

Kari Kuronen

FLOKKULANTIN KÄYTTÖ SÄHKÖUUNIN
KUONANRAKEISTUSVEDESSÄ

Tuotantotalouden koulutusohjelma
2014

FLOKKULANTIN KÄYTTÖ SÄHKÖUUNIN KUONANRAKEISTUSVEDESSÄ

Kuronen, Kari
Satakunnan ammattikorkeakoulu
Tuotantotalouden koulutusohjelma
Toukokuu 2014
Ohjaaja: Aarnio, Ulla
Sivumäärä: 65
Liitteitä: 6

Asiasanat: sähköuuni, rakeistus, laskeuttaminen, flokkulanti

Opinnäytetyössä tutkittiin kuonanpuhdistuksessa käytettävän sähköuunin kuonanrakeistusveden kiintoaineen laskeuttamista flokkulantilla. Osa rakeistuksessa syntyvistä kuonapartikkeleista kulkeutuu rakeistusveden mukana alempiin laskeutusaltaisiin täyttäen ne vähitellen partikkeleista syntyvällä lietteellä. Rakeistusvesi kiertää laskeutusaltailla ensin kahden pienemmän, helposti erotettavan ja puhdistettavan altaan kautta. Näiden kahden altaan jälkeen vesi kiertää ison altaan kautta. Isossa altaassa veden virtausnopeus laskee huomattavasti ja sinne laskeutuu paljon hienojakoisia partikkeleja. Ison altaan tyhjennystä ei voida käytännössä tehdä muulloin kuin pitempien tuotantokatojen yhteydessä. Altaan täytyessä lietteestä, kiintoaineen laskeutumista ei enää tapahdu ja rakeistusveden kiintoainepitoisuus alkaa nousta. Tämä aiheuttaa ongelmia jäädytystorneilla, kiintoaineen tukkiessa kennostoja ja suutinputkia. Työn tavoitteena oli tehostaa erityisesti pienimpien partikkelien laskeutumista kahteen ensimmäiseen altaaseen ja siten vähentää isompaan altaaseen kulkeutuvan kiintoaineen määrää.

Työssä käytetty flokkulanti valittiin kemikaalitoimittajan (SNF) edustajan tekemien laskeutuskokeiden perusteella. Flokkulantin vaikutus selvitettiin rakeistuksen aikana otetuilla näytteillä, joista analysoitiin kiintoainepitoisuus. Lähtötilanteen selvittämiseksi otettiin vertailunäytteet vastaavista paikoista ilman flokkulantia. Flokkulantin annostelussa käytettiin erisuuruisia annosteluja riittävän annostelun selvittämiseksi.

Työssä otettujen analyysien perusteella flokkulanttilisäyksellä saavutettiin selkeä muutos kiintoaineen laskeutumisessa. Flokkulantia käytettäessä 96 – 99 % kiintoaineesta saadaan laskeutumaan ensimmäiseen altaaseen, kun vastaava tulos ilman flokkulantia on 62 – 83 %. Flokkulantin annostelumäärällä on merkitystä tulokseen ja paras laskeutuminen saavutettiin käytettäessä korkeinta, $2,6 \text{ g/m}^3$ flokkulantin annostelua.

Opinnäytetyössä saatujen tulosten perusteella otettiin kantaa myös flokkulantin annostelulaitteen hankintaan. Laitteistolle on helposti järjestettävissä sijoituspaikka ja annostelu voidaan toteuttaa suhteellisen pienillä investoinneilla.

Työssä tarkasteltiin myös muiden tekijöiden vaikutusta rakeistusveden mukana kulkevan kiintoaineen määrään. Vaikuttaviksi tekijöiksi havaittiin laskettavan kuonan lämpötila ja magnesiumoksidin (MgO) määrä, vesi-sulasuhteen muutos sähköuunin vajautuessa laskun aikana sekä veden virtaukseen laskeutusaltailla liittyvät ongelmat.

USAGE OF FLOCCULANT IN ELECTRIC FURNACE'S SLAG GRANULATION WATER

Kuronen, Kari

Satakunnan ammattikorkeakoulu, Satakunta University of Applied Sciences
Industrial Management

May 2014

Supervisor: Aarnio, Ulla

Number of pages: 65

Appendices: 6

Keywords: electric furnace, granulation, settling, flocculation, slag

The purpose of this thesis was to examine flotation and settling of solid particles in electric furnace's slag granulation water. Some of granulated slag particles drift to the lower settling pools among the granulation water and settle there filling them. Granulation water circulates first to two smaller pools that are easily separated and cleaned. After these two pools water circulates to the bigger pool. In this pool the flow rate of water decreases significantly and therefore lot of fine particles can settle there. Cleaning of this pool is practically possible only during longer maintenance breaks. After the pool fills with sludge, settling will no longer happen and solid content of granulation water rises. This causes problems in cooling towers, where solids block up cooling cells and nozzle tubes. Aim of this work was especially to enhance the settling of smallest particles in first two pools and thereby decrease the amount of solids that settles to bigger pool.

Flocculant used in this work was defined in tests made by consultant of the supplier. The influence of flocculant was discovered by samples that were taken during granulation. The solid content of these samples were analyzed in laboratory. Same sample procedure was repeated to discover the normal situation where no flocculant is added. Various dosages of flocculant were used to find out the proper amount.

Based on analysis taken during this work, there significant improvement was found of settling by adding flocculant. By using flocculant 96 % to 99 % of solids settle to the first pool. Without flocculant the result is between 62 – 83 %. Amount of flocculant dosage effected to the settling and best result was achieved with the highest 2,6 g/m³ dosage.

Based on the results of this thesis there was also taken proposal about purchasing automated flocculant dosing equipment. It's easy to find a location for this equipment and the dosage can be arranged with relatively small investment.

This thesis considers also other factors that affect to the amount of slag particles in granulation water. Other factors that were discovered are slag temperature, amount on magnesiumoxide (MgO), change in water/slag-ratio due to decrease of slag level in electric furnace during slag tapping and problems related to water flow in settling pools.

1	JOHDANTO.....	5
2	BOLIDEN HARJAVALTA	6
3	NIKKELISULATTO.....	6
4	SÄHKÖUUNI JA KUONANRAKEISTUS	8
4.1	Sähköuuni	8
4.2	Kuonanrakeistus.....	9
4.3	Kuonanrakeistusveden käsittely.....	11
4.4	Kiintoaine kuonanrakeistusvedessä	14
5	KIINTOAINEEN EROTTAMINEN NESTEESTÄ.....	15
5.1	Laskeutus	15
5.2	Flokkulaatio, flokkulantit ja flokkulaatiomekanismit.....	17
5.2.1	Flokkulantit	18
5.2.2	Flokkulaatiomekanismit	20
5.2.3	Partikkelien silloitus	21
6	TYÖN TOTEUTTAMINEN.....	22
6.1	Flokkulantti ja syöttölaitteisto.....	22
6.2	Näytteenotto ja analysointi	23
7	TULOKSET	25
8	TULOSTEN TARKASTELU	30
8.1	Näytteet 30 minuuttia laskun alusta. Ei flokkulanttia.....	30
8.2	Näytteet 60 minuuttia laskun alusta. Ei flokkulanttia.....	33
8.3	30 ja 60 minuutin näytteiden vertailu. Ei flokkulanttia.	35
8.4	Näytteet 30 minuuttia laskun alusta. Flokkulantti.	37
8.5	Näytteet 60 minuuttia laskun alusta. Flokkulantti.	39
8.6	30 ja 60 minuutin näytteiden vertailu. Flokkulantti.....	41
8.7	Flokkulantin vaikutus. 30 minuutin näytteet.	45
8.8	Flokkulantin vaikutus. 60 minuutin näytteet	46
8.9	Raekokoon vaikuttavat tekijät ja laskujen erot.	48
8.9.1	Kuonan lämpötila.	49
8.9.2	MgO-pitoisuus	52
8.10	Rakeistusveden virtauksen vaikutus laskeutumiseen.....	53
8.10.1	1-allas	54
8.10.2	2-allas	55
8.10.3	Iso allas.....	56
9	JOHTOPÄÄTÖKSET JA KEHITYSEHDOTUKSET	61
9.1	Johtopäätökset.....	61
9.2	Kehitysehdotukset.....	63
	LÄHTEET.....	65

1 JOHDANTO

Boliden Harjavallan nikkelisulatolla käytetään liekkiuunin kuonan puhdistukseen sähköuunia. Kuona, josta on pelkistämällä erotettu nikkeli ja koboltti, rakeistetaan vesisuihkun avulla. Pääosa kuonasta erotetaan elevaattorilla suoraan rakeistusaltaasta. Rakeistusaltaan suuresta läpivirtauksesta ja rakeiden pienestä koosta johtuen osa kuonasta kulkeutuu kuitenkin rakeistusveden mukana ala-altaille. Altaat toimivat laskeutusaltaina, mutta myös suljetun järjestelmän vesivarastoina. Altaita on tyhjentävä säännöllisesti, koska ne vähitellen täyttyvät laskeutuneesta kuonasta, jolloin kiertävän veden määrä vähenee ja sen kiintoainepitoisuus nousee. Ongelmana on myös isoimman altaan tyhjennys, joka voidaan suorittaa vain vuosihuollon yhteydessä. Isoimmalla altaalla on suurin vaikutus kiertävän veden laatuun. Altaan täytyessä, yhä suurempi osa hienojakoisesta kiintoaineesta alkaa kiertää veden mukana. Tällä on haitallisia vaikutuksia järjestelmään kuuluvissa jäähdytystorneissa, joissa kiintoaine tukkii putkistoja, suuttimia ja jäähdytyskennoja. Kuonanrakeistusveteen ei nykyisellään lisätä pH:n säätöön käytettävän lipeän lisäksi mitään kiintoaineen flokkautumista tai laskeutumista avustavaa kemikaalia.

Tämän työn tavoitteena on kokeellisesti selvittää flokkulantin vaikutusta kuonanrakeistusvedessä olevan kiintoaineen laskeutumiseen. Tavoitteena on tehostaa laskeutumista ja samalla vähentää isoimpaan altaaseen pääsevän kiintoaineen määrää. Samalla selvitetään flokkulantin vaikutusta veden laatuun rakeistusten aikana ja pelkän jäähdytyskierron ollessa päällä. Näytteiden avulla pyritään myös selvittämään altaiin tulevan kiintoaineen raekokoa ja siihen vaikuttavia tekijöitä.

2 BOLIDEN HARJAVALTA

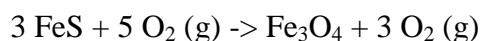
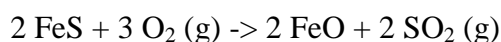
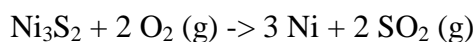
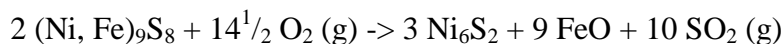
Boliden Harjavalta on Harjavallassa, vuodesta 1945 Outokumpu Oy:n nimellä toimintansa aloittanut kupari- ja nikkelikasteiden sulattamista ja niistä saatavien metallien jalostamista harjoittava yritys. Yrityksen historian merkittävimpiin keksintöihin kuuluu liekkisulatusmenetelmän kehittäminen ja sen käyttöönotto kuparisulatuksessa vuonna 1949 ja nikkelisulatuksessa vuonna 1959. Boliden Harjavallan palveluksessa työskentelee Porin elektrolyysissä ja Harjavallan sulatoilla yhteensä 400 henkeä. Toiminta tapahtuu Harjavallassa, pinta-alaltaan n. 300 hehtaaria käsittävän Suurteollisuuspuiston alueella. Alueella toimii yli 10 muutakin yritystä, jotka vuonna 1999 toteutetun verkottumisen myötä aloittivat kumppanuuteen perustuvan yhteistyön. Harjavallan tehtaan pääyksikköjä ovat kuparisulatto, jonka vuotuinen rikastesulatus on noin 500 000 tonnia, nikkelisulatto, jonka vuotuinen rikastesulatus on noin 250 000 tonnia, sekä rikkihappotehtaat. Sulatot toimivat huoltoseisokkeja lukuun ottamatta ympäri vuoden, jonka vuoksi työskentely tapahtuu jatkuvana 3-vuorotyönä.

3 NIKKELISULATTO

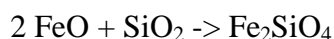
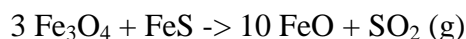
Nikkelisulaton prosessi alkaa rikastehallista, jossa varastoidaan erilaisia syöttöseoksen valmistukseen käytettäviä rikasteita, sulatuksessa kuonanmuodostajana käytettävää hiekkaa, sekä erilaisia kierrätysmateriaaleja. Raaka-aineiden panostus siiloihin tapahtuu syöttöseosohjeen mukaan. Ohjeessa määritellään kunkin raaka-aineen suhteellinen osuus tiettyyn rikastesiiloon panostettavasta määrästä. Rikastesiiloja on yhteensä seitsemän, joista 5 on käytössä rikasteseoksille ja 2 hiekalle. Kuivaamoon lähtevän rikasteseoksen koostumusta säädetään edelleen syöttöseosohjeen mukaan siilojen syöttäjien nopeutta säätämällä. Rikasteen kuivaus tapahtuu öljypolttimosta lämpönsä saavan kuivausrummun avulla. Rikaste siirretään pneumaattisesti edelleen kuivarikastesiiloon sulaton ylimpään kerrokseen. Täältä rikaste syötetään yhdessä kaasunkäsittelystä kerätyn lentopölyn kanssa rikastepolttimeen. Rikastepolttimessa rikastepartikkelit sekoittuvat happirikastetun ilman kanssa ja seos syttyy reaktiokui-

lussa ympäröivän lämmön vaikutuksesta. Alla muutamia reaktioyhtälöitä, jotka kuvaavat rikasteseoksen sisältämien rauta- ja nikkelisulfidien, sekä hapen välillä tapahtuvia reaktioita kuilussa ja alauunissa.

Reaktiot reaktiokuilussa (Metsärinta 2003):

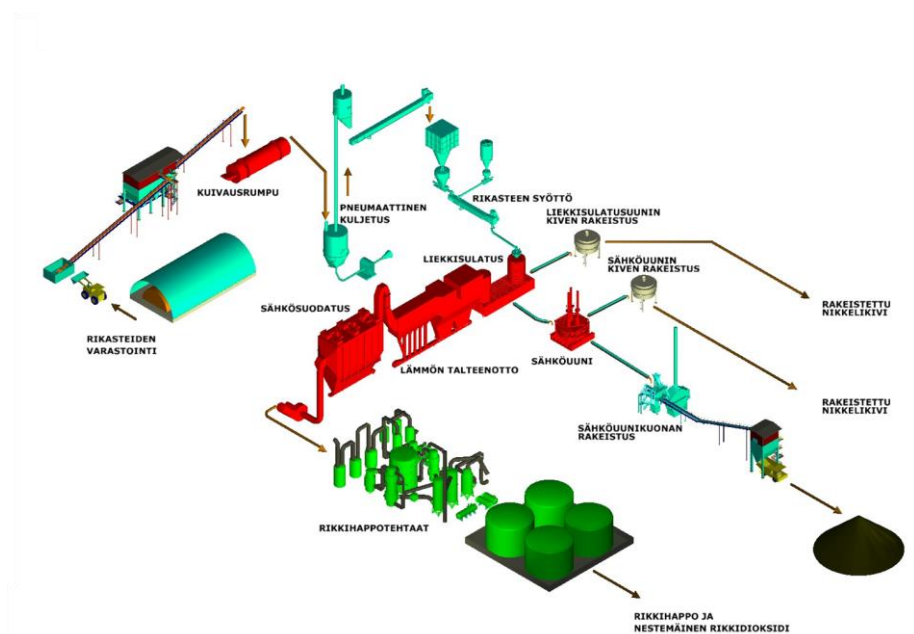


Reaktiot alauunissa:



Reaktioiden tuloksena on uunin pohjalle tiheämpänä laskeutuva, 45 – 50 % nikkeliä sisältävä kivi ja pinnalla oleva, 2 – 5 % nikkeliä sisältävä kuona. Kivi lasketaan uunin päätyseinässä, pohjan tasolla sijaitsevista laskurei'istä rakeistusaltaaseen. Altaassa kivi pisaroituu osuessaan hajotustiileen. Kivipisarot putoavat veteen ja muuttuvat kiinteiksi kivrakeiksi, jotka pumpataan veden mukana seulontaan ja edelleen syötettäväksi Norilsk Nickel Harjavallan prosessiin. Liekkiuunin kuona lasketaan ränniä myöten sähköuuniin, jossa sen sisältämä nikkeli otetaan talteen. Liekkiuunin kaasut sisältävät jopa yli 50 % rikkidioksidia. Kaasujen energiasisältö on myös korkea. Energian talteen saamiseksi kaasut johdetaan jätelämpökattilaan, jossa energia siirtyy kiertoveteen höyrystäen sen. Höyryä käytetään mm. rikasteen kuivaukseen sekä muihin prosesseihin suurteollisuuspuiston alueella. Osa höyrystä menee Harjavallan kaupungin kaukolämpöverkkoon. Kaasujen mukana kulkeutuu myös jonkin verran hienojakoisia, hapen kanssa reagoineita hiukkasia (lentopöly), jotka on eroteltava kaasusta ennen happotehtaiden prosessia. Kaasu johdetaankin lämmöntalteenoton

jälkeen sähkösuodattimeen, jossa hiukkaset erotellaan sähkövarauksen avulla kaasusta. Pöly syötetään kuljettimien avulla uudelleen liekkiuuniin. Sähkösuodattimen jälkeen SO_2 -pitoinen kaasu kulkee kaasuputkea myöten rikkihappotehtaiden prosessiin. Kuvassa 1 on prosessikaavio nikkelisulaton prosessista ja tärkeimmistä laitteista.



Kuva 1. Nikkellisulaton prosessikaavio (Boliden Harjavalta 2013).

4 SÄHKÖUUNI JA KUONANRAKEISTUS

4.1 Sähköuuni

Sähköuunin tarkoituksena on erottaa liekkiuunin kuonassa oleva nikkeli ja koboltti mahdollisimman tarkkaan. Metallien erottaminen kuonasta tapahtuu pelkistävien olosuhteiden avulla. Pelkistävät olosuhteet luodaan panostamalla uuniin koksia ennen kuonan sisään laskua. Lämpäistessään uunin pinnalla olevan koksipatjan kuonassa olevat metallit pelkistyvät ja erottuvat pisaroiksi, jotka laskeutuvat kuonakerroksesta uunin pohjalle. Sähköuunin, kuonan ja kiven sulana pitävä energia saadaan sähkövirrasta, joka johdetaan sulaan kolmen grafiittielektrodin avulla. Sähköuunin kivi rakeistetaan liekkiuunin kiven tapaan altaassa. Kivi siirretään vedenerotuksen jälkeen Norilsk Nickel Harjavallan prosessiin.

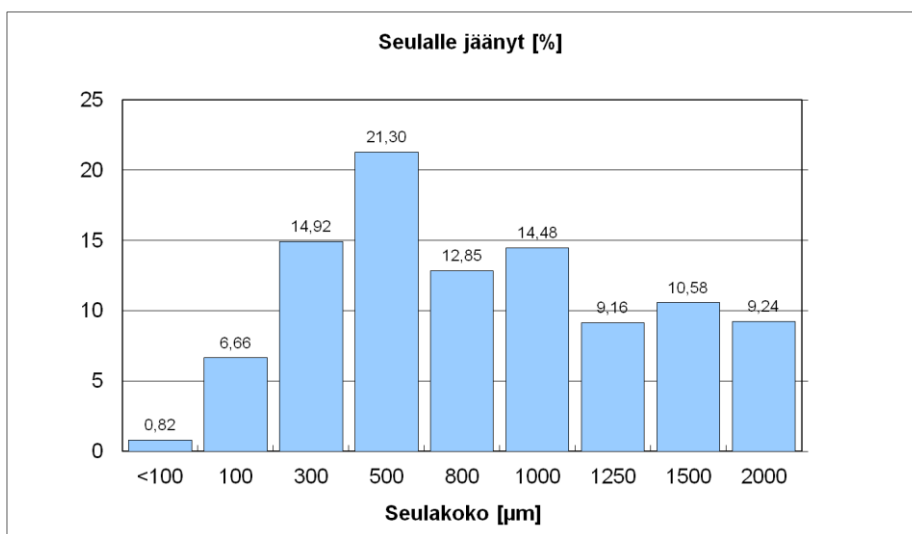
4.2 Kuonanrakeistus

Kuona lasketaan sähköuunista kuonareian kautta rakeistusaltaaseen. Laskureiässä on tulenkestävästä tiilestä muurattu tausta. Lasku tapahtuu kuparisen, vedellä jäähdytetyn suokappaleen läpi. Laskureiästä kuona virtaa edelleen kupariseen, vedellä jäähdytettyyn ränniin. Lopuksi ränninpään alapuolella olevasta suutinpakasta tuleva voimakas vesisuihku hajottaa ja jäähdyttää kuonan rakeiksi. Rakeet laskeutuvat altaan pohjalle, josta elevaattori nostaa ne ylös. Kuonassa oleva vesi valuu pois elevaattorin ritiläkauhoissa olevien reikien kautta. Elevaattorin kauhat siirtävät rakeet hihnakuljettimille ja kuona siirtyy niiden avulla kuonasiiloihin, jossa kuivuminen edelleen jatkuu. Siiloista kuona kuljetetaan loppusijoitukseen. Osa kuonasta menee hyötykäyttöön puhallusrakeena ja kattohuopateollisuuden raaka-aineena. Rakeistettavan kuonan lämpötila on n. 1400 °C ja sen koostumus on keskimäärin seuraava: 90 p- % fajiittia (FeO_2SiO_4), 7,5 p- % magnesiumoksidia (MgO) ja 2,5 p- % magnetiittia (Fe_3O_4) (Luomala 2007, 11). Rakeistusvedessä ei ole virtausmittausta, mutta kuonarakaisuudesta tehdyn selvityksen mukaan veden virtausmäärä on n. 650 m³/h (Luomala 2007, 6). Kuonanvirtauksessa ei niin ikään ole mittausta, mutta 2010 tehdyn selvityksen mukaan laskunopeudet vaihtelevat alla olevan taulukon 1 mukaisesti.

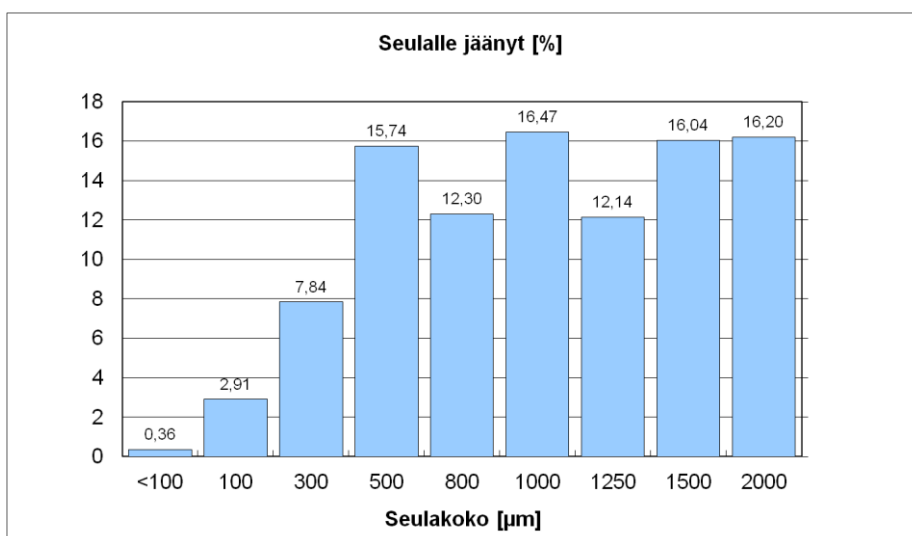
Taulukko 1. Sähköuunin kuonan laskumäärät ja – nopeus (Kuronen 2010).

Lasku nro	Kuormat kpl (a' 35 t)	Kuonaa t	Laskun lt °C	Auki klo	Kiinni klo	Kesto min	Nopeus t/min
1	5,5	193	1439	8:10	9:15	65	3,0
2	5,5	193	1425	13:15	14:55	100	1,9
3	4,5	158	1417	18:49	20:05	76	2,1
4	5	175	1412	22:35	23:30	55	3,2
5	5,5	193	1414	2:40	4:00	80	2,4
6	5	175	1430	7:50	9:00	70	2,5
k.a	5,2	181	1423			74	2,5

Kuonan laskunopeus vaihtelee laskun aikana, johtuen uunin korkean sulamitan aiheuttamasta paineesta. Panoksittain nopeus vaihtelee myös kuonan lämpötilan ja MgO-pitoisuuden mukaan. Matala MgO-pitoisuus laskee kuonan viskositeettiä, joka yhdistettynä korkeaan lämpötilaan, johtaa hienojakoisempaan rakeeseen. Alla kuvaajat 1 ja 2, jotka esittävät rakeesta tehtyjä seula-analyysyjä.



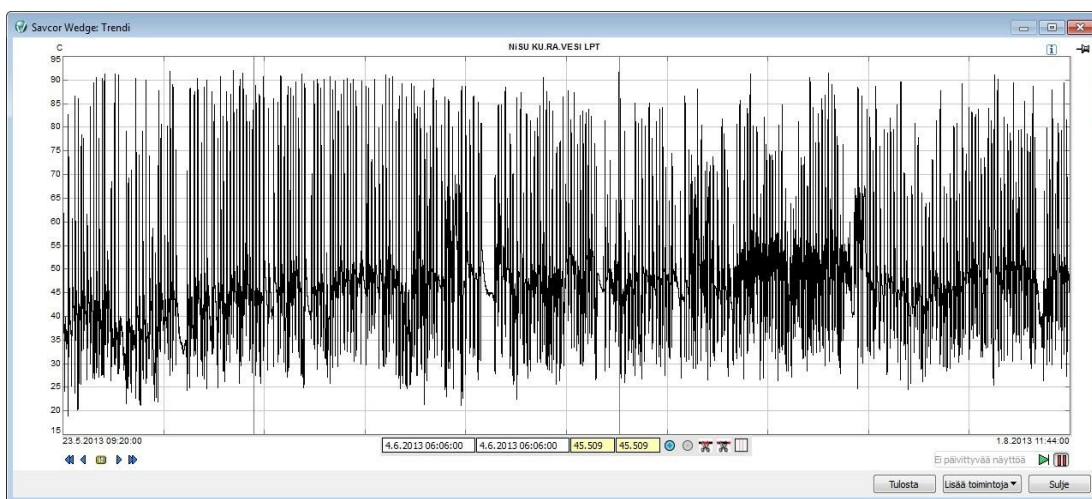
Kuvaaja 1. Raekuonan seula-analyysi. Kasa II. 12.3.2013 (Sibelco Nordic 2013).



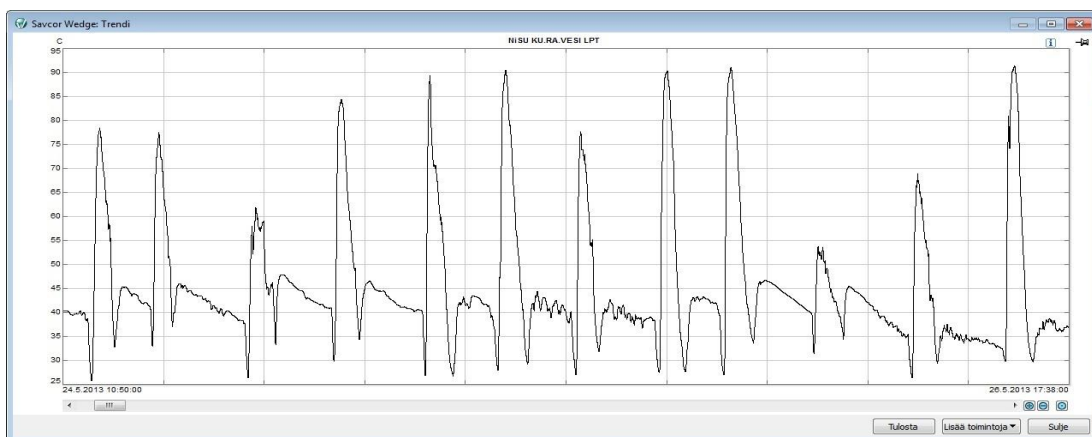
Kuvaaja 2. Raekuonan seula-analyysi. Kasa II. 19.8.2013 (Sibelco Nordic 2013).

4.3 Kuonanrakeistusveden käsittely

Kuonanrakeistusvesi on suljetussa kierrossa. Jäähdytystorneista ja rakeistusaltaista haihtuvan veden tilalle lisätään raakavettä. Kierrosta poistetaan pieni määrä vettä Na_2SO_4 -pitoisuuden pitämiseksi riittävän pienellä tasolla. Na_2SO_4 syntyy puolestaan rakeistusveden pH:n säätöön käytetyn lipeän (NaOH) ja vedessä olevien rikkiyhdisteiden reagoidessa toistensa kanssa. Elevaattorialtaasta poistuvan veden lämpötila nousee rakeistuksen aikana jopa yli 90 °C:een ja lämpötila nousee tyypillisesti hyvin jyrkästi kuonanrakeistuksen alettua.. Wedge-prosessianalyysijärjestelmästä saadut kuvaajat 3 ja 4 esittävät veden lämpötilan vaihtelua.

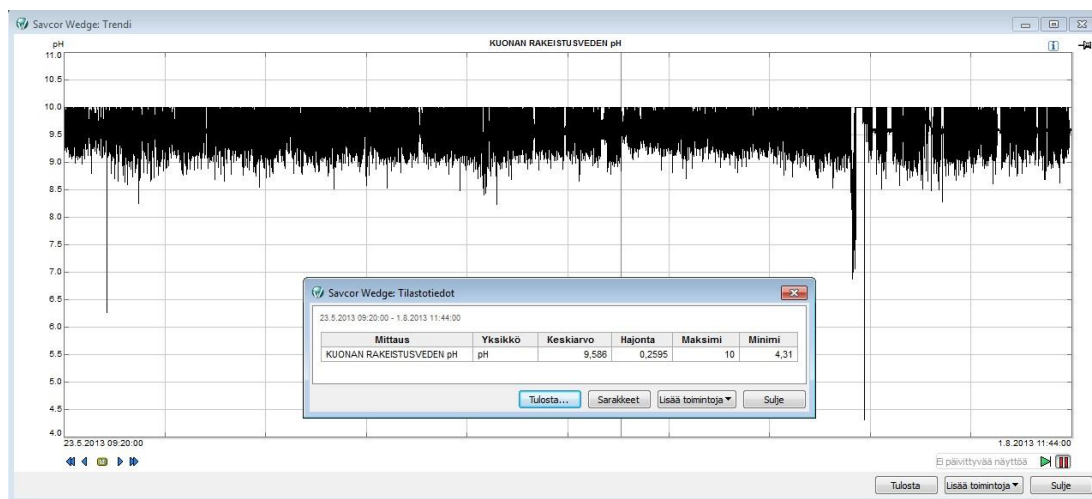


Kuvaaja 3. Kuonanrakeistusvesi. Paluuv veden lämpötilatrendi 23.5.2013 – 1.8.2013.



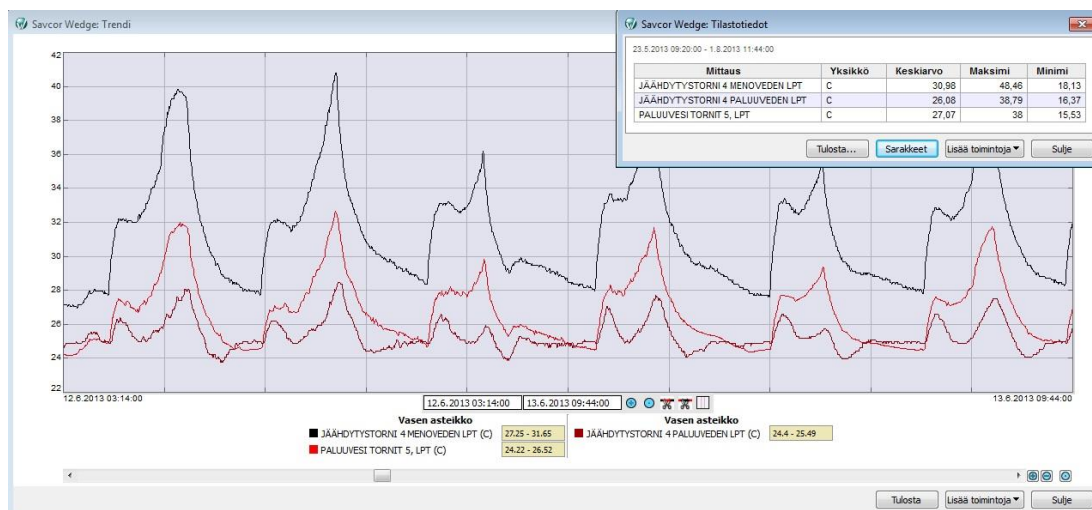
Kuvaaja 4. Kuonanrakeistusvesi. Paluuv veden lämpötilatrendi 24.5.2013 – 26.5.2013.

Kuona sisältää noin 0,2 % rikkiä (S), joka kuonasulan rakeistuesssa ja jäähtyessä erkaantuu kaasuna. Osa kaasun sisältämästä rikkidioksidista imeytyy veteen, muodostaen rikkihapoketta, joka laskee rakeistusveden pH:ta. Veden pH:ta seurataan tornikierrossa pumpun jälkeen olevalla jatkuvatoimisella pH-mittauksella. Veden happamuutta säädellään tornikiertoon syötettävällä lipeällä (NaOH). Rakeistukseen menevän veden pH-asetusarvo on tällä hetkellä 9,6. Veden pH vaihtelee Wedge-prosessianalyysijärjestelmästä saadun kuvaajan 5 mukaan.



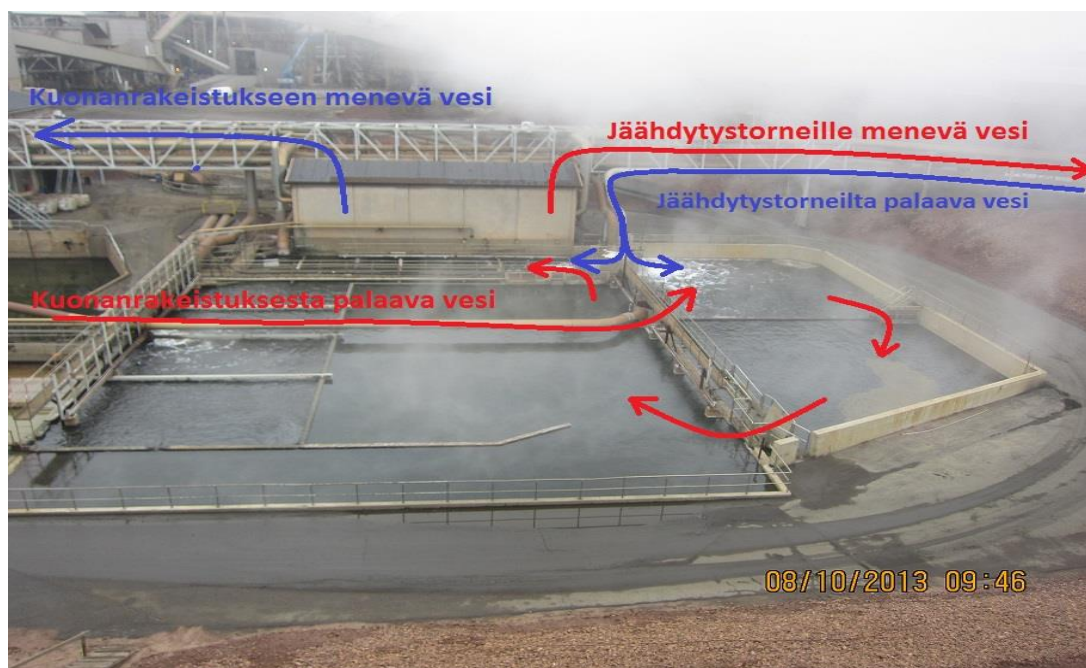
Kuvaaja 5. Kuonanrakeistusvesi. pH-trendi ja tilasto 23.5.2013 – 1.8.2013.

Altaan ylivuodosta vesi johdetaan putkella ja osin avokanavalla paluuveden jakolaatikoon. Jakolaatikosta vesi voidaan patoluukuista johtaa joko 1- tai 2-altaaseen tai isoon altaaseen. Normaalisti vesi johdetaan 1-altaaseen, jolloin vesi kiertää kaikkien altaiden läpi. Rakeistuskierron lisäksi vedellä on jäähdytystornikierto, jossa veden lämpötila pudotetaan kahden jäähdytystornin avulla Wedge-prosessianalyysijärjestelmästä saadun kuvaajan 6 mukaisesti. Vesi pumpataan tornin yläosassa, kennoston päällä olevaan putkistoon, josta vesi hajoaa suuttimien avulla pieniksi pisaroiksi kennostoon. Tornin yläosassa olevalla siipipuhaltimella saadaan aikaiseksi voimakas, veden valumasuuntaa vastakkainen ilmavirtaus. Veden höyrystyessä sen lämpötila putoaa.



Kuvaaja 6. Kuonanrakeistusvesi. Torneihin menevän ja palaavan veden lämpötila-trendi 12.6.2013 – 13.6.2013.

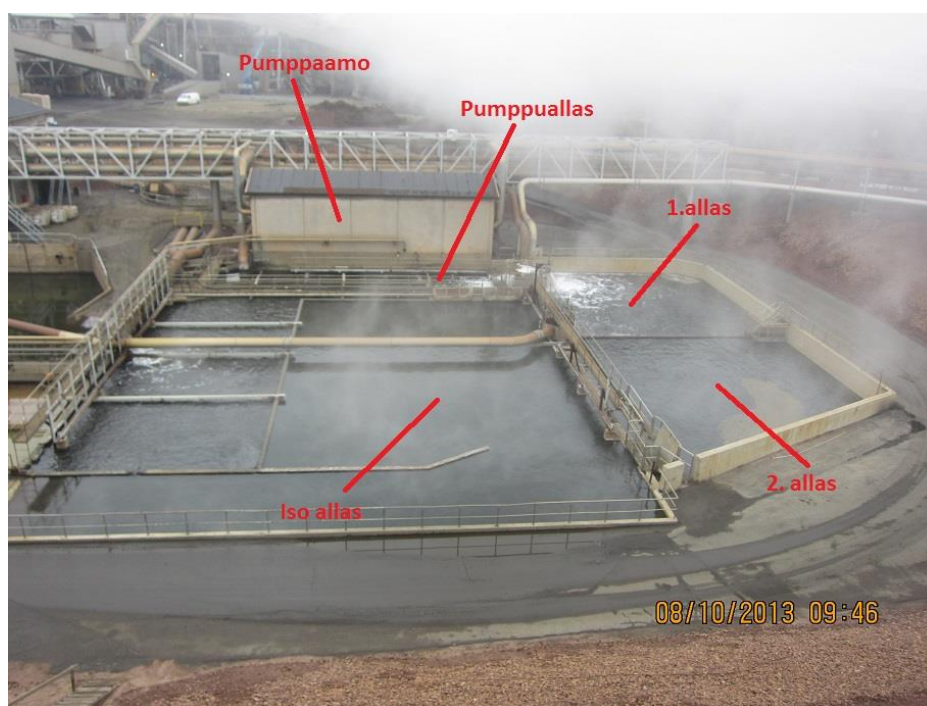
Jäähtynyt vesi valuu painovoiman vaikutuksesta putkea pitkin torniveden jakolaatikoon, josta se voidaan patoluukkujen avulla jakaa pumppualtaaseen tai 1-altaaseen. Vesi menee pääasiassa pumppualtaaseen, koska näin rakeistukseen menevän veden lämpötila saadaan matalammaksi ja samalla muu allaskierto pienenee. Pienempi kierto mahdollistaa paremman kiintoaineen laskeutumisen. Kuva 2 havainnollistaa altaissa tapahtuvaa vedenkiertoa. Punaiset nuolet esittävät rakeistuksesta tulevan kuuman veden kiertoa. Siniset nuolet esittävät torneilla jäähtyneen veden kiertoa.



Kuva 2. Vedenkierto kuonanrakeistusvesialtaissa ja pumppaamossa.

4.4 Kiintoaine kuonanrakeistusvedessä

Rakeistussuuttimet hajottavat sähköuunin kuonan rakeiksi, joista pääosa nostetaan elevaattorilla altaasta heti rakeistumisen jälkeen. Osa kuonasta rakeistuu kuitenkin niin pieniksi partikkeleiksi, että ne kulkeutuvat altaasta poistuvan veden mukana. Elevaattorialtaan tilavuus (n. 150 m³) on veden virtaamaan (864 m³/h) nähden niin pieni, että osa kookkaimmistakin rakeista päätyy veden mukana ala-altaille. Kuonanrakeistuksesta tuleva vesi kiertää kolmen laskeutusaltaan kautta pumppualltaaseen, josta osa vedestä pumpataan jäähdytystorneille. Kuvasta 3 on nähtävissä altaiden numerointi. Kaikkien altaiden pohjalietteistä tehtiin myös laserpartikkelianalyysaattorilla (Mastersizer 2000). Analyysien tulokset ovat liitteissä 1, 2 ja 3. Tuloksista huomataan altaiden pohjalietteiden partikkelikoossa olevan selviä eroja. 1-altaan lietteessä noin 55 % partikkeleista on yli 210 µm mutta vain noin 10 % alle 44 µm. 2-alttaassa on vain muutama prosentti yli 300 µm:n partikkeleita ja noin 50 % on kooltaan alle 74 µm. Ison altaan liete on kaikkein hienointa. Partikkeleista noin 90 % on alle 105 µm ja noin 50 % alle 44 µm. Liitteissä 4, 5 ja 6 on esitetty mikroskooppikuvia ja koostumusanalyysyjä altaisiin laskeutuneista partikkeleista. Partikkelien muoto vaihtelee pyöreästä, lankamaisiin muotoihin. Joissain partikkeleissa on havaittavissa pieniä nikkelikivi pisaroita.



Kuva 3. Kuonanrakeistusveden laskeutusaltaat.

5 KIINTOAINEN EROTTAMINEN NESTEESTÄ

5.1 Laskeutus

Laskeutus on painovoiman vaikutuksesta tapahtuva erotusmenetelmä neste-kiintoaine-lietteille, joissa lietteen kiintoaine on nestettä tiheämpää. Kiintoaineen laskeutumiseen nesteessä vaikuttavat nesteen ja kiinteän aineen tiheysero, kiintoaineen partikkelikoko sekä nesteen viskositeetti. Laskeutuessaan sakeuttimen tai laskeutusaltaan pohjalle kiintoaine muodostaa tiheydestään ja partikkelikoostaan riippuen erilaisia lietteitä. Hyvin hienojakoisten kiintoainepartikkelien muodostaman lietteen tiheys on matalampi ja vesipitoisuus korkeampi, kuin isommista partikkeleista muodostuneen lietteen (Aaltonen 2013, 10).

Yksikköprosessina laskeutuksen tarkoitus on erottaa kiintoaine nesteestä mahdollisimman tehokkaasti ja tuottaa suuren kiintoainepitoisuuden omaava liete. Apuainena voidaan käyttää erilaisia orgaanisia ja epäorgaanisia flokkulantteja, joiden avulla pienimmätkin kiintoainepartikkelit saadaan koottua yhteen suuremmiksi flokeiksi. Flokkien laskeutuminen on huomattavasti nopeampaa, kuin yksittäisen partikkelin. Nesteessä kiintoainepartikkeliin vaikuttaa erilaisia voimia mm. maanvetovoima, nesteen aiheuttama noste ja laskeutumista hidastava kitkavoima. Kitkavoima aiheutuu nesteen ja partikkelin liikkeestä sekä partikkelien välisistä vetovoimista. Näiden voimien vaikutuksesta partikkeli saavuttaa Stokesin lain mukaisen laskeutumisnopeuden (Ahlström, Rutanen-Couavoux & Lohtari 2003, 67).

Partikkelin laskeutumisnopeus nesteessä (laminaarinen virtaus).

$$V_h = d_h^2 \cdot \frac{g(\rho_h - \rho_e)}{18 \cdot \eta}$$

d_h = hiukkasen halkaisija

g = painovoiman kiihtyvyys (9,82 m/s²)

ρ_h = hiukkasen tiheys

ρ_e = nesteen tiheys

η = nesteen dynaaminen viskositeetti

Kuten kaavasta havaitaan, kasvaa laskeutumisnopeus partikkelin halkaisijan toiseen potenssiin. Partikkelin halkaisijan kasvattaminen on siten laskeuttamisen kannalta erittäin tavoiteltavaa. Partikkelin laskeuttaminen onnistuu, jos se saavuttaa altaan lietteisen alueen ennen saapumistaan altaan poistopäähän. Laskeutumisen onnistumista voidaan kuvata Hazenin nopeudella, jolloin selkeytys onnistuu partikkelilla jonka laskeutumisnopeus V_s on suurempi kuin Hazenin nopeus. (Ahlström ym. 2003, 67.)

Hazenin nopeus.

$$V_s \geq \frac{Q}{S} = \frac{\text{Virtaama}}{\text{Vaakapinta - ala}} = \text{Hazenin nopeus}$$

V_s = Partikkelin laskeutumisnopeus

Q = Virtaama

S = Selkeyttimen vaakapinta-ala

Partikkelin laskeutumiseen vaikuttaa merkittävästi myös se, onko nesteen virtaus laminaarista vai turbulenttista. Laminaarisessa virtauksessa vesi liikkuu sekoittumattomissa, päällekkäisissä kerroksissa. Näissä olosuhteissa partikkeli pääsee laskeutumaan tehokkaasti, eikä jo muodostuneiden flokkien hajoamista juurikaan tapahdu. Käytännössä virtaus ei kuitenkaan koskaan ole täysin laminaarista, vaan turbulenttista virtausta esiintyy aina. Turbulenttisessa virtauksessa vesikerrokset sekoittuvat ja partikkelit liikkuvat niiden mukana. Voimakas turbulenssi voi hajottaa flokkeja ja myös siten heikentää laskeutumista. Virtauksen laminaarisuutta voidaan kuvata dimensiottomalla Reynoldsin luvulla. (Vihersalo 2004, 22 – 24.)

$$R_e = \frac{v_s L \rho}{\mu}$$

v_s = virtauksen vaakasuora nopeus (virtaus/altaan poikkipinta-ala)

L = altaan hydraulinen säde (altaan poikkipinta-ala/poikkipinnan piiri)

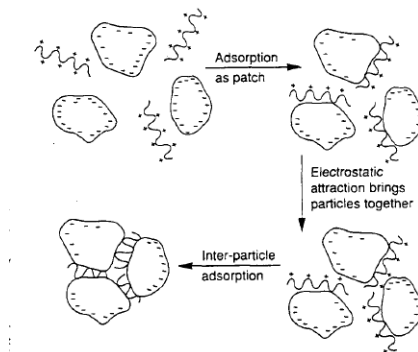
ρ = nesteen tiheys

μ = nesteen dynaaminen viskositeetti

Reynoldsin luvun perusteella virtaukset jaetaan kolmeen tyyppiin. Virtaus on laminaarinen, jos Reynoldsin luku on alle 500 – 700 (Kruse ym. 1965, 40). Vaihtelu johdetaan kanavan tai altaan muodosta sekä pinnankarheudesta. Reynoldsin luvun ollessa välillä 2000 – 3000, on virtaus muutosalueella ja siinä voi esiintyä turbulenssia. Jos Reynoldsin luku on yli 4000, on virtaus turbulентtinen (Haldenwang 2003, 2.33).

5.2 Flokkulaatio, flokkulantit ja flokkulaatiomekanismit

Flokkulaatio tarkoittaa partikkelikokoa nostavaa esikäsittelymenetelmää laskeutusprosesseissa. Apuaineena käytetään erilaisia flokkulanteja. Tavoitteena hienojakoisten partikkelien kokoaminen suuremmiksi flokeiksi, jolloin niiden laskeutumisnopeus kasvaa merkittävästi. Flokkulantin vaikutuksesta partikkelien pintavaraukset neutraloituvat ja samalla niiden väliset poistovoimat pienenevät. Samalla polymeerin molekyylit absorboituvat partikkelien pintaan kuvan 4 esittämällä tavalla, muodostaen silmukoita ja häntiä, jotka toimivat siltoina ja tartuntoina flokkien välillä. (Janhunen 2007, 19.)



Kuva 4. Flokkien muodostuminen polymeeriflokkulantin avulla (Janhunen 2007, 20).

Systeemin flokkulaatioaste määritellään siinä olevien partikkeleiden määränä ennen flokkulaatiota, verrattuna muodostuneiden flokkien määrään flokkulaation jälkeen. Flokkulaatiossa flokkulantti tekee lietteestä silminnähtävästi epähomogeenisen, koska partikkelit kiinnittyvät toisiinsa ja flokit erottuvat nesteestä.

Flokkulanttien toiminta perustuu kahteen päätyyppiin, flokkulaatioon ja koagulaatioon. Flokkulaatiolla tarkoitetaan yleensä prosessia, jossa partikkelit liitetään molekyylietjuilla yhteen zeta-potentiaalin pysyessä samana (orgaaniset flokkulantit). Koagulaatiolla taas tarkoitetaan lietteen kolloidisten partikkeleiden sähköstaattisen poistovoiman neutralointia rauta- tai alumiinisuoloilla (epäorgaaniset flokkulantit). (Aaltonen 2013, 13.)

5.2.1 Flokkulantit

Flokkulantit, joita käytetään laskeutuksen kemiallisina apuaineina, ovat suurimmaksi osaksi synteettisiä polyelektrolyyttejä. Ne toimivat partikkelien pinnoilla molekyyli- tasolla, niiden poistovoimia vähentäen ja keskinäisiä vetovoimia lisäten. Flokkulantteja käytetään vesipitoisissa lietteissä, kiinto-ainefaasin erotuksessa nestefaasista. Käsiteltävät lietteet sisältävät yleensä epäorgaanisia tai orgaanisia partikkeleita, jotka ovat jakaantuneet hyvin hienojakoisena, tasaisena kolloidina dispersioväliaineeseen. Liette on sitä stabiilimpi, mitä pienempiä partikkelit ovat, eli partikkelien taipumus agglomeroitua ja laskeutua on pieni. Flokkulantin lisäys nostaa partikkelien kiinnittymistä toisiinsa, joka taas lisää laskeutumisenopeutta radikaalisti, jolloin neste- ja kiintoainefaasien erottuminen tehostuu. (Aaltonen 2013, 14.)

Vaikka flokkulantin lisäyksen ansiosta tapahtuva partikkeleita ympäröivän poistovoiman väheneminen tai poistuminen on tärkeää, täytyy yksittäisten partikkelien törmäillä toisiin, jotta flokkien muodostuminen on mahdollista. Flokkulantin vaikutuksesta törmäävät partikkelit yhdistyvät toisiinsa muodostaen yhä suurempia flokkeja. Nesteessä olevien partikkelien flokkulaatio voidaan luokitella tapahtuvan joko perikineettisesti tai ortokineettisesti. Perikineettistä flokkulaatiota tapahtuu vain hyvin pienille ($< 1 \mu\text{m}$) partikkeleille. Partikkelit ovat jatkuvassa, mikroskoopilla havaittavassa siksak-liikkeessä, jota kutsutaan Brownin liikkeeksi. Liike johtuu partikkeliin

kohdistuvasta, vaihtelevasta molekyylien lämpöliikkeen aiheuttamista törmäyksistä. Yleensä partikkelien koko on niin suuri, että riittävän flokin muodostumisen aikaansaamiseksi on käytettävä myös mekaanista sekoitusta. Tätä menetelmää kutsutaan ortokineettiseksi flokkulaatioksi. Tämä on yleisin teollisuudessa käytetty, jatkuvan flokkulaation menetelmä. (Aaltonen 2013, 14 – 15.)

Orgaaniset flokkulantit ovat yleensä suuri molekyyliä vesiliukoisia polymeerejä, joiden molekyylihalkaisija liuoksessa vaihtelee välillä 10 – 500 nm. Polymeerit voidaan varauksensa perusteella luokitella nonionisiin polymeereihin (esim. akryyliamidi), ionisiin polymeereihin (polyelektrolyytit), anionisiin (esim. akryylihapo) tai kationisiin (esim. N,N-(dimetyyliaminopropyli)metakryylihapo ja etyleeniamiini). Kuvassa 5 on esitetty joitain tavallisimpia polymeeriflokkulantteja. (Aaltonen 2013, 14 – 15.)

Type	Formula	CAS registry number	Comments
Polyacrylamide	$\text{-(CH}_2\text{CH(CO NH}_2\text{))}_n\text{-}$	[9003-05-8]	main nonionic organic flocculant
Poly(ethylene oxide)	$\text{-(CH}_2\text{CH}_2\text{O)}_n\text{-}$	[25322-68-3]	nonionic; can be used, like polyacrylamide, with other flocculants
Poly(sodium acrylate)	$\text{-(CH}_2\text{CH(COO}^-\text{Na}^+\text{))}_n\text{-}$	[9003-04-7]	important anionic polyelectrolyte, used mostly as a copolymer with acrylamide
Poly[2-(N,N,N-trimethylamino)ethyl acrylate] (chloride salt)	$\text{-(CH}_2\text{CH(COOCH}_2\text{CH}_2\text{N(CH}_3\text{)}_3\text{))}_n\text{- Cl}^-$	[54076-97-0]	important cationic polyelectrolyte, used mostly as a copolymer with acrylamide
Polyethylenimine	$\text{-(NCH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{)}_n\text{-}$	[26913-06-4]	cationic polyelectrolyte with a high charge density in its neutralized form
Poly[N-(dimethylamino)methylacrylamide]	$\text{-(CH}_2\text{CH(CONHCH}_2\text{N(CH}_3\text{)}_2\text{))}_n\text{-}$	[25765-48-4]	cationic polyelectrolyte formed from polyacrylamide, formaldehyde, and a secondary amine by the Mannich reaction ^a , mostly neutralized or quaternized

Kuva 5. Synteettisiä orgaanisia flokkulantteja (Heitner 2001).

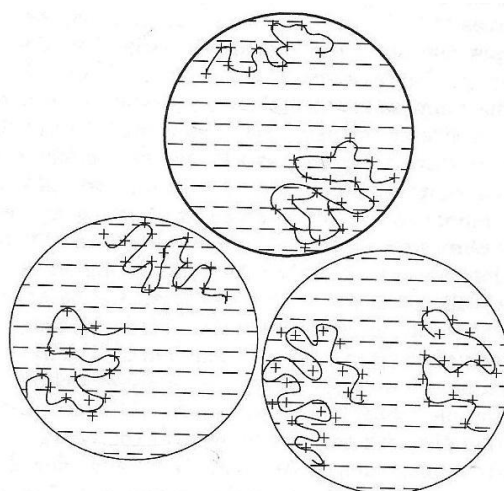
Flokkulanttiliuoksen viskoosisuus riippuu käytetyn polymeerin molekyyliainosta. Molekyyliainon noustessa, myös liuoksen viskoosisuus nousee. Flokkulantteja on saatavana hiutaleina sekä emulsioina. Molemmat tarvitsevat sekoituslaitteiston, jossa flokkulantti sekoitetaan veteen, koska flokkulanttia ei voida lisätä suoraan flokkuloitavan suspension joukkoon. Sekoittuessaan veteen polymeerin molekyylit turpoavat ja samalla tapahtuu niiden aktivoituminen (Janhunen 2007, 20). Flokkulanttiliuosten

korkea viskositeetti vaikeuttaa liuoksen pumppausta ja siksi niitä käytetään yleisesti varsin alhaisina, 0,05 – 0,1 paino- % liuoksina. (Aaltonen 2013, 15.)

5.2.2 Flokkulaatiomekanismit

Polymeeriflokkulanttien vaikutuksesta partikkelien yhteenliittymistä, agglomeraatioita, tapahtuu kahdella eri tavalla. Ensimmäinen on sähköstaattinen vuorovaikutus varautuneen partikkelin ja polymeerin välillä ja toinen on flokkulantin molekyylien avulla tapahtuva partikkelien silloitus.

Flokkulaation tapahtuessa sähköstaattisen vuorovaikutuksen avulla, partikkelin pinnalle absorboituvat polymeeriketjut neutraloivat osittain sen negatiivisen varauksen ja alentavat partikkelien välistä poistovoimaa. Absorboituneen polymeerin vaikutuksesta partikkelin pintaan muodostuu paikallisia positiivisesti varautuneita kohtia, jotka vetävät puoleensa muiden partikkelien negatiivisesti varautuneita pintoja, kuten kuvassa 6 on esitetty. Partikkelien edelleen törmäillessä, ne kiinnittyvät toisiinsa muodostaen kasvavia flokkeja. (Aaltonen 2013, 16.)

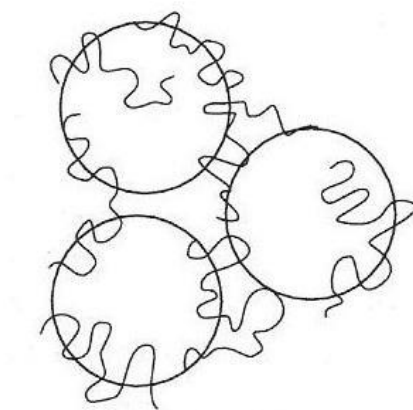


Kuva 6. Kationinen polymeeri partikkelin pinnalla (Heitner 2001, 632).

5.2.3 Partikkelien silloitus

Suuren molekyylipainon omaavien polymeerien flokkulanttimekanismia kutsutaan silloittamiseksi. Polymeerisilloituksessa pitkät polymeeriketjut adsorboituvat vierekkäisten partikkelien pinnoille muodostaen siltoja niiden välille, kuten kuvassa 7 on esitetty. Polymeeriketjun kiinnittyminen voi tapahtua sähköstaattisilla voimilla, vetysidoksilla tai kemiallisilla sidoksilla sekä van der Waalsin voimilla. Silloittamalla syntyvät flokit ovat suuria ja laskeutuvat siksi nopeasti. Anionisten, kationisten ja nonionisten flokkulanttien silloitusmekanismit poikkeavat toisistaan (Burkert & Hartmann 2002, 203 – 204).

Flokkulantin molekyylipainolla on suuri merkitys silloitukseen, sillä vain suuret molekyylit kykenevät silloittumaan partikkelien välillä. Silloitus on epätasapainoinen prosessi, ja voi tapahtua vain rajallisen ajan polymeerin lisäämisen jälkeen. Myös lisätyn polymeerin laimennussuhteella ja annostelutavalla on merkitystä. Jos polymeeri lisätään yhdellä kertaa ja lisätyn liuoksen paino- % on liian korkea, polymeeri silloittaa vain osan partikkeleista, muiden jäädessä silloittumatta. Paras tulos saavutetaan kun polymeeriliuoksen paino- % on riittävä alhainen ja liuos annostellaan vähitellen. Silloittumisen aikaan saamiseksi vaaditaan sekoitusta, joka saa partikkelit törmäilemään toisiinsa, toisaalta syntyneet polymeerisillat ovat herkkiä katkeamaan mekaanisten voimien vaikutuksesta. Sillan katketessa polymeerimolekyylit adsorboituvat yksittäisten partikkelien pinnoille. (Heitner 2001, 633.)



Kuva 7. Polymeerisilloitus partikkelien välillä (Heitner 2001, 633).

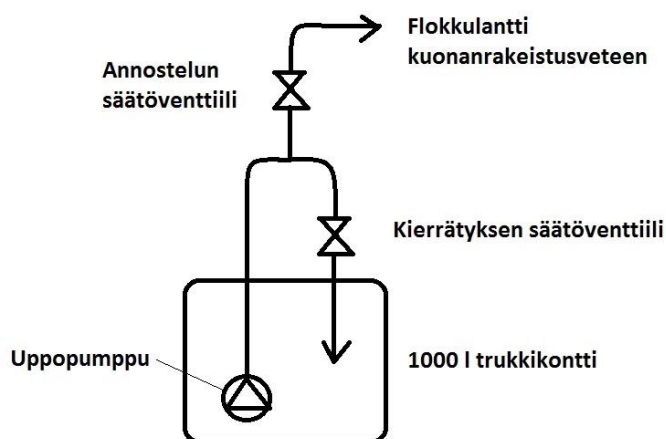
6 TYÖN TOTEUTTAMINEN

6.1 Flokkulantti ja syöttölaitteisto

Laskeuttamiskokeissa käytettiin SNF Finlandin toimittamaa kationista, vesiliukoista emulsiopolymeeriä, kauppanimeltään Flopam EM 240 CT. Kyseinen flokkulantti oli määritelty toimivaksi SNF Finlandin myyntiedustajan paikalla tekemien kokeiden perusteella. Flokkulanttia on saatavilla hiutale- ja emulsiomuodossa. Koetta varten tilattiin 25 kg emulsiota, jonka sekoittaminen, varsinkin koelaitteistolla, on huomattavasti hiutalletta helpompaa. Toimittajan edustajan tekemien kokeiden perusteella toimivaksi annostelumääräksi arvioitiin $1 - 2 \text{ g/m}^3$ vettä. Sekoitus- ja annostelulaitteena toimi 1000 litran IPC-kontista, uppopumpusta, letkuista ja käsiventtiileistä rakennettu laitteisto. Kuvat 8 ja 9 esittävät laitteistoa ja sen toimintakaaviota.



Kuva 8. Flokkulantin sekoitus- ja annostelulaitteisto.



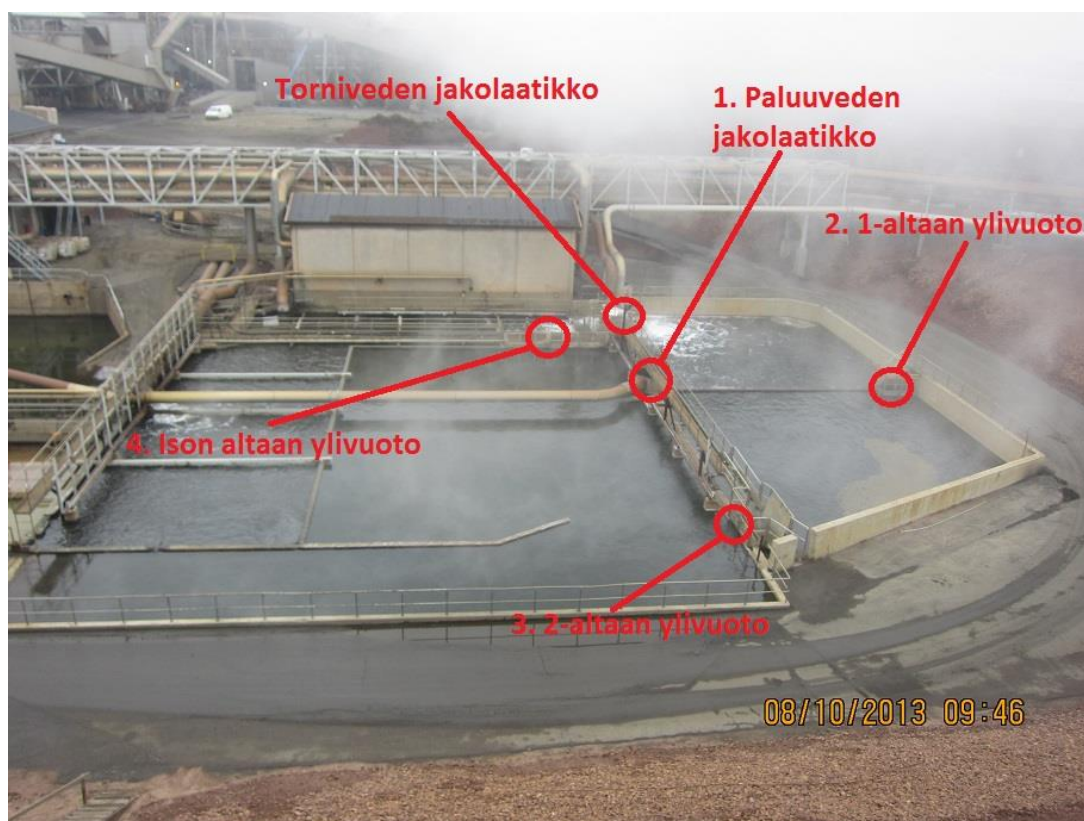
Kuva 9. Flokkulantin sekoitus- ja annostelulaitteisto

Kontti täytettiin vedellä n. 70 %, minkä jälkeen punnittu emulsio lisättiin ohuena nauhana pumpun paluukierron veteen. Seoksen viskositeetin kasvaessa vettä lisättiin tarvittaessa. Emulsion lisäyksen jälkeen kontti täytettiin vedellä. Seoksen annettiin tasoittua kierrättämällä sitä vuorokauden ajan. Annostelumäärä säädettiin oikeaksi ottamalla liuosta ämpäreihin ja kellottamalla täyttymisaika. Tämän perusteella laskettiin kulloinenkin annostelumäärä (g/m^3). Virtausta säädettiin tarvittaessa joko kierron tai annostelun säätöventtiilistä. Oikea annostelu varmistettiin mittaamalla syöttö kahdesti.

6.2 Näytteenotto ja analysointi

Näytteet otettiin 30 ja 60 minuutin päästä kuonanlaskun alusta. Lasku alkaa, kun sähköuunin kuonareikä avataan ja sula valuu ränniä myöten rakeistussuuttimille. Näytteet otettiin yhdellä kertaa kuvan 10 osoittamista kohdista altailta. Näyte otettiin 3 litran kannella suljettavaan muoviämpäriin. Näytteen määrä oli noin 2,5 litraa. Näytteet analysoitiin Boliden Harjavallan vesilaboratoriossa kesän ja syksyn 2013 aikana. Yksittäisten näytteiden ottamisessa oli 1 – 2 minuutin väli, koska näytteenotopaikat eivät sijainneet aivan lähekkäin ja näytteitä oli ottamassa pääasiassa vain yksi henkilö.

Lähtötilanteen määrittämiseksi otettiin näytteet kolmesta laskusta, jolloin flokkulantia ei vielä ollut lisätty. Kuonanlasku kestää normaalisti 60 – 75 minuuttia. Näytteenotto päätettiin tehdä 30 ja 60 minuutin kuluttua laskun alusta. Tulokset on esitetty taulukoissa 2 - 4. Lisäksi näytteitä otettiin rakeistusten välissä, pelkän jäähdytys-tornikierron ollessa päällä. Näytteet otettiin 1 tunnin kuluttua rakeistuksen päättymisestä. Näytteenottoaikat olivat samat kuin edellä, lukuun ottamatta paluuedenjakolaatikkoa, johon tulee vettä vain rakeistuksen aikana. Rakeistusten välissä otetuista näytteistä analysoitiin kiintoainepitoisuus ja sameus (NTU).



Kuva 10. Näytteenottoaikat kuonanrakeistusaltailla.

7 TULOKSET

Lähtötilanteen määrittämiseksi otettujen näytteiden tulokset on esitetty taulukoissa 2, 3 ja 4, sekä rakeistusveden sameus (NTU) kuvaajassa 7.

Taulukko 2. Kuonanrakeistusveden kiintoainepitoisuus. Lasku 1. Ei flokkulanttia.

Lasku 1

30 minuuttia laskun alusta

Näytepaikka	Näyte nro	kiintoaine/mg/l
Paluuv veden jakolaatikko	5	940
1-altaan ylivuoto	6	154
2-altaan ylivuoto	7	116
Ison altaan ylivuoto	8	63
Torniveden jakolaatikko	9	51

60 minuuttia laskun alusta

Näytepaikka	Näyte nro	kiintoaine/mg/l
Paluuv veden jakolaatikko	10	1200
1-altaan ylivuoto	11	454
2-altaan ylivuoto	12	85
Ison altaan ylivuoto	13	62
Torniveden jakolaatikko	14	63

Taulukko 3. Kuonanrakeistusveden kiintoainepitoisuus. Lasku 2. Ei flokkulanttia.

Lasku 2

30 minuuttia laskun alusta

Näytepaikka	Näyte nro	kiintoaine/mg/l
Paluuv veden jakolaatikko	16	1041
1-altaan ylivuoto	17	226
2-altaan ylivuoto	18	106
Ison altaan ylivuoto	19	26
Torniveden jakolaatikko	20	26

60 minuuttia laskun alusta

Näytepaikka	Näyte nro	kiintoaine/mg/l
Paluuv veden jakolaatikko	21	1176
1-altaan ylivuoto	22	365
2-altaan ylivuoto	23	163
Ison altaan ylivuoto	24	78
Torniveden jakolaatikko	25	37

Taulukko 4. Kuonanrakeistusveden kiintoainepitoisuus. Lasku 3. Ei flokkulanttia.

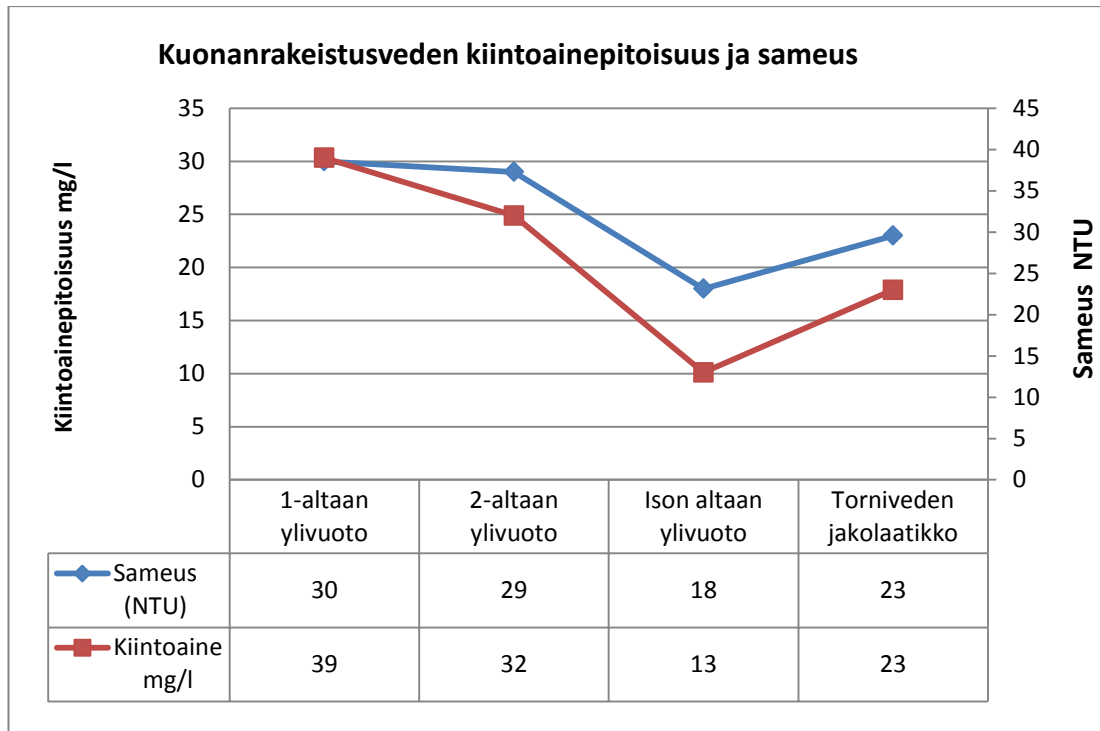
Lasku 3

30 minuuttia laskun alusta

Näytepaikka	Näyte nro	kiintoaine/mg/l
Paluuv veden jakolaatikko	26	438
1-altaan ylivuoto	27	161
2-altaan ylivuoto	28	92
Ison altaan ylivuoto	29	40
Torniveden jakolaatikko	30	31

60 minuuttia laskun alusta

Näytepaikka	Näyte nro	kiintoaine/mg/l
Paluuv veden jakolaatikko	31	915
1-altaan ylivuoto	32	157
2-altaan ylivuoto	33	98
Ison altaan ylivuoto	34	39
Torniveden jakolaatikko	35	34



Kuvaaja 7. Kuonanrakeistusveden kiintoainepitoisuus ja sameus. Ei rakeistusta. Ei flokkulanttia.

Lähtötilanteen määrittämisen jälkeen otettiin näytteet samoista näytteenottopaikoista, käyttämällä eri flokkulanttiannostuksia. Näytteitä oli tarkoitus ottaa samoin 3 laskusta, mutta annostelulaitteeseen tulleen häiriön vuoksi näytteenotto oli keskeytettävä ensimmäisen kierroksen jälkeen. Tästä syystä näytteitä päätettiin ottaa vielä neljästäkin laskusta. Tulokset ovat alla olevissa taulukoissa 5 – 8. Lisäksi otettiin näytteitä pelkän tornikierron ollessa päällä. Näytteet otettiin 1 tunnin kuluttua rakeistuksen päättymisestä, jolloin kierron oletettiin tasaantuneen riittävästi. Tulokset on esitetty kuvaajassa 8.

Taulukko 5. Kuonanrakeistusveden kiintoainepitoisuus. Lasku 4.

Lasku 4. Flokkulantti $2,0 \text{ g/m}^3$

30 minuuttia laskun alusta

Näytepaikka	Näyte nro	kiintoaine/mg/l
Paluuveden jakolaatikko	36	899
1-altaan ylivuoto	37	23
2-altaan ylivuoto	38	18
Ison altaan ylivuoto	39	8
Torniveden jakolaatikko	40	12

Lasku 4. Flokkulantti $2,0 \text{ g/m}^3$

60 minuuttia laskun alusta

Näytepaikka	Näyte nro	kiintoaine/mg/l
Paluuveden jakolaatikko	41	700
1-altaan ylivuoto	42	14
2-altaan ylivuoto	43	13
Ison altaan ylivuoto	44	7
Torniveden jakolaatikko	45	4

Taulukko 6. Kuonanrakeistusveden kiintoainepitoisuus. Lasku 5.

Lasku 5. Flokkulantti $1,33 \text{ g/m}^3$

30 minuuttia laskun alusta

Näytepaikka	Näyte nro	kiintoaine/mg/l
Paluuveden jakolaatikko	47	612
1-altaan ylivuoto	48	61
2-altaan ylivuoto	49	30
Ison altaan ylivuoto	50	9
Torniveden jakolaatikko	51	11

Lasku 5. Flokkulantti $1,33 \text{ g/m}^3$

60 minuuttia laskun alusta

Näytepaikka	Näyte nro	kiintoaine/mg/l
Paluuveden jakolaatikko	52	499
1-altaan ylivuoto	53	20
2-altaan ylivuoto	54	14
Ison altaan ylivuoto	55	11
Torniveden jakolaatikko	56	10

Taulukko 7. Kuonanrakeistusveden kiintoainepitoisuus. Lasku 6.

Lasku 6. Flokkulantti 2,17 g/m³

30 minuuttia laskun alusta

Näytepaikka	Näyte nro	kiintoaine/mg/l
Paluuv veden jakolaatikko	57	533
1-altaan ylivuoto	58	64
2-altaan ylivuoto	59	10
Ison altaan ylivuoto	60	9
Torniveden jakolaatikko	61	12

Taulukko 8. Kuonanrakeistusveden kiintoainepitoisuus. Lasku 7.

Lasku 7. Flokkulantti 2,56 g/m³

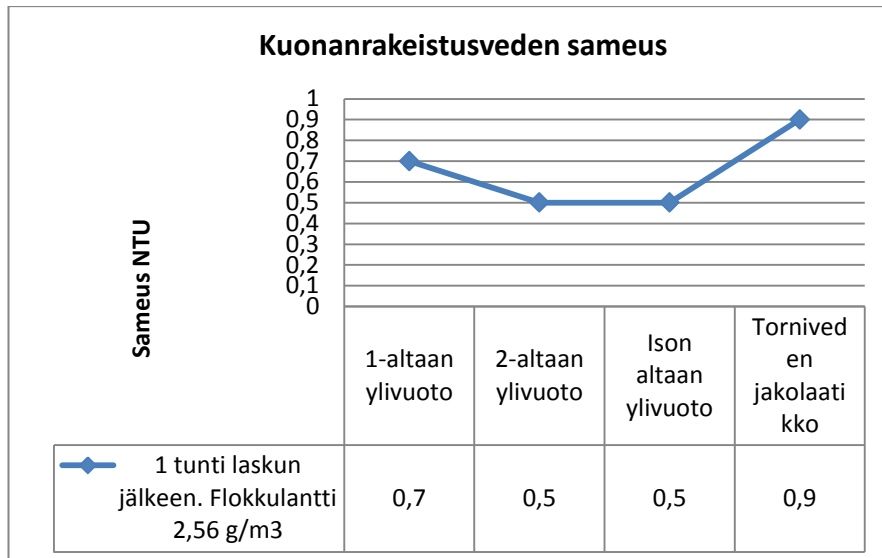
30 minuuttia laskun alusta

Näytepaikka	Näyte nro	kiintoaine/mg/l
Paluuv veden jakolaatikko	62	752
1-altaan ylivuoto	63	8
2-altaan ylivuoto	64	125
Ison altaan ylivuoto	65	6
Torniveden jakolaatikko	66	10

Lasku 7. Flokkulantti 2,56 g/m³

60 minuuttia laskun alusta

Näytepaikka	Näyte nro	kiintoaine/mg/l
Paluuv veden jakolaatikko	71	752
1-altaan ylivuoto	72	6
2-altaan ylivuoto	73	269
Ison altaan ylivuoto	74	6
Torniveden jakolaatikko	75	3



Kuvaaja 8. Kuonanrakeistusveden sameus. 1 tunti rakeistuksen jälkeen. Flokkulantti 2,56 g/m³.

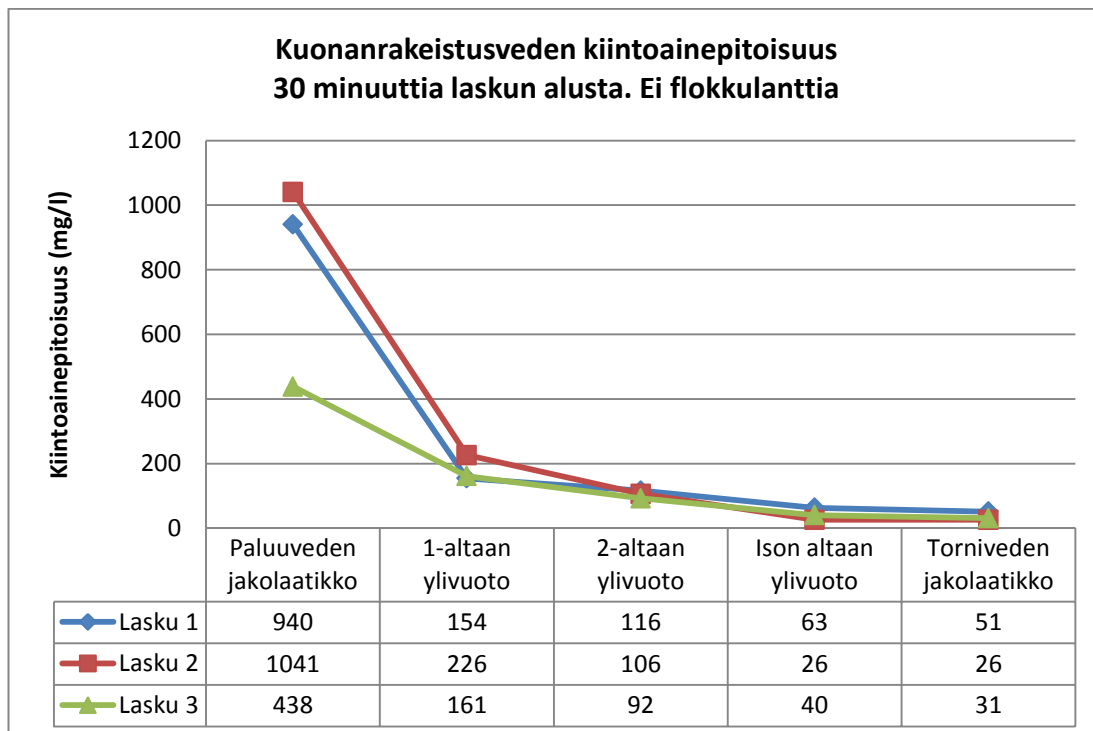
8 TULOSTEN TARKASTELU

Tuloksia tarkastellaan aluksi vertaamalla lähtötilannetta kartoittaneita näytteitä, jotka otettiin 30 ja 60 minuutin kuluttua laskun alusta. Vertailulla pyritään muodostamaan mahdollisimman tarkka kuva kuonanrakeistuksessa tapahtuvasta kiintoaineen kulkeutumisesta koko järjestelmässä. Sen jälkeen tarkastellaan flokkulantin vaikutusta kiintoaineen laskeutumiseen eri annostelumäärillä. Tulosten tarkastelussa vertaillaan myös kiintoainemäärän muutosta laskun aikana, vertaamalla eri aikaan otettuja näytteitä.

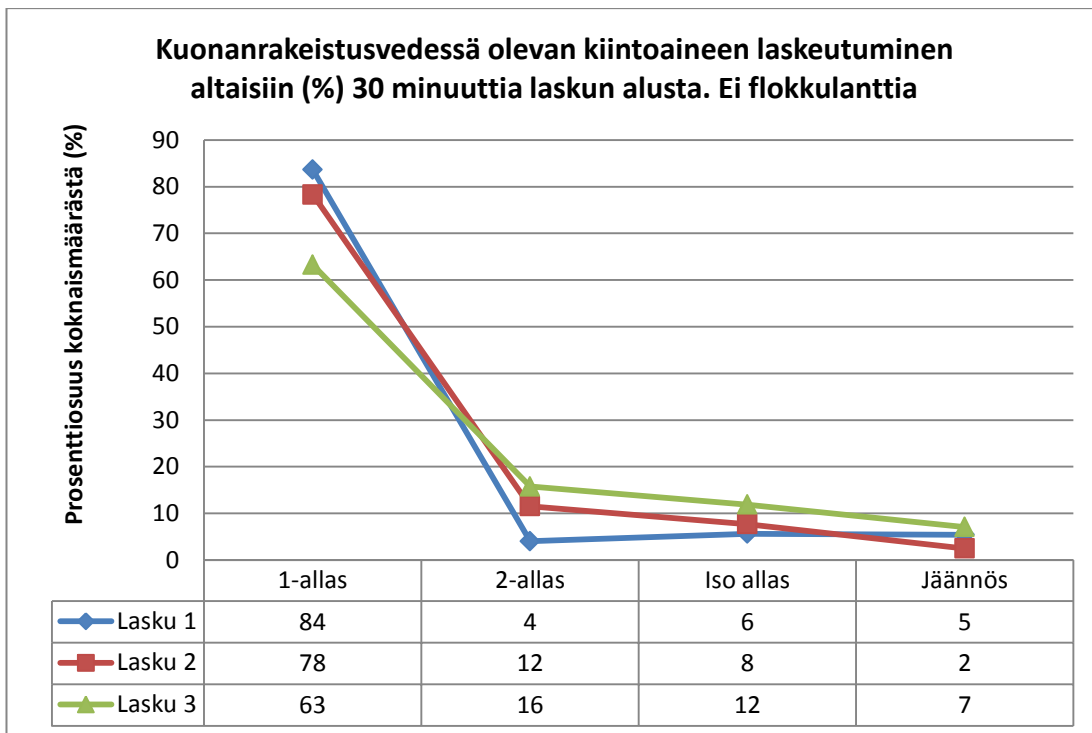
8.1 Näytteet 30 minuuttia laskun alusta. Ei flokkulanttia.

Ensimmäiset näytteet otettiin kustakin näytteenotto paikasta 30 minuutin kuluttua laskun alkamisesta. Laskuissa 1 ja 2 paluuvien jakolaatikosta otettujen näytteiden kiintoainemäärä oli n. 1000 mg/m³. Vastaavasti 3. laskussa vastaavan näytteen kiintoainemäärä oli vain 438 mg/m³. Seuraavien näytteenotto paikkojen kiintoainepitoisuudet ovat kuitenkin hyvin samankaltaisia, eivätkä 3. laskun näytteet enää eroa

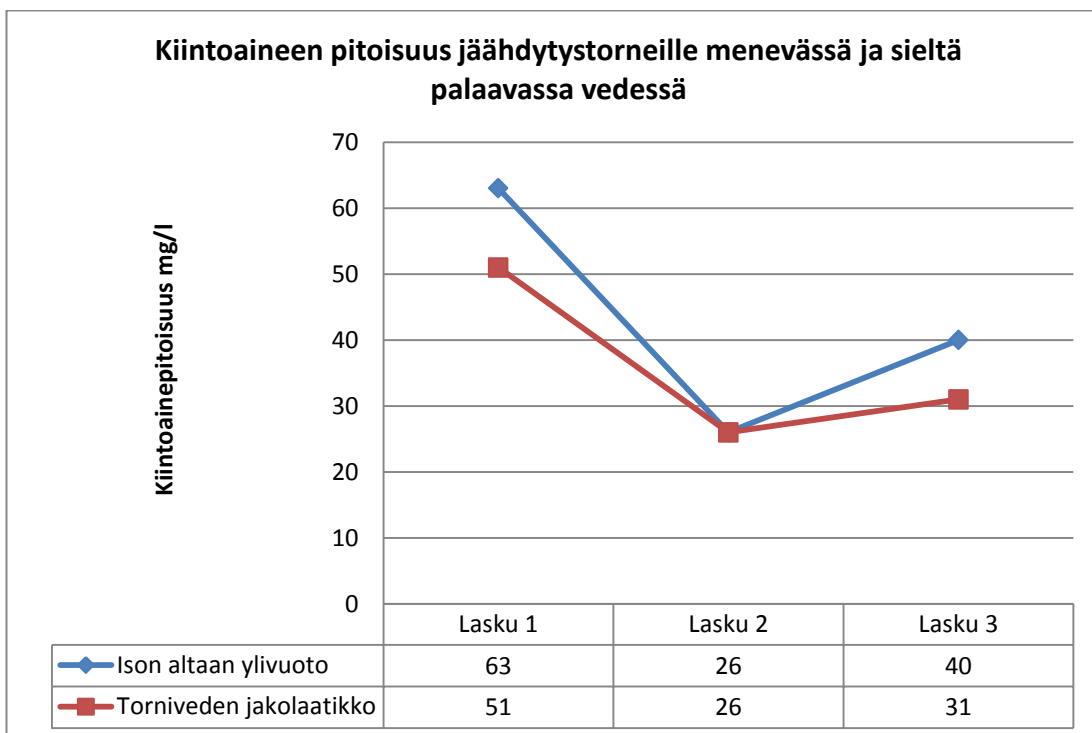
muista laskuista. Kuten kuvaajasta 9 on havaittavissa, laskee kiintoainepitoisuus kaikissa laskuissa jyrkästi heti 1-altaan jälkeen. Kuonanrakeistusvesi sisältää siinä vaiheessa paljon kookkaita partikkeleita, joiden laskeutus onnistuu hyvin ilman flokkulanttiakin. Kuvaaja 10 esittää kiintoaineen laskeutumista kuhunkin altaaseen prosentiosuuksina kiintoaineen kokonaismäärästä. 3. laskun ensimmäisen näytteen kiintoainepitoisuuden eri muihin laskuihin nähden voi johtua näytteenottotavasta, jossa näyte otettiin kerralla ämpäriin paluuveden jakolaatikosta ulosvirtaavasta vedestä. Osa partikkeleista oli mahdollisesti niin kookkaita, että ne kulkivat purkausputken pohjalla ja niiden tulo näytteeseen oli sattumanvaraista. Kaikki kiintoaine ei kuitenkaan laskeudu altaisiin. Näytteiden perusteella 2 – 7 % kiintoaineesta jatkaa pumpultaaseen ja jäähdytystorneille. Tulosten perusteella voidaan myös olettaa, että pieni määrä kiintoainetta laskeutuu jäähdytystornin alla olevaan altaaseen. Kuvaajassa 11 on vertailtu jäähdytystorneille lähtevän ja sieltä palaavan veden kiintoainepitoisuutta.



Kuvaaja 9. Kuonanrakeistusveden kiintoainepitoisuus, 30 minuuttia laskun alusta. Ei flokkulanttia.



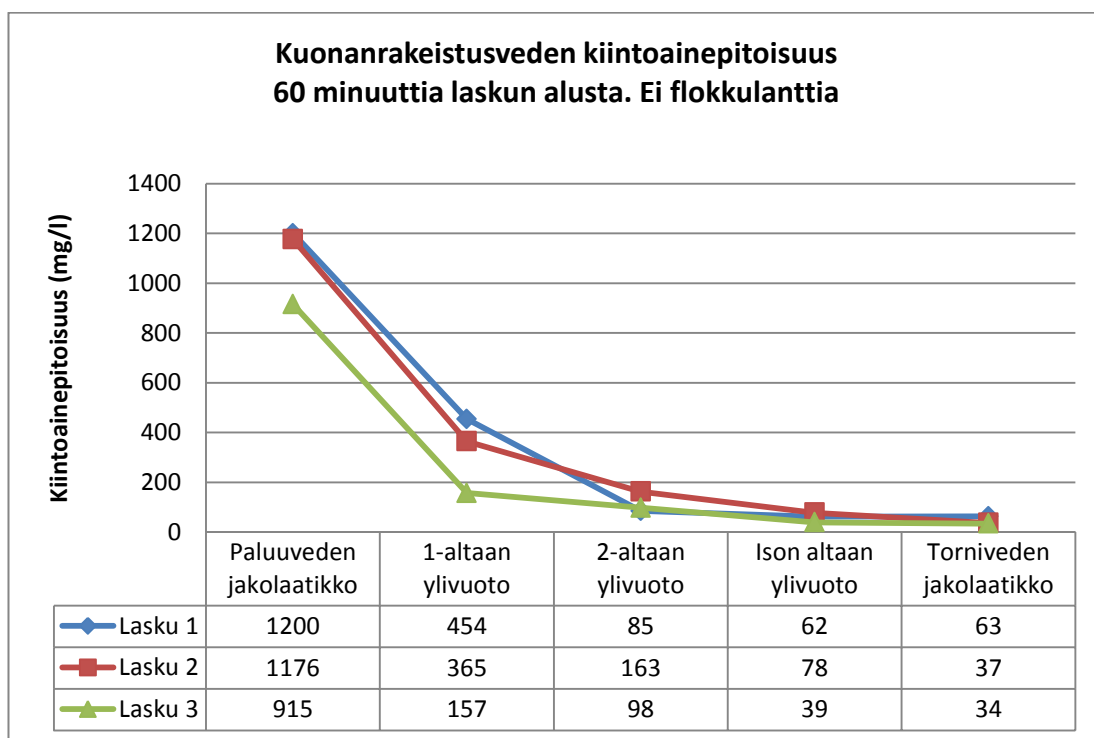
Kuvaaja 10. Kiintoaineen laskeutuminen altaisiin (%).



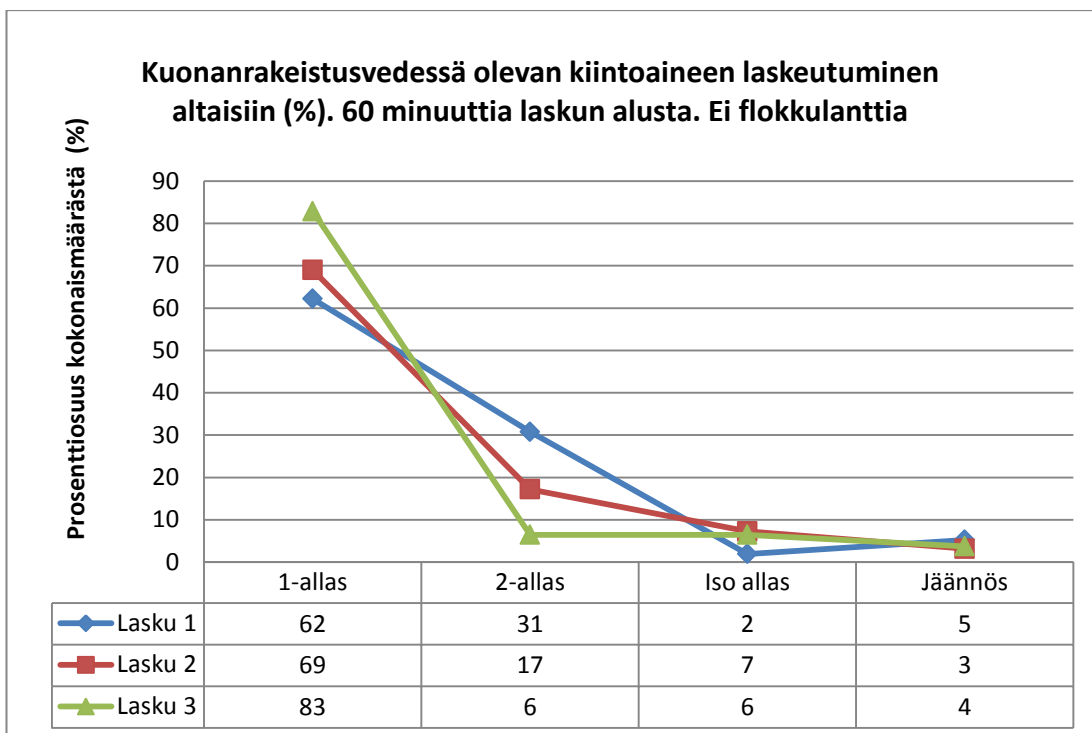
Kuvaaja 11. Kiintoainepitoisuus jäähdytystornien vesissä. 30 minuuttia laskun alusta.

8.2 Näytteet 60 minuuttia laskun alusta. Ei flokkulantia.

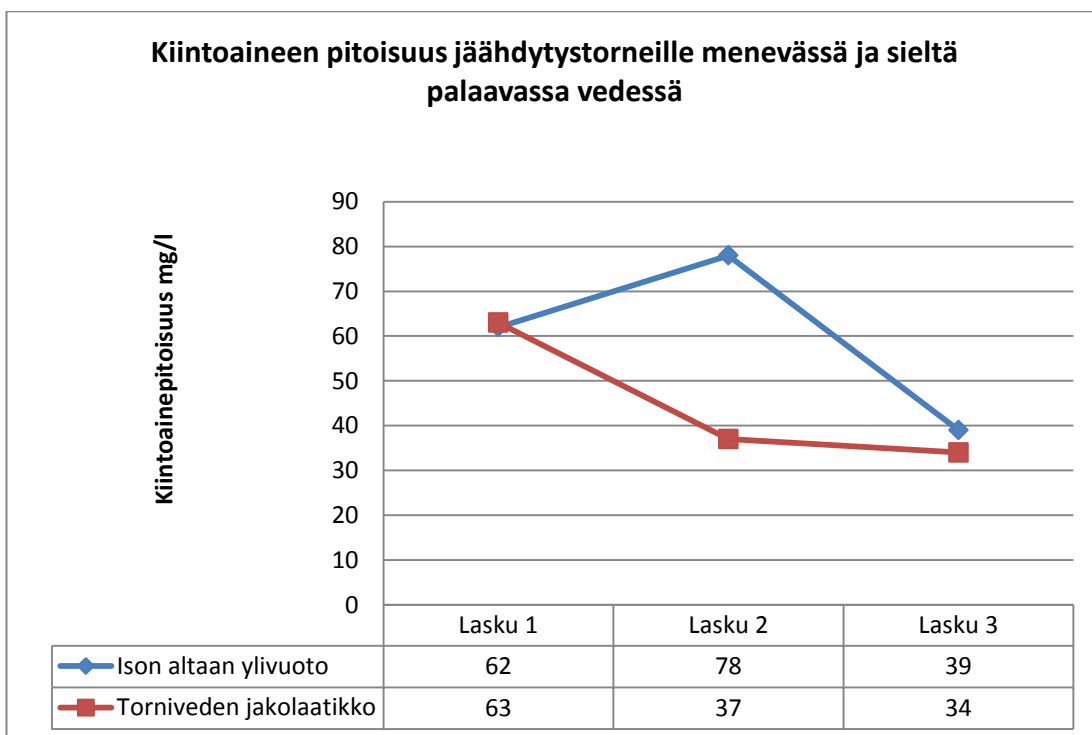
60 minuutin kuluttua otetuissa näytteissä rakeistuksen paluuveden jakolaatikosta otettujen näytteiden kiintoainemäärät olivat hyvin samanlaisia kahdessa ensimmäisessä laskussa, kuten kuvaajasta 12 voidaan nähdä. Kolmannen laskun kiintoainepitoisuus oli matalampi, kuten se oli ollut myös 30 minuutin jälkeen otetuissa näytteissä. Kuvaajasta 13 on nähtävissä, että kiintoaineesta 83 % laskeutuu 1-altaaseen. Altaiden pohjalle laskeutuneesta kiintoaineesta otettujen näytteiden perusteella (liitteet 1, 2 ja 3) voidaan olettaa, että valtaosa kiintoainerakeista oli muihin laskuihin verrattuna suuri kokoisia. Vedessä olevasta kiintoaineesta n. 3 – 5 % jää kokonaan laskeutumatta, kuten kuvaajasta 13 voidaan nähdä. Kuvaajassa 14 on esitetty jäähdytystornille menevän ja sieltä palaavan veden kiintoainepitoisuuksia. Ensimmäisestä ja kolmannelta laskusta otettujen näytteiden perusteella kiintoainetta ei juuri laskeutuisi laskun loppuvaiheessa jäähdytystornien altaisiin. Toisesta laskusta otettujen näytteiden mukaan kiintoainetta laskeutuisi tornialtaisiin puolestaan melko paljonkin. Kiintoainepitoisuudet ovat hyvin pieniä ja pienikin virhe näytteenotossa vääristää tulosta. Näytteitä tarvitaan lisää, jos asia halutaan varmistaa.



Kuvaaja 12. Kuonanrakeistusveden kiintoainepitoisuus, 60 minuuttia laskun alusta. Ei flokkulantia.



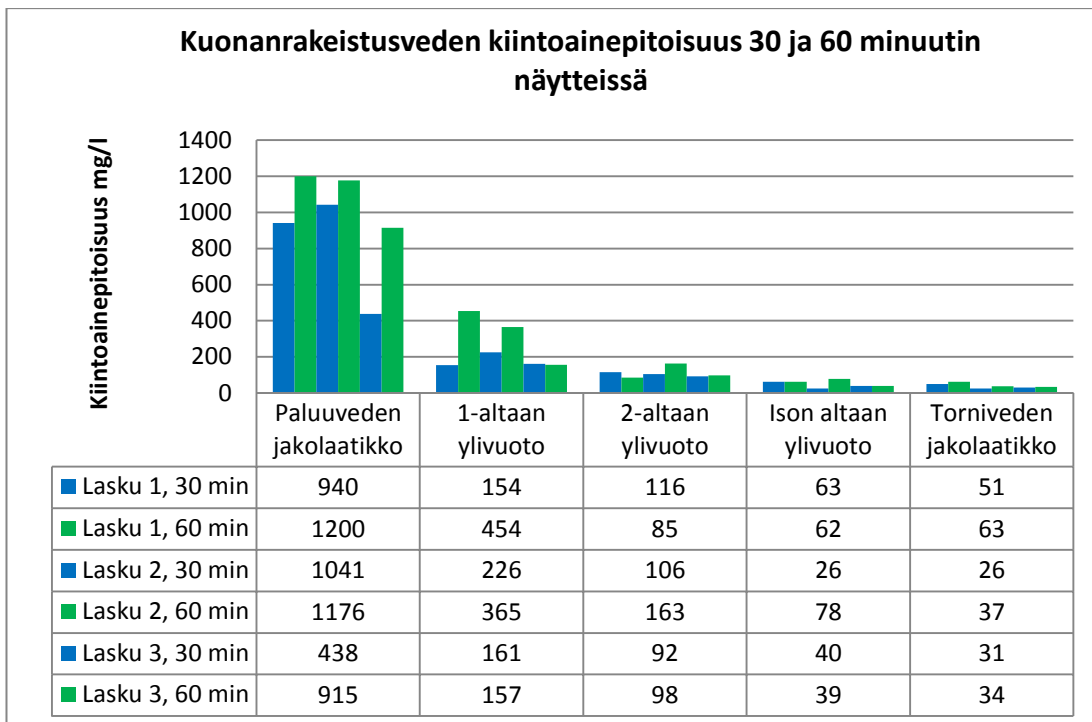
Kuvaaja 13. Kiintoaineen laskeutuminen altaisiin (%).



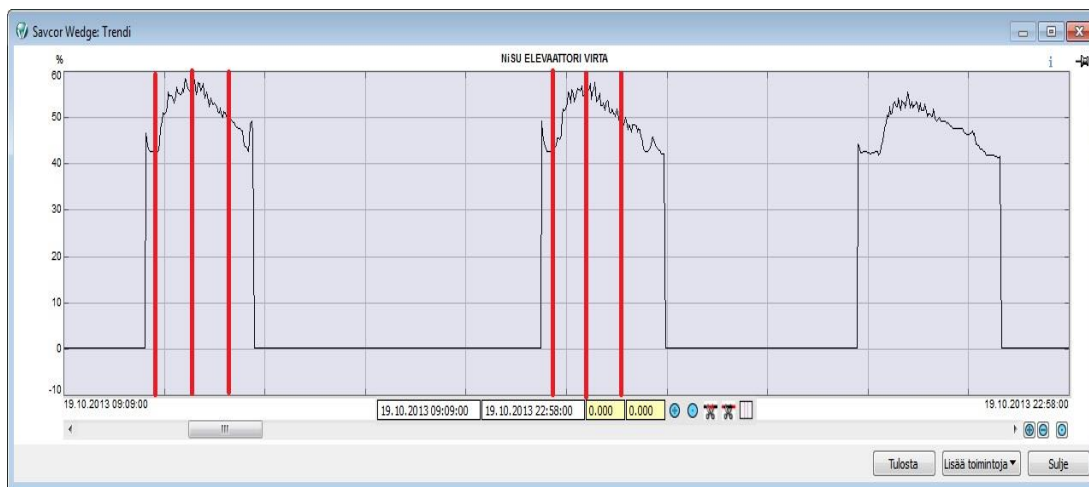
Kuvaaja 14. Kiintoainepitoisuus jäähdytystornien vesissä. 60 minuuttia laskun alusta.

8.3 30 ja 60 minuutin näytteiden vertailu. Ei flokkulanttia.

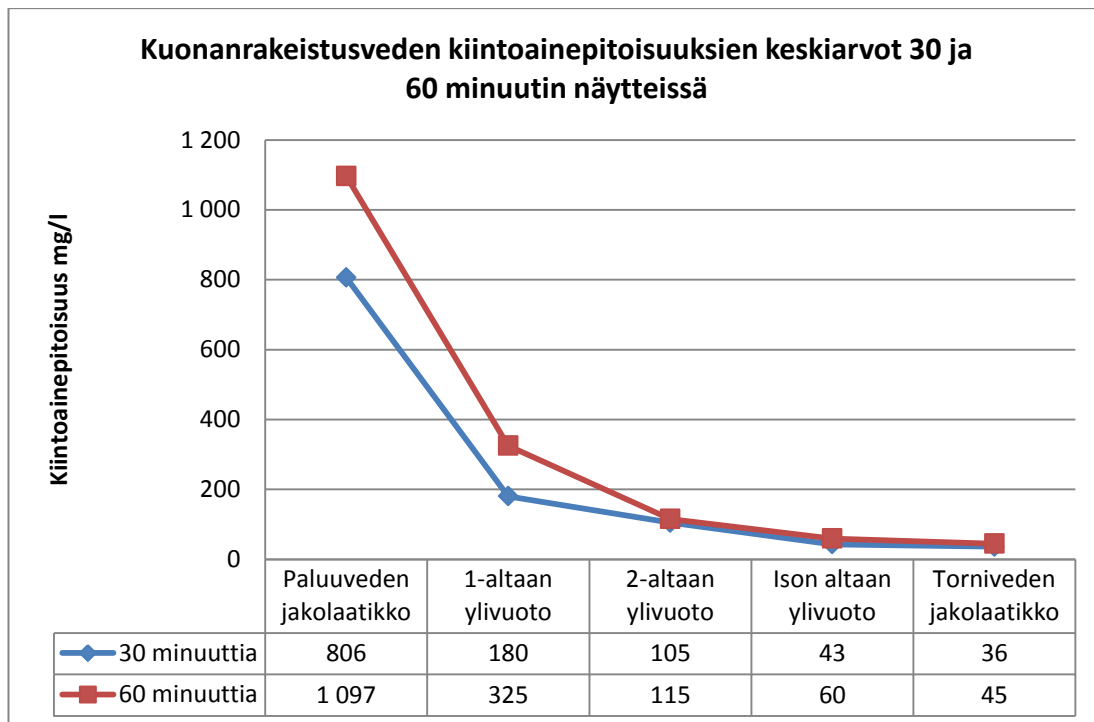
Vertailtaessa 30 ja 60 minuutin näytteiden kiintoainepitoisuuksia huomataan kuvaajan 15 perusteella, että kuonanrakeistusveden mukana kulkeutuu enemmän kiintoainetta laskun loppupuolella. Jokaisessa laskussa, 60 minuutin näytteiden kiintoainepitoisuus on korkeampi kuin vastaavissa 30 minuutin näytteissä. Sama ilmiö on havaittavissa joka näytteessä. Syynä tähän voi olla kuonan virtausnopeuden muutos, uunissa olevan sulapinnan vajetessa laskun loppua kohti. Tästä antaa viitteitä Wedge-prosessianalysointijärjestelmästä saatu kuvaaja 16, jossa näkyy rakeistettua kuonaa altaasta nostavan elevaattorin pyöritysmoottorin ottamaa virtaa (A) rakeistuksen aikana. Kuvaajaan on merkitty punaisella pystyviivalla rakeistuksen alku sekä aika, jolloin rakeistus on kestänyt 30 ja 60 minuuttia. Kuvaajan mukaan elevaattorin pyöritysmoottorin virta on suurimmillaan noin 30 rakeistuksen alusta. Aiemmissä tutkimuksissa (Luomala 2007, 16) on todettu, että vesi-sulasuhteen kasvattaminen pienentää raekokoa. Edellisten perusteella voidaan todeta, että kuonanvirtauksen pienentyessä, suuttimilta tulevan veden pysyessä samana, altaille kuonanrakeistusveden mukana kulkeutuvien partikkelien koko pienenee. Samalla ne laskeutuvat myöhemmin ja suurempi osa ei laskeudu ollenkaan, jolloin kiertokuorma lisääntyy. Rakeistusveden mukana kulkeutuvan kiintoaineen määrän nousu voidaan havaita myös kuvaajasta 17, jossa on vertailtu 30 ja 60 minuutin näytteiden keskiarvoja. Kiintoaineen määrän nousu ei toisaalta voi johtua laskun aikana kertyvästä, hyvin kevyestä partikkelista, joka laskeutuu hyvin heikosti tai ei lainkaan. Tämän oletuksen puolesta puhuu torniveden jakolaatikosta otettujen näytteiden kiintoainepitoisuuksien samankaltaisuus. Tornivedessä olevan kiintoaineen määrä on kuitenkin korkeampi kuin pelkän tornikierron ollessa päällä.



Kuvaaja 15. Kuonanrakeistusveden kiintoainepitoisuus 30 ja 60 minuutin näytteissä.



Kuvaaja 16. Kuonaelevaattorin virta (A) rakeistuksen aikana.

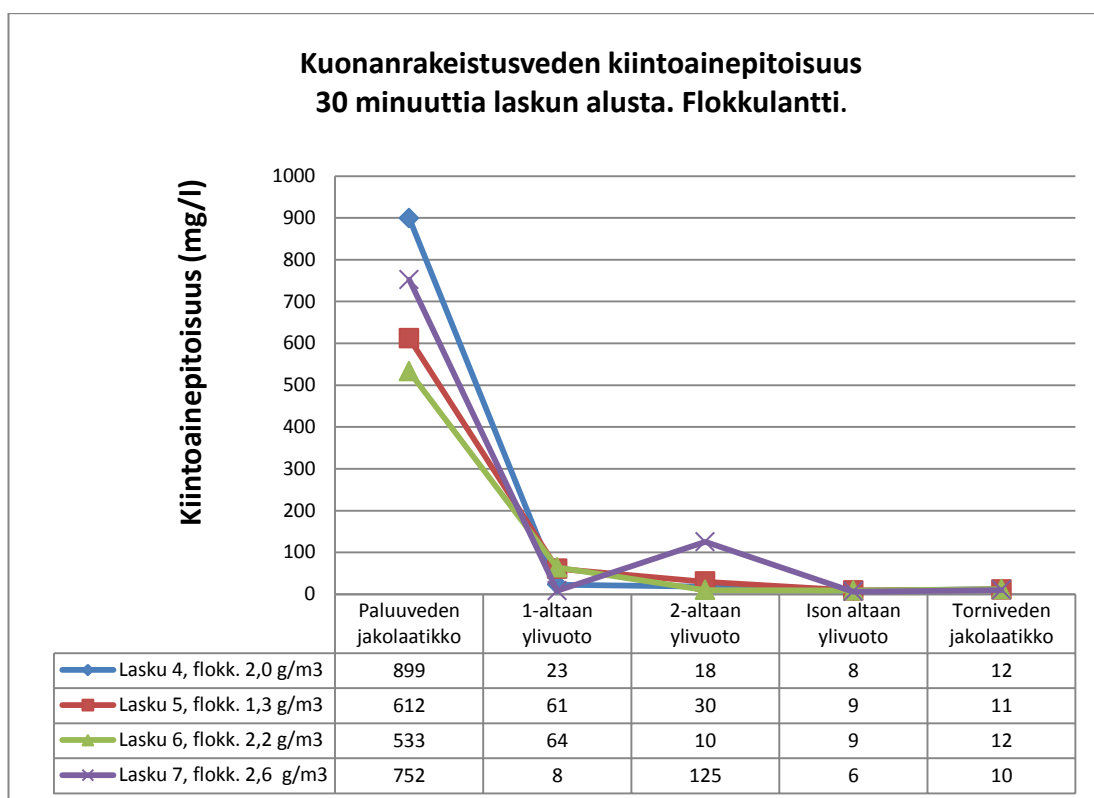


Kuvaaja 17. Kiintoainepitoisuus 30 ja 60 minuutin näytteissä.

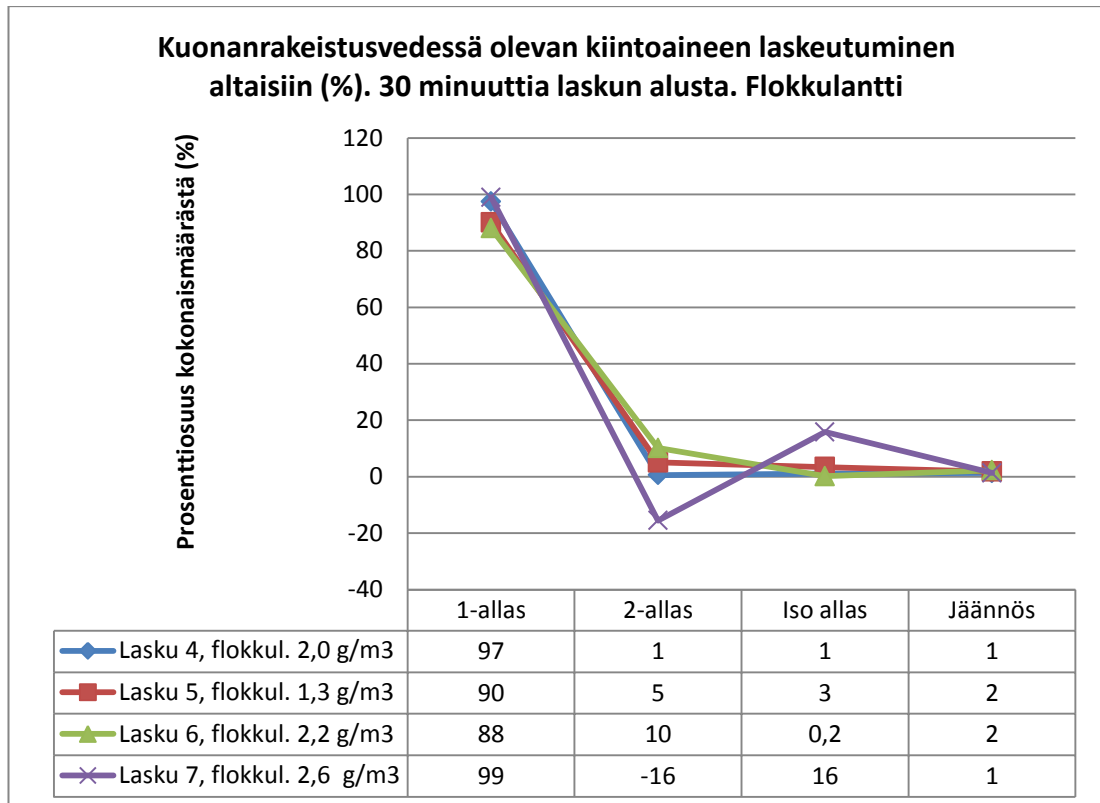
8.4 Näytteet 30 minuuttia laskun alusta. Flokkulantti.

Flokkulanttiin syöttö (g/m^3) laskettiin flokkulanttiliuoksen annostelumäärästä (l), liuoksen väkevyydestä (g/l) ja rakeistusveden kiertomäärästä (m^3/h). Rakeistusveden virtausmääränä käytettiin $864 \text{ m}^3/\text{h}$ (Luomala 2007, 6). Flokkulanttiin annostus oli laskuittain seuraava, 4. lasku $2,0 \text{ g/m}^3$, 5. lasku $1,3 \text{ g/m}^3$, 6. lasku $2,2 \text{ g/m}^3$ ja 7. lasku $2,6 \text{ g/m}^3$. Paluuveden jakolaatikkoon tulevan veden kiintoainepitoisuus vaihteli 533 mg/m^3 ja 899 mg/m^3 välillä, kuten kuvaajasta 18 voidaan todeta. Kiintoaine laskeutuu erittäin hyvin jo 1-altaassa, johon laskeutuu 88 – 97 % kiintoaineesta (kuvaaja 19). Laskeutuminen jatkuu edelleen 2-altaassa, sekä isossa altaassa. Seitsemännen laskun näytteet poikkeavat muista. Näytteiden mukaan 99 % kiintoaineesta olisi laskeutunut jo 1-altaaseen ja ylivuodosta otetun näytteen kiintoainepitoisuus on selvästi muita näytteitä matalampi. 2-altaan ylivuodosta otetussa näytteessä kiintoainepitoisuus taas yllättäen nousee korkeammaksi. Oletettavasti näissä kahdessa näytteessä on jokin virhe, koska muista laskuista otetut näytteet ovat hyvin samankaltaisia keskenään ja kiintoainepitoisuus laskee johdonmukaisesti. Kiintoaine muodosti flokkeja voimakkaasti ja myös laskeutui nopeasti. Näytteitä otettaessa huomattiin kuitenkin

osan flokeista hajoavan ja kiintoaineen siten pääsevän 2-altaaseen. Tässä voi olla selitys 1-altaan ylivuodosta otetun näytteen poikkeuksellisen pieneen kiintoainemäärään. Flokkien epätasainen jakautuminen rakeistusveteen ja näytteenottotapa yhdessä saattoivat aiheuttaa poikkeaman. 2-altaan ylivuodosta otetun näytteen hyvin korkea kiintoainepitoisuus voi johtua vaikeasti saatavasta näytteestä. Näyteämpäri on työnnettävä varovasti ritilätason alle. Ritilätasossa ja muissa rakenteissa on niihin tarttunut kiintoainetta, joka voi helposti pudota ämpäriin pilaten näytteen. Flokkulantin annostelumäärän vaihtelulla, $1,3 \text{ g/m}^3 - 2,6 \text{ g/m}^3$, ei näytä olevan kovin suurta merkitystä kiintoaineen laskeutumiseen. Kun laskeutumista tarkastellaan % -osuuksissa, niin kuvaajan 19 mukaan $2,0 \text{ g/m}^3$ tai sen ylittävällä annostuksella saavutetaan paras tulos kiintoaineen laskeuttamisessa 1- ja 2-altaaseen.



Kuvaaja 18. Kuonanrakeistusveden kiintoainepitoisuus. 30 minuutin näytteet. Flokkulantti.

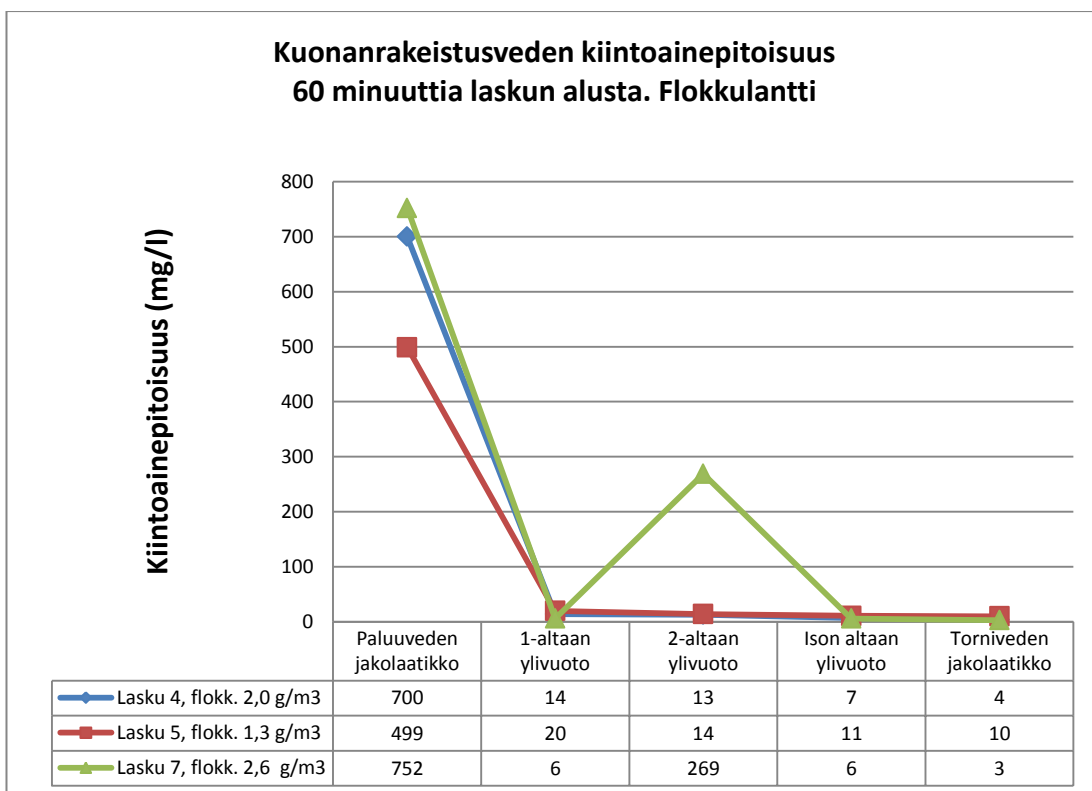


Kuvaaja 19. Kiintoaineen laskeutuminen. 30 minuutin näytteet. Flokkulantti.

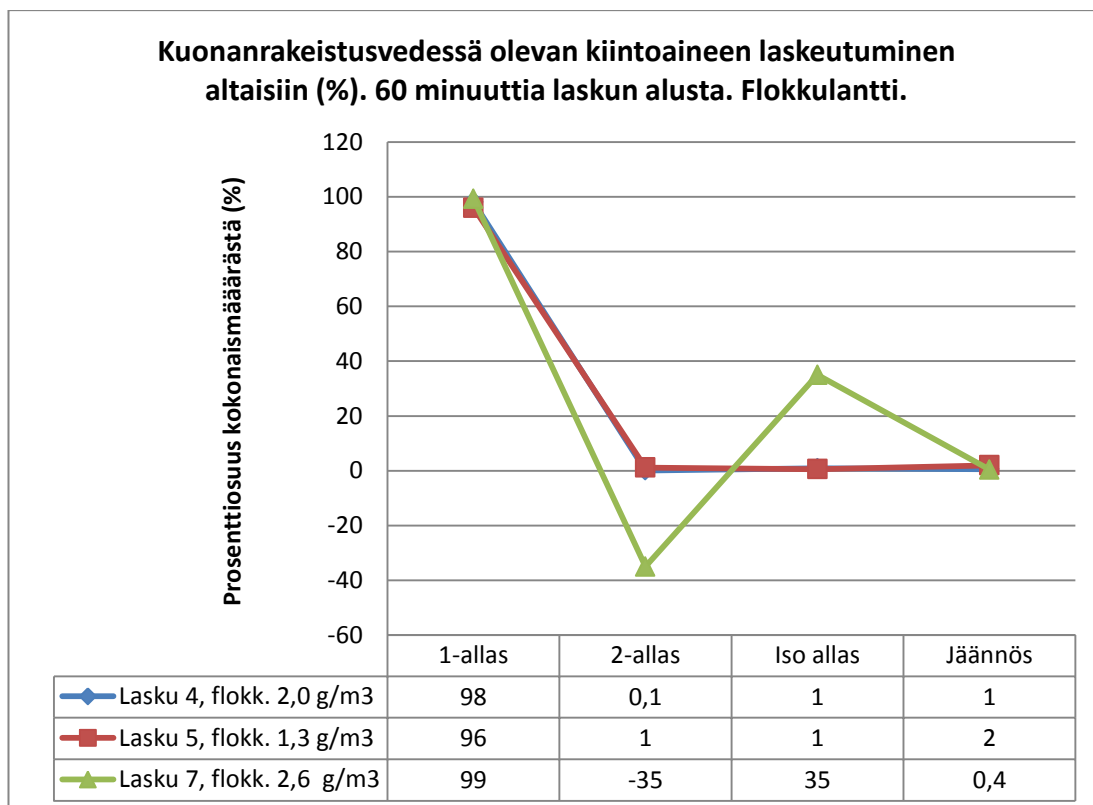
8.5 Näytteet 60 minuuttia laskun alusta. Flokkulantti.

60 minuutin kuluttua otettuja näytteitä on yksi vähemmän, kuin 30 minuutin näytteitä. Tämä johtuu annostelulaitteen toimintahäiriöstä, joka johti flokkulantin syötön lopettamiseen. Häiriö tapahtui 6. laskun aikana. Tästä syystä päätettiin tehdä flokkulantin annostelu neljästä laskusta, aiotun kolmen sijaan. Muussa tapauksessa 60 minuutin näytteitä olisi saatu flokkulanttia käyttäen vain kahdesta laskusta. Kiintoainepitoisuudet paluueden jakolaatikossa vaihtelivat näytteissä kuvaajan 20 mukaan, välillä 499 mg/m³ ja 752 mg/m³. Flokkulantin annostelu oli sama kuin 30 minuutin näytteissä. Kiintoainemäärät laskevat 4. ja 5. laskussa odotetusti siirryttäessä altaasta toiseen. 7. Laskussa on taas havaittavissa outo kiintoainemäärän nousu 2-allaan ylivuodosta otetussa näytteessä. Selitys saattaa jälleen olla sama, rakenteista pudonnut kiintoaine kuin vastaavassa 30 minuutin näytteessä. Kuten aiemmin todettiin, rakeistetun kuonan partikkelikoko pienenee, kun vesi/sula-suhde kasvaa. Näissä laskun loppupuolelta otetuissa näytteissä näkyikin selkeämmin ero flokkulantin an-

nostelumäärän vaikutuksesta. 7. laskun näytteisiin on suhtauduttava varauksella, mutta siinäkin ison altaan jälkeinen kiintoainepitoisuus on hyvin alhainen. Kaikkein eniten kiintoainetta pääsee isoon altaaseen ja tornikiertoon 5. laskussa, jossa flokkulantin annostelu oli matalinta. Juuri 5. ja 7. laskun näytteiden perusteella voidaan päätellä, että vielä suuremman flokkulanttimäärän kokeilu voisi olla perusteltua. Jos flokkulanttia käytetään liikaa, voi kiintoaineesta muodostua veden pinnalle kelluvia lauttoja. Yksittäisessä kokeessa näiden haittojen havaitseminen on mahdotonta.



Kuvaaja 20. Kuonanrakeistusveden kiintoainepitoisuus. 60 minuutin näytteet. Flokkulantti.

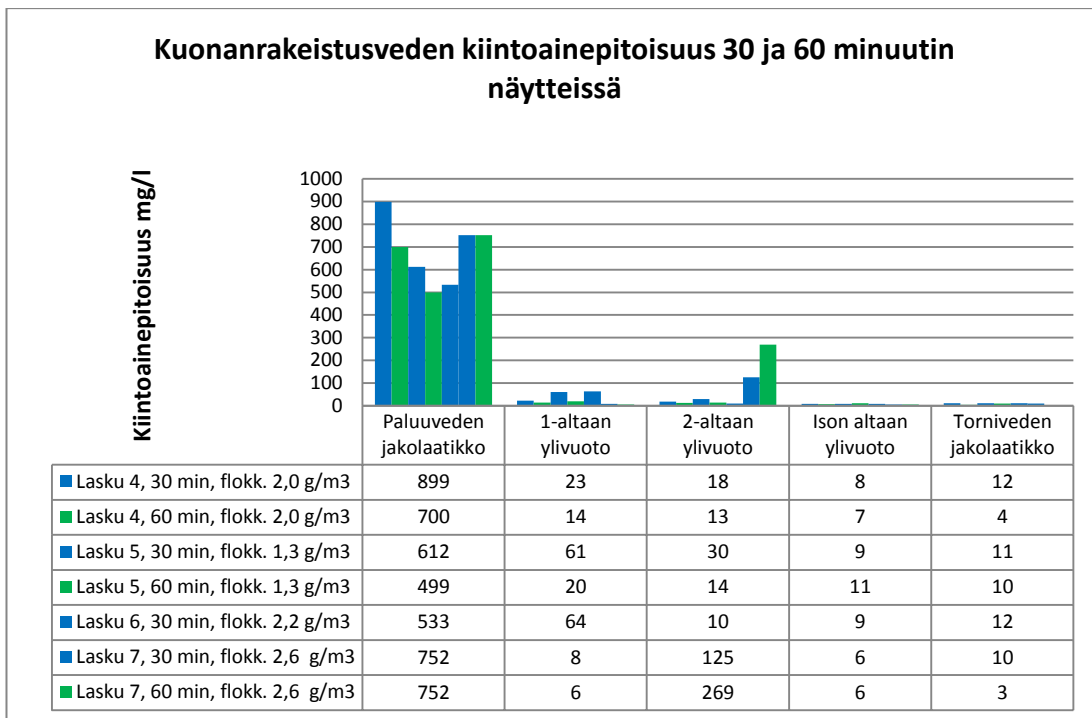


Kuvaaja 21. Kiintoaineen prosentuaalinen laskeutuminen. 60 minuutin näytteet. Flokkulantti.

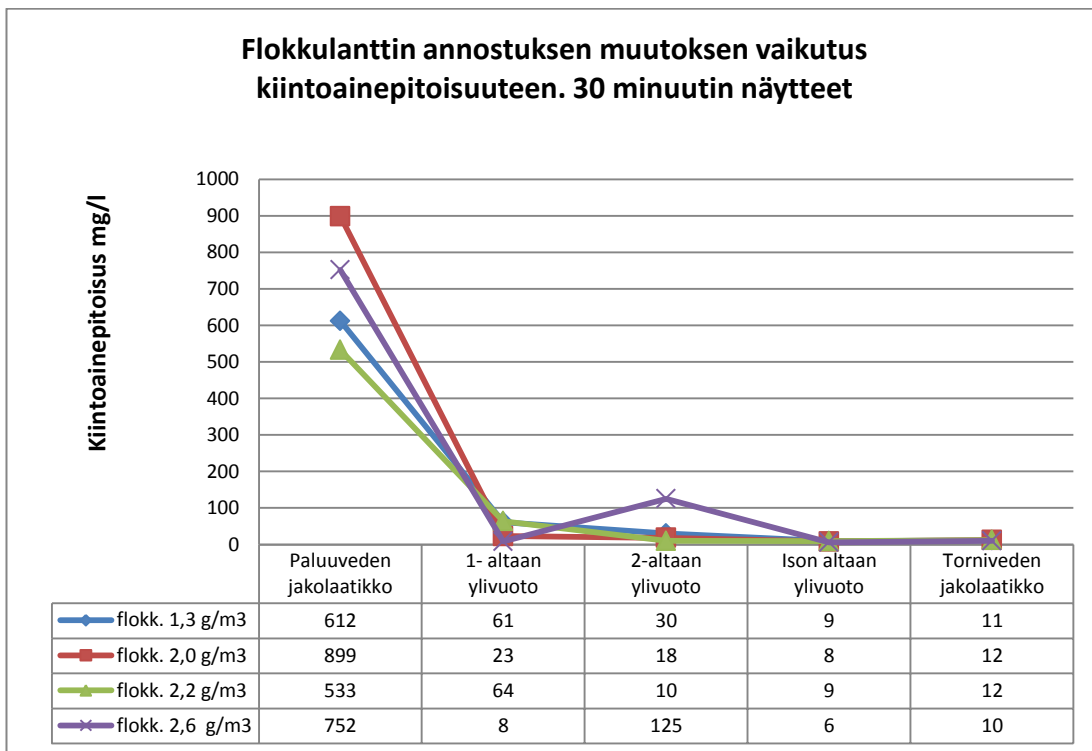
8.6 30 ja 60 minuutin näytteiden vertailu. Flokkulantti.

Kuvaajasta 22 on nähtävissä, että kaikissa laskuissa 30 minuutin näytteiden kiintoainepitoisuus paluuveden jakolaatikossa oli sama tai korkeampi kuin 60 minuutin näytteissä. Flokkulantin annostelumäärällä ei näytä olevan vaikutusta kiintoaineen laskeutumiseen elevaattorialtaassa. Altaasta poistuvan veden lämpötila nousee laskun aikana jopa 90 C^o:een ja osa vedestä kuumenee höyrystymislämpöön. Flokkulantti toimii valmistajan antamien tietojen mukaa hyvin vielä 60 – 70 C^o:ssa. Maanhantuojan edustajan kokemuksen mukaan tässäkin kokeessa käytetty flokkulantti toimii silti korkeammissa lämpötiloissa, riippuen esim. veden pH-tasosta. 1-altaan ylivuodosta otetuissa näytteissä kiintoainepitoisuus on 30 minuutin näytteissä edelleen korkeampi. Kaikkein matalimmat pitoisuudet ovat laskussa, jossa käytettiin suurinta flokkulanttiannostusta (2,6 g/m³). Flokkulantin määrällä näyttäisi olevan selvä

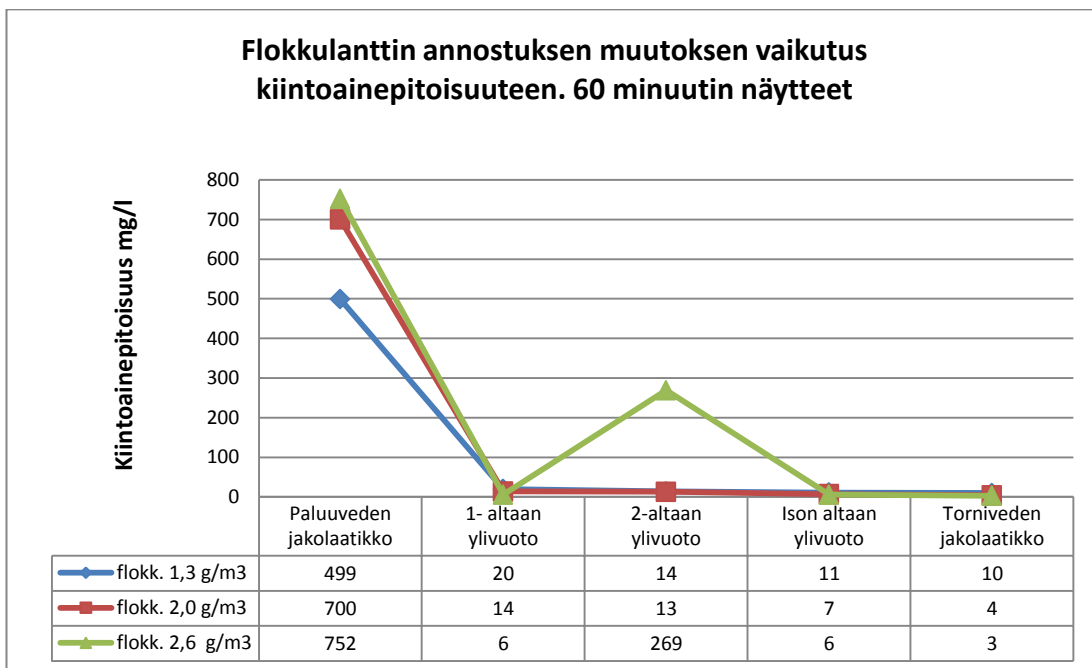
vaikutus altaasta poistuvan veden kiintoainepitoisuuteen (kuvaajat 23 ja 24). 5. laskussa, jossa käytettiin kaikkein pienintä annostelua ($1,3 \text{ g/m}^3$), kiintoainepitoisuus on kaikkein korkein. 6. laskun näytteen pitoisuus tosin on lähes yhtä korkea. 2-altaan ylivuodosta otetuissa näytteissä 7. laskun näytteet on jätettävä huomiotta, koska niin korkeat pitoisuudet eivät ole mahdollisia muuten kuin altaan rakenteissa olevan kiintoaineen päästyä näytteeseen. Erot ovat kuitenkin hyvin pieniä ja kiintoaineen määrän vaihtelu voi johtua kuonan lämpötilasta ja muista viskositeettiin vaikuttavista tekijöistä, joita tarkastellaan myöhemmässä vaiheessa tätä työtä. Ison altaan ylivuodosta otetuissa näytteissä pitoisuudet laskevat edelleen, pitoisuuden lähes puolittuessa osassa näytteistä. Ison altaan pinta-ala on merkittävästi suurempi verrattuna 1- ja 2-altaaseen, jolloin veden virtausnopeus laskee ja hienompien partikkelien laskeutuminen on mahdollista. Yllättävänä tuloksena näytteissä voidaan pitää sitä että torniveden jakolaatikosta otettujen 30 minuutin näytteiden kiintoainepitoisuus on korkeampi, kuin ison altaan ylivuodosta otettujen. Vastaavaa ilmiötä ei ole nähtävissä 60 minuutin näytteissä. Yhtenä syynä tähän voi olla se, että flokkulanttia syötettiin vain yksittäisten laskujen aikana. Vesikierrossa mukana kulkeutuva hienojakoinen kiintoaine ei ehdi flokkautua laskun alkuvaiheessa, kiintoainemäärien ollessa muutenkin korkeita. Laskun edetessä flokkulantti vaikuttaa myös näihin partikkeleihin ja kiintoainemäärät laskevat, joka on havaittavissa kuvaajasta 25. Flokkulantin jatkuvalla syöttämisellä päästäisiin todennäköisesti vielä alempiin kiintoainepitoisuuksiin. On myös mahdollista, että jäähdystornien rakenteisiin tarttunutta kiintoainetta irtoaa satunnaisesti ja se aiheuttaa vaihtelua torniveden jakolaatikosta otettujen näytteiden kiintoainepitoisuudessa. Osa mitatuista kiintoainepitoisuuksista on myös hyvin pieniä ja ovat lähellä mittaustarkkuutta, jolloin niiden luotettavuus on epävarma.



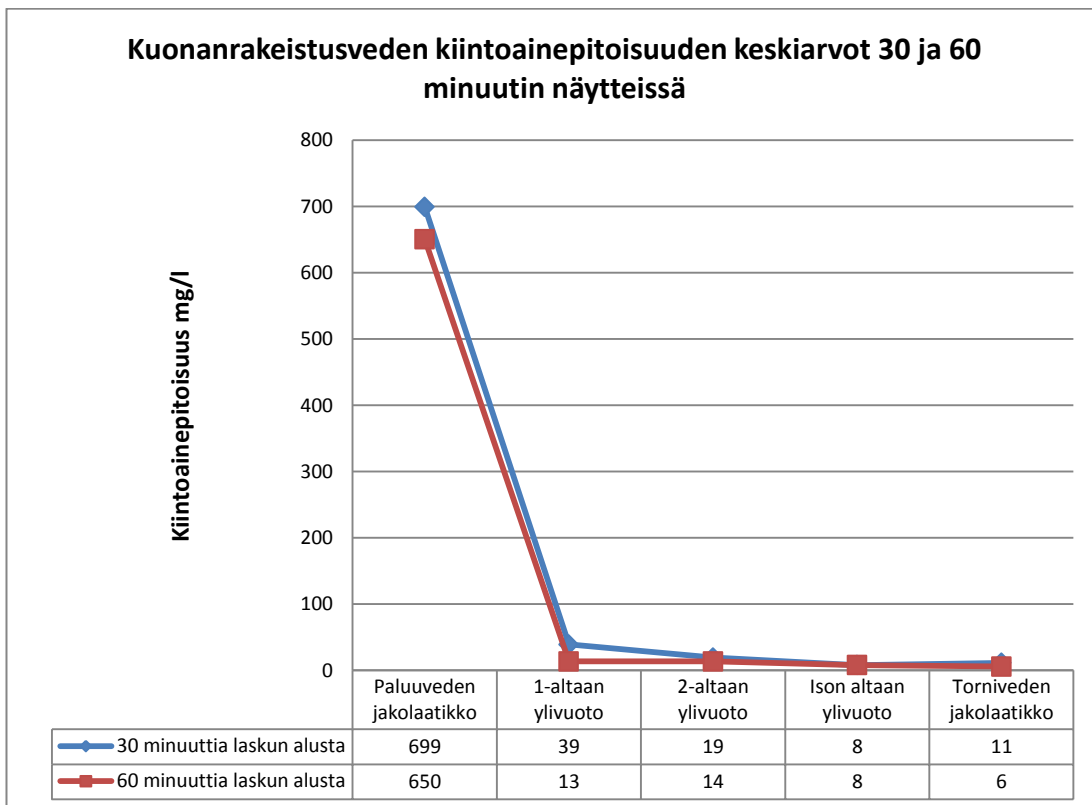
Kuvaaja 22. Kuonanrakeistusveden kiintoainepitoisuudet 30 ja 60 minuutin näytteissä.



Kuvaaja 23. Kuonanrakeistusveden kiintoainepitoisuuden muutos, flokkulanttin annostuksen muuttuessa. 30 minuutin näytteet.



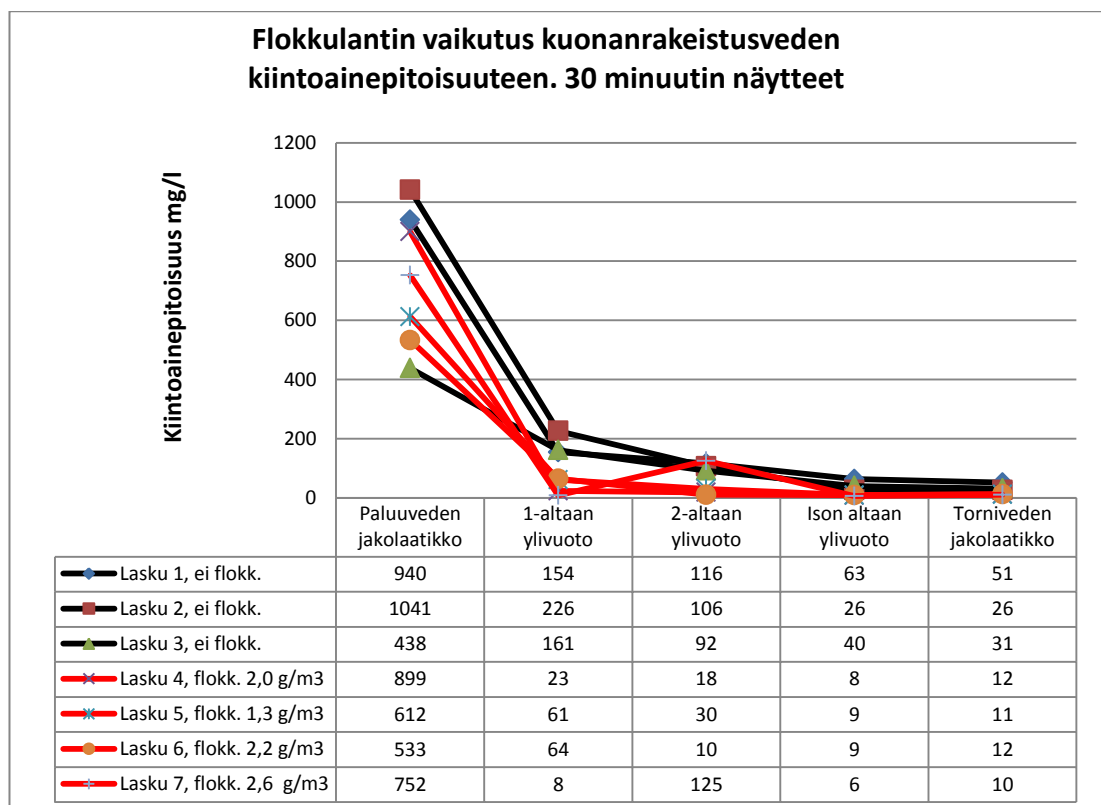
Kuvaaja 24. Kuonanrakeistusveden kiintoainepitoisuuden muutos, flokkulantin annostuksen muuttuessa. 60 minuutin näytteet.



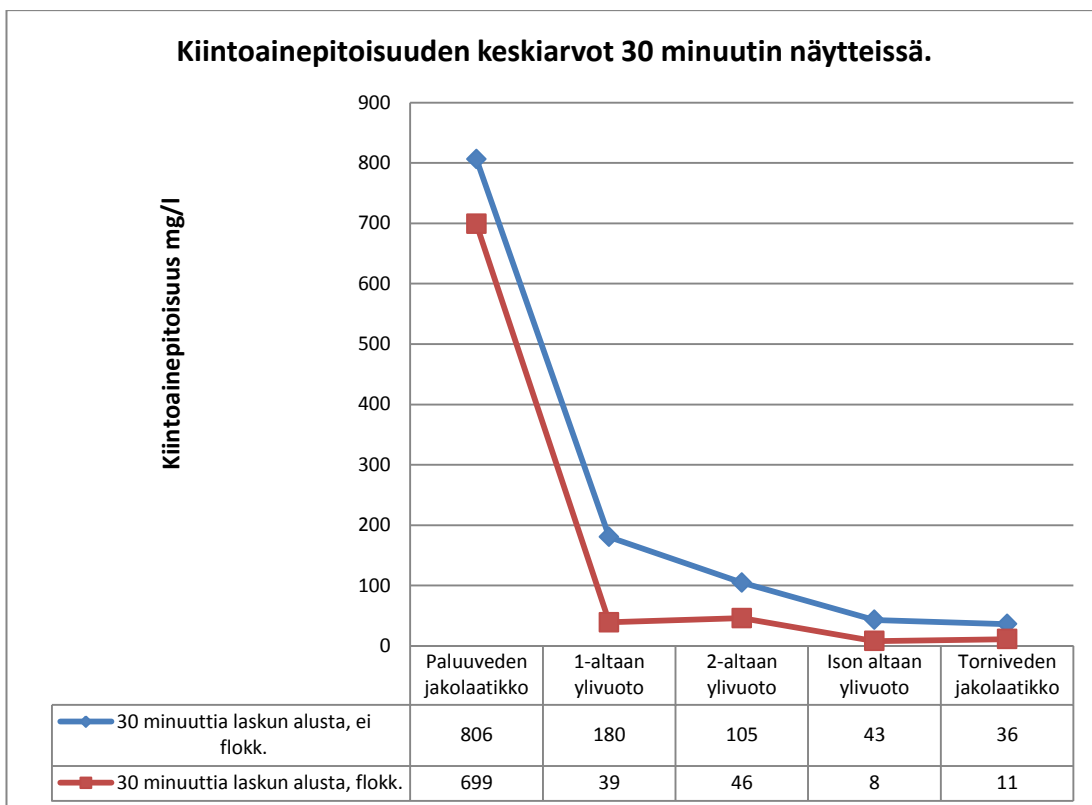
Kuvaaja 25. Kiintoainepitoisuuksien keskiarvot 30 ja 60 minuutin näytteissä.

8.7 Flokkulantin vaikutus. 30 minuutin näytteet.

Ilman flokkulanttia tehdyissä kuonanlaskuissa kiintoainepitoisuus paluuveden jakolaatikossa vaihteli kuvaajan 26 mukaan välillä 438 – 1041 mg/l (ka. 806 mg/l). Flokkulanttia käytettäessä vaihtelu oli välillä 533 – 899 mg/l (ka. 699 mg/l). Flokkulanttia käytettäessä rakeistuksesta palaavassa vedessä on kiintoainetta jonkin verran vähemmän. Flokkulantin vaikutusta tähän ilmiöön on vaikea arvioida, koska kiintoaineen määrään vaikuttaa moni muukin tekijä. Merkittävämpi ero kiintoaineen määrässä on havaittavissa kuvaajan 26 mukaan heti 1-altaan ylivuodossa otetuissa näytteissä. Ilman flokkulanttia ylivuodon kiintoaine vaihtelee 154 mg/l ja 226 mg/l välillä. Flokkulanttia käytettäessä, vastaavat pitoisuudet ovat välillä 8 mg/ ja 64 mg/l. Vertaillaessa näytteiden keskiarvoja, voidaan kuvaajan 27 perusteella nähdä flokkulantin lisäyksen laskevan rakeistusveden kiintoainepitoisuutta kierron joka vaiheessa.



Kuvaaja 26. Flokkulantin vaikutus kiintoainepitoisuuteen 30 minuutin näytteissä.

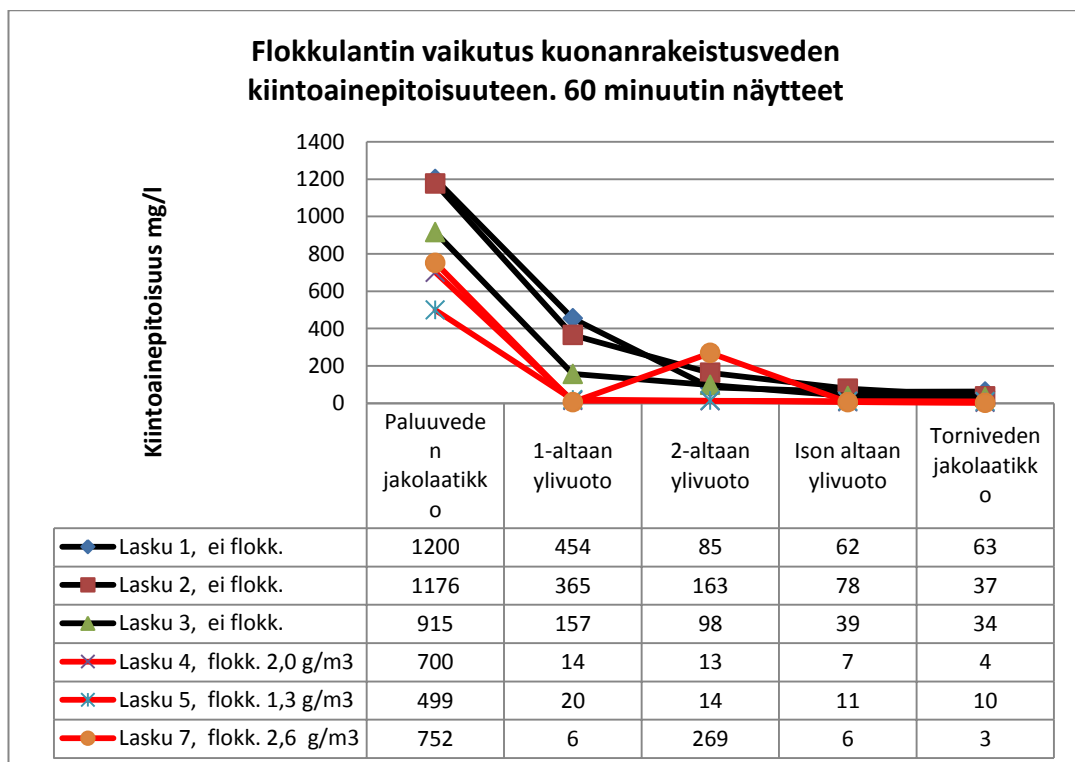


Kuvaaja 27. Flokkulantin vaikutus. 30 minuutin näytteet. Kiintoainepitoisuuden keskiarvot.

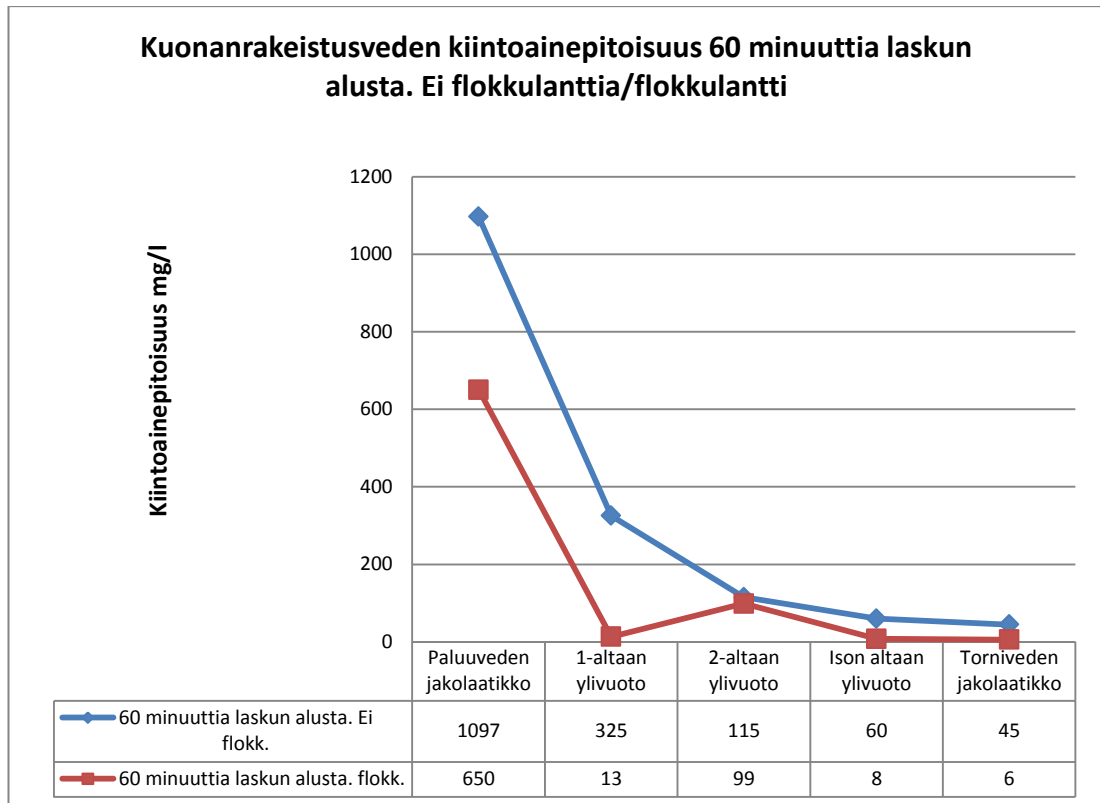
8.8 Flokkulantin vaikutus. 60 minuutin näytteet

Paluueden jakolaatikosta otetuissa näytteissä kiintoainepitoisuus on kuvaajan 28 mukaan korkeampi (915 – 1200 mg/l) ilman flokkulanttia, kuin vastaavissa näytteissä flokkulanttia käytettäessä (499 – 752 mg/l). Sama ilmiö oli osin havaittavissa 30 minuutin näytteissä. Rakeistettavan kuonan ja rakeistusveden lämpötila sekä eri aineiden pitoisuuksien vaikutus kuonan viskositeettiin, ovat ainakin tekijöitä, jotka vaikuttavat rakeiden kokoon (Luomala 2007, 7, 16). Näiden tekijöiden vaikutusta tarkastellaan jäljempänä. Flokkulanttia käytettäessä näytteiden (paluueden jakolaatikko) matalampi kiintoainepitoisuus saattoi johtua myös näytteenotosta. Laskujen aikana otettiin veden paluuputkesta muutamia näyte, joiden perusteella haluttiin visuaalisesti todeta flokkien muodostuminen. Näytteet otettiin putkiston puolella välissä sijaitsevasta avokanavasta. Näytteistä oli havaittavissa hyvin voimakasta flokkien muodostusta ja kiintoaineen nopeaa laskeutumista. Paluueden virtaus on nopeaa,

mutta se saattoi olla riittävän laminaarista, että suurikokoiset flokit pystyivät laskeutumaan putken pohjalle. Vesi purkautuu 1-altaaseen jakolaatikosta, jossa tapahtuu jonkin verran sekoittumista ja mahdollisesti osa flokeista hajoaa. 1-altaan ylivuodosta otetuissa näytteissä flokkulantin vaikutuksen veden kiintoainepitoisuuden huomaa hyvin selvästi. Kiintoainepitoisuus ilman flokkulantia on välillä 157 mg/l ja 454 mg/l. Kuten jo aiemmin todettiin, yli 95 % kiintoaineesta laskeutuu 1-altaaseen flokkulantia käytettäessä. Ilman flokkulantia kiintoaineesta laskeutuu vain 62 % – 83 %. Flokkulantin lisäämisellä on selvä vaikutus veden kiintoainepitoisuuteen, kuten kuvaajasta 28 nähdä. Annostelumäärällä on myös merkitystä. 5. laskussa, jossa flokkulantin annostelu oli kaikkein pienin (1,3 g/m³), kiintoainepitoisuus allaskierron loppupäässä lähes kaksinkertainen verrattuna laskuihin, joissa annostelu oli suurempi. Oletettavaa onkin, että flokkulanttiannostuksella, joka on yli 2,0 g/m³, on saavutettavissa paras tulos. Annostelumäärän kasvattamisen suhteen on kuitenkin oltava kriittinen, koska ero kahden korkeimman annostelun välillä on suurimmillaan 1-altaan ylivuodosta otetuissa näytteissä, mutta pienenee kierron myöhemmissä vaiheissa. Flokkulantin vaikutus on nähtävissä hyvin myös kuvaajasta 29, joka esittää laskujen kiintoainepitoisuuksien keskiarvoja.



Kuvaaja 28. Flokkulantin vaikutus kiintoainepitoisuuteen. 60 minuutin näytteet.



Kuvaaja 29. Flokkulantin vaikutus. 60 minuutin näytteet. Kiintoainepitoisuuden keskiarvot.

8.9 Raekokoon vaikuttavat tekijät ja laskujen erot.

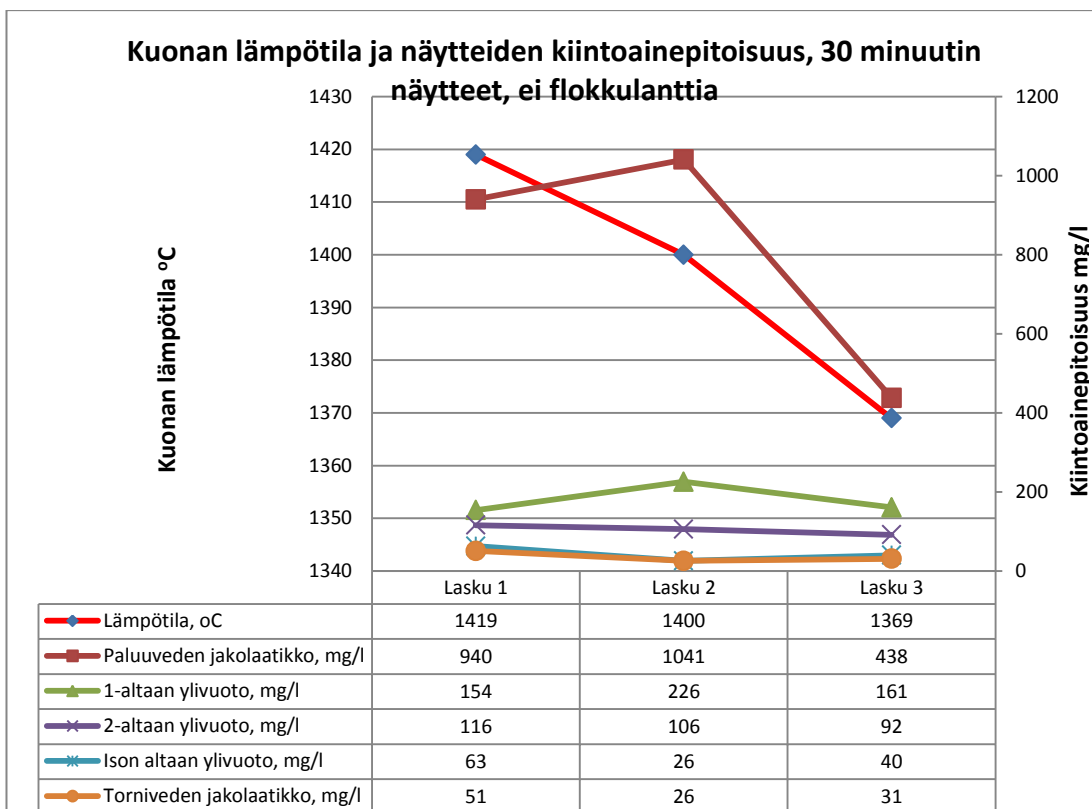
Ilman flokkulantia tehdyissä laskuissa kuonanrakeistusveden kiintoainepitoisuuksissa oli huomattavia eroja. Paluuv veden jakolaatikosta otettujen 30 minuutin näytteiden tulokset vaihtelivat välillä 438 mg/l ja 1041 mg/l. 60 minuutin näytteissä pitoisuus vaihteli 915 mg/l ja 1200 mg/l välillä. Kiintoainepitoisuuksien ero pieneni laskujen loppupuolella. Näytteenotto paluuv veden jakolaatikosta on herkkä virheille veden sisältämän kiintoaineen suhteellisen korkea pitoisuuden ja karkeamman partikkelin korkeamman osuuden vuoksi. Muista altaista otetuissa näytteissä oli kuitenkin havaittavissa samanlaista poikkeamaa, joten oli syytä tarkastella tähän vaikuttavia tekijöitä.

8.9.1 Kuonan lämpötila.

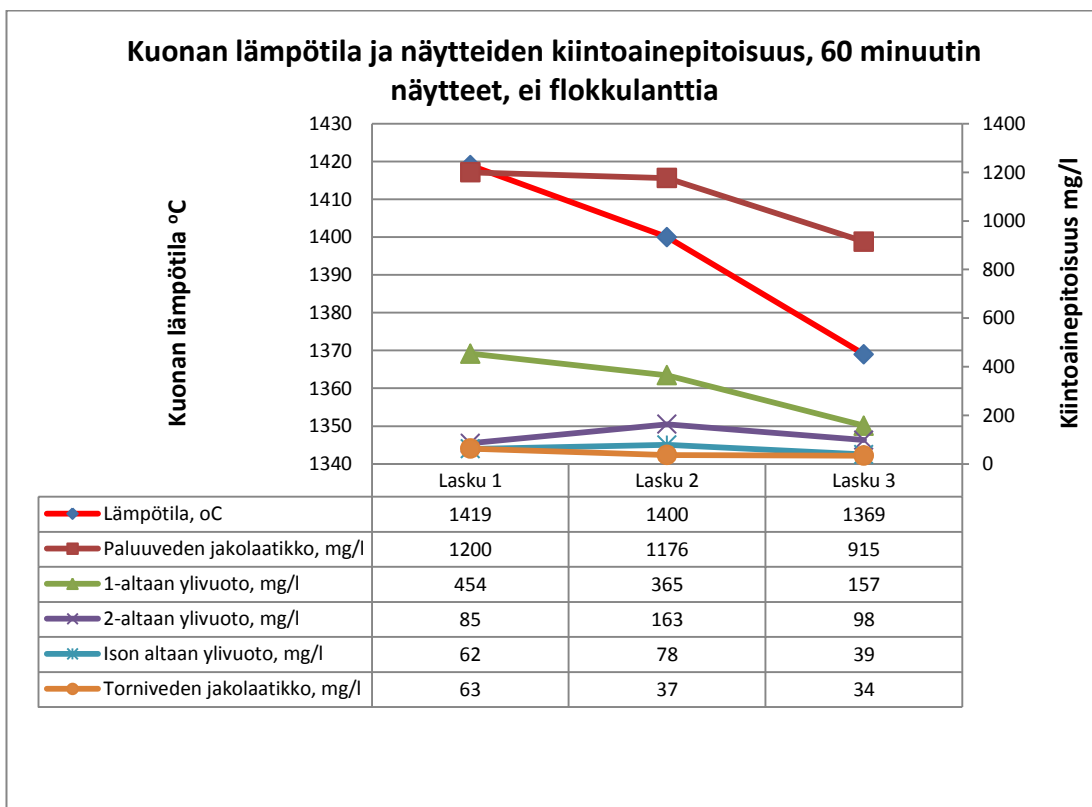
Kuonan lämpötila vaihteli laskuissa välillä 1369 °C ja 1426 °C, kuten taulukosta 9 voidaan nähdä. Aiemmin tehtyjen selvitysten perusteella on todettu, että korkeampi kuonanlämpötila vaikuttaa raekokoa pienentävästi (Luomala 2007, 16). Kuvaajien 30 ja 31 perusteella voidaan todeta näin myös käyvän. Paluuveden jakolaatikosta otetut näytteet noudattavat selvimmin laskettavan kuonan lämpötilan vaihteluun. Toisessa laskussa kiintoainepitoisuus on kuitenkin korkeampi, kuin ensimmäisessä laskussa, vaikka kuonan lämpötila on 19 °C:ta matalampi. Tämä vaihtelu on ehkä selitettävissä kuonan koostumuksella, jota tarkastellaan myöhemmin tässä työssä. Kuonan lämpötilan vaikutus ei näy kovin vahvana seuraavista altaista otetuissa näytteissä, poikkeuksena 2. lasku. 60 minuutin näytteissä kuonan lämpötilan vaikutus on havaittavissa selvästi sekä paluuveden jakolaatikosta, että 1-altaan ylivuodosta otetuissa näytteissä. Erityisesti on huomioitava 1-altaan ylivuodosta otettujen näytteiden kiintoainepitoisuuden ero laskuissa, joissa kuonan lämpötila oli korkein ja matalin. Kuonan raekoko näyttää kuitenkin vaihtelevan, eikä pelkästään seuraa kuonan lämpötilaa. Tämä on pääteltävissä 1. ja 2. laskusta otetuissa 60 minuutin näytteistä. 1. laskussa kuonanlämpötila on kaikkein korkein ja samoin 1-altaan ylivuodon kiintoainepitoisuus. 2-altaan ylivuodosta otetuissa näytteissä 1. laskun kiintoainepitoisuudet ovat hyvin lähellä muiden laskujen tasoa. Näytteiden perusteella voidaan päätellä, että kuonanlämpötilalla on selvä merkitys rakeistusveden mukana kulkevaan kiintoainemäärään. Korkeat lämpötilat nostavat karkean, 1-altaaseen laskeutuvan rakeen määrää. Suhteellisen korkeat lämpötilat lisäävät myös merkittävästi hyvin hienojen, osittain 2-altaaseen laskeutuvien partikkelien määrää. Samalla rakeistusveden mukana kiertävän kiintoaineen määrä lisääntyy laskun kestäessä.

Taulukko 9. Tutkittujen kuonanlaskujen aikaleimat ja lämpötilat.

Lasku no.	Pvm dd:mm	Laskun alku hh:mm	Lasku loppu hh:mm	Kuonan It °C
Lasku 1	22.4.	11:45	12:55	1419
Lasku 2	6.5.	8:20	9:15	1400
Lasku 3	7.5.	11:00	12:00	1369
Lasku 4	19.6.	9:05	10:10	1420
Lasku 5	20.6.	12:50	14:25	1412
Lasku 6	25.6.	10:50	11:55	1426
Lasku 7	26.6.	15:50	17:00	1372

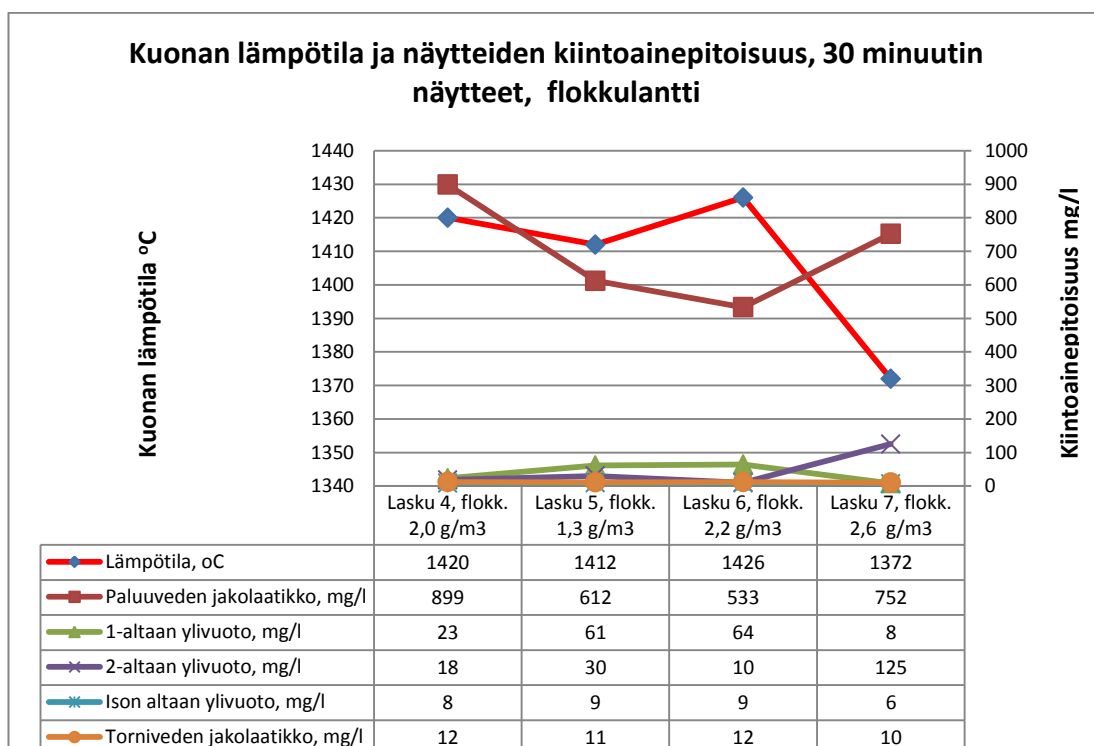


Kuvaaja 30. Kuonan lämpötila ja kiintoainepitoisuus 30 minuutin näytteissä.

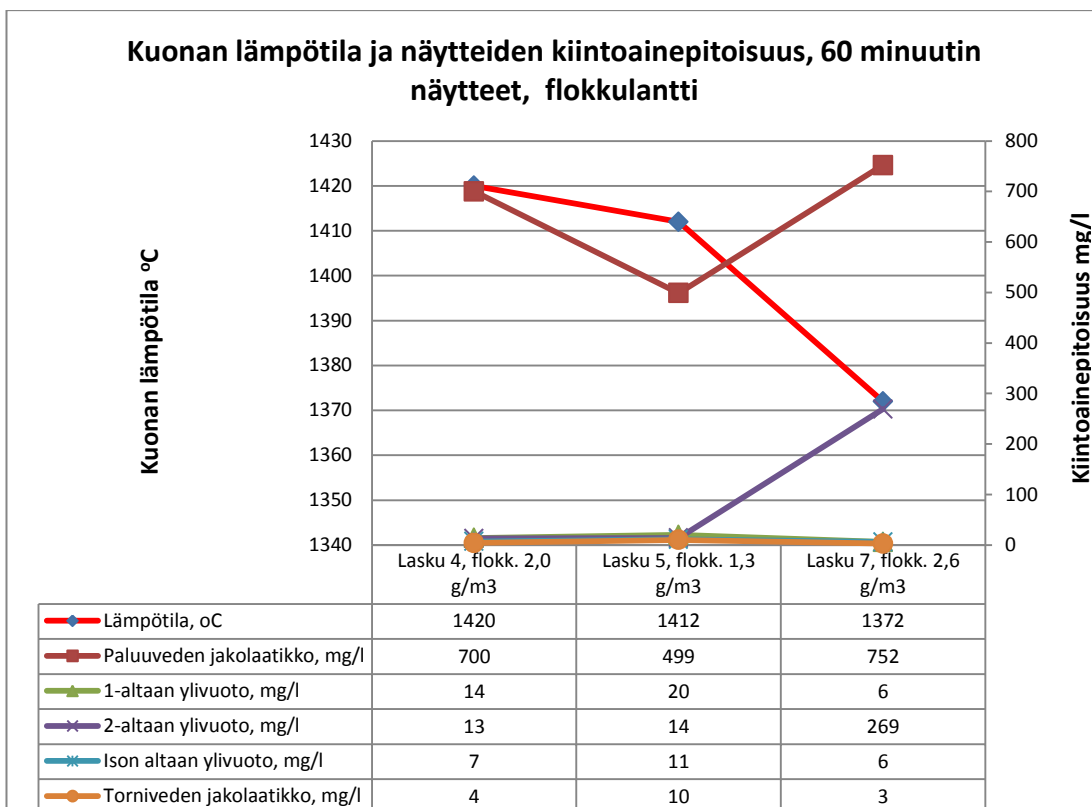


Kuvaaja 31. Kuonan lämpötila ja kiintoainepitoisuus 60 minuutin näytteissä.

Laskuissa, joissa käytettiin flokkulanttia, kuonanlämpötila vaihteli 1372 °C ja 1426 °C välillä. Paluuveden jakolaatikosta otettujen näytteiden kiintoainepitoisuudet vaihtelivat kuvaajien 32 ja 33 mukaan välillä 533 mg/l ja 899 mg/l. Kiintoaineen määrän ja kuonanlämpötilan välillä näyttää olevan jonkinlainen yhteys. 7. laskussa kuonan lämmön ollessa matalin on jakolaatikkoon tulevan veden kiintoainepitoisuus suhteellisen korkea. Vastaavasti kiintoainepitoisuus on kaikkein matalin laskussa, jossa kuonanlämpötila on kaikkein korkein. Kuten jo aiemmin todettiin, kiintoaine muodosti flokkeja ennen jakolaatikkoa ja näytteenottomenetelmä saattoi olla epäsojiva tilanteessa, jossa kiintoaine ei jakaudu tasaisesti vesivirtaukseen. 2-altaan ylivuodosta otetuissa näytteissä voidaan huomata pieni 6. laskun korkean kuonanlämpötilan vaikutus, sekä 5. laskun liian pieni flokkulantin annostelu. Flokkulanttia käytettäessä kiintoainepitoisuudet laskevat ja erot ovat hyvin pieniä, jolloin kuonanlämpötilan vaikutus häviää lähes kokonaan.



Kuvaaja 32. Kuonan lämpötila ja kiintoainepitoisuus 30 minuutin näytteissä.



Kuvaaja 33. Kuonan lämpötila ja kiintoainepitoisuus 60 minuutin näytteissä.

8.9.2 MgO-pitoisuus

Kuonan korkea MgO-pitoisuus (magnesiumoksidin sulamislämpötila 2852 °C) nostaa kuonan viskositeettiä ja voi liian korkeana aiheuttaa laskurännien täyttymistä ja kasvettumien syntymistä rakeistuslaitteisiin, lähinnä peltiränniin ja altaan etupäähän. Kuonan juoksevuuteen pystytään vaikuttamaan säätämällä uunin sähkötehoa (kuonan lämpöä) MgO-pitoisuuden mukaan panoksen aikana. Taulukossa 10 on esitetty laskujen lämpötilat sekä MgO-pitoisuudet. Pitoisuudet ovat laskuissa vaihdelleet 7,4 %:sta 8,5 %:iin. Laskujen lämpötilat ovat vaihdelleet samoillakin pitoisuuksilla. Tällä pitäisi aiempien tutkimusten mukaan olla vaikutus syntyvän rakeen kokoon. Ensimmäiset kolme laskua tehtiin ilman flokkulantia ja näistä 3. laskussa oli kaikkein matalin lämpötila ja korkein MgO-pitoisuus. Vastaavasti 1. laskussa lämpötila oli korkein ja MgO-pitoisuus matalin. Kuvaajissa 9 ja 12 on esitetty näiden laskujen kiintoainemäärät (30 ja 60 minuutin näytteet). Molemmista näytesarjoissa paluuveden jakolaatikkoon tuleva kiintoainemäärä on 3. laskussa kahta muuta alempi. Erot

tasoittuvat muissa altaissa, mutta ero 1. laskun analyysieihin on edelleen selvä. Oikea kuonan lämpötila suhteessa MgO-pitoisuuteen vähentää selvästi kiintoaineen kulkeutumista ala-altaisiin ja vähentää myös hienojakoisten partikkelien syntyä. Flokkulantia käytettäessä kuonan lämpötilan ja MgO-pitoisuuden vaikutus näyttää häviävän ja tulokset ovat osittain päinvastaiset (kuvaajat 18 ja 20). Tähän saattaa olla syynä näytteiden epätarkkuus, joka johtuu kiintoaineflokkien epätasaisesta jakaantumisesta rakeistusveteen.

Taulukko 10. Laskujen lämpötilat ja MgO-pitoisuudet.

Lasku	Pvm	Kuonan It	MgO
no.	d	°C	%
Lasku 1	22.4.	1419	7,7
Lasku 2	6.5.	1400	8,4
Lasku 3	7.5.	1369	8,5
Lasku 4	19.6.	1420	7,9
Lasku 5	20.6.	1412	8,0
Lasku 6	25.6.	1426	7,5
Lasku 7	26.6.	1372	7,4

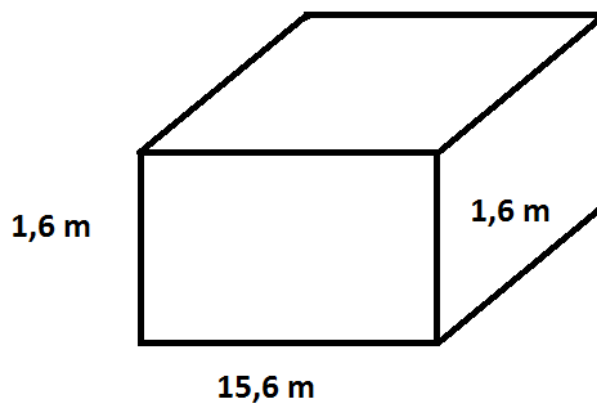
8.10 Rakeistusveden virtauksen vaikutus laskeutumiseen

Kuten aiemmin todettiin, on nesteen virtauksen laminaarisuudella tai turbulentsisuudella suuri merkitys sen sisältämien partikkelien laskeutumisen kannalta. Kuonanrakeistusvedessä olevan kiintoaineen laskeutuminen tapahtuu kolmessa altaassa, joista kahden ensimmäisen tilavuus on n. 380 m³. Ison altaan tilavuus on n. 1000 m³. Veden virtaus altaissa ei ole laskeuttamisen kannalta ideaalinen, koska paluuveden jakolaatikosta 1-altaaseen tuleva vesi purkautuu alle metrin leveästä aukosta aiheuttaen voimakkaan virtauksen kohti samalla sivulla sijaitsevaa ylivuotoa. Rakeistusveden virtaus ei myöskään tapahdu koko altaan syvyydellä, mikä on todettu seuraamalla altaan veden lämpötilamuutoksia rakeistuksen aikana (Helin & Kuronen 2000). Mittauksissa selvisi, että veden lämpötila nousee vain joitain asteita 0,5 metrin syvyydessä 30 minuuttia rakeistuksen alkamisesta. Sitä syvemmällä muutos on vielä vähäi-

sempi. Ilmiö johtuu veden tiheyden muuttumisesta lämpötilan noustessa, jolloin lämpimämpi vesi kerrostuu pintaan. Virtauksen turbulენტtisuuden selvittämiseksi Reynoldsin luvut on laskettu 1-altaassa kokoaltaan tilavuuden mukaan, koska altaassa tapahtuu sekoittumista paluuv veden jakolaatikosta purkautuvan veden pudotuskorkeudesta johtuen. Muiden altaiden osalta Reynoldsin luku on laskettu sekä koko altaan tilavuuden että mittausten perusteella arvioidun virtauskerroksen mukaan. Raiketusveden lämpötilaksi on laskelmissa oletettu 75 °C.

8.10.1 1-allas

Kuvassa 11 on esitetty yksinkertaistettu malli 1-altaan mitoista.



Kuva 11. 1-altaan leveys ja syvyys.

Reynoldsin luku lasketaan kaavasta

$$Re = \frac{v_s L \rho}{\mu}$$

v_s = virtauksen vaakasuoranopeus = Q/A

$$Q = 650 \text{ m}^3/\text{h} = 0,180 \text{ m}^3/\text{s}$$

$$A = 1,6 \text{ m} \cdot 15,6 \text{ m} \approx 25 \text{ m}^2$$

$$v_s = \frac{0,180 \text{ m}^3/\text{s}}{25 \text{ m}^2} = 0,0072 \text{ m/s}$$

L = altaan hydraulinen säde (poikkipinta-ala/piiri)

$$L = \frac{1,6 \text{ m} \cdot 15,6 \text{ m}}{1,6 \text{ m} + 15,6 \text{ m} + 1,6 \text{ m}} = 1,33 \text{ m}$$

$$\rho = \text{veden tiheys (75 °C)} = 974,9 \text{ kg/m}^3$$

$$\mu = \text{veden dynaaminen viskositeetti (75 °C)} = 3,779 \cdot 10^{-4} \text{ kg/ms}$$

Jolloin 1-altaan Reynoldin luvuksi saadaan:

$$Re_1 = \frac{0,0072 \text{ m/s} \cdot 1,33 \text{ m} \cdot 974,9 \text{ kg/m}^3}{3,779 \cdot 10^{-4} \text{ kg/ms}} = 24704$$

Tuloksen perusteella voidaan todeta, että kuonanrakeistusveden virtaus 1-altaassa on turbulenttista. Altaaseen laskeutuu kuitenkin partikkeleita, joiden raekoko on pääosin yli 100 μm (liite 1).

8.10.2 2-allas

2-allas on samankokoinen, kuin 1-allas, joten laskennassa voidaan käyttää samoja arvoja kokonaistilavuuden osalta.

$$Re_{2\text{kok}} = 24704$$

Rakeistusveden virtaus 1-altaan ylivuodosta 2-altaaseen tapahtuu kuitenkin merkittävästi tasaisemmin, eikä voimakasta sekoittumista tapahdu. Veden virtaukselle altaas-

sa on siten laskettavissa myös toinen Reynoldsin luku, joka perustuu arvioon noin 0,5 m:n virtauskerroksesta.

$$v_s = Q/A = \frac{0,180 \text{ m}^3/s}{0,5 \text{ m} \cdot 15,6 \text{ m}} = 0,023 \text{ m/s}$$

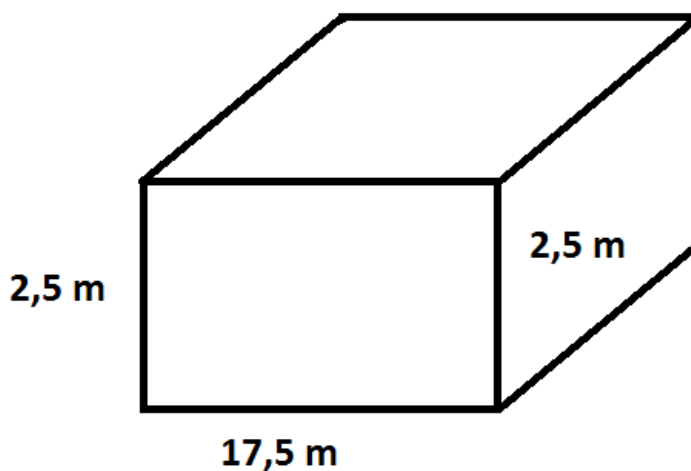
$$L = \frac{0,5 \text{ m} \cdot 15,6 \text{ m}}{0,5 \text{ m} + 15,6 \text{ m} + 0,5 \text{ m}} = 0,47 \text{ m}$$

$$Re_{\text{virtauskerros}} = \frac{0,023 \text{ m/s} \cdot 0,47 \text{ m} \cdot 974,9 \text{ kg/m}^3}{3,779 \cdot 10^{-4} \text{ kg/ms}} = 27887$$

Laskelmasta voidaan todeta Reynoldsin luvun olevan korkeampi. Altaaseen laskeutuu kuitenkin alle 100 μm :n partikkeleita. Tämä on ilmeisesti mahdollista siksi, että näiden partikkelien laskeutumisenopeus (v_s) on suurempi kuin altaan virtauskerroksen Hazenin nopeus.

8.10.3 Iso allas

Kuvassa 12 on esitetty ison altaan mitat.



Kuva 12. Ison altaan leveys ja syvyys.

Lasketaan ensin ison altaan Reynoldsin luku olettaen veden virtauksen tapahtuvan koko altaan tilavuudella.

$$R_e = \frac{v_s L \rho}{\mu}$$

$$v_s = Q/A = \frac{0,180 \text{ m}^3/\text{s}}{2,5 \text{ m} \cdot 17,5 \text{ m}} = 0,0041 \text{ m/s}$$

$$L = \frac{2,5 \text{ m} \cdot 17,5 \text{ m}}{2,5 \text{ m} + 17,5 \text{ m} + 2,5 \text{ m}} = 1,94 \text{ m}$$

$$R_{\text{ekok}} = \frac{0,0041 \text{ m/s} \cdot 1,94 \text{ m} \cdot 974,9 \text{ kg/m}^3}{3,779 \cdot 10^{-4} \text{ kg/ms}} = 20519$$

Laskelmien perusteella voidaan päätellä, että virtaus on isossakin altaassa turbulenta. Altaan pohjalietteestä otettujen näytteiden perusteella sinne laskeutuneista partikkeleista lähes 90 % on alle 100 μm , joten näissäkin olosuhteissa pienten partikkelien laskeutuminen on mahdollista.

Laskeutusaltaan veden lämpötilan muutosta koskevat mittaukset tehtiin isosta altaasta, joten on syytä laskea tällekin altaalle toinen Reynoldsin luku oletetulle virtauskerrokselle (0,5 m).

$$R_e = \frac{v_s L \rho}{\mu}$$

$$v_s = Q/A = \frac{0,180 \text{ m}^3/\text{s}}{0,5 \text{ m} \cdot 17,5 \text{ m}} = 0,021 \text{ m/s}$$

$$L = \frac{0,5 \text{ m} \cdot 17,5 \text{ m}}{0,5 \text{ m} + 17,5 \text{ m} + 0,5 \text{ m}} = 0,47 \text{ m}$$

$$R_{\text{virtauskerros}} = \frac{0,021 \text{ m/s} \cdot 0,47 \text{ m} \cdot 974,9 \text{ kg/m}^3}{3,779 \cdot 10^{-4} \text{ kg/ms}} = 25462$$

Reynoldsin luku on korkeampi, kuten saattoi olettaakin. Altaaseen laskeutuneista partikkeleista kuitenkin yli 50 % on alle 50 μm . Näin pienten partikkelien laskeutuminen altaaseen turbulenttisissa olosuhteissa on todennäköisesti mahdollista juuri erilämpöisten vesien kerrostumisen vuoksi. Isossa altaassa laskeutumismatka (23,8 m) on huomattavasti suurempi kuin 1- ja 2-altaissa (13,8 m). Johtuen alhaisemmasta Reynoldsin luvusta, matalammasta Hazenin nopeudesta sekä altaan pituudesta, isoon altaaseen laskeutuu paljon hienojakoisia partikkeleita.

Hazenin nopeus.

$$\frac{Q}{S} = \frac{\text{Virtaama}}{\text{Vaakapinta - ala}} = \text{Hazenin nopeus}$$

$Q = \text{Virtaama}$

$S = \text{Selkeyttimen vaakapinta-ala}$

$$\text{Hazenin nopeus}_{1\text{-allas}} = \frac{0,180 \text{ m}^3/\text{s}}{15,6 \text{ m} \cdot 15,25 \text{ m}} = 0,00076 \text{ m/s}$$

$$\text{Hazenin nopeus}_{2\text{-allas}} = \frac{0,180 \text{ m}^3/\text{s}}{15,6 \text{ m} \cdot 15,25 \text{ m}} = 0,00076 \text{ m/s}$$

$$\text{Hazenin nopeus}_{\text{iso allas}} = \frac{0,180 \text{ m}^3/\text{s}}{17,5 \text{ m} \cdot 23,8 \text{ m}} = 0,00043 \text{ m/s}$$

Laskemalla Stokesin lakiin perustuva partikkelin laskeutumisnopeus, voidaan sitä verrata altaiden Hazenin nopeuksiin. Vertailussa on kuitenkin otettava huomioon, että laskeutumisnopeudesta saadut arvot perustuvat oletukseen laminaarisesta virtauksesta. Virtauksen ollessa turbulenttinen partikkelien laskeutuminen voi heikentyä merkittävästi, veden pyörteilystä johtuen.

Laskeutumisen onnistumiseksi pitäisi seuraavan yhtälön toteutua.

$$V_s \geq \frac{Q}{S}$$

V_s = Partikkelin laskeutumisnopeus

Q = Virtaama

S = Selkeyttimen vaakapinta-ala

Partikkelin laskeutumisnopeus nesteessä (laminaarinen virtaus).

$$V_s = d_p^2 \cdot \frac{g(\rho_p - \rho_e)}{18 \cdot \eta}$$

D_p = partikkelin halkaisija

g = painovoiman kiihtyvyys (9,82 m/s²)

ρ_p = partikkelin tiheys

ρ_e = nesteen tiheys

η = nesteen dynaaminen viskositeetti

Laskuissa käytettävät arvot ovat seuraavat

$D_p = 10 - 1000 \mu\text{m}$

$g = \text{painovoiman kiihtyvyys } (9,82 \text{ m/s}^2)$

$\rho_p = 3300 \text{ kg/m}^3$

$\rho_e = 974,7 \text{ kg/m}^3$

$\eta = 3,779 \cdot 10^{-4} \text{ kg/ms}$

Taulukko 11. Kuonapartikkelin laskeutumisenopeus laminaarisessa virtauksessa.

Partikkelin koko, μm	Laskeutumisenopeus V_s (m/s)
10	0,00034
20	0,00134
30	0,00302
40	0,00537
50	0,00838
100	0,03354
200	0,13414
300	0,30182
400	0,53656
500	0,83838
1000	3,35350

Kuten taulukosta 11 voidaan nähdä, on partikkelin halkaisijalla hyvin suuri merkitys laskeutumisenopeuteen. Jos laskeutumisenopeuksia verrataan altaiden Hazenin nopeuksiin, voidaan todeta kaikkien partikkelikokojen, paitsi alle 10 μm :n, teoriassa laskeutuvan kaikkiin altaisiin. Vertailussa on kuitenkin otettava huomioon se, että laskeutu nopeus pätee vain laminaarisessa virtauksessa. 2-altaaseen laskeutuneista partikkeleista noin 30 % on yli 100 μm (liite 2), vaikka niiden laskeutumisenopeus on huomattavasti suurempi kuin 1-altaan teoreettinen Hazenin nopeus. Liitteen 3 mukaan noin 10 % isoon altaaseen laskeutuneista partikkeleista on yli 100 μm . Näinkin suurien partikkelien laskeutuminen vasta isossa altaassa, on todiste 1- ja 2-altaan virtausten suuresta turbulenssista. Ison altaan Hazenin nopeus on selvästi matalampi kuin kahden pienemmän altaan johtuen altaan pituudesta. Altaaseen laskeutuukin paljon 10 – 50 μm :n kokoluokkaa olevia partikkeleita.

9 JOHTOPÄÄTÖKSET JA KEHITYSEHDOTUKSET

9.1 Johtopäätökset

Laskujen aikana otettujen näytteiden perusteella voidaan todeta, että ala-altaisiin kulkeutuu rakeistusveden mukana hyvinkin erikokoisia kuonapartikkeleita. Suurimmat partikkelit laskeutuvat 1-altaaseen ilman flokkulanttiakin. Partikkelit eivät normaalisti kiinnity toisiinsa ja loput (17 – 38 %) partikkeleista laskeutuvat kokoonsa nähden liian kovan veden virtausnopeuden vuoksi vasta isossa altaassa. Veden mukana kulkeutuvan kiintoaineen määrä näyttäisi ilman flokkulanttia tehdyissä laskuissa seuraavan lasketun kuonan lämpötilaa, jolloin kuonan lämpötilan ollessa korkea, on myös veden kiintoainepitoisuus korkea. Lisäksi partikkelien koko pienenee laskun aikana. Tämä ilmiö on havaittavissa selvimmin ilman flokkulanttia tehdyissä laskuissa, joissa kaikkien näytteiden kiintoainemäärät nousevat verrattuna aiemmin otettuun näytteeseen. Partikkelikoon pieneminen johtuu todennäköisesti kuonan massavirtauksen pienemisestä, sähköuunin sulapinnan laskiessa. Tämän seurauksena vesisulasuhde muuttuu epäedullisempaan suuntaan, partikkelikokoa ajatellen.

Flokkulanttia lisättäessä kiintoaineen laskeutuminen kuitenkin tehostuu merkittävästi ja yli 95 % laskeutuu 1-altaaseen. Kokeissa muutettiin flokkulantin annostusta, sen ollessa alimmillaan 1,3 g/m³ ja suurimmillaan 2,6 g/m³. Flokkulantin annostelumäärällä näyttäisi olevan jonkin verran merkitystä, koska parhaimmat tulokset saavutettiin suurimmalla annostelulla. Koeajot tehtiin kuitenkin yksittäisissä laskuissa, joiden välissä oli useitakin laskuja, joissa ei käytetty flokkulanttia. Näiden laskujen aikana rakeistusvedeen kertyi hienojakoista, laskeutumaton kiintoainetta. Osan annostelusta flokkulantista voi olettaa kuluvan tämän kiertokuorman sitomiseen, jolloin varsinkin pienillä annostelumäärillä flokkulanttia ei ollut riittävästi rakeistuksessa syntyvien partikkelien flokkaamiseen. Tämän perusteella voidaan olettaa jatkuvalla flokkulantin lisäyksellä päästävän vielä parempaan kiintoaineen laskeutumiseen ja mahdollisesti myös pienempiin annostelumääriin.

Rakeistusveden mukana kulkevan kiintoaineen määrään pystytään vaikuttamaan myös muilla tavoin. Sähköuunissa pelkistettävän kuonan lämpöä säädetään uuniin

panoksen aikana syötettävän sähkötehon avulla. Pelkistysreaktio on lämpöä sitova reaktio ja lisäksi uunissa tapahtuu jäähtymistä säteilyn kautta. Lisäksi uunissa sulatetaan kiinteitä kiertomateriaaleja, jotka vaativat energiaa sulaakseen. Kuonan viskositeettiin ja samalla tavoitelämpöön vaikuttaa muiden tekijöiden ohella kuonan MgO-pitoisuus. MgO-pitoisuuden noustessa on myös kuonan lämpötilan oltava korkeampi, jotta kuona on riittävän juoksevaa. Sähköuunissa tehtävä kuonan pelkistys on panosprosessi, eikä laskettavasta kuonasta saada analyysijä panoksen aikana. Laskusta otetun näytteen analyysitulokset saadaan vasta laskun jälkeen, eikä niitä siten voida hyödyntää panoksen ajamiseen. Liekkiuunin kuonasta otetaan säännöllisesti näytteitä ja niistä analysoidaan mm. MgO-pitoisuus. Nämä analyysit eivät ole täysin yhteneviä sähköuunin kuonasta otettujen näytteiden kanssa, mutta seuraavat kuitenkin tasoltaan toisiaan. Yksittäisen sähköuunin panoksen vaatima lämpötila olisi siten ennakoitavissa liekkiuunista otettujen näytteiden analyysien perusteella.

Tehtyjen laskeuttamiskokeiden voidaan perustellusti sanoa onnistuneen ja tulosten pohjalta voidaan suositella flokkulanttilaitteiston hankkimista tai ainakin pitempikeskitoisen kokeilun käynnistämistä. Käyttämällä sopivaa flokkulanttia ja annostelua, saadaan 95 – 99 % vedessä olevasta kiintoaineesta laskeutumaan 1- ja 2-altaaseen. Näiden kahden altaan tyhjennystarve lisääntyy oletettavasti jonkin verran. Tyhjennykset voidaan kuitenkin tehdä tuotannon aikana ohittamalla altaat. Isoon altaaseen kulkeutuvan kiintoaineen määrä vähenee merkittävästi, jolloin myös altaan tyhjennysväli pitenee. Altaan tyhjennys vaatii vähintään viikon kestävän tuotantokatkon, joten kiintoaineen poistaminen onnistuu käytännössä vain kerran vuodessa, tuotantokatkon tai vuosihuollon yhteydessä. Flokkulantin avulla saadaan vähennettyä merkittävästi myös kokonaan laskeutumatta jääneen kiintoaineen määrää, jolloin jäähdystornien kennostoja, suutinputkia ja muita rakenteita tukkivan hyvin hienojakoisen partikkelin määrä vähenee.

9.2 Kehitysehdotukset

Tulosten perusteella ehdotetaan flokkulanttilaitteiston hankintaa. Laitteiston sijoituspaikaksi sopii vedenerotusaseman pääty, jossa on käytöstä poistettu lipeänannostelusäiliö ja pumput. Laitteiston purkamisen jälkeen alueella on runsaasti tilaa flokkulanttilaitteistolle. Kuonanrakeistuksen elevaattorialtaan ylivuotoviemäri kulkee vedenerotusaseman lattian alta ja flokkulantin annostelu voidaan tehdä lyhyellä putkistolla seinän läpi, suoraan altaan ylivuotoon. Käyttötarkoitukseen sopivin on yhdysrakenteinen annostelulaitteisto, joka käyttää hiutaloitua flokkulanttia. Laitteisto vaatii kytkennän DNA-automaatiojärjestelmään, sen toiminnan ja mahdollisten hälytysten seuraamiseksi.

Laskeutusaltaiden tyhjennyksen yhteydessä tehtyjen havaintojen perusteella voidaan päätellä, että kuonanrakeistusvesi pyrkii virtaamaan varsinkin 1- ja 2-altaissa suorinta reittiä tuloaukosta ylivuotoon. Tämä on pääteltävissä altaan pohjalle kertyvän kiintoaineen pengermuodoista. Laskeutumismatka ei näin ole pisin mahdollinen ja kiintoaineen laskeutumiselle ei jää riittävästi aikaa. Virtausten suunnan varmistamiseksi altailla tulisi tehdä rakeistuksen aikana lämpökamerakuvauksia. Kuvausten avulla pystytään suunnittelemaan ohjureita, joiden avulla veden virtaus saadaan käännettyä haluttuun suuntaan. Altaalla tehtyjen silmämääräisten havaintojen perusteella, varsinkin 1-altaalla vesi virtaa varsin suoraan paluueden jakolaatikosta ylivuotoon. Tässä vaiheessa vedessä on paljon kookkaita, hyvin laskeutuvia partikkeleja, joiden laskeutuminen mahdollisen aikaisessa vaiheessa on tärkeää. Virtausohjurien suunnittelussa on otettava huomioon altaiden tyhjennys, joka tehdään osittain kaivinkoneella. Ohjurien on siten oltava irrotettavia, sivuun käännettäviä tai niiden sijoitus on oltava sellainen, että ne eivät haittaa tyhjennystä.

Kuonan rakeistusvedestä otettujen näytteiden perusteella on nähtävissä, että kuonan partikkelikoko pienenee laskun loppua kohti. Syynä tähän raekoon pienenemiseen on vesi-sulasuhteen muuttuminen laskun aikana, johtuen kuonan massavirran (t/min) laskusta. Tämä on seurausta sähköuunin tyhjenemisestä laskun aikana. Rakeistusveden paine ja virtaus pysyvät kuitenkin vakiona koko laskun ajan, jolloin seurauksena on edellä mainittu vesi-sulasuhteen muutos. Nykyisessä rakeistuslaitteistossa ei ole mahdollisuutta veden paineen tai virtauksen säätöön. Rakeistusveden altaaseen tule-

vassa linjassa on mahdollisuus avata ns. kasanlaotuslinjan automaattiventtiili, jolloin suuttimille menevän veden paine putoaa. Pudotus on kuitenkin melko suuri, eikä ole säädettävissä, joten venttiilin käyttökelpoisuus tähän tarkoitukseen on huono. Paras tulos saavutetaan muuttamalla ensivaiheessa toinen ja mahdollisesti myöhemmin molemmat pumput taajuusmuuttajaohjatuiksi. Taajuusmuuttajan avulla pumppujen painetta voidaan säätää laskun aikana kulloinkin tarvittavalle tasolle. Pumppujen oikean ohjauksen määrittelemiseksi on suoritettava koeajo, jonka aikana kokeillaan pumpuilla erilaisia ohjauksia ja samalla tehdään näytteenottoa syntyvän kuonan rae-koon selvittämiseksi. Mahdollisuudesta säätää syntyvän kuonarakkeen kokoa, olisi saavutettavissa hyötyjä myös kuonan liukoisuutta ajatellen. Osa kuonasta menee lisäksi hyötykäyttöön ja tämän osuuden partikkelikoolla on merkitystä.

Yhtenä merkittävänä tekijänä syntyvän rakeen kokoon on laskettavan kuonan viskositeetti. Viskositeetti ja laskuun tarvittava kuonan lämpötila määräytyvät pitkälti kuonan MgO-pitoisuuden mukaan. Sähköuunissa olevasta kuonasta ei panoksen aikana saada analyysiä, jonka perusteella tarvittava lämpötila olisi pääteltävissä. Kuonasta otetaan analyysi panoksen jälkeisestä laskusta, mutta näiden tulosten perusteella uunin sähkötehojen ja sitä kautta kuonan lämpötilan säätö ei onnistu. Eri panosten kuonien analyysit vaihtelevat jonkin verran, johtuen prosessin vaihtelusta liekkiuunilla, jolloin ei myöskään edellisen panoksen analyysistä voida luotettavasti hyödyntää. Liekiuunin kuonasta tehdään kuitenkin vähintään 3 analyysiä vuoron aikana ja näiden analyysien hyödyntäminen sähköuunin ohjauksessa olisi selvittämisen arvoinen asia. Liekki- ja sähköuunin kuonien MgO-pitoisuuksissa on jonkin verran eroa, mutta ne seuraavat kuitenkin tasoltaan toisiaan. Hyödyntämällä pitemmän aikavälin analyysitietoja kummankin uunin kuonista, olisi mahdollista tehdä vertailutaulukko, jonka avulla sähköunioperaattori voisi ennakolta tarkemmin arvioida kulloisenkin panoksen vaatimaa tehoa ja kuonan tavoitelämpötilaa. Tarkalla tehon ohjauksella ja välttämällä tarpeettoman korkeita lämpötiloja, saavutetaan energiansäästön lisäksi myös säästöä uunin vuorausten pienemmän kulumisen kautta. Toisaalta oikean laskulämpötilan tarkempi ennakoitavuus auttaa välttämään myös tilanteet, joissa lämpötila on liian matala ja kuonanlasku joudutaan keskeyttämään laskurännien tukkeutumisen vuoksi. Tämä saattaa aiheuttaa koko prosessin pysäyttämisen tai vähintään merkittävän syötönrajoituksen.

LÄHTEET

- Aaltonen, H. 2013. Flokkulantin käyttö sakeuttimella. Opinnäytetyö, Satakunnan ammattikorkeakoulu. Viitattu 12.1.2014. <http://urn.fi/URN:NBN:fi:amk-201301111300>
- Ahlström, E., Rutanen-Couavoux, N. & Lohtari, L. 2003. Pintakäsittelylaitosten vesien käsittely. Suomen Galvanotekninen Yhdistys. Espoo.
- Boliden Harjavalta. 2013. Intranet. Viitattu 14.2.2014.
- Burkert, H. & Hartmann, J. 2002. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry: Flocculants. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. Viitattu 5.2.2014. http://onlinelibrary.wiley.com.lillukka.samk.fi/doi/10.1002/14356007.a11_251/full
- Haldenwang, R. 2003. Flow of non-newtonian fluids in open channels. Department Of Civil Engineering. Cape Technikon. Viitattu 14.4.2014. <http://hdl.handle.net/11189/180>
- Heitner, H. 2001. Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology: Flocculating Agents. John Wiley & Sons. Viitattu 5.2.2014. <http://onlinelibrary.wiley.com.lillukka.samk.fi/doi/10.1002/0471238961.0612150308050920.a01.pub2/full>
- Helin J. & Kuronen K. 2000. Aloite, kuonanrakeistusallas.
- Janhunen, M. 2007. Kemimekaanisen puhdistamon toimintaan vaikuttavien tekijöiden hallinta. Pro gradu-tutkielma. Jyväskylän yliopisto, kemian laitos. Viitattu 22.1.2014. https://jyx.jyu.fi/dspace/bitstream/handle/123456789/18473/URN_NBN_fi_jyu-200803031215.pdf?sequence=1
- Kuronen, K. 2010. Selvitys sähköuunin kuonan laskunopeudesta.
- Kruse, E., Huntley, C. & Robinson, A. 1965. Flow Resistance in Simulated Irrigation Borders and Furrows. U.S. Department Of Agriculture. Viitattu 14.4.2014. <http://eprints.nwisrl.ars.usda.gov/id/eprint/1138>
- Luomala, M. 2007. Selvitys Boliden Harjavalta Oy:n kuonangranuloinnista. Outotec Research Oy.
- Metsärinta, M - L. 2003. Soveltavan kemian koulutusmoniste Outokumpu Harjavalta Metals:n oppisopimuskoulutukseen. Outokumpu Research Oy.
- Sibelco Nordic. 2013. Raekuonan seula-analyysejä.
- Vihersalo, V-V. 2004. Lamelliselkeyttimen sovitus Maatalian vedenpuhdistamon prosessiin. Tutkintotyö, Tampereen ammattikorkeakoulu. Viitattu 14.4.2014. <http://urn.fi/URN:NBN:fi:amk-201003063397>

PARTIKKELIEN KOKOJAKAUMA, 1-ALTAAN LIETE



MASTERSIZER 2000

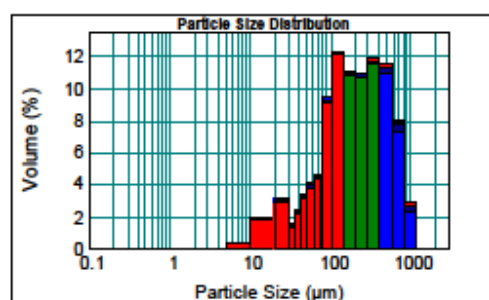
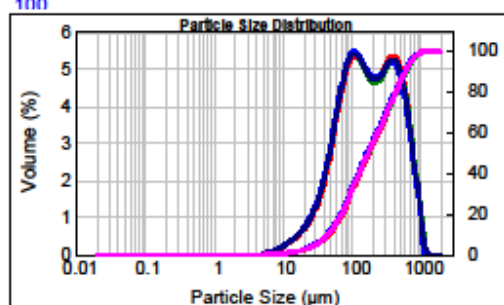
Result Analysis Report

Sample Name: kuonarak. ka. 1 - altaan pohjalta /	SOP Name:	Measured: 21. lokakuuta 2013 7:19:50	Record number : 11902
Sample Source & type: Kirjaus nro - 13TT 14578	Measured by: G_Oper	Analysed: 21. lokakuuta 2013 7:19:52	
Sample bulk lot ref: 10006045/42	Result Source: Averaged		
Particle Name: Fraunhofer	Accessory Name: Hydro 2000G (A)	Analysis model: General purpose	Sensitivity: Normal
Particle RI: 0.000	Absorption: 0	Size range: 0.020 to 2000.000 um	Obecuration: 10.53 %
Dispersant Name: Water	Dispersant RI: 1.330	Weighted Residual: 0.831 %	Result Emulation: Off
Concentration: 0.1559 %Vol	Span : 3.200	Uniformity: 0.99	Result units: Volume
Specific Surface Area: 0.0608 m ² /g	Surface Weighted Mean D[3,2]: 98.688 um	Vol. Weighted Mean D[4,3]: 260.048 um	
d(0.1): 46.381 um		d(0.5): 174.677 um	d(0.9): 605.406 um

Ultrasonic level :
100

Pump speed : 2500

Stirrer speed : 1000



kuonarak. ka. 1 - altaan pohjalta / 18.10.2013, 21. lokakuuta	kuonarak. ka. 1 - altaan pohjalta / 18.10.2013, 21. lokakuuta
kuonarak. ka. 1 - altaan pohjalta / 18.10.2013, 21. lokakuuta	kuonarak. ka. 1 - altaan pohjalta / 18.10.2013, 21. lokakuuta
kuonarak. ka. 1 - altaan pohjalta / 18.10.2013, 21. lokakuuta	kuonarak. ka. 1 - altaan pohjalta / 18.10.2013, 21. lokakuuta
kuonarak. ka. 1 - altaan pohjalta / 18.10.2013 - Average, 21. lokakuuta	kuonarak. ka. 1 - altaan pohjalta / 18.10.2013 - Average, 21. lokakuuta

Size (µm)	Vol Under %	Size (µm)	Vol Under %	Size (µm)	Vol Under %	Size (µm)	Vol Under %	Size (µm)	Vol Under %
0.100	0.00	4.000	0.00	44.000	9.16	149.000	44.83	1190.000	99.95
0.300	0.00	5.000	0.00	53.000	12.47	210.000	55.74	1680.000	100.00
0.500	0.00	10.000	0.45	63.000	16.48	297.000	66.58	2000.000	100.00
1.000	0.00	20.000	2.34	74.000	20.96	420.000	78.26		
2.000	0.00	32.000	5.36	80.000	23.39	595.000	89.51		
3.000	0.00	37.000	6.85	105.000	32.66	841.000	97.24		

Operator notes:

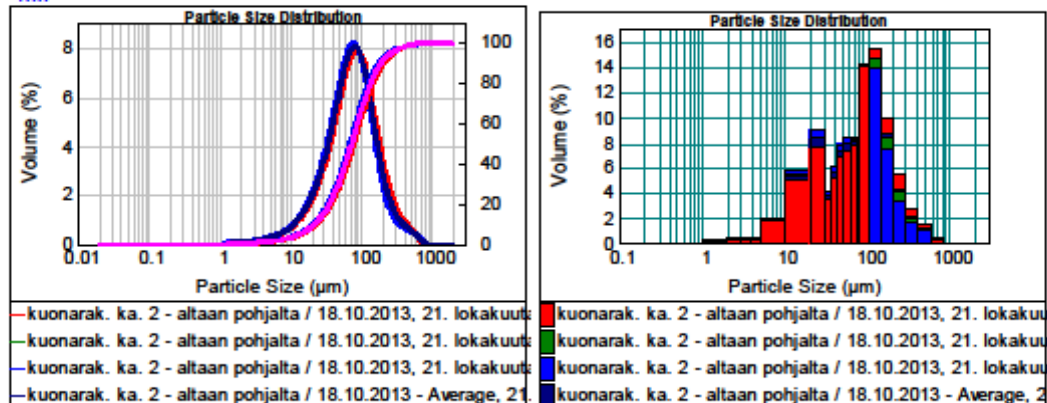
PARTIKKELIEN KOKOJAKAUMA, 2-ALTAAN LIETE



Result Analysis Report

Sample Name: kuonarak. ka. 2 - altaan pohjalta /	SOP Name:	Measured: 21. lokakuuta 2013 7:43:22	Record number : 11906
Sample Source & type: Kirjaus nro - 13TT14579	Measured by: G_Oper	Analysed: 21. lokakuuta 2013 7:43:23	
Sample bulk lot ref: 10006045/42 MATLUO	Result Source: Averaged		
Particle Name: Fraunhofer	Accessory Name: Hydro 2000G (A)	Analysis model: General purpose	Sensitivity: Normal
Particle RI: 0.000	Absorption: 0	Size range: 0.020 to 2000.000 um	Obscuration: 11.68 %
Dispersant Name: Water	Dispersant RI: 1.330	Weighted Residual: 0.370 %	Result Emulation: Off
Concentration: 0.0711 %Vol	Span : 2.310	Uniformity: 0.77	Result units: Volume
Specific Surface Area: 0.149 m ² /g	Surface Weighted Mean D[3,2]: 40.226 um	Vol. Weighted Mean D[4,3]: 98.043 um	
d(0.1): 22.082 um		d(0.5): 73.960 um	
d(0.9): 192.958 um			

Ultrasonic level : 100 Pump speed : 2500 Stirrer speed : 1000



Size (µm)	Vol Under %	Size (µm)	Vol Under %	Size (µm)	Vol Under %	Size (µm)	Vol Under %	Size (µm)	Vol Under %
0.100	0.00	4.000	0.93	44.000	26.55	149.000	82.96	1190.000	100.00
0.300	0.00	5.000	1.29	53.000	33.90	210.000	91.85	1660.000	100.00
0.500	0.00	10.000	3.22	63.000	41.86	297.000	96.04	2000.000	100.00
1.000	0.00	20.000	8.66	74.000	50.03	420.000	98.29		
2.000	0.21	32.000	17.06	80.000	54.13	595.000	99.59		
3.000	0.57	37.000	20.93	105.000	68.24	841.000	100.00		

Operator notes:

PARTIKKELIEN KOKOJAKAUMA, ISON ALTAAN LIETE



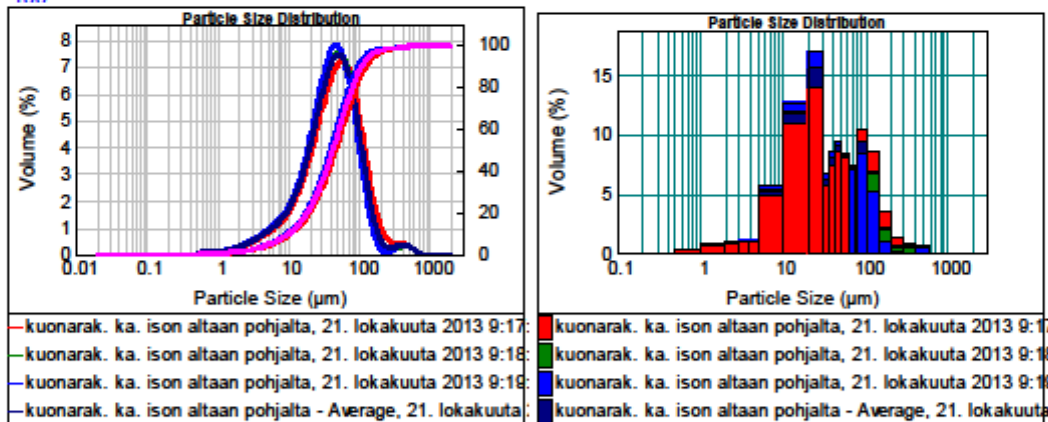
Result Analysis Report

Sample Name: kuonarak. ka. ison altaan pohjalta -	SOP Name:	Measured: 21. lokakuuta 2013 9:17:51	Record number : 11910
Sample Source & type: Kirjaus nro - 13TT14580	Measured by: G_Oper	Analysed: 21. lokakuuta 2013 9:17:52	
Sample bulk lot ref: 10006045/42 MATLUO	Result Source: Averaged		
Particle Name: Fraunhofer	Accessory Name: Hydro 2000G (A)	Analysis model: General purpose	Sensitivity: Normal
Particle RI: 0.000	Absorption: 0	Size range: 0.020 to 2000.000 um	Obecuration: 10.44 %
Dispersant Name: Water	Dispersant RI: 1.330	Weighted Residual: 0.277 %	Result Emulation: Off

Concentration: 0.0304 %Vol	Span : 2.327	Uniformity: 0.82	Result units: Volume
Specific Surface Area: 0.31 m ² /g	Surface Weighted Mean D[3,2]: 19.348 um	Vol. Weighted Mean D[4,3]: 57.472 um	

d(0.1): 10.356 um d(0.5): 42.778 um d(0.9): 109.897 um

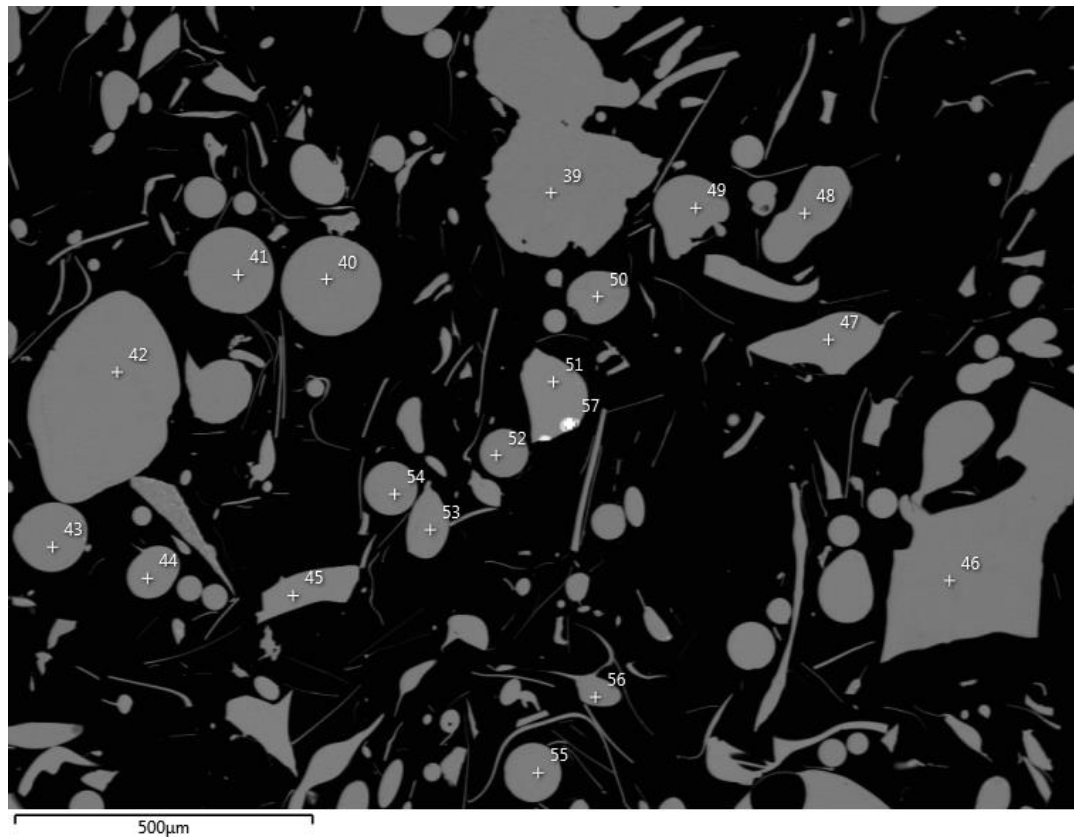
Ultrasonic level : 100 Pump speed : 2500 Stirrer speed : 1000



Size (µm)	Vol Under %	Size (µm)	Vol Under %	Size (µm)	Vol Under %	Size (µm)	Vol Under %	Size (µm)	Vol Under %
0.100	0.00	4.000	3.19	44.000	51.34	140.000	95.63	1190.000	100.00
0.300	0.00	5.000	4.27	53.000	60.40	210.000	97.89	1680.000	100.00
0.500	0.00	10.000	9.61	63.000	68.75	297.000	98.55	2000.000	100.00
1.000	0.36	20.000	21.46	74.000	76.06	420.000	99.22		
2.000	1.17	32.000	37.08	80.000	79.33	595.000	99.89		
3.000	2.13	37.000	43.30	105.000	88.78	841.000	100.00		

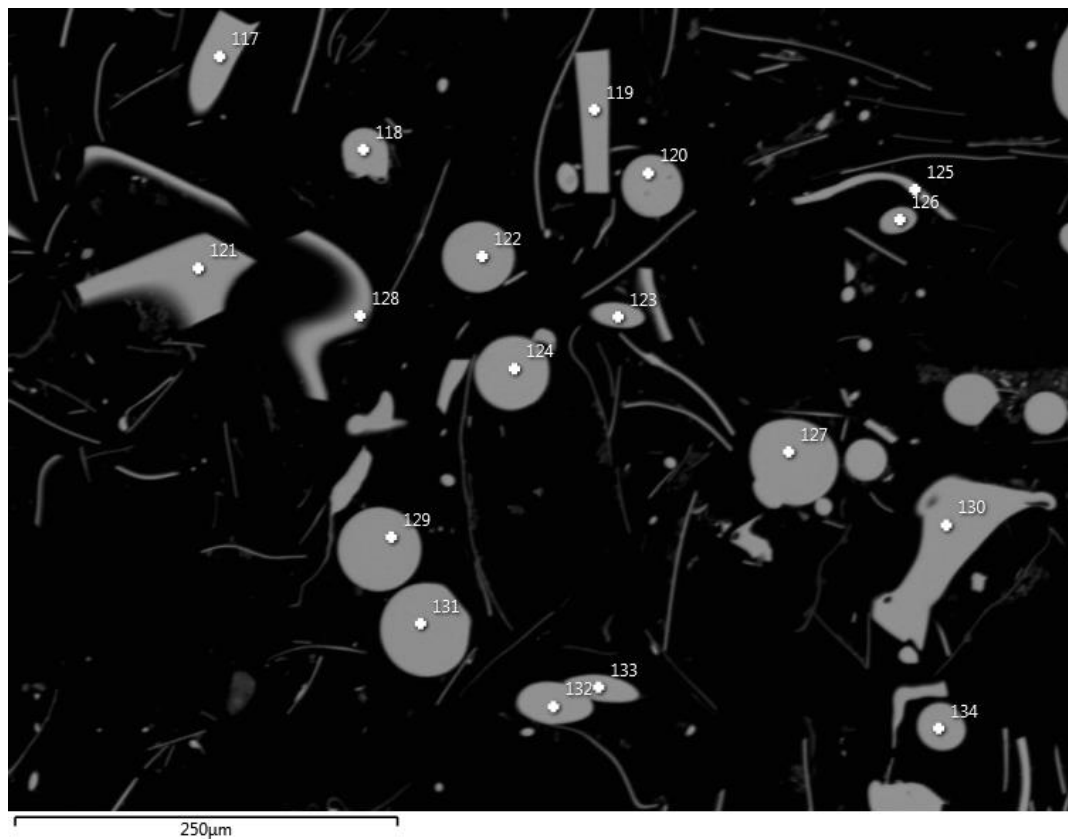
Operator notes:

PARTIKKELIEN KOOSTUMUS, 1-ALTAAN LIETE



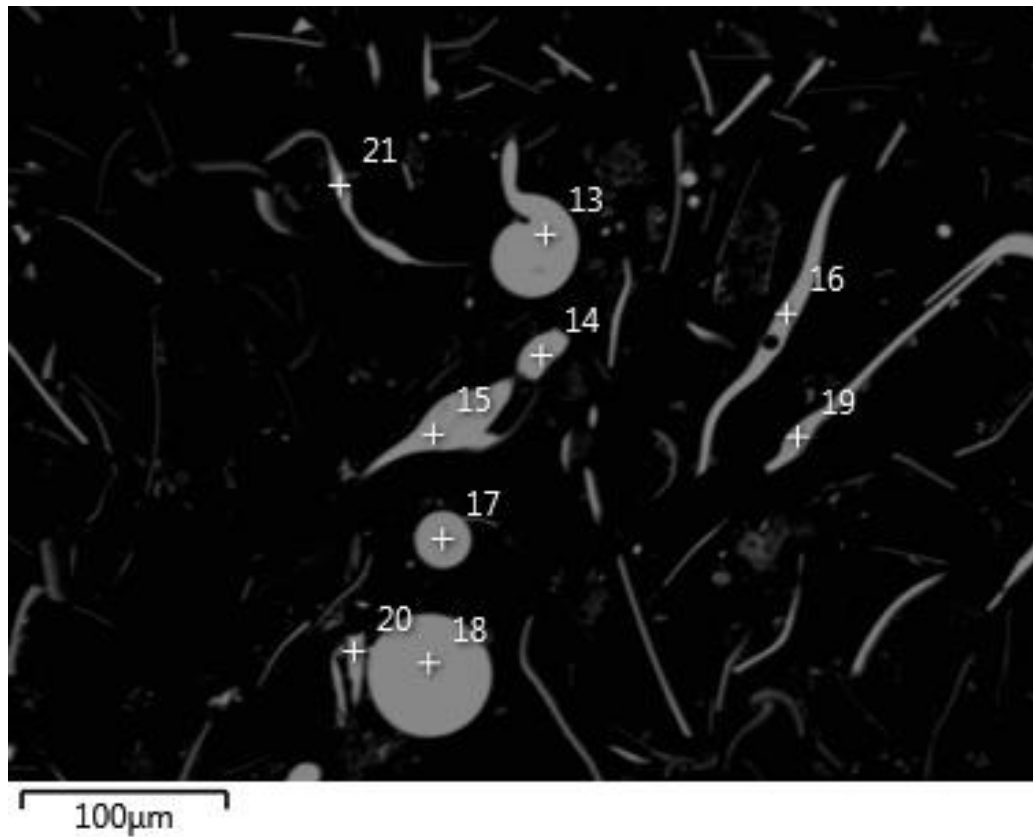
Spectrum Label	O	F	Mg	Al	Si	S	K	Ca	Ti	Cr	Fe	Co	Ni	Cu	Mo	Total
Spectrum 39	31.91		3.32	1.81	17.09	0.23	0.68	2.95		0.20	41.82					100.00
Spectrum 40	31.44		4.18	1.49	16.79		0.62	1.54	0.50	0.32	43.12					100.00
Spectrum 41	31.75		3.64	1.59	17.27		0.59	2.22		0.34	42.60					100.00
Spectrum 42	31.94		3.89	1.72	17.34		0.65	2.40	0.49	0.31	41.24					100.00
Spectrum 43	32.57		4.10	1.70	17.57	0.34	0.61	1.79		0.44	40.88					100.00
Spectrum 44	31.84		4.16	1.70	17.29	0.29	0.59	1.69		0.40	42.02					100.00
Spectrum 45	31.83		3.80	1.56	16.55	0.15	0.64	2.06	0.54	0.36	42.50					100.00
Spectrum 46	32.09		4.18	1.72	17.67		0.64	1.76		0.43	40.56			0.95		100.00
Spectrum 47	31.51		3.89	1.61	17.25	0.31	0.68	1.78	0.16	0.39	42.41					100.00
Spectrum 48	32.55		5.88	1.42	17.39	0.22	0.62	1.31		0.38	40.23					100.00
Spectrum 49	32.21		4.44	1.64	17.89		0.57	1.40	0.49	0.46	40.23			0.66		100.00
Spectrum 50	31.58		3.26	1.79	17.03		0.59	2.31	0.59	0.50	42.36					100.00
Spectrum 51	30.89		3.75	1.67	16.39	0.39	0.61	1.88	0.52	0.43	43.48					100.00
Spectrum 52	32.28		4.25	1.81	18.03	0.35	0.60	1.90	0.35	0.47	39.97					100.00
Spectrum 53	31.31		3.13	1.89	16.51		0.74	2.68	0.32	0.63	41.17		0.94	0.69		100.00
Spectrum 54	32.09		4.07	1.72	16.99		0.63	2.02		0.37	41.43			0.69		100.00
Spectrum 55	31.25		3.92	1.63	16.98	0.26	0.58	2.02	0.19	0.45	42.71					100.00
Spectrum 56	31.59		4.10	1.80	17.82	0.31	0.69	1.81	0.48	0.36	41.03					100.00
Spectrum 57		1.52				8.61					21.82	4.59	51.18	12.27		100.00

PARTIKKELIEN KOOSTUMUS, 2-ALTAAN LIETE



Spectrum Label	O	Na	Mg	Al	Si	S	K	Ca	Ti	Cr	Fe	Ni	Cu	Mo	Total
Spectrum 117	31.54		3.57	1.57	15.95		0.60	2.52	0.38	0.41	41.43	0.90	0.66	0.48	100.00
Spectrum 118	32.41		3.86	1.58	17.04		0.63	2.37		0.26	41.24			0.61	100.00
Spectrum 119	32.54	0.43	3.77	1.64	17.17		0.63	2.16		0.24	40.91			0.49	100.00
Spectrum 120	32.19		4.11	1.65	17.25	0.26	0.59	1.73		0.47	41.75				100.00
Spectrum 121	32.38		3.91	1.69	17.06		0.62	2.42	0.27	0.40	40.39	0.87			100.00
Spectrum 122	32.31		4.27	1.75	17.57	0.32	0.53	1.14	0.66	0.46	40.98				100.00
Spectrum 123	31.99		4.27	1.58	17.23	0.28	0.55	1.13	0.59	0.40	41.97				100.00
Spectrum 124	32.10		3.98	1.58	17.09		0.61	2.01	0.41	0.35	41.87				100.00
Spectrum 125	31.95		3.99	1.57	16.79		0.59	1.90		0.28	41.20	1.04	0.68		100.00
Spectrum 126	33.60		4.00	1.77	18.11		0.76	1.81		0.57	39.35				100.00
Spectrum 127	32.26	0.35	3.99	1.67	17.07	0.18	0.61	1.95		0.40	41.52				100.00
Spectrum 128	37.08		4.09	1.63	16.18		0.47	1.74		0.29	37.29	0.74	0.49		100.00
Spectrum 129	32.52		4.19	1.66	17.28	0.29	0.66	1.95		0.41	41.04				100.00
Spectrum 130	31.99		4.28	1.60	16.84	0.28	0.51	1.19	0.46	0.33	42.52				100.00
Spectrum 131	32.25		4.23	1.68	17.31	0.27	0.60	1.93		0.33	41.40				100.00
Spectrum 132	31.93	0.38	3.68	1.62	16.42		0.63	2.51		0.27	41.14	0.96		0.47	100.00
Spectrum 133	31.80		3.80	1.53	16.67		0.64	2.45		0.34	41.85	0.91			100.00
Spectrum 134	32.12		3.94	1.56	17.11	0.33	0.65	1.75		0.40	42.14				100.00

PARTIKKELIEN KOOSTUMUS, ISON ALTAAN LIETE



Spectrum Label	O	Mg	Al	Si	S	K	Ca	Cr	Fe	Mo	Total
Spectrum 13	32.62	4.32	1.53	17.16		0.63	1.37	0.53	41.20	0.63	100.00
Spectrum 14	32.28	4.48	1.57	17.14		0.57	1.57	0.38	42.01		100.00
Spectrum 15	32.51	4.42	1.62	16.87		0.55	1.54	0.43	41.62	0.43	100.00
Spectrum 16	32.55	4.53	1.66	17.24		0.65	1.45	0.46	41.46		100.00
Spectrum 17	32.40	4.46	1.64	17.46	0.31	0.57	1.37	0.47	41.32		100.00
Spectrum 18	32.13	4.79	1.61	17.20		0.53	1.57	0.43	41.74		100.00
Spectrum 19	33.47	8.25	1.14	17.63	0.13	0.36	0.85	0.42	37.75		100.00
Spectrum 20	33.77	4.15	1.79	18.44		0.73	1.49	0.43	39.20		100.00
Spectrum 21	32.97	5.92	1.38	16.43	0.13	0.42	1.17	0.37	41.21		100.00