



SÄÄTÖTEKNIKAN LABORATORIO

**JATKUVATOIMISEN
LIUOSPUHDISTUKSEN PILOT-
PROSESSIN MALLINNUS JA
PROSESSIKEHITYS**

Jari Näsi
Aki Sorsa

Raportti B No 36, Helmikuu 2002

Oulun yliopisto
Säätötekniikan laboratorio
Raportti B No 36, Helmikuu 2002

Jatkuvatoimisen liuospuhdistuksen pilot-prosessin mallinnus ja prosessikehitys

Jari Näsi
Aki Sorsa

Säätötekniikan laboratorio, Oulun yliopisto,
PL 4300, 90014 Oulun yliopisto
Sähköposti: jari.nasi@oulu.fi, aksorsa@paju.oulu.fi

Tiivistelmä: Projektin tavoitteena on kyetä rakentamaan liuospuhdistuksen osana olevalle kobolttin poistoprosessille toimiva dynaaminen malli käyttäen hyödyksi epäsuoria mittauksia ja aikaisemmissa tutkimuksissa rakennettuja malleja, sekä hyödyntää tutkimustuloksia prosessin säädössä. Raportti on osa projektia ”Prosessidynamiikka toimintaolosuhteisiin mukautuvan älykkään prosessien säädön virittämiseksi” (PRODYNA), joka kuuluu osana TEKES:n rahoittamaan ”Älykkäät automaatiojärjestelmät” teknologiaohjelmaan (ÄLY).

Kokkolan Zn-tehtaan liuospuhdistuksen tavoitteena on poistaa ennen sinkin elektrolyyttistä saostusta liuksesta kaikki sinkkiä jalommat metallit. Tehtaalla on siirrytty panostamisesta ajosta jatkuvatoimiseen liuospuhdistukseen. Tämä tarjoaa mahdollisuudet hallita sekä mallintaa saostusprosessia huomattavasti entistä paremmin. Jatkuvatoimisen prosessin ajotapoja on haettu ja toimintaa testattu vuoden ajan pilot-laitteistolla, josta saatua mittausdataa on käytetty mallinnuksessa.

Muiden epäpuhtauksien lisäksi rautaryhmän metalli-ionit, erityisesti Co^{2+} ja Ni^{2+} kiihdyttävät elektrolyysissä kerrostuvan sinkin takaisinliukenemistä, johtaen sähkövirran tehokkuuden huomattavaan laskemiseen sinkin pelkistymisessä. Co:n ja Ni:n saostamisessa pelkästään sinkkijauheen käyttö ei ole tehokasta, joten lisäksi käytetään As_2O_3 , Cu^{2+} -ioneja ja aikaisempaa sakkaa, jotka nopeuttavat reaktiota. Prosessin ongelmana ovat pitkät viiveet ja harvalla näytteenottovälillä saatavat analyysitulokset. Tavoitteena on ollut löytää ne tekijät, jotka vaikuttavat liuospuhdistuksen onnistumiseen ja joilla pystytään parantamaan liuospuhdistuksen tehokkuutta. Projektin jatko-osan tavoitteena on kehittää malli, jolla pystytään ennustamaan nopeusvakioiden muutokset saatavilla olevien analyysitulosten perusteella, ennen kuin ne ovat näkyvissä puhdistusprosessin tehon heikkenemisenä.

Hakusanat: jatkuvatoiminen liuospuhdistus, kobolttinpoisto, As_2O_3 -menetelmä
lingvistiset yhtälöt, dynaaminen malli

ISBN 951-42-6626-9
ISSN 1238-9404
ISBN 951-42-7541-1 (PDF)

Oulun yliopisto
Prosessi- ja ympäristötekniikan osasto
PL 4300
90014 Oulun yliopisto

SISÄLLYSLUETTELO:

| | | |
|-----------|---|-----------|
| 1 | JOHDANTO | 1 |
| 1.1 | PROJEKTIN TAVOITTEET | 1 |
| 2 | METALLISEN SINKIN VALMISTUSMENETELMÄT /1/..... | 2 |
| 2.1 | PASUTUS..... | 3 |
| 2.2 | LIUOTUS | 3 |
| 2.3 | LIUOSPUHDISTUS | 3 |
| 2.4 | ELEKTROLYYSI..... | 3 |
| 2.5 | VALU..... | 4 |
| 3 | KOBOLTIN JA NIKKELIN SAOSTUSKINETIIKKA..... | 5 |
| 3.1 | SAOSTAMISMENETELMÄT | 5 |
| 3.2 | SAOSTUMISMEKANISMIT..... | 5 |
| 3.3 | YHDISTELMÄELEKTRODITUTKIMUS /7/ | 6 |
| 3.4 | ARSEENIN KÄYTTÄYTYMINEN | 7 |
| 4 | PERINTEINEN LIUOSPUHDISTUSMENETELMÄ | 10 |
| 4.1 | KUPARIN POISTO..... | 10 |
| 4.2 | KOBOLTIN POISTO..... | 11 |
| 4.3 | KADMIUMIN POISTO..... | 12 |
| 5 | PILOT-AJOJEN AIKANA TAPAHTUNUT KEHITYS..... | 13 |
| 5.1 | LABORATORIOANALYYSIT | 14 |
| 5.2 | PROSESSIKEHITYS..... | 14 |
| 5.3 | SYÖTTÖLIUKSEN MUUTOKSET | 15 |
| 5.4 | KUPARIN SAOSTUSTEHON LISÄÄMINEN | 16 |
| 6 | MALLINNETTAVAT MUUTTUJAT | 18 |
| 6.1 | NOPEUSVAKIOIDEN MÄÄRITELMÄT | 18 |
| 6.2 | LASKENNALLISET SAKKAOMINAISUUDET | 18 |
| 7 | MALLINNUS LINGVISTISILLÄ YHTÄLÖILLÄ | 21 |
| 7.1 | SIMULAATTORIN KÄYTTÖ MALLIEN TESTAUKSESSA | 21 |
| 8 | PILOT-AJOJEN EDETESSÄ MALLINNUKSESSA TAPAHTUNUT KEHITYS..... | 24 |
| 8.1 | MALLINNUS POTENTIOMETRIN JA ZN-SYÖTÖN PERUSTEELLA | 24 |
| 8.2 | NOPEUSVAKIOIDEN MALLINNUS LIUOS- JA SAKKAOMINAISUUKSIEN PERUSTEELLA..... | 25 |
| 8.3 | RAAKALIUOKSEN KÄYTTÖ SYÖTTÖLIUKSENA | 26 |
| 8.4 | LIETTOSUPPILON AIHEUTTAMAT SAOSTUSTEHON MUUTOKSET | 29 |
| 8.5 | JAKO ERI TOIMINTAPISTEISIIN | 31 |
| 9 | YHTEENVETO..... | 34 |
| 10 | VIITTEET..... | 36 |

1 JOHDANTO

Projektissa on keskitytty Outokummun Kokkolan sinkkitehtaan jatkuvatoimisen liuospuhdistuksen mallintamiseen. Mallinnuksen lähtökohtana on ollut tehtaalla olevan pilot-laitteiston analyysituloksista ja jatkuvista mittauksista saatu data, jota on mallinnettu Oulun yliopiston Sääteknikan laboratorion menetelmäosaamisen perusteella.

Liuospuhdistus on erittäin tärkeä tekijä elektrolyytisessä sinkin valmistusprosessissa puhuttaessa onnistuneesta ja tehokkaasta elektrolyysistä. Liuospuhdistuksen tavoitteena on säilyttää haluttu lioksen puhtaustaso kaikissa olosuhteissa. Liuospuhtaus ja puhdistuksen tehokkuus vaikuttavat tehtaan tehokkuuteen elektrolyytisen saostusreaktion virrankulutuksen sekä tehtaan omaan kiertoon menevien sinkkipöly määrien kautta. Valikoiva eri vaiheissa tapahtuva myyntikelpoisten tuotteiden saostaminen nostaa sivutuotteiden jatkojalostuskelpoisuutta ja tätä kautta myös niiden hintaa.

Jatkuvatoiminen Co-poisto on otettu tehtaalla käyttöön lokakuussa 2001, jota ennen pilot ajoilla oli silvitelty eri ajotapojen toimivuutta noin vuoden ajan. Aluksi pilot-ajaja suoritettiin muutamien päivien mittaisina ajanjaksoina, mutta prosessin vakiintumisen jälkeen päästiin suorittamaan pitempiä, useiden viikkojen mittaisia koeajoja.

1.1 Projektin tavoitteet

Tutkimus on osa projektia Prosessidynamiikka toimintaolosuhteisiin mukautuvan älykkään prosessien säädön virittämisessä (PRODYNA) ja sen tarkoituksena on aikaisemman menetelmätutkimuksen ja kehitettyjen mallien pohjalta päästä yhdistämään tarvittaessa useita eri mittautietoja määritettäessä prosessin toimintaolosuhteita ja tilaa. Lingvistisiä yhtälöitä ja sumeaa säätöä käyttämällä pyritään yksinkertaistamaan säätöratkaisuja ja yhdistämään säätimeen useiden yhtäaikaisten vaatimusten toteutus. Ongelmatilanteiden ja muuttuvien prosessiolosuhteiden tunnistamiseksi riittävän ajoissa pyritään kehittämään luotettavat mallinnusmenetelmät.

Tehtaan tavoitteena on pienentää liuospuhdistuksen kustannuksia vähentämällä takaisin kiertoon menevän sinkkijauheen, sekä muiden kemikaalien kulutusta. Toisena tavoitteena on vakauttaa prosessin toimintaa sekä parantaa sen hallittavuutta. Tätä varten pyritään muodostamaan reaaliaikainen malli, jolla pystytään ennustamaan nopeusvakioiden muutokset saatavilla olevien analyysitulosten perusteella, ennen kuin ne ovat näkyvissä puhdistusprosessin tehon heikkenemisenä. Mallinnuksen luotettavuuden salliessa pyritään tuloksien käyttöä laajentamaan myös prosessin ohjaukseen.

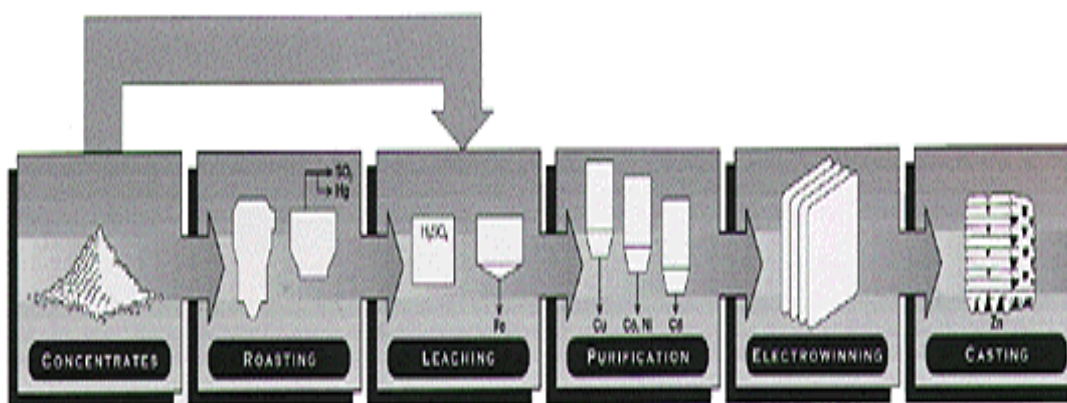
2 METALLISEN SINKIN VALMISTUSMENETELMÄT /1/

Metallista sinkkiä on perinteisesti valmistettu kahdella eri menetelmällä:

- Hydrometallurgisesti, jolloin sinkkimalmi on liuotettu ja liuospuhdistuksen jälkeen puhdas sinkki on elektrolyytisesti saostettu liuksesta.
- Pyrometallurgisesti, jolloin oksidimuodossa oleva metallikaasu on pelkistetty koksilla korkeassa lämpötilassa ja nesteyttämällä saatu epäpuhdas metalli on puhdistettu jakotislauksella.

Tässä tutkimuksessa on keskitytty vain hydrometallurgiseen sinkin valmistamiseen, koska Suomesta saatujen malmiraaka-aineiden käyttö ja sen seurauksena sinkin valmistus on keskittynyt vain elektrolyyttiseen valmistusprosessiin (Kuva 1).

Kokkolan sinkkitehtaan toiminta on käynnistynyt vuonna 1964 ja sinkinvalmistusprosessista ja sen osana olevasta liuospuhdistuksesta on julkaistu useita artikkeleja /2, 3/.



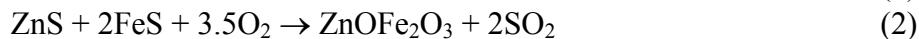
Kuva 1 Kokkolan Zn-tehtaan prosessikaavio.

Elektrolyytisesti sinkkiä valmistavilla tehtailla on käytössään maailmanlaajuisesti melko yhteneväinen prosessi, jonka päävaiheet ovat:

1. Sinkkisulfidirikasteen pasutus, jossa sulfidit muutetaan happoliukoiksi oksideiksi, ja vapautuva SO_2 käytetään rikkihapon valmistuksessa.
2. Oksidien liuotus kierrätettävään rikkihappoliuokseen, jolloin sinkkioksidit reagoivat sinkkisulfaateiksi.
3. Liuospuhdistus.
4. Sinkin elektrolyytinen pelkistäminen katodeilla ja samanaikaisesti muodostuvan rikkihapon kierrätys takaisin liuotukseen.
5. Katodeille saostuneiden sinkkilevyjen erotus, sulatus ja valu.

2.1 Pasutus

Pasutuksessa puhallettavan palamisilman happi reagoi sulfidien kanssa muodostaen oksideja, kalsiittia ja SO₂-kaasua 900-1000°C:n lämpötilassa. Osa sinkistä reagoi raudan kanssa muodostaen sinkkiferriittiä.

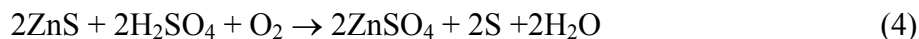


2.2 Liuotus

Sinkkioksidi liuotetaan kierrätettyyn happoon sekoitusreaktorissa 60-80°C:n lämpötilassa.



Saatava sinkkisulfaattiliuos johdetaan vielä liuospuhdistukseen ennen elektrolyysiä. Pasutteen liuotuksen lisäksi Kokkolan tehtaalla on käytössä rikasteen suoraliuotus, jossa osa rikastetusta malmista liuotetaan suoraan rikkihappoliuoksella. Sinkkisulfidin suoraliuotus seuraa yleisesti reaktioyhtälöä:



2.3 Liuospuhdistus

Liuoksesta poistetaan epäpuhtaudet ennen elektrolyysiä. Liuospuhdistus käsitellään myöhemmin tarkemmin. Liuospuhdistuksen onnistumista valvotaan prosessin eri vaiheista tehtävillä liuos- ja sakka-analyyseillä. Analyysituloksien perusteella pyritään myös kontrolloimaan ja ennustamaan, mitä muutoksia prosessissa tulee tapahtumaan ja miten niihin pitäisi reagoida.

2.4 Elektrolyysi

Sinkki pelkistetään puhtaasta sinkkiliuoksesta elektrolyytisesti katodina toimivalle alumiinilevyille. Prosessissa hajoaa lisäksi vettä, jolloin samalla muodostuu happea ja rikkihappoa. Rikkihappo kierrätetään takaisin liuotusvaiheeseen.



2.5 Valu

Katodille saostunut sinkkikerros irrotetaan, sulatetaan ja siihen lisätään eri käyttötarkoitusten vaatimia lisäaineita. Lopuksi metallinen sinkki valetaan erilaisiin standardoituihin muotoihin.

3 KOBOLTIN JA NIKKELIN SAOSTUSKINETIIKKA

3.1 Saostamismenetelmät

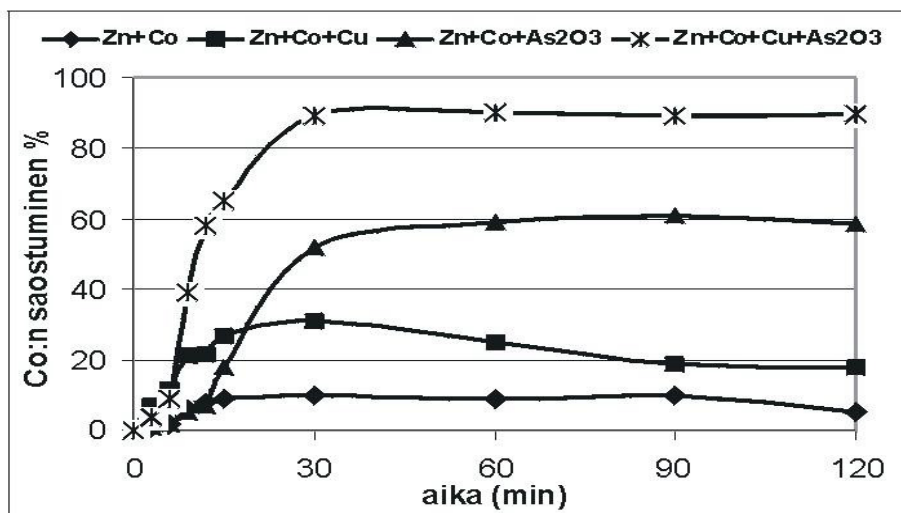
Muiden epäpuhtauksien lisäksi erityisesti rautaryhmän metalli-ionit Co^{2+} ja Ni^{2+} , kiihdyttävät elektrolyysissä kerrostuvan sinkin takaisinliukenemistä, johtaen sähkövirran tehokkuuden huomattavaan laskuun. Metallisella sinkkijauheella tehtävässä epäpuhtauksien saostamisessa muut metalliset epäpuhtaudet, kuten Cu ja Cd, saadaan saostettua helposti. Kuitenkin yksinään sinkkijauheen lisäys ei ole tehokasta saostettaessa rautaryhmän metalleja. Tämän seurauksena Co:n ja Ni:n saostamisessa käytetään sinkkijauheen lisäksi kupari-ioneja ja vaihtoehtoisesti joko As_2O_3 , Sb-oksidiä, Te-oksidiä tai elohopeaa. /6/ Näistä yleisimmät käytössä olevat tavat ovat arseeni- tai antimonitrioksidin käyttö, joilla molemmilla saavutetaan omat etunsa/9/.

3.2 Saostumismekanismit

Aikaisemmin on uskottavimpana saostumismekanismina pidetty metalliyhdisteen (Co_xCu_y) muodostumismekanismin kautta tapahtuvaa saostumista. Kuitenkin rautaryhmän metallit saostuvat yksinäänkin hyvin liuoksessa, jossa on Cl^- tai SCN^- -ioneja /8/. Tämän mukaan reaktion ajava voima on riittävän suuri koboltin saostumiseksi, vaikka liuoksessa ei olekaan As_2O_3 ja Cu^{2+} -ioneja ja on järkevämpää ajatella, että As_2O_3 ja Cu^{2+} katalysoivat kineettisesti tukahdutettua Co:n saostumista.

Tutkimusten mukaan Zn^{2+} -ionien läsnäolo siirtää rautaryhmän metallien saostumispotentiaalia epäjalompaan suuntaan, jolloin rautaryhmän metallit alkavat saostua vasta tasapainopotentiaalissa sinkin kanssa ja tämä on suoraan vastuussa erittäin hitaasta saostumisnopeudesta /8/.

Testattaessa Co:n saostumisnopeuksia $80\text{ }^\circ\text{C}$ Zn-sulfaatti liuoksessa havaittiin Co:n saostumisen olevan maksimissaan 10 %, kun liuokseen lisättiin yksinään Zn-jauhetta. Lisättäessä Zn-jauhetta liuokseen, joka sisältää myös Cu^{2+} -ioneja saatiin Co:sta saostumaan 30% 30 minuutin aikana, josta saostumisprosentti pieneni takaisin 20 %:iin sinkkisyöttöä edelleen jatkettaessa. Kun liuokseen lisättiin Cu^{2+} asemesta As_2O_3 saostui Co:ta 60%, eikä takaisinliukenemistä havaittu. Liuoksesta, jossa oli sekä Cu^{2+} ja As_2O_3 saostui noin 90% Co:sta (Kuva 2). Nopeimmin liuoksesta saostuivat Cu^{2+} (välitön saostuminen heti sinkkijauheen lisäyksen jälkeen) ja As. Co puolestaan saostui hitaammin kuin Cu ja As /7/.



Kuva 2 Koboltin saostumisen aikariippuvuus Zn-sulfaattiliuoksessa 80°C lämpötilassa /7/Modifioitu.

Tämän mukaan sinkkirakeiden yhteyteen saostunut Cu toimisi Co^{2+} :lle uutena katodisena alustana, jolle Co voi saostua helpommin. Toisaalta As_2O_3 ei ainoastaan vaimenna saostuneen kuparin takaisinliukenemistä, vaan myös katalysoi reaktiota edistäen Co:n saostumisnopeutta /7/.

3.3 Yhdistelmäelektroditutkimus /7/

Saostumisreaktiota on tutkittu mittaamalla yhdistelmäpotentiaalın arvoja Zn-Cu-levyelektrodien välillä käyttäen pienois-pyyhkäisymittaus elektrodia As_2O_3 ja Cu^{2+} -ioneja sisältävässä Zn-sulfaatti liuoksessa. Lisäksi koboltin ja arseenin jakaantumista ja kemiallisia suhteita on tutkittu Zn-Cu elektrodiparin pinnalle syntyneessä saostumassa.

Kuparin käyttäytymisen selvittämiseksi saostumista tutkittiin mittaamalla yhdistelmä potentiaalın arvoja Zn-Cu yhdistelmäelektrodin pinnalla Zn-sulfaatti liuoksessa (Kuva 3). Tuloksina saatiin potentiaaleiksi puhtaassa Zn-sulfaattiliuoksessa:

$$\text{Pot} = -0.74 \text{ V Zn-alueella}$$

$$\text{Pot} = -0.66 \text{ V Cu-alueella}$$

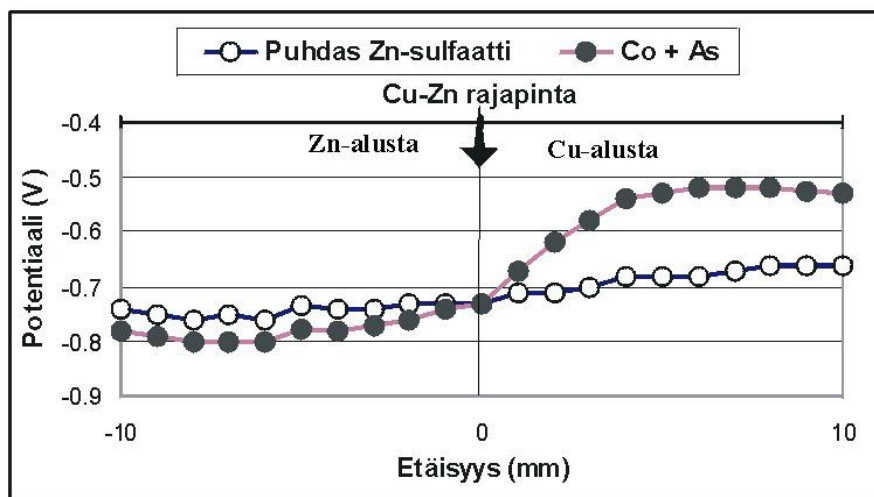
⇒ Zn toimii anodina ja hapettuu Zn^{2+} :ksi samalla, kun Cu:lla vapautuu H_2 .

Kun liuoksessa lisäksi mukana on Cu^{2+} ja As_2O_3 :

$$\text{Pot} = -0.80 \text{ V Zn-alueella}$$

$$\text{Pot} = -0.52 \text{ V Cu-alueella}$$

⇒ Cu-alustalla potentiaali on siirtynyt jalompaan suuntaan

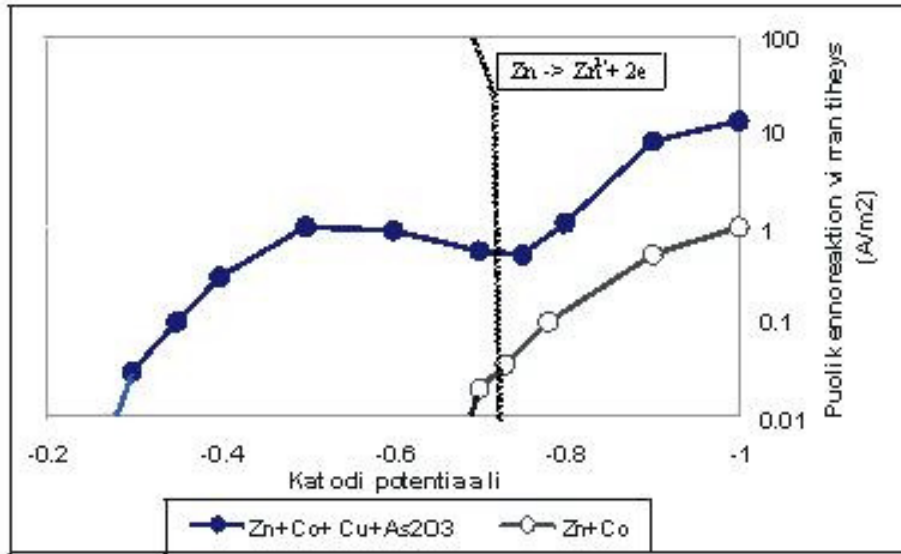


Kuva 3 Mikroelektrodi tekniikalla mitattuja potentiaaliarvoja etäisyyden funktiona Cu-Zn yhdistelmäelektrodin rajapinnalla /7/modifioitu.

Röntgenanalyysissä koboltin ja arseenin havaittiin kerrostuneen Cu-alustan pinnalle, niin, että koboltti konsentroitui erityisesti lähelle Zn-Cu rajapintaa. Vastaavasti Zn-alustalla ei havaittu kerrostumista. Kemiällisen analyysin mukaan koboltti oli pelkistynyt metalliseen muotoon, mutta arseeni oli olemassa sekä metallisessa että oksidimuodossa (osa arseenista on pelkistyneenä).

3.4 Arseenin käyttäytyminen

Koboltin elektrolyyttistä pelkistämistä Zn-sulfaattiliuoksessa on tutkittu eri virran tiheyksillä mitatuilla katodipotentiaaleilla. Sinkin liukeneminen/saostuminen alkaa sen tasapainopotentiaalissa (-0.754 V vs. NVE) ja jatkuu eri virran tiheyksillä ilman erityisiä muutoksia. Zn-sulfaattiliuoksessa, joka sisältää As_2O_3 ja Cu^{2+} , Co aloittaa sähkökemiallisen saostumisensa sen tasapainopotentiaalissa (-0,323 V vs. NVE). Toisaalta, kun liuoksessa on ainoastaan kobolttia ja sinkkiä, Co:n sähkökemiallisen saostumisen alkaminen alenee merkittävästi ja sen saostumispotentiaali laskee lähes tasapainoon sinkin kanssa (Kuva 4). Tämä saostumispotentiaalinen aleneminen tasolle, jolla tapahtuu sekä sinkin että koboltin saostuminen, onkin syynä koboltin hitaalle saostumiselle /7/.



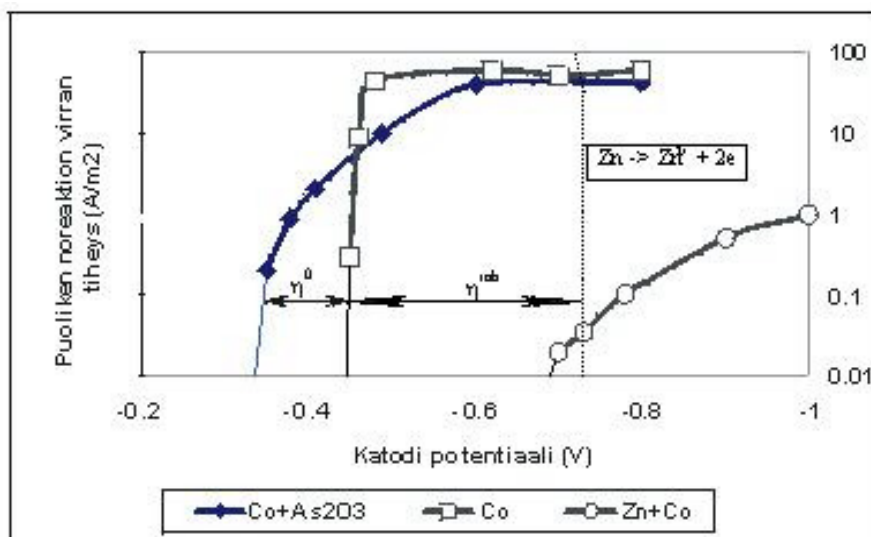
Kuva 4 Puolikennoreaktiokäyrät koboltin saostumiselle ja anodilla tapahtuvalle sinkin liukenemiselle Zn-sulfaattiliuoksessa 80 °C lämpötilassa /7/modifioitu.

Metalleista, jotka voidaan sähkökemiallisesti saostaa suoraan vesiliuoksista, ainoastaan rautaryhmän metalleilla on havaittavissa synnynnäinen saostumisen yli potentiaali, ts. rautaryhmän metallit alkavat saostua vasta potentiaaleissa, jotka ovat useita volttien kymmenyksiä pienempiä kuin niiden tasapainopotentiaalit. Muiden prosessissa tärkeiden poistettavien metallien, kuten Cu, Cd ja Zn saostuminen tapahtuu niiden tasapainopotentiaaleissa.

Koboltin elektrolyyttinen saostaminen liuoksesta, joka ei sisällä sinkkiä, alkaa noin 0.15 V alhaisemmassa potentiaalissa kuin tapauksessa, jossa mukana on myös As₂O₃ (Kuva 5). Kuvassa ovat mukana myöskin anodina olevan sinkin polarisaatiokäyrä (Zn²⁺-vapaa liuos) sekä koboltin saostumiskäyrä (Zn²⁺-sulfaatti liuos) /7/.

Ylipotentiaali rautaryhmän metallien kerrostumisen alkamisessa (ero tasapainopotentiaalın ja saostumispotentiaalın välillä), rakentuu synnynnäisestä saostumisen yli potentiaalista η^0 ja yli potentiaalista η^{inh} . η^0 johtuu rautaryhmän metallien moniaskel-pelkistysmekanismista ja ennen kaikkea pelkistysmekanismın hitaimmasta vaiheesta /4/. Tämän mekanismin mukaan rautaryhmän metallien saostumispaikat katodilla ovat rajalliset ja saostumisen aikana tapahtuu helpommin polarisoitumista, kun saostumispaikat on miehitetty muiden liuoksesta saostuneiden ionien toimesta.

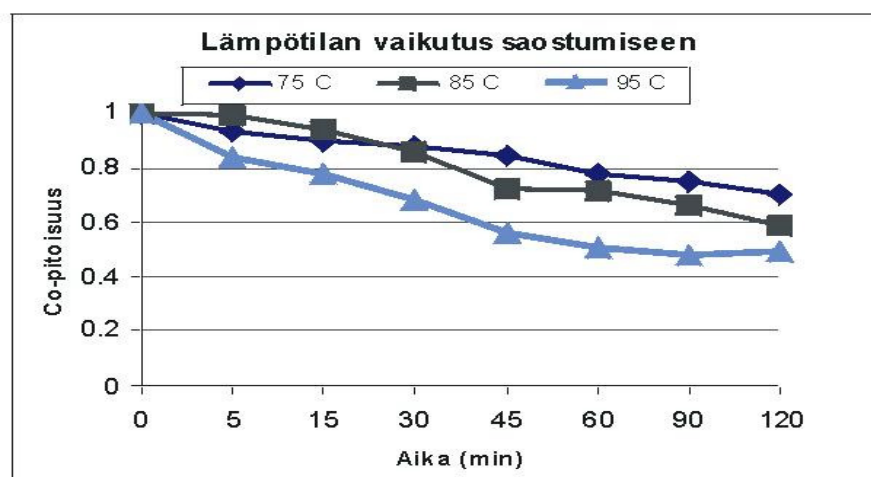
η^{inh} puolestaan on yli potentiaali, joka syntyy Zn-hydroksidin katodille tapahtuvan absorboitumisen seurauksena. Täten yli potentiaalın alentamisen pitäisi suosia saostumista. Saostusprosessissa As₂O₃ ja Cu²⁺ toimivat katalyyttinä alentaen näitä yli potentiaaleja suosien koboltin ja nikkelin saostumista (Kuva 4). Saostunut kupari näyttää tarjoavan aktiivisia saostumisalustoja Co:n saostumista varten /7/.



Kuva 5 Puolikenoreaktiot koboltin saostumiselle ja anodilla tapahtuvalle sinkin liukenemiselle Zn^{2+} vapaassa liuoksessa /7/modifioitu.

Rautaryhmän metallien minimisaostumisylipotentialiaali η^0 alenee siirryttäessä korkeampiin lämpötiloihin. Raudalla η^0 tippuu lähes nollaan 70 °C lämpötilassa sekä nikkelillä ja koboltilla 100 °C lämpötilassa, joten lämpötilan nostolla on positiivinen vaikutus koboltin saostumiseen (Kuva 6) /6/. Olettaen, että η^0 pystytään eliminoimaan lämpötilaa nostamalla, pitäisi rautaryhmän metallien käyttäytyä prosessiolosuhteissa (>80 °C) kuten muutkin metallit.

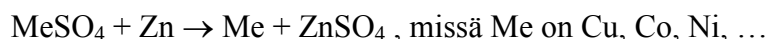
Saostumisprosessille optimaaliseksi pH:ksi on määritetty 4. Tämä pätee ainakin siinä tapauksessa, kun prosessissa ei käytetä katalyyttejä /6/. Lisäksi As_2O_3 :lla on taipumus siirtää vedyn polarisaatiokäyrää epäjalompaan suuntaan ja näin pienentää vedyn muodostumista saostusreaktion aikana /7/.



Kuva 6 Lämpötilan muutosten vaikutus koboltin saostumiseen (pH 4.0, Zn 5.0g/l, ei katalyyttejä) /6/.

4 PERINTEINEN LIOSPUHDISTUSMENETELMÄ

Kokkolassa käytössä olevassa liospuhdistusmenetelmässä haitallisten alkuaineiden poisto tehdään kolmessa vaiheessa hydrometallurgisesti käyttäen sinkkipulveria ja arseenitrioksidia. Ensimmäisessä vaiheessa erotetaan osa kuparista. Toisessa vaiheessa liuksesta saostetaan loppu kupari, koboltti, nikkeli, germanium ja antimoni. Kadmium poistetaan viimeisessä vaiheessa. Kappaleessa esitetyt reaktioyhtälöt ovat peräisin tehtaan puhdistamon käyttöohjeista. Sementointi sinkkijauheen avulla seuraa yleisesti kaavaa:

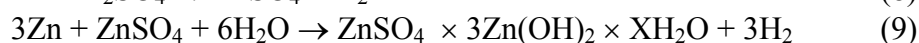
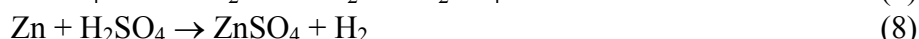


4.1 Kuparin poisto

Pääosa kuparista saostetaan liospuhdistuksen ensimmäisessä vaiheessa sinkkipulverin avulla. Loppuosaa kuparista jätetään liospuhdistuksen toiseen vaiheeseen reagenssiksi auttamaan kobolttin poistossa. Liukseen jätettävän kuparin pitoisuutta on vaihdeltu 50 ja 200 mg/l välillä ajotilanteista riippuen. Kuparin poistossa sinkki liukenee ja kupari saostuu elementtikupariksi, samalla kun saostunut kupari saostaa edelleen liukoista kuparia kuparioksiduuliksi. Samalla vapautuu myös vetyä sinkkipulverin rikkihappoon liukenemisen seurauksena.

Kadmium saostuu samalla tavalla kuin kupari sinkkipölyn avulla. Kadmium alkaa saostua kuitenkin vasta, kun kuparitaso on laskenut tietylle tasolle. Tästä syystä kuparinpoiston Cu^{2+} -pitoisuus on pidettävä lopussa yli 100 mg/l. Samoin BT:n pitäminen tasolla 1-2,5 edesauttaa kadmiumin pysymistä lioksessa ja nostaa samalla kuparisakan kuparioksiduulipitoisuutta.

Kuparinpoisto tapahtuu seuraavien reaktioiden mukaisesti:



Summareaktio (6) + (7):

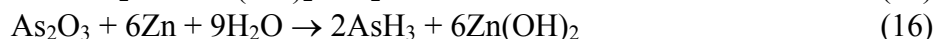
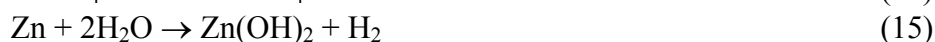
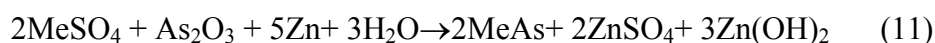


Korkea raakaliuksen kuparipitoisuus voimistaa kuparioksiduulin muodostumistaipumusta ja samalla saostusreaktion reaktionopeutta ja vähentää sinkkijauheen kulutusta. Liospuhdistuksen kloorin poiston kannalta reaktio (7) on tärkeä.

Kuparipoistovaihe toimii myös kloridin output –vaiheena, jolloin liuoksessa oleva kloridi saostetaan kuparipoiston alitteessa olevan kuparioksiduulin avulla. Kloridien saostumisen kemialla ei ole erikseen tutkittu, mutta niiden oletetaan saostuvan joko CuCl ja/tai CuCl₂-yhdisteinä. Prosessissa osin takaisin kierrätettävä sakka koostuu mm seuraavista yhdisteistä: CuO, CuCl ja Cu₂O. Kloridipoistovaiheen jälkeen suodoksen pH nostetaan takaisin alkuperäiseen arvoonsa ammoniakalisäyksellä. Paluuhapon muodossa lisätty happo neutraloituu.

4.2 Koboltin poisto

Koboltinpoistossa liuoksesta saostetaan loppu kupari, koboltti, nikkeli, germanium ja antimoni. Liuokseen syötetään sinkkipulverin lisäksi arseenitrioksidia. Koboltinpoisto seuraa reaktioita:



Panostoimisessa koboltin poistossa reaktiot (13) ja (14) tapahtuvat reaktorin täytön aikana, kun potentiaali ei vielä ole tarpeeksi alhainen reaktioita (11) ja (12) varten. Reaktiot (15) ja (16) ovat ei-toivottuja sivureaktioita, jotka tapahtuvat, kun sinkkipulveria on ylimäärin tarjolla. Saostumisnopeutta ei siis voida lisätä kasvattamalla sinkin syöttöä, sillä ylimääräinen sinkki reagoi ei-halutulla tavalla. Yleisesti saostumisnopeudelle voidaan esittää yhtälö:

$$-\frac{dC}{dt} = k \frac{A}{V} \cdot C, \text{ missä} \quad (17)$$

$\frac{dC}{dt}$ on saostumisnopeus,

k on saostumisnopeusvakio,

A on saostus pinta-ala,

V on reaktiotilavuus ja

C on saostettavan epäpuhtauden konsentraatio.

Saostumisnopeusvakion k riippuvuus prosessiolosuhteista vaihtelee eri epäpuhtauksilla: koboltilla, nikkelillä ja germaniumilla se riippuu lämpötilasta ja saostuspotentiaalista, ja antimonilla vain lämpötilasta. Antimonin kohdalla on myös huomattava se, että antimoni esiintyy liuoksessa sekä viiden että kolmen arvoisena ja näistä viidenarvoisen on ensin pelkistytävä kolmenarvoiseksi, ennen kuin se voi saostua.

Saostusnopeusvakion riippuvuus potentiaalista on rajallinen ja saavuttaa maksiminsa noin -600 - -620mV välillä. Käytännössä saostuspinta-alan sijasta käytetään sakkapitoisuutta, vaikka se ei olekaan lineaarinen funktio pinta-alasta. Vanha koboltisakka toimii reaktorissa sinkkipulverin ohella reaktiota ajavana voimana, joten sen määrän mittaaminen on prosessin hallittavuuden kannalta tärkeää. Saostusnopeutta voikin parhaiten nostaa lisäämällä reaktorin sakkamäärää tai sakan laatua sekä nostamalla reaktorissa vallitsevaa lämpötilaa.

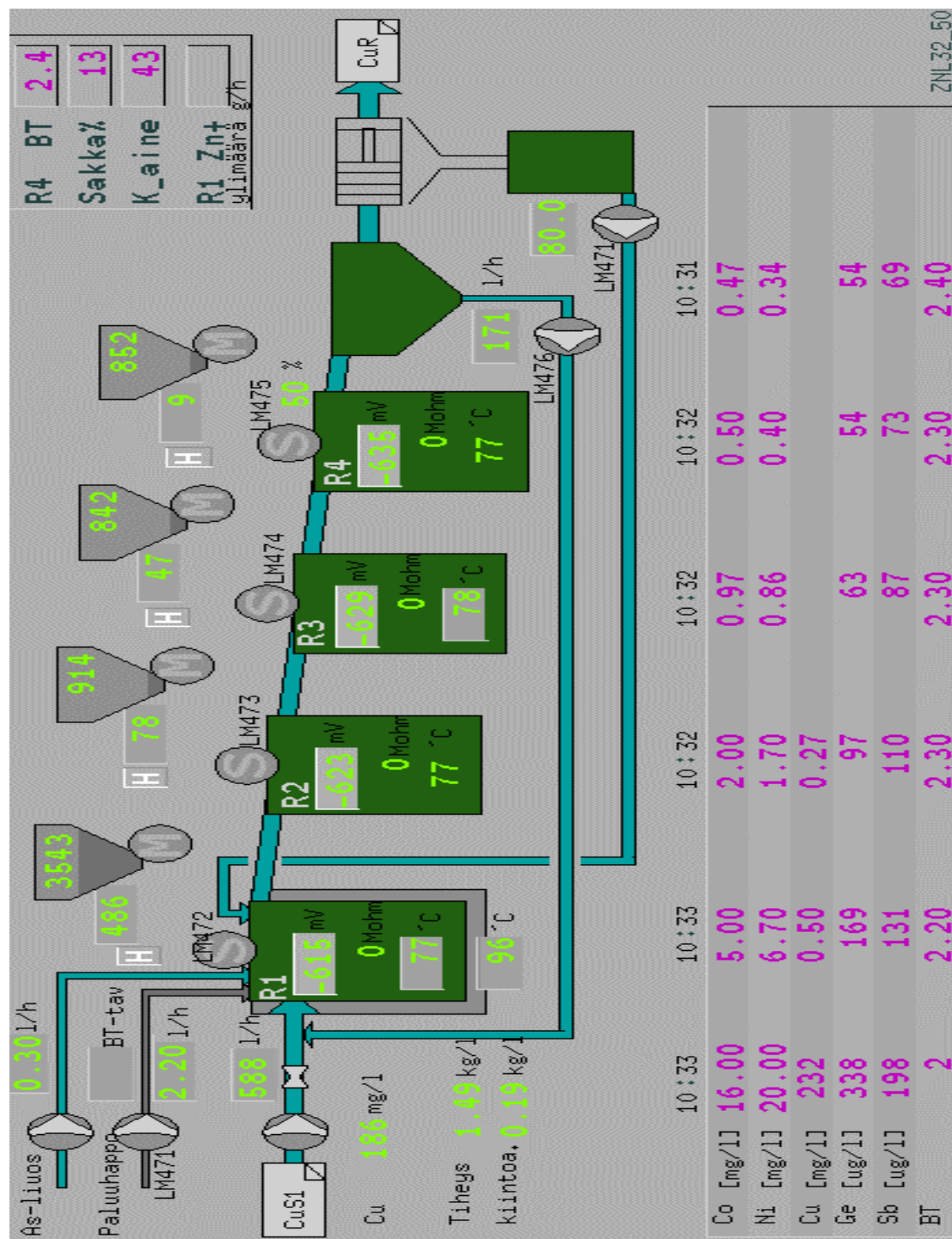
4.3 Kadmiumin poisto

Liuospuhdistuksen viimeisessä vaiheessa liuos sisältää vielä kadmiumia noin 800 mg/l ja talliumia noin 3 mg/l, jotka saostetaan leijupatjareaktoreissa sinkkipulverin avulla. Kadmiumin poisto seuraa yleisesti reaktiota: /3/



5 PILOT-AJOJEN AIKANA TAPAHTUNUT KEHITYS

Pilot-laitteisto koostuu neljästä sarjaan kytketystä tilavuudeltaan 580 litran kokoisesta sekoitusreaktorista ja näiden jatkona olevasta 250 litran suuruisesta sakeuttimesta. Syöttövirtaus on noin 650 litraa tunnissa ja sakeuttimelta tuleva alitteen palautusvirtaus noin 220 litraa tunnissa (Kuva 7).



Kuva 7 Tutkimuksessa käytettävä pilot-laitteisto.

5.1 Laboratorioanalyysit

Pilot-laitteistolla testattavassa jatkuvatoimisessa koboltin poistossa otetaan liuosnäytteet jokaisesta reaktorista, sekä yksi yhteinen sakkanäyte, tavallisesti kerran vuorokaudessa. Tihennetyllä näytteenotolla näytteet otetaan joka kuudes tunti.

Liuosnäytteistä, sopivasti laimennettuina pitoisuusalueelle $>1 -2$ mg/l, analysoidaan Al, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Si, Ca suoraan ICP atomiemissiospektrometrillä (ICP = induktiivisesti kytketty plasma). As ja Sb, joiden pitoisuus on <1 mg/l, analysoidaan ns. hydriditeknikalla ICP atomiemissiospektrometrillä.

Ge analysoidaan liuosnäytteistä saostamalla se orgaanisella reagenssilla. Saostuma suodatetaan membraanisuodattimella ja kuivatusta suodattimesta analysoidaan Ge röntgenfluoresenssianalysointilaitteella. Liuosnäytteissä, joissa Co ja Ni pitoisuusalue on $<1-2$ mg/l. ko. elementit saostetaan yhtäaikaan orgaanisilla reagensseilla. Saostuma suodatetaan selluloosasuodattimelle ja kuivatetaan. Tästä saostumasta analysoidaan ko. elementit röntgenfluoresenssianalysointilaitteella.

Kolmearvoinen rauta (Fe^{3+}) analysoidaan fotometrisesti aallonpituudella 510 nm. BT analyysi tehdään automaattititraattorilla takaisintitrauksena. Tällöin lisätään näytteeseen ensin tunnettu määrä H_2SO_4 -liuosta, jonka jälkeen ylimäärä happoa titrataan NaOH-liuoksella indikaattorin muutospisteeseen. Liuosnäytteiden BT luku kuvaa liuoksen kykyä puskuroida happolisäystä ja aiheutuu käytännössä liuoksen sisältämistä ns. emäksisistä Zn-sulfaateista.

Sakkanäytteet analysoidaan röntgenfluoresenssianalysointilaitteella tekemällä briketti jauhetusta näytteestä. Tästä briketistä saadaan analysoitua suoraan yhdellä kertaa Al, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ge, As, Cd, Sb, Si, Ca.

5.2 Prosessikehitys

Ensimmäiset lyhyet pilot-ajot käytettiin oikean prosessilämpötilan selvittämiseen ja vakiinnuttamiseen sekä tarpeeksi voimakkaiden sekoituslaitteistojen testaamiseen. Reaktoreita ajettiin aluksi sinkin syötön perusteella, jolloin pyrittiin löytämään sopiva vakiona syötettävä sinkkimäärä, mutta varsin pian siirryttiin potentiometrin perusteella tapahtuvaan sinkin syötön ohjaukseen. Sakan määrän vaikutusta saostumisen tehokkuuteen testattiin vähentämällä sakan määrää huomattavasti ja antamalla sakkaa kertyä asteittain lisää takaisin reaktorikiertoon, samalla kun pyrittiin selvittämään, mitkä tekijät prosessissa vaikuttavat sakan laatuominaisuuksiin.

Pilot-ajojen edetessä optimaalisia saostusolosuhteita haettiin myös muuttamalla sekä syöttöliuosta että tehostamalla saostumispinnan muodostumista ylimääräisen liettosuppilon avulla.

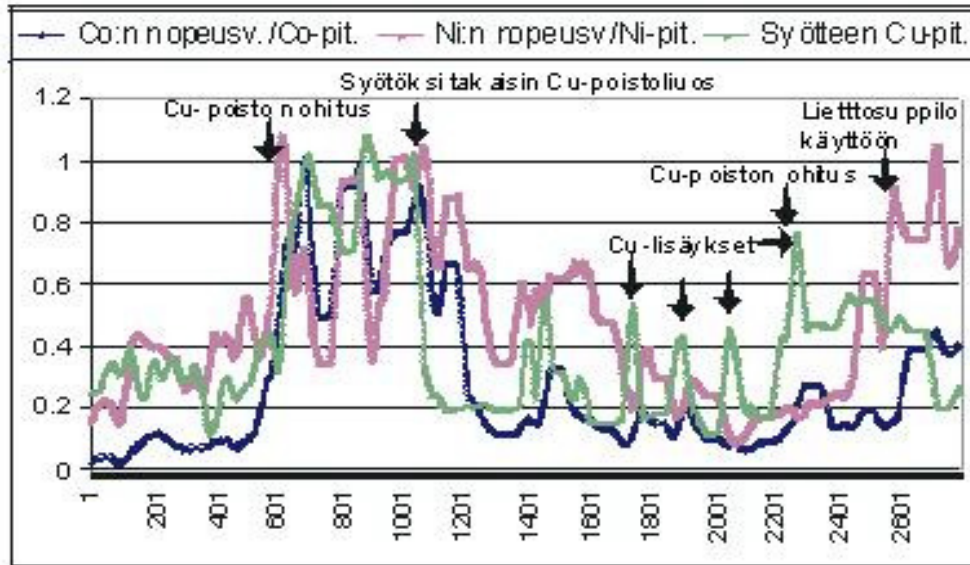
5.3 Syöttöliuoksen muutokset

Tutkimuksen seuraavana vaiheena oli reaktoreihin tulevan syöttöliuoksen ottaminen suoraan raakaliuoksesta. Tällöin ohitetaan kuparin poistoprosessi ja puhdistukseen tulevan liuoksen Cu-pitoisuudet olivat suurempia ja vaihtelivat huomattavasti enemmän.

Siirryttäessä ensimmäisen kerran raakaliuoksen käyttöön, paranivat ensimmäiselle reaktorille lasketut nopeusvakiot välittömästi lähes kymmenkertaisiksi aiheuttaen totaalisen saostumisen jo tässä reaktorissa. Kun syöttöliuokseksi palautettiin takaisin Cu-poistosta saatava liuos, nopeusvakiot palautuivat takaisin raakaliuoksen käyttöä edeltäneeseen tilaan noin viikon kuluessa. Tämän jälkeen tutkittiin kuparipitoisuuden vaikutusta nopeusvakioihin lisäämällä kuparia ajoittain syöttöliuoksen mukana. Lisäyksen seurauksena nopeusvakiot nousivat jonkin verran, muutoksien jäädessä kuitenkin suhteessa huomattavasti heikommiksi (Kuva 8).

Vaihdettaessa toisen kerran syötöksi raakaliuos kohosi Co:n nopeusvakio huomattavasti ensimmäistä kertaa hitaammin ja vähemmän. Toisaalta Cu-pitoisuudet eivät raakaliuoksessa olleet kuin noin 50% siitä mitä ne olivat olleet ensimmäisellä kerralla.

Nikkelin nopeusvakio kohosi myöskin nopeasti vaihdettaessa ensimmäisen kerran raakaliuoksen syöttöön. Nopeusvakio laski rauhallisesti takaisin alemmalle tasolle useamman viikon kuluessa, eikä siihen ollut näkyvää vaikutusta syötteeseen tehdyillä lyhytaikaisilla Cu-lisäyksillä (Kuva 8). Vaihdettaessa toisen kerran syötteeksi raakaliuos, nopeusvakio kohosi nopeammin ja voimakkaammin kuin koboltilla mutta kuitenkin huomattavalla viiveellä verrattuna ensimmäiseen kertaan. Osaltaan positiiviseen muutokseen vaikutti syötteen perusteella laskettuun tavoitearvoon verrattuna liian alhainen As-pitoisuus (Kuva 9). Arseenin vaikutus ei ole vielä nähtävissä tästä syöttöliuoksien pitoisuus kuvaajasta, mutta kun nikkelin nopeusvakio piirretään samaan kuvaajaan sakan As-pitoisuuden kanssa saadaan nikkelin nopeusvakion kasvulle selkeä käänteinen korrelaatio sakan As-pitoisuuden kanssa.



Kuva 8 Puhdistusprosessissa tapahtuneet Cu-pitoisuuksien vaihtelut sekä Co:n ja Ni:n nopeusvakiot.

5.4 Kuparin saostustehon lisääminen

Viimeisimpänä vaiheena testauksessa oli liettosuppilon lisääminen ensimmäisen sekoitusreaktorin yläpuolelle. Liettosuppiloon johdetaan takaisin kiertoön palautuva alite, puhdistettava liuos, sinkkijauhe sekä osan ajasta As-liuos. Liettosuppilon läpimenoajaksi muodostuu noin 3 sekuntia, liuoslämpötilan ollessa 50-60 °C, eli hieman reaktorien lämpötilaa alempi. Zn-jauheen suuren määrän takia suppilon pH-taso on luultavimmin korkeampi kuin reaktoreissa. Näiden ominaisuuksien takia kuparin saostuminen luultavimmin tehostuu ja emäksisten kuparisuolojen syntyminen mahdollistuu. Tämän seurauksena päästään reaktorissa jo pienemmällä syöttöliuoksen Cu-pitoisuuksilla hyviin saostustuloksiin (Kuva 8).

Nikkelillä puolestaan ei ole varmuutta johtuiko nopeusvakioiden kasvu pääosin 1. reaktoriin syötetyn As-liuoksen (kuparipitoisuuden suhteen) alhaisista määristä ja näiden seurauksena syntyneistä sakan normaalia alhaisemmista As-pitoisuuksista vai liettosuppilosta (Kuva 9). Kokonaisuutena nikkelin nopeusvakioon merkittävimmin vaikuttavaksi muuttujaksi muodostuu kuitenkin sellainen olosuhteiden muutosten yhdistelmä, jota ei näillä analyysituloksilla pystytä kuin osittain selittämään.



Kuva 9 As-syötön ja sakan As-pitoisuuden korrelaatio nikkelin nopeusvakion kanssa.

6 MALLINNETTAVAT MUUTTUJAT

Prosessin mallinnuksessa on testattu useita lähestymistapoja, joissa kaikissa pohjana on ollut saatavilla oleva mittausdata, jota on lähdetty käsittelemään edelleen prosessin tilan selvittämiseksi. Tutkimuksessa on pääasiallisesti pyritty mallintamaan saostettavien komponenttien pitoisuuksien muutoksista laskettavia nopeusvakioita. Selittävinä tekijöinä on testattu sekä suoraan analyysitulosten perusteella saatuja pitoisuusvaihteluja, sekä erilaisia laskennallisia suureita, jotka on käsitelty kappaleessa 9.

Oman ongelmansa muodostivat toisiinsa sidoksissa olevat ominaisuudet, esim. mallinnettaessa koboltin nopeusvakioita päädyttiin jättämään muuttujista pois sekä koboltin että nikkelin liuosanalyytit (koboltin pitoisuuksia käytetään nopeusvakion laskennassa ja nikkeli käyttäytyi aina hyvin samanlaisesti koboltin kanssa).

6.1 Nopeusvakioiden määritelmät

Saostumisen tehokkuuden selvittämiseksi laskettiin reaktorikohtaisesti jokaiselle saostettavalle alkuaineelle nopeusvakio kaavalla:

$$\frac{(\text{Reaktorin } x \text{ alkuaineen } a \text{ pitoisuus} - \text{reaktorin } x+1 \text{ alkuaineen } a \text{ pitoisuus}) * \text{tulovirtaus tunnissa}}{\text{reaktorin } x+1 \text{ alkuaineen } a \text{ pitoisuus} * \text{reaktorin tilavuus} * 60 \text{ min}}$$

Tällöin nopeusvakion yksiköksi saadaan 1/min. Tätä nopeusvakioita käytettiin pääasiallisesti mallinnettavana suureena, mutta lisäksi pitoisuusvaihteluiden aiheuttamien muutosten poistamiseksi laskettiin myös nopeusvakio/saostettavan alkuaineen alkuperäinen pitoisuus (1/(min*mg/l)).

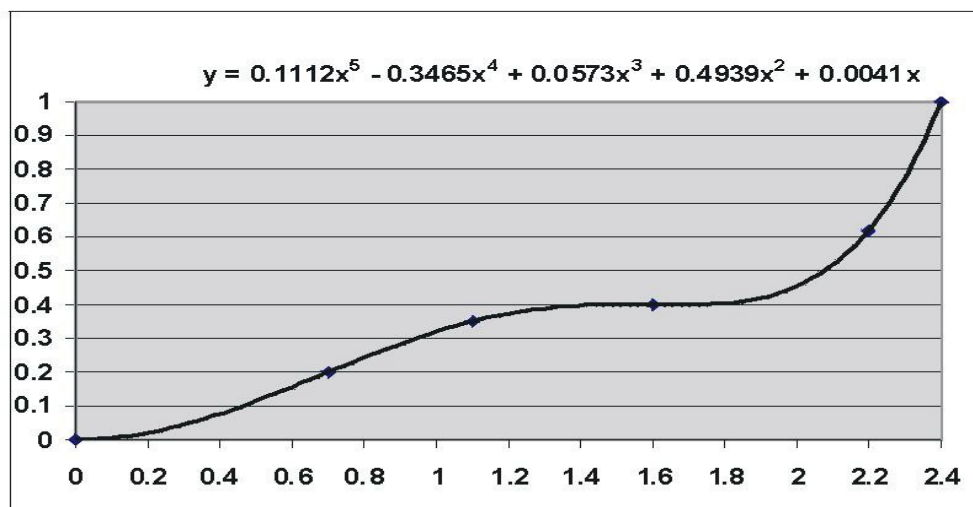
Nopeusvakiosta saadaan laskettua edelleen sakan neliöllisen pinta-alan teho (1/min*m²), kun tiedetään kiintoainepitoisuus ja sakan ominaispinta-ala. Tämä ei kuitenkaan ole kovin mielekäs, koska aikaisempien tutkimusten mukaan jo kohtuullisen pienet sakkamäärät (alle 5 %) riittävät hyvän liuospuhtauden aikaansaamiseen /3/. Tällöin sakan ominaisuudet, kuten sopivan pieni raekoko ja hyvä flokkiutuvuus ja sen seurauksena sakan laskeutustestissä saatava nopea sakan laskeutuminen mittalasin pohjalle nousevat tärkeämpään asemaan kuin sakan lopullinen määrä. Sakan tehoa neliometriä kohti päästäänkin luultavimmin käyttämään tutkimuksessa optimoitavana suureena vasta, kun muista, etupäässä sakan laatuun liittyvistä ongelmista on päästy eroon.

6.2 Laskennalliset sakkaominaisuudet

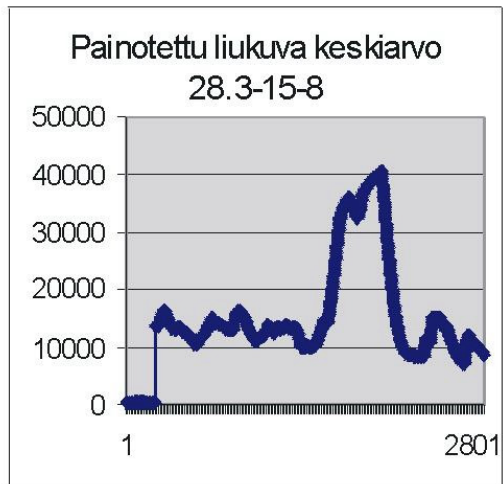
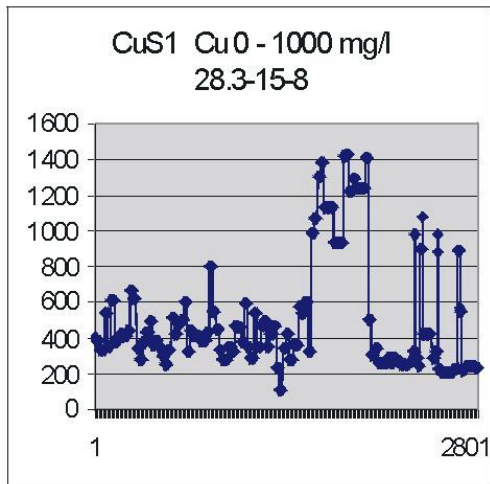
Mallinnuksessa liuosominaisuuksien lisäksi käytettävät sakan analyysitulokset ovat osaltaan harhaanjohtavia, koska kun pääasiallisena saostuvana komponenttina olevan kuparin (50-65% sakasta) määrä kasvaa voimakkaasti, pienenevät muiden suhteelliset osuudet, vaikka todelliset saostumismäärät pysyisivätkin vakioina. Tällöin nopeusvakioiden muutoksia hyvin kuvaavat sakan alkuainepitoisuuksien yhdistelmät eivät ole todellisia.

Sakka-analyysi on totaalianalyysi, joten sakkarakeiden sisäosien koostumus näkyy analysituloksissa, vaikka vaikutusta saostumiseen on vain sakan aktiivisella pintaosalla. Sakkarakeiden pinta-osien koostumus voi vaihdella huomattavan nopeasti, mutta osittaisliuotuksella tehtävä rakeiden pintaosien analysointi ei raekoon ajoittaisen vaihtelun vuoksi anna luotettavia tuloksia.

Sakan ”reaaliaikaisten pintaominaisuuksien” selvittämiseksi laskettiin saostuvien komponenttien osalta tuloliuoksen ja neljännen reaktorin analysituloksien erotuksesta todellinen reaaliaikainen saostuma ja siitä edelleen painotetulla liukuvalla keskiarvolla sakan pintaosan koostumus. Painotuksessa sadan tunnin takainen arvo sai painokertoimen 0.01 ja viimeisin arvo painokertoimen 1 muutoksen ollessa tällä välillä lineaarinen. Kuparin tapauksessa testattiin myös 10 vuorokauden ajalta vaikuttavan painotuskäyrän käyttöä (Kuva 10), jolloin saatiin pidemmän aikaa vaikuttava, mutta edelleenkin kasvaviin pitoisuuksiin nopeasti reagoiva vaste (Kuva 11). Tällä käyräsovituksella saatiin kuparin ja Co:n nopeusvakioiden välinen korrelaatio kohoamaan hieman verrattuna sadan tunnin ensimmäisen asteen liukuvan keskiarvon käyttöön. Muiden saostettavien komponenttien mallinnuksessa tästä käyräsovituksesta ei kuitenkaan ollut saatavissa lisähyötyä, joten päädyttiin käyttämään 100 tunnin käyräsovitusta saostuville komponenteille ja sinkkijauheelle 50 tunnin painotettua lineaarista liukuvaa keskiarvoa.



Kuva 10 Syöttöliuoksen mukana tulevalle kuparille käytetty 240 tunnin epälineaarinen painotuskäyrä.



Kuva 11 Kuparin alkuperäinen pitoisuuskuvaaja ja 10 vuorokauden epälineaarisen painotetun liukuvan keskiarvon avulla laskettu sakkarakeiden pinnan pitoisuuskuvaaja.

7 MALLINNUS LINGVISTISILLÄ YHTÄLÖILLÄ

Mallinnusmenetelmänä on pääasiallisesti käytetty lingvistisiä yhtälöitä. Lingvististen yhtälöiden käyttöön on päädytty, koska asiantuntijajärjestelmissä tietämuskantojen rakentaminen ja testaaminen ovat erittäin työläitä prosesseja ja työmäärän vähentämiseksi niistä on pyritty pääsemään eroon. Sumeissa järjestelmissä sen sijaan tullaan toimeen vähemmällä säännöillä ja sumeaa säätöä käytetäänkin laajasti prosessiteollisuudessa.

Älykkäissä menetelmissä käytettävien sumeiden sääntöjen, tässä tapauksessa lingvististen yhtälöiden, avulla voidaan yhdistää useammanlaista tietämystä. Tässä tapauksessa sumeat säännöt on toteutettu lingvistisillä yhtälöillä:

$$\sum_{j=1}^m A_{ij} X_j + B = 0 \quad (19)$$

X_j on lingvistinen taso muuttujalle j .

X_j :n tasot on laskettu jäsenyysmäärittelyiden avulla muuttujan j mitatuista arvoista. Muuttujina ovat puolestaan prosessiparametrit.

Kertoimet A_{ij} kuvaavat vuorovaikutusten suuntaa muuttujien välillä ja ne pyritään pitämään itseisarvoiltaan pieninä kokonaislukuina.

B_i on kynnysparametri.

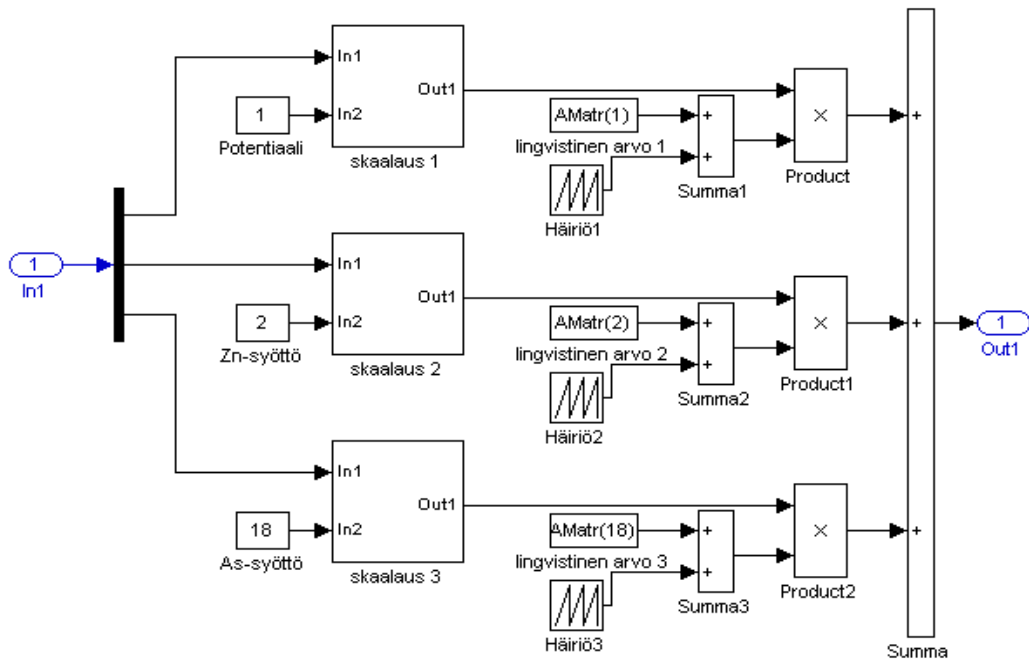
Lingvistinen yhtälö voidaan esittää matriisiyhtälönä $AX + B = 0$

Jäsenyysmäärittelyjen virittäminen tapahtuu polynomisella regressiolla prosessidataa käyttäen. Lingvistisiä yhtälöitä käytetään yleensä reaalityökaluissa, missä sumeuttaminen ja täsmällistäminen on integroitu joustavaan ei-lineaariseen skaalaukseen. Monotonisesti kasvavien polynomisten jäsenyysmäärittelyjen takia sumeat systeemit voidaan generoida koko data-alueelle.

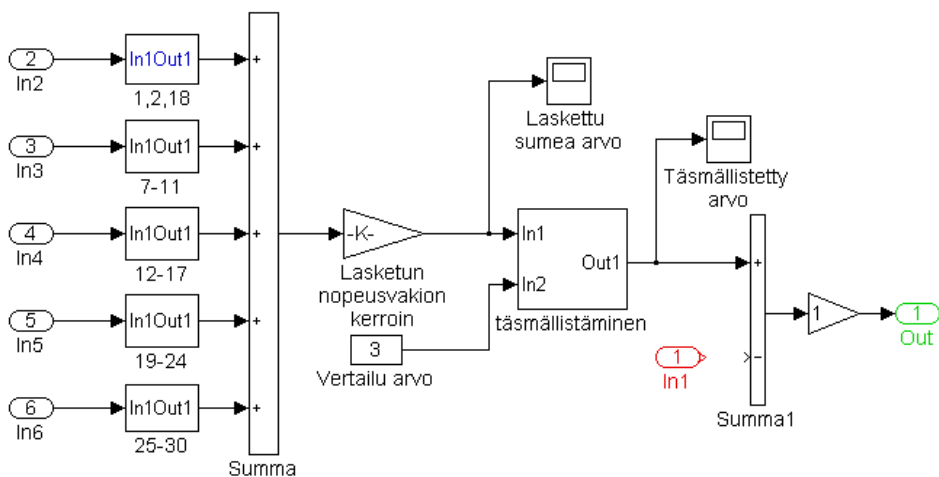
Mallinnuksessa tarkoituksena on saada halutulle lähtömuuttujalle mahdollisimman hyvä käyräsovitus mitatun arvon kanssa. Mallinnus suoritetaan skaalaamalla mittausarvot lingvistisiksi arvoiksi välille $[-2 \ 2]$. Jokaiselle tulomuuttujalle lasketaan painokertoimet, jonka jälkeen muuttujien lingvistiset arvot kerrotaan painokertoimella, arvot lasketaan yhteen ja skaalataan takaisin normaaliarvoiksi $/4$.

7.1 Simulaattorin käyttö mallien testauksessa

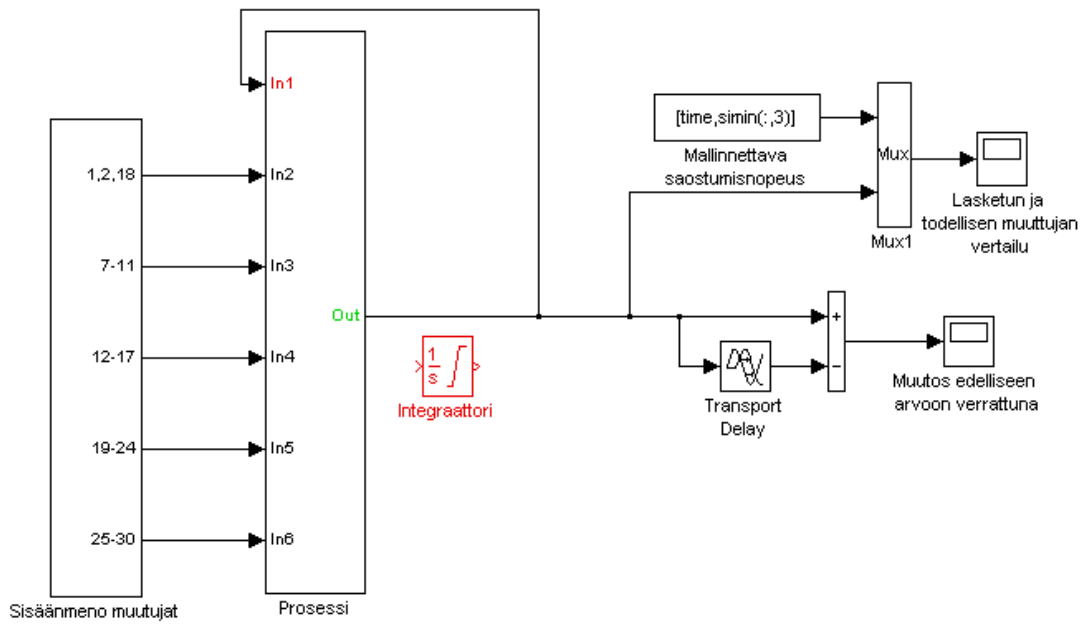
Mallien testaamista varten rakennettiin Matlab Simulink-ympäristöön simulaattori, jonka avulla päästiin testaamaan eri muuttujille laskettujen painokertoimien todellista vaikutusta. Simulaattoriin on rakennettu tuloiksi kaikki tutkimuksessa mukana olleet muuttujat, suurimman osan saadessa kuitenkin painokertoimeksi nollan.



Kuva 12 Muuttujien arvot skaalataan välille $[-2 \ 2]$, jonka jälkeen ne kerrotaan kyseisen muuttujan painokertoimen ja mahdollisen häiriön summalla. Lopuksi eri muuttujien arvot lasketaan yhteen.



Kuva 13 Muuttujaryhmien skaalatut ja painotetut arvot lasketaan yhteen ja kerrotaan lasketun nopeusvakion negatiivisella käänteisarvolla. Saatu arvo selkiytetään takaisin reaaliarvoiksi. Jos yhtenä muuttujana on muutos verrattuna edelliseen arvoon tulee mukaan vielä summalohko.



Kuva 14 Mallin vertailu todelliseen muuttujan arvoihin. Integraattori liitetään mukaan mallinnettaessa muutosta.

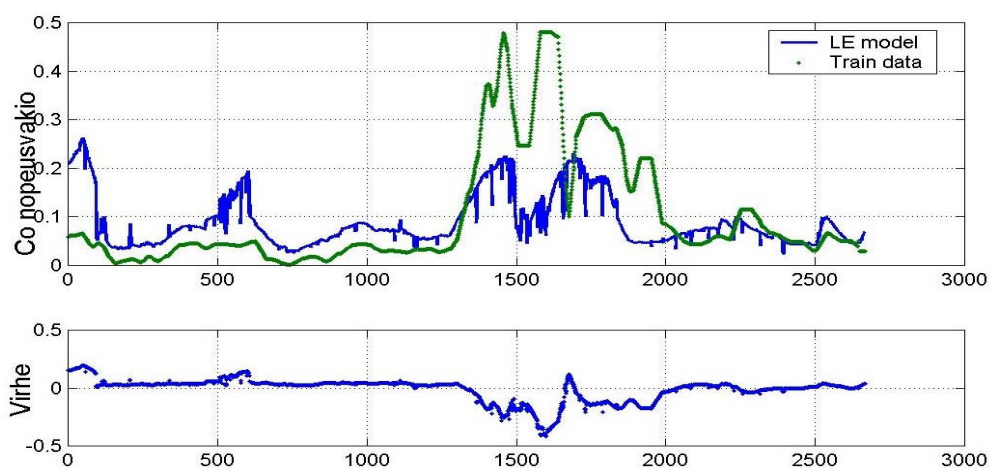
Simulaattorilla voidaan mallintaa joko prosessissa tapahtuvia muutoksia, jolloin yhdeksi tuloksi on kytketty laskennasta edellisellä kierroksella saatu arvo (Kuva 13) sekä integraattori (Kuva 14). Tällöin pystytään prosessin laskennallisia muutoksia näppärästi vaimentamaan pienentämällä kokonaisvaikutuksen kerrointa.

Toinen vaihtoehto on jättää muutos pois mallinnettavista suureista ja laskea suoraan tulomuuttujilla ennustettua arvoja.

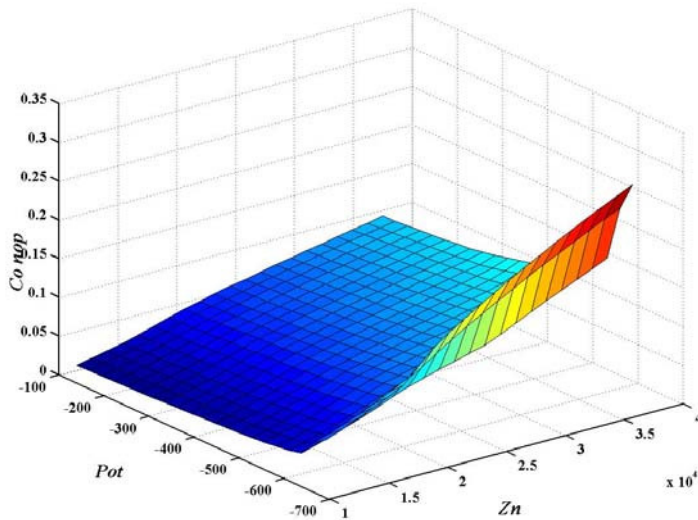
8 PILOT-AJOJEN EDETESSÄ MALLINNUKSESSA TAPAHTUNUT KEHITYS

8.1 Mallinnus potentiometrin ja Zn-syötön perusteella

Panostoimisessa ajossa saostumiseen pystyttiin vaikuttamaan Zn-jauheen syötöllä ja syöttömäärien muutoksien kautta potentiometrin lukeman muutoksilla. Rakennettaessa mallia jatkuvatoimiselle liuospuhdistukselle testattiin vaihtoehtoa, jossa nopeusvakioiden muutoksia mallinnettiin potentiometrin lukeman vaihteluilla ja Zn-jauheen syötöllä. Vertailudatan ja mallin yhdistelmäkuvaajasta nähdään, että mallia ei käytännössä saada toimimaan tarpeeksi voimakkaasti edes harjoitusdatalla (Kuva 15). Muutokset ovat kuitenkin oletetun suuntaisia, eli paras saostumisteho saavutetaan alhaisessa potentiaalissa suurilla Zn-jauhe määrillä (Kuva 16).



Kuva 15 Co:n nopeusvakio mallinnettuna potentiometrin lukemalla ja Zn-jauheen syötöllä. Malli ajalta 30.3-1.11.2001.



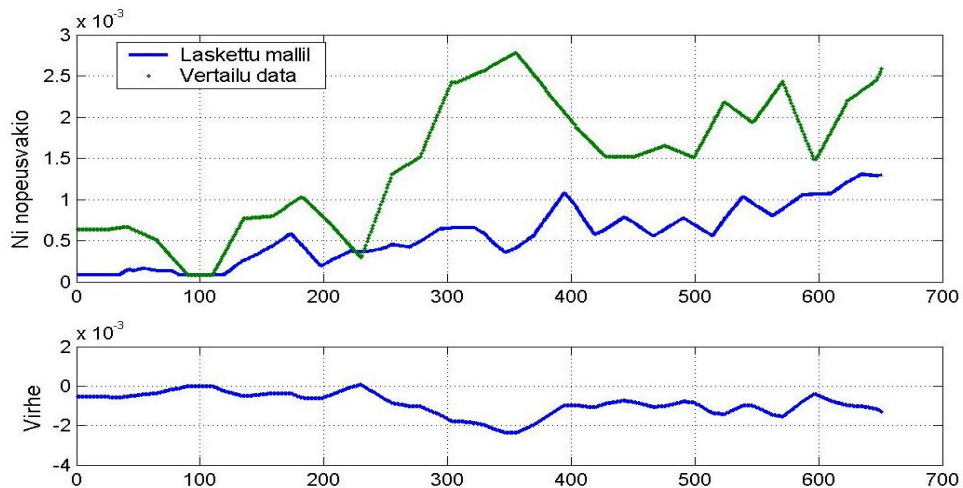
Kuva 16 Co:n nopeusvakion, potentiometrin lukeman ja Zn-jauheen syötön välinen pintakuvaaja.

8.2 Nopeusvakioiden mallinnus liuos- ja sakkaominaisuuksien perusteella

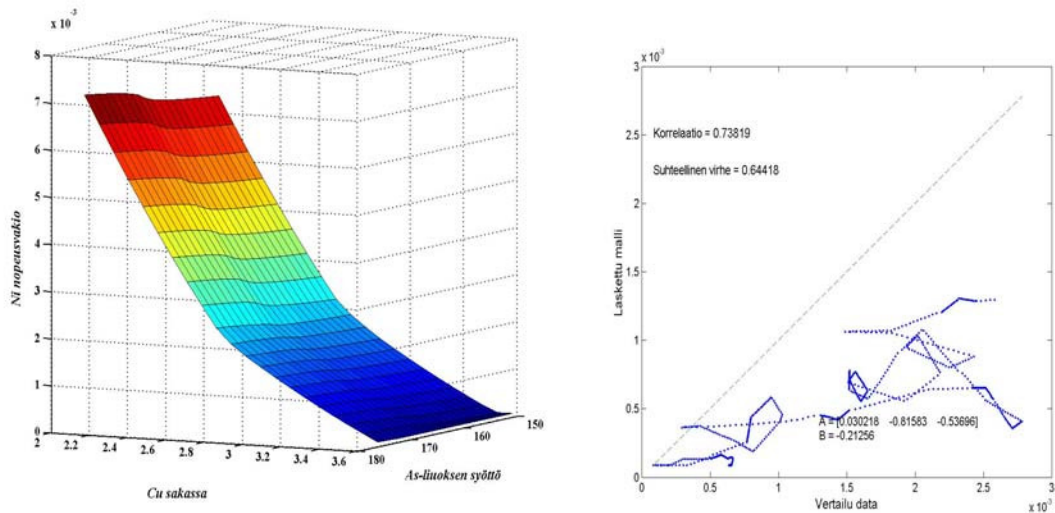
Malleja muodostettaessa pyrittiin ensin käyttämään mahdollisimman suurta muuttujamäärää, josta lähdettiin karsimaan pois niitä, jotka saivat pienimpiä painokertoimia. Ensimmäisissä malleissa selkeästi suurimmat painokertoimet saivat rauhallisesti vaihtelevat sakkaominaisuudet, erityisesti Cu-, Zn-, Si- ja Ca-pitoisuudet, sekä As-liuoksen syöttö. Kertoimien suuruus ja jopa suunta vaihtelivat kuitenkin huomattavasti käytettäessä harjoitusdatana hieman eri ajanjaksoilta muodostettuja tai eri liukuvilla keskiarvoilla laskettuja malleja. Muuttujien todellista merkitystä tutkittiin poistamalla merkittäviä muuttujia yksi kerrallaan ja testaamalla, pystytäänkö vielä rakentamaan toimiva malli jäljelle jääneillä muuttujilla (Kuva 17, Kuva 18).

Käytettäessä testausdatana eri ajanjaksoa kuin millä malli oli muodostettu todettiin mallin toimivan paikoitellen erittäin heikosti. Edes kohtuullisen hyvin testausdatalla toimivan yleismallin rakentaminen osoittautui erittäin vaikeaksi tehtäväksi. Datan esikäsittelynä päädyttiin käyttämään 24 tai 36 tunnin liukuvaa keskiarvoa, koska suurin osa laboratoriodatasta oli vuorokauden välein saatua, eikä mallinnukseen haluttu jättää epäjatkuvuuskohtia ja toisaalta pyrittiin välttämään liian pitkän liukuvan keskiarvon aiheuttamia muutosten katoamisia.

Ensimmäisten varsinaisten pilot-ajo kuukausien aikana vaikutti siltä, että nopeusvakiot asettuvat koboltilla välille 0.05-0.2 ja nikkelillä välille 0.01-0.1. Näilläkin nopeusvakioilla viimeisen reaktorin jälkeiset haitta-ainepitoisuudet olivat riittävän alhaisia.



Kuva 17 Nikkelin nopeusvakio mallinnettuna Cu-pitoisuudella sakassa sekä As-liuos syötöllä. Harjoitusdata ajalta 29.3-29.4.2001 ja vertailudata ajalta 29.4-25.5.2001.

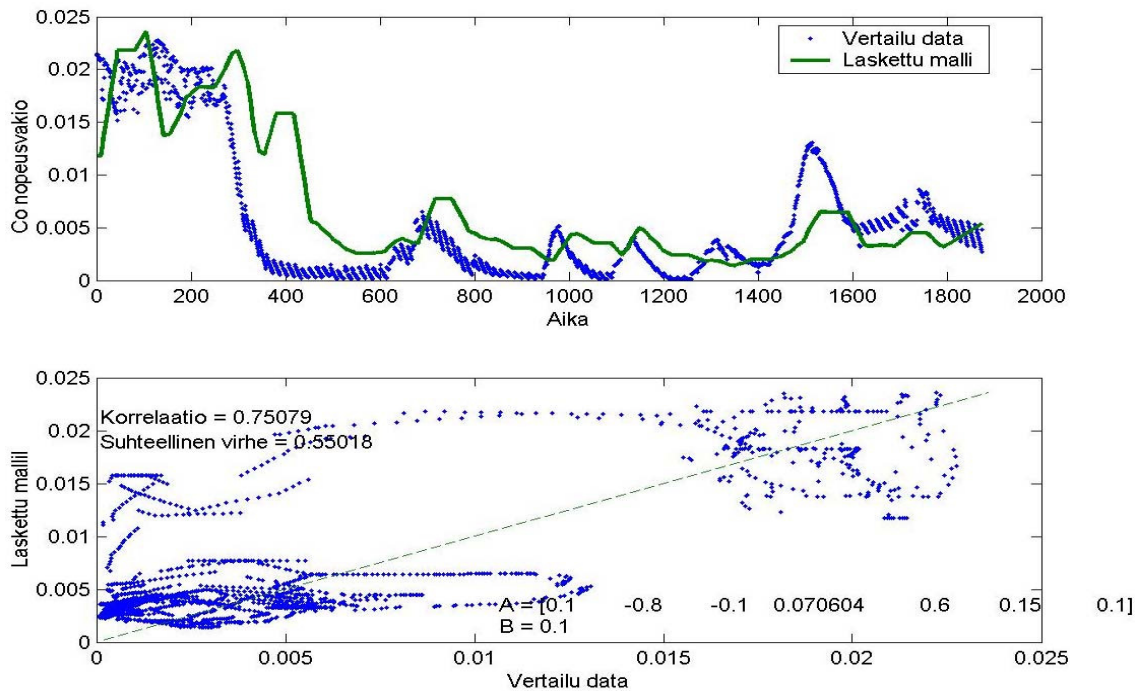


Kuva 18 Nikkelin nopeusvakion pinta- ja korrelaatiokuvaajat. A:n kertoimet ovat Ni:n nopeusvakioille, syötön Cu-pitoisuudelle ja As-syötölle.

8.3 Raakaliuoksen käyttö syöttöliuoksena

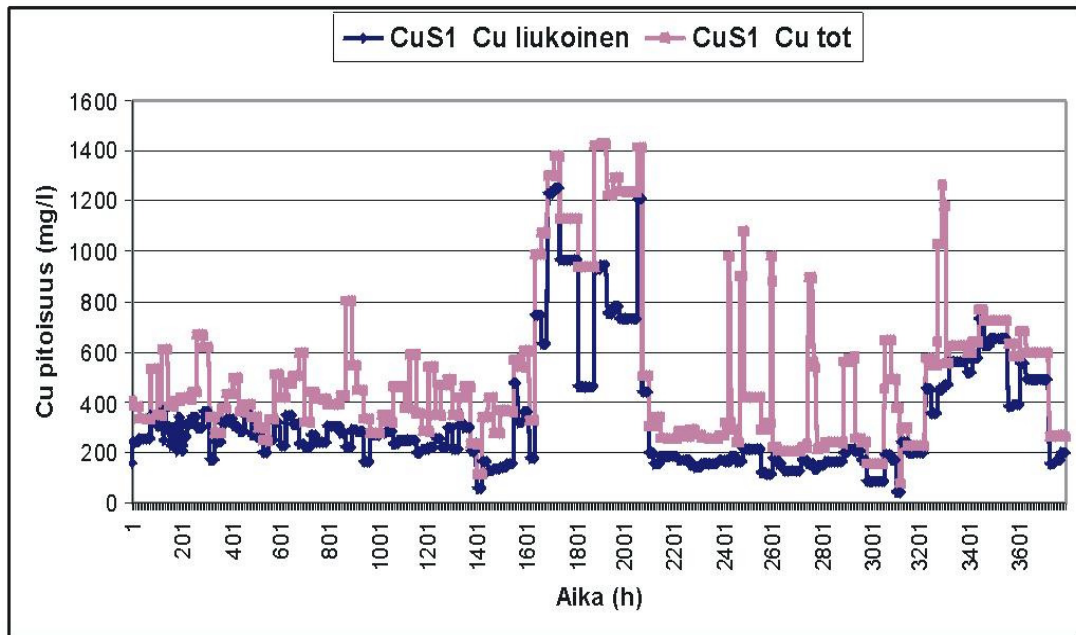
Siirryttäessä käyttämään syöttöliuoksena raakaliuosta, koboltin nopeusvakio kohosi erittäin nopeasti välille 0.2-0.5 ja nikkelin nopeusvakio hieman pidemmällä viiveellä välille 0.1-0.3. Samalla sakassa olevan kuparin suhteellinen osuus kasvoi voimakkaasti, mutta pidemmällä viiveellä.

Nopeusvakioita pyrittiin mallintamaan koko kevään ja alkukesän mittaiselle ajanjaksolle, vaikkakin oletuksena oli, että toimivien mallien rakentamista varten pitäisi raakaliuoksen syöttöosalle rakentaa oma mallinsa. Sakka-analyseissä mukana olevan viiveen poistamiseksi laskettiin suoraan tulo- ja lähtöliuoksen pitoisuuseroista ”sakan reaaliaikaiset pintaominaisuudet” (katso kappale 6 MALLINNETTAVAT MUUTTUJAT), joilla malleja muodostettaessa suurimman painokertoimen sai selkeästi kupari (Kuva 19). Kuvaajassa näkyy nopeusvakioiden edelleen liian nopea reagointi alaspäin ja onkin luultavaa, että niitä ei täysin pystytä yhden mallin virityksellä poistamaan (tarvitaan useampien osamallien yhdistelmä).



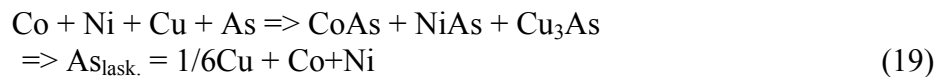
Kuva 19 Simulaattorimalli Co:n nopeusvakiolle. Mallinnuksessa on käytetty ”sakan reaaliaikaisia pintaominaisuuksia”. A:n kertoimet ovat seuraaville tekijöille: Zn-syöttö, Co nopeusvakio, Al-, Ca-, Cu-, Zn-laskennallinen pitoisuus ja As-syöttö (kokonaismäärä). Harjoitusdata ajalta 1.4-12.7.2001 sekä vertailudata ajalta 1.7-10.11.2001

Nikkelin tapauksessa kohtalaisen suuren painokertoimen sai myös arseeni. Arseenin tekee kuitenkin ongelmalliseksi se, että sitä pyritään syöttämään noin 50% liukoisien kuparin määrästä (Kuva 20), mutta tämä suhde ei kuitenkaan pysy vakiona. Mallinnuksessa testattiin muuttujana suoraan arseenin syöttömäärää sekä kupari-arseeni suhdetta. Näistä suora arseenin syöttömäärä on siis sidoksissa kupariin ja antaa mallinnettaessa samanlaisia, mutta epätarkempia tuloksia kuin kupari.

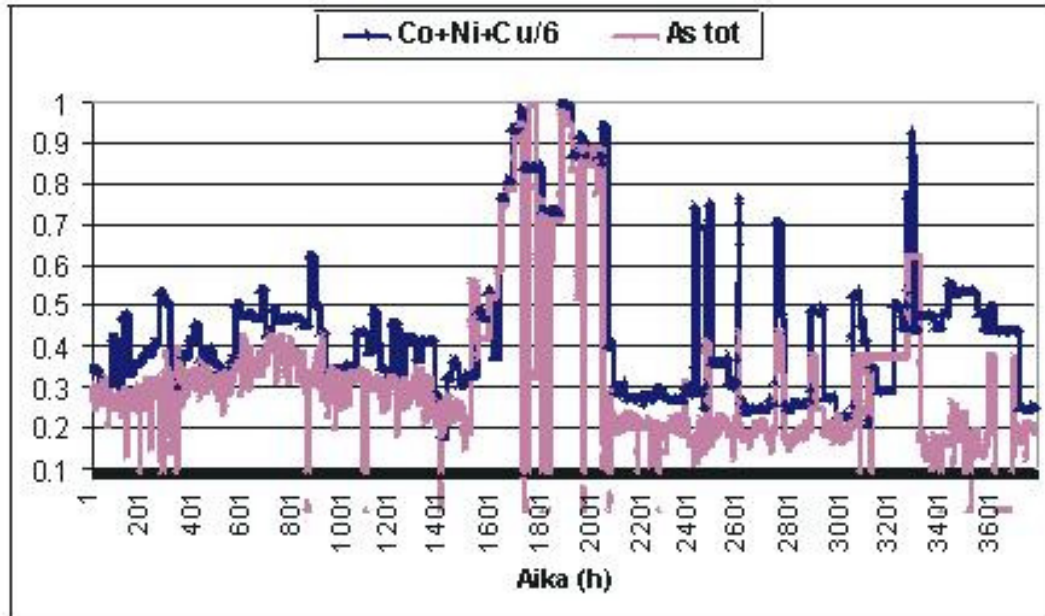


Kuva 20 Liukoisen kuparin ja totaali kuparin välinen pitoisuusvaihtelu pilot-ajossa 28.3-27.9.2001 välisenä aikana.

Kolmantena tapana mallinnuksessa käytettiin laskennallisen arseenitarpeen ja syötetyn arseenin välistä erotusta. Laskennallinen arseenitarve muodostuu seuraavan kaavan perusteella:



Molemmat arvot suhteutettiin asteikolle 0-1, jonka jälkeen erotuksena saatiin tavoitteena olleen ja toteutuneen As-syötön välinen erotus (Kuva 21).



Kuva 21 Co+Ni+1/6Cu sekä As-syöttö 28.3-27.9.2001 välisenä aikana. Molemmat pitoisuudet on suhteutettu välille 0-1 ja sijoitettu kuvaajan selvyvyyden vuoksi hieman eri tasoille.

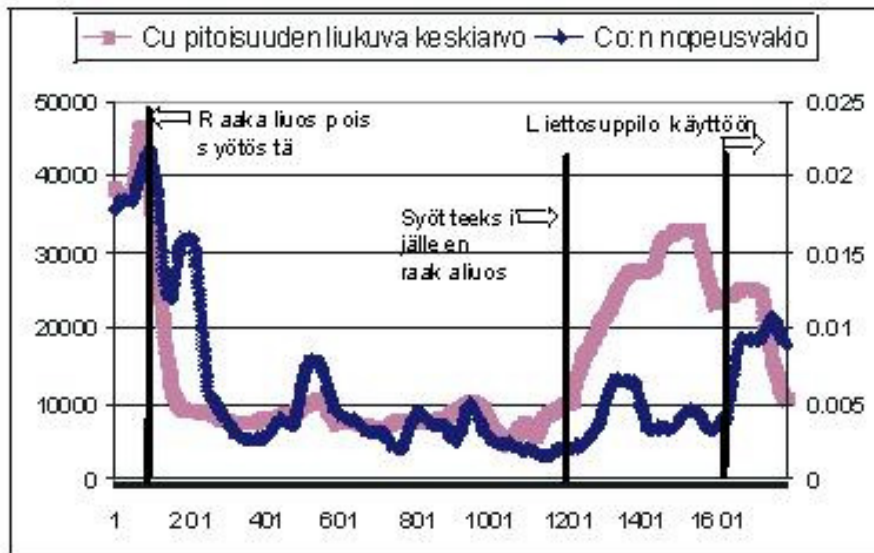
Muiden, osittain saostuvien komponenttien, kuten piin ja kalsiumin osalta testattiin mallintamista sekä laskennallisten saostumien että mitattujen liuospitoisuuksien avulla:

1. Tuloliuoksen ja poistuvan ylitteen pitoisuuseroista laskettiin painotetulla liukuvalla keskiarvolla saostuva/liukeneva pitoisuus.
2. Painotettua liukuvaa keskiarvo laskettiin suoraan tuloliuoksen pitoisuuksille käyttäen oletuksena sitä, että liuospitoisuudet kiihdyttävät/hidastavat saostusreaktiota, vaikka eivät varsinaisesti itse saostukkaan.

Kummallakaan näistä tavoista ei kuitenkaan pystytty käytännössä selittämään niitä kuparin määrän vaihtelusta riippumattomia nopeusvakioiden muutoksia, jotka malliin edelleen jäivät. Näiden lisäksi malleihin jäi tasoero raakaliuoksen käyttöä edeltävän ja sen jälkeisen ajanjakson välillä.

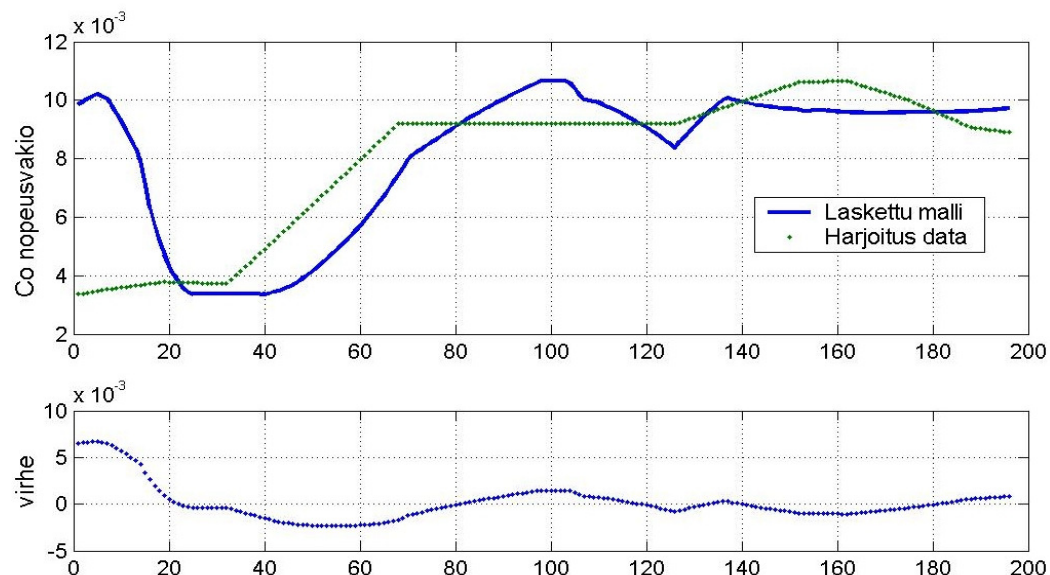
8.4 Liettosuppilon aiheuttamat saostustehon muutokset

Tehostettaessa sakan muodostumista 1. reaktorin yläpuolisella sekoitussuppilolla ja johtamalla liettosuppiloon sakeuttimesta palautettava alite, syöttöliuos ja Zn-jauhe päästiin samoilla syötteen Cu-pitoisuuksilla korkeampiin nopeusvakioiden arvoihin kuin ilman liettosuppiloa (Kuva 22).

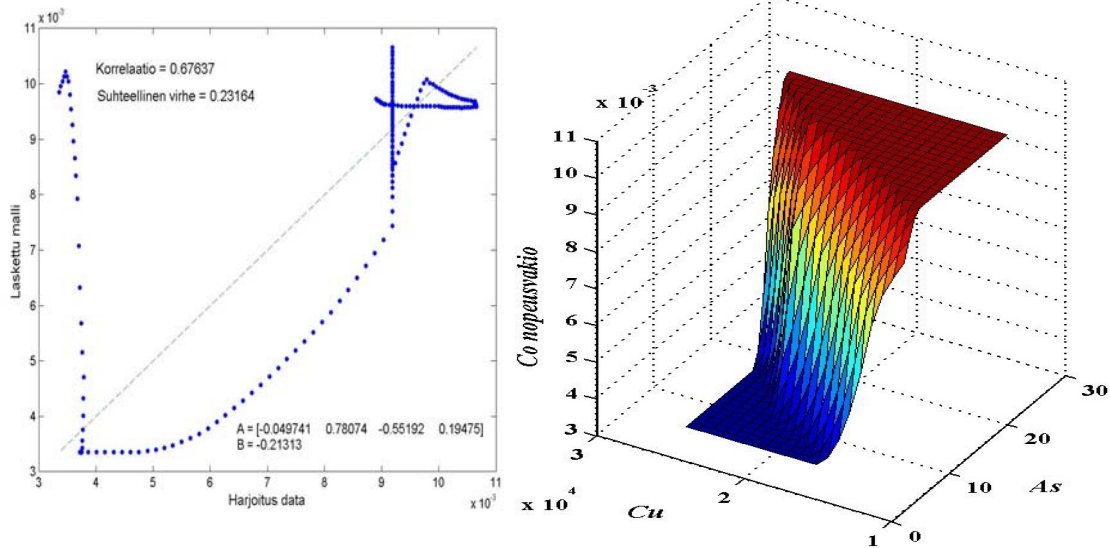


Kuva 22 Syöttöliuoksen vaihdon ja liettosuppilon lisäyksen aiheuttamat muutokset Co:n nopeusvakiossa ajalta 15.7-27.9.2001. Kuvaajassa lisäksi syötteen Cu-pitoisuuden painotettu liukuva keskiarvo.

Co:n, Ni:n ja Ge:n nopeusvakiot kasvoivat 2-4 kertaa suuremmiksi verrattuna liettosuppilon käyttöönottoa edeltäneeseen tilanteeseen (Kuva 23). Ainoastaan Sb:n nopeusvakioihin muutoksella ei ollut havaittavaa positiivista vaikutusta. Eri liuos- ja sakkaominaisuuksien saamiin painokertoimiin liettosuppilolla ei ainakaan vielä huomattu olevan suuria vaikutuksia, vaan ne pysyivät melko samankaltaisina (Kuva 24).



Kuva 23 Liettosuppilon käyttöönoton vaikutus Co:n nopeusvakioon. Muutos on todellisuudessa selkeä hyppäys ylemmälle tasolle, mutta liukuvan keskiarvon laskeminen on muuttanut sen jatkuvaksi. Data ajalta 17.9-27.9.2001.

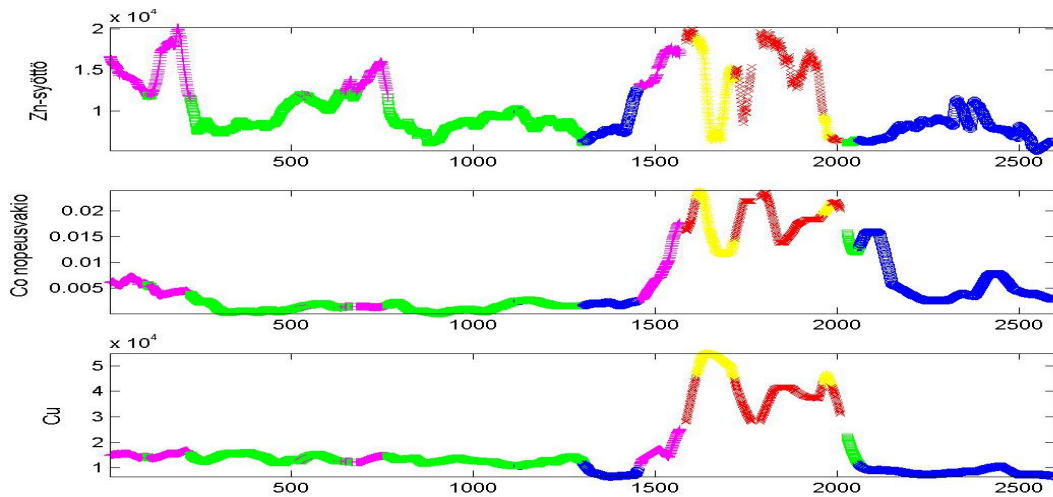


Kuva 24 Lasketun mallin ja harjoitusdatan välinen korrelaatio kuvaaja sekä Cu-pitoisuuden ja As-syötön vaikutus Co:n nopeusvakioon liettosuppilon käyttöönottoajalta. A:n kertoimet ovat Zn-jauheen syötölle, Co:n nopeusvakiolle, tulevan liuoksen Cu-pitoisuudelle ja As-syötölle.

8.5 Jako eri toimintapisteisiin

Käytettäessä tutkimusaineistona lähes koko vuoden ajalta kerättyä mittausaineistoa huomattiin datan selkeä jakaantuminen useampiin erillisiin toiminta-alueisiin. Näiden toiminta-alueiden erottamiseksi datan klusterointia testattiin erilaisten muuttujien perusteella. Klusteroinnin perusteena käytettiin mm. kaikkia neljää laskennallista nopeusvakiota tai yhtä nopeusvakiota ja kahta siihen selkeästi vaikuttavaa muuttujaa.

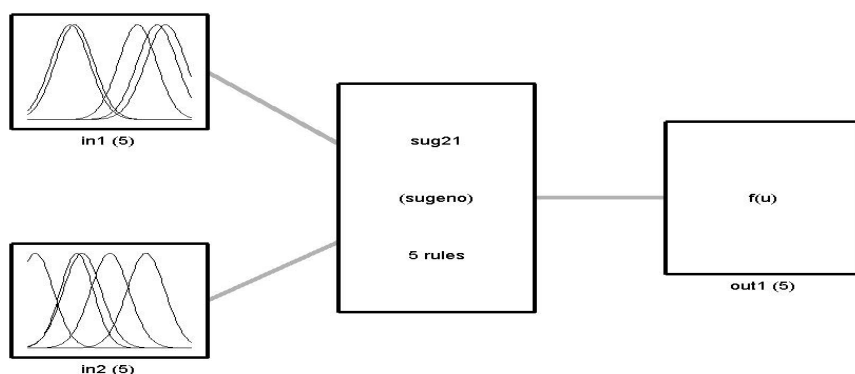
Eräs tällainen tapa on pitää Zn-jauheen syöttöä ja syöttöliuoksen Cu-pitoisuutta tulomuuttujina sekä Co:n nopeusvakiota lähtömuuttujana ja käyttää laskentamenetelmänä sumeaa keskiarvostettua (fuzzy c-means) klusterointia. Jaettaessa data tällä perusteella 5 klusteriin, saadaan klusterien sisäisestä hajonnasta mahdollisimman pieni. Klusteroinnin jälkeen havaitaan ennen ja jälkeen ensimmäistä raakaliuoksen syöttöön siirtymistä esiintyneiden ajotilanteiden muodostavan erilliset klusterit (Kuva 25).



Kuva 25 Co:n nopeusvakio klusteroituna sumealla keskiarvostetulla klusteroinnilla (FCM) viiteen klusteriin. Tulomuuttujina on käytetty Zn-jauheen syöttöä ja syötteen Cu-pitoisuutta.

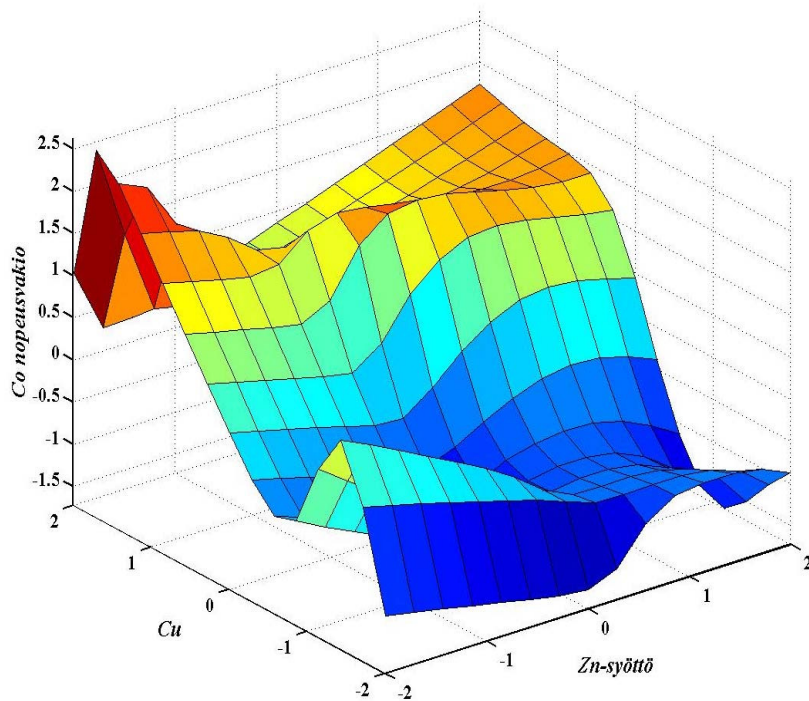
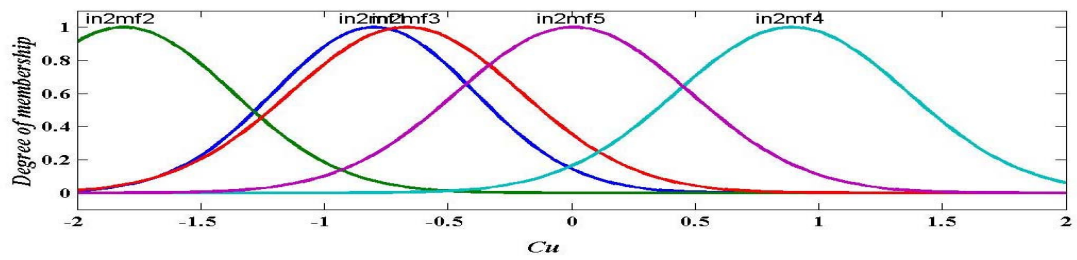
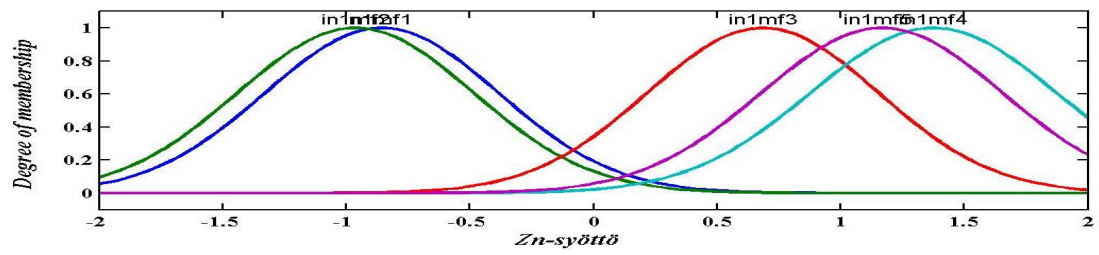
Klustereiden perusteella muodostetaan kullekin data-alueelle omat jäsenyysasteensa (Kuva 26), ja edelleen omat mallinsa. Osamallit yhdistetään edelleen takaisin yhdeksi malliksi. Tämän tuloksena saadaan esim. eri ajotilanteiden väliset tasoerot nopeusvakioissa huomioitua. Piirrettäessä yhdistelmä pintakuvaaja kaikista viidestä osamallista muodostuu huomattavasti tarkemmin vaihteleva sekä paikallisia minimejä ja maksimeja sisältävä malli (

Kuva 27). Tämän pintakuvaajan muotoihin vaikuttavat kuitenkin vain mallin lähtökohtana käytetyt kaksi tulomuuttujaa eikä kuvaajaa voida pitää täysin realistisena. Todellisuudessa muutoksiin on vaikuttamassa myös muuttujia, joita ei kuitenkaan tässä vielä ole otettu huomioon. Toimintapisteisiin jakoa pyritäänkin tarkentamaan ja monipuolistamaan jatkotutkimuksissa, kun mallinnuksen perustaksi saadaan tarpeeksi koko tehdasmittakaavassa käytössä olevan poistoprosessin dataa.



System sug21: 2 inputs, 1 outputs, 5 rules

Kuva 26 Kaaviokuva tulomuuttujille laskettavien jäsenyysasteiden perusteella tehtävästä muuttujien yhdistämisestä (Tagagi-Sugeno menetelmällä) yhdeksi lähtömuuttujaksi.



Kuva 27 Tulomuuttujille (Zn-syöttö ja Cu-pitoisuus syötteessä) laskettujen klustereiden jäsenyysasteiden vaihtelut ja kaikkien viiden mallin perusteella muodostettu yhdistelmä pintakuvaaja.

9 YHTEENVETO

Pilot-ajoilla on pystytty keräämään tietoa liuospuhdistuksen toisesta vaiheesta varsin laajasti, mutta mallinnettaessa nopeusvakioita suurellakin määrällä liuos- ja sakkaominaisuuksia huomattiin korrelaatioiden jäävän kohtuullisen heikoiksi. Pelkät alkuainepitoisuuksien/suhteiden vaihtelut eivät kerro tarpeeksi tarkasti prosessiolosuhteissa tapahtuvista muutoksista. Analyysitulokset ovat kyllä suuntaa antavia ja suoraan liuosanalyyseistä laskettavat ”reaaliaikaiset pintaominaisuudet” parantavat mallien toimintaa huomattavasti, mutta tarkan mallin laatimista varten etenkin sakkaominaisuuksien vaihtelulle pitää vielä laatia sääntöpohjaisia rajoituksia suoran painokertoimilla laskemisen lisäksi.

Reaktorisarjan alkuun lisätyn liettosuppilon havaittiin parantavan saostustehoa, vaikkakin suppilon aiheuttamat muutokset eivät vielä tarkkaan ole selvillä. Suppilon avulla pystytään tehostamaan saostumista ilman että liuoksen tai sakan suhteellista alkuainekoostumusta muutetaan. Tämä ei kuitenkaan luultavimmin muuta sitä tosiasiaa, että väärällä ajotavalla päästään edelleen tilanteeseen, jossa sakka muuttuu liejumaiseksi ja nopeusvakiot laskevat liian alhaiselle tasolle. Liuosten lyhyt läpimenoaika vaikeuttaa liettosuppilossa tapahtuvien reaktioiden ja suppilon olosuhteiden tutkimista. Pääasiallisena erona tilanteeseen, jossa syötöt tehdään suoraan 1. reaktoriin on luultavimmin kuparin tehostunut saostuminen sakkarakkeiden pinnalle.

- Koboltin nopeusvakion käyttäytyminen seuraa varsin selkeästi laskennallista kuparin kertymistä sakkaan. Korrelaatio ei kuitenkaan ole täysin suoraviivainen, vaan kohtuullisilla kuparipitoisuuksilla vaikuttavat myös muut vielä osittain epäselväksi jääneet tekijät. Arseenin suhteellisella lisäyksellä on positiivinen vaikutus nopeusvakioon, mutta vain tiettyyn pisteeseen asti.
- Nikkelin nopeusvakioon vaikuttaa myös eniten kuparipitoisuus, mutta toinen tärkeä tekijä on arseenin suhteellinen määrä. Toisin kuin koboltilla liiallinen arseenimäärä pyrkii hidastamaan saostumista, mutta vaikutus on kuitenkin nähtävissä vain tiettyyn rajaan saakka. Alhaisia arseenisuhteita ei ole vielä testattu tarpeeksi, jotta vaikutuksen suuruudesta voitaisiin olla varmoja.
- Kuparin määrän vaikutukset germaniumin saostumiseen eivät ole yhtä selviä kuin koboltilla ja nikkelillä, mutta siirryttäessä ensimmäisen kerran raakaliuoksen käyttöön muodostuivat olosuhteet, joissa myös germanium saostui erittäin hyvin. Myös pilot-ajon loppuosan As-vajaus/liettosuppilon käyttöön siirtyminen vaikuttivat saostusnopeuteen positiivisesti.
- Antimoni reagoi myös raakaliuoksen vaihdon seurauksena kasvaneeseen Cu-pitoisuuteen/olosuhteiden muutoksiin, mutta huomattavasti muita saostettavia komponentteja hitaammin. Muutenkin antimoni vaikuttaa saostuvan kohtuullisen tasaisella nopeudella ilman, että saostusnopeudessa havaitaan yli viisinkertaisia nopeuden vaihteluita.

Kuparin poiston ohittamista ei voida pitää pysyväisratkaisuna ongelman poistamiseen, koska kuparinpoiston lisäksi samalla liuoksesta poistetaan myöskin kloori, joka täytyy pystyä poistamaan myös tulevaisuudessa. Lisäksi käytettäessä suuria kuparimääriä, pitäisi koboltin poistossa pystyä käsittelemään nykyistä suurempia sakkamääriä ja tämä vaatisi uusia laitteistoratkaisuja. Kuparin poiston ohittamista voidaan kuitenkin käyttää väliaikaisena sakan laadun parannustekijänä.

Projektin jatkon tavoitteena on kehittää malli, jolla voidaan ennustaa muutokset ennen kuin ne ovat varsinaisesti jo tapahtuneet ja näkyvät saostumisreaktion tehon heikkenemisenä ja sakan laadun huononemisenä.

10 VIITTEET

1. Fugleberg, S. (1999) Finnish expert report on best available techniques in zinc production. *The Finnish Environment*, 315, 50 p.
2. Fugleberg, S., Järvinen, A. & Yllö, A. (1993) Recent development in solution purification at Outokumpu Kokkola Zinc Plant. *ZINC'93*, The Australasian Institute of Mining and Metallurgy, Hobart, Australia, 10-13, 20 p.
3. Fugleberg, S., Rantanen, R., Sipilä, V. & Järvinen, A. (1984) Solution purification process at the Outokumpu Kokkola Zinc Plant. *AIME 113th Annual Meeting LS*, California, Feb 26 – March 1. TMS Paper No. A84-42.
4. Juuso, E. K. (1999) Fuzzy Control in Process Industry: the Linguistic Equation Approach. In: Verbruggen, H. B., Zimmermann H.-J. & Babuska, R. (Editors), *Fuzzy Algorithms for Control*, International Series in Intelligent Technologies, pp. 243-300.
5. Kivalo, P. (Edit.) (1978) *Instrumenttialytiikka 2, Sähkökemiallinen analyysi*. Teknillisten tieteiden akatemia. Vammalan kirjapaino Oy. S. 22-30.
6. Nelson, A., Demopoulos, G., Houlachi, G. & Rosato, L. (1998) Cobalt removal from zinc electrolyte by cementation: fundamentals and new additives. *The Minerals, Metals & Materials Society* p.785-795.
7. Ohgai, T., Heguri, S. & Fukushima, H. (1998) Mechanism of the high removal rate of cobalt on conventional cementation by zinc dust with arsenic oxide in the presence of cupric ions. *Hydrometall., Proc. Int. Conf.*, 3rd, 79-86.
8. Tanabe, K., Ohgai, T., Akiyama, T. & Fukushima, H. (1995) Critical Current Density for Zinc Deposition from Impurity-free Electrowinning Solution. *Proc. of Int. Sympo. on the Extraction and Applications of Zinc & Lead, MMIJ & CIM*, 352-359.
9. Tozawa, K., Nishimura, T., Akahori, M. & Malaga, M. (1992) Comparison between purification processes for zinc leach solutions with arsenic and antimony trioxides. *Hydrometallurgy*, 30, 445-461.