

Annukka Olkkola

**VAHVAHAPPOLIUOTUKSEN LÄMMÖNSIIRTIMEN ENERGIATE-
HOKKUUDEN SELVITTÄMINEN**

Case Boliden Kokkola Oy

**Opinnäytetyö
CENTRIA-AMMATTIKORKEAKOULU
Kemiantekniikan koulutusohjelma
Tammikuu 2020**

TIIVISTELMÄ OPINNÄYTETYÖSTÄ

Centria-ammattikorkeakoulu	Aika Tammikuu 2020	Tekijä/tekijät Annukka Olkkola
Koulutusohjelma Kemiantekniikka		
Työn nimi VAHVAHAPPOLIUOTUKSEN LÄMMÖNVAIHTIMEN ENERGIA TEHOKKUUDEN SELVITÄMINEN, Case Boliden Kokkola Oy		
Työn ohjaaja Laura Rahikka		Sivumäärä 28 + 3
Työelämäohjaaja Risto Alapiha		
<p>Opinnäytetyössä tutkittiin Boliden Kokkola Oy:n katodituotantoprosessin liuotusvaiheen lämmöntarvetta ja vertailtiin keskenään kahta erityyppistä lämmönsiirtojärjestelmää ja niiden tehokkuutta sekä lämmityskapasiteettia. Tutkittavat lämmönsiirtimet olivat vastavirtainen putkilämmönvaihdin ja reaktorin sisäinen lämmityselementti.</p> <p>Opinnäytetyön alussa esiteltiin termodynamiikan keskeiset käsitteet ja Boliden Kokkola Oy:n tuotantoprosessi sekä tarkemmin katodintuotantoprosessi ja vahvahappoliuotus. Sen jälkeen tarkasteltiin lyhyesti höyryn ominaisuuksia ja toimeksiantajan lämmönsiirtimiä.</p> <p>Putkilämmönvaihtimella suoritettiin työn aikana kolme eri tutkimusajoa, joiden tulokset taulukoitiin ja joiden perusteella laskettiin putkilämmönvaihtimen kokonaislämmönsiirtokerroin, maksimikapasiteetti ja rekuperaatioaste. Tuloksia verrattiin laskennalliseen lämmitystarpeeseen ja olemassa oleviin reaktorin lämmityselementin testituloksiin. Lisäksi tarkasteltiin likaantumisen vaikutuksia lämmönvaihtimessa. Lopuksi esiteltiin keskeiset tulokset ja kehitysideat.</p>		

Asiasanat energiatehokkuus, katodintuotantoprosessi, likaantuminen, liuotus, lämmönsiirto, paluuhappo, putkilämmönvaihdin, sinkintuotanto

ABSTRACT

Centria University of Applied Sciences	Date January 2020	Author Annukka Olkkola
Degree programme Chemical Engineering		
Name of thesis THE ENERGY EFFICIENCY OF HEAT EXCHANGER IN HOT ACID LEACHING, Case Boliden Kokkola Oy		
Instructor Laura Rahikka	Pages 28 + 3	
Supervisor Risto Alapiha		
<p>This thesis deals with thermal needs in hot acid leaching of Boliden Kokkola Oy's cathode production process. Two different kinds of heat transfer systems were researched by comparing their energy efficiency and heating capacity. The different heat transfer systems were a counterflow tube heat exchanger and an internal heating element of a reactor.</p> <p>In the beginning, the essential concepts of thermodynamics and the zinc production process in Boliden Kokkola Oy were presented. Also, the cathode production process and hot acid leaching were described in detail. Later on, the characteristics of steam and the heat transfer equipment of the client were reviewed.</p> <p>The tube heat exchanger was used in three sequential researches, and the results were arranged in tabular form. Based on the results, the coefficient of heat transfer, maximum capacity of a heat exchanger and the recuperation phase were calculated. The results were compared with the calculatory need of heating and existing test results of the reactor's internal heating element. Also, the effects of fouling inside of the tube heat exchanger were described. The main results and the improvement ideas were presented in conclusion.</p>		

<p>Key words cathode production process, energy efficiency, fouling, heat transfer, leaching, spent acid, tube exchanger, zinc production</p>
--

KÄSITTEIDEN MÄÄRITTELY

Alite	Sakeutuksesta saatava kiintoainekerros
BOHA	Boliden Harjavalta Oy:n prosessissa käytetty pesuhappo, joka kuljetetaan Kokkolaan
Elektrolyysi	Sähkövirran avulla aikaansaatu sinkin saostuminen alumiinilevyn pintaan
Fluidi	Tarkasteltava neste- tai kaasuvirtaus
Jarosiitti	Tuotannosta sivutuotteena saatava rautasakka
Katodintuotantoprosessi	Sinkintuotantoprosessin osa, joka koostuu rikasteen liuotuksesta, liuospuhdistuksesta ja metallin saostuksesta elektrolyysissä
Kerasaostus	Useamman kuin yhden alkuaineen samanaikainen saostuminen pois liuoksesta
Neutraaliliuos	Elektrolyysiin pumpattava puhdas sinkkisulfaattiliuos, josta sinkki voidaan saostaa
NTU	(Number of transfer units), dimensioton lukuarvo, joka kuvaa lämmönsiirtimen läpi siirtyvien lämmönsiirtoyksiköiden lukumäärää
Paluuhappo	Elektrolyysistä takaisin kiertävä sulfaattiliuos, joka hyödynnetään uudelleen liuospuhdistuksessa
Pasute	Rikaste, joka on kuumennettu helpommin liukenevaan muotoon
Raakaliuos	Liuennutta sinkkiä ja muita alkuaineita epäpuhtautena sisältävä liuos
Sakeutin	Prosessilaitte, jossa kiintoainetta sisältävä liete lajittuu painovoiman vaikutuksesta kahdeksi eri faasiksi
Spuulaus	Putkiston huuhtelu vedellä
Ylite	Sakeutuksesta saatava nestemäinen kerros

TIIVISTELMÄ
ABSTRACT
KÄSITTEIDEN MÄÄRITTELY
SISÄLLYS

1 JOHDANTO	1
2 TERMODYNAMIIKKA JA LÄMMÖNSIIRTO	2
2.1 Termodynamiikan pääsäännöt	2
2.2 Lämmönsiirto	3
2.2.1 Konduktio	4
2.2.2 Konvektio	5
2.2.3 Säteily	5
3 TILAAJAN ESITTELY: BOLIDEN KOKKOLA OY JA SEN SINKINTUOTANTOPROSESSI	6
4 LIUOTUS OSANA BOLIDENIN KATODITUOTANTOPROSESSIA	8
4.1 Neutraaliliuotus	8
4.2 Vahvahappo- ja supervahvahappoliuotus	8
4.3 Suoraliuotus	9
4.4 Tuotantoprosessissa tarvittavien sulfaattiliuosten lämmitys	9
5 HÖYRYN KÄYTTÖ LÄMMITYKSESSÄ	12
6 BOLIDEN KOKKOLA OY:N PUHDISTAMON LÄMMÖNSIIRTIMET	14
6.1 Levylämmönvaihtimet	14
6.2 Vaippaputkilämmönvaihtimet	15
6.3 Putkilämmönvaihtimien energiatehokkuus	17
6.4 Reaktorin sisäiset lämmityselementit	21
6.5 Reaktorien sisäisten lämmityselementtien tehokkuus	22
6.6 Lämmityselementin ja putkilämmönvaihtimen vertailu	23
7 LÄMMÖNSIIRTIMIEN LIKAANTUMISEN VAIKUTUKSET	24
8 JOHTOPÄÄTÖKSET	26
LÄHTEET	7
LIITTEET	
KUVIOT	
KUVIO 1. Lohkokaavio neutraali- ja vahvahappoliuotuksesta	10
KUVIO 2. Vahva- ja supervahvahappoliuotuksen PI-kaavio	11
KUVIO 3. Massavirran vaikutus kokonaislämmönsiirtokertoimeen	19
KUVAT	
KUVA 1. Boliden Kokkola	6
KUVA 2. Levylämmönvaihdin	15
KUVA 3. Putkilämmönvaihdin	15
KUVA 4. Puhdistamon lämmönvaihdin putkistoineen	16

TAULUKOT

TAULUKKO 1. Putkistovuotojen aiheuttamat kustannukset.....	13
TAULUKKO 2 Lämmityselementtien lukumäärä reaktoreissa	22
TAULUKKO 3. Lämmityselementin ja putkilämmönvaihtimen väliset erot.....	23

1 JOHDANTO

Tämän opinnäytetyön toimeksiantajana on Boliden Kokkola Oy. Työn aihe liittyy todelliseen ongelmaan tuotantoprosessissa, sillä sinkintuotantoon sisältyvän katodintuotantoprosessin liuotusvaiheessa käytettävien lämmönsiirtimien lämmitysteho ei useinkaan vastaa prosessin lämmitystarvetta. Lisäksi lämmityksessä käytettävät putkilämmönvaihtimet likaantuvat herkästi ja ovat usein pitkiä aikoja huollossa, minkä lisäksi huoltokustannukset ovat laitteiden käyttöasteeseen nähden suuret. Prosessissa on käytössä myös reaktorin sisäisiä lämmityselementtejä, joista on jo olemassa jonkin verran testituloksia. Reaktorin sisäisiä lämmityselementtejä voitaisiin mahdollisuuksien mukaan hankkia lisää, mikäli niiden voidaan osoittaa olevan tehokkaita lämmönsiirrossa. Opinnäytetyön keskeinen tavoite oli siis vertailla eri lämmönsiirtimien tehokkuuseroja ja tutkia, millä virtausnopeuksilla putkilämmönvaihdinta on kustannustehokkainta käyttää. Onnistuessaan opinnäytetyötä voidaan käyttää apuna mahdollisen lämmönsiirtimien investointihankkeen esiselvityksessä.

Opinnäytetyössä käydään lyhyesti läpi termodynamiikan pääperiaatteet ja lämmönsiirtomekanismit. Lisäksi esitellään työn tilaaja eli Boliden Kokkola Oy: yrityksen tausta, tuotantoprosessi pääpiirteissään sekä sen valmistamat tärkeimmät tuotteet. Tämän jälkeen syvennyttään tarkemmin katodintuotantoprosessin liuotusvaiheeseen, höyryn olomuotoihin ja toimeksiantajan kannalta oleellisimpiin lämmönsiirtimiin ja likaantumisen vaikutuksiin lämmönsiirtimissä.

Opinnäytetyön aikana suoritettiin kolme käytännön tutkimusajoa putkilämmönvaihtimella likaantumisen eri vaiheissa. Lisäksi selvitettiin lämmönsiirtoa ja liuotusvaiheen lämmöntarvetta datahistorian avulla käyttämällä Wedge-ohjelmistoa. Keskeiset tulokset ja kehitysideoita on esitetty työn lopuksi. Työssä käytettiin runsaasti lähdekirjallisuutta, joista merkittävimmät olivat Yunus A. Çengelien englanninkielinen teos Heat transfer: a practical approach, sekä Motivan Internetsivuilta saatava PDF-muotoinen energiatehokkaan lämmönsiirron opas.

2 TERMODYNAMIikka JA LÄMMÖNSIIRTO

Termodynamiikka on tieteenala, joka tutkii lämpöön liittyviä energianmuutoksia. Termodynamiikassa tarkastellaan jotakin rajattua kohdetta eli systeemiä ja sen vuorovaikutusta ympäristönsä kanssa. Systeemi voi olla eristetty, suljettu tai avoin. Eristetty systeemi ei vaihda ympäristönsä kanssa ainetta eikä energiaa. Suljettu systeemi voi vaihtaa ympäristönsä kanssa ainoastaan energiaa, ja avoin systeemi pysyy vaihtamaan sekä energiaa että ainetta. (Green & Perry 2007, 4–5.)

Energia esiintyy useissa eri muodoissa, kuten mekaanisena, magneettisena, kemiallisena, kineettisenä tai potentiaalienergiana. Niiden summaa kutsutaan systeemin kokonaisenergiaksi (E). Systeemillä on myös sisäenergiaa (U), joka aiheutuu systeemin sisältämien molekyylien kineettisestä ja potentiaalienergiasta. Sisäenergian voidaan myös ajatella olevan molekyylien sidosvoimia. (Çengel 2003, 6.)

Systeemiin liittyviä termodynaamisia muuttujia, kuten painetta (p), lämpötilaa (T), tilavuutta (V) ja sisäistä energiaa (U), kutsutaan tilasuureiksi; niiden arvo riippuu siis vain järjestelmän tilasta. Kun tilasuureilla on tietty vakioarvo, systeemin sanotaan olevan termodynaamisessa tasapainotilassa. Jos tasapainotila häiriintyy, systeemi on vuorovaikutuksessa ympäristönsä kanssa siirtäen energiaa joko lämpönä tai työnä, kunnes uusi tasapainotila saavutetaan. (Green & Perry 2007, 4–5.)

2.1 Termodynamiikan pääsäännöt

Termodynamiikassa pätee neljä eri perussääntöä, jotka selittävät lämpöenergian käyttäytymistä. Säännöt pohjautuvat ihmisten primitiivisiin eli aistinvaraisiin havaintoihin, eikä niitä voida enää edelleen yksinkertaistaa (Green & Perry 2007, 4–4).

Jos systeemit X ja Z ovat keskenään termisessä tasapainossa – samoin kuin systeemit Y ja Z, myös systeemien X ja Y välillä vallitsee terminen tasapainotila. Esimerkiksi hehkulampun lasikupu, sen sisältämä kaasu ja lampun hehkulanka saavuttavat tietyn ajan kuluessa saman termisen tasapainotilan. (Annamalai & Puri 2002, 59.)

Termodynamiikan 1. pääsääntö tunnetaan myös energian säilymlakina: sen mukaan energiaa ei voi hävittää eikä se synny tyhjästä, vaan se voi ainoastaan muuttaa muotoaan (Çengel 2003, 11). Lämpö on energiamuoto, joka siirtyy systeemistä sisään ja ulos lämpötilagradientin vaikutuksesta. Systeemin lämpöenergiaa merkitään kirjaintunnuksella Q . Toinen systeemissä ja sen ulkopuolella vaikuttava energiamuoto on työ (W). Tarkasteltaessa suljettua systeemiä energian säilymlaki voidaan muotoilla matemaattisesti seuraavasti:

$$\Delta U = \Delta Q + \Delta W \quad (1)$$

jossa ΔU on systeemin sisäenergian muutos, ΔQ on systeemin lämpöenergian muutos, ja ΔW on systeemin tekemä työ. (Green & Perry 2007,4–4.)

Yksi termodynamiikan suureista on entropia (S), joka ilmoittaa systeemin sisältämän epäjärjestyksen suuruuden (Green & Perry 2007,4–5). Termodynamiikan 2. pääsäännön mukaan suljetussa systeemissä tapahtuvissa spontaaneissa prosesseissa kokonaisentropia kasvaa. Rudolf Clausius (1822–1888) totesi, että maailmankaikkeuden entropia pyrkii maksimoitumaan. Clausius esitti toisesta pääsäännöstä myös muodon, jonka mukaan lämpöä ei voida siirtää kylmemmästä lämpövarastosta kuumempaan ilman muita muutoksia. (Napari & Vehkamäki 2013, 31, 45.)

Termodynamiikan 3. pääsääntö tunnetaan myös Nernstin lakina. Sen mukaan entropian muutokset palautuvissa prosesseissa häviävät, kun lähestytään absoluuttista nolllapistettä. Tällöin aineen voidaan olettaa olevan täysin järjestäytyntä, eikä entropia voi enää pienentyä. (Napari & Vehkamäki 2013, 59.)

2.2 Lämmönsiirto

Lämmönsiirron edellytys on lämpötilaero. Lämpö siirtyy kuumemmasta kylmempään niin kauan, kunnes systeemissä vallitsevat lämpötilat ovat tasoittuneet keskenään. Lämmön siirtymiseen on kolme erilaista mekanismia: konduktio, konvektio ja säteily. Edellä mainitut lämmönsiirtomekanismit on lyhyesti esitelty seuraavissa alaluvuissa. (Çengel 2003, 13.)

2.2.1 Konduktio

Konduktiota eli johtumista tapahtuu kiinteässä aineessa, nesteessä ja kaasuissa. Lämpö siirtyy suurempienergisestä aineesta matalampienergiseseen aineeseen molekyylien liike-energian vaikutuksesta; nesteissä ja kaasuissa lämpö siirtyy diffuusion ja molekyylien törmäysten avulla. Kiinteissä aineissa johtuminen tapahtuu puolestaan molekyylien värähtelyn kautta, jolloin lämpöenergia siirtyy vapaiden elektronien välityksellä. Johtumiseen vaikuttavia asioita ovat kappaleen muoto ja sen paksuus sekä materiaali. Merkitystä on myös kappaleen ja sen ympäristön lämpötilaerolla. Lämpövirta tason läpi on verrannollinen lämpötilaeroon ja lämmönsiirron pinta-alaan, mutta se on kääntäen verrannollinen tason paksuuteen. Matemaattisesti muotoiltuna

$$\dot{Q}_{cond} = kA \frac{T_1 - T_2}{\Delta x} = -kA \frac{\Delta T}{\Delta x} \quad (2)$$

jossa \dot{Q}_{cond} on johtuva lämpövirta (W), k on materiaalin lämmönsiirtokerroin [$W/(m \cdot K)$], A on lämmönsiirtopinta-ala, T on lämpötila ja Δx on tason paksuus. (Çengel 2003, 17–18.)

Tietyissä tapauksissa, joissa tason paksuuden muutos on nolla, voidaan yllä mainitusta kaavasta johtaa Fourierin laki, joka on muotoa

$$\dot{Q}_{cond} = -kA \frac{dT}{dx} \quad (3)$$

missä $\frac{dT}{dx}$ tarkoittaa lämpötilagradiattia. Lämmönsiirtonopeus riippuu lämpötilagradienista, ja johtumisen suunta on lämpimästä kylmään. (Çengel 2003, 18.)

Lämmönsiirtokertoimella (k) tarkoitetaan eri materiaalien kykyä johtaa lämpöä. Esimerkiksi raudan lämmönsiirtokertoimen k arvo on $0,608 \text{ W/m}$, ja vastaava arvo vedelle on $80,2 \text{ W/m}$. Tästä voidaan päätellä, että rauta johtaa lämpöä yli 100 kertaa nopeammin kuin vesi ja toisaalta vedellä on hyvä ominaislämpökapasiteetti eli kyky varastoida lämpöenergiaa. (Çengel 2003, 19.)

2.2.2 Konvektio

Konvektiolla tarkoitetaan lämmön siirtymistä kiinteän pinnan ja liikkeessä olevan nesteen tai kaasun välillä. Mitä nopeampaa nesteen tai kaasun liike on, sitä nopeampaa on myös konvektio. Konvektio voidaan jaotella luonnolliseen ja pakotettuun: luonnollinen konvektio tarkoittaa lämmön vapaata, tiheys- ja lämpötilaerojen ohjaamaa siirtymistä fluidissa. Pakotetussa konvektiossa on puolestaan kyse lämmön-siirrosta esimerkiksi pumppujen tai puhaltimien avulla. (Çengel 2003, 26.)

2.2.3 Säteily

Säteily on energian emittoitumista ympäristöönsä sähkömagneettisina aaltoina tai fotoneina. Säteily saa alkunsa atomien tai molekyylien elektronikonfiguraatioiden muutoksesta. Säteily on lämmönsiirtymismuodoista nopein, eikä se vaadi väliainetta edetäkseen. Säteily on myös tilavuuteen liittyvä ilmiö: kaikki kiinteät aineet, nesteet ja kaasut emittoivat, absorboivat ja siirtävät energiaa vaihtelevasti. Säteilyn sanotaan myös olevan pintailmiö, sillä kiinteät aineet säteilevät lämpöä pinnastaan eri tavoin. Maksimallinen lämmön säteily määrä, joka voi emittoitua tarkasteltavasta pinnasta absoluuttisessa lämpötilassa T_S , voidaan laskennallisesti määrittää Stefan-Boltzmannin lain avulla:

$$\dot{Q}_{emit, max} = \sigma A_S T_S^4 \quad (4)$$

missä σ on $5,67 * 10^{-8} \text{ W/m}^2 * \text{K}^4$ ja A_S on tarkasteltava pinta-ala. (Çengel 2003, 27–28.)

3 TILAAJAN ESITTELY: BOLIDEN KOKKOLA OY JA SEN SINKINTUOTANTOPROSESSI

Boliden Kokkola on Euroopan toiseksi suurin sinkkitehdas, joka on tuottanut sinkkiä jo vuodesta 1969. Tehtaan alkuperäinen omistaja oli Outokumpu, jolta Boliden osti tuotantolaitoksen vuonna 2004. Vuonna 2010 Bolidenin omistukseen siirtyi myös samalla alueella sijaitseva Kemiran rikkihappotehdas, ja vuodesta 2014 lähtien osana sinkintuotantoprosessia on voitu erotella sinkkirikasteessa oleva hopea erillisessä hopeantalteenottolaitoksessa edelleen jalostettavaksi metalliksi. (Boliden Group 2019.)

Suurin osa tehtaan tarvitsemasta sinkkirikasteesta tulee Bolidenin omilta kaivoksilta Ruotsista ja Irlannista, ja osa hankitaan myös muilta kaivosyrityksiltä Euroopasta, Pohjois-Amerikasta ja Perusta (Boliden Kokkola). Bolidenin valikoimissa on yli 40 erilaista sinkkituotetta, joista osa on puhdasta sinkkiä ja osa asiakkaan tarpeisiin räätälöityjä seoksia. (Boliden Group 2019.)

Vuonna 2018 Boliden Kokkolan tuotanto oli 295 000 tonnia sinkkiä ja 322 000 tonnia rikkihappoa. Kuluneiden 50 vuoden aikana Kokkolan sinkkitehtaasta on kehittynyt kaupungin merkittävin teollinen työnantaja, jossa on tuotettu yhteensä yli 10 miljoonaa tonnia sinkkiä. (Boliden Group 2019.)



KUVA 1. Boliden Kokkola (Boliden Group, 2019)

Sinkin tuotantoprosessissa on viisi eri vaihetta: pasutus, liuotus, liuospuhdistus, elektrolyysi ja valu. Tuotantoprosessi alkaa pasutolla rikasteen käsittelystä. Rikasteen sinkkipitoisuus on noin 55 prosenttia ja rautapitoisuus noin 7 prosenttia, minkä lisäksi se sisältää muun muassa rikkiä ja useita muita alkuaineita. Rikastetta kuumennetaan ensin sinkkioksidia ja sinkkiferriittiä sisältäväksi pasutteenksi, minkä jälkeen se liuotetaan rikkihappoon liuospuhdistusta varten. Pasutuksen yhteydessä syntyy rikkidioksidi-kaasua, joka jäähdytetään ja jonka sisältämä lämpö otetaan talteen höyrynä. Jäähtynyt rikkidioksidi-kaasu johdetaan raaka-aineeksi Bolidenin erilliseen rikkihapon tuotantoprosessiin. (Boliden Kokkola Oy, 2017.)

Pasutuksesta syntynyt pasute ja suoraliuotusmenetelmällä käsiteltävä rikaste liuotetaan rikkihappoon. Liuotuksen tuloksena saadaan sinkkisulfaatin lisäksi useita muita eri sulfaatteja, kuten kupari-, koboltti-, kadmium- ja mangaanisulfaatteja. Liuoksessa oleva rauta saostetaan ja suodatetaan pois prosessista rautasakkana eli jarosiittina. Lisäksi pasutteessa oleva hopea saadaan talteen hopearikasteena. (Boliden Kokkola Oy, 2017.)

Liuotusvaiheen jälkeen seuraa kolmivaiheinen raakaliuoksen puhdistusprosessi, jossa jokaiseen vaiheeseen lisätään sinkkipulveria. Ei-toivottu metalli korvautuu pulverin sisältämällä sinkillä muodostaen sinkkisulfaattia, ja metalliset epäpuhtaudet sementoituvat sakkaan. Liuospuhdistuksesta saatavaa lopputuotetta kutsutaan neutraaliliuokseksi, joka sisältää sinkkiä noin 150 g/l . Neutraaliliuos jäähdytetään ja pumpataan elektrolyysiin, jossa liennut sinkki saostetaan alumiinisille katodilevyille sähkövirran avulla. Sinkkilevyjä kasvatetaan katodin pinnalle neutraaliliuoksessa noin 35 tuntia, jonka jälkeen nostetaan liuoksesta ylös ja saostunut sinkki irrotetaan katodilevyistä automaattisten irrotuskoneiden avulla. Katodien tuotannossa käytetty neutraaliliuos syötetään takaisin puhdistamolle niin kutsuttuna paluuhappona. (Boliden Kokkola Oy, 2017.)

Elektrolyysin ylläpitämiseen tarvitaan hyvin paljon sähköä, mikä on koko katodintuotantoprosessin merkittävin kustannuserä. Tämän vuoksi elektrolyysi on tuotantovauhdin määräävä tekijä. Elektrolyysistä saadut sinkkilevyt ajetaan valimolle, missä ne sulatetaan induktiouunissa ja valetaan asiakkaan vaatimusten mukaisiksi harkoiksi, jonka jälkeen sinkki on valmista myytäväksi tuotteeksi. (Boliden Kokkola Oy, 2017.)

4 LIUOTUS OSANA BOLIDENIN KATODITUOTANTOPROSESSIA

Boliden Kokkolan pyrkimyksenä on tehdä tuotantotavoitteen mukainen määrä puhdasta katodisinkkiä turvallisesti ja kustannustehokkaasti sekä mahdollisimman vähän ympäristöä kuormittaen. Katodituotanto on monimutkainen hydrometallurginen prosessi, joka käsittää sekä puhdistamalla että elektrolyysissä tapahtuvat prosessivaiheet.

4.1 Neutraaliliuotus

Liuotus alkaa neutraaliliuotusvaiheesta, jossa liuotetaan pasutetta viidessä reaktorissa rikkihapon avulla. Reaktoreihin syötetään happea, jolloin pasutteen sisältämä rauta saadaan saostettua liuksesta ulos. Rautasakassa on hyvä saostumispinta hivenaineille, joten raudan mukana saadaan keraosaostettua myös muita epäpuhtauksia, kuten germanium, antimoni, fluori, alumiini ja pii. Reaktoreista liuos syötetään sakeuttimille, joista ylitteenä saatava raakaliuos ohjataan edelleen liuospuhdistukseen, ja alite syötetään vahvahappoliuotukseen. Neutraaliliuotuksen keskeinen tavoite on sinkkioksidin mahdollisimman hyvä liukeneminen, riittävän puhdas ja kiintoainevapaa sinkkisulfaattiliuos puhdistettavaksi edelleen prosessissa, sekä mahdollisimman pieni liukenemattoman aineksen määrä alitteessa. (Boliden Kokkola Oy 2015, 4–16.)

4.2 Vahvahappo- ja supervahvahappoliuotus

Neutraaliliuotuksesta saatava alite sisältää vaikeammin liukenevia yhdisteitä, jotka käsitellään ensin vahvahappo- ja myöhemmin supervahvahappoliuotuksessa. Vahvahappoliuotus tapahtuu neljässä reaktorissa korkeassa lämpötilassa ja happotasossa sekä riittävän pitkällä viiveellä. Happopitoisuutta kasvatetaan muun muassa elektrolyysistä pumpattavan paluuhapon avulla. Tässä prosessivaiheessa säädetään väkevän rikkihapon avulla koko katodituotannon liuoskierron liuosväkevyyttä ja ominaispainoa.

Vahvahappoliuotuksen tavoite on varmistaa riittävän hyvä pasutteen, sekä aikaisemmissa vaiheissa saostuneiden rauta- ja alumiinihydroksidien liukeneminen. Lisäksi tavoitteena on saada mahdollisimman korkealaatuinen liuotusjäännös supervahvahappoliuotusta varten ja tasainen, kiintoainevapaa syöttöliuos rikasteen liuotukseen. (Boliden Kokkola Oy 2015, 15–16.)

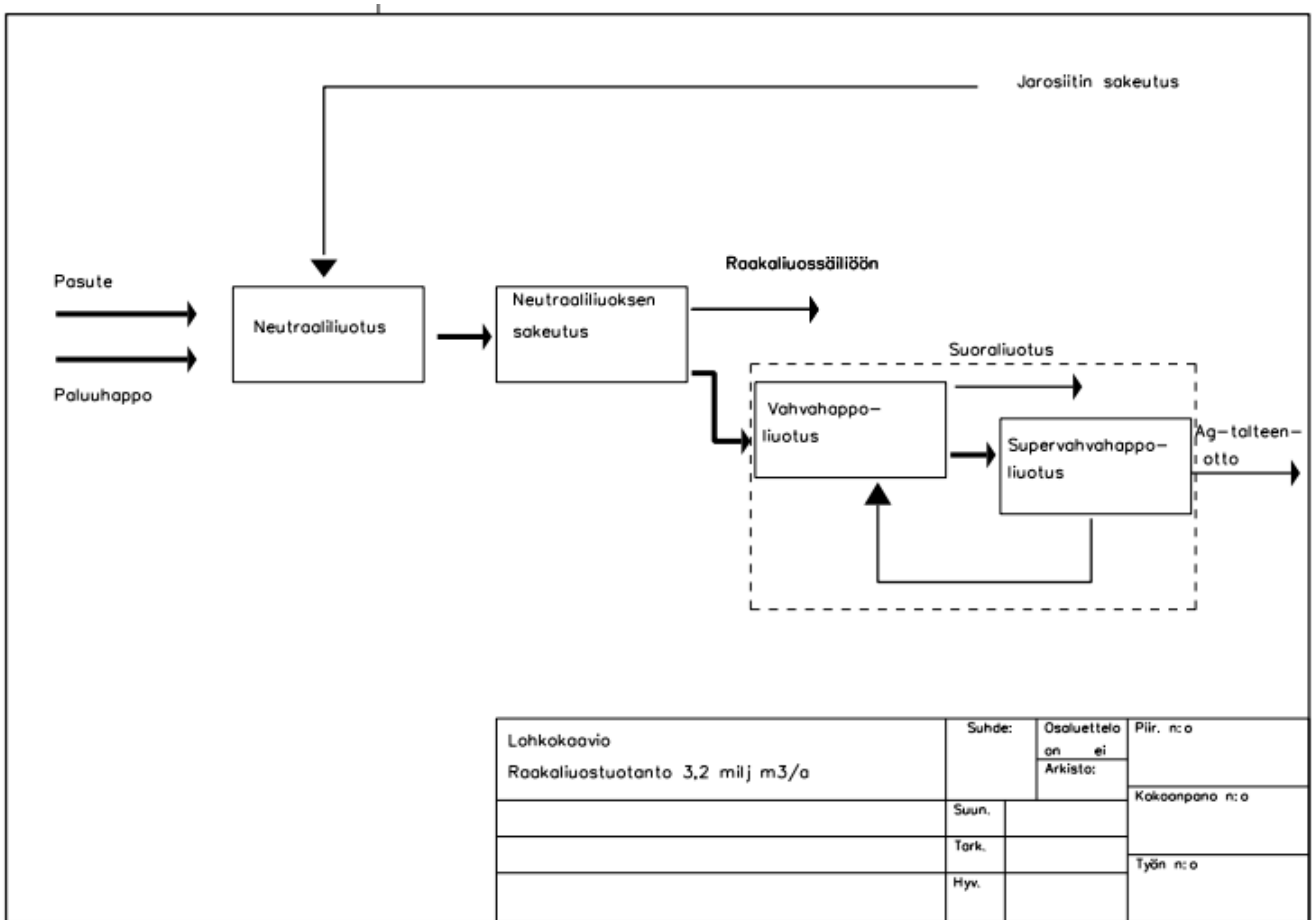
Liutusta jatketaan supervahahappoliuotuksessa, jonka tarkoituksena on mahdollisimman hyvän sinkkisaannin lisäksi liuottaa vaikeimmin liukenevat yhdisteet, joita ovat sinkkiferriitti sekä kupari- ja kadmiumyhdisteet. (Boliden Kokkola Oy 2015, 18–19.)

4.3 Suoraliuotus

Sinkkirikastetta liuotetaan myös ilman pasutusta, jolloin puhutaan suoraliuotuksesta. Prosessi koostuu lietosta ja liuotuksesta, ja siihen kuuluvat rikasteen syöttölaitteisto, kaksi liettoreaktoria ja kymmenen liuotusreaktoria. Tavoitteena on saada mahdollisimman hyvä sinkkisaanti rikasteesta ja tuottaa hyvä liuos neutraaliliuotukseen. Tärkeää on saada rauta pois prosessista jaroittina mutta säilyttämällä liuoksessa pieni rautataso, jotta antimoni ja germanium voidaan keraostaa rautasakkaan neutraaliliuotusvaiheessa. Myös liuoksen kuparitaso on oltava riittävä, sillä liian alhainen taso heikentää liuotusta. Rikasteen liuotussaantiin vaikuttavia tekijöitä ovat myös rikasteen laatu ja liuoksen rikkihappopitoisuus sekä lämpötila ja liuoksen viipymäaika reaktoreissa. (Boliden Kokkola.)

4.4 Tuotantoprosessissa tarvittavien sulfaattiliuosten lämmitys

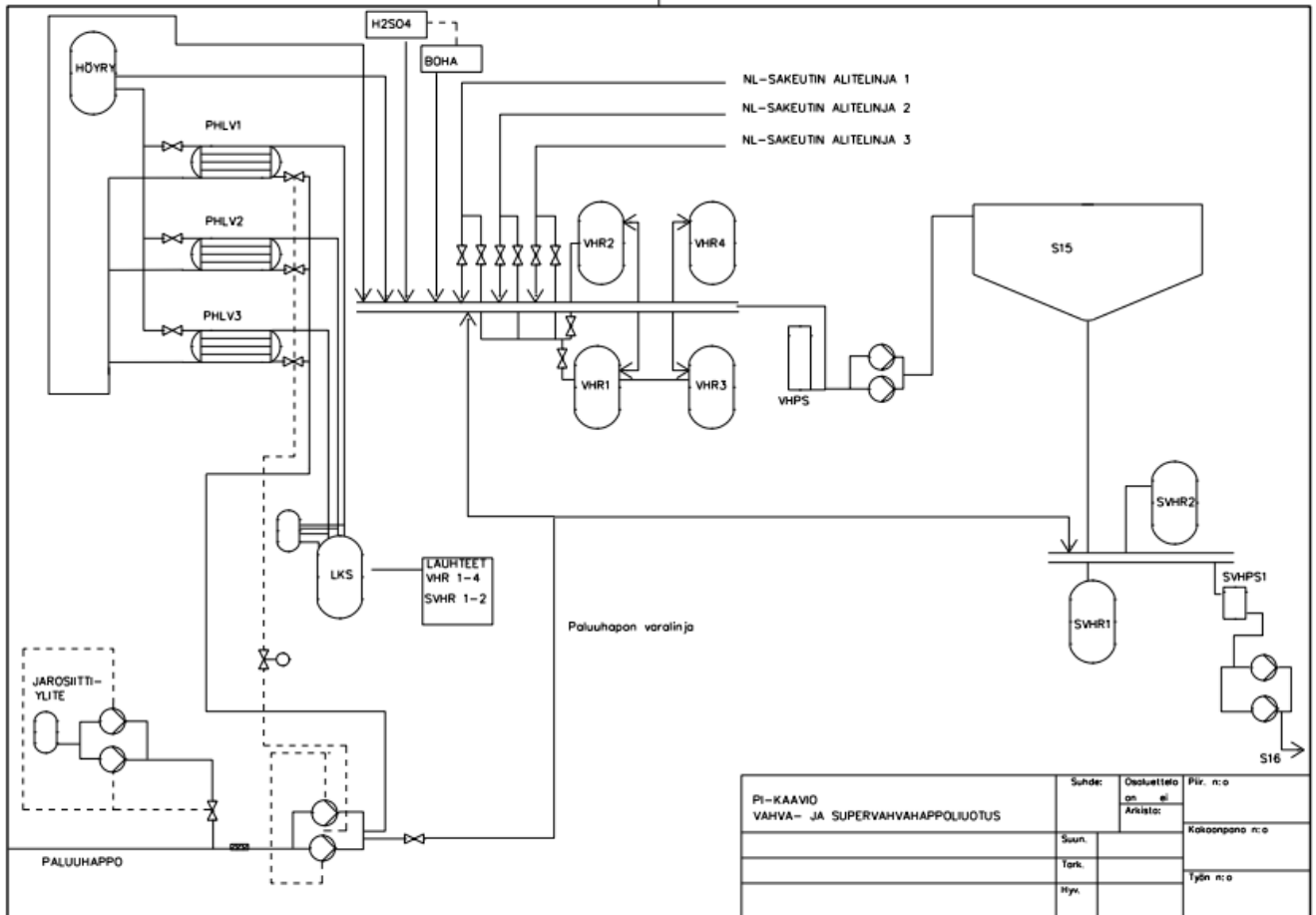
Vahvahappoliuotus on jaettu kahteen reaktorisarjaan, jotka käsittävät sekä vahvahappoliuotuksen että supervahahappoliuotuksen; käsittelen tässä kyseisiä prosessivaiheita yhtenä kokonaisuutena niiden samankaltaisuuden vuoksi. Kuviossa 1 esitetään neutraali- ja vahvahappoliuotuksen lohkokaavio, johon tarkasteltava tasealue on merkitty katkoviihoin.



KUVIO 1. Lohkokaavio neutraali- ja vahvahappoliuotuksesta

Molemmissa reaktorisarjoissa käytetään liuotukseen muun muassa paluuhappoa. Liuoksen tavoitelämpötila on 99 celsiusastetta: korkea lämpötila edesauttaa yhdisteiden liukenemistä, ja lopputulos on sitä parempi, mitä nopeammin liukeneminen saadaan alkamaan. Korkean lämpötilan lisäksi liuotuksessa hyödynnetään korkeaa happopitoisuutta ja pitkää viiveaikaa. Prosessivaiheeseen tulevat syötevirrat ovat pääasiassa kylmiä liuoksia, jotka lämmitetään tavoitearvoonsa putkilämmönvaihtimilla sekä reaktoreissa olevilla lämmönvaihdinelementeillä. Lämmitettävä syötevirtaus koostuu paluuhaposta, puhtaasta rikkihaposta sekä BOHA-haposta, joka on Boliden Harjavallan pesuhappoa. Lämmitysväliaineena käytetään höyrylaitokselta tulevaa kylläistä matalapainehöyryä, jonka lämpötila on jakotukilla 150–170 °C ja paine 4,5 bar. Lämmitykseen vaikuttaa liuosvirtauksen määrä, sillä suurilla alitemäärillä paluuhapon tarve on suurempi ja lämmitettävää on siten enemmän. Jonkin verran vaikutusta on myös eri liuosten happotasolla: mitä suurempi sulfaattipitoisuus liuoksessa on, sitä suuremman eksotermisen reaktion se aikaansaa. Liuosten virtausmäärät ja happotasot voivat vaihdella huomattavasti eri päivinä, mikä asettaa

haasteita liuotuksen onnistumiselle. Paluuhappoon lisättävä jarosiittiylite tuo myös lisää lämpöä liuokseen ja muuttaa paluuhapon ominaislämpökapasiteettia. (Boliden Kokkola.) Vahva- ja supervahvahapon virtauskaavio on esitetty kuviossa 2.



KUVIO 2. Vahva- ja supervahvahappoliuotuksen PI-kaavio

5 HÖYRYN KÄYTTÖ LÄMMITYKSESSÄ

Nestettä lämmitettäessä siihen tuodaan lämpöenergiaa, jolloin nesteen lämpötila nousee ja tilavuus hieman kasvaa. Tietyissä lämpötilassa nesteen painetta vastaava lämpötila on saavutettu, jolloin neste alkaa höyrystyä. Höyryn muodostumista tapahtuu aina nesteen pinnalla, mutta sitä voi sopivissa olosuhteissa muodostua myös nesteen sisällä, jolloin puhutaan kiehumisesta. Muodostuvan höyryn tilavuus on moninkertaisesti nesteen tilavuutta suurempi, mutta höyrystymisen aikana neste-höyrypatsaan lämpötila ei muutu. Seuraavissa luvuissa tarkastellaan höyryn eri olomuotoja sekä niihin liittyviä lämpötilan ja tilavuuden muutoksia. (Puskala, 2018, 2.)

Höyryn sanotaan olevan kylläistä, jos sitä on maksimimäärä tietyissä lämpötilassa ja tilavuudessa. Höyryn muodostuminen ei kuitenkaan näissä olosuhteissa jatku loputtomasti, vaan höyryn muodostuminen saavuttaa jossain vaiheessa suurimman, lämpötilasta riippuvaisen arvonsa. Höyryn voidaan katsoa olevan kylläistä, jos se on välittömästi kosketuksissa nesteeseen, josta se on muodostunut. Tällainen tilanne voi olla esimerkiksi höyrykattilassa tai lauhduttimessa. (Puskala, 2018, 2–3.)

Jos kylläistä höyryä edelleen kuumennetaan nesteettömässä tilassa, sen lämpötila alkaa kohota ja höyryn sanotaan tulistuvan. Lämpötilan lisäksi kylläistä höyryä tulistettaessa kohoavat myös ominaistilavuus ja entalpia, mikäli tulistus tapahtuu vakioapaineessa. Höyryn tulistukseen kulunut lämpömäärä voidaan laskea lämpötilan muutoksesta, jos keskimääräinen ominaislämpö tunnetaan. (Puskala, 2018, 3.)

Kostea höyry on kylläisen höyryn ja veden seos, jossa vesi on sekoittunut höyryyn hyvin hienoiksi pisaroiksi. Kostea höyry voidaan havaita silmin sumuna, kun taas varsinainen höyry on aina täysin läpinäkyvää. Kostea höyry ei olekaan laadullisesti itsenäinen höyryn olomuoto. Kostean höyryn entalpia on pienempi kuin kuivan kylläisen höyryn, sillä kosteassa höyryssä on kosteuspitoisuuttaan vastaava määrä vettä, johon on vain tuotu nestelämmön edellyttämä energiamäärä. (Puskala, 2018, 3.)

Hönlöhöyryä muodostuu, kun korkeapaineista, lähellä kylläistä pistettä olevaa lauhdetta johdetaan matalampaan paineeseen. Tyypillisesti hönlöhöyryä muodostuu noin 10 % lauhteen määrästä, ja sen määrään vaikuttaa muun muassa systeemin paine-ero. Hyödyntämätön hönlöhöyry voi aiheuttaa ongelmia lauhdeverkossa, esimerkiksi käytettäessä liian pieniä lauhdeputkia. Hönlöhöyryn kerääminen ja käyttö esimerkiksi tehdashallin tai prosessiveden esilämmitykseen vähentävät höyrynkulutusta ja lisäävät lauhdevesiverkoston kapasiteettia. (Motiva 2015,11.)

Höyryn käyttö on välttämätöntä useissa tuotantolaitoksissa, mutta sen energiatehokkuuteen ei aina kiinnitetä riittävästi huomiota. Energiatehokas höyry-lauhdejärjestelmä voi vähentää energiankulutusta huomattavan paljon, jopa 10–20 prosenttia. Motivan vuonna 2011 teettämän selvityksen mukaan suomalaisen teollisuuslaitosten höyry-lauhdejärjestelmien energiansäästöpotentiaali oli noin 1,9 TWh, mikä vastaa noin 3 prosenttia teollisuuden lämmitykseen käyttämästä höyrystä ja noin 50 miljoonan euron kustannussäästöä. Taulukossa 1 on esitelty höyryvuotojen vaikutusta lämmityskustannuksiin vuositasolla. (Motiva 2017.)

TAULUKKO 1. Putkistovuotojen aiheuttamat kustannukset (mukaillen Motiva 2015.)

Vuotoaukon halkaisija	Höyryvuoto					
	3,5 bar (g)			7,0 bar (g)		
[mm]	[kg/h]	[tonnia/a]	[€/a]	[kg/h]	[tonnia/a]	[€/a]
1,5	3	28	630	6	49	1100
3	13	110	2500	22	194	4500
4,5	28	248	5700	50	438	10000
6	50	441	10000	89	778	18000

Höyry-lauhdejärjestelmän energiatehokkuutta tarkasteltaessa kannattaa mahdollisuuksien mukaan ottaa huomioon koko prosessi höyryn tuottamisesta sen siirtoon ja käyttöön. Suunniteltaessa höyry- ja lauhdejärjestelmää sen painetaso kannattaa valita mahdollisimman alhaiseksi ja mitoittaa putkisto sen mukaan. Virtausta haittaavia turhia mutkia, liittoksia ja venttiileitä tulee välttää. Putket ja niihin liitetyt komponentit tulee lämpöeristää ja prosessissa syntyvät vuodot on korjattava. Myös lauhteen keräykseen on kiinnitettävä huomiota, sillä lauhteen ja hönkähöyryn palauttaminen prosessiin lisää energiatehokkuutta ja tuo kustannussäästöjä. (Motiva 2017.)

6 BOLIDEN KOKKOLA OY:N PUHDISTAMON LÄMMÖNSIIRTIMET

Lämmönsiirtimet ovat laitteistoja, joiden avulla voidaan siirtää lämpöä kahden toisistaan erotetun fluidin välillä. Lämmön siirtyminen tapahtuu konvektion avulla väliaineissa ja johtamalla laitteiston seinämien läpi, minkä vuoksi lämmönsiirtimien mitoituksessa käytetään kokonaislämmönsiirtokerrointa U , joka ottaa huomioon lämmön eri siirtymistavat. Mitoituksessa voidaan laskea myös lämmönsiirtimen tehokkuus ϵ ja NTU-arvo (number of transfer units). Koska fluidin lämpötila lämmönsiirtimen eri osissa vaihtelee paikasta riippuen, on oleellista määrittää lisäksi fluidien keskimääräinen, logaritminen lämpötilaero eli LMTD-arvo. (Çengel 2003, 667.) Seuraavissa luvuissa on tarkasteltu lyhyesti Boliden Kokkola Oy:n puhdistamolla käytössä olevia lämmönsiirrintyyppejä.

6.1 Levylämmönvaihtimet

Tiivistetty levylämmönvaihdin on yleensä edullisin vaihtoehto, mikäli sen käyttö on mahdollista. Se voidaan koota massatuotanto-osista tiettyä käyttötarkoitusta varten, ja lämmönsiirto on usein hyvin tehokasta. Lämmönvaihtimen kokoa voidaan helposti muuttaa levyjä lisäämällä tai poistamalla. Levylämmönvaihtimien heikkous on kuitenkin laitteiston suhteellisen huono lämmönkesto ja suuri painehäviö sekä lämpöpintojen hankala puhdistettavuus. (Rahikka 2016.)

Kuvassa 2 on esitetty levylämmönvaihdin pääpiirteissään. Puhdistamolla on jokin aika sitten luovuttu levylämmönvaihtimista, sillä ne eivät sovellu vaadittaviin olosuhteisiin tukkeutumisen ja levypintojen lämpötilanmuutosten vuoksi.



KUVA 2. Levylämmönvaihdin (Rahikka, 2016.)

6.2 Vaippaputkilämmönvaihtimet

Vaippaputkilämmönvaihdin (kuva 3) on yleisin teollisuudessa käytetty lämmönsiirrin. Se voidaan valmistaa useista eri raaka-aineista, minkä lisäksi se voidaan suunnitella toimimaan kaikissa mahdollisissa lämpötiloissa ja paineissa. Koska laitteistotyyppi on vanha ja paljon käytetty, siitä on saatavilla runsaasti käyttökokemuksia. (Rahikka 2016.)



KUVA 3. Putkilämmönvaihdin (Rahikka, 2016)

Tutkimustyön aikana Puhdistamolle saapui kaksi uutta, keskenään samanlaista putkilämmönvaihdinta, joista toinen otettiin ajoin. Kyseessä on rekuperaattorilämmönvaihdin, jossa kaksi ainevirtaa kulkee jatkuvasti lämmönsiirtimen läpi. Ainevirrat kulkevat toisiinsa nähden vastakkaisesti suuntiin, jolloin rekuperaattorin sanotaan olevan vastavirtainen. Kuvassa 4 on nähtävissä puhdistamon lämmönsiirrin höyry- ja paluuhappolinjoiineen.



KUVA 4. Puhdistamon lämmönvaihdin putkistoiineen

6.3 Putkilämmönvaihtimien energiatehokkuus

Tutkin putkilämmönvaihtimien energiatehokkuutta suorittamalla testiajoja käytössä olevalle lämmönvaihtimelle. Tutkimussuunnitelma on esitetty liitteessä 2. Suoritin tutkimuksen yhteensä kolme kertaa, joista kaksi mahdollisimman puhtaalla lämmönvaihtimella ja kolmannen kaksi kuukautta myöhemmin, jolloin lämmönvaihtimen toiminnassa oli jo havaittavissa likaantumisen aiheuttamia haittoja. Tuloksia tulkitessa on huomioitava, että lämmönvaihdin ei ollut ensimmäisilläkään tutkimuskerroilla täysin puhdas, vaan sitä oli ehditty käyttää noin kaksi viikkoa ennen testiajoa. Katodintuotantoprosessissa oli lämmönvaihtimen käyttöönottohetkellä muita ongelmia, jotka estivät tutkimusten suorittamisen.

Selkeyden vuoksi tulosten tulkinnassa tarvittavat arvot on taulukoitu liitteessä 3 oleviin taulukoihin, joihin on laskettu myös lämpötilaerot lämmönvaihtimien päissä. Laskenta vastavirtaiselle putkilämmönvaihtimelle suoritetaan seuraavasti:

$$\Delta T_1 = \text{Kuuma virtaus sisään} - \text{Kylmä virtaus ulos} \quad (5)$$

$$\Delta T_2 = \text{Kuuma virtaus ulos} - \text{Kylmä virtaus sisään} \quad (6)$$

Lämpötilaerojen avulla saadaan laskettua logaritminen lämpötilaero kaavalla

$$\Delta T_{ln} = \frac{T_1 - T_2}{\ln \frac{T_1}{T_2}} \quad (7)$$

Jokaiselle virtausmäärälle on erikseen laskettu oma logaritminen lämpötilaeronsa, joka löytyy liitteestä 3.

Lämmönsiirtokertoimen määrittämistä varten laskettiin ensin lämmönsiirtopinta-ala kaavalla

$$A = \pi DL \quad (8)$$

jossa

D = putken sisähalkaisija

L = lämmönsiirtoon osallistuvan suoran osan pituus.

Pinta- alan määrittämiseen tarvittavat tiedot on saatu liitteestä 1. Puhdistamon lämmönvaihtimen putki- puolella on 107 kappaletta putkia, joiden sisähalkaisija on 14,8 mm ja lämmönsiirtoon osallistuvan put- ken osan pituus on 2,75 m. Lämmönsiirtopinta-alaksi saadaan siten

$$A = 107 * (\pi * 0,0148m * 2,75m) = 13,68132 \dots m^2 \approx 13,7 m^2.$$

Siirtyvä lämpömäärä Q voidaan määrittää kaavalla

$$Q = \dot{m}C_p\Delta T \quad (9)$$

jossa

$$\dot{m} = \text{virtaavan aineen massavirta } [kg/s]$$

$$C_p = \text{saman aineen ominaislämpökapasiteetti } [J/kg * ^\circ C]$$

$$\Delta T = \text{sisään – ja ulostulevan fluidin lämpötilaero } [^\circ C]$$

Siirtyvä lämpömäärä on kylmälle ja kuumalle fluidille yhtä suuri, toisin sanoen lämmönsiirtonopeudet ovat samat (Çengel 2003,679). Laskennassa käytettävän paluuhapon ominaislämpökapasiteetin arvoksi on ilmoitettu $2310 J/kg * ^\circ C$. Höyrylle on käytetty taulukkoarvoa $150 ^\circ C$:ssa, ja sen suuruus on $2314 J/kg * ^\circ C$. Lämmönsiirron tehokkuudesta kertoo kokonaislämmönsiirtokertoimen U arvo, joka saadaan yhtälöstä

$$Q = UA_s\Delta T_{lm} \quad (10)$$

jossa

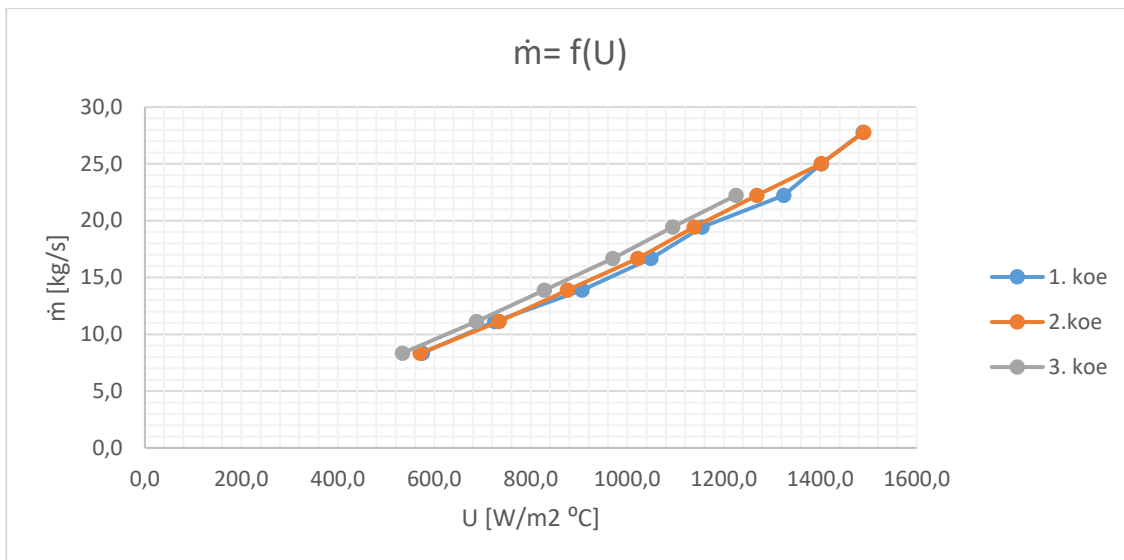
$$Q = \text{siirtyvä lämpömäärä } [kW]$$

$$A_s = \text{lämmönsiirtopinta – ala } [m^2]$$

$$\Delta T_{lm} = \text{logaritminen lämpötilaero } [^\circ C]$$

Siirtyvän lämpömäärän Q, ja kokonaislämmönsiirtokertoimien U arvot on esitetty jokaiselle virtausmää- rälle erikseen liitteessä 3.

Kuviossa 3 on esitetty massavirran vaikutus kokonaislämmönsiirtokertoimeen kaikkien kolmen kokeen osalta.



KUVIO 3. Massavirran vaikutus kokonaislämmönsiirtokerroimeen

Kaaviosta huomataan, että kaikkien kokeiden tulokset ovat keskenään yhteneväisiä ja että kokonaislämmönsiirtokerroin on sitä parempi, mitä suurempia virtauksia putkilämmönvaihtimen läpi ajetaan.

Puhtaan lämmönvaihtimen suurin siirtyvän lämpömäärän arvo oli koeajossa 1982,7 kW. Kun myös pinta-ala tiedetään, voidaan laskea lämpövuoto eli siirtyvä lämpömäärä pinta-alan suhteen:

$$\Phi = \frac{U}{A} \quad (11)$$

$$\Phi = \frac{1982,7 \text{ kW}}{13,7 \text{ m}^2} = 144,7 \text{ kW/m}^2$$

Rekuperatioaste kertoo lämmönvaihtimen tehokkuudesta, toisin sanoen paljonko lämpöä on mahdollista saada talteen teoreettisesta maksimista. Laskennassa käytetty rekuperatioasteen kaava on lämpötilahyötysuhde

$$\varepsilon = \frac{\Delta T_{max}}{\theta_0} \quad (12)$$

jossa

ΔT_{max} = suurempi kylmän ja kuuman virran lämpötilamuutoksista [°C]

θ_0 = suurimman ja pienimmän lämpötilan erotus [°C]

Puhtaalle lämmönvaihtimelle saadaan rekuperaatioasteeksi

$$\Delta T_{max} = 70 \text{ °C} - 38,4 \text{ °C} = 31,6 \text{ °C}$$

$$\theta_0 = 155,7 \text{ °C} - 38,4 \text{ °C} = 117,3 \text{ °C}$$

$$\varepsilon = \frac{\Delta T_{max}}{\theta_0} = \frac{31,6 \text{ °C}}{117,3 \text{ °C}} = 0,26916 \dots \approx 27 \%$$

Likaantuneen lämmönvaihtimen rekuperaatioasteeksi saadaan vastaavasti

$$\Delta T_{max} = 70 \text{ °C} - 42,1 \text{ °C} = 27,9 \text{ °C}$$

$$\theta_0 = 153,8 \text{ °C} - 42,1 \text{ °C} = 111,7 \text{ °C}$$

$$\varepsilon = \frac{\Delta T_{max}}{\theta_0} = \frac{27,9 \text{ °C}}{111,7 \text{ °C}} = 0,249 \dots \approx 25 \%$$

Saaduissa tuloksissa ei ole huomioitu virtausmittausta, koska mittareiden oikeellisuutta ei voitu luotettavasti todistaa. Ainoastaan lämpötilamuutoksiin perustuva laskennallinen rekuperaatioarvon muutos on 2 kuukauden tarkastelujaksolla 2,0 prosenttiyksikköä, mikä on tuloksena realistinen. Opinnäytetyön aikataulu rajoitti tutkimusten kestoa, mutta pidemmällä aikavälillä likaantumisen vaikutus todennäköisesti näkyy lämmönvaihtimessa selkeämmin.

Energiatehokkuus on parhaimmillaan silloin, kun siirtyvä lämpömäärä on mahdollisimman suuri. Se edellyttää lämmön siirtymistä mahdollisimman tehokkaasti fluidista toiseen, jolloin kokonaislämmönsiirtokertoimen U arvon on oltava hyvä. Kun virtausnopeudet pysyvät vakiona, kokonaislämmönsiirtokertoimien arvoihin vaikuttaa eniten lämpöpintojen puhtaus. Myös olosuhteet ympäröivässä prosessissa voivat asettaa rajoitteita lämmönvaihtimen energiatehokkuudelle: esimerkiksi virtausnopeuksien rajoitus laskee lämmönsiirtokertoimen arvoa. Lämmönvaihtimen energiatehokkuuteen vaikuttavat myös painehäviöt, sillä ylimääräinen pumppaus- tai puhallustarve lisää aina energian kulutusta. (Motiva 2016, 4.)

Tutkimustyön aikana selvisi, että $100 \text{ m}^3/\text{h}$ maksimivirtausmäärä ei lämpene tavoitelämpötilaan 70 °C , vaan puhtaan lämmönvaihtimen kapasiteetti riittää lämmittämään sen $69,5$ celsiusasteeseen. Lämmönvaihtimen koeajossa kaksi kuukautta myöhemmin todettiin, että lämmönsiirtimen läpi pääsevä virtaus

oli maksimissaan $60 \text{ m}^3/\text{h}$. Ohituslinjan venttiiliä kuristamalla lämmönvaihtimen läpi menevää virtausta saatiin kuitenkin nostettua $80 \text{ m}^3/\text{h}$, mutta on otettava huomioon, että ohitusventtiilin kuristaminen nostaa painetta lämmönvaihtimella.

Tulosten perusteella putkilämmönvaihtimen läpi siirtyvä maksimilämpömäärä on 1,9 MW, ja lämpövuoto, eli siirtyvä lämpömäärä pinta-alan suhteen on $144,7 \text{ kW/m}^2$. Lämmönvaihtimen virtauskapasiteetti 70 celsiusasteeseen on puhtaalla lämmönvaihtimella noin $90 \text{ m}^3/\text{h}$, ja likaantuneelle lämmönvaihtimelle ohitusventtiiliä kuristaen $80 \text{ m}^3/\text{h}$. Tutkimusten aikana selvisi myös, että hukkalämpöä siirtyy lauhteeseen melko runsaasti. Tietoon reagoitiin vaihtamalla lämmönvaihtimen yhteyteen uusi, kapasiteetiltaan suurempi lauhteenpoistaja, mutta sillä ei kuitenkaan ollut vaikutusta lauhteen lämpötilaan. Koska rekuperatioaste on myös matala, voidaan todeta, ettei putkilämmönvaihtimen toimi odotetusti. Syy tähän oli se, ettei lämmönvaihdinta ole mitoitettu nykyisiin virtausmääriin.

6.4 Reaktorin sisäiset lämmityselementit

VHR- ja SVHR- reaktoreissa käytetään kuvan 5 reaktorien sisäisiä lämmityselementtejä, joiden lämmitys tapahtuu lämmönvaihtimen tavoin höyryllä. Lämmitystehtävänsä lisäksi elementit toimivat myös virtausesteinä ja tehostavat siten liuosten sekoitusta.

Lämmityselementit ovat osoittautuneet käytössä melko varmatoimisiksi, eivätkä ne prosessin alasajotilanteissa ole henkilökunnan mukaan merkittävästi aiheuttaneet ylimääräistä työtä. Käytännössä vuosihuolto on ainoa toimenpide, minkä elementit vaativat.

Taulukossa 3 on esitetty lämmityselementtien lukumäärä jokaisessa reaktorissa. Lämmitystarvetta huomioitaessa on huomattava, että vahvahappoliuotuksen alkupään reaktoreihin VHR1 ja VHR2 ei mahdu enää enempää elementtejä. Tutkimusten aikana oli tilanne, jossa kaikki putkilämmönvaihtimet oli ajettu alas ja liuosten lämmitys tapahtui ainoastaan reaktorin sisäisillä lämmityselementeillä. Myös reaktori VHR2 oli vuosihuollon vuoksi poissa käytöstä. Tilanteessa selvisi, että maksimimäärä elementtejä vahvahappoliuotuksen alkupään reaktorissa VHR1 ei riittänyt nostamaan lämpötilaa tavoitetasolle, jossa liukeneminen olisi tehokkainta. Näin voidaan kiistattomasti osoittaa, että lämmönvaihdin on tarpeellinen lisä paluuhapon lämmityksessä.

TAULUKKO 2. Lämmityselementtien lukumäärä reaktoreissa

Reaktori	Lämmityselementtien [lkm]	Vapaa tila lisäelementteille [lkm]
VHR1	12	-
VHR2	12	-
VHR3	2	10
VHR4	2	10
SVHR1	4	8
SVHR2	4	8

6.5 Reaktorien sisäisten lämmityselementtien tehokkuus

Vahva- ja supervahvahappoliuotuksessa käytettävistä lämmityselementeistä on Outotecin toimesta tehty energiatehokkuusselvitys vuonna 2011, jonka referoin tähän lyhyesti. On huomioitava, että jotkin olosuhteet prosessissa ovat todennäköisesti muuttuneet muutaman vuoden aikana, mutta tulos on mielestäni riittävän tarkka vertailtavaksi putkilämmönvaihtimien kanssa.

Selvitys tehtiin reaktorille VHR4. Sen liuostilavuus oli 369 m³, ja lämmönsiirtokampoja oli 2 kappaletta, joiden yhteenlaskettu lämmönsiirtopinta-ala oli 19,5 m². Kokeen aikana lämmitettiin liuosta kolmessa eri vaiheessa: aluksi lämmitettiin kylmää liuosta 70 celsiusasteeseen, jolloin höyryn säätöventtiili pidettiin kokonaan auki. Seuraavassa vaiheessa nostettiin liuoksen lämpötilaa kymmenen celsiusastetta lisää, jolloin höyryn syöttö säädettiin noin 3 t/h. Kolmannessa vaiheessa liuoksen lämpötila nostettiin edelleen 95 celsiusasteeseen pitämällä höyryn syöttö 1,2 – 1,5 t/h. Koe lopetettiin, kun haluttu lämpötila 95 °C oli saavutettu. Selvityksen mukaan kokeessa saavutettiin haluttu teho 0,75 MW, sekä haluttu lämmönsiirtokerroin 650 W/(m²K). (Outotec 2011, 4.) Kaavan (11) mukaan laskettu lämpövuoto on tutkituille elementeille

$$\Phi = \frac{U}{A} = \frac{750 \text{ kW}}{19,5 \text{ m}^2} = 38,5 \text{ kW/m}^2. \quad (13)$$

6.6 Lämmityselementin ja putkilämmönvaihtimen vertailu

Taulukossa 3 on vertailtu lämmityselementtien ja putkilämmönvaihtimen välistä tehokkuuseroa. Outotecin tulokset on mitattu ainoastaan reaktorille VHR 4, joten reaktorien VHR1 ja SVHR1 pinta-alat ja kokonaislämmönsiirtokerroimien arvot ovat ainoastaan laskennallisia. On huomattava, että putkilämmönvaihdin (PHLV) toimii suurempaa painetta vasten, minkä vuoksi sen kokonaislämmönsiirtokerroin on pienemmällä pinta-alalla merkittävästi parempi. Kokonaislämmönsiirtokerroin on elementeillä parempi ainoastaan, mikäli elementtejä on reaktorissa 12 kappaletta, kuten reaktorissa VHR1. Sama voidaan päätellä myös taulukon 3 eroista lämpövuon (Φ) arvoissa, jotka ovat putkilämmönvaihtimella lähes nelinkertaisia verrattuna elementtiin. Lämmityselementtien etu on kuitenkin alhaisempi lauhteen lämpötila, eli hukkalämpöä muodostuu vähemmän.

TAULUKKO 3. Lämmityselementin ja putkilämmönvaihtimen väliset erot

	A [m^2]	U [$W/m^2 \cdot ^\circ C$]	Φ [$kW/m^2 \cdot$]
PHLV	13,7	1490,2	144,7
VHR 4	19,5	650	38,5
SVHR 1	39	1300	38,5
VHR1	117	3900	38,5

7 LÄMMÖNSIIRTIMIEN LIKAANTUMISEN VAIKUTUKSET

Lämmönvaihtimien likaantuminen tarkoittaa käytännössä ei-toivottujen materiaalien kerääntymistä lämmönsiirtopinnoille. Likaantuminen vauhdittaa korroosiota ja eroosiota ja voi pahimmassa tapauksessa johtaa lämmönvaihtimen vaurioitumiseen. Tyypillinen likaantumismekanismi voi olla esimerkiksi hiukkas-, korroosio-, kemiallinen tai biologinen likaantuminen, saostuminen tai jähmettyminen.

Hiukkaslikaantuminen on likaantumisen mekanismi, jossa lämpöpinnoille kertyy virtaavien aineiden partikkeleita. Suurikokoisina nämä partikkelit voivat aiheuttaa lämpöpinnoilla myös eroosiota eli mekaanista kulumista. Korroosiolikaantumisessa lämmönsiirtopinnan ja virtaavan fluidin välillä tapahtuu ruosteen muodostumista aiheuttava kemiallinen tai elektrokemiallinen reaktio. Syntynyt ruoste paitsi haittaa lämmönsiirtoa korroosiokohdassa, se voi myös kulkeutua muualle ja aiheuttaa hiukkaslikaantumista. Kemiallisessa likaantumisessa puolestaan on kyse virtaavien fluidien sisältämien alkuaineiden tai yhdisteiden reagoimisesta keskenään, jolloin syntyy lämmönsiirtopinnoille kertyvää sakkaa. Lämmönsiirtopinta itsessään ei osallistu reaktioon, mutta se voi toimia reaktiota vauhdittavana katalyyttinä. Usein paikassa, jossa esiintyy kemiallista likaantumista, voidaan havaita myös korroosiolikaantumista. (Motiva 2016, 16.)

Biologisella likaantumisella tarkoitetaan erilaisten makro- ja mikro-organismien, kuten levien, hiivojen, homeiden ja bakteerien kiinnittymistä ja kasvua lämmönsiirtopinnoilla. Käytännössä biologinen likaantuminen näkyy lämmönsiirtopinnalla sitkeänä ja tahmeana biofilminä. Se aiheutuu usein lämmönvaihtimien jäähdetykseen käytetyistä luonnonvesistä. (Motiva 2016, 16.)

Likaantumismekanismeina saostuminen ja jähmettyminen poikkeavat toisistaan siten, että saostumisessa lämmönsiirtopinnoille sakkaantuu lämpötilan muuttumisen seurauksena erilaisia suoloja, jotka alun perin ovat liuenneena virtaavaan fluidiin, kun taas jähmettymisessä pinnan lämpötila laskee niin alhaiseksi, että virtaava fluidi tai sen sisältämät komponentit jähmettyvät kiinteäksi kerrokseksi lämmönsiirtopinnalle. (Motiva 2016, 16.)

Lämmönsiirtopintojen likaantuminen ja sen aiheuttama energiatehokkuuden heikkeneminen on ongelma hyvin useassa teollisuusprosessissa, jossa lämpöä täytyy siirtää. Oleellinen osa energiatehokkuutta on prosessin ajosuureiden, kuten lämpötilojen, painehäviöiden ja siirtyneen lämpötehon jatkuva mittaaminen ja seuranta sekä niiden perusteella havainnoitava lämmönsiirtokertoimien muutos. Tämä saattaa

usein olla ainoa keino huomata esimerkiksi jokin hyvin mitättömältä tuntuva muutos, jolla on kuitenkin merkittävä kustannusvaikutus. Esimerkiksi veden massavirtauksen ollessa 200 kg/s, ainoastaan reilun yhden celsiusasteen ero tarkoittaa jo lähes megawatin lämpötehon muutosta. Jos pienet lämmönsiirtokertoimien heikkenemiset kompensoidaan nostamalla virtausnopeuksia, painehäviöt kasvavat, jolloin pumppauksen tai puhalluksen vaatima energia kasvaa eksponentiaalisesti. Lämmönsiirtopintojen likaantumisen vaikuttaa painehäviöiden kasvamiseen myös virtauskanavan poikkipinta-alan pienentyessä ja virtausvastuksen kasvaessa lämmönvaihtimen sisällä. (Motiva 2016, 3,5–6.)

Boliden Kokkolan katodintuotantoprosessissa merkittävin lämmönvaihdinta likaava tekijä on paluuhapon mangaani, joka aiheuttaa kemiallista likaantumista lämmönsiirtopinnoilla. Mangaani muodostaa hyvin kovan sakkakerroksen lämmönsiirtopinnoille, ja sen poistaminen lämmönvaihtimesta on hankalaa. Mangaanin kertymistä lämmönsiirtopinnoille voidaan estää lisäämällä paluuhappoon jarosiittiylitettä, jolloin mangaani pysyy liukoisessa muodossa. Tutkimusten aikana yksi putkilämmönvaihtimen käyttöön liittyvä ongelma oli kuitenkin jarosiittiylitelinjan tukkoisuus. Tukkoista ylitelinjaa spuulattiin päivittäin useaan otteeseen, ja ongelmaa yritettiin ratkaista vaihtamalla linjaan isommat pumput. Toimivampi ratkaisu oli kuitenkin ottaa ylitelinjasta takaiskuventtiili pois. Jarosiittiylitteen optimimääräksi on määritetty 7 prosenttia paluuhapon tilavuusvirtauksesta, mutta todellisuudessa lisäyksen määrä oli koko ajan suurempi, noin 20 %. Määrän säätö tapahtuu manuaalisesti, jolloin inhimillinen virhe on mahdollinen.

8 JOHTOPÄÄTÖKSET

Käytännössä on todettu, ettei nykyinen lämmityskapasiteetti ole kaikissa tilanteissa riittävä ylläpitämään tavoitelämpötilaa reaktoreissa. Tällaisia tilanteita ovat esimerkiksi reaktoreiden vuosihuollot, putkilämmönvaihtimien ja höyryn alasajo mahdollisten huoltoseisokkien tai muiden korjaustöiden ajaksi tai vaikkapa alitteiden runsas määrä, jolloin lämmitettävää liuosta on enemmän. Taulukosta 2 nähdään, että vahvahappoliuotuksen alkupään reaktoreihin VHR 1 ja VHR2 ei mahdu enempää lämmityselementtejä, mutta muihin reaktoreihin niitä voidaan asentaa lisää esimerkiksi vuosihuollon yhteydessä 8-10 kappaletta per reaktori. Putkilämmönvaihtimet ovat hyvä lisä lämmityksessä, eikä niistä kannata luopua. Käytännön tutkimuksissa havaittiin, että kokonaislämmönsiirtokerroin on sitä parempi, mitä suuremmat virtausmäärät putkilämmönvaihtimesta saadaan ajettua läpi; tosin on huomioitava, että tavoitelämpötilaa 70 °C ei kuitenkaan saavutettu maksimivirtausmäärillä 100 m³/h. Likaantuneella lämmönvaihtimella suoritettavissa kokeissa paluuhapon läpivirtausta lämmönvaihtimessa kasvatettiin kuristamalla ohitusventtiiliä, mikä samalla kasvatti painetta lämmönvaihtimessa. Kyseinen säätötapa on pitkällä aikavälillä tehoton ja kallis, ja toinen käytössä oleva vaihtoehto onkin kasvattaa paluuhapon tulovirtausta elektrolyysiltä ja nostaa kierroksia pumpussa.

Tutkimustyön aikana selvisi, että lämmönvaihdinten tehokkuudesta kertova lämpötilahyötysuhde on puhtaallakin vaihtimella ainoastaan 27%. Alhainen lukema selittyy sillä, että putkilämmönvaihtimia ei ole investointipäätöstä tehtäessä mitoitettu nykyisiin virtausmääriin. Mikäli lämmönvaihtimien uusinta tulee ajankohtaiseksi, uudet lämmönvaihtimet kannattaa mitoittaa olosuhteisiin sopiviksi, jolloin energiatehokkuutta saadaan merkittävästi parannettua. Tutkimustyön aikana havaittiin putkistoissa myös muutamia pieniä höyryvuotoja, joiden ei kuitenkaan koettu olevan kriittisiä. Korjaamalla pienetkin höyryvuodot mahdollisuuksien mukaan nopeasti, kustannussäästö vuositasolla voisi taulukon 1 mukaisesti olla huomattava.

Paluuhappoa kirkastavan jarosiittiylitteen lisäys oli myös kokeen aikana ongelmallista, sillä ylitelinja oli jatkuvasti tukkoinen. Ongelma ratkaistiin poistamalla putkilinjasta takaiskuventtiili, jonka jälkeen ylitteen lisäys alkoi sujua ongelmitta. Prosessin toimintaa voisi kuitenkin mahdollisesti varmistaa pienellä sekoitussäiliöllä, jossa jarosiittiylite sekoitettaisiin paluuhappoon ennen lämmitystä.

LÄHTEET

Annamalai, K. & Puri, I. 2002. Advanced thermodynamics engineering. Yhdysvallat: CRC Press LLC.

Boliden Group. 2019. Boliden Kokkola. Saatavissa: [https://www.boliden.com/fi/operations/smel-
ters/boliden-kokkola](https://www.boliden.com/fi/operations/smel-
ters/boliden-kokkola). Viitattu 29.05.2019.

Boliden Kokkola Oy. 2015. Puhdistamon prosessikuvaus. Yrityksen sisäinen perehdytysmateriaali.

Boliden Kokkola Oy. 2017. Rikasteesta metalliksi – sinkin tuotantoprosessi. Yrityksen sisäinen perehdytysmateriaali

Çengel, Y. 2003. Heat transfer. A practical approach. 2. painos. New York: The McGraw-Hill Companies, inc.

Green, D. & Perry, R. 2007. Perry's chemical engineers' handbook. 8. painos. New York: The McGraw-Hill Companies, inc.

Motiva.2016. Energiatehokas lämmönsiirto. Saatavissa:http://www.motiva.fi/files/11078/Energiatehokas_lammonsiirto_opas.pdf. Viitattu 15.09.2019.

Motiva 2017. Energiatehokas höyryn ja lauhteen siirto. Saatavissa: https://www.motiva.fi/yritykset/ohjeita_ja_vinkkeja_tehokkaaseen_energian_ja_materiaalien_kayttoon/hoyry-ja_lauhdejarjestelmat. Viitattu 21.09.2019.

Napari, I. & Vehkamäki, H. 2013. Termofysiikan perusteet. Helsingin yliopisto. Saatavissa: http://www.courses.physics.helsinki.fi/fys/termo/termofysiikka2013_hv.pdf. Viitattu 03.04.2019.

Outotec.2011. Kokkolan VHR4 lämmönsiirtokertoimen ja tehon määrittäminen. Sisäinen materiaali.

Puskala, R. 2018. Flow dynamics and energy technology. Kurssimateriaali. Centria- ammattikorkeakoulu.

Rahikka, L. 2016. Heat & energy techniques. Kurssimateriaali. Centria- ammattikorkeakoulu.

Annukka Oikkola

01.07.2019

[P17 Tutkimussuunnitelma.docx](#)

Tutkimussuunnitelman tavoite

Tutkimussuunnitelma on tehty lämmönsiirtimen (PHLV2) koeajoa varten.

Koeajon tavoitteena on selvittää lämmönvaihtimen toiminnan kannalta optimaaliset olosuhteet, joissa lämmönsiirtimen hyötysuhde on mahdollisimman hyvä. Koeajo suoritetaan mahdollisimman puhtaalla lämmönsiirtimellä, ja myöhemmin uudestaan samalla laitteella, jossa on jo havaittavissa lämpöpintojen likaantumista. Näin pyritään selvittämään lämpöpintojen likaantumisen vaikutus lämmönsiirtimen tehokkuuteen.

Kokeen suoritus

Koe suoritetaan ajamalla lämmönsiirtimen läpi paluuhappoa aluksi maksimivirtauksella, ja seuraamalla muita muuttujia. Paluuhapon virtauksen ja lämpötilan lisäksi seurattavia muuttujia ovat lämmönsiirtimeen tulevan höyryn lämpötila, määrä ja paine, sekä lauhteen lämpötila ja paine. Koeajoja suoritetaan 9 kappaletta paluuhapon virtauksilla 30 m³/h, 40 m³/h, 50 m³/h, 60 m³/h, 70 m³/h, 80 m³/h, 90 m³/h, ja 100 m³/h, ja jokaisen koeajon tulokset merkitään omaan mittauspöytäkirjaansa.

Kokeen suorituksessa on huomioitava, että paluuhapon tavoitelämpötila on 70 °C, ja että höyryn on ehdittävä lauhtua lämmönsiirtimessä. Pienillä paluuhapon virtauksilla onkin sen vuoksi suhteutettava höyrynkulutus paluuhapon virtausmääriin, mikä voi olla haastavaa höyryventtiilin suuren koon vuoksi.

KOETULOKSET JA NIISTÄ TEHDYT LASKELMAT TAULUKOITUNA

Pvm	Paluuhapon virtausmäärä [m ³ /h]	massavirta [kg/s]	höyry [°C]	lauhde [°C]	paluuhappo tulo [°C]	paluuhappo lähtö [°C]	ΔT1 [°C]	ΔT2 [°C]	ΔTlm	Q [W]	U [W/m ² °C]
5.7.2019	30,0	8,3	152,9	110,3	38,4	70,0	82,9	71,9	77,3	608300,0	574,6
	40,0	11,1	153,4	118,4	38,4	70,0	83,4	80,0	81,7	811066,7	724,7
	50,0	13,9	152,9	125,0	38,4	71,0	81,9	86,6	84,2	1045916,7	906,4
	60,0	16,7	154,0	123,7	38,4	70,0	84,0	85,3	84,6	1216600,0	1049,1
	70,0	19,4	153,2	134,9	38,4	70,0	83,2	96,5	89,7	1419366,7	1155,2
	80,0	22,2	153,6	140,5	38,5	71,0	82,6	102,0	92,0	1668333,3	1324,2
	90,0	25,0	154,4	143,7	38,6	70,0	84,4	105,1	94,4	1813350,0	1402,5
	100,0	27,8	155,6	147,8	38,6	69,5	86,1	109,2	97,2	1982750,0	1489,1

Pvm	Paluuhapon virtausmäärä [m ³ /h]	massavirta [kg/s]	höyry [°C]	lauhde [°C]	paluuhappo tulo [°C]	paluuhappo lähtö [°C]	ΔT1 [°C]	ΔT2 [°C]	ΔT _{lm}	Q [W]	U [W/m ² °C]
11.7.2019	30,0	8,3	154,5	113,6	37,4	70,0	84,5	76,2	80,3	627550,0	570,6
	40,0	11,1	153,5	119,4	37,6	70,0	83,5	81,8	82,6	831600,0	734,5
	50,0	13,9	153,9	122,3	38,7	70,0	83,9	83,6	83,7	1004208,3	875,2
	60,0	16,7	153,9	126,1	38,9	70,0	83,9	87,2	85,5	1197350,0	1021,7
	70,0	19,4	154,0	134,3	38,9	70,0	84,0	95,4	89,6	1396908,3	1138,3
	80,0	22,2	153,7	139,5	38,9	70,0	83,7	100,6	91,9	1596466,7	1268,1
	90,0	25,0	153,6	145,8	38,4	70,0	83,6	107,4	95,0	1824900,0	1402,1
	100,0	27,8	153,3	145,2	38,8	69,0	84,3	106,4	94,9	1937833,3	1490,2

Pvm	Paluuhapon virtausmäärä [m ³ /h]	massavirta [kg/s]	höyry [°C]	lauhde [°C]	paluuhappo tulo [°C]	paluuhappo lähtö [°C]	ΔT1 [°C]	ΔT2 [°C]	ΔT _{lm}	Q [W]	U [W/m ² °C]
2.9.2019	30	8,3	153,9	104,9	42,4	70	83,9	62,5	72,68	531300,0	533,6
	40	11,1	153,2	111	42,2	70	83,2	68,8	75,77	713533,3	687,4
	50	13,9	154	115,7	42,2	70	84	73,5	78,63	891916,7	827,9
	60	16,7	153,9	120	42,1	70	83,9	77,9	80,86	1074150,0	969,6
	70	19,4	153,9	125,4	42,1	70	83,9	83,3	83,60	1253175,0	1094,2
	80	22,2	153,8	129	42,1	70	83,8	86,9	85,34	1432200,0	1225,0

