



Satakunnan ammattikorkeakoulu
Satakunta University of Applied Sciences

AKSELI KIVI

Epäpuhtaan lauhteen laadun varmistaminen

ENERGIA- JA YMPÄRISTÖTEKNIIKAN
TUTKINTO-OHJELMA
2022

Tekijä Kivi, Akseli	Julkaisun laji Opinnäytetyö, AMK	Päivämäärä toukokuu 2022
	Sivumäärä 38	Julkaisun kieli suomi
Julkaisun nimi Epäpuhtaan lauhteen laadunvarmistaminen		
Tutkinto-ohjelma Energia- ja ympäristötekniikka		
Tiivistelmä <p>Työssä tutkittiin tehtaalla syntyvän epäpuhtaan lauhteen laatua. Tehtaalla ylimääräinen prosessivesi aiheuttaa haihduttamisen tarvetta. Normaaliassa tilanteessa kaikki tehtaan ryhmät on peitelty peitteillä. Ainoa tapa ylimääräisen veden eroon pääsemiselle on haihduttaminen elektrolyyttialtailla avaamalla peitot ryhmistä. Tämä sitoo runsaasti lämpöä. Tavoitteena on jatkossa kuljettaa epäpuhdasta lauhdetta Harjavallassa sijaitsevalle Bolidenin jätevesilaitokselle. Tätä varten lauhteen tulee täyttää tietyt laatuvaatimukset.</p> <p>Työssä selvitettiin vesitasetta. Työn aikana epäpuhtaasta lauhdesta kerättiin näytteitä erilaisten prosessiolosuhteiden vallitessa. Johtokykyä käytettiin puhtauden mittarina. Työssä on käyty läpi epäpuhtaan lauhteen neutralointia lipeällä ja kerättiin yksi testierä epäpuhdasta lauhdetta. Laskettiin, kuinka paljon lipeää neutralointi vaatii teoriassa. Laboratoriossa testattiin neutralointia. Selvitettiin, kuinka paljon lipeää tarvitaan käytännössä. Testierä onnistuttiin keräämään ja neutraloimaan onnistuneesti.</p> <p>Testierä kerättiin vanhaan säiliöön, minkä kautta epäpuhtauksia pääsi liukenemaan epäpuhtaaseen lauhteeseen. Epäselväksi jäi kuinka paljon neutralointi vaikuttaa epäpuhtauksien määrään. Saatiin selville, mitkä asiat vaikuttavat epäpuhtaan lauhteen laatuun. Saatiin selville, millä tasolla johtokyvyn tulee olla, jotta saadaan riittävän puhdasta lauhdetta. Vielä ei tiedetä, mikä on suurin johtokyvyntaso, jolla voidaan kerättyä laatuvaatimukset täyttävää epäpuhdasta lauhdetta. Kesällä Harjavaltaan tullaan ajamaan 15 testierää, jos epäpuhtaan lauhteen laatu pysyy hyvänä, otetaan epäpuhtaan lauhteen kuljettaminen Harjavaltaan jatkuvaan käyttöön.</p>		
Avainsanat Epäpuhdas lauhde, lauhde, arseeni, johtokyky, neutralointi, haihtuminen		

Author	Type of Publication	Date
Kivi, Akseli	Bachelor's thesis	May 2022
	Number of pages	Language of publication:
	38	Finnish
Title of publication Ensuring the Quality of Impure Condensate		
Degree Program Energy and Environmental Engineering		
Abstract		
<p>Quality of impure condensate born in factory was studied. At the factory excess process water causes need for evaporation. In normal situation all the factory's groups have been covered in coating. Only way to get rid of excess water is to vaporize using electrolyte pools by opening coatings in groups. This will abundantly bind heat. Aim is to transport impure condensate to Bolidens sewage plant located in Harjavalta. For this the condensate needs to fulfill quality requirements.</p> <p>The water balance was examined. Samples were taken from impure condensate under different process conditions. Conductivity was used to measure the purity. Neutralization of impurity with lye and collecting one test batch of impure condensate was conducted. It was calculated how much lye in theory would be needed for neutralization. Neutralization was tested in laboratory. Examined how much lye would practically be needed. Collecting test batch and neutralizing it went successfully.</p> <p>Test batch was collected into old container, through which impurities got to dissolve to the impure condensate. It remained unclear how much neutralization affected quantity of impurities. Things that affect the quality of impure condensate was found. It was also discovered at which level the conductivity needs to be to get pure enough condensate. It remains unclear what is the highest conductivity level that can be used to collect impure condensate that meets the quality requirements. During summer there will be 15 test batches delivered to Harjavalta. If the quality of impure condensate remains good, delivering it to Harjavalta will become continuous.</p>		
Keywords		
Impure condensate, condensate, arsenic, conductivity, neutralization, evaporation		

SISÄLLYS

1 JOHDANTO	5
2 BOLIDEN AB.....	6
2.1 Boliden Harjavalta Oy.....	7
2.2 Harjavallan tuotantoprosessi	7
2.3 Porin tuotantoprosessi	8
3 VESIVIRRAT	9
3.1 Höyry.....	9
3.2 Puhdas lauhde.....	10
3.3 Epäpuhdas lauhde.....	10
3.4 Likainen lauhde	11
3.5 Raakavesi	11
3.6 Elektrolyyttiliuos.....	12
3.7 Haihuttamisen tarve	12
4 SYKSYN NÄYTTEET	14
4.1 Kiteyttimen kuumennin.....	15
4.2 Pintalauhduutin	16
4.3 Vertailu.....	17
5 KEVÄÄN NÄYTTEET	18
5.1 Johtokyky	18
5.2 Näytteenotto	18
5.3 Näytteiden vertailu	20
6 LAUHTEEN LAATUUN VAIKUTAVAT TEKIJÄT.....	22
6.1 Kiteyttimen pinta ja kierto	22
6.2 Höyry.....	23
6.3 Puulaukset	24
7 NEUTRALOINTI	25
8 TESTIERÄ.....	28
8.1 Täyttö	32
8.2 Näytteet	33
8.3 Neutralointi	34
9 JOHTOPÄÄTÖKSET	36
LÄHTEET	
LIITTEET	

1 JOHDANTO

Työssä tarkasteltiin epäpuhtaan lauhteen laatua. Boliden Harjavallan Porissa sijaitsevassa kuparielektrolyysissä on halu kuljettaa tehtaalla syntyvää epäpuhdasta lauhdetta Boliden Harjavallan Harjavallassa sijaitsevalle jätevesilaitokselle. Ylimääräinen prosessivesi aiheuttaa tehtaalla haihduttamisen tarvetta. Liuosvolyymien ollessa korkea vettä joudutaan haihduttamaan elektrolyyttialtailla höyryn avulla. Tämä nostaa höyryn- ja energiankulutusta. Rahaa ja energiaa säästyisi, jos haihduttamisen sijasta epäpuhdasta lauhdetta pystyttäisiin kuljettamaan Harjavallan jätevesilaitokselle.

Epäpuhdasta lauhdetta syntyy kahdesta lähteestä liuospuhdistamolla. Työn aikana kerättiin näytteitä epäpuhtaasta lauhteesta ja pyritään selvittämään, mitkä asiat vaikuttavat epäpuhtaan lauhteen laatuun. Työ tehtiin kevään 2022 aikana. Syksyllä 2021 epäpuhtaan lauhteen laatua on jo tarkkailtu ja saatu kuva mistä lähteestä syntyy puhtainta epäpuhdasta lauhdetta. Jatkan syksyllä tehtyä tutkimusta.

Tulee selvittää, voidaanko epäpuhtaan lauhteen laatuun vaikuttaa ja pystytäänkö tarvittaessa keräämään riittävän puhdasta epäpuhdasta lauhdetta Harjavallan jätevesilaitokselle. Jos epäpuhtaan lauhteen laatua ei kyetä varmistamaan tulee selvittää, voidaanko epäpuhtaan lauhteen puhtautta parantaa kemiallisesti.

2 BOLIDEN AB

Boliden on suuri ruotsalainen metallialan yritys. Boliden on keskittynyt kaivos ja sulatto toimintaan sekä malmien etsimiseen. Bolidenillä työskentelee noin 5 800 työntekijää, joista noin 1 700 Suomessa. Bolidenin lopputuotteita ovat kupari (Cu), sinkki (Zn), lyijy (Pb), nikkeli (Ni), kulta (Au), hopea (Ag) ja rikkihappo (H₂SO₄). (Bolidenin www-sivut 2022.)

Sulattoja Boliden AB:lla on yhteensä viisi kappaletta. Sulatot sijaitsevat Ruotsissa, Suomessa sekä Norjassa. Ruotsissa sijaitsee Rönnskärin kuparisulatto sekä Bergsöen lyijysulatto. Suomessa sijaitsee Harjavallan kuparisulatto ja Kokkolan sinkkitehdas. Norjassa taas sijaitsee Oddan sinkkitehdas. Kuparisulatoista Rönnskär on Harjavaltaa suurempi. Rönnskärissä tuotetaan kuparin, kullan ja hopean lisäksi myös sinkkiä ja lyijyä. Harjavallassa taas kuparin, kullan ja hopean lisäksi tuotetaan nikkeliä. Kokkolan sinkkitehdas on Norjan sisartehtaastaan suurempi. Kaikissa tehtaissa syntyy sivutuotteena rikkihappoa Bergsöen lyijysulattoa lukuun ottamatta. (Bolidenin www-sivut 2022.)

Kaivostoimintaa Boliden AB:lla on Ruotsissa, Suomessa ja Irlannissa. Ruotsissa sijaitsee kolme kaivosaluetta: Aitik, Garpenberg ja Boliden. Ruotsin kaivoksista louhitaan kuparia, sinkkiä, lyijyä, kultaa, hopeaa ja telluuria (Te). Suomessa sijaitsee enää Kevitsan kaivosalue. Kylylahden kaivosalueella louhinta lopetettiin marraskuussa 2020. Kevitsassa louhitaan nikkeliä, kuparia, kultaa, platinaa (Pt) ja palladiumia (Pd). Irlannissa sijaitsee Taran kaivosalue, jossa louhitaan sinkkiä, lyijyä ja hopeaa. Aitik on kaivosalueista selvästi suurin. Vuonna 2021 kaivoksesta louhittiin 40 100 000 tonnia malmia. Vuonna 2021 Kevitsan kaivos tuotti malmia toiseksi eniten 9 469 000 tonnia. (Bolidenin www-sivut 2022.)

2.1 Boliden Harjavalta Oy

Boliden Harjavalta voidaan jakaa tehtaidensa sijainnin perusteella kahteen osaan. Harjavaltaan ja Poriin. Harjavallassa sijaitsee kupari- ja nikkelisulatto sekä rikkihappotehdas. Porissa sijaitsee kuparielektrolyysi. Kuparielektrolyysi käsittää kolme osastoa, hallin, liuospuhdistamon ja sivutuoteosaston. Boliden Harjavallassa työskenteleenoin 550 työntekijää, joista noin 110 Porissa. (Workday-intranet 2022).

Vuonna 2021 koko konsernin liikevaihto oli 68,6 miljardia Ruotsin kruunua, liikevoittoa tuli 11,1 miljardia Ruotsin kruunua. Boliden Harjavallan osuus liikevoitosta oli 102 miljoonaa euroa, tulos oli yhtiön historian toiseksi paras. Ennätys on vuodelta 2020 jolloin yhtiö teki voittoa 104,5 miljoonaa euroa. (Karonen 2022.)

Vuonna 2021 Boliden Harjavallassa tuotettiin kuparia 151 000 tonnia, kultaa 7 000 kiloa, hopeaa 83 000 kiloa, nikkeliä 19 000 tonnia ja rikkihappoa 715 000 tonnia. Boliden Harjavalta teki kuparin tuotannossa ennätyksen vuonna 2021. (Bolidenin www-sivut 2022.)

2.2 Harjavallan tuotantoprosessi

Boliden Harjavallan sulattoihin tuodaan rikastetta lähes miljoona tonnia vuodessa Suomesta ja ulkomailta. Rikaste sulatetaan liekkisulatusmenetelmää käyttämällä 1 300 asteeksi sulaksi kupariksi. Metallien tehokas talteenotto on äärimmäisen tärkeää. Liekkisulatuksessa syntyvä kuona murskataan ja kuonan sisältämät arvometallit otetaan talteen vaahdottamisen avulla. Talteenoton jälkeen arvometallit palautetaan prosessiin. (Bolidenin www-sivut 2022.)

Sula kupari kuljetetaan konverttereihin, jossa se hapetuksen jälkeen rikastuu entises-tään. Anodiunikäsitteilyn jälkeen kupari valetaan kuparianodeiksi. Anodien kuparipitoisuus on noin 99 %. Anodit kuljetetaan junalla Porissa sijaitsevaan kuparielektrolyysiin. (Bolidenin www-sivut 2022.)

2.3 Porin tuotantoprosessi

Porin kuparielektrolyysissä Harjavallasta tulleet kuparianodit lämmitetään lämmitys-saltaissa, jotta anodit eivät jäädyttäisi elektrolyyttialtailla elektrolyyttiliuosta. Elektrolyyttiliuoksen tavoite lämpötila on 65 °C. Lämmityksen jälkeen anodit jatkavat matkaansa anodien käsittelykoneelle, jossa anodit valmistellaan elektrolyyttialtaita varten. Anodien käsittelykoneella anodit prässätään, jyrsitään, punnitaan ja mitataan. Huonolaatuiset anodit hylätään. Hylätyt anodit lähetetään takaisin Harjavaltaan sulatettavaksi. Anodien käsittelykoneelta anodit jatkavat matkaa anodinvaihdossa olevaan elektrolyyttialtaaseen.

Kuparielektrolyysin hallissa on 32 ryhmää. Ryhmissä on ryhmän koosta riippuen 17–30 kappaletta elektrolyyttiliuosta sisältäviä altaita. Anodit sijoitetaan altaisiin yhdessä katodina toimivien kestopatodien kanssa. Anodit puhdistetaan elektrolyyttialtailla sähkökemiallisesti. Elektrolyyttiliuos on vahvaa suolaliuosta. Liuokseen johdetaan tasavirtaa. Tämän seurauksena kupari-ionit siirtyvät positiiviselta anodilta negatiiviselle katodille. Anodit hapettuvat ja katodilla tapahtuu kuparin pelkistyminen. Jalommat metallit päätyvät altaiden pohjalle muodostaen anodiliejuja.

Anodien puhdistuksessa elektrolyyttiliuokseen liukenee kuparia ja nikkeliä. Liuospuhdistamolla puhdistetaan elektrolyyttiliuosta. Liuospuhdistamon lopputuotteita ovat kupari- ja nikkelisulfaatti. Jalommat metallit saostuvat altaiden pohjalle anodiliejuksi. Anodienvaihdon yhteydessä altaat pestään ja anodilieju kulkeutuu sivutuoteosastolle käsiteltäväksi.

Kuparielektrolyysin lopputuote on kuparikatodi, jonka puhtausaste on yli 99,99 %. Kupari ”kasvaa” katodina toimivan emälevyn pinnalle. Emälevyn pinnalle kasvanut kupari irrotetaan emälevystä katodikoneella. Emälevyt palaavat takaisin altailla ja emälevystä irrotetut kuparikatodit lähtevät myyntiin. Katodijaksoja on kolme kappaletta, yhden katodijakson pituus on seitsemän päivää eli katodit vaihdetaan viikon välein. Anodijakson pituus taas on 21 päivää eli anodit vaihdetaan kolmen viikon välein. Käytetyt anodit eli romuanodit kulkevat romukoneen kautta takaisin Harjavaltaan sulatettavaksi. Romukoneella anodiromujen pinnalle kertynyt anodilieju pestään pois, metallien tehokkaan talteenoton vuoksi.

3 VESIVIRRAT

Kuparielektrolyysin vesivirrat koostuvat kuudesta erilaisesta vedestä. Nämä ovat puhdas lauhde, epäpuhdas lauhde, likainen lauhde, raakavesi, kaupunkivesi ja orsivesi. Lauhteet syntyvät, kun Porin Energialta tuleva höyry lauhtuu joko puhtaaksi tai epäpuhtaaksi lauhteeksi. Raakavesi eli jokivesi pumpataan tehtaan vieressä sijaitsevasta Kokemäenjoesta. Kaupunkivesi tulee vesilaitokselta. Orsivedet muodostuvat tehtaan alla maakerrostumissa.

Kaupunkivettä käytetään ainoastaan hätäsuihkuissa ja poikkeustilanteissa pumppujen poksivesinä. Kaupunkivettä voidaan käyttää myös pesuvetenä, mutta tämä on harvinaista. Osaksi prosessivesiä päätyvän kaupunkiveden ja orsivesien määrä on vähäinen.

Tämän työn kannalta on merkityksellistä, että mitkä vedet päätyvät osaksi tehtaan prosessivesiä ja näin nostattavat liuosvolyymiä. Höyryn lauhtuessa siitä muodostuu, joko puhdasta lauhdetta tai epäpuhdasta lauhdetta, yhdessä raakaveden kanssa nämä ovat suurimmat prosessivesiksi päätyvät vesivirrat.

3.1 Höyry

Boliden ostaa höyryn Porin Energialta. Aittaluodon voimalaitokselta tulee runkohöyryputki Porin kuparielektrolyysiin. Runkoputkesta syötetään höyryä liuospuhdistamolle. Höyry toimii ikään kuin liuospuhdistamon kaasupolkimena. Runkoputkesta lähtee useita sivulinjoja, joilla lämmitetään tarvittaessa kuparielektrolyysitehtaan eri prosesseja. Tehdasalueella sijaitsee poikkeustilanteiden varalta varavoimalaitos, jossa pystytään tuottamaan tarvittaessa höyryä tehtaan tarpeisiin.

Höyry lauhtuu puhtaaksi lauhteeksi haihduuttimella ja lämmönvaihtimissa. Epäpuhdas lauhde muodostuu kiteyttimen kuumentimella tai pintalauhduuttimella. Sivulinjat, joilla lämmitetään tarvittaessa eri prosessiliuoksia, päätyvät tavalla tai toisella osaksi tehtaan prosessivesiä. Suoran höyrylämmityksen seurauksena höyry lauhtuu osaksi eri prosessiliuoksia.

3.2 Puhdas lauhde

Puhdasta lauhdetta syntyy liuospuhdistamolla, kun Porin Energialta tuleva höyry lauhtuu haihduttimella puhtaaksi lauhteeksi. Puhdasta lauhdetta syntyy myös lämmönvaihtimissa, joita löytyy liuospuhdistamolta ja hallista. Hallin lämmönvaihtimet lämmittävät elektrolyyttialtaiden elektrolyyttiliuosta haluttuun 65 °C lämpötilaan.

Puhdasta lauhdetta käytetään tehtaalla eri prosessien pesuvedenä sekä tarvittaessa elektrolyyttiliuoksen vesilisäyksissä. Puhtaalla lauhteella puhdistetaan eli puulataan putkilinjoja. Anodinvaihdossa olevien ryhmien elektrolyyttialtaat sekä altaiden virtakiskot pestään puhtaalla lauhteella. Katodinvaihdossa olevien ryhmien virtakiskot pestään puhtaalla lauhteella. Eniten puhdasta lauhdetta kuluu katodikoneella, jossa kuparikatodit pestään puhtaalla lauhteella. Osa puhtaasta lauhteesta palautetaan tarvittaessa takaisin Porin Energialle. Puhdas lauhde voidaan aina tarvittaessa pumpata takaisin Porin Energialle. Puhdas lauhde nostaa liuosvolyymiä vasta, kun se päätyy osaksi prosessivesiä pesujen tai vesilisäyksien kautta.

3.3 Epäpuhdas lauhde

Epäpuhdasta lauhdetta syntyy liuospuhdistamolla, pintalauhduksella ja kiteyttimen kuumentimella. Kiteyttimellä elektrolyyttiliuosta kiehutetaan alipaineessa. Tästä syntyy hönkähöyryä, joka kulkee pisaraerottimen läpi pintalauhdukselle, jossa hönkä lauhtuu epäpuhtaaksi lauhteeksi. Noin kolmasosa epäpuhtaasta lauhteesta syntyy pintalauhduksella.

Kiteyttimen kuumentimelle tulee haihduttimelta hönkähöyryä, joka lauhtuu kuumentimella epäpuhtaaksi lauhteeksi. Kiteyttimen kuumentimelle tulee myös runkohöyryputken sivulinja, jolla voi tarvittaessa lämmittää kiteyttimen kuumentinta. Noin kaksi kolmasosaa epäpuhtaasta lauhteesta syntyy kiteyttimen kuumentimella. Yhteensä epäpuhdasta lauhdetta syntyy noin 100–150 m³ päivässä.

Epäpuhdasta lauhdetta käytetään tarvittaessa eri prosessien pesuvedenä sekä elektrolyyttiliuoksen vesilisäyksissä. Epäpuhdas lauhde nostaa tehtaan liuosvolyyymiä. Epäpuhtaasta lauhteesta ei pääse toistaiseksi eroon muulla tavoin kuin haihduttamalla elektrolyyttialtailla.

3.4 Likainen lauhde

Likaista lauhdetta syntyy ainoastaan katodikoneella. Puhtaalla lauhteella pestään kuparikatodien pinnalle jäänyt elektrolyyttiliuos pois. Puhdas lauhde likaantuu pesussa likaiseksi lauhteeksi.

Likaista lauhdetta käytetään romukoneella. Romukoneella anodiromujen pinnalle jäänyt anodilieju pestään likaisella lauhteella pois. Likaista lauhdetta käytetään elektrolyyttiliuoksen vesilisäyksissä ja näin ollen nostattaa liuosvolyyymiä. Likaisesta lauhteesta ei pääse eroon muulla tavalla kuin haihduttamalla elektrolyyttialtailla.

3.5 Raakavesi

Raakavesi eli jokivesi. Jokivettä pumpataan kuparielektrolyysin vieressä sijaitsevasta Kokemäenjoesta. Jokivettä käytetään eri prosessien jäähdytyksessä ja pumppujen poksivesinä. Jokivettä käytetään myös pienissä määrissä pesuvedenä. Jokivettä voidaan käyttää poikkeustilanteissa elektrolyyttiliuoksen vesilisäyksissä.

Jokivettä päätyy pienissä määrin prosessivesien joukkoon. Jokivettä päätyy osaksi prosessivesiä vuotavien poksien kautta. Pesuvedenä käytettävä jokivesi päätyy myös osaksi prosessivesiä. Kun jokivesi päätyy osaksi prosessivesiä ainoa tapa sen eroon pääsemiseksi, on haihduttaminen elektrolyyttialtailla.

3.6 Elektrolyyttiliuos

Elektrolyyttiliuos on vahvaa suolaliuosta. Elektrolyyttialtailla liuokseen johdetaan tasavirtaa. Tämän seurauksena elektrolyyttialtailla kupari-ionit siirtyvät positiiviselta anodilta negatiiviselle katodille. Elektrolyyttiliuokseen liukenee epäpuhtauksia, lisäksi osa epäpuhtauksista saostuu anodiliejuksi altaiden pohjalle. Elektrolyyttiliuosta puhdistetaan liuospuhdistamolla. Liuoksesta poistetaan kuparia ja nikkeliä. Elektrolyyttiliuos sisältää rikkihappoa (H_2SO_4) sekä siihen liuotettua kuparisulfaattia (CuSO_4). (Moodle kemian perusteet kurssimateriaali.)

Porin elektrolyysissä tyypillinen liuospuhdistamoon päätyvän elektrolyyttiliuoksen analyysi on seuraava.

- Cu ~ 55 g/l
- H_2SO_4 ~ 155 g/l
- Ni ~ 10–15 g/l
- As ~ 15 g/l

Kuparin kiteyttimellä kiteytetään kidevedellistä kuparisulfaattia ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$). Kiteyttimellä liuosta haihdutetaan, jotta kuparisulfaatti kiteytyy liuoksesta. Kiteytynyt kuparisulfaatti erotetaan emäliuoksesta linkoamalla. Osa kuparisulfaatista myydään ulkopuolelle ja osa liuotetaan takaisin elektrolyytiksi kuparitasapainon ylläpitämiseksi. Liuotteena käytetään epäpuhdasta lauhdetta. (Boliden kupari- ja nikkelisulfaatin valmistus 2020.)

3.7 Haihduttamisen tarve

Joskus syntyy tilanteita, että elektrolyysitehtaalla on liikaa prosessivesiä eli liuosvoilyymi on liian suuri. Tätä tilannetta kutsutaan liuospöhöksi. Puhdasta lauhdetta pystytään tarvittaessa palauttamaan takaisin Porin Energialle, mutta muuten ainoa tapa liuospöhön pienentämiselle on haihduttaminen. Elektrolyysitehtaan hallin 32 ryhmää ovat normaalissa tilanteessa aina peitelty peitteillä.

Liuospöhön sattuessa peitteet avataan joko kaikista ryhmistä tai vain osasta. Kun peitteet ovat käärittynä elektrolyyttiliuos jäähtyy. Tämän seurauksena lämmönvaihtimille syötetään enemmän höyryä, mikä lämmittää elektrolyyttiliuosta haluttuun 65 °C lämpötilaan. Peitteiden ollessa pois päältä elektrolyyttialtailla haihdunta on voimakkaampaa. Aina kun peitteitä joudutaan poistamaan höyryn- ja energiankulutus kasvaa.

Vettä haihtuu elektrolyyttialtailla koko ajan. On arvioitu, että kaikkien peittojen ollessa päällä haihdutustarve on noin 160 m³ vuorokaudessa. Jos kaikki peitteet poistetaan kasvaa haihdutusmäärä noin 100 m³ vuorokaudessa.

4 SYKSYN NÄYTTEET

Epäpuhdasta lauhdetta halutaan kuljettaa Harjavallan jätevesilaitokselle, jotta elektrolyyttialtailla haihdutustarve vähenisi, höyryä säästyisi ja näin energiankulutus pienenesi. Elinkeino-, liikenne- ja ympäristökeskus (ELY) on antanut asiasta lausunnon. Lausunnossa todetaan, että epäpuhtaan lauhteen kuljettaminen Harjavallan jätevedenpuhdistamolle ei edellytä ympäristöluvan muuttamista. Lauhdevesien vastaanottaminen tulee kuitenkin sisällyttää seuraavaan ympäristöluvan muutoshakemukseen. Harjavaltaan lähtevän epäpuhtaan lauhteen laatua ja määrää tulee seurata ja siitä tulee raportoida vuosiraportin yhteydessä. Ensimmäisen erän jälkeen raportointia tulee pitää kuukausittain vuoden ajan. (Elinkeino-, liikenne- ja ympäristökeskus lausunto. 2021.)

Taulukossa 1 on Boliden Harjavallan ympäristöosaston antamat arvot hyväksyttävälle epäpuhtaalle lauhteelle. Huomioitavaa on, että yksiköt ovat mikrogrammaa litrassa ($\mu\text{g/l}$), sulfaattia (SO_4) lukuun ottamatta, jonka yksikkö on milligrammaa litrassa (mg/l).

Taulukko 1. Hyväksyttävän lauhteen enimmäismetallipitoisuudet.

Alle 30m3 nestemäärä												
Cu	Ni	Fe	Zn	Pb	As	Cd	Co	Se	Hg	NH4-N	SO4	pH
$\mu\text{g/l}$	$\mu\text{g/l}$	$\mu\text{g/l}$	$\mu\text{g/l}$	$\mu\text{g/l}$	$\mu\text{g/l}$	$\mu\text{g/l}$	$\mu\text{g/l}$	$\mu\text{g/l}$	$\mu\text{g/l}$	$\mu\text{g/l}$	mg/l	
20 000	7 000	60 000	4 000	1 500	800	170	400	40	5	500	300	5 - 9

Epäpuhdasta lauhdetta syntyy pintalauhduttimella ja kiteyttimen kuumentimella. Näytteitä on otettu syksyllä molemmista lähteistä. Näytteitä on tutkittu ja on saatu kuva mistä muodostuu puhtaampaa epäpuhdasta lauhdetta.

4.1 Kiteyttimen kuumennin

Kiteyttimen kuumentimella syntyy epäpuhdasta lauhdetta. Kiteyttimen kuumentimella kuumennetaan haihduttimen hönkähöyryn tai primäärihöyryn avulla kuparikiteyttimellä kiertävää elektrolyyttiliuosta. Lauhuessaan höyrystä muodostuu epäpuhdasta lauhdetta.

Taulukko 2. KIKU eli kiteyttimen kuumentimen epäpuhtaasta lauhteen pitoisuuksia (Metso:Outotec muistio 2021.)

	Yksikkö	KIKU 0-näyte, kokonais	KIKU 0-näyte liukoinen	KIKU pH6 suodos	KIKU pH8 suodos	KIKU pH9 suodos	KIKU pH10 suodos
pH- mittaus	-	2,28	-	6	7,95	8,68	9,89
Johtokyky	µS/cm	2483	-	948	971	999	1115
ICP-MS Cr	mg/l	0,01	0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
ICP-MS Fe	mg/l	0,33	0,33	0,03	<0,01	0,17	0,13
ICP-MS Co	mg/l	0,05	0,05	0,05	0,03	0,03	0,02
ICP-MS Se	mg/l	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
ICP-MS Mo	mg/l	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
ICP-MS Cd	mg/l	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
ICP-MS Sb	mg/l	0,16	0,16	0,12	0,11	0,12	0,11
ICP-MS Ba	mg/l	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
ICP-MS Hg	mg/l	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
ICP-MS Pb	mg/l	0,01	0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
ICP-OES Ni	mg/l	27,8	27,0	24,4	17,7	14,5	10,2
ICP-OES Cu	mg/l	21,6	21,3	9,5	6,5	10	7,7
ICP-OES Zn	mg/l	0,3	0,3	0,3	<0,2	<0,2	<0,2
ICP-OES As	mg/l	14,8	14,8	8,7	6,8	8,2	6,9
IC, SO4	mg/l	287	-	288	285	287	291

Syksyllä 2021 kiteyttimen kuumentimella muodostuneesta epäpuhtaasta lauhteesta on otettu näytteitä. Näytteistä on otettu sekä liukoinen tulos että kokonaistulos. Liukoinen tulos tarkoittaa, että liuos suodatetaan suodinpatriunan läpi. Tuloksista huomataan, että ei ole juuri merkitystä käytetäänkö liukoista tulosta vai kokonaistulosta. Kuparin kohdalla kokonaistulos on 21 600 µg/l liukoinen tulos taas on 21 300 µg/l eli ero on vain 300 µg/l. Nikkeli pitoisuuksien välinen ero kokonaistuloksessa ja liukoisessa tuloksessa on 800 µg/l. Arseenin (As) kohdalla liukoinen tulos ja kokonaistulos ovat samat.

Näytteestä huomataan, että arseenin, kuparin ja nikkelin arvot ylittävät annetut tavoitearvot, myös pH on liian matala. Kuparin suurin sallittu pitoisuus on 20 000 µg/l. Tässä näytteessä kuparin pitoisuus oli 21 600 µg/l. Nikkelin pitoisuus tulisi olla alle 7 000 µg/l, mutta näytteessä nikkelpitoisuus on 27 800 µg/l. Arseenin suurin sallittu pitoisuus on 800 µg/l ja näytteessä arseenia oli 14 800 µg/l. pH on alle sallittujen raja-arvojen, joten sitä tulee nostaa. pH:ta nostetaan natriumhydroksidin eli lipeän (NaOH) avulla. Kun näytteen pH:ta kohotetaan, alenee metallien liukoisuus. Lauhteen alkuperäistä pH:ta, joka oli 3, nostettiin vaadittuun tasoon 5–9, jolloin epäpuhtauksien pitoisuudet laskevat, mutta vain kuparin osalta alenema on riittävä. Epäpuhtaudet ovat matalimmillaan pH:n ollessa 10. pH:n tulee kuitenkin vesilaitoksen ohjeiden mukaan olla välillä 5–9. Parhaat tulokset saadaan näin ollen pH:ssa 8.

4.2 Pintalauhdutin

Kiteyttimellä syntyy hönkähöyryä. Elektrolyyttiliuosta kiehutetaan kiteyttimellä alipaineessa. Hönkähöyry kulkee pisaraerottimen läpi pintalauhduttimelle, jossa hönkä lauhtuu epäpuhtaaksi lauhteeksi.

Pinnanlauhduttimelta otettiin näytteet samoihin aikoihin kuin kiteyttimen kuumentimen näytteet. Huomataan, että tulokset ovat huomattavasti paremmat, kuparin ja nikkelin pitoisuudet putoavat lähes nolnaan. Arseenikin pysyy ympäristöhallinnon antamissa rajoissa. Tässäkin tapauksessa pH:ta pitää nostaa. pH:n nostolla on sama vaikutus, epäpuhtaudet lähtevät laskuun. Tässä tapauksessa parhaimmat tulokset saadaan pH:ssa 11. pH:n tulee olla 5–9 niin näin ollen parhaat tulokset ovat pH:n ollessa 8.

Taulukko 3. PILA eli pintalauhdutin (Metso:Outotec muistio 2021.)

	Yksikkö	PILA 0-näyte, kokonais	PILA 0-näyte liukoinen	PILA pH6 suodos	PILA pH8 suodos	PILA pH9 suodos	PILA pH10 suodos	PILA pH11 suodos	PILA pH12 suodos	PILA pH13 suodos	PILA pH14 suodos
pH- mittaus	-	2,63	-	6,17	7,88	8,05	9,88	10,8	11,94	12,9	13,62
Johtokyky	µS/cm	1114	-	374	414	385	411	641	25,9	29,1	*
ICP-MS Cr	mg/l	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	0,02
ICP-MS Fe	mg/l	0,07	0,07	0,06	0,04	0,04	0,03	0,02	0,02	0,03	0,21
ICP-MS Co	mg/l	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
ICP-MS Se	mg/l	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
ICP-MS Mo	mg/l	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
ICP-MS Cd	mg/l	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
ICP-MS Sb	mg/l	0,04	0,05	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04
ICP-MS Ba	mg/l	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	0,04
ICP-MS Hg	mg/l	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
ICP-MS Pb	mg/l	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
ICP-MS Ni	mg/l	0,7	0,8	0,7	0,68	0,57	0,17	0,06	0,09	0,09	0,29
ICP-MS Cu	mg/l	0,6	0,5	0,5	0,23	0,18	0,14	0,09	0,13	0,17	0,29
ICP-OES Zn	mg/l	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2
ICP-MS As	mg/l	0,8	0,7	0,7	0,56	0,52	0,50	0,49	0,51	0,58	0,61
IC, SO4	mg/l	6	-	6	7	6	6	9	7	7	<5

4.3 Vertailu

Epäpuhtaan lauhteen suurimmat epäpuhtaudet ovat arseeni, nikkeli ja kupari, muiden aineiden pitoisuudet jäävät niin pieniksi, että niiden raja-arvoissa pitäminen ei tuota ongelmia. Nikkelin ja kuparin raja-arvot ylittyvät vain kiteyttimen kuumentimella muodostuvassa epäpuhtaassa lauhteessa. Näiden näytteiden perusteella pintalauhduttimelta ei pääse merkittäviä määriä epäpuhtauksia epäpuhtaan lauhteen joukkoon. pH:ta on nostettava, koska epäpuhtaan lauhteen pH on tyypillisesti 3–4. Kun pH:ta nostetaan myös epäpuhtauksien pitoisuudet lähtevät laskuun.

Syksyllä otettujen näytteiden perusteella huomataan, että pintalauhduttimelta tulee huomattavasti puhtaampaa epäpuhdasta lauhdetta verrattuna kiteyttimen kuumentimeen. Näin ollen on päätetty, että jätevedenpuhdistamolle tullaan ajamaan juuri pintalauhduttimella syntynyttä epäpuhdasta lauhdetta, koska se on todistettu syksyllä otetuissa näytteissä puhtaammaksi vaihtoehdoksi. ELY-keskus on todennut lausunnoissaan, että ympäristölupaa ei tarvitse muuttaa, jos Harjavallan jätevesilaitos ottaa vastaan vain pintalauhduttimelta syntyvää epäpuhdasta lauhdetta. (Elinkeino-, liikenne- ja ympäristökeskus lausunto. 2021.)

5 KEVÄÄN NÄYTTEET

Keväällä aloin tutkia omalta osaltani epäpuhtaan lauhteen laatua. Näytteitä otin ainoastaan pintalauhduttimelta muodostuneesta epäpuhtaasta lauhteesta, koska syksyllä oli onnistuttu todistamaan epäpuhtaan lauhteen olevan huomattavasti parempaa pintalauhduttimella.

Tammikuussa 2022 pintalauhduttimen jälkeen lähtevään putkilinjaan asennettiin johtokymittaus, jonka perusteella otin näytteitä eri johtokykytasoilla, jotta voitaisiin saada käsitys johtokyvyn vaikutuksesta epäpuhtaan lauhteen laatuun.

5.1 Johtokyky

Johtokyvyllä tarkoitetaan nesteen sähkönjohtavuutta. Mitä suurempi johtokyky sitä parempi sähkönjohtavuus. Suolat ja hapot nostavat veden sähkönjohtavuutta. Johtokykyä voidaan pitää nesteen puhtauden mittarina. Lämpötila vaikuttaa johtokykyyn. Lämpötilan kasvaessa myös johtokyky kasvaa. (Oulun yliopiston www-sivut 2022.)

Liuospuhdistamolla tarkkaillaan vesien puhtautta johtokymittarien avulla. Puhtaan lauhteen laatua seurataan johtokyvyn mittarien avulla, jos johtokyky lähtee nousuun, puhtaan lauhteen syöttö Porin Energialle katkaistaan. Myös takaisin Kokemäenjokeen pumpattavan raakaveden johtokykyä tarkkaillaan. Epäpuhtaan lauhteen johtokykyä on alettu seurata tammikuun 2022 aikana. Epäpuhtaan lauhteen johtokykyä mittaava mittari näyttää tuloksen 2 000 $\mu\text{S}/\text{cm}$ asti.

5.2 Näytteenotto

Pintalauhduttimelta lähtee putkilinja pienelle epäpuhtaan lauhteen keräyssäiliölle. Keräyssäiliön jälkeen tulee pumppu. Pumppu pumppaa epäpuhtaasta lauhdetta epäpuhtaan lauhteen säiliöön, johon tulee epäpuhtaasta lauhdetta myös kiteyttimen kuumentimelta. Tammikuussa pintalauhduttimen ja keräilyssäiliön väliselle putkiosuudelle

asennettiin johtokyvyn mittari. Näytteen saa otettua ainoastaan keräilysäiliön jälkeen olevasta putkiosuudesta. Putkiosuudessa on kynsiliitin, josta saa otettua näytteen.



Kuva 1. Näytteenottopiste. Kuva: Boliden Harjavalta

Valvomoon tuleva johtokyvyn arvo ei ole sama kuin kerätyn näytteen johtokyky, koska mittari on sijoitettu pintalauhduttimen ja keräilysäiliön väliselle osuudelle.

Epäpuhdas lauhde sekoittuu keräilyssä ja näytteen voi kerätä vasta säiliön jälkeen. Näin ollen kerätyn näytteen johtokyky on eri mitä valvomoon tuleva tieto.

Näytteet kerätään kahden litran näyteastioihin. Näytteet lähetetään Metso-Outotecin laboratorioon, joka sijaitsee samalla tehdasalueella. Näytteet lähetettiin eteenpäin 0,5 litran näyteastioissa. Alkuperäinen näyte säilöttiin mahdollista myöhempää käyttöä varten.

5.3 Näytteiden vertailu

Helmikuun ja maaliskuun aikana keräsin näytteitä. Varmistaakseni epäpuhtaan lauhteen laadun, kahdesta näytteestä analysoitiin kaikki Bolidenin ympäristöosaston taulukossa 1 listaamat aineet. Alla olevassa taulukossa on analysoituna kaksi erillistä epäpuhtaan lauhteen näytettä. Näytteet pyrin ottamaan eri johtokyvyn alta.

Taulukko 4. Kaksi erillistä epäpuhtaan lauhteen näytettä.

Johtokyky μS/cm	Cu μg/l	Ni μg/l	Fe μg/l	Zn μg/l	Pb μg/l	As μg/l	Cd μg/l	Co μg/l	Se μg/l	Hg μg/l	NH ₄ -N μg/l	SO ₄ mg/l	pH
1 257	19 000	16 000	<500	<500	<500	7 600	<500	<500	<500	<500	<1 000	174	2,56
340	2 400	2 600	<500	<500	<500	1 100	<500	<500	<500	<500	<1 000	27	3,14

Otetut näytteet olivat yhdenmukaisia syksyllä otettujen näytteiden kanssa. Kevään näytteissä, kuten myös syksyn näytteissä, lauhteen epäpuhtaudet koostuvat kuparista, nikkelistä sekä arseenista. Epäpuhtaassa lauhteessa ei käytännössä ole muita metalleja. Nämä näytteet todistavat, että jatkossa analyysipyynnöt kannattaa pyytää vain kuparista, nikkelistä, arseenista, pH:sta sekä johtokyvystä.

Seuraavista näytteistä analysoitiin vain johtokyky, pH, arseeni, kupari sekä nikkeli. Näytteitä pyrittiin ottamaan mahdollisimman monelta johtokykytasolta, jotta saataisiin kuva, miten johtokyky vaikuttaa näytteen puhtauteen.

Taulukko 5. Epäpuhtaan lauhteen näytteitä.

Näyte Ep lauhde	Johtokyky $\mu\text{S}/\text{cm}$	pH	As $\mu\text{g}/\text{l}$	Cu $\mu\text{g}/\text{l}$	Ni $\mu\text{g}/\text{l}$
22.03.2022	131	3,09	<200	<200	<200
21.03.2022	157	3,16	500	1 700	700
19.02.2022	213	3,4	1 100	5 300	2 300
06.03.2022	340	3,14	1 100	2 400	2 600
14.02.2022	1 283	2,55	8 700	21 000	19 000
15.02.2022	7 540	1,79	72 000	209 000	166 000

Kupari, nikkeli ja arseeni pitoisuudet nousevat suuriksi, kun johtokyky ylittää 1 200 $\mu\text{S}/\text{cm}$ rajan. Todennäköisesti arseenipitoisuus kasvaa liian suureksi johtokyvyn ollessa noin 500 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Nikkeli ja arseeni pitoisuudet nousevat huomattavasti sallittujen raja-arvojen yläpuolelle. Pitoisuudet nousevat niin suuriksi, että pH:n neutraloinnin myötä pitoisuudet tuskin putoavat alle sallittujen rajojen. Johtokyvyn ollessa alle 350 $\mu\text{S}/\text{cm}$ vain arseenin pitoisuudet nousevat yli sallitun raja-arvon. pH:n nostossa arseenin pitoisuus todennäköisesti laskisi alle raja-arvojen. Johtokyvyn ollessa alle 160 $\mu\text{S}/\text{cm}$ myös arseenin pitoisuudet laskevat alle raja-arvojen. Näille näytteillä pystytään todistamaan johtokyvyn vaikutus epäpuhtauksien määrään epäpuhtaassa lauhteessa.

6 LAUHTEEN LAATUUN VAIKUTAVAT TEKIJÄT

Pintalauhduttimella syntyvän epäpuhtaan lauhteen puhtauteen vaikuttaa monet asiat. Kiteyttimellä kiehutetaan elektrolyyttiliuosta. Kiehutuksessa syntyvä hönkähöyry kulkeutuu pisaranerotimen läpi pintalauhduttimelle, jossa se lauhtuu epäpuhtaaksi lauhteeksi.

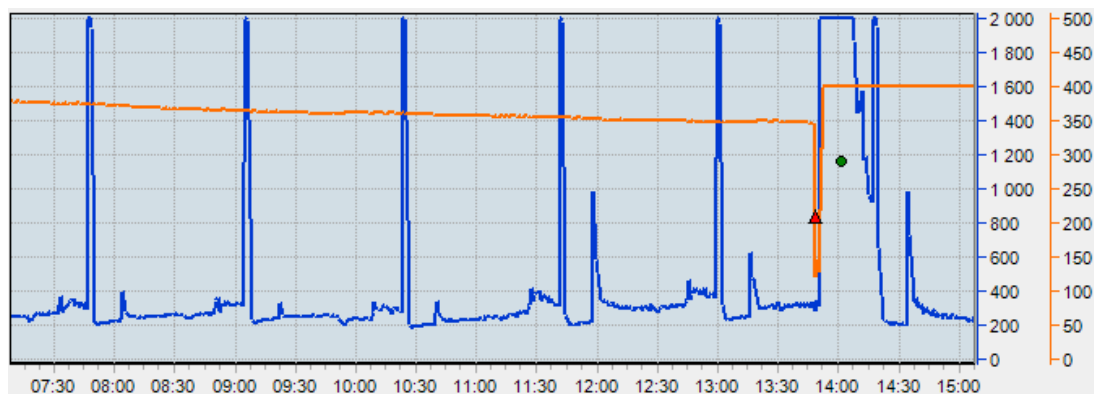
Ensimmäinen asia, joka vaikuttaa muodostuvan lauhteen puhtauteen on pisaranerotin. Pisaranerotimen tehtävä on pitää hönkähöyry mahdollisimman puhtana poistamalla nestepisarat höngästä. Nestepisarot sisältävät elektrolyyttiliuosta, pintalauhduttimelle päästessään pisarat likaavat siellä syntyvää lauhdetta.

6.1 Kiteyttimen pinta ja kierto

Kiteyttimen pinnan korkeus vaikuttaa epäpuhtaan lauhteen laatuun. Kun pinta on korkealla, kiehumisen seurauksena elektrolyyttiä roiskuu pisaranerottimeen. Pisaranerotin ei pysty puhdistamaan hönkää tarpeeksi tehokkaasti ja näin epäpuhtauksia päätyy höngän mukana pintalauhduttimelle.

Kiteyttimen pinnanmittaus ei toimi eli valvomossa ei tiedetä kiteyttimen todellista pintaa. Pintaa joudutaan säätämään manuaalisesti. Operaattori joutuu käymään kentällä katsomassa kiteyttimen näkölaseista pinnankorkeuden. Jos pinta on ylimmän näkölasin yläpuolella, mahdollisuus epäpuhtaan lauhteen likaantumiselle kasvaa.

Kiteyttimen kiertolinja kiteytyy usein umpeen. Kiertolinja pitää puulata puhtaan lauhteen avulla. Puhdasta lauhdetta päästetään paineella kiteyttimen kiertolinjaan, tämän seurauksena elektrolyyttiä roiskuu pisaranerottimelle.



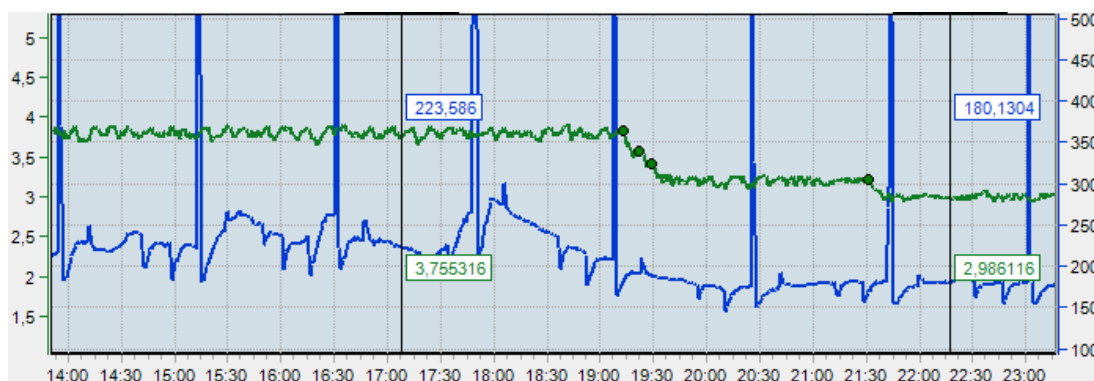
Kuva 2. Virtausnopeuden yksikkö on m^3/h , mittari näyttää virtausnopeuden $400 \text{ m}^3/\text{h}$ asti. Kuva: Boliden Harjavalta

Kuvassa 2 sininen viiva mittaa epäpuhtaan lauhteen johtokykyä ja oranssi viiva mittaa kiertolinjan virtausnopeutta. Kiertolinja tukkiutuu, jonka seurauksena virtausnopeus laskee. Puulauksen jälkeen virtausnopeus nousee. Tämä näkyy hetkellisenä piikkinä epäpuhtaan lauhteen johtokyvyssä. Toisaalta, jos kiteyttimen kiertoa ei puulata kiertolinjassa kiertävän elektrolyyttiliuoksen lämpötila nousee. Elektrolyytin lämpötila on korkeampi kiteyttimessä eli elektrolyytti kiehuu nopeammin. Hönkää syntyy enemmän ja pisaranerotin ei pysty puhdistamaan hönkää yhtä tehokkaasti ja epäpuhtaan lauhteen johtokyky nousee. Kiteyttimen kierto tulee puulata säännöllisesti, mutta puulauksen aikana Harjavaltaan lähtevää epäpuhdasta lauhdetta ei voi kerätä.

6.2 Höyry

Höyryn syöttö vaikuttaa myös epäpuhtaan lauhteen laatuun. Mitä suurempi höyryn syöttö sitä enemmän haihduttimelta syntyy hönköhöyryä, joka lämmittää kiteyttimen kuumenninta. Kuumennin nostaa kuparin kiteyttimellä kiertävän elektrolyyttiliuoksen lämpötilaa. Tämän seurauksena elektrolyytti kiehuu nopeammin kiteyttimellä. Hönkää syntyy enemmän ja pisaranerotin ei pysty puhdistamaan hönkää yhtä tehokkaasti.

Alla olevassa kuvassa sininen viiva mittaa epäpuhtaan lauhteen johtokykyä ja vihreä viiva mittaa höyryn syöttöä. Höyryn syöttö on ollut $3,7 \text{ t/h}$ ja se on laskettu tasolle 3 t/h . Johtokyky on ollut noin $225 \mu\text{S}/\text{cm}$ ja höyryn laskemisen jälkeen johtokyky on asettunut arvoon $180 \mu\text{S}/\text{cm}$.

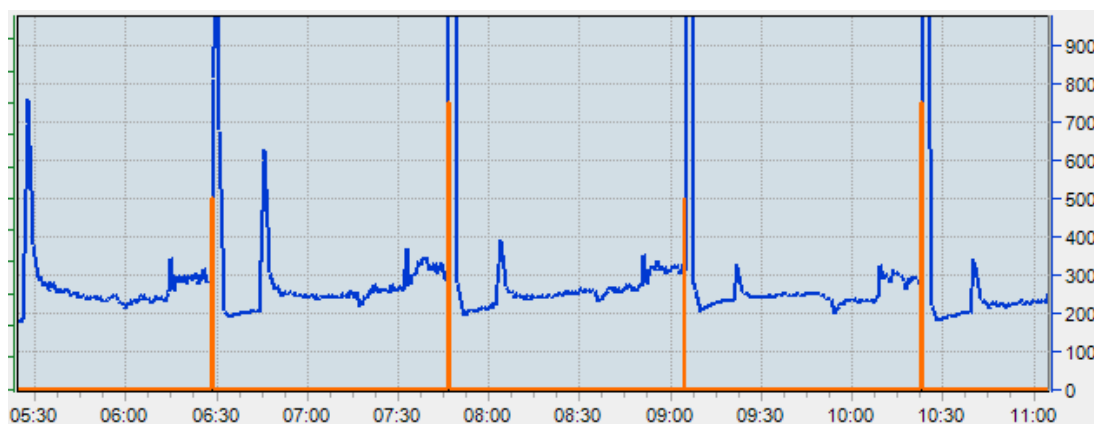


Kuva 3. Kun höyryn syöttöä lasketaan, epäpuhtaan lauhteen johtokyky lähtee laskuun.

Kuva: Boliden Harjavalta

6.3 Puulaukset

Pisaranerotinta puulataan 15 minuutin välein. Kiteyttimellä on kuusi suutinta, jotka pesevät pisaranerotinta puhtaalla lauhteella. Suutin numero 6 on asennettu pisaranerotin yläpuolelle. Aina kun suutin numero 6 käy niin epäpuhtaan lauhteen johtokyky kasvaa.



Kuva 4. Pisaranerotin puulaukset. Kuva: Boliden Harjavalta

Sininen viiva mittaa johtokykyä. Oranssi viiva kertoo, koska suutin 6 on käynnistetty. Datasta huomataan hetkellinen piikki epäpuhtaan lauhteen johtokyvyssä aina kun suutin 6 suorittaa pesutoiminnon. Pienemmät piikit johtuvat muista suuttimista.

7 NEUTRALOINTI

Epäpuhtaan lauhteen pH on tyypillisesti alle 3,5. Harjavallan jätevesilaitos vaatii pH:n olevan välillä 5–9. pH:ta tulee joka tapauksessa nostaa vähintään viiteen, vaikka kemiallinen analyysi olisi muuten hyväksyttävä. Jos kemiallinen analyysi on huono pH:n nostolla, voidaan pienentää myös epäpuhtauksien määrää.

pH:n nostamiseksi käytetään natriumhydroksidia (NaOH) eli lipeää. Käytössä oleva lipeäpitoisuus on 200 g/l. Oletetaan, että epäpuhtaan lauhteen happamuus johtuu vain rikkihaposta. Neutralointireaktio tapahtuu reaktioyhtälön (1) mukaisesti.



Oletetaan nyt, että neutraloidaan epäpuhtas lauhde, jonka pH on 3,5. pH-määritelmän (2) mukaan NaOH:a tarvitaan $10^{-3,5}$ mol/L.

$$\text{pH} = -\log_{10}(\text{C}_{\text{H}^+}/\text{C}^{\ominus}) \quad (2)$$

,jossa $\text{C}^{\ominus} = 1$ mol/L

NaOH:n moolimassa on $M = 40$ g/mol.

Moolimäärä saadaan kaavasta (3):

$$n = m * M \quad (3)$$

n = ainemäärä

m = molaalisuus

M = moolimassa

$$n = 10^{-3,5} \text{ mol/L} * 40 \text{ g/mol} = 0,012649111 \text{ g/L}$$

Muutetaan pitoisuus yksiköksi (g/m^3):

$$0,012649111 \text{ g/L} * 1000 \text{ L}/\text{m}^3 = 12,649 \text{ g}/\text{m}^3$$

Säiliön koko 17 m^3 . Siten puhtaaksi laskettua lipeää (NaOH) tarvitaan määrä:

$$m(\text{NaOH}) = 17 \text{ m}^3 * 12,649 \text{ g}/\text{m}^3 = 215 \text{ g}$$

NaOH- pitoisuus $200 \text{ g}/\text{l}$.

$$V = \frac{m}{\rho}$$

, jossa V = tilavuus, L

m = massa, g

ρ = nyt lipeän pitoisuus, g/L

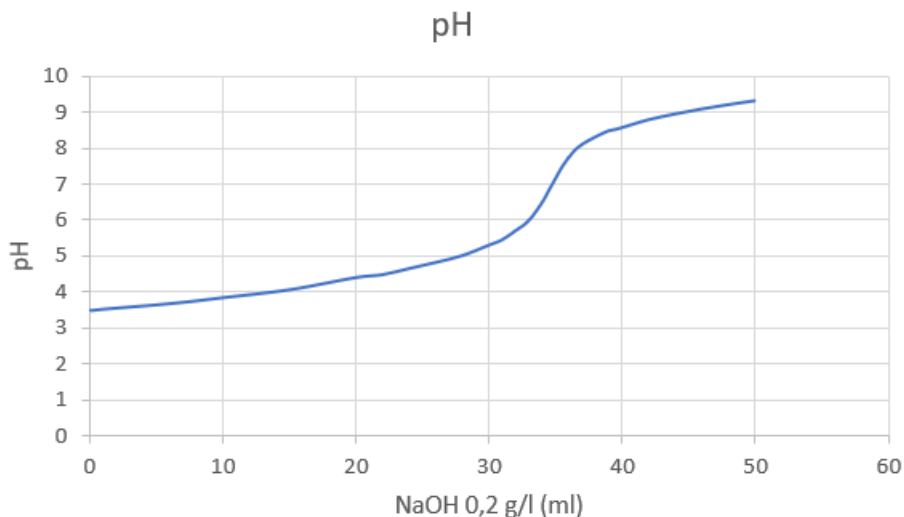
Lasketaan tarvittava tilavuus

$$V = \frac{215 \text{ g}}{200 \text{ g} / \text{L}} = 1,075 \text{ L}$$

Teoriassa neutralointiin tarvitaan $1,075$ litraa lipeää, jonka pitoisuus on $200 \text{ g}/\text{L}$.

Testasin koulun laboratoriossa neutralointia ensin pienemmällä erällä. Otin $0,2$ litraa epäpuhdasta lauhdetta. Laimensin lipeän vastaamaan pitoisuutta $0,2 \text{ g}/\text{L}$. Lähdin lisäämään lipeää 1 ml kerrallaan. Epäpuhtaan lauhteen astiassa oli pH mittari koko ajan mittaamassa pH pitoisuutta sekä magneettinen sekoitin sekoittamassa näytettä.

pH 5 saavutettiin, kun oli lisätty 28 ml lipeä liuosta, jonka NaOH-pitoisuus oli $0,2 \text{ g}/\text{L}$. pH 7 saavutettiin 35 ml kohdalla ja pH 9 vastaavasti 44 ml :n kohdalla. Tämän testin perusteella voidaan päätellä, että 17 m^3 säiliössä pH 5 saavutetaan, kun käytetään $2,38$ litraa $200 \text{ g}/\text{L}$ pitoista lipeää. pH 7 saavutetaan, kun lisätään $2,975$ litraa lipeää ja pH 9 saadaan lisäämällä $3,74$ litraa lipeää.



Kuva 5. Lauhdenäytteen neutralointi laimealla lipeällä.

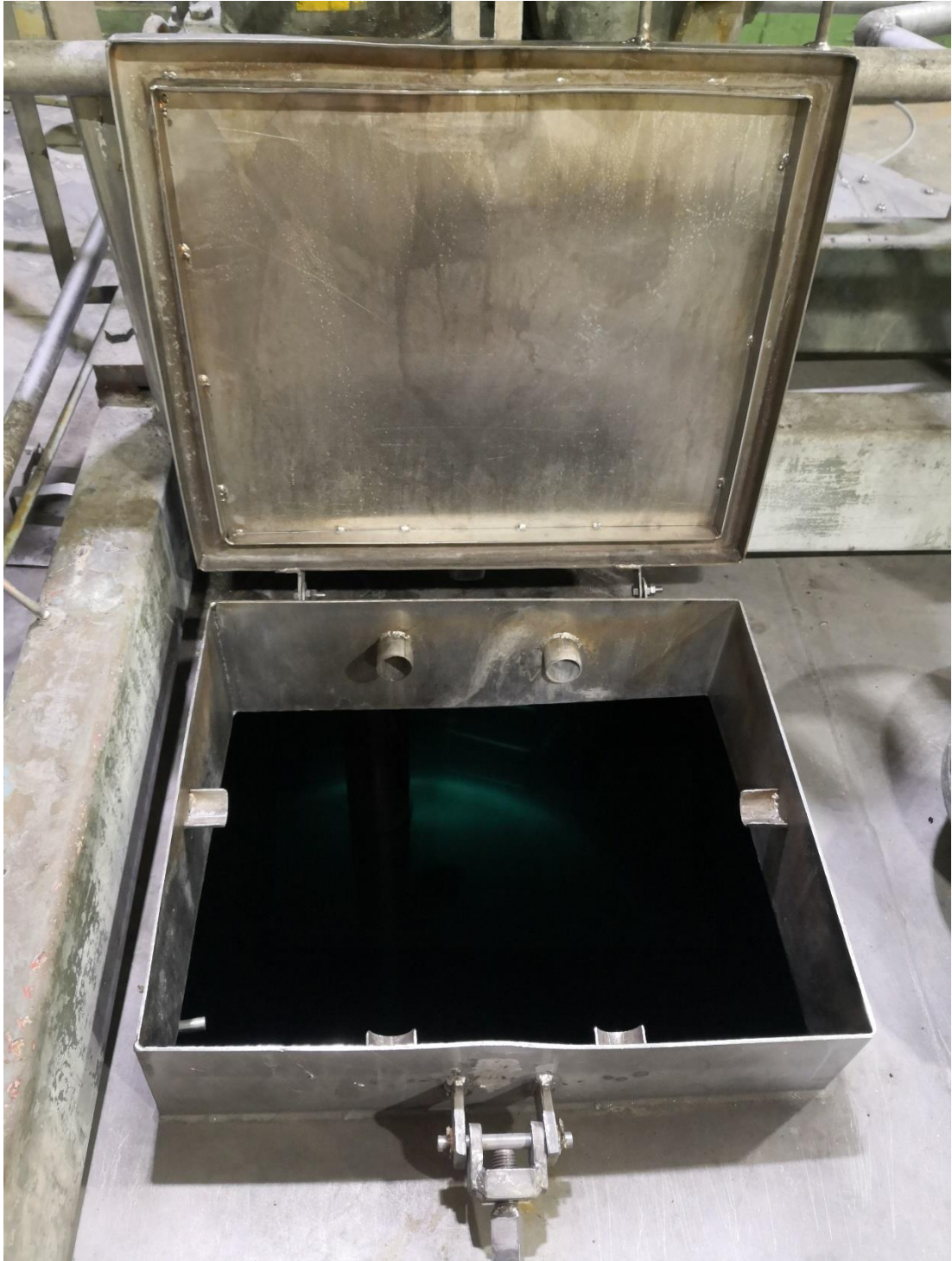
Kuvaajasta huomataan, että pH muuttuu rajusti 30 ml ja 40 ml välissä. pH 7 saavutetaan 17 m³ säiliössä verrannolla seuraavasti. Näytettä (V = 0.200 L) kulutti 35 mL lipeää. Vastaavasti säiliöön, jonka tilavuus on 17 m³, kuluttaisi saman vahvuista lipeäliuosta määrän:

$$V(\text{NaOH}(0,2 \text{ g/L})) = (17000\text{L}/0.200\text{L}) \times 0.035 \text{ L} = 2975 \text{ L}$$

Jos käytetään paljon vahvempaa lipeäliuosta, jonka NaOH-pitoisuus on 200 g/L, saavutetaan pH 7 lisäämällä ym. säiliöön 2,975 litraa lipeää.

8 TESTIERÄ

Liuospuhdistamossa on vanha tarpeettomaksi jäänyt säiliö. Tämän säiliön ja pintalauhduttimen välillä on putkiyhteys. Säiliön koko on 17 m³. Säiliötä on ollut viimeksi jatkuvassa käytössä noin 15 vuotta sitten. Säiliötä on käytetty CCA-kyllästeen tekemiseen. Säiliötä on käytetty arseenin ja kuparin reaktorina. Säiliö on pesty syksyllä ulkopuolisen toimijan toimesta. Näytteenottopaikkoja säiliössä on kolme kappaletta. Ylhäältä luukun kautta, kyljestä näytehanasta ja säiliön pohjassa.



Kuva 6. Säiliön luukku. Kuva: Boliden Harjavalta



Kuva 7. Säiliön näytehana. Kuva: Boliden Harajvalta



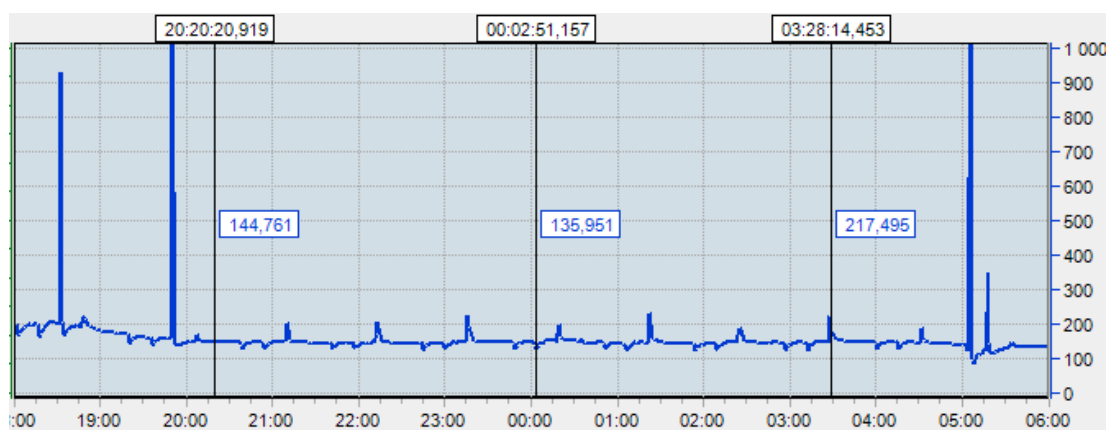
Kuva 8. Pohjasta pystyy myös ottamaan näytteen. Kuva: Boliden Harjavalta

Säiliön päällä on luukku, josta näkee säiliön sisälle. Säiliöön on mennyt aikoinaan useita putkilinjoja, mutta kaikki putkilinjat, epäpuhtaan lauhteen linjaa lukuun ottamatta on suljettu. Säiliön pohjalla, kahden vanhan putkilinjan suuaukosta on valunut ilmeisesti kuparisulfaattia säiliön seinämille ja pohjalle. Ennen testin suorittamista pesin säiliön yläkautta puhtaalla lauhteella. Säiliön keskivaiheilla oli vanhan putkilinjan

aukko, kun sinne suihkutti lauhdetta putkilinjasta tuli paksua valkoista ainetta ulos. Säiliö on siis pesty syksyllä, sekä pesin säiliön vielä itse ennen testin suorittamista. Pesuista huolimatta epäpuhtaaseen lauhteeseen saattaa liueta epäpuhtauksia säiliön kautta.

8.1 Täyttö

Kun säiliö täytettiin, pintalauhduttimelta muodostui epäpuhdasta lauhdetta noin $2 \text{ m}^3/\text{h}$. Säiliötä täytettiin 8 tunnin ajan. Voidaan päätellä, että epäpuhdasta lauhdetta saatiin kerätyksi noin 16 m^3 . Säiliön täytön aikana kiteyttimen pisaranerotin suutin 6 oli otettu pois päältä. Höyryn syöttö oli pieni, joka mahdollisti pienen johtokyvyn epäpuhtaalle lauhteelle. Lisäksi täytön aikana kiteyttimen kiertolinjaa ei puulattu. Näin varmistettiin, että säiliöön kerättiin vain puhtainta mahdollista epäpuhdasta lauhdetta. Koko täytön ajan epäpuhtaan lauhteen johtokyky vaihteli välillä $135\text{--}145 \text{ }\mu\text{S}/\text{cm}$, muutamaa noin $220 \text{ }\mu\text{S}/\text{cm}$ piikkiä lukuun ottamatta.



Kuva 9 Epäpuhtaan lauhteen johtokyky oli matala koko täytön ajan. Kuva: Boliden Harjavalta

8.2 Näytteet

Säiliön täytettyä otin säiliöstä useita näytteitä. Halusin saada näyttöä siitä, liukeneeko säiliön kautta epäpuhtauksia epäpuhtaaseen lauhteeseen. Otin näytteen säiliön menevästä syöttöputkesta säiliön täytön aikana. Putki oli säiliön yläosassa luukun vieressä, joten siitä sai hyvin otettua näytteen. Kun säiliö oli täytetty otin näytteen säiliön pinnalta ja kyljessä olevasta näytehanasta. 12 tunnin jälkeen otin uudet näytteet. Säiliö sekoitettiin vielä ja seuraavana päivänä keräsin näytteet sekoitetusta säiliöstä.

Taulukko 6. Täytön aikana kerättyjä näytteitä.

Näyte	Johtokyky	pH	As	Cu	Ni
Ep lauhde	µS/cm		µg/l	µg/l	µg/l
Syöttöputki	141	3,45	<500	<500	<500
Näytehana	3 270	2,08	184 000	54 000	2 700
Pinta	148	3,42	<500	<500	<500
Pinta 12 h	149	3,44	700	<500	<500
Pinta sekoitettu 24 h	150	3,42	2 200	600	<500

Syöttöputkesta otettu näyte on yhdenmukainen edellisten näytteiden kanssa. Matala johtokyky, eikä juuri epäpuhtauksia. Tämä todistaa myös, että putkilinjan kautta ei päädy epäpuhtauksia säiliöön.

Säiliötä on siis käytetty kuparin ja arseenin reaktorina. Näytehanan kautta on aikoinaan otettu näytteitä tästä sekoituksesta. Näytehanaa ei ole saatu puhdistettua, tämä näkyy näytehanan kautta otetuissa näytteissä. Näytehanan kautta näytteen sekaan on päässyt huomattavat määrät arseenia ja kuparia. Näytehanaa pidettiin auki yli minuutin ennen kuin näyte kerättiin, tästä huolimatta tulokset ovat huonoja. Näytehanasta otettiin useita näytteitä. Kaikki näytehanan kautta otetut näytteet olivat yhdenmukaisia, eli arseeni- ja kuparipitoisuudet korkeat.

Pinnalta heti täytön jälkeen otettu näyte todistaa, että täyttö oli onnistunut. Epäpuhtauksia ei ole päässyt pintalauhduttimelta tai kiteyttimeltä epäpuhtaasta lauhteen sekaan. Kun epäpuhtaasta lauhteen on annettu olla säiliössä 12 tunnin ajan epäpuhtaudet

lähtevät nousuun. Kuparia ja nikkeliä ei liukene, mutta arseenipitoisuus lähtee nousemaan. 12 tunnin jälkeen arseeni pitoisuus oli 700 µg/l eli vielä ympäristöosaston antamissa arvoissa. Sekoituksen ja yli 24 tunnin seisonnan jälkeen arseeni pitoisuus oli noussut jo 2 200 µg/l. Pesuista huolimatta säiliön kautta epäpuhtaaseen lauhteeseen liukenee epäpuhtauksia. Todennäköisesti vanhoista putkilinjoista, säiliön saumakohdista ja näytehanasta.

8.3 Neutralointi

Lähdin nostamaan pH:ta. Käytössäni oli pH mittari. Mittasin pH:n säiliön pinnalta ja tulokseksi tuli 3,3. Lisäsin 20 % natriumhydroksidiliuosta kaksi litraa säiliöön. Säiliön sekoittaja oli koko ajan päällä. Tunnin kuluttua pH mittari näytti tulosta 5,5 myöhemmin laboratorion tarkemmissa mittauksissa selvisi, että pH oli tässä vaiheessa 5,73. Lisäsin 0,5 litraa natriumhydroksidia. Tunnin jälkeen pH oli mittarin mukaan 9,8 ja laboratorion mittauksissa 9,77. Säiliöön lisättiin noin kuution verran epäpuhdasta lauhdetta. Täytön jälkeen pH oli laskenut 6,7. Lisäsin natriumhydroksidia 0,1 litraa, joka nosti pH:n 7,6 ja myöhemmin laboratorion tarkemmat mittaukset osoittivat pH:n olevan 7,02. Neutralointia suorittaessa epäpuhdas lauhde oli seissyt säiliössä jo viikon ajan. Eli arseenipitoisuus on oletettavasti jatkanut kasvuaan.

Kerätyt näytteet ovat yhdenmukaisia. Natriumhydroksidi on sekoittunut tasaisesti ja pitoisuudet ovat samoja. Arseenia on liuennut enemmän epäpuhtaasta lauhteen sekaan. Näytteiden johtokyky on eri mitä täytön aikana oleva johtokyky on ollut. Laboratoriossa veden lämpötila on todennäköisesti muuttunut ja se on vaikuttanut johtokykyyn.

Taulukko 7. Neutraloituja näytteitä.

Näyte	Johtokyky µS/cm	pH	As µg/l	Cu µg/l	Ni µg/l
Pinta neutraloitu	97	7,02	5 200	<500	<500
Pohja neutraloitu	97	6,94	5 200	<500	<500

Neutralointi onnistui siinä mielessä, että nyt tiedetään, riittävällä tarkkuudella, kuinka paljon natriumhydroksidia tarvitaan. Säiliöstä liuenneiden epäpuhtauksien takia jäi kuitenkin epäselväksi neutraloinnin vaikutus epäpuhtauksien määrään. Osittain epäonnistuneesta kokeesta huolimatta säiliötä saatiin näin puhdistetuksi seuraavaa täyttöä varten.

9 JOHTOPÄÄTÖKSET

Riittävän puhdasta epäpuhdasta lauhdetta syntyy vain pintalauhduttimella ja vain tiettyjen ehtojen täytyttyä. Kun epäpuhdasta lauhdetta aletaan keräämään jätevesilaitokselle kuljettamista varten, tulee pisanerottimen puulaussuutin 6 olla pois päältä. Kiteyttimeen kiertolinjaa ei tule puulata täytön aikana. Kiteyttimeen pinnan tulee olla mahdollisimman alhaalla eli ylimmän näkölasin alapuolella. Kiteyttimeen kierron lämpötila tulee olla mahdollisimman matala, kiteyttimeen kiertolinjaa tulee puulata säännöllisesti. Matalalla höyryn syötöllä saadaan myös lämpötilaa laskettua. Pisanerottimen huolellinen puulaus ennen keräyksen aloittamista auttaa lauhteen keräämistä. Näin varmistetaan puhtaimman mahdollisen epäpuhtaan lauhteen kerääminen.

Puhtaan epäpuhtaan lauhteen johtokyvyn rajana voidaan pitää $200 \mu\text{S}/\text{cm}$. Yhdestä epäpuhtaasta lauhteesta otetussa näytteessä johtokyky oli $340 \mu\text{S}/\text{cm}$ ja arseenipitoisuus $1\ 100 \mu\text{g}/\text{l}$. Arseenipitoisuus ylittää ympäristöosaston antamat rajat, mutta neutraloinnin yhteydessä arseenin pitoisuudet lähtevät laskuun. Taulukossa 3 huomataan, että arseenipitoisuus on $800 \mu\text{g}/\text{l}$ ja pH on 2,63. Kun pH nostetaan 8 arseenipitoisuus putoaa $560 \mu\text{g}/\text{l}$. Voidaan päätellä, että arseenipitoisuuden ollessa $1\ 100 \mu\text{g}/\text{l}$ pH:n nostaminen pudottaa arseenipitoisuuden sallitun arvon alapuolelle. Tämä vaatii vielä lisää testejä.

On huomattu, että säiliön kautta epäpuhtaaseen lauhteeseen päätyy arseenia. Ratkaisuna tähän ongelmaan on, että viive säiliössä on mahdollisimman mahdollisemman pieni, jotta siihen ei ehdi liueta arseenia merkittäviä määriä. Säiliö voidaan myös pestä uudelleen. Säiliö myös puhdistuu itsestään täyttöjen ja tyhjennysten aikana. Jatkossa, jos epäpuhdasta lauhdetta aletaan kuljettamaan säännöllisesti Harjavaltaan, epäpuhdasta lauhdetta tullaan keräämään liuospuhdistamon lastausaseman läheisyydessä sijaitsevaan 50 m^3 säiliöön. Tämä vaatii uuden putkilinjan tekemisen. Säiliö voi myös jäätyä talvella, joten se tulee eristää tai sitä tulee lämmittää höyryn avulla.

Pintalauhduttimen ja pienen keräilyssäiliön välissä on johtokyvyn mittausta. Mittarin voisi siirtää pintalauhduttimen ja keräilyssäiliön välistä, keräilyssäiliön ja Harjavaltaan lähtevän epäpuhtaan lauhteen säiliön väliin. Tällä hetkellä tiedämme, kuinka puhdasta

epäpuhdasta lauhdetta pintalauhduttimelta tulee keräilyssäiliöön, mutta ei tiedetä mikä on keräilyssäiliöstä poistuvan epäpuhtaan lauhteen johtokyky. Olisi parempi, että tiedetään keräilyssäiliön jälkeen tulevan epäpuhtaan lauhteen johtokyky kuin pintalauhduttimelta lähtevän epäpuhtaan lauhteen johtokyky. Näin saataisiin todellinen kuva Harjavaltaan lähetettävästä epäpuhtaasta lahteesta.

Säiliöön, johon epäpuhdasta lauhdetta tullaan keräämään, olisi hyvä asentaa pH:n, johtokyvyn ja lämpötilan mittausta. Johtokykymittauksen ja lämpötilan avulla voidaan seurata epäpuhtaanlauhteen puhtautta säiliössä. Jos johtokyky lähtee säiliössä yllättäen muuttumaan, lämpötilan mittarilla varmistetaan, että johtokyvyn muutos ei johdu lämpötilan muutoksesta. Keräilyssäiliön ja puhtaan epäpuhtaan lauhteen säiliön väliin tulee asentaa automaattiventtiili, mikä sulkeutuu, jos johtokyky nousee liian suureksi. pH:n pitoisuuden avulla tiedetään kuinka paljon lipeää, tulee lisätä, jotta saavutetaan haluttu pH. pH:n tulee olla ympäristöosaston antaman päätöksen mukaan 5–9. Mutta, jotta epäpuhtaudet saadaan mahdollisimman pieneksi pH:n tulisi olla noin 8. Natriumhydroksidin lisäyksen kanssa tulee olla varovainen, koska pH voi äkillisesti nousta yli sallitun arvon. Lipeän lisäykset voidaan tehdä operaattorin toimesta tai asentamalla säiliöön lipeän annostelija, mikä annostelee lipeää pH arvon mukaan. pH:n ollessa 3,5, saavutettiin pH 7 lisäämällä noin 2,6 litraa 20 % lipeäliuosta.

Tulee myös miettiä voiko epäpuhdasta lauhdetta saada vielä puhtaammaksi. Yksi mahdollinen keino tähän on pisaranerotin uusiminen. Pisaranerotin on ollut käytössä noin 25 vuotta. On mahdollista, että pisaranerotin puhdistusteho on heikentynyt vuosien saatossa. Jatkossa aina ennen puhtaan epäpuhtaan lauhteen keräämistä pisaranerotin olisi hyvä puulata kunnolla.

Toukokuun ja kesäkuun aikana Harjavaltaan tullaan ajamaan 15 testierää. Jos testierät onnistuvat otetaan epäpuhtaan lauhteen Harjavallan jätevesilaitokselle kuljettaminen jatkuvaan käyttöön. Ideaalitulanteessa Harjavaltaan ei tarvitse ajaa epäpuhdasta lauhdetta, mutta liuospöhön ilmaantuessa ei ole tarvetta enää haihduttaa ylimääräistä prosessivettä elektrolyyttialtailla vaan epäpuhdasta lauhdetta pystytään lähettämään Harjavaltaan. Epäpuhtaan lauhteen kuljettaminen jää varajärjestelmäksi kaiken varalta.

LÄHTEET

Boliden kupari- ja nikkelisulfaatin valmistus 2020. Viitattu 21.3.2022.

Bolidenin www-sivut. 2022. Viitattu 16.2.2022. <https://www.boliden.com/>

Elinkeino-, liikenne- ja ympäristökeskus. Lausunto Porin kuparielektrolyysin epäpuhtaan lauhdevesien vastaanotosta Boliden Harjavalta Oy:n jätevedenpuhdistamolle. 17.12.2021. Viitattu 10.4.2022

Hannelius T. 2018. Kemian perusteet moodle kurssimateriaali. Viitattu 27.3.2022.

Karonen, K. 2022. Boliden teki ennätyksen kuparikatodin tuotannossa. Satakunnan Kansa 15.2.2022 Viitattu 16.2.2022. <https://www.satakunnankansa.fi/talous/art-2000008615143.html>

Metso:Outotec. 2021. Epäpuhtaan lauhteen neutralointi, Metso:Outotec-muistio 3.11.2021. Viitattu 4.4.2022.

Oulun yliopiston www-sivut. 2022. Viitattu 8.4.2022. https://www.oulu.fi/sites/default/files/content/johtokky_v1.7.pdf

Workday-intranet. 2022. Viitattu 16.2.2022.

