journal, State University of New York at Buffalo, Buffalo. N.Y.

Oja M., 2006, Mekaanista Prosessitekniikkaa Materiaalitekniikan Opiskelijoille, Kurssin Luentomoniste, Teknillinen Korkeakoulu, Materiaalitekniikan osasto, Mekaanisen prosessi- ja kierrätystekniikan laboratorio.

Owen A., Nguyen T., Fawell P., 2009, The Effect of Flocculant Solution Transport and Addition Conditions On Feedwell Performance in Gravity Thickeners, International Journal of Mineral Processing, 93(2), pp. 115-127.

Seewoo S., Van Hille R., Lewis A., 2004, Aspects of Gypsum Precipitation in Scaling Waters, Hydrometallurgy., 75(1-4), pp. 135-146.

Shen L., Sippola H., Li X., Lindberg D., Taskinen P., 2019, Thermodynamic Modeling of Calcium Sulfate Hydrates in the CaSO₄-H₂O System from 273.15 to 473.15 K with Extension to 548.15 K, Journal of Chemical and Engineering Data, 64(6), pp. 2697-2709.

Smith B.R., Sweett F., 1970, The Crystallization of Calcium Sulfate Dihydrate, Division of Chemical Engineering, C.S.I.R.O, Australia

Tang S., Ji Y., Ge K., 2020, Crystallization Kinetics and Mechanisms of Calcium Sulfate Dihydrate: Experimental Investigation and Theoretical Analysis, Industrial and Engineering Chemistry Research, 59(50), pp. 21676-21684

Van Driessche A., Stawski T., Benning L., Kellermeier M., 2017, Calcium Sulfate Percipitation Throughout Its Phase Diagram, New Perspectives on Mineral Nucleation and Growth, pp. 227-256.

Vielma T., 2019, Thermodynamic Properties of Concentrated Zinc Bearing Solutions, University of Oulu Graduate School, University of Oulu, Faculty of Technology, Kokkola University Consortium Chydenius.

WO 2017/109278 A1, 2017, Removal of Gypsum from Leach Solution, World Intellectual Property Organization, 15 s. [WO2017109278A1.pdf \(storage.googleapis.com\)](#) [viitattu 30.11.2021].

8 LIITTEET

LIITE 1. KS-alitteen partikkelikokojakaumat.

LIITE 2. Neutraaliliuoksen lämpötila kokeiden aikana.

LIITE 3. Neutraaliliuoksen pH kokeiden aikana.

LIITE 1. KS-alitteen partikkelikokojakaumat

Taulukko 3. Koesarjan 1 KS1 alitenäytteiden raekokojakaumat.

| Päivämäärä ja aika | Dx(10) μm | Dx(20) μm | Dx(50) μm | Dx(80) μm | Dx(90) μm |
|-------------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| 27.12.2021 klo 10:00 | 9,55 | 18,1 | 182,5 | 316,5 | 379 |
| 27.12.2021 klo 20:00 | 16,5 | 29,6 | 157 | 343 | 437,5 |
| 28.12.2021 klo 10:00 | 9,42 | 14,9 | 35,8 | 82,3 | 116,0 |
| 29.12.2021 klo 10:00 | 20,1 | 29,1 | 58,9 | 164 | 254 |
| 30.12.2021 klo 10 | 38,3 | 68,1 | 147 | 230 | 272 |
| 30.12.2021 klo 14 | 9,03 | 14,5 | 60,4 | 256,6 | 324 |
| 31.12.2021 Klo 10 | 28,8 | 53,3 | 102 | 153 | 180 |

Taulukko 4. Koesarjan 1 KS2 alitenäytteiden raekokojakaumat.

| Päivämäärä ja aika | Dx(10) µm | Dx(20) µm | Dx(50) µm | Dx(80) µm | Dx(90) µm |
|-------------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| 27.12.2021 klo 10:00 | 32,7 | 50,0 | 116 | 279 | 360 |
| 27.12.2021 klo 20:00 | 11,15 | 19,2 | 82,1 | 251 | 319 |
| 28.12.2021 Klo 10 | 7,9 | 11,9 | 26,7 | 56,1 | 75,6 |
| 29.12.2021 Klo 10 | 11,8 | 20,7 | 51,0 | 87,4 | 107 |
| 30.12.2021 klo 10 | 49,4 | 83,6 | 189 | 304 | 363 |
| 30.12.2021 Klo 14 | 9,145 | 14,25 | 42,5 | 221 | 301,5 |
| 31.12.2021 Klo 10 | 66,9 | 145 | 261 | 368 | 425 |

Taulukko 5. Koesarjan 2 KS1 alitenäytteiden raekokojakaumat.

| Päivämäärä ja aika | Dx(10) μm | Dx(20) μm | Dx(50) μm | Dx(80) μm | Dx(90) μm |
|--------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| 3.1.2022 klo 14 | 15,7 | 24,8 | 50 | 89,8 | 114,5 |
| 4.1.2022 klo 10 | 36,6 | 52,9 | 104 | 271 | 373 |
| 4.1.2022 klo 14 | 34,6 | 63,8 | 136 | 264,5 | 351 |
| 5.1.2022 klo 10 | 32,6 | 54,8 | 185 | 281 | 329 |
| 5.1.2022 klo 14 | 56,7 | 120,5 | 238 | 331,5 | 380,5 |

Taulukko 6. Koesarjan 2 KS2 alitenäytteiden raekokojakaumat.

| Päivämäärä ja aika | Dx(10) μm | Dx(20) μm | Dx(50) μm | Dx(80) μm | Dx(90) μm |
|--------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| 3.1.2022 klo 10 | 18,9 | 34,3 | 78,9 | 159 | 234 |
| 3.1.2022 klo 14 | 8,5 | 12,8 | 28,6 | 61,2 | 93,3 |
| 4.1.2022 klo 10 | 23,4 | 38,9 | 80,6 | 159 | 221 |
| 4.1.2022 klo 14 | 31,9 | 45,1 | 83,5 | 178 | 255 |
| 5.1.2022 klo 10 | 39,8 | 70,3 | 285,5 | 440 | 522,5 |
| 5.1.2022 klo 14 | 39,2 | 62,2 | 228 | 379 | 452,5 |

Taulukko 7. Koesarjan 3 KS1 alitenäytteiden raekokojakaumat.

| Päivämäärä ja aika | Dx(10) μm | Dx(20) μm | Dx(50) μm | Dx(80) μm | Dx(90) μm |
|---------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| 18.1.2022 klo 10 | 20,2 | 41,9 | 161,5 | 315,5 | 395,5 |
| 18.1.2022 klo 14 | 16,9 | 38,9 | 199,7 | 543,7 | 1493,3 |
| 19.1.2022 klo 10 | 23,1 | 37,8 | 105,3 | 347,3 | 719 |
| 19.1.2022 klo 14 | 55,2 | 82,7 | 178,5 | 360,5 | 488,5 |
| 20.1.2022 klo 10 | 57,9 | 83,4 | 160 | 263 | 319,5 |
| 20.1.2022 klo 14 | 51,9 | 80,6 | 177,5 | 320 | 398,5 |

Taulukko 8. Koesarjan 3 KS2 alitenäytteiden raekokojakaumat.

| Päivämäärä ja aika | Dx(10) μm | Dx(20) μm | Dx(50) μm | Dx(80) μm | Dx(90) μm |
|---------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| 18.1.2022 klo 10 | 41,6 | 64,3 | 142 | 1285 | 1915 |
| 18.1.2022 klo 14 | 46,6 | 72,2 | 191,3 | 980,7 | 1783,3 |
| 19.1.2022 klo 10 | 24,3 | 41,7 | 158,7 | 451 | 1310 |
| 19.1.2022 klo 14 | 46,3 | 74,9 | 149,5 | 289,5 | 411 |
| 20.1.2022 klo 10 | 46,3 | 82,3 | 162 | 251,5 | 299,5 |
| 20.1.2022 klo 14 | 45,7 | 66,7 | 118,7 | 182 | 216,3 |

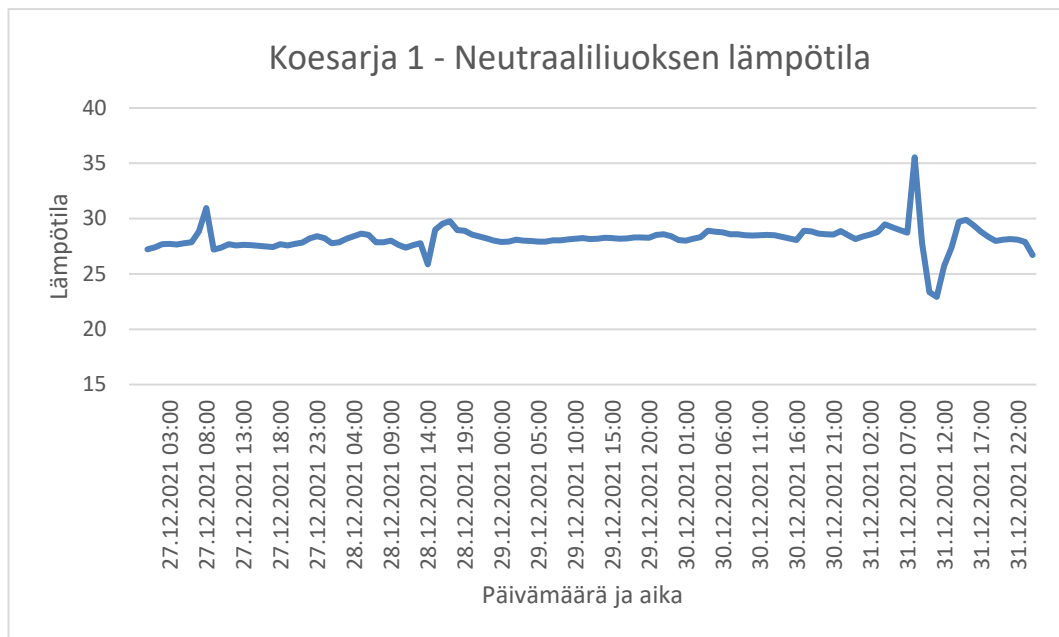
Taulukko 9. Koesarjan 4 KS1 alitenäytteiden raekokojakaumat.

| Päivämäärä ja aika | Dx(10) μm | Dx(20) μm | Dx(50) μm | Dx(80) μm | Dx(90) μm |
|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| 31.01.2022 klo 9 | 11,7 | 18,8 | 44,9 | 89,5 | 117 |
| 31.01.2022 klo 15 | 13,1 | 21,6 | 53,1 | 106,4 | 143,7 |
| 01.02.2022 klo 9 | 16,2 | 28,8 | 71,1 | 141 | 194,5 |
| 01.02.2022 klo 15 | 13,8 | 23,2 | 58,4 | 117,3 | 165 |
| 02.02.2022 klo 9 | 20,1 | 37 | 92,7 | 161,7 | 200,7 |
| 02.02.2022 klo 15 | 29,3 | 49,8 | 106 | 221,5 | 303 |
| 03.02.2022 klo 9 | 30,8 | 58,6 | 137,5 | 214 | 254,5 |
| 03.02.2022 klo 15 | 49,6 | 112 | 205 | 296 | 344 |
| 04.02.2022 klo 9 | 27,7 | 51,4 | 150,7 | 239 | 283,3 |
| 04.02.2022 klo 15 | 50,3 | 83 | 184,5 | 286 | 338,5 |

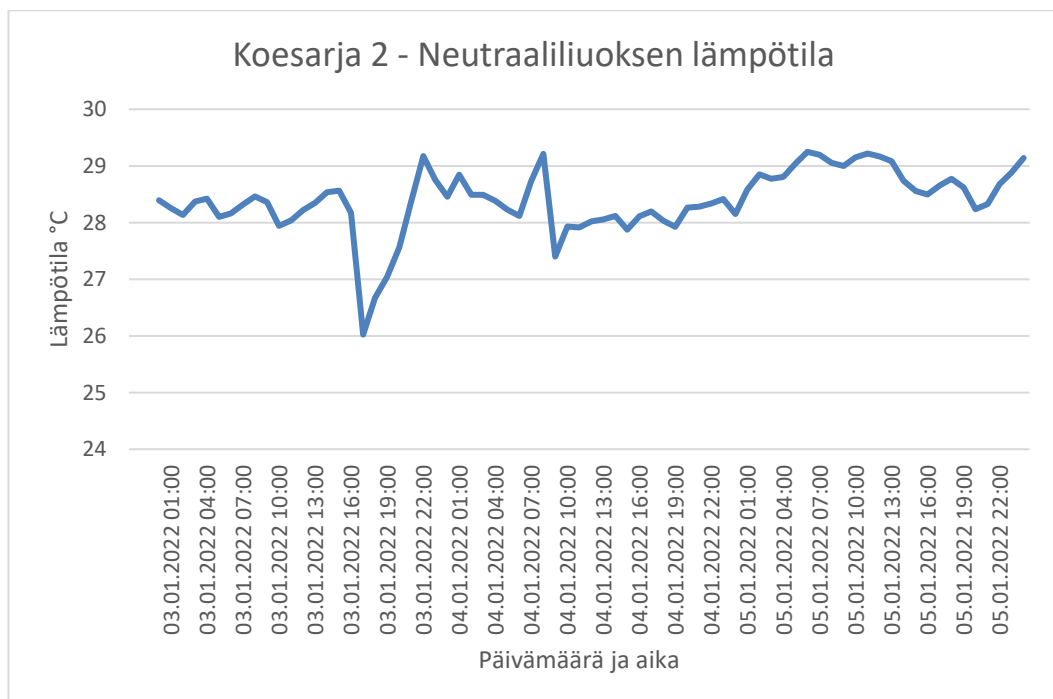
Taulukko 10. Koesarjan 4 KS2 alitenäytteiden raekokojakaumat.

| Päivämäärä ja aika | Dx(10) μm | Dx(20) μm | Dx(50) μm | Dx(80) μm | Dx(90) μm |
|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| 31.01.2022 klo 9 | 17,6 | 32,2 | 74,6 | 128 | 160 |
| 31.01.2022 klo 15 | 11,1 | 17,3 | 39,9 | 87,1 | 129 |
| 01.02.2022 klo 9 | 15,7 | 27,6 | 69,3 | 140,5 | 202,5 |
| 01.02.2022 klo 15 | 14,9 | 25,6 | 63,6 | 103,8 | 124,3 |
| 02.02.2022 klo 9 | 19,5 | 35,5 | 92,5 | 182 | 235 |
| 02.02.2022 klo 15 | 21,3 | 38,2 | 101,6 | 203 | 257,7 |
| 03.02.2022 klo 9 | 31,6 | 59,8 | 169,3 | 266 | 315 |
| 03.02.2022 klo 15 | 47,5 | 98,9 | 201 | 299,5 | 350,5 |
| 04.02.2022 klo 9 | 31,3 | 52,9 | 123,5 | 215,5 | 263,5 |
| 04.02.2022 klo 15 | 46,2 | 77,6 | 181,5 | 308,5 | 380 |

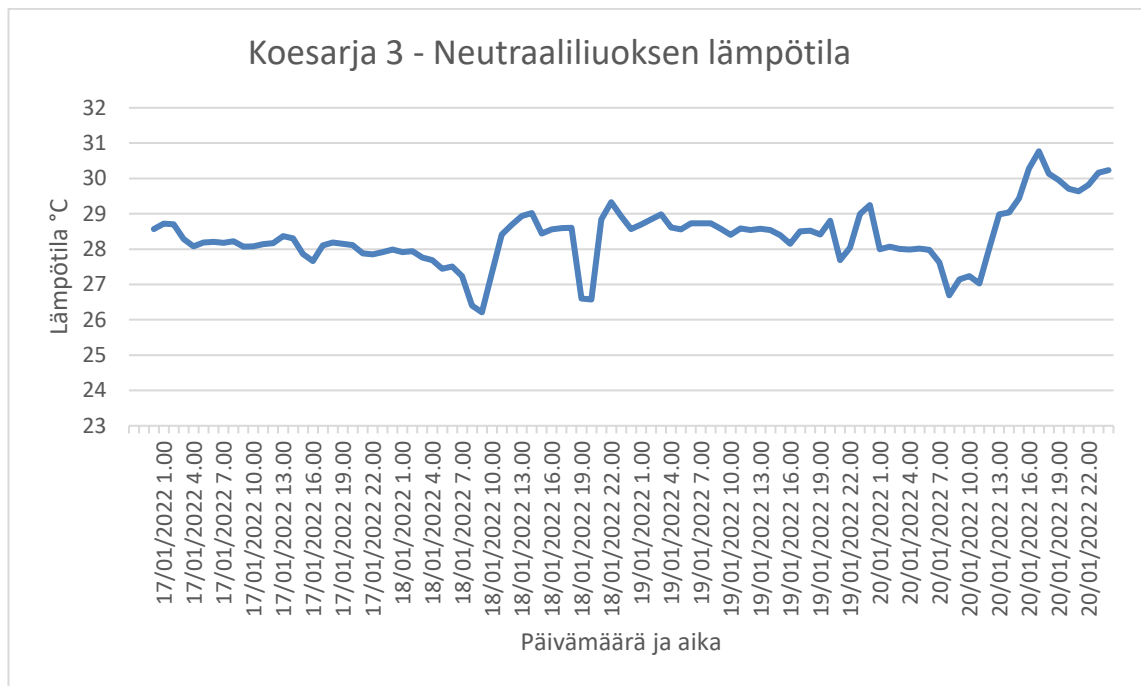
LIITE 2. Lämpötila kokeiden aikana.



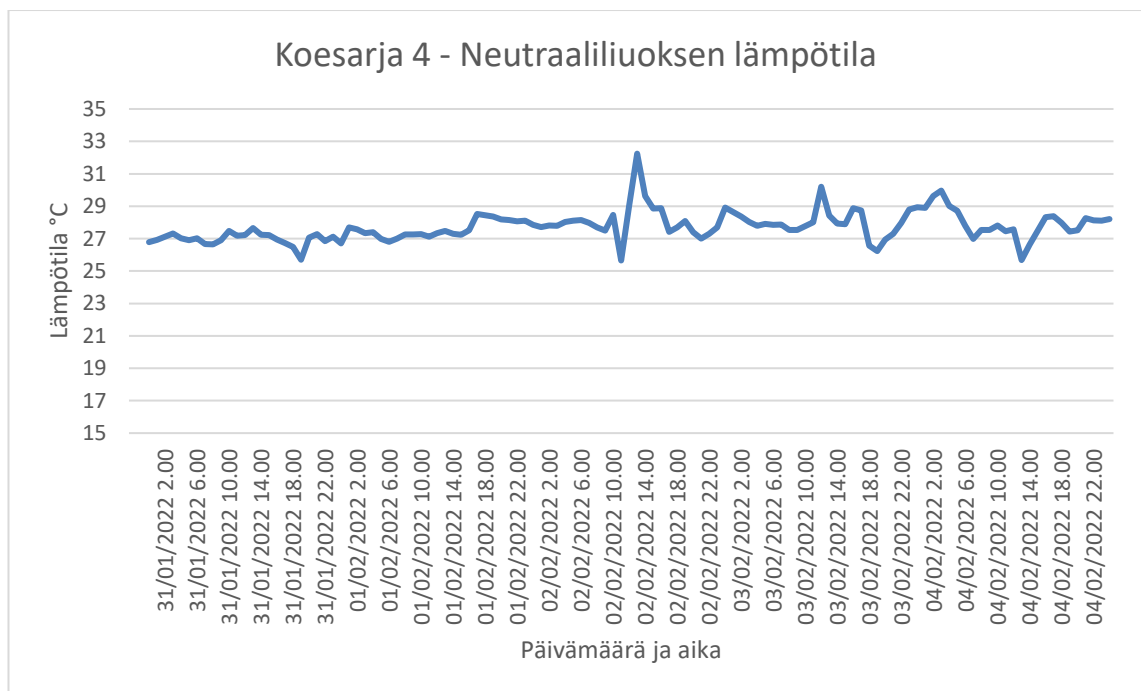
Kuva 117. Neutraaliliuoksen lämpötilä koesarjan 1 aikana.



Kuva 118. Neutraaliliuoksen lämpötilä koesarjan 2 aikana.

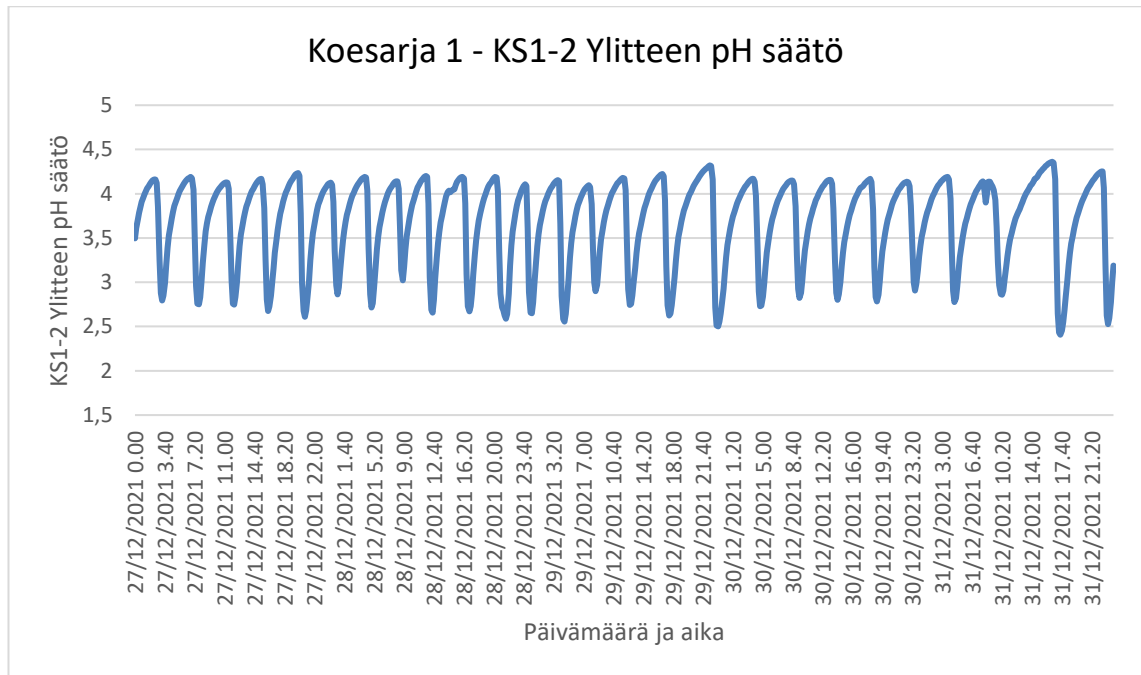


Kuva 119. Neutraaliliuoksen lämpötilä koesarjan 3 aikana.

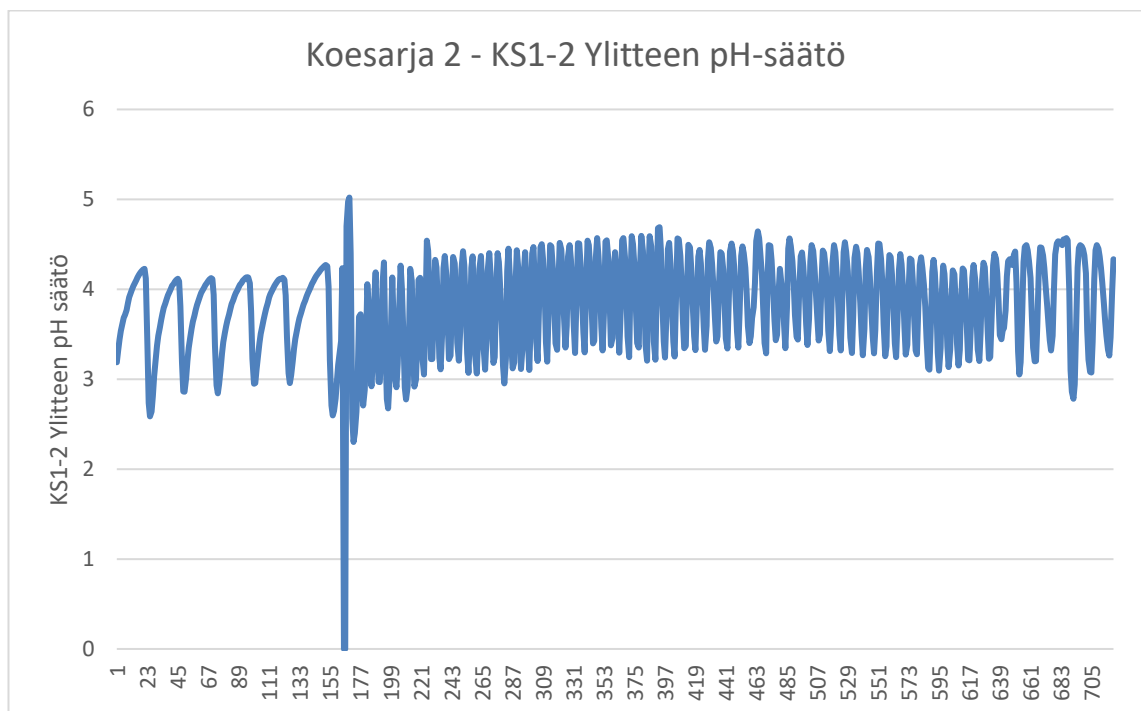


Kuva 120. Neutraaliliuoksen lämpötilä koesarjan 4 aikana.

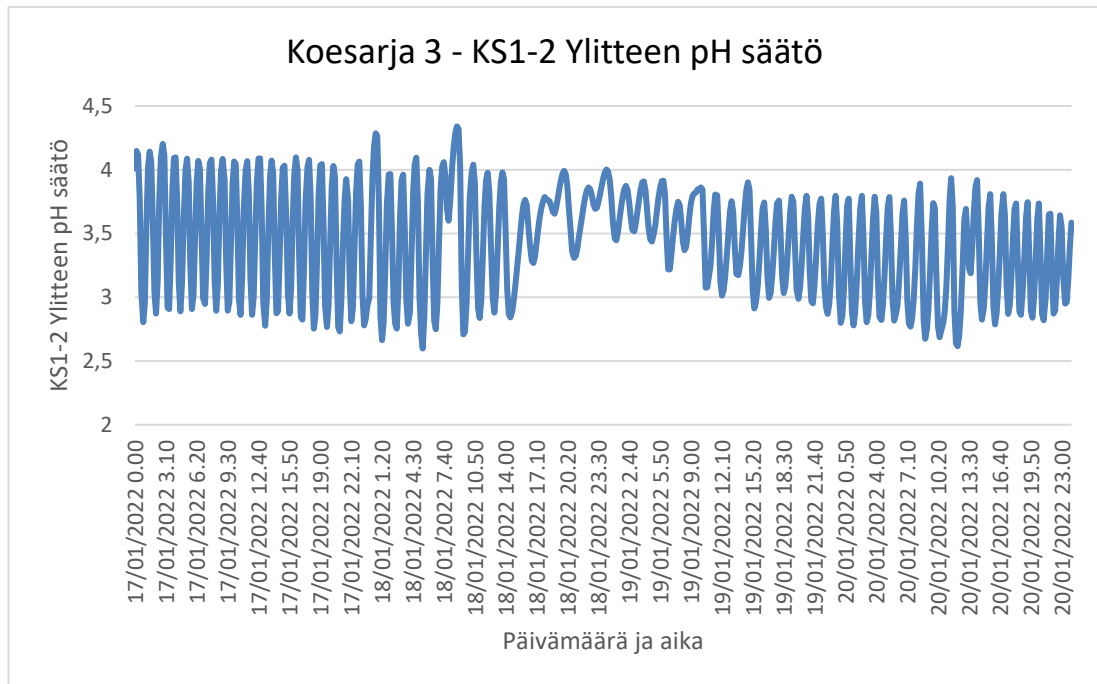
LIITE 3. pH kokeiden aikana.



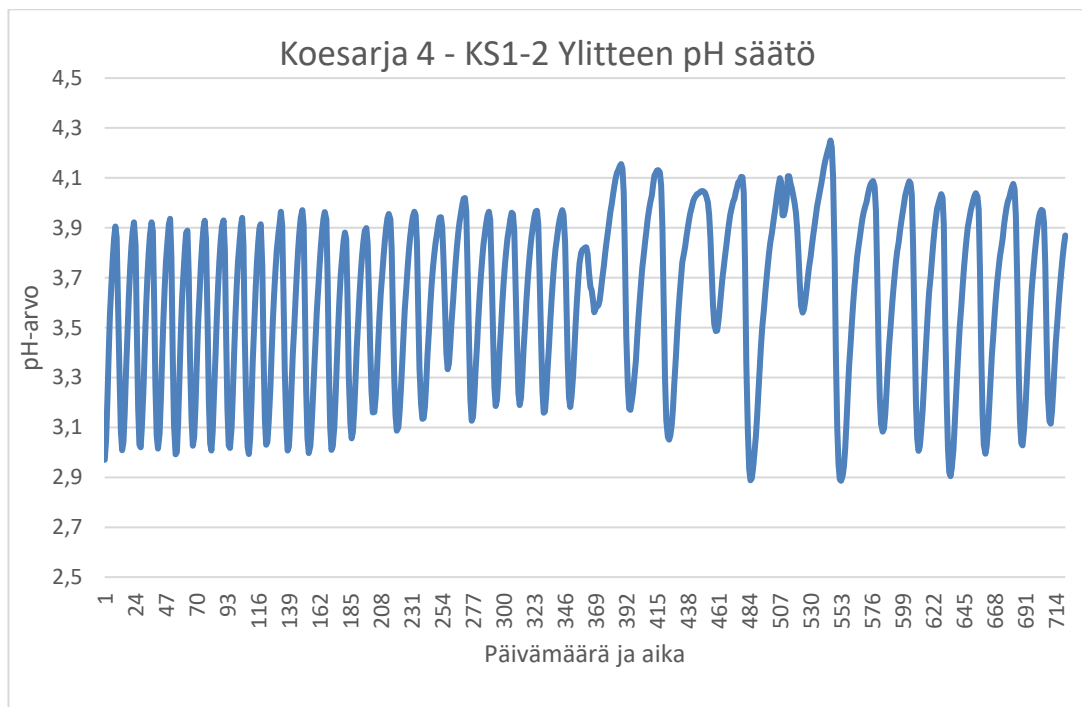
Kuva 121. Neutraaliliuoksen pH koesarjan 1 aikana.



Kuva 122. Neutraaliliuoksen pH koesarjan 2 aikana.



Kuva 123. Neutraaliliuoksen pH koesarjan 3 aikana.



Kuva 124. Neutraaliliuoksen pH koesarjan 4 aikana.