

Merja Korhonen-Helander, Janne Willman

PIIMAAN SYÖTÖN OPTIMOINTI

**Opinnäytetyö
CENTRIA-AMMATTIKORKEAKOULU
Kemiantekniikan koulutusohjelma
Joulukuu 2015**

TIIVISTELMÄ

Yksikkö Tekniikan ja liiketalouden yksikkö, Kokkola	Aika Joulukuu 2015	Tekijät Merja Korhonen-Helander Janne Willman
Koulutusohjelma Kemiantekniikan koulutusohjelma		
Työn nimi PIIMAAN SYÖTÖN OPTIMOINTI		
Työn ohjaaja Staffan Borg	Sivumäärä 47 + 0	
Työelämäohjaaja Miia Pesonen		
<p>Boliden Kokkola Oy:n sinkkitehtaalla sinkkirikasteen pasutuksessa syntyvä rikkidioksidikaasu johdetaan rikkihappotehtaalle. Rikkidioksidikaasun sisältämä fluori syövyttää lasia ja silikaa sisältäviä rakenteita. Siksi pasuton elohopeanpoistolaitoksen laimeahappotorneihin syötetään piimaata, jonka tarkoituksena on edistää fluorin siirtymistä rikkidioksidikaasusta pesuhappoliuokseen. Fluorin aiheuttamia haittoja ei kuitenkaan ole pystytty vähentämään, vaikka piimaata on syötetty laskelmien mukaan vähintäänkin riittävästi. Piimaan ylisyötöllä elohopeanpoistoprosessiin on myös haitallisia vaikutuksia, jonka vuoksi ylimääräistä piimaata olisi vältettävä.</p> <p>Tässä työssä laskettiin piimaan oikea määrä saapuvaa fluoria kohden sekä määritettiin fluoritase eli tulevan ja lähtevän fluorin määrä, tuloreitti ja poistumisreitit. Fluoritase määritettiin kolmena eri ajankohtana: ennen laimeahapon sulfidointiprosessin käyttöönottoa, välivaiheessa käyttöönoton aikana ja käyttöönoton jälkeen.</p> <p>Tehokkaan poistumisreitit puuttuessa fluori kiersi pesuhapossa sivutuotteelta takaisin elohopeanpoistotorneille ja edelleen rikkidioksidikaasun mukana kaasuna ja pesuhappopisaroina rikkihappotehtaalle. Työn fluoritaselaskelma osoitti, että jatkuvatoiminen pesuhapon käsittely on fluorin poistamiseksi tehokkaampaa kuin aikaisempi panosluonteisesti toimiva prosessi.</p>		
Asiasanat Fluorinpoisto, piimaa, rikkihappo, rikkidioksidikaasu		

ABSTRACT

Department Department of Technology and Business, Kokkola-Pietarsaari	Date December 2015	Authors Merja Korhonen-Helander Janne Willman
Degree programme Degree programme in Chemical Engineering		
Name of thesis OPTIMIZING THE SILICATE FEED		
Instructor Staffan Borg	Pages 47 + 0	
Supervisor Miia Pesonen		
<p>In Boliden Kokkola zinc plant the sulphur dioxide gas formed during the roasting of zinc concentrate is lead to the sulphuric acid plant. The fluorine in the sulphur dioxide gas corrodes constructions that include glass and silica. Silicate is fed to weak acid towers in the mercury removal plant in order to help fluorine to transfer from sulphur dioxide gas to wash acid solution. The damages caused by fluorine have not decreased, although the amount of silicate fed to the process exceeds the calculated amount. Also, the excessive silicate feed to the mercury removal process has harmful effects.</p> <p>In this thesis the correct amount of silicate needed when compared to the incoming fluorine was calculated and fluorine balance, i.e. the amount of incoming and outgoing fluorine, its way in and ways out of the process, was determined. The fluorine balance was determined during three different points in time: before, during and after the implementation of weak acid sulphidation process.</p> <p>Earlier, as there was no effective way out of the process, the fluorine circulated in the wash acid from precipitate treatment back to mercury removal towers and as a gas and wash acid droplets in sulphur dioxide gas further to sulphuric acid plant. The fluorine balance calculation showed that a continuous wash acid treatment for removing fluorine is more effective than batch processing that was used before.</p>		
Key words Fluorine removal, silicate, sulphuric acid, sulphur dioxide gas		

TIIVISTELMÄ

SISÄLLYS

1	JOHDANTO.....	1
2	YRITYKSEN ESITTELY	2
3	BOLIDEN KOKKOLA OY:N PROSESSIN PÄÄVAIHEET	3
	3.1 Pasutto	3
	3.2 Puhdistamo	4
	3.3 Elektrolyysi.....	5
	3.4 Valimo	6
4	PASUTUSPROSESSI	8
	4.1 Pasutus	8
	4.2 Kokkolan sinkkipasuton prosessikuvaus.....	10
5	ELOHOPEANPOISTON TOIMINTA.....	15
	5.1 Reaktioita ST-tornissa	16
	5.2 Reaktioita LH-tornissa.....	18
	5.3 Elohopeasakan käsittely	19
6	RIKKIHAPON TUOTANTO	20
7	FLUORI – PIILEVÄ ONGELMA	25
	7.1 Piimaa	26
	7.2 Fluorin poisto.....	27
8	LHK-SULFIDOINTIPROSESSI JA VESIENKÄSITTELY	29
9	TULOKSET	31
	9.1 Syöttösuhde	32
	9.2 Piimaan käyttö 2-linjan +10 %:n laajennuksen jälkeen.....	33
	9.3 Piimaan syötön optimointi	35
	9.4 Fluoritase.....	38
10	POHDINTA.....	44
	LÄHTEET	46

1 JOHDANTO

Pasutuksessa syntyvä rikkidioksidikaasu sisältää kaasumaisia epäpuhtauksia, kuten fluoria. Pasuton elohopeanpoistolaitoksen laimeahappotorniin syötetään piimaata fluorin sitomiseksi kaasusta pesuhappoon. Opinnäytetyön tarkoituksena on tutkia fluoritasetta ja piimaan määrän osuutta fluorin kulkeutumisessa elohopeanpoiston kautta jätevesien käsittelyyn. Laskelmien tavoitteena on antaa teoreettista suuntaa piimaan käytöstä ja määrästä fluorin poistamiseksi kaasusta. Laskuissa käytetyt arvot ovat peräisin pasutolla käytettävistä syöttösuhdelaskelmista ja pasuton prosessidatasta.

Työssä tarkastellaan myös keväällä 2015 pasuton yhteydessä olevalla sivutuote-osastolla käyttöön otettua laimeahapon sulfidointiprosessia sekä sen vaikutusta fluorin kulkuun prosessissa.

2 YRITYKSEN ESITTELY

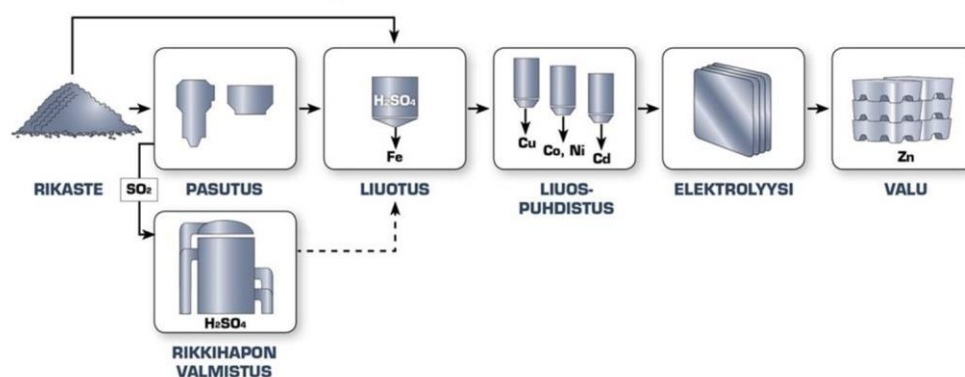
Boliden Kokkolan emoyhtiö on ruotsalainen Boliden AB, joka on yksi maailman johtavista kaivos- ja sulattoyhtiöistä. Konsernin päätuotteet ovat sinkki ja kupari, joiden lisäksi yhtiö tuottaa myös kultaa, hopeaa ja lyijyä. Bolidenilla on tuotantolaitoksia Suomessa, Ruotsissa, Norjassa ja Irlannissa. Kokkolan sinkkitehtaan lisäksi Boliden omistaa Suomessa Harjavallan kuparisulaton sekä Kylylahden kupari-, kulta- ja sinkkikaivoksen. Vuonna 2010 Boliden osti Kokkolan Kemiralta rikkihapon tuotannon. Rikkihappoa tuotetaan pasutolta saatavasta rikkidioksidikaasusta noin 314 000 tonnia vuodessa. Vuonna 2014 Boliden-konsernin liikevaihto oli 36 891 miljoonaa Ruotsin kruunua eli noin 4 055 miljoonaa euroa ja liikevoitto 2 759 miljoonaa kruunua eli 303 miljoonaa euroa. Konserni työllisti vuoden lopussa 4 900 henkilöä. Bolidenin osake noteerataan Tukholman pörssissä. (Boliden-konserni 2014; Boliden Kokkola Oy 2014.)

Boliden Kokkola on 315 000 tonnin tuotantokapasiteetiltaan Euroopan toiseksi suurin ja maailman kuudenneksi suurin sinkkitehdas. Suuri osa tehtaan raaka-aineena käyttämästä sinkkirikasteesta tulee Bolidenin omilta kaivoksilta Ruotsista, Irlannista ja Suomesta, mutta rikasteita ostetaan myös muilta kaivosyrityksiltä Euroopasta, Pohjois-Amerikasta ja Perusta. Sinkkitehdas on Kokkolan suurin yksityinen työnantaja. Vuoden 2014 lopussa tehdas työllisti 530 henkeä. Tuotetun sinkin arvo oli 495 miljoonaa euroa. (Boliden-konserni 2014; Boliden Kokkola Oy 2014.)

Boliden Kokkolan päätuote on erittäin korkealaatuinen SHG-sinkki (Special High Grade) ja siitä asiakkaiden tarpeisiin räätälöidyt sinkkisyseokset, joihin seostetaan esimerkiksi alumiinia tai nikkeliä. Pienin tuotekoko on 25 kilon sinkkiharkko ja suurin 4000 kiloa painava jättijumbo. Tuotannosta noin 85 prosenttia menee vientiin. Tärkeimpiä asiakkaita ovat Pohjois- ja Keski-Euroopan suuret terästehtaat, jotka valmistavat sinkittyä terästä esimerkiksi rakennus- ja autoteollisuuden käyttöön. (Boliden Kokkola Oy 2008; Boliden Kokkola Oy 2014.)

3 BOLIDEN KOKKOLA OY:N PROSESSIN PÄÄVAIHEET

Kokkolan sinkkisulaton prosessin päävaiheet ovat rikasteen pasutus, suora-liuotus ja pasutteen liuotus sekä liuospuhdistus, sinkin elektrolyyttinen saostus ja sinkin irrotus sekä valu (KUVIO 1). Pasutusprosessista saatava höyry johdetaan Kokkolan Energian voimalaitokselle jatkojalostukseen. Pasutusprosessissa syntyvä rikkidioksidikaasu johdetaan rikkihappotehtaalle rikkihapon valmistusta varten. Rikkihapon valmistusprosessissa vapautuva ylimääräinen lämpöenergia johdetaan Kokkolan Energian voimalaitokselle kaukolämmön tuotantoon. Sinkkitehtaan pasutusprosessin rikkidioksidikaasusta erotetaan sivuaineena elohopeaa, joka on jätettä. Puhdistamon liuospuhdistuksesta saostetut kupari- ja kobolttipitoiset prosessisakat toimitetaan Harjavaltaan kuparisulatolle hyötykäyttöön. Vuonna 2014 otettiin käyttöön hopean talteenottolaitos, jossa sinkkirikasteessa luontaisesti oleva hopea otetaan talteen ja myydään jalometallitehtaille hopearikasteena. (Boliden-konserni 2014; Boliden Kokkola Oy 2014.)

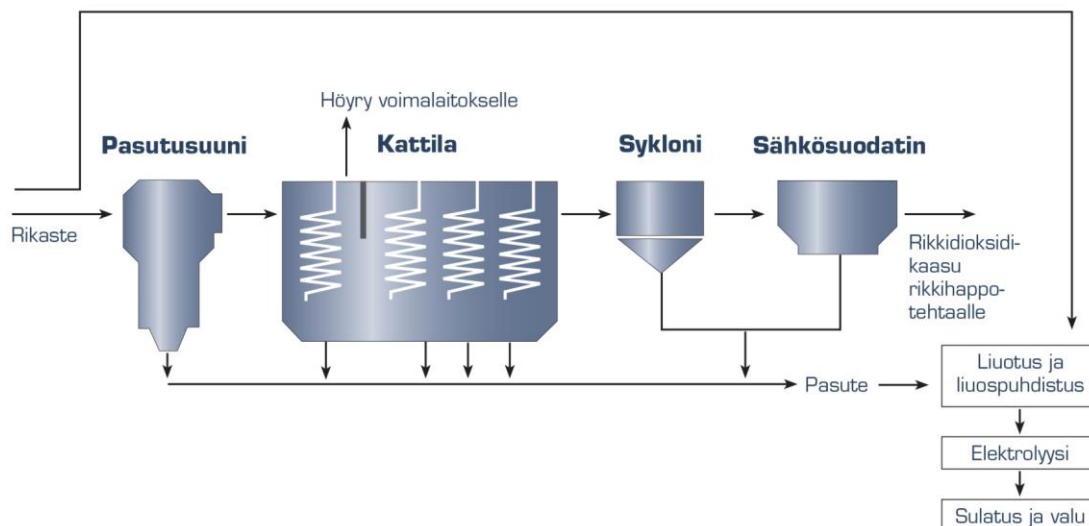


KUVIO 1. Boliden Kokkola Oy:n prosessivaiheet (Boliden Kokkola Oy 2011)

3.1 Pasutto

Boliden Kokkolan pasutto-osastolla on kaksi rinnakkaista, toiminnoiltaan lähes identtistä pasutuslinjaa (KUVIO 2). Yksi pasutuslinja käsittää kaksi rikas-

tepäiväsiiloa, leijupetiperiaatteella toimivan pasutusuunin, jätelämpökattilan, kaksi syklonia ja kaksi sähkösuodatinta. (Nyberg 2004, 17; Quality first 2015; Valo 2004, 13.)



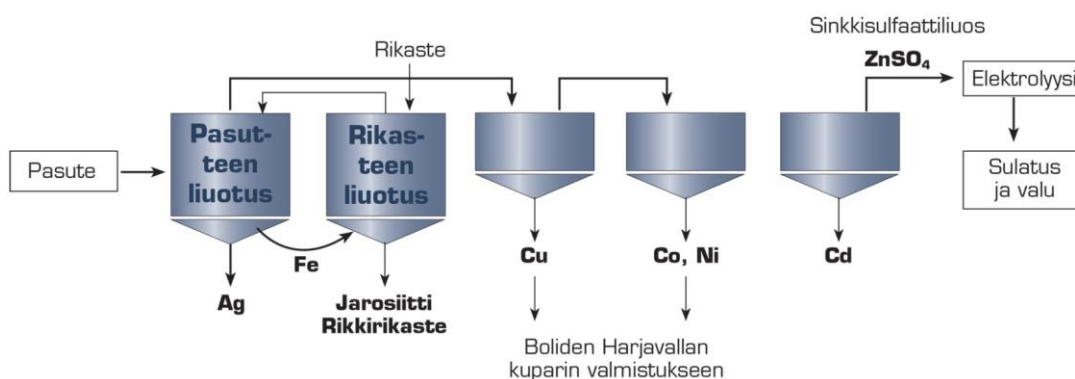
KUVIO 2. Pasuton prosessi (Boliden Kokkola Oy 2011)

Pasuton tehtävänä on muuttaa sulfidinen sinkkirikaste (ZnS) oksidiseen (ZnO) muotoon (pasutteenksi), jolloin sinkki on helpommin liukenevassa muodossa sinkinvalmistuksen seuraava vaihetta, liuotusta varten. Lisäksi metallisulfidin rikkisisältö saadaan pasutuksessa talteen, mikä on tärkeää ympäristön kannalta. Prosessista saatava pasute siirretään pasutesiiloihin puhdistamon edelleen käsittelyä varten. (Nyberg 2004, 36; Quality first 2015; Valo 2004, 14.)

3.2 Puhdistamo

Puhdistamo-osastolla pasute ja suoraliuotuksen kautta syötetty rikaste liuotetaan elektrolyysi-osastolta tulevaan rikkihappopitoiseen paluuhappoon, jolloin sinkki liukenee sinkkisulfaattiksi. Rauta saostetaan ja suodatetaan prosessista rautasakkana eli jarosiittina. Rikasteen sulfidit hapettuvat elementtirikiksi, jotka vaahdotetaan erilleen jarosiitista. Näin saatu rikkirikaste suodatetaan, pestään ja voidaan varastoida erilliseen altaaseen. Liuotuksen jälkeen sinkkisul-

faattiliuos sisältää pieniä määriä epäpuhtauksia kuten kuparia, kobolttia, nikkeliä ja kadmiumia, jotka saostetaan liuoksesta ennen elektrolyysiä. Puhdistus tapahtuu sähkökemialliseen jännitesarjaan perustuvassa kolmivaiheisessa jatkuvatoimisessa prosessissa, jossa pelkistetään ja saostetaan sinkkipulverilla sinkkiä jalommat metallit (KUVIO 3). Suoraliuotuksen aiheuttamaa kloridipitoisuuden nousua liuoksessa vähennetään erillisellä kloridinpoistoprosessilla. (Boliden Kokkola Oy 2008; Quality first 2015; Valo 2004, 17-18.)

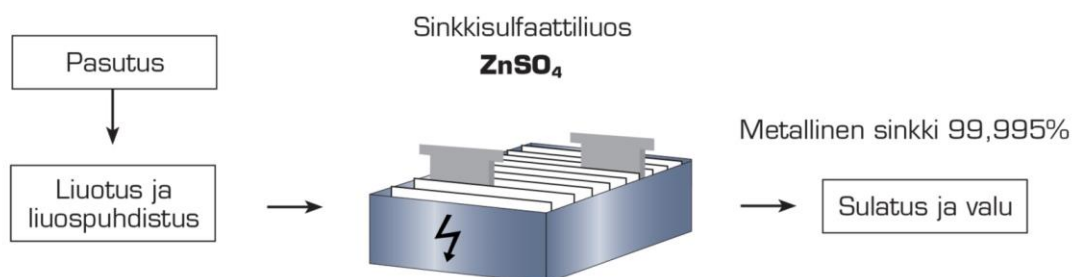


KUVIO 3. Puhdistamon prosessi (Boliden Kokkola Oy 2011)

Kolmannen puhdistusvaiheen jälkeen sinkkifulfaattiliuos, $ZnSO_4$, sisältää sinkkiä noin 165 grammaa litrassa. Puhdistettu sinkkifulfaattiliuos jäähdyytetään ja pumpataan kipsisakeuttimen kautta elektrolyysiin. (Boliden Kokkola Oy 2008; Quality first 2015; Valo 2004, 18.)

3.3 Elektrolyysi

Elektrolyysiosaston tavoite on tehdä tuotantotavoitteen mukainen määrä puhdasta katodisinkkiä. Elektrolyysillä sinkki erotetaan sinkkifulfaattiliuoksesta sähkövirran avulla. Sinkkimetallia saostuu alumiinisten katodilevyjen pintaan noin 35 kiloa katodia kohti, kun sen annetaan kasvaa noin 1,5 vuorokauden ajan. Tämän jälkeen katodilevyt nostetaan liuoksesta ja uudet katodit lasketaan niiden tilalle (KUVIO 4). (Boliden Kokkola Oy 2008; Quality first 2015; Valo 2004, 18.)



KUVIO 4. Elektrolyysin prosessi (Boliden Kokkola Oy 2011)

Sinkki irrotetaan katodilevyistä automaattisilla irrotuskoneilla, jonka jälkeen katodisinkit niputetaan välivarastointia varten. Elektrolyysissä käsitellään noin 23000-25000 katodia vuorokaudessa. (Boliden Kokkola Oy 2008; Quality first 2015.)

3.4 Valimo

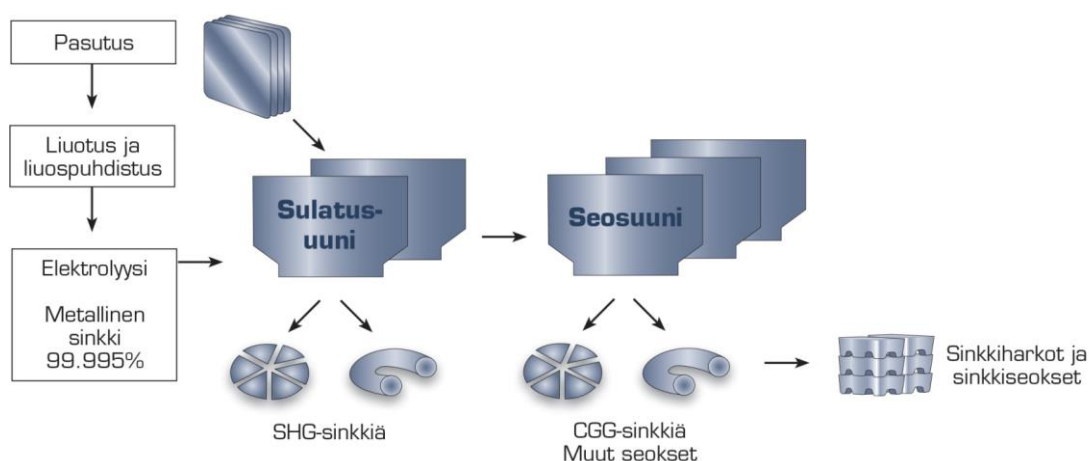
Valimossa sinkki katodit syötetään sulatusuuneihin automaattisella syöttölaitteistolla. Syöttölaitteistoa ohjataan automaatiojärjestelmällä, joka seuraa uunien pinnan korkeutta. Syöttölaitteistoon kuuluu myös osana salmiakin (ammoniumkloridi) syöttö. (Quality first 2015.)

Sinkki katodit sulatetaan kahdessa induktiotoimisessa sulatusuunissa (KUVIO 5). Sulatukseen apuaineena käytettävä salmiakki nopeuttaa sinkin sulamista sekä muodostaa sulan pinnalle tuhkerakkeen, joka toimii lämmöneristeenä pitäen uunin pinnan sulana. Valutapahtuman aikana sulasta materiaalivirrasta otetaan säännöllisesti näytteitä, joiden tulosten perusteella tuotteet luokitellaan eri tuotekoodeille. (Quality first 2015.)

Asiakkaan toiveiden mukaisesti voidaan sinkkiä myös seostaa toisilla metalleilla. Tällöin sinkki johdetaan sulatusuunista seosuuniin, jonne lisätään tarpeellinen määrä seosaineena käytettävää toista metallia. Kokkolassa seosai-

neena käytetään alumiinia, nikkeliä ja vismuttia. Seostusprosessin oikea seospitoisuus varmistetaan laboratorioanalyysillä, joiden tulokset saapuvat suoraan ohjausjärjestelmään. (Boliden Kokkola Oy 2008; Quality first 2015.)

Sulatus- ja seosuuneista sinkki johdetaan valulinjoille keraamisia sinkkirännejä pitkin. Valulinjoilla sula sinkki johdetaan muottiin eli kokilliin, jota jäähdytetään vedellä. Sinkki valetaan joko 25 kilon harkoiksi tai 1400, 2100 tai 4000 kiloa painaviksi seosvalanteiksi eli jumboiksi. Tuotteen jäähtyessä tuote irrotetaan kokillista ja ajetaan jäähdytysvarastoon (KUVIO 5). Monivaiheisessa prosessissa jalostunut sinkki on nyt valmis myyntituote. (Boliden Kokkola Oy 2008; Quality first 2015.)



KUVIO 5. Valimon prosessi (Boliden Kokkola Oy 2011)

4 PASUTUSPROSESSI

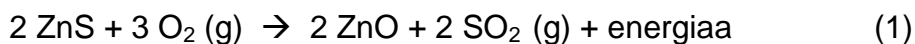
Kokkolaan tulevat sinkkirikasteet tuodaan pääosin ulkomaisilta kaivoksilta laivoilla Kokkolan syväsatamaan, jossa ne puretaan ja rikasteet kuljetetaan hihnakuljettimilla punnitus- ja näytteenottoaseman kautta rikastevarastoihin. Lisäksi käytetään myös kotimaisia sinkkirikasteita. Näistä Pyhäsalmen kaivoksen tuottama rikaste kuljetetaan rautateitse tehtaalle. Junanvaunuista rikaste tyhjenetään purkaushihnalle, mistä se siirretään edelleen rikastevarastoon. Polvijärvellä sijaitsevan Kylylahden kaivoksen rikaste tuodaan suoraan rikastevarastoihin maantiekuljetuksena. Eri rikastelaadut varastoidaan erillään toisistaan omissa kasoissa niiden erilaisen analyysin vuoksi. (Boliden Kokkola Oy 2008; Quality first 2015.)

4.1 Pasutus

Pasutuksella tarkoitetaan yleisesti yhdisteen hajottamista palamisreaktion avulla oksideikseen tai muiksi hyödyllisiksi yhdisteiksi. Boliden Kokkolan pasutolla syötteenä ovat pääasiassa sulfidisia sinkkirikasteita, ZnS. Hapettuessaan nämä sulfidit kuluttavat happea ja tuottavat energiaa. Eri rikastelaadut tarvitsevat palaakseen eri määrän happea ja tuottavat eri määrän energiaa. Rikasteilla, jotka sisältävät enemmän rikkiä, on suurempi polttoarvo ja ne myös tuottavat enemmän rikkidioksidia. Eri rikastelajien sinkki- ja epäpuhtauspitoisuudet sekä raekoko vaihtelevat. Kokkolassa käytettävän rikasteseoksen sinkkipitoisuus on 45–60 % ja rikkipitoisuus noin 30 %. Prosessiongelmien välttämiseksi rikastesyötölle lasketaan raaka-aineanalyysien perusteella sekä pasutukseen että suoraliuotukseen optimaaliset rikasteiden syöttösuhteet. (Metsärinta 2008, 175; Nyberg 2004, 34, 39; Quality first 2015.)

Pasutuksen tarkoituksena on hapettaa sinkkisulfidirikaste happoliukoiseksi sinkkioksidiksi eli pasutteeksi. Pasutuksen pääreaktio tapahtuu reaktioyhtä-

lön (1) mukaisesti. Myös muut metallit, kuten rauta, hapettuvat ja lisäksi syntyy rikkidioksidikaasua sekä energiaa.



Reaktiot ovat eksotermisiä, mikä tarkoittaa että reaktioista vapautuu lämpöä. Sinkkirikastetta pasutettaessa myös elohopeayhdisteet hajoavat, ja rikasteen sisältämä elohopea joutuu kaasufaasiin. (Metsärinta 2008, 13, 17; Quality first 2015; Takala 2008; Valo 2004, 15.)

Rikasteen raekoko vaikuttaa siihen, missä osassa uunia palaminen tapahtuu. Karkea rae palaa alhaalla pedissä ja laskee rikastesyöttöä. Hienon raekoon rikasteilla palaminen tapahtuu pedin yläpuolella ja jopa jätelämpökattilan puolella ja tällöin rikastesyöttö on isompi. Syötön maksimoinnin kannalta on edullista käyttää hienoa syötettä jolloin palaminen tapahtuu pedin yläpuolella. Palamista voidaan hienosäätää rikasteen kostutusvedellä, joka siirtää palamista petiin. Kostutusvesi toimii rikastepartikkeleiden sidonta-aineena ja saa aikaan rikasteen karkeutumisen eli partikkelikoon kasvun. Karkeampi rikaste palaa pedissä nostaan pedin lämpötilaa ja pienentäen uunin yläosan lämpötilaa. (Metsärinta 2008, 176-177; Nyberg 2004, 39, 64; Quality first 2015; Valo 2004, 21.)

Rikasteiden tyypilliset epäpuhtaudet aiheuttavat muutoksia sulfidien hapetumisen reaktiomekanismeihin siten, että pedin juoksevuus häiriintyy ja arinailman aiheuttama liike heikentyy. Tärkein ongelmia aiheuttava tekijä on hapetuksen aikana tapahtuva sulien faasien syntyminen. Sulia faaseja aiheuttavat erityisesti kuparin ja lyijyn liian korkeat pitoisuudet syötteessä. Myös sulfaattien muodostajilla kuten natriumilla ja kalsiumilla sekä korrodoivilla aineilla kuten fluori ja kloori on merkittävä vaikutus prosessilaitteiden käyttöaikaan. (Metsärinta 2008, 21; Nyberg 2004, 21, 38; Quality First 2015.)

Eri rikastelaaduilla on erilaiset happimäärän tarpeet palamiseen. Tämä happimäärä arvioidaan selvittämällä syöttöseokseen käytettyjen rikasteiden mineraalikoostumus ja näiden mineraalien palamiseen tarvittava happimäärä.

Liian pieni happimäärä nostaa pasutteen sulfidirikkipitoisuutta, jolloin myös syöttö nousee. Palaminen ei ole tällöin täydellistä. Liian suuri happiylimäärä taas lisää sulfaattien muodostumista. Oksidisilla rikasteilla ei ole polttoarvoa ja ne toimivatkin jäähdyttävänä rikasteina eivätkä kuluta happea tai muodosta rikkidioksidia. (Metsärinta 2008, 178; Nyberg 2004, 38; Quality first 2015.)

4.2 Kokkolan sinkkipasuton prosessikuvaus

Rikastevarastosta rikaste kuormataan kauhakuormaajalla kuljettimelle ennalta tehdyn syöttösuhdelaskelman mukaisesti. Tähän rikasteen päävirtaan lisätään sivukuljettimien kautta lisäraaka-aineet, tuhka ja sakat. Tämän jälkeen rikaste kuljetetaan murska-aseman välppäseulan ja iskumurskaimen kautta kummankin pasutuslinjan päiväsiiloihin, joita on yhteensä neljä kappaletta. Murska-aseman kautta kuljetetaan rikaste myös puhdistamon suoraliuotuksen rikastesiiloon 5. (Quality first 2015.)

Pasuton päiväsiilojen alla on hihnakuljettimet, joiden nopeutta voidaan portaattomasti säätää ja näin saadaan haluttu rikastesyöttö (t/h). Purkauskuljettimilta rikaste putoaa kourumaiselle täyttökuljettimelle, joka kuljettaa rikasteen lautassyöttäjälle. Täyttökuljetin on varustettu magneettierottimella ja radioaktiivisella hihnavaa'alla sekä tasoitushöylällä. Lautassyöttimeen kiinnitetyt kaksi veistä jakavat rikasteen kahdelle viskurille. Viskurit, jotka ovat nopeasti pyöriviä hihnakuljettimia, heittävät materiaalin kauas uuniin, jolloin rikasteen jakautuminen patjaan on tasainen (KUVIO 6). (Nyberg 2004, 30; Quality first 2015.)

Leijupetiuunissa rikastetta leijutetaan puhaltamalla palamisilmaa eli arinailmaa uunin alaosasta. Peti saadaan leijumaan, kun tietyllä ilman puhallusnopeudella ilmavirtauksen petiin kohdistama voima on yhtä suuri kuin maan vetovoima. Kun leijutusnopeutta lisätään, ylimääräinen ilmamäärä kulkee leijupatjakerroksen läpi kuplina. Kuplat toimivat pedin tehokkaana sekoittajana ja tehostavat näin petimateriaalin tehokasta palamista. Ilmavirran painehäviö eli uunin vastapaine on riippuvainen pedin massasta, hiukkaskoosta ja -ja-

kaumasta, kaasumäärästä sekä tyhjän tilan osuudesta. Ilmavirran painehäviötä eli uunin vastapainetta (noin 220-260 mbar) tarkkaillaan tärkeänä muuttujana leijupeti-uunin tilasta. (Quality first 2015; Valo 2004, 13.)

Uunin vastapaineeseen ja siten myös ylivuodon kautta purkautuvaan pasutteen määrään voidaan vaikuttaa säätämällä ylivuodon korkeutta ylivuodon kynnyksrautoja lisäämällä tai vähentämällä sekä lisäämällä tai vähentämällä pikkuarinan ilmamäärää. Pikkuarina on uunin arinassa ylivuodon kohdalla sijaitseva alue, jonka ilmamäärää voidaan säätää erikseen isommaksi kuin muualta arinasta tuleva ilmamäärä. (Nyberg 2004, 53-54; Valo 2004, 22.)

Uunin tarvitsema arinailma otetaan ulkoilmasta, joten sen lämpötila määräytyy vuodenajan mukaan. Ennen puhallinta ilman lämpötila on noin 20 astetta ja nousee noin 50–60 asteeseen puhaltimen aiheuttaman paineen nousun myötä. Lisäksi uuniin johdetaan sivutuoteosaston mahdollisesti elohopea ja lyijypitoiset halli-ilmalämpötilat sekä laimeahapon sulfidointiprosessissa syntyneet rikkivetykaasut. (Nyberg 2004, 52; Quality first 2015.)

Pasutus on lämpöä tuottava prosessi. Uunin reaktio-tilassa on säteittäin sijoitettuja jäähdytys-elementtejä, joiden kautta lämpöenergia muutetaan höyryksi. Uunin jäähdytys-elementtien vesikierto on yhdistetty jätelämpökattilan vesikiertoon. Kuplivalla leijupedillä on selkeä rajapinta, jonka yläpuolelta alkaa kaasutila. Uunin palokaasut eli pasutuskaasut johdetaan jätelämpökattilaan ja hapettunut sinkkirikaste eli pasute purkautuu viskurien vastakkaiselta puolelta ylivuotoaukosta pyörrekerrosjäähdyttimeen. (Nyberg 2004, 53; Quality first 2015; Valo 2004, 13.)

Pyörrekerrosjäähdyttimen seinät ovat vesijäähdytettyä paneeliseinä. Jäähdyttimen sisällä on myös vesijäähdytettyjä jäähdytys-elementtejä, jotka edistävät pasutteen jäähtymistä. Jäähdyttimen alaosasta puhalletaan ilmaa sekoittamaan ja pitämään kuuma pasute liikkeessä pasutteen jäähtyessä pyörrekerrosjäähdyttimessä. Jäähdytysilma poistuu katossa olevan poistoputken kautta jätelämpökattilaan. Pasutteen jäähtyttyä se päästetään purkautumaan

sykäyksittäin pois pyörrekerrosjäähdyttimen rimapadon kautta vesijäähdyttelylle ketjukuljettimelle, uuniredlerille. (Valo 2004, 15; Quality first 2015.)

Uuniredleri kuljettaa pasutteen kuulamylylle. Pasutolla on käytössä arinamyly-tyyppinen kuulamyly, jossa tuotteen poisto tapahtuu päätyarinan kautta. Kuulamyly jauhaa pasutteen tasalaatuiseksi, jonka jälkeen pasute johdetaan välisiiloon. Väli- eli kokoojasiilosta pasute johdetaan ketjukuljettimella varastosiiloon (KUVIO 6). Varakuljettimena välisiilosta varastosiiloihin on pneuma- kuljetin. (Nyberg 2004, 31; Quality first 2015; Valo 2004, 16.)

Uunin jälkeen olevan jätelämpökattilan tehtävänä on erottaa pasute pasute- kaasusta sekä ottaa kaasusta ylimääräinen lämpöenergia talteen muuttaen sen höyryksi. Kattila on täysin kaasutiivis, sillä seinäputket on hitsattu toisiinsa evien avulla paneeliseinäksi. Kattilan konvektio-osassa on sisäpuolisia jäähdytyspaketteja, verhopaketteja. Kiertovesipumppu kierrättää syöttövettä seinämissä ja jäähdytyspaketeissa, jolloin kaasuvirran sisältämästä lämpö- määrästä osa saadaan muutettua höyryksi ja johdettua lieriön kautta voima- laitokselle. Suppilo-osa on jyrkkäseinäinen ja kattilan alla koko pituudella on vesijäähdytteinen ketjukuljetin. (Nyberg 2004, 31; Quality 2015; Valo 2004, 16.)

Uunissa muodostuvat savukaasut poistuvat uunin yläosasta jätelämpökatti- laan normaalisti samassa lämpötilassa kuin on pasutuslämpötila. Jätelämpö- kattilassa noin 900-asteiset pasutuskaasut jäähtyvät 300–350 °C:een, rikkidi- oksidin kastepisteen yläpuolelle. Pasutuskaasut virtaavat kattilan sätei- lyosaan, jossa lämmönsiirto tapahtuu pääasiassa säteilemällä. Säteilyosan jälkeen kaasut virtaavat konvektio-osaan, jossa lämmönsiirto tapahtuu sekä säteilemällä että myös johtamalla konvektiopaketteihin. Kattila erottaa pasu- tuskaasun mukana kattilaan kulkeutunutta pasutetta. Kaasuseoksen törmä- tessä kattilan verho- ja putkipaketteihin kaasun mukana tullut hienojakoinen pasute erottuu kaasusta ja laskeutuu kattilan suppilo-osan läpi kattilan pohjal- la liikkuvalla kolakuljettimelle eli kattilaredlerille (KUVIO 6). (Quality first 2015; Teperi 2004; Valo 2004, 16.)

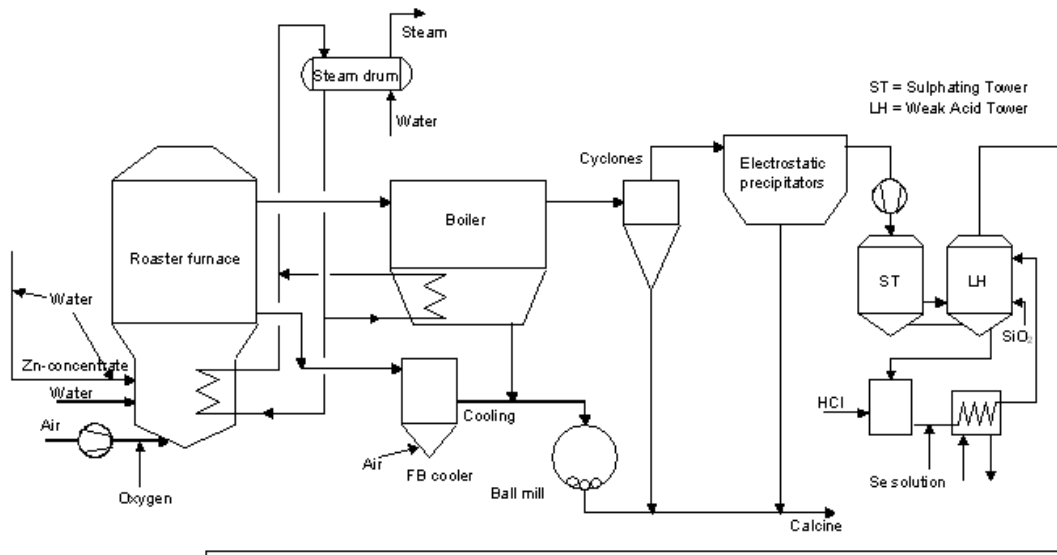
Pasutepölyn tarttuminen kattilan lämpöpintoihin, paketteihin ja seiiniin pyritään estämään kattilan ulkopuolella olevien ravistimien, vasaroiden, avulla. Ravistimien toiminta perustuu iskun aiheuttamaan liikkeeseen. Iskut johdetaan puhdistettavaan seinään ja verhopaketteihin. Kattilaredleriltä erotettu pasute johdetaan joko uuniredlerille tai suoraan välisiiloon (KUVIO 6). (Huhtinen, Korhonen, Pimiä & Urpalainen 2008, 37; Nyberg 41, 55.)

Kattilan jälkeen pasutuskaasussa vielä olevat pasutepartikkelit erotetaan kahdessa rinnakkaisessa kuivasyklonissa. Pölypitoinen ilmavirta syötetään tangentiaalisesti syklonien lieriömäiseen yläosaan. Liikkeen jatkuvuuden mukaan pyrkivät partikkelit painumaan laitteen seinämille sitä voimakkaammin, mitä suurempia ne ovat ja mitä suurempi on ilmavirran nopeus. Sykloneissa kaasuseos siis saatetaan nopeaan pyörivään liikkeeseen, jossa pasutepartikkelit raskaampana eivät kykene seuraamaan kaasuvirtausta, vaan tippuvat alas ja kaasuvirta poistuu yläosan kautta sähkösuodattimille. Alaosasta erotettu pasute johdetaan välisiiloon (KUVIO 6). (Quality first 2015; Nyberg 2004, 31.)

Syklonien jälkeen on kaksi rinnakkaista sähkösuodatinta (KUVIO 6). Sähkösuodattimien tarkoituksena on poistaa loput kiinteät hiukkaset pasutuskaasusta ennen kaasun tuloa SO₂-kaasupuhaltimille. Suodattimet ovat rakenteeltaan levy-lankaelektrodityyppisiä kaksikammioisia suodattimia. Kiinteitä epäpuhtauksia sisältävä kaasu virtaa maadoitettujen erotuselektrodien ja suurjännitteisten emissioelektrodien välissä. Emissio- ja erotuselektrodien välillä vallitseva korkea yhdensuuntainen potentiaaliero aiheuttaa emissioelektrodien ympärillä niin sanotun koronailmiön, joka saa aikaan kaasumolekyylin ionisoitumisen. Suodattimen pohjalla kulkeva redleri-tyyppinen kuljetin kuljettaa erotetun pasutepölyn välisiiloon. (Quality first 2015.)

Kun lähes kaikki pasute on poistettu rikkidioksidipitoisesta kaasuseoksesta sähkösuotimien jälkeen, kummankin uunilinjan kaasulinjat yhdistetään ja johdetaan elohopean poistoon kahdelle Hg-tornilinjalle (KUVIO 6). Muita kaasusta poistettavia komponentteja ovat seleeni, fluori ja osa kloorista. Nämä komponentit vaikuttavat Hg- eli elohopeanpoiston tehokkuuteen. Hg-tornien

jälkeen tornilinjojen kaasuputket yhdistetään ja rikkidioksidipitoinen kaasu puhalletaan rikkihapon valmistukseen rikkihappo-osastolle. (Nyberg 2004, 31; Peltola, Takala, Taskinen & Nyberg 2000a.)



KUVIO 6. Pasuton ja Hg-poistotornien prosessikaavio (Quality first 2015)

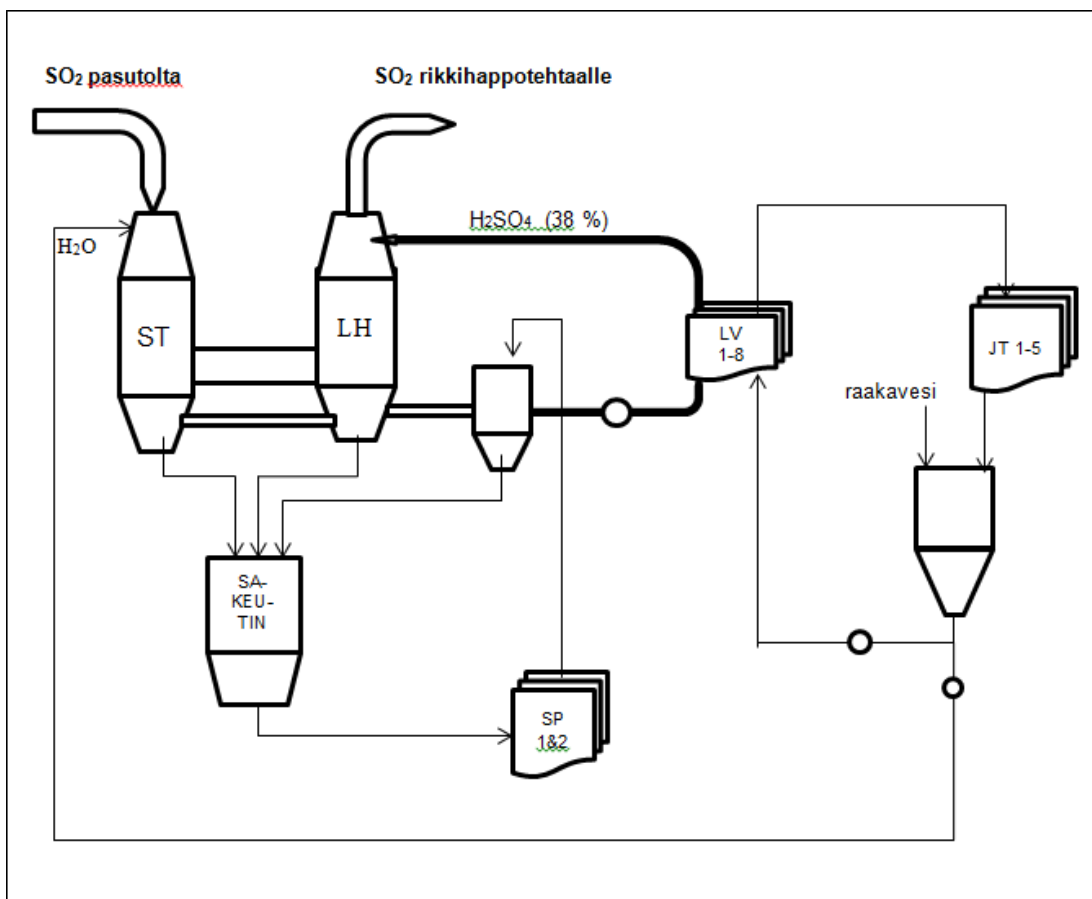
5 ELOHOPEANPOISTON TOIMINTA

Sinkkirikasteiden sisältämät elohopeayhdisteet hajoavat pasutettaessa ja joutuvat rikkidioksidikaasuun. SO₂-kaasu sisältää epäpuhtauksia, jotka on poistettava kaasusta, etteivät ne joudu rikkihappotehtaan tuotehappoon (valmistushappo). Kaasunpuhdistuksessa tärkein poistettava epäpuhtaus on elohopea. Elohopeanpoiston tehokkuuteen vaikuttavia komponentteja ovat elohopea (Hg), seleeni (Se) ja kloori (Cl). Halogeenit kuten kloori ja fluori on otettava huomioon niiden syövyttävyyden takia (TAULUKKO 1). (Nyberg 2004, 31-32; Takala 1998.)

TAULUKKO 1. Elohopeanpoistoprosessiin tulevan kaasun tyypillinen koostumus (Peltola ym. 2000a)

SO ₂	8,0 %	Hg	75 mg/Nm ³
O ₂	4,0 %	Se	20 mg/Nm ³
H ₂ O	2,0 %	Cl	200 mg/Nm ³
CO ₂	0,2 %	F	25 mg/Nm ³
N ₂	lopun	Zn	2 mg/Nm ³
		As	4 mg/Nm ³

Boliden Kokkolan kahdessa pasutuskaasulinjassa kulkee yhteensä rikkidioksidipitoista kaasua noin 120000 Nm³/h. Pasutolta tulevan kaasun koostumus on esitetty taulukossa 1. Elohopean poisto rikkidioksidikaasusta tapahtuu elohopeanpoistolaitoksessa (KUVIO 7), joka muodostuu kahdesta rinnakkaisesta linjasta, jotka molemmat koostuvat sulfatointi- ja laimeahappotornista (ST ja LH). (Peltola ym. 2000a.)



KUVIO 7. Periaatekuva elohopeanpoistolaitoksesta

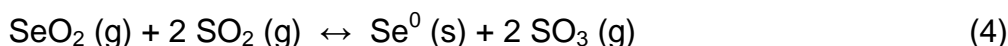
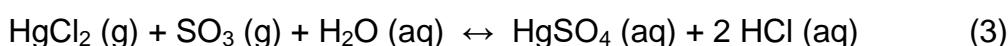
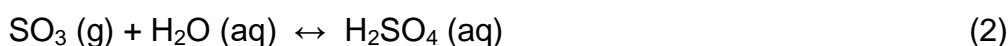
Pasutolta lähtevässä kaasussa lähes kaikki elohopea on alkuainemuodossa Hg^0 (g). Kaasun jäähtyessä tasapaino siirtyy kahdenarvoisen elohopean Hg^{2+} suuntaan, jolloin melkein kaikki Hg^0 on muuttunut Hg^{2+} :ksi kaasun tullessa ST-tornille. Pasutuskaasu sisältää klooria, johon elohopea sitoutuu HgCl_2 -höyryksi. Kaasussa ei ole juurikaan metallista elohopeahöyryä (Hg^0). Rikasteen sisältämä seleeni hapettuu oksidiksi, SeO_2 (g), ja lentää kaasuvirran mukana Hg-poistolaitokselle. (Peltola ym. 2000a, 2000b; Quality first 2015.)

5.1 Reaktioita ST-tornissa

Kaasut jäähdytetään sulfatointitornissa (ST) suihkuttamalla vettä paineilmalla hajotettuna vesisumuksi tulevaa kaasuvirtaa vastaan. ST-tornit ovat haponkestävällä tiilellä vuorattuja torneja ilman täytekappalepatjaa. Tulevan kaasun lämpötila ST-tornille on 320–350 °C ja se poistuu noin 185 °C:n lämpötilassa

ST-tornin alaosasta väliputken kautta LH-tornille. Elohopea ja seleeni peseytyvät tornissa kaasusta pesunesteeseen. ST-tornilla elohopea liukenee kaasusta pesunesteeseen sulfaattina (3). Sen sijaan kaikkien muiden pesutorni- en (LH ja PT rikkihappotehtaalla) pesuhapossa elohopean sitovat liuokseen kloridi-ionit. (Peltola ym. 2000b; Quality first 2015.)

Elohopea on ST-torniin tulevassa kaasussa HgCl_2 -höyrynä. ST-tornissa kaasun lämpötila putoaa siihen paineilmalla suihkutettavan veden vaikutuksesta. Kun hienot vesipisarot ja kaasun sisältämä rikkiatrioksidi (SO_3) reagoivat, syntyy rikkihappoa (H_2SO_4) pisaroina (2), jotka liuottavat elohopean kaasusta nesteeseen. Elohopea liukenee ST-tornin pesunesteeseen ensisijaisesti elohopeaionina, Hg^{2+} (aq) eli muodostuu elohopeasulfaattia (3). (Peltola ym. 2000a; 2000b; Quality first 2015.)

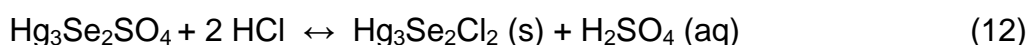
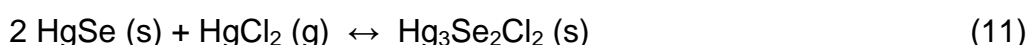
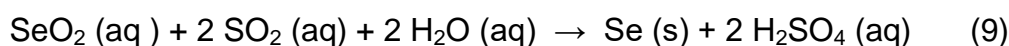
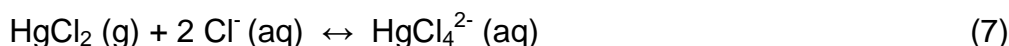


Elohopea ja seleeni peseytyvät ST-tornissa kaasusta happoon. Kaasumainen elohopea on koko pesuprosessin ajan HgCl_2 -höyrynä. Kaasussa ei ole juurikaan metallista elohopeahöyryä, Hg^0 (g). Seleenidioksidi (SeO_2) pelkistyy rikkidioksidin (SO_2) vaikutuksesta metalliseksi seleeniksi (4). Metallisen seleenisakan (Se^0) kanssa reagoi liuoksen elohopea (Hg^{2+}) muodostaen elohopeaseleenidiä (HgSe) joka on sakka (5). Kaasumaisena seleeniä on erittäin vähän. ST-tornissa syntyy sakkana mahdollisesti elohopeaseleenisulfaattiyhdistettä, $\text{Hg}_3\text{Se}_2\text{SO}_4$ (6). Seleeni toimii elohopean saostajana pesuhaposta. Muodostunut sakka poistetaan alitteena ST-tornin pohjasta jaksoittain. (Peltola ym. 2000b; Quality first 2015; Takala 1998.)

5.2 Reaktioita LH-tornissa

ST-tornista kaasu johdetaan alaosan kautta laimeahappotorniin (LH) noin 185 °C lämpötilassa. LH-torni on vuorattu hiilitiilillä ja siinä on holvikaarin tuettu arina sekä muovinen täytekappalepatja. Kaasu pestään suihkuttamalla tornin yläosasta vastavirtaan rikkihappoliuosta, jonka väkevyys on noin 38 p-%. Kaasu kulkee tornissa alhaalta ylöspäin ja pesuhappo ylhäältä alaspäin. LH-tornissa kiertävä LH-pesuhappo sisältää rikkihapon (H₂SO₄) lisäksi fluorivetyhappoa (HF), kaksiarvoista elohopeakloridia (HgCl₂), seleenioksidia (SeO₂) ja seleeniä (Se). LH-pesuhappoon syötetään analyysien mukaan suolahappoa (HCl) ja piimaata (SiO₂). Kaasut poistuvat LH-tornin yläosasta noin 60 °C lämpötilassa. (Peltola ym. 2000a; Quality first 2015; Takala 1998.)

Elohopea sitoutuu LH-pesuhapossa kloridi-ioneihin, jolloin vallitseva elohopeakompleksi on HgCl₄²⁻ (aq) (7). (Peltola ym. 2000a.)



Elohopeahöyry reagoi kaksiarvoisen elohopean kanssa muodostaen yksiarvoista elohopeakloridisakkaa (Hg₂Cl₂), joka on liukenematon (8). Seleenioksidin pelkistyy rikkidioksidin vaikutuksesta LH-pesuhapossa ainakin pääosin metalliseksi seleeniksi (9). Elohopea reagoi seleenin kanssa elohopeaseleenioksidiksi (HgSe), joka on liukenematon sakka (10). LH-pesuhapossa syntyy elohopeaseleenioksidia (Hg₃Se₂Cl₂), joka on liukenematon sakka (11). Mahdollisesti ST-tornissa syntyvä Hg₃Se₂SO₄-sakka muuttuu LH:ssä myös muotoon Hg₃Se₂Cl₂ (12). Piimaan ja fluorin reaktioista LH-pesuhapossa kerrotaan luvussa 7. LH-pesuhapon väkevyys pidetään optimiarvossa, noin 37 %, eikä se saa ylittää 40 %, koska muutoin Hg²⁺ haihtuu. Hg²⁺:n säilymiseen LH-pesuhapossa vaikuttaa Cl-pitoisuus ja tarvittaessa kiertoön syötetään suola-

happoa, HCl. Pesuhapon Hg^{2+} -pitoisuus vaikuttaa Hg^0 -pitoisuuteen kaasussa. Rikkihappotehtaalle SO_2 -kaasuputkessa lentää kaasuvirran mukana LH-pesuhappopisaroita, jotka sisältävät aina LH-pesuhappoa sekä niissä olevia yhdisteitä kuten liuennutta elohopeaa, seleeniä sakkana ja/tai liuenneena sekä klooria kaasumaisena ja liuenneena. (Peltola ym. 2000b; Quality first 2015; Takala 1998.)

5.3 Elohopeasakan käsittely

Elohopeanpoiston ST- ja LH-tornien pohjalle laskeutuva elohopeasakka pumpataan alitteena pois säännöllisin väliajoin sakeuttimeen, josta alite pumpataan sivutuoteosastolle. Elohopeapitoinen raakasakka varastoidaan raakasakan varastosäiliöön. Sivutuotteella liete suodatetaan suodinpuristimella. Suodatettu rikkihappo joko palautetaan takaisin elohopeanpoistotornille varastosäiliöön LH-tornin pesuhapoksi tai sulfidoidaan, suodatetaan ja pumpataan puhdistamolle vesienkäsittelyyn. LHK-sulfidointiprosessi on selitetty tarkemmin luvussa 8. (Quality first 2015.)

Raakasakasta erotettu sakka sekoitetaan kalkin kanssa ja siirretään rumpu-uunin syöttösiiloon. Siilosta sakka syötetään ruuvikuljettimien avulla lämmitettävään rumpu-uuniin, jossa elohopea höyrystyy kaasuun. Tämä jäähdytetään nesteyttimessä, jolloin elohopea kondensoituu ja saadaan talteen puhtaana metallisena elohopeana. Rumpu-uunien prosessikaasut johdetaan SO_2 -putkeen ennen puhallinta, jolloin prosessikaasujen sisältämä pieni elohopeamäärä joutuu takaisin elohopeanpoistolaitokselle. (Quality first 2015.)

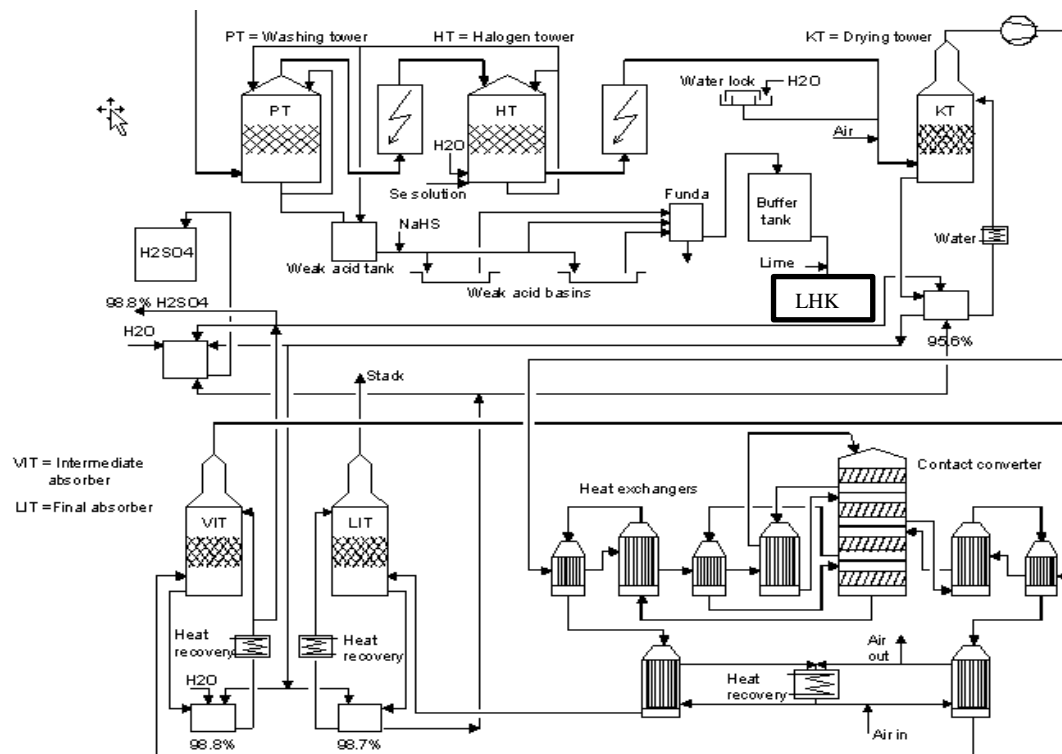
6 RIKKIHAPON TUOTANTO

Elohopean poiston jälkeen rikkidioksidikaasu johdetaan noin 800 metrin päässä sijaitsevalle Boliden Kokkolan omistamalle rikkihappotehtaalle. Rikkihapon valmistukseen tarvitaan rikkitrioksidia (SO_3), jota saadaan hapettamalla rikkidioksidia (SO_2). Rikkihappotehdas on karkeasti ottaen jaettu kahteen osaan, pesupäähän ja väkevään päähän (KUVIO 8). Pesupäässä kaasupesun eli kaasunpuhdistuksen tarkoituksena on puhdistaa pasutuskaasusta mahdollisimman tarkoin loput elohopeasta sekä muista epäpuhtauksista sekä jäähdyttää kaasu riittävän alhaisen vesihöyrypitoisuuden saavuttamiseksi. Kaasu sisältää epäpuhtauksia kuten elohopea-, seleeni- ja arseeniyhdisteitä, muita raskasmetalleja sekä halogeenivetyhappoina ja piitetrafluoridina esiintyviä klooria ja fluoria sekä rikkihappoaerosoleja, joihin epäpuhtaudet varastoituvat. Kiinteät epäpuhtaudet tukkivat ja myrkyttävät katalyyttiä joutuessaan kaasun mukana konvertteriin. Väkevässä päässä kaasu hapetetaan neljässä vaiheessa rikkitrioksidiksi. Eri välilottojen, ristiinajojen ja imeytyksen sekä jäähdytysten jälkeen on kaasusta saatu rikkihappoa, tuotehappoa. (Quality first 2015.)

Rikkihapon valmistusprosessi alkaa rikkihappotehtaalla johtamalla tuleva kaasu pesutorniin (PT). Pesutornissa kaasun jäähdytys tapahtuu kierrättämällä tornissa pesuhappoa. Pesuhappoa jäähdytetään lämmönvaihtimilla. Pesu tapahtuu vastavirtaan eli kaasu tulee alhaalta ylöspäin ja pesuhappo ylhäältä alaspäin. Jäähdyttämällä kaasua sen vesihöyrypitoisuus laskee höyryn kondensoituaessa ja samalla kondensoituu suurin osa katalyyttimyrkyistä. Kondenssi otetaan pois kierrosta laimeana pesuhappona. Pesuhappo johdetaan strippaustornin kautta, jossa poistetaan siihen imeytynyt rikkidioksidikaasu. Pesutornissa ja strippaustornissa käytetään keraamisia täytekalpeita (KUVIO 8). (Quality first 2015.)

Pesutorneista kaasu johdetaan esipuhdistajille, joissa hiukkaset saavat sähköstaattisen varauksen ja erottuvat elektrodeille. Erotetut hiukkaset muodostavat saostuselektrodeissa kaasusta kondensoituneen vesihöyryn kanssa

nestekalvon, joka virtaa painovoiman vaikutuksesta alaspäin ja päättyy kondenssikeräilyyn kautta pesuvesisäiliöön. Esipuhdistajia on kaksi kappaletta ja niiden tehtävänä on poistaa SO_2 -kaasusta kaikki pöly- ja sumuhiukkaset (KUVIO 8). (Quality first 2015.)



KUVIO 8. Rikkihapon tuotannon prosessikaavio (mukaillen Boliden Kokkola Oy 2009)

Seuraavaksi kaasu johdetaan halogeenitorniin (HT), jonka tehtävänä on varmistaa halogeenivetyhappojen tehokas pesu sekä elohopean poisto kaasusta. Tornissa kaasua pestään myötävirtaan kiertohapolla. Jottei halogeenitornin kiertohapon fluorivety- ja suolahappopitoisuus nousisi liian korkeaksi, eikä niitä joutuisi prosessissa eteenpäin, täytyy torniin lisätä jatkuvasti jonkin verran vettä. Vastaava määrä kiertohappoa poistetaan kierrosta pesutornin kautta. Poistettu pesuhappo johdetaan sivutuotteelle laimeahapon käsittelyprosessiin (LHK). Lisäksi halogeenitornin happokiertoon lisätään seleniliuosta liukoisen elohopean saostamiseksi kaasusta ja pesuhaposta. Halogeenitornissa käytetään keraamisia täytekkappaleita (KUVIO 8). (Quality first 2015.)

Halogeenitornista kaasu johdetaan jälkipuhdistajille, joita on kaksi kappaletta. Jälkipuhdistajien tehtävänä on, kuten esipuhdistajienkin, poistaa SO₂-kaasusta loput pöly- ja sumuhiukkaset. Jälkipuhdistajat toimivat samoin kuten esipuhdistajat (KUVIO 8). (Quality first 2015.)

Jäähdytetty ja puhdistettu kaasu johdetaan kuivaustorniin (KT) sen jälkeen, kun se on laimennettu haluttuun SO₂-pitoisuuteen sekundääri-ilman avulla. Kaasun kuivaus ennen konvertointia on välttämätöntä, koska SO₂-hapetuksessa muodostuneesta SO₃:sta ja vedestä muodostuu rikkihappoa, joka tiivistyy laitteistossa ja aiheuttaa voimakasta syöpymistä sekä sulfaattien muodostumista. Vettä ei sinänsä voida pitää kontaktimyrkkinä, vaikka se hieman alentaa konversiota vaurioittamalla katalyytin rakennetta. Kaasun kuivaus rikkihapon avulla perustuu väkevöidyn hapon hygroskooppisiin (ilmasta vettä sitoviin) ominaisuuksiin. Koska 94–97 % rikkihapolla 40–60 °C lämpötilassa ei ole mainittavaa höyrynpainetta, niin käsittelemällä kaasua tällaisella hapolla on mahdollista saavuttaa moitteeton kaasun kuivaus. Kaasu johdetaan torniin tornin alaosaan ja poistuu tornin yläosaan pisaranerottimien eli demistereiden läpi. Kostutushappo syötetään tornin yläosaan, josta se jaetaan tasaisesti täytekappaleiden päälle haponjakokouruilla ja josta se vaaluu tasaisesti täytekappalekerroksen läpi tornin pohjalle. Kuivaustornissa käytetään keraamisia täytekappaleita. Kuivaustornin jälkeen kaasu kulkee pääkaasupuhaltimen liikuttamana konvertteriryhmälle (KUVIO 8). (Quality first 2015.)

Konvertteriryhmään kuuluvat konvertteri ja lämmönvaihtimet (KUVIO 8). Konvertterissa rikkidioksidikaasu (SO₂) hapetetaan rikkiatrioksidikaasuksi (SO₃) ja hapetusreaktio on voimakkaasti lämpöä tuottava (13).



Konversion aikaansaamiseksi 99,8 %:sti vaaditaan 425–435 °C lämpötila. Tässä lämpötilassa reaktio tapahtuu kuitenkin niin hitaasti, että olisi käytettävä hyvin suuria määriä katalyyttimassaa. Tämän vuoksi konvertteri on jaettu neljään kerrokseen, joiden välillä kaasu jäähdytetään lämmönvaihtimilla.

Lämmönvaihtimissa konvertteriin sisään menevä SO₂-kaasu lämmitetään ja konvertterista ulos tuleva SO₃-kaasu jäähdytetään ja näin aikaansaadaan hapetusreaktion vaatimat optimilämpötilat eri katalyyttikerrosten sisäänmenoissa. Kaksi ensimmäistä katalyyttikerrosta muodostavat kontaktin ensimmäiseen vaiheeseen. Tämän jälkeen kaasu käy väli-imeytyksessä (VIT), jossa kaasusta poistetaan muodostunut SO₃. Jäljelle jäänyt reagoimaton SO₂-kaasu palaa toisen vaiheen muodostaviin 3- ja 4-kerrokseen. Ensimmäisen vaiheen konversio on 88–92 %. Toisessa vaiheessa jäljelle jääneestä 8–12 %:sta saavutetaan 96 %:n konversio, jolloin kokonaiskonversio on 99,7 %. Korkean hapetusasteen saavuttamisen edellytyksenä on kaasun riittävän suuri happiylimäärä. Kaasun väkevyyttä ja happipitoisuutta säädetään halutuksi sekundääri-ilman otolla. (Quality first 2015.)

Imeytys, kuten hapetuskin, tapahtuu kahdessa vaiheessa, väli- ja loppuimeytyksessä. Suurin osa, noin 90 %, rikkihaposta muodostuu ensimmäisen vaiheen väli-imeytyksessä (VIT). Loppu rikkihappo muodostuu loppuimeytyksessä (LIT). Ennen imeytystä saatu SO₃-kaasu jäähdytetään lämmönvaihtimissa noin 195–215 asteeseen. Kaasu johdetaan imeytystorneihin alaosaan ja poistetaan yläosaan pisaranerotimien kautta. Tornien yläosaan johdettu kostutushappo (98,5–98,9 %) jaetaan tasaisesti tornien täytekappaleiden päälle haponjakokouruilla. Hapon väkevöitymisen vuoksi happoa laimennetaan jatkuvasti kuivaustornikierron laimeammalla hapolla. Näin kuivaustornissa absorboitu vesi johdetaan imeytystorneille, jossa se reagoi imeytetyn SO₃:n kanssa rikkihapoksi (14).

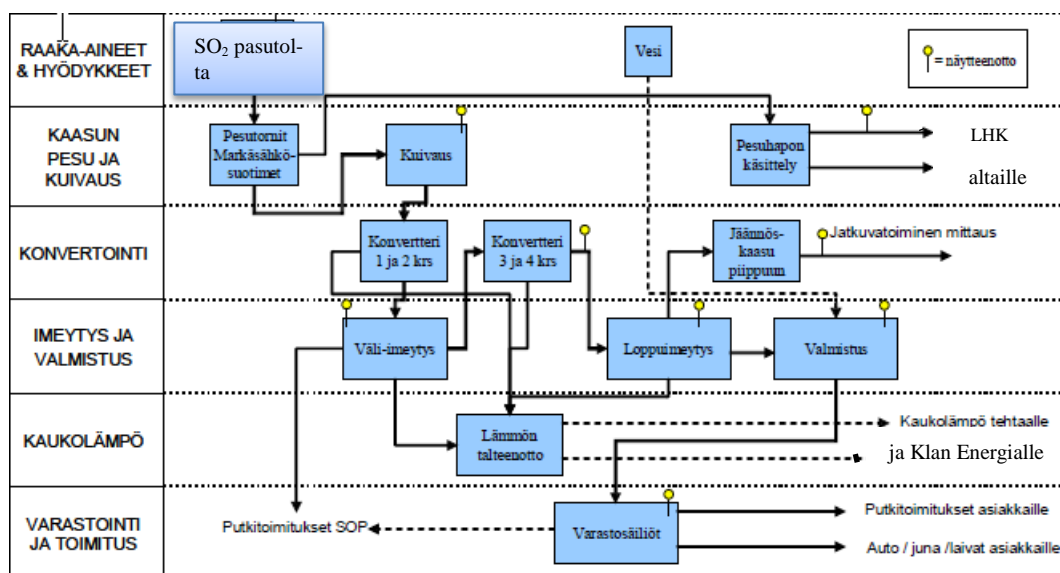


Vastaava määrä väkevää happoa johdetaan imeytyksestä kuivaustornin kiertoon sen väkevyyden ylläpitämiseksi. Rikkihapon muodostukseen tarvittava vesi saadaan suurimmalta osin kuivaustornin kierrosta ja vain pieni osa reaktiovedestä syötetään suoraan väli- ja loppuimeytykseen. Lämmönvaihtimilla poistetaan tässä vaiheessa vapautuva imeytys- ja muodostuslämpö.

Imeytyksen jälkeen tuotehappo johdetaan strippaustorniin (KUVIO 8), jonka tehtävänä on poistaa siinä mahdollisesti vielä oleva rikkidioksidi. Strippaustornissa on keraamiset tätekappaleet ja sitä kostutetaan kuivaustornin kiertohapolta. Toisioilman avulla haposta saadaan poistettua SO₂.

Korkean jäätymispisteensä takia rikkihappoa voidaan säilyttää kylminä vuodenaikoina varastosäiliöissä vain noin 93–95 % H₂SO₄-pitoisuudessa. Saatu 95–98 % happo laimennetaan vedellä laimennuksen väliastiassa. Laimennuksessa vapautuva huomattava lämpö määrä täytyy poistaa happojäähdytimissä, minkä jälkeen tuotehappo johdetaan haluttuun varastosäiliöön (KUVIO 8). (Quality first 2015.)

Varastosäiliöistä tuotehappo johdetaan asiakkaille joko suoraan putkitoimittuksina tai lastauspaikoille. Ajoneuvoille, junille ja laivoille on omat lastauspaikkansa. Prosessin luovuttama talteen otettu ylimääräinen lämpö johdetaan tehtaalle tai Kokkolan Energialle käytettäväksi kaukolämpönä (KUVIO 9).

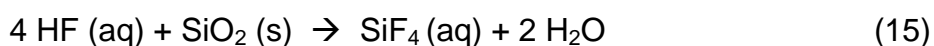


KUVIO 9. Rikkihapon tuotantokaavio (mukailten Kemira Oyj 2009)

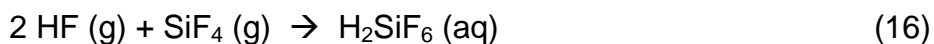
7 FLUORI – PIILEVÄ ONGELMA

Pyrometallurgisten laitosten poistokaasuissa on usein fluorideja, jotka esiintyvät joko fluorivetyinä, HF (g), tai piitetetrafluoridina, SiF₄ (g). Nämä voivat olla kaasumaisia matalissakin lämpötiloissa tai kiinteinä yhdisteinä, yleisimmin NaF:na tai AlF₃:na. Fluoridit ovat rikkihappotehtaalla epätoivottuja, koska ne syövyttävät rakenteita (15), jotka on valmistettu lasista tai silikasta mukaan lukien lasikuitulaitteet ja -putkistot samoin kuin piidioksidia sisältävät tiilet ja muuraukset, keraamiset täyttekappaleet ja katalyytit. (Metsärinta & Taskinen 2006.)

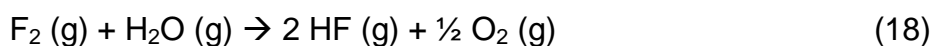
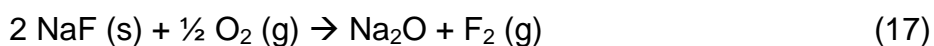
Reaktio, jolla fluori syövyttää silikaa eli liuottaa sitä vesiliuokseen, on



SiF₄ on vesiliukoinen ja reagoi edelleen liuenneen tai kaasumaisen HF:n kanssa muodostaen silikofluorivetyhappoa, H₂SiF₆ (16).



Fluori tulee pasuton Hg-poistotorneille pääosin fluorivetyhappohöyryinä, HF (g), jota muodostuu pasutusuunissa vapautuvan fluorin reagoidessa kaasun vesihöyryn kanssa esimerkiksi seuraavien reaktioiden kautta (17, 18):

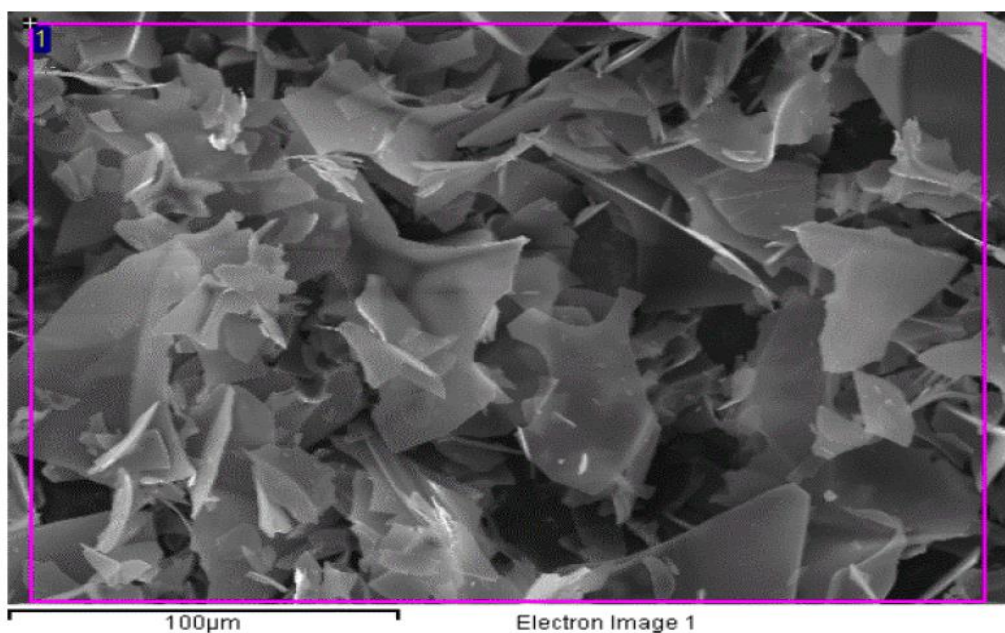


Fluorivetyhappo on vesiliuoksissaan heikko happo ja ei siis vesiliuoksissaan hapetu fluorikaasuksi hapettavien happojen, kuten väkevän rikkihapon, vaikutuksesta. Siten Hg-poiston happotaso ei sinänsä vapauta fluoria kaasuun pesuhapon liukoisista fluorideista, mutta kuitenkin nostaa fluorivetyhapon höyrynpainetta pesutornissa. Tästä johtuen pesuhaposta takaisin liukenevan

fluorivetyhapon määrä on lähes suoraan verrannollinen sekä sen fluoridikon-
sentraatioon että myös liuoksen rikkihapon väkevyyteen. (Metsärinta & Tas-
kinen 2006; Peltola & Taskinen 2006.)

7.1 Piimaa

Yleensä piimaata käytetään suodatusapuaineena, mutta pasutolla Hg-
poistotorneilla käytetään piimaata apuaineena fluorin poistoon SO₂-kaasusta.
Piimaa puhalletaan paineilman avulla LH-torniin, jossa se reagoi kaasussa ja
pesuhapossa olevan fluorin kanssa. Käytettävä piimaa on kauppanimeltään
Harborlite ja se on käyttöturvatiedotteen (Boliden Intranet/Chemsoft) mukaan
100 %:sta jauhettua perliittiä. Perliitti (perlite) on amorfista alumiinisilikaattia,
joka on muodostunut tulivuorenpurkauksen yhteydessä. Se sisältää kosteut-
ta, joka kuumennettaessa räjäyttää perliittipartikkelit kuplamaiseksi raken-
teeksi, niin sanottu popcorn-ilmiö. Outokumpu Research Oy:n analyysin (Pel-
tola & Taskinen 2006) mukaan piimaa sisältää 72 % SiO₂:a, 14 % Al₂O₃:a ja
lisäksi pienempiä pitoisuuksia muita oksideja kuten K₂O, Na₂O, Fe₂O₃ ja
CaO. Jauhettuna materiaali on kuvan 1 mukaista. (Peltola & Taskinen 2006.)



KUVA 1. Jauhettua piimaata (Peltola & Taskinen 2006)

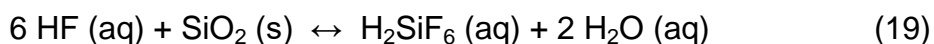
Piimaan toimittajalla on tarjota useita eri piimaalaatuja (TAULUKKO 2). Eri laadut ovat kemiallisesti samaa silikaattia, perliittiä. SiO₂-pitoisuus vaihtelee erittäin vähän perliittilaatujen välillä, koska kaivettu malmi on samaa ja ne menevät saman käsittelyprosessin lävitse. Perliittilaatujen ero onkin erilainen partikkelikoko eli perliitti on jauhettu eri hienousasteiksi.

TAULUKKO 2. Toimittajan piimaalaadut

PIIMA-AVAIHTOEHDOT			(IMERYS PERFORMANCE & FILTRATION MINERALS)						
			Harborlite			Europerl			
			Perlite	Perlite	Perlite	Perlite	Perlite	Perlite	
			1500 s	1200 s	900 s	900	800	900	900 HD
PHYSICAL	Permeability	Da	3,6	3,3	3	2,7	1,9	3,2	2,8
PROPERTIES	Cake Density	g/l	165	143	155	195	215	170	250
	Floaters	%	55,2	42,9	46,5	37,6	23,5	32	21
CHEMICAL	SiO₂		72,0	72,0	72,0	72,0	72,0	72,0	72,0
PROPERTIS	Al₂O₃		14,0	14,0	14,0	14,0	14,0	14,0	14,0
	Fe₂O₃		0,7	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7
	TiO₂		0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
	CaO		0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
	MgO		0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
	Na₂O		4,0	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0
	K₂O		8,8	8,8	8,8	8,8	8,8	8,8	8,8

7.2 Fluorin poisto

Fluorille on asetettu pitoisuusylärajaaksi 0,025 %, kun lasketaan pasuton uunien syöttösuhdetta eri rikastelaatujen seokselle. Pasutusuuneissa tämä fluori höyrystyy ja kulkeutuu SO₂-kaasun mukana elohopeanpoistotorneille pääosin fluorivetyhappohöyrynä, HF (g). Kaasunpesutorneissa se liukenee kaasusta pesuhappoon, jossa fluoria sisältävä hallitseva osalaji on neutraali kompleksi HF (aq) eli fluorivetyhappo. Pesuhappoliuokseen lisätään piimaata, joka on pääosin kiintoainesilikaattia SiO₂, jolloin liuoksen sisältämä fluori-vetyhappo HF (aq) reagoi sen kanssa liukoiseksi silikofluorivetyhapoksi (19):



Fluorivetyhappohöyryn HF (g) osapaine on silikofluorivetyhappoa H_2SiF_6 (aq) sisältävän liuoksen yläpuolella pienempi kuin sellaisen liuoksen yläpuolella, jossa vastaava määrä fluoria on fluorivetyhappona HF (aq). Käytännössä tämä tarkoittaa sitä, että fluorin siirtyminen kaasusta pesuhappoliuokseen kasvaa, kun liuoksen sisältämä fluorivetyhappo sidotaan silikofluorivetyhapoksi lisäämällä happokiertoon piimaata. ST- ja LH-torneista sekä pumppusäiliöistä otetaan alitteenpoiston kautta automaattisesti sakkaa sakeuttimeen, josta se pumpataan edelleen sivutuotteelle suodatukseen. (Peltola & Taskinen 2006.)

Aikaisemmat laboratoriokokeet (Peltola & Taskinen 2006) ovat osoittaneet, että fluoria ei piimaan vaikutuksesta saostu kiintoaineena pesuhaposta sakaan. Piimaan rooli on edistää fluorin peseytymistä kaasufaasista pesuhappoon. Tämän vuoksi fluoria ei saada poistettua kierrosta sivutuotteella sakan suodatuksessa, vaan se palautuu sivutuotteelta paluuhapon mukana varastosäiliöön elohopeanpoistotorneille. Fluoria saadaan poistettua ainoastaan puhdistamon vesienkäsittelyyn otettavan nestemäärän verran, joka on käytännössä ainoa ulosmenoreitti pasuton fluorideille. (Peltola & Taskinen 2006.)

8 LHK-SULFIDOINTIPROSESSI JA VESIENKÄSITTELY

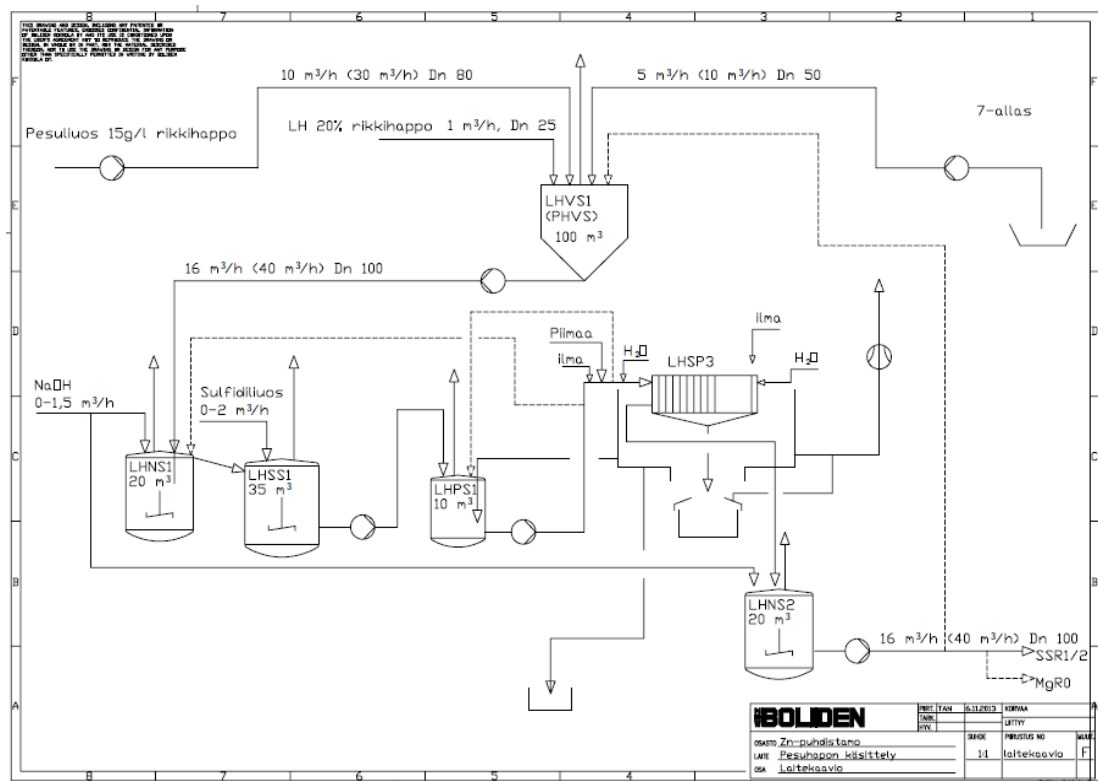
Sulfidisaostus on laajalti käytetty menetelmä metallien saostamiseen erilaisista teollisuuden jätevesistä. Sulfidisaostuksessa syntyy niukkaliukoisia metallisulfideja ja suurin osa haitallisista raskasmetalleista voidaan erottaa tällä menetelmällä. (Quality first 2015.)

Sivutuotteelle vuonna 2015 rakennetun matalan pH:n sulfidointiprosessin tarkoituksena on käsitellä rikkihappotehtaan pesuhappo, 7-altaan liuos sekä tarvittaessa LH-pesuhappo (KUVIO 10). Rikkihappotehtaan pesuhappo on pesuhappoa, jolla pestään pesutornista ja halogeenitornista läpimenevää rikkidioksidikaasua. 7-altaan liuos on tehdasalueelta, pääasiassa puhdistamolta, talteen otettua prosessiliuosta, joka sisältää huomattavan määrän sinkkiä. LH-pesuhappo on pasuton elohopeanpoistotorneilla kiertävää pesuhappoliuosta. (Quality first 2015.)

Ensimmäisenä on keruusäiliö (LHVS1), jossa erilaiset käsiteltävät liuokset yhdistyvät. Sieltä liuos, jonka pH on 0,3, pumpataan neutralointireaktoriin (LHNS1), missä liuoksen pH nostetaan lipeän (NaOH) avulla alueelle 1,5-2. Neutralointireaktorin tarkoitus on nostaa pH lähelle haluttua arvoa, missä varsinainen sulfidointi tapahtuu. Neutralointireaktorista liuos valuu ylivuotona sulfidointireaktoriin (LHSS1). Sulfidointireaktoria ajetaan pH-alueella 1,5-2,5. Redoxpotentiaali tulee olemaan noin -50 mV. Redoxpotentiaali eli pelkistymispotentiaali (Eh) on suure, joka mittaa kemiallisen aineen tai ionin taipumusta ottaa vastaan elektroneja ja siten pelkistyä. (Quality first 2015.)

Edellä mainitut ajoparametrit määräävät sen, kuinka hyvin sulfidisaostus toimii ja näin ollen kuinka suuri osa liukoista metalleista saadaan poistettua liuoksesta. Säädettyä sulfidointireaktorin pH:ta halutuksi, tulee huomata, että sulfidoinnin yhteydessä muodostuu hieman lipeää (NaOH), joka nostaa sulfidointireaktorin pH:ta. Tällöin sitä edeltävän neutralointireaktorin pH tulee olla hieman alhaisempi kuin sulfidointireaktorin haluttu pH. Sulfidointireaktorista liuos pumpataan painesuodattimen pumppusäiliöön (LHPS1). Pump-

pusäiliöstä liuos pumpataan edelleen painesuodattimelle (LHSP3). Painesuodattimella sulfidointireaktiossa syntynyt kiinteä sulfidisakka erotetaan liuoksesta ja kuljetetaan rikastevarastoon, mistä se syötetään takaisin prosessiin rikasteen mukana. Painesuodattimen suodokset pumpataan toiseen neutralointisäiliöön (LHNS2), missä sen pH nostetaan lipeän avulla pH 7:ään. Suodoksien neutraloinnin jälkeen liuos voidaan pumpata puhdistamon nykyiseen vesienkäsittelyyn (SSR1, SSR2).



KUVIO 10. Laimeahappokäsittelyn prosessikaavio (Quality first 2015)

9 TULOKSET

Fluori saapuu pasutolle rikasteiden mukana. Pasutuksessa noin 95 % fluorista kaasuuntuu ja reagoi kaasussa olevan höyryn kanssa fluorivetyhappohöyryksi. Tämä yhdiste kulkeutuu rikkidioksidikaasun mukana elohopeanpoistotorneille. Elohopeanpoistotorneilla LH-torniin syötetään silikaattia (SiO_2) piimaan muodossa. Silikaatti edistää fluorin peseytymistä kaasufaasista pesuhappoon, jota poistetaan alitteen mukana sivutuotteelle.

Sivutuotteella suodatetaan sakasta pesuhappo, joka palautetaan takaisin Hg-torneille, jolloin myös pesuhapossa oleva fluori palautuu takaisin. Sivutuotteella fluori poistuu pesuhaposta ainoastaan pesuhapon puhdistusreaktorin kautta johdettuna laimeahapon käsittelyyn (LHK). Elohopeanpoistotorneilta kaasuun jäänyt fluori jatkaa kaasumaisena ja LH-pesuhappopisarissa kaasun mukana rikkihappotehtaalle.

Rikkihappotehtaalla pesutornissa lähes kaikki fluori peseytyy pesuhappoon, joka pumpataan sivutuotteelle laimeahappokäsittelyyn (LHK). Laimeahappokäsittelystä suodatettu ja käsitelty liuos johdetaan puhdistamolle vesienkäsittelyyn. Tämä onkin ainoa tehokas ulosmeno fluorille. Rikkihappotehtaan pesutornista jäljelle jäänyt fluori jatkaa matkaa prosessissa eteenpäin käyden läpi loput reaktorit. Tämän vuoksi rikkihappotehtaan reaktoreissa käytetäänkin keraamisia täyttekappaleita.

Peltolan & Taskisen tekemä tutkimus fluorin saostumisesta pesuhappoliuoksesta LH-tornin sakkaan piimaan vaikutuksesta tehtiin pasuton Hg-torneilla vuonna 2006. Pasutolla tehtiin vuonna 2014 2-uunilinjalle +10 %:n -laajennus. Seuraavissa kohdissa tarkastellaan rikastesyötteen, piimaan käytön ja fluoritaseen muuttumista vuoden 2006 tasosta pasuton laajennuksen jälkeiseen tasoon sekä lasketaan piimaan oikea stoikiometrinen tarve laajennuksen jälkeen.

9.1 Syöttösuhde

Tavoitteena on kuluttaa raaka-ainevarastossa olevia rikasteita niin, että epäpuhtauspitoisuudet syöttöseoksessa ovat mahdollisimman lähellä maksimiarvoja. Tällä tavoin pyritään turvaamaan epäpuhtauksien matala taso myös tilanteissa, jolloin varastossa oleva rikastemäärä on alhainen. (Quality first 2015.)

Pasutuksen rikastesyötön alkuaineiden jakauma laskettiin vuoden 2006 arvoilla sekä pasuton 2-uunilinjan +10 %:n laajennuksen jälkeisillä arvoilla aikavälillä 1.7.2014–30.6.2015, ja lisäksi verrattiin näitä Jens Nybergin (2004, 34) tyyppiseen sinkkirikasteiden analyysiin (TAULUKKO 3). Tulevien rikasteiden sisältämät alkuaineet määrittelevät pitkälle vuosittaisen syöttösuhteen. Kuitenkaan pasutolla käytettävissä eri sinkkirikastelaaduissa ei ole suuria eroja vuositasolla.

TAULUKKO 3. Rikastesyötön alkuaineiden raja-arvot ja toteutuneiden rikastesyöttöjen alkuaineiden prosentuaalinen jakauma 1/2006–12/2006 ja 7/2014–6/2015 verrattuna tyypilliseen sinkkirikas- teiden analyysiin Nybergin (2004) mukaan

Alkuaine	Rajat (%)	syöttö 1/2006 - 12/2006 (%)	syöttö 7/2014 - 6/2015 (%)	tyypillinen jakauma (J.Nyberg) (%)
Zn	ei rajaa	54.3	56.5	45 - 60
Fe	11.0	7.3	6.9	1 - 12
S	ei rajaa	30.7	31.7	28 - 33
Pb	1.90	1.31	1.6	0,2 - 4
Cu	0.55	0.50	0.3	0,2 - 4
Cd	0.40	0.16	0.16	0,05 - 0,35
Hg	0.0600	0.0069	0.0099	0,001 - 0,19
Se	0.0250	0.0036	0.0012	
Co	0.0200	0.0086	0.0098	
Ni	0.0200	0.0107	0.0063	
Ge	0.0045	0.0020	0.0016	0,001 - 0,09
Tl	0.0050	0.0052	0.0036	
Mg	0.30	0.21	0.2114	
Ca	0.60	0.62	0.5800	0,05 - 1,1
Na	0.04	0.02	0.0311	
K	0.08	0.10	0.12	
Al	0.30	0.27	0.31	
Si	0.70	0.82	0.98	0,3 - 1,5
Ag	ei rajaa	0.0052	0.01	
Sb	0.0600	0.0189	0.03	
Cl	0.1000	0.0619	0.0729	
F	0.0250	0.0209	0.0226	
Mn	0.25	0.26	0.3948	
As	0.20	0.06	0.0803	
Te		0.0002	0.0029	
		96.8	100.0	

9.2 Piimaan käyttö 2-linjan +10 %:n laajennuksen jälkeen

Piimaan varastotiedot on saatu ostaja Sanna Kupilalta sähköpostitse. Varastotietojen mukaan pasuton 2-linjan laajennuksen jälkeen (6/2014) on käytetty piimaata pasutolla 12 592 kiloa kuukaudessa. Tämä määrä on stoikiometri-

sesti laskettuna aivan liikaa eli noin 2,7-kertainen määrä piimaan tarpeeseen nähden (TAULUKKO 4, TAULUKKO 5 ja TAULUKKO 6).

TAULUKKO 4. Keskimäärin tarvittava piimaan määrä vuodessa laskettuna aikavälille 7/2014–6/2015

Stöikiometrisesti fluorin mukaan (kaasuun):				
fluoria kg/a	fluoria kmol/a	SiO ₂ kmol/a	SiO ₂ kg/a	piimaa (72%) kg/a
76950,0	4050,0	675,0	40567,5	56343,8

TAULUKKO 5. Laskettu stoikiometrisien kertoimien mukainen kulutus verrattuna pasutolla toteutuneeseen kulutukseen. Myös muutettuna säkeiksi

Stoikiometrinen piimaan tarve:			Pasutolla:
1,0 (kg/kk)	1,2 (kg/kk)	1,5 (kg/kk)	
4695	5634	7043	2,68 (kg/kk) 12592
säkkikulutus (7/2014 - 6/2015):		28,0	säkkiä _(450kg) /kk
säkkikulutus 1,0 (laskennallinen tarve):		10,4	säkkiä _(450kg) /kk

TAULUKKO 6. Vuoden 2014-2015 arvojen vertailu vuoden 2006 arvoihin

		arvoja 1/2006 - 12/2006	arvoja 7/2014 - 6/2015	lisäys 15 vs. 06	lisäys -% 15 vs. 06
rikastesyöttö	dmt/a	344213	363451	19238	5.59
käyttöaste	%	93.7	93.13	-0.57	-0.61
rikastesyöttö	dmt/h	41.9	44.6	2.6	6.24
fluoria syötössä	kg/a	71853.7	81000	9146.3	12.73
fluoria syötössä	%	0.0209	0.0223	0.0014	6.76
fluoria syötössä	kg/h	8.8	9.9	1.2	13.42

9.3 Piimaan syötön optimointi

Pesuhappoliuoksen sisältämä fluorivetyhappo HF (aq) reagoi lisätyn kiinteän piioksidin SiO₂ eli piimaan kanssa liukoiseksi silikofluorivetyhapoksi reaktion (21) mukaisesti:



Laskelmissa käytettiin 1x, 1,2x ja 1,5x stoikiometrista piimaan tarvetta. Tarpeet laskettiin pasuton eri rikastesyöttömäärille 45-60 tonnia tunnissa fluorin kulkeutuessa 95 %:sti kaasuun. Laskelmissa käytettiin rikastesyöttöseoksen eri fluorin pitoisuuksia 0,015-0,030 % (TAULUKKO 7, TAULUKKO 8, TAULUKKO 9 ja TAULUKKO 10).

TAULUKKO 7. Tarvittavan piimaan määrä 1x, 1,2x ja 1,5x stoikiometrisellä tarpeella pasuton rikastesyötön ollessa 45 tonnia tunnissa

fluori- pitoisuus syötössä	Fluoria (F) kaasussa	piidioksidia SiO ₂ (100%)	1x Piimaa SiO ₂ (72%)	1,2x Piimaa SiO ₂ (72%)	1,5x Piimaa SiO ₂ (72%)
0,015 %	6,41 kg/h	3,38 kg/h	4,70 kg/h	5,63 kg/h	7,04 kg/h
0,020 %	8,55 kg/h	4,51 kg/h	6,26 kg/h	7,51 kg/h	9,39 kg/h
0,025 %	10,69 kg/h	5,63 kg/h	7,83 kg/h	9,39 kg/h	11,74 kg/h
0,030 %	12,83 kg/h	6,76 kg/h	9,39 kg/h	11,27 kg/h	14,09 kg/h

TAULUKKO 8. Tarvittavan piimaan määrä 1x, 1,2x ja 1,5x stoikiometrisellä tarpeella pasuton syötön ollessa 50 tonnia tunnissa

fluori- pitoisuus syötössä	Fluoria (F) kaasussa	piidioksidia SiO ₂ (100%)	1x Piimaa SiO ₂ (72%)	1,2x Piimaa SiO ₂ (72%)	1,5x Piimaa SiO ₂ (72%)
0,015 %	7,13 kg/h	3,76 kg/h	5,22 kg/h	6,26 kg/h	7,83 kg/h
0,020 %	9,50 kg/h	5,01 kg/h	6,96 kg/h	8,35 kg/h	10,43 kg/h
0,025 %	11,88 kg/h	6,26 kg/h	8,70 kg/h	10,43 kg/h	13,04 kg/h
0,030 %	14,25 kg/h	7,51 kg/h	10,43 kg/h	12,52 kg/h	15,65 kg/h

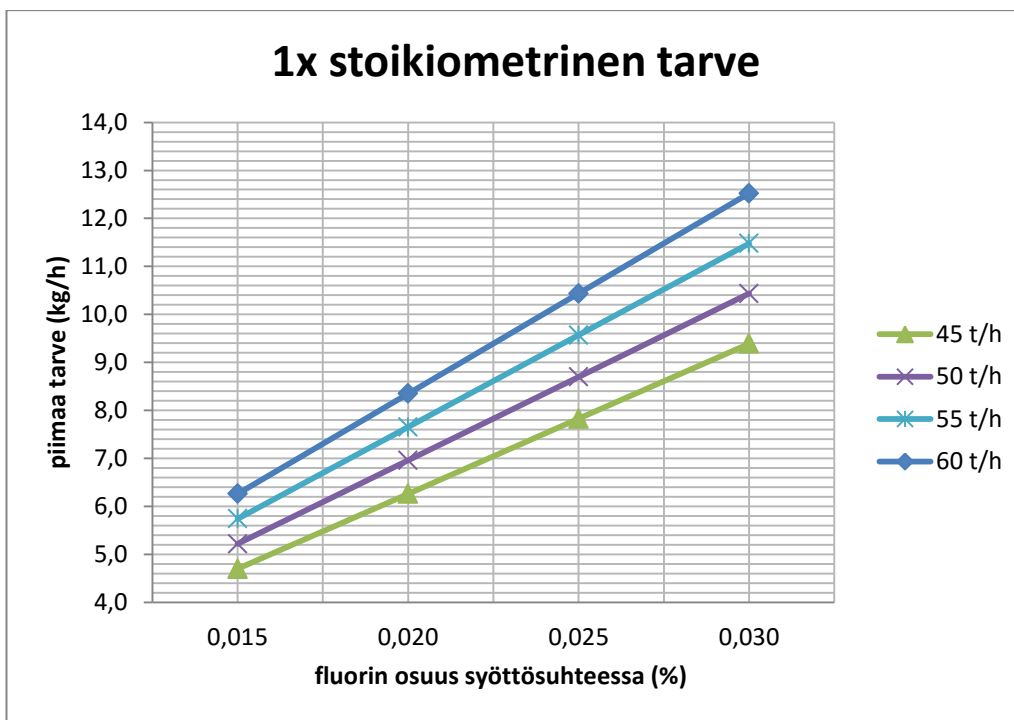
TAULUKKO 9. Tarvittavan piimaan määrä 1x, 1,2x ja 1,5x stoikiometrisellä tarpeella pasuton syötön ollessa 55 tonnia tunnissa

fluori- pitoisuus syötössä	Fluoria (F) kaasussa	piidioksidia SiO ₂ (100%)	1x Piimaa SiO ₂ (72%)	1,2x Piimaa SiO ₂ (72%)	1,5x Piimaa SiO ₂ (72%)
0,015 %	7,84 kg/h	4,13 kg/h	5,74 kg/h	6,89 kg/h	8,61 kg/h
0,020 %	10,45 kg/h	5,51 kg/h	7,65 kg/h	9,18 kg/h	11,48 kg/h
0,025 %	13,06 kg/h	6,89 kg/h	9,56 kg/h	11,48 kg/h	14,35 kg/h
0,030 %	15,68 kg/h	8,26 kg/h	11,48 kg/h	13,77 kg/h	17,22 kg/h

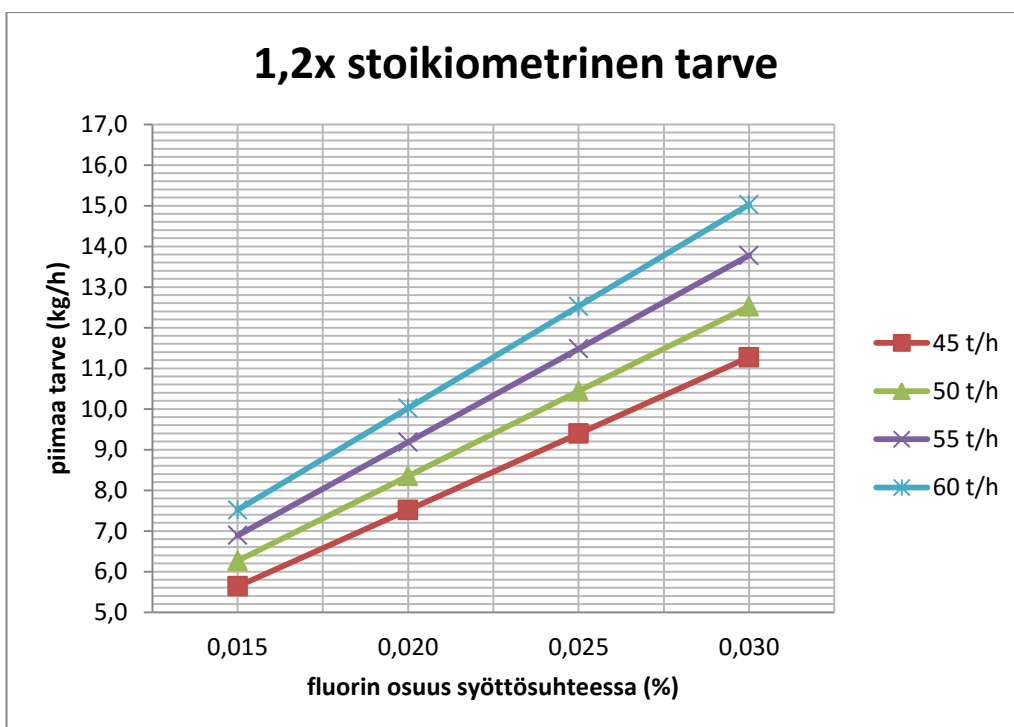
TAULUKKO 10. Tarvittavan piimaan määrä 1x, 1,2x ja 1,5x stoikiometrisellä tarpeella pasuton syötön ollessa 60 tonnia tunnissa

fluori- pitoisuus syötössä	Fluoria (F) kaasussa	piidioksidia SiO ₂ (100%)	1x Piimaa SiO ₂ (72%)	1,2x Piimaa SiO ₂ (72%)	1,5x Piimaa SiO ₂ (72%)
0,015 %	8,55 kg/h	4,51 kg/h	6,26 kg/h	7,51 kg/h	9,39 kg/h
0,020 %	11,40 kg/h	6,01 kg/h	8,35 kg/h	10,02 kg/h	12,52 kg/h
0,025 %	14,25 kg/h	7,51 kg/h	10,43 kg/h	12,52 kg/h	15,65 kg/h
0,030 %	17,10 kg/h	9,02 kg/h	12,52 kg/h	15,03 kg/h	18,78 kg/h

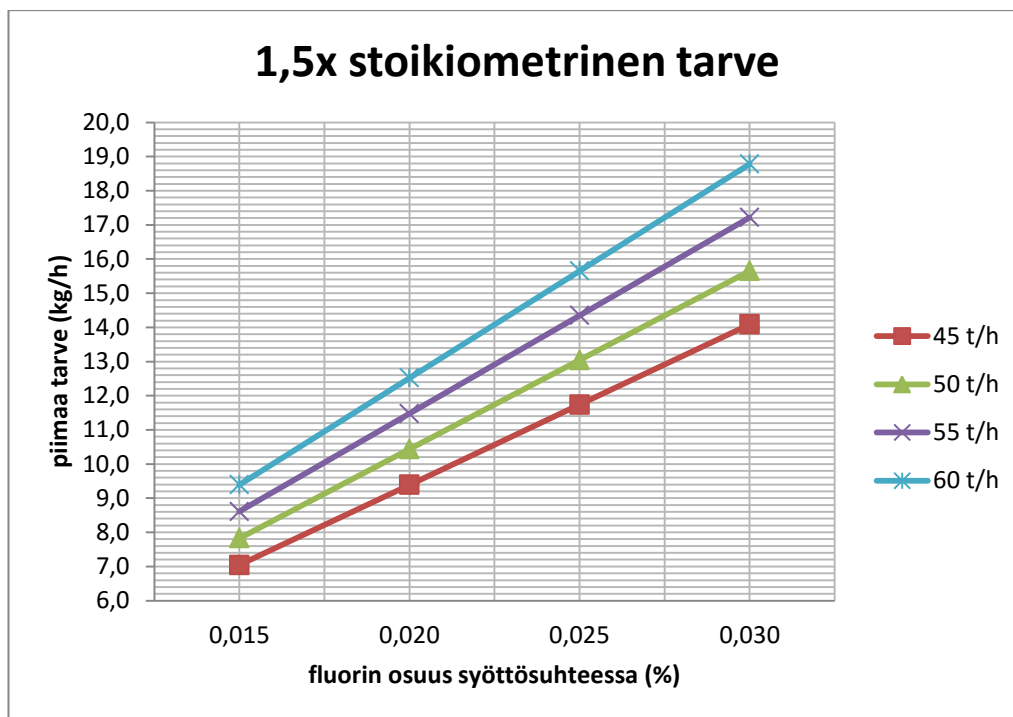
Näistä taulukoista 7–10 voidaan tehdä myös kuvaajat (KUVIO 11, KUVIO 12 ja KUVIO 13) piimaan tarpeesta eri stoikiometrisille kertoimille.



KUVIO 11. Piimaan 1,0x stoikiometrinen tarve rikastesyötöille 45–60 tonnia tunnissa



KUVIO 12. Piimaan 1,2x stoikiometrinen tarve rikastesyötöille 45–60 tonnia tunnissa



KUVIO 13. Piimaan 1,5x stoikiometrinen tarve rikastesyötöille 45–60 tonnia tunnissa

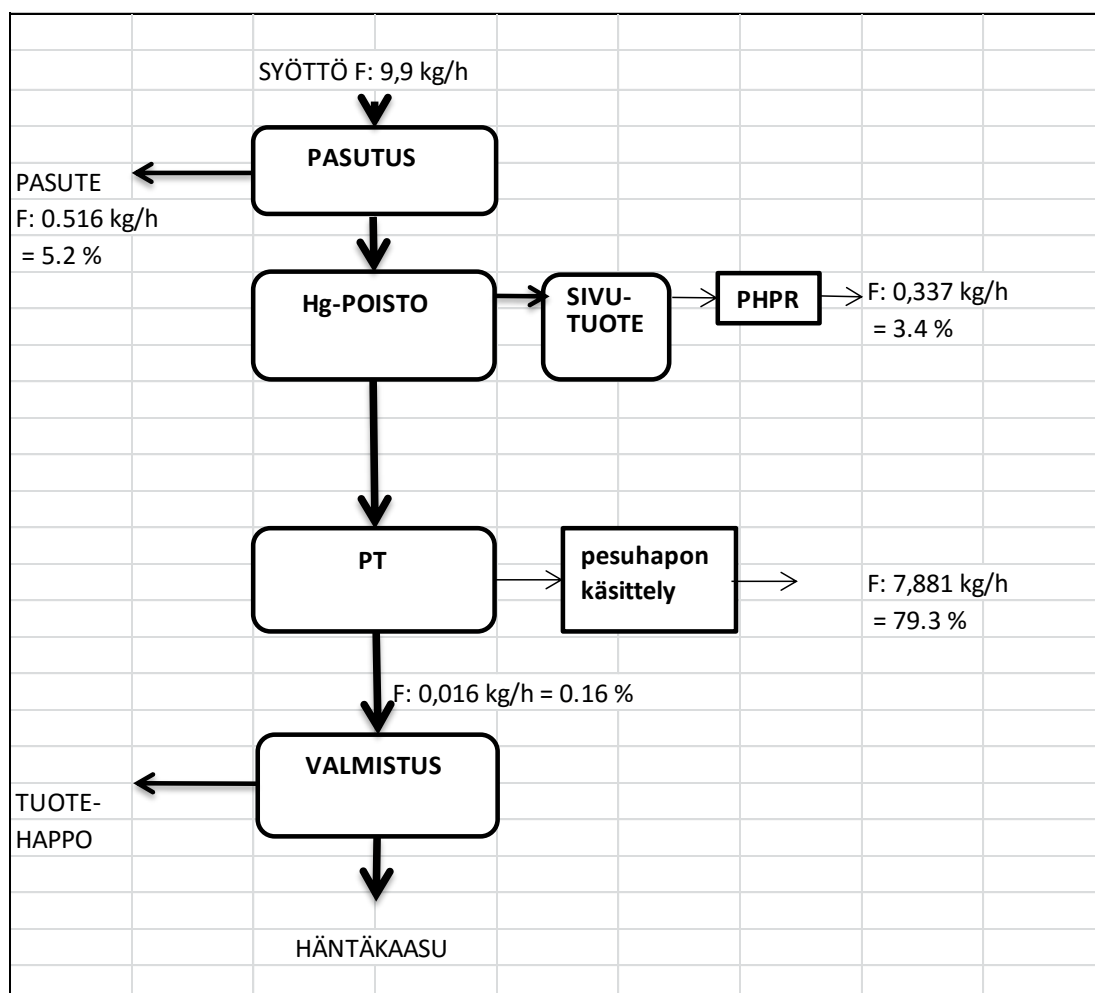
9.4 Fluoritase

Pasutuksessa rikasteiden sisältämä fluori kaasuntuu noin 95 %:sesti ja jatkaa matkaa kaasun mukana Hg-poistotorneille. Hg-torneilla osa fluorista siirtyy pesuhappoon reaktion 21 mukaisesti, jossa piimaa on ajavana voimana kaasusta nesteeseen. LH-pesuhappoon peseytyy LH-tornista elohopeaseleenisakkaa, joka pumpataan alitteena sivutuotteelle. Sivutuotteella liuos suodatetaan ja saatu sakka johdetaan uunien läpi, jolloin elohopea saadaan erotettua sakasta elohopeahöyryksi. Saatu höyry johdetaan nesteyttimeen, jossa elohopea saadaan nestemäiseen muotoon ja otettua jatkokäsittelyyn.

Jäännöskaasu johdetaan pasuton kaasupuhaltimille ja takaisin prosessikiertoon, jolloin mahdollinen kaasuun jäänyt elohopea ja fluori saadaan uudelleen puhdistukseen. Uuneista saatu tislausjäte palautetaan rikastevarastoon ja edelleen syötteeseen. Näin mahdolliset haitalliset aineet saadaan myös takaisin uudelleenkäsittelyyn. Suodatuksesta saatu kiintoainevapaa pesu-

happo pumpataan säiliöön, josta se voidaan pumpata edelleen elohopeanpoistotorneille LH-pesuhapoksi korvaamaan alitteen mukana poistunutta pesuhappoa. Kaikki kiinteät ja kaasumaiset aineet kierrätetään tehokkaasti pasutolla prosessiin takaisin. Myös suurin osa nestemäisistä aineista kierrätetään takaisin prosessiin.

Aikaisemmin osa LH-pesuhaposta voitiin ottaa erilliseen reaktoriin, jossa pesuhappo käsiteltiin panostyyppisesti ja sen jälkeen pumpattiin puhdistamon vesienkäsittelyyn tyypillisesti 0,5–1,0 kuutiota tunnissa (KUVIO 14). Tämä olikin ainoa pesuhapon ja samalla myös fluorin ulosmenoreitti pasutolla ennen kesä-heinäkuuta 2015.

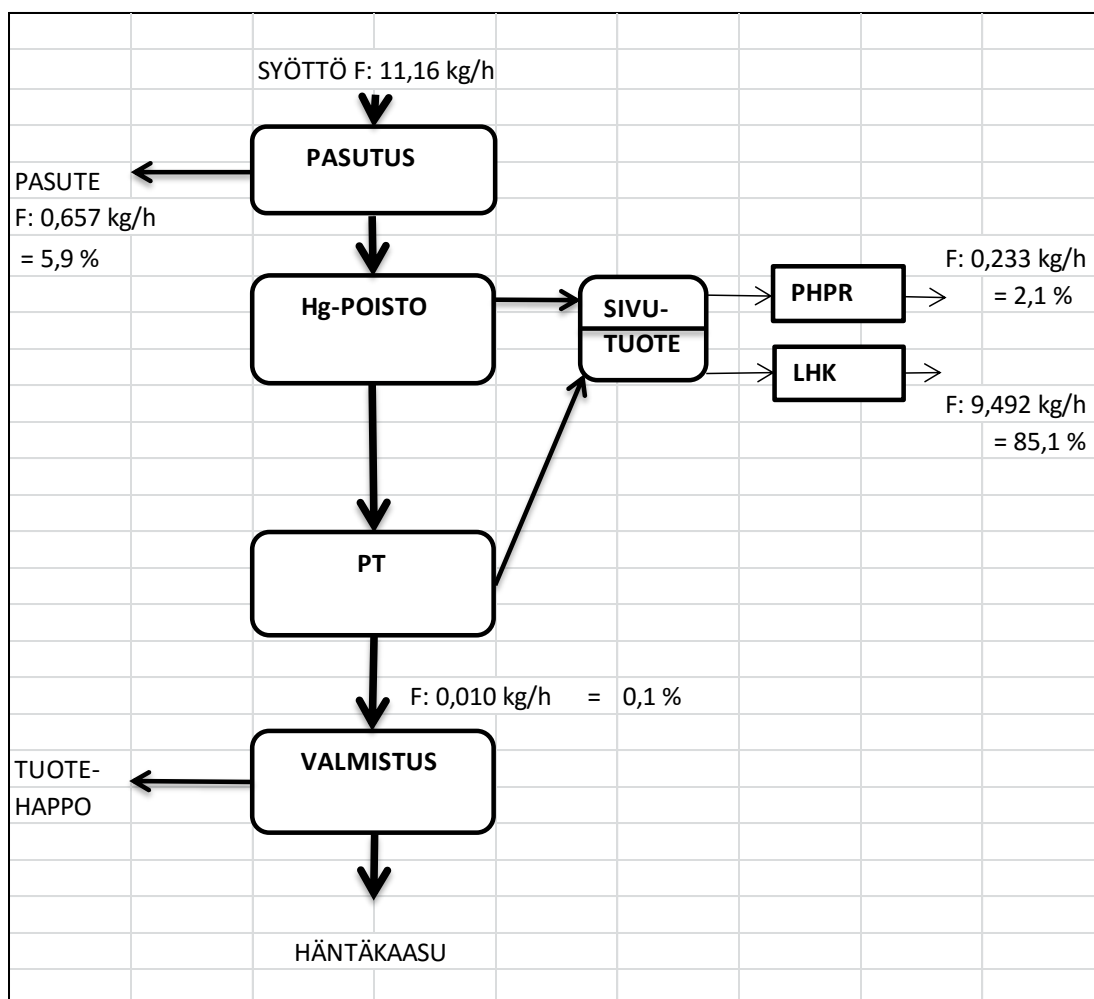


KUVIO 14. Fluoritase ennen sulfidoinnin käyttöönottoa 1.7.2014–30.6.2015.

Noin 12 % ulospoistumasta on tuntematonta tai mittaepävarmuutta

Kaasu jatkoi elohopeanpoistotorneilta rikkihappotehtaalle, jossa se johdettiin pesutorniin (PT). Pesutornista saatu pesuhappo käsiteltiin ja neutraloitu liuos johdettiin ennen LHK-prosessin käyttöön ottoa rikkihappotehtaan oman vesienkäsittelyn purkupaikalle. Tätä kautta saatiin myös fluori poistettua tehokkaasti ennen kaikkea suurien liuospoistumien ansiosta (tyypillisesti 170–210 m³/vrk).

Sivutuotteen laimeahapon sulfidoinnin valmistuttua tuo sama liuosmäärä käsitellään nykyisellään sivutuotteella. Analyysien perusteella sama fluorimäärä johdetaan neutraloinnin jälkeen puhdistamon vesienkäsittelyn prosessiin. Heinä- ja elokuussa 2015 oli tilanne, jolloin pesuhappoa vielä voitiin käsitellä panosluntoisesti (KUVIO 15).



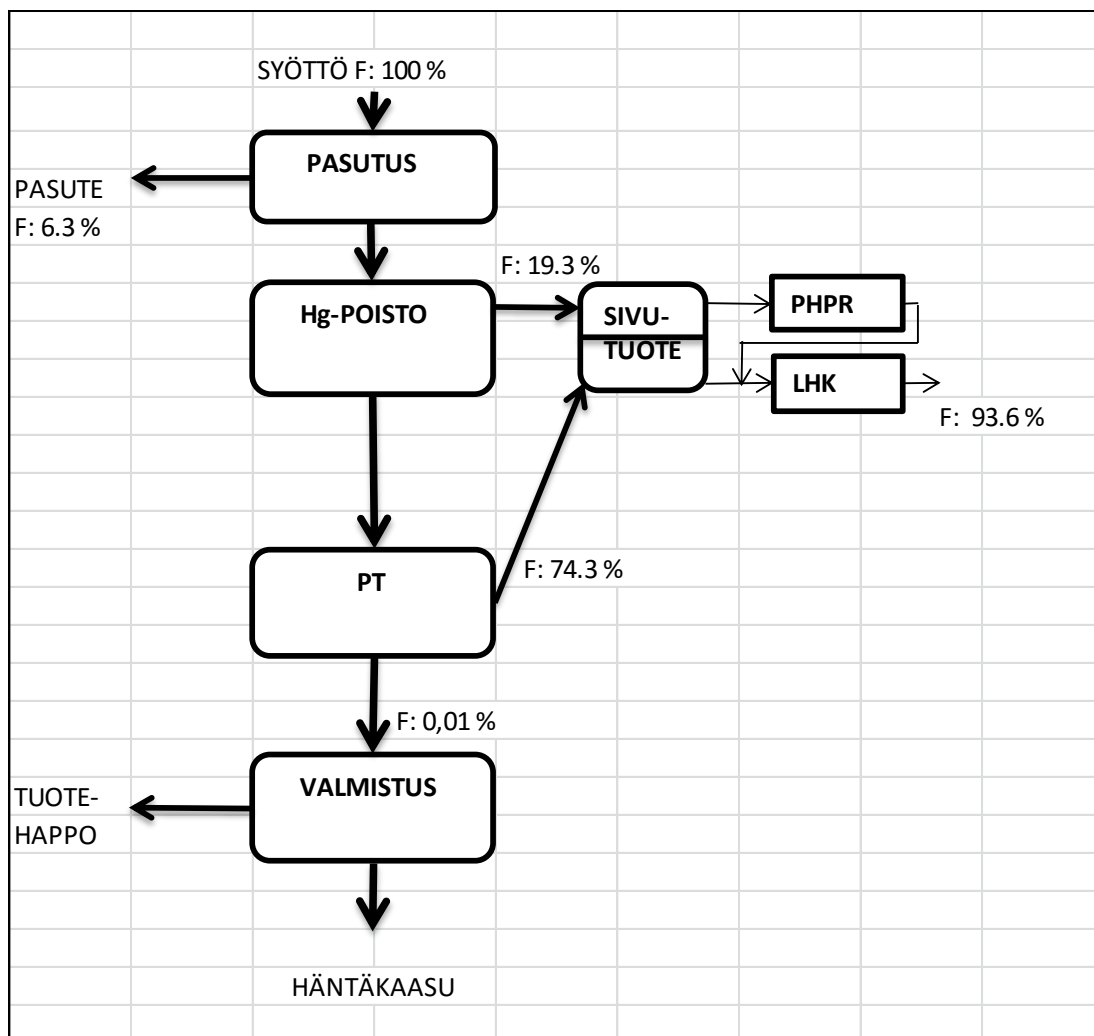
KUVIO 15. Fluoritase 1.7.–31.8.2015. Noin 7 % ulospoistumasta on tuntematonta tai mittaepävarmuutta

Elokuussa 2015 laimeahappoprosessin kaikki putkistomuutokset saatiin valmiiksi ja sen jälkeen ei pesuhapporeaktorista voida enää pumpata suoraan puhdistamolle, vaan pesuhapporeaktorista on mahdollista tulevaisuudessa pumpata pesuhappoa laimeahapon käsittelyyn maksimimitoituksella noin 1 m³/h (KUVIO 16). Lisäksi rikkihappotehtaalta saatu pesuhappo pumpataan putkilinjaa pitkin sivutuotteelle laimeahapon käsittelyprosessiin. LH-pesuhappo ja rikkihappotehtaan pesuhappo yhdistetään samaan käsittelyyn ja pumpataan puhdistamolle vesienkäsittelyyn. Tätä tutkimusta tehtäessä tästä uudesta fluoritaseen mukaisesta prosessista ei ollut saatavissa juurikaan luotettavaa dataa, joten kuvion 16 mukaisessa fluoritaseessa olevat luvut ovat olettamuksia.

Kuten kahdesta ensimmäisestä fluoritaseesta (KUVIO 14 ja KUVIO 15) voidaan havaita, on tuleva fluorin määrä noin 0,8–1,2 kilogrammaa suurempi kuin poistuvien fluorimäärien summa. Keskusteltaessa prosessilaskija Tanja Savelan kanssa nousi mahdolliseksi selittäväksi tekijäksi laboratorioanalyysien puute. Ainoastaan tärkeitä aineita, kuten sinkkiä ja rikkiä, analysoidaan jokaisesta erästä. Vähemmän tärkeitä aineita ei analysoida joka erästä, vaan oletetaan laivaerien olevan koostumukseltaan samanlaisia. Fluorianalyysi otetaan kaikista rikasteista vähintään vuoden ensimmäisestä erästä.

Rikkihappotehtaalla käytetään tarkoituksella keraamisia täytekkappaleita pesupään pesutorneissa. Näissä fluori saadaan reagoimaan silikaatin kanssa ja estetään sen pääsy tuotehappoon ja häntäkaasuun saakka. Pesutornin jälkeen loppu fluori siis jatkaa matkaa kaasun mukana jääden suurimmaksi osaksi pesu- ja imeytystornien keraamisiin patjoihin.

Pasutolla syötetään piimaata LH-tornien alaosista. Aikaisemmissa tutkimuksissa on todettu piimaan ajavan fluoria kaasusta nesteeseen. Kuitenkaan pasutolla ei ole fluorille tehokasta ulosmenoreittiä, vaan fluori kiertää LH-pesuhapossa ja kulkeutuu kaasun mukana rikkihappotehtaalte kaasuputkea pitkin joko rikkihapposumun ja -pisaroiden mukana nesteessä tai liuettuaan takaisin nesteestä kaasuun.



KUVIO 16. Fluoritase sulfidointiprosessin käyttöönoton jälkeen 1.9.2015-

Poistukseen järjestelmästä matalaväkevyksinen fluoriliuos vaatii suuria ulosmenovirtauksia. Aikaisemmin tällaisen ajateltiin olevan sivutuotteen pesuhapon käsittely ja sen kautta puhdistamolle vesienkäsittelyyn poistuva virtaus. Panosluontoisena prosessina tämä ei kuitenkaan tarjoa riittävän suurta poistumavirtausta, joka tähän vaadittaisiin. Rikkihappotehtaan puolella PT-tornin pesuhapon käsittelyn kautta poistuva virtaus on riittävän suuri fluorin poistamiseksi tehokkaasti. Vaikka fluoripitoisuus rikkihappotehtaan pesuhapossa vastaa noin 50 % sivutuotteen pesuhapon fluoripitoisuudesta, on poistuman määrä noin 100-kertainen, ja siten riittävän tehokas poistumisreitti. Tämä tietenkin sillä edellytyksellä, että fluori saadaan siirrettyä kaasusta nesteeseen. Tilanne paranee, mikäli Hg-poiston LH-pesuhapon poistumaa saadaan nostettua uuden laimeahappokäsittelyn poiston alkaessa toimimaan

suunnitellusti. Laimeahappokäsittelyn ensisijainen tehtävä ei ole kuitenkaan fluorin poisto, vaan LH-pesuhappoa on tarkoitus käsitellä sen verran, että hapon ja vapaan säiliötilavuuden suhde pysyy tasapainossa.

10 POHDINTA

Piimaalaadut ovat kemiallisesti samaa ainetta. Ero onkin eri hienousasteissa. Tämä vaikuttaa hieman reaktionopeuteen. Pasutolla pidetään elohopeatornin LH-pesuhapossa yllä riittävää silikaattipitoisuutta (10 %), joten liuoksessa on aina riittävästi silikaattia reaktion mahdollistamiseksi. Jotta saataisiin enemmän aikaa piimaan ja fluorin reaktioille, jouduttaisiin nostamaan LH-tornin korkeutta tai suurentamaan tornin halkaisijaa. Tähän ei voida vaikuttaa ilman rakenteellisia muutoksia.

Piimaa ei liukene pesuhappoon vaan hienojakoisena kovana partikkelina kuluttaa keraamisia lämmönvaihtimien levyjä. Karkeamman raekoon omaava piimaa kuluttaa enemmän lämmönvaihtimien levyjä kuin hienojakoisempi piimaa. Tämän vuoksi onkin käytössä hienojakoisin H800-laatu. Toimittajalla olisi tarjolla uusi 900HD-laatu, jonka tiheys olisi vielä suurempi. Tätä laatua voisi harkita korvaamaan nykyistä laatua, mikäli hinta ei ole merkittävästi korkeampi.

Fluorin kanssa reagoimaton, pesuhappoon liukenematon piimaa kulkeutuu sivutuotteelle jääden suodosprässeihin kakkuna, eikä pääse takaisin pesuhapon mukana uudelleen hyödynnettäväksi Hg-torneilla. Näin riittävä piimaa-pitoisuus on ylläpidettävä uudella, tulevalla piimaalla. Tällä hetkellä syötetään tarpeeseen nähden suurempi määrä piimaata, joka poistuu sivutuotteella suodatuksen yhteydessä. Aikaisemmin ennen LHK-prosessin toteutumista oli kyseenalaista, oliko piimaalla vaikutusta fluorin poistossa pasutolla. Tuolloin ei ollut olemassa merkittävää ulosmenoreittiä fluorille, vaan ainoa tehokas poistumisreitti oli rikkihappotehtalla. Nyt uusi LHK-prosessi tarjoaa fluorille ulosmenoreitin pasutolla, mikäli LH-pesuhappoa poistetaan jatkuvatoimisena $1 \text{ m}^3/\text{h}$. Käytännössä suurin osa fluorista poistuu edelleen rikkihappotehtaan pesuhapon mukana. Tällä hetkellä käytetään piimaata 2,7 kertainen määrä stoikiometriseen tarpeeseen nähden. Stoikiometrinen määrä olisi noin 4 700 kiloa kuukaudessa 12 600 kilon sijaan.

Voitaisiin myös miettiä, olisiko tarpeellista korvata LH-tornien muoviset täytekappaleet keraamisilla täytekappaleilla kuten rikkihappotehtaalla. Näin saataisiin lisää silikaattia, jonka kanssa fluori voi reagoida. Pasuton elohopean poistossa on kaasuvirran mukana runsaasti fluoria, joten patjan mahdollisen romahtamisen aikaväliä ja siten myös patjan uusimistiheyttä olisi arvioitava erikseen. Nyt käytössä olevat muoviset täytekappaleet on vaikea hajottaa kauhakuormaajalla, kun vanhoja, käytöstä poistettuja täytekappaleita hävitetään lisäämällä niitä pasuton syöttöön. Keraamiset täytekappaleet todennäköisesti hajoavat helpommin kauhan alla.

Yleisesti happotehtailla käytetään fluorinpoistoon kaasunpesuprosesseissa natriumsilikaatin vesiliuosta (Na-vesilasia). Koska Boliden Kokkolan pasutolta suurin osa fluorista kulkeutuu rikkihappotehtaalle, tulisi harkita, voitaisiinko myös siellä ottaa Na-vesilasi käyttöön varmistamaan fluorin poistuminen kaasusta.

LÄHTEET

Boliden Kokkola Oy. 2008. Boliden Kokkola Oy – a pioneer in zinc technology. Esite.

Boliden Kokkola Oy. 2011. Rikasteesta metalliksi – sinkin tuotantoprosessi. Kalvosarja.

Boliden Kokkola Oy. 2014. Yhteiskuntavastuun raportti 2014.

Boliden Kokkola Oy. 2015. LHK-ajotapaohje 2015.

Boliden Kokkola Oy. 2015. Quality First – tietokanta.

Boliden-konserni. 2014. Metals for modern life. TMG Sthlm. Tukholma.

Huhtinen, M., Korhonen, R., Pimiö, T. & Urpalainen, S. 2008. Voimalaitostekniikka. Opetushallitus. Helsinki.

Kupila, S. 2015. Sähköposti sanna.kupila@boliden.com 3.7.2015. Boliden Kokkola Oy. Kokkola.

Metsärinta, M.-L. & Taskinen, P. Vesilasin käyttö fluorin poistoon pasuttokaasuista. Raportti 24.3.2006 Boliden Kokkola Oy:n arkistossa.

Metsärinta, M.-L. 2008. Sinkkivälkkeen leijukerrospasutuksen stabiilisuus. Väitöskirja. Oulun Yliopisto. Prosessi- ja ympäristötekniikan osasto. Oulu.

Nyberg, J. 2004. Characterisation and control of the zinc roasting process. Väitöskirja. Oulun Yliopisto. Department of Process and Environmental Engineering. Oulu.

Peltola, H., Takala, H., Taskinen, P. & Nyberg, J. 2000a. Elohopean pesu OKLA:n sinkkitehtaan pasuttokaasusta – loppuraportti. Raportti 18.2.2000 Boliden Kokkola Oy:n arkistossa.

Peltola, H., Takala, H., Taskinen, P. & Nyberg, J. 2000b. Rautaisannos elohopeanpoistoprosessin toiminnasta – Luento OKLA:ssa 16.2.2000. Muistio 23.2.2000 Boliden Kokkola Oy:n arkistossa.

Peltola, H. & Taskinen, P. Fluorin saostuminen LH-tornin pesuhaposta. Raportti 14.9.2006 Boliden Kokkola Oy:n arkistossa.

Savela, T. 2015. Prosessilaskijan haastattelu 1.9.2015. Boliden Kokkola Oy. Kokkola.

Takala, H. OKLA:n pasutuskaasujen Hg-poiston toiminnasta. Raportti 16.3.1998 Boliden Kokkola Oy:n arkistossa.

Taskinen, P. Fluorin kemia sinkkitehtaan liuoksissa. Raportti 7.6.2004 Boliden Kokkola Oy:n arkistossa.

Teperi, H. 2004. Käyttökäsikirja E1-jätelämpökattila. Foster Wheeler. Varkaus.

Valo, J. 2004. Sinkkipasutusuunin simulaattori ja tuotannon optimointi. Diplomityö. Oulun Yliopisto. Prosessi- ja ympäristötekniikan osasto. Oulu.