



OULUN YLIOPISTO  
UNIVERSITY of OULU

Prosessi- ja ympäristötekniikan osasto  
Prosessimetallurgian laboratorio

Diplomityö

## Masuunikaasun puhdistustehon arviointi

Oulussa 5.4.2012

Tekijä: \_\_\_\_\_

Tuomas Meriläinen

Työn valvoja: \_\_\_\_\_

Timo Fabritius

Professori

Työn ohjaaja: \_\_\_\_\_

Mikko Iljana

DI

\_\_\_\_\_

Olli Mattila

DI

Työn ohjaaja: \_\_\_\_\_

Timo Paananen

DI

\_\_\_\_\_

Tarmo Flygare

tekn.

|  |                         |   |                       |
|--|-------------------------|---|-----------------------|
| Osasto<br>Prosessi- ja ympäristötekniikan osasto   |                         | Laboratorio<br>Prosessimetallurgian laboratorio |                       |
| Tekijä<br>Meriläinen Tuomas Aleks  |                         | Työn valvoja<br>Fabritius Timo, professori      |                       |
| Työn nimi<br>Masuunikaasun puhdistustehon arviointi  |                         |   |                       |
| Oppiaine<br>Prosessimetallurgia  | Työn laji<br>Diplomityö | Aika<br>Huhtikuu 2012                           | Sivumäärä<br>183 + 21 |
| <p><b>Tiivistelmä</b></p> <p>Tämän diplomityön tavoitteena oli selvittää panosmuutoksen vaikutus masuunipölyjen ja -lietteiden määriin sekä laatuun, kun Ruukki Metals Oy:n Raahen masuuneilla oli siirrytty sintteri/pellettiajosta täyspellettiajoon. Työssä esitetään myös keinoja lisätä kierrätyskelpoisen kuivana talteenotetun pölyn määrää. Kaasunpesussa muodostuvan lietteen korkeahkon sinkkipitoisuuden vuoksi liete ei sellaisenaan kelpaa kierrätettäväksi materiaaliksi. Tämän vuoksi eräs tavoite oli kartoittaa lietteen mekaanisia käsittelykeinoja, jotta osa lietteestä saataisiin kierrätettyä. Työhön sisältyi myös masuunien kaasunpuhdistamon kiertoveden kerrostumisherkkyyden seuranta panosmuutoksen aikana.</p> <p>Masuunipölyn ja lietteen määrää seurattiin päivittäisten punnitusten perusteella. Pölyjen ja lietteiden laatua tutkittiin kemiallisen ja mineralogisen koostumuksen perusteella sekä raekokomäärityksen avulla. Ongelmallisen sinkin käyttäytymistä masuunin kaasunpuhdistuslaitteistossa tutkittiin SEM-EDS-analyyysien avulla.</p> <p>Eräs yleisimmistä keinoista parantaa kierrätyskelpoisten pölyjen talteenottoa on tehokkaamman pölynerottimen, syklonin, integrointi kaasunpuhdistusjärjestelmään. Syklonin erotustehokkuuden arviointia varten teetettiin virtausdynamiikkaan perustuva syklonimallinnus. Mallinnuksen tulosten perusteella arvioitiin syklonipraktiikalla muodostuvia pöly- ja lietemääriä sekä laatuja. Lietteiden mekaanista käsittelyä kierrätettävyyden lisäämiseksi kokeiltiin käytännössä pilot-mittakaavan Tornado-prosessissa.</p> <p>Kaasunpuhdistamon kiertoveden kerrostumisherkkyyttä seurattiin viikoittaisten vesianalyyysien tulosten perusteella. Lietteekuivauslinkojen paluuv veden oli epäilty vaikuttavan masuunin kaasunpuhdistamon vesiin, joten paluuv veden laatua seurattiin samalla. Lietteekuivauslingoilla toteutettiin lisäksi lyhyt apuainekoesarja, jossa seurattiin selkeytysapuaineen vaikutusta paluuv veden laatuun.</p> <p>Tulosten perusteella havaittiin, että masuunin 1 pölysäkin pölymäärä ei kasvanut, mutta masuunin 2 pölysäkin pölymäärä kasvoi merkittävästi panosmuutoksen vaikutuksesta. Lisäksi havaittiin masuunilietteiden määrän kasvaneen jonkin verran. Pellettiajossa muodostuva masuunipöly sisältää sintteri/pellettiajon pölyyn verrattuna huomattavasti enemmän hienoainesta, joka ei erotu pölysäkinä. Havaittiin myös, että masuunin 2 kokonaispöly sisältää enemmän karkeaa fraktiota, mikä selittää masuunin 2 pölysäkin pölymäärän nousun panosmuutoksen myötä. Pellettiajoon siirryttäessä pölysäkin pölyn hiilipitoisuus nousi ja rautapitoisuus laski, mikä johtuu siitä, että pellettipanostuksessa hiilipartikkeleita lähtee kaasuvirtaukseen helpommin kuin sintteri/pellettiajossa. Tämän lisäksi pölyn analyysissä havaittiin kalkkikiven käytön aloittaminen panosmateriaalina. Pölyn K- ja Zn-pitoisuudet nousivat, koska pölysäkin pölyyn jäi aiempaa enemmän hienoainesta. Lietteiden koostumuksessa havaittiin hiilipitoisuuden laskua sekä Ca-pitoisuuden nousua. Lietteiden Zn-pitoisuus laski alle puoleen sintteri/pellettiajosta, mikä johtuu siitä, ettei kiertäviä materiaaleja panostettu seurantajakson aikana.</p> <p>Syklonimallinnuksen tulosten perusteella vaikuttaisi siltä, että integroimalla sykloni nykyiseen kaasunpuhdistusjärjestelmään kyettäisiin keräämään huomattavasti enemmän kierrätyskelpoista pölyä kuin nykypraktiikalla. Samalla lietemäärä pienenesi noin kolmasosaan nykyisestä. Alustavissa määrin masuunilietteiden Tornado-käsittelyissä saatiin lupaavia tuloksia, sillä ongelmallinen sinkki saatiin rikastumaan ylitevirtaan ja osa lietteestä saatiin kierrätettävään muotoon.</p> <p>Masuunien kaasunpuhdistamon kiertoveden kerrostumisherkkyyteen panosmuutoksella ei havaittu olevan vaikutusta. Ainoa merkittävä huomio oli, että kerrostumainhibiittipitoisuus laski pellettipanostuksen alkaessa, mutta pitoisuus saatiin nostettua takaisin hetkellisesti suuremmalla annostusmäärällä. Selkeytysapuainekokeissa saatiin parannettua linkojen paluuv veden laatua, mutta käytetyllä kemikaalilla annostus jouduttiin nostamaan hyvin korkealle.</p> |                         |   |                       |
| Säilytyspaikka<br>Tiedekirjasto Tellus   |                         |   |                       |
| Muita tietoja  |                         |   |                       |

|  |                                   |  |                             |
|--|-----------------------------------|--|-----------------------------|
| Department<br>Department of Process and Environmental Engineering  |                                   | Laboratory<br>Laboratory of Process Metallurgy |                             |
| Author<br>Meriläinen Tuomas Aleksii  |                                   | Supervisor<br>Fabritius Timo, Professor        |                             |
| Name of the thesis<br>Evaluation of Blast Furnace gas cleaning efficiency  |                                   |  |                             |
| Subject<br>Process Metallurgy  | Level of studies<br>Master Thesis | Date<br>April 2012                             | Number of pages<br>183 + 21 |
| <p><b>Abstract</b></p> <p>The purpose of this thesis was to determine how change in BF burden material affects the amount and the quality of BF flue dust and sludge. The investigated change in burden material refers to shift from sinter/pellet charge to 100 % pellets in charge. There's also represented methods to increase the amount of collected BF dry dust. BF wet sludge itself is unsuitable to be recycled back to furnace because of its considerably high Zn-content. This is why one aim of this thesis was to find out methods to process the sludge mechanically so that part of the sludge could be recycled. The work also included monitoring the scaling tendency of circulating water in BF gas cleaning plant.</p> <p>The amount of BF dry dust and sludge were monitored via daily weighing. The quality of dust and sludge were examined by means of chemical and mineralogical composition and with grain size analysis. Behaviour of problematic zinc in BF gas cleaning system was examined with SEM-EDS analysis.</p> <p>One of the most common ways to increase the amount of collected recyclable flue dust is to incorporate a more efficient dust collector in existing gas cleaning system. Referring to present BF gas cleaning system in Ruukki Metals Oy Raahe, it would be beneficial to incorporate a cyclone after a gravity dust catcher. During this work a CFD based simulation of a cyclone with desired dimensions was carried out. Results from simulations were applied to evaluate the effect of a cyclone on the amount of dust and sludge. Mechanical treatment of BF sludge was tested preliminary in a pilot scale Tornado process.</p> <p>Scaling tendency of circulating water in BF gas cleaning plant was monitored by weekly water analysis. It was also assumed that sludge drying decanter's centrate water has an influence on circulating water so there was monitoring of centrate quality as well. There was commissioned a short settling aid agent test in one of the decanters. During the test the effect of settling aid agent on the centrate suspended solids content was monitored.</p> <p>Based on achieved results it was discovered that the amount of BF 1 dry dust didn't increase but the amount of BF 2 dry dust increased significantly because of burden material change. It was also discovered that the amount of sludge increased. BF flue dust from 100 % pellet charge blast furnace includes substantially more material with fine grain size compared to flue dust from sinter/pellet charged BF. This formatted fine matter doesn't separate from gas flow in a dust catcher. Results show that flue dust from BF 2 contains more matter with coarse grain size compared to the flue dust from BF 1. This result explains the increase in amount of BF 2's dry dust. While transition to 100 % pellet charge the C-content increased and Fe-content decreased in dry dust. This indicates that during 100 % pellet charge coal particles are entrapped in gas stream and carried away from furnace more easily than in sinter/pellet charged furnace. It is also possible that pellets grind coke particles during charging period. It was also seen from dust analysis that limestone was used in charge material in pellet charge. K- and Zn-contents in dry dust were increased because dust contained more fine fractioned matter during 100 % pellet charge. There was discovered some decrease in C-content and increase in Ca (limestone)-content in sludge. Zn-content of sludge decreased to less than half from sinter/pellet charged BF's sludge. Reason is basically because there was not used recycled matter in charge during surveillance period.</p> <p>Based on results from cyclone simulation it was obvious that by incorporating cyclone to existing gas cleaning system it would be possible to collect significantly more recyclable dust from gas. This would also mean a decrease in sludge amount to one third from present. Preliminary Tornado tests with decanted sludge showed promising results. Problematic zinc enriched to overflow and it was possible to get part of the sludge into recyclable form.</p> <p>There wasn't discovered any particular change in scaling tendency of gas cleaning plant's circulating water during charge shift. Only noteworthy observation was that the concentration of scaling inhibitor decreased when full pellet charging began. The concentration got normal with temporary increase in inhibitor dosage. During settling aid agent tests in decanter it seemed that it is possible to improve the quality of centrate. However the dosage with used polymer was not reasonable.</p> |                                   |  |                             |
| Library location<br>University of Oulu, Science Library Tellus   |                                   |  |                             |
| Additional information   |                                   |  |                             |

# ALKUSANAT

Tämä diplomityö on tehty Raahessa Ruukki Metals Oy:n terästehtaalla 3.10.2011–30.3.2012 välisenä aikana.

Haluan kiittää kaikkia, jotka olivat myötävaikuttamassa siihen, että sain tehdä työn rautatuotannon kehitysryhmässä äärimmäisen ajankohtaisesta ja mielenkiintoisesta aiheesta. Lisäksi haluan osoittaa kiitokset työni valvojalle professori Timo Fabritiukselle ja ohjaajilleni DI Timo Paanaselle, DI Olli Mattilalle ja DI Mikko Iljanalle, jotka ovat ohjeistaneet ja antaneet ideoita sekä vinkkejä työtäni varten. Erityiskiitoksen haluan osoittaa DI Mikko Iljanalle, joka on useaan otteeseen lukenut työni ja antanut kommentteja sekä ohjeita, joita ilman työ ei olisi nykyisessä muodossaan. Suurkiitos kuuluu myös tehtaan tutkimuskeskuksen väelle, joka on tehnyt merkittävän työn näytteideni analyysien parissa.

Vanhempiani haluan kiittää hyvistä eväistä elämään. Opiskelukavereitani haluan kiittää yhteisestä opiskeluajasta, ilman teitä tuo aika ei olisi ollut yhtä ikimuistoinen. Rakkaimmat kiitokseni osoitan vaimolleni Sallalle kannustamisestani ja tuesta vuosien varrella.

# SISÄLLYSLUETTELO

## NIMILEHTI

## TIIVISTELMÄ

## ABSTRACT

## ALKUSANAT

## SISÄLLYSLUETTELO

|           |   |           |
|-----------|---|-----------|
| <b>1.</b> | <b>JOHDANTO</b> .....   | <b>7</b>  |
| <b>2.</b> | <b>MASUUNI</b> .....  | <b>8</b>  |
| <b>3.</b> | <b>KAASUFAASIN MUODOSTUMINEN</b> .....  | <b>11</b> |
| 3.1.      | RACE-WAY .....  | 11        |
| 3.2.      | ALEMPI HAPENVAIHDIN .....   | 13        |
| 3.3.      | KEMIALLINEN RESERVIVYÖHYKE.....   | 14        |
| 3.4.      | YLEMPI HAPENVAIHDIN .....   | 16        |
| 3.5.      | ALKALIKIERTO.....   | 17        |
| 3.5.1.    | <i>Alkalikierron haittavaikutukset</i> .....  | 22        |
| 3.6.      | SINKKIKIERTO.....   | 23        |
| <b>4.</b> | <b>PÖLYT</b> .....  | <b>25</b> |
| 4.1.      | PÖLYPARTIKKELIEN MUODOSTUMINEN .....  | 25        |
| 4.2.      | KAASUVIRTAUSTEN VAIKUTUS PÖLYIHIN .....   | 26        |
| 4.3.      | PELLETTIEN AIHEUTTAMA PÖLY.....   | 28        |
| 4.4.      | SINKKI MASUUNIN KAASUNPUHDISTUSLAITTEISTOSSA.....   | 30        |
| 4.5.      | MASUUNIN KAASUNPUHDISTAMO .....   | 35        |
| <b>5.</b> | <b>TEKNILLINEN TARKASTELU PÖLYJEN TALTEENOTON<br/>TEHOSTAMISMAHDOLLISUUKSISTA</b> .....   | <b>38</b> |
| 5.1.      | MASUUNIKAASUN PÖLYJEN TALTEENOTTO.....  | 38        |
| 5.2.      | PÖLYSÄKKI.....  | 39        |
| 5.2.1.    | <i>Pölysäkin erotustehoa parantavat konstruktiot</i> .....                                | 42        |
| 5.3.      | SYKLONI.....  | 46        |
| 5.4.      | PÖLYSÄKKI JA SYKLONI.....   | 57        |
| <b>6.</b> | <b>LIETTEEN MEKAANISET JATKOKÄSITTELYMAHDOLLISUUDET</b> .....                             | <b>60</b> |
| 6.1.      | HYDROSYKLONI.....   | 60        |
| 6.2.      | ZN-PITOISEN LIETTEEN HYÖDYNTÄMINEN PROSESSISSA .....                                      | 65        |
| 6.2.1.    | <i>Sinkin poistumismekanismi</i> .....  | 65        |
| 6.2.2.    | <i>Lietteen kuivaus</i> .....   | 67        |
| 6.2.3.    | <i>Pölyn injektointi raakarautaan</i> .....   | 68        |
| <b>7.</b> | <b>KAASUNPUHDISTAMON KIERTOVEDEN KERROSTUMISHERKKYYS</b> .....                            | <b>72</b> |
| 7.1.      | JÄÄHDYTYSTORNIN VESITASE.....   | 72        |
| 7.2.      | KAASUNPUHDISTAMON VESIKIERRON EPÄPUHTAUDET.....   | 77        |
| 7.2.1.    | <i>Veden karbonaattitasapaino ja alkaliteetti</i> .....                                   | 77        |
| 7.2.2.    | <i>Veden kovuus, Langelierin kyllästymisindeksi ja Ryznarin stabiilisuusindeksi</i> ..... | 79        |
| 7.2.3.    | <i>Kerrostumista aiheuttavat komponentit</i> .....  | 82        |
| 7.3.      | KERROSTUMISEN ESTO .....  | 86        |
| 7.3.1.    | <i>pH-kontrollointi</i> .....   | 86        |
| 7.3.2.    | <i>Konsentraatioasteen kontrollointi</i> .....  | 86        |
| 7.3.3.    | <i>Kiteytymisen manipulointi kemiallisesti</i> .....                                      | 87        |
| 7.4.      | LIKAANTUMINEN .....   | 89        |
| 7.4.1.    | <i>Selkeytys</i> .....  | 90        |
| 7.4.2.    | <i>Dispergointi</i> .....   | 91        |
| 7.5.      | KÄYTÄNNÖN EPÄKOHDAT TEORIAAN VERRATTUNA MASUUNIEN KAASUNPUHDISTAMOLLA.....                | 92        |

|            |   |            |
|------------|---|------------|
| 7.5.1.     | <i>Vesianalyysin taajuus</i> .....  | 93         |
| 7.5.2.     | <i>Kemikaalin syöttö</i> .....  | 93         |
| 7.5.3.     | <i>Kerrostumisen aiheuttamat ongelmat</i> .....   | 94         |
| 7.5.4.     | <i>Kerrostumisherkkyyden parantaminen kaasunpuhdistamalla</i> .....                                     | 96         |
| <b>8.</b>  | <b>KOKEELLINEN OSA</b> .....  | <b>97</b>  |
| <b>9.</b>  | <b>MASUUNIPÖLYN JA -LIETTEEN MÄÄRÄ</b> .....  | <b>99</b>  |
| 9.1.       | MASUUNIPÖLY .....   | 99         |
| 9.1.1.     | <i>Referenssin määrittäminen</i> .....  | 99         |
| 9.1.2.     | <i>Pellettiajon pölymäärät</i> .....  | 102        |
| 9.2.       | MASUUNILIEDE .....  | 105        |
| 9.2.1.     | <i>Referenssin määrittäminen</i> .....  | 105        |
| 9.2.2.     | <i>Pellettiajon lietemäärät</i> .....   | 110        |
| <b>10.</b> | <b>RAEKOKOJAKAUMAT</b> .....  | <b>113</b> |
| 10.1.      | MASUUNIPÖLY .....   | 113        |
| 10.2.      | MASUUNILIEDE .....  | 115        |
| 10.3.      | MASUUNIN KOKONAISPÖLYN RAEKOKOJAKAUMA JA PÖLYSÄKIN EROTUSTEHOKKUUS .....                                | 117        |
| <b>11.</b> | <b>KEMIALLINEN JA MINERALOGINEN ANALYYSI</b> .....  | <b>120</b> |
| 11.1.      | MASUUNIPÖLYN KEMIALLINEN ANALYYSI.....  | 120        |
| 11.2.      | MASUUNILIETTEEN KEMIALLINEN ANALYYSI .....  | 123        |
| 11.3.      | PÖLYJEN JA LIETTEEN KOOSTUMUKSEN MUUTTUMINEN PELLETTIAJOON SIIRRYTTÄESSÄ .....                          | 125        |
| 11.4.      | MASUUNIPÖLYN MINERALOGINEN ANALYYSI .....   | 126        |
| 11.5.      | MASUUNILIETTEEN MINERALOGINEN ANALYYSI .....  | 127        |
| <b>12.</b> | <b>SEM-EDS TUTKIMUS</b> .....   | <b>130</b> |
| 12.1.      | MASUUNIPÖLY .....   | 130        |
| 12.2.      | MASUUNILIEDE .....  | 132        |
| 12.3.      | SEM-ANALYYSIEN JOHTOPÄÄTÖKSET .....   | 134        |
| <b>13.</b> | <b>TEKNISET RATKAISUT KIERRÄTETTÄVÄN MASUUNIPÖLYN MÄÄRÄN KASVATTAMISEKSI</b> .....                      | <b>135</b> |
| 13.1.      | SYKLONIMALLINNUS .....  | 135        |
| 13.1.1.    | <i>Syklonin geometria</i> .....   | 135        |
| 13.1.2.    | <i>Reunaehdot</i> .....   | 137        |
| 13.1.3.    | <i>Tulokset</i> .....   | 137        |
| 13.1.4.    | <i>Tulosten soveltaminen</i> .....  | 139        |
| 13.2.      | LIETTEEN KÄSITTELY TORNADO-PROSESSISSA.....   | 143        |
| 13.2.1.    | <i>Kampanjan kuvaus</i> .....   | 143        |
| 13.2.2.    | <i>Tulokset</i> .....   | 144        |
| <b>14.</b> | <b>PÖLYJEN KIERRÄTETTÄVYYDEN TALOUDELLISUUSTARKASTELU</b> .....   | <b>148</b> |
| 14.1.      | KIERRÄTETTÄVÄN PÖLYN ARVO .....   | 148        |
| 14.2.      | LIETTEESSÄ MENETETTÄVIEN RAAKA-AINEIDEN ARVO JA LIETTEEN AIHEUTTAMAT KUSTANNUKSET TULEVAISUUDESSA ..... | 150        |
| 14.3.      | SYKLONIPRAKTIIKAN JA PÖLYSÄKKIPRAKTIIKAN TALOUDELLINEN VERTAILU .....                                   | 151        |
| <b>15.</b> | <b>KAASUNPUHDISTAMON KIERTOVEDI</b> .....   | <b>154</b> |
| 15.1.      | KAASUNPUHDISTAMON VESITASE .....  | 154        |
| 15.2.      | KYLMÄ- JA LÄMMINVEDI .....  | 156        |
| 15.3.      | LIETTEENKUIVAUSLINKOJEN PALUUVESI.....  | 160        |
| <b>16.</b> | <b>JOHTOPÄÄTÖKSET JA JATKOTOIMENPIDE-EHDOTUKSET</b> .....   | <b>168</b> |
| <b>17.</b> | <b>YHTEENVETO</b> .....   | <b>173</b> |
| <b>18.</b> | <b>LÄHDELUETTELO</b> .....  | <b>176</b> |

# 1. JOHDANTO

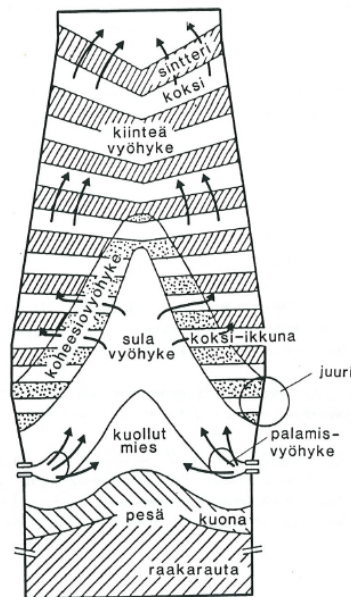
Ruukki Metals Oy:n Raahen terästehtaan masuuneilla siirryttiin vuoden 2011 ja 2012 vaihteessa käyttämään rautatuotannon raaka-aineena pellettiä entisen sintteri/pellettipanostuksen sijaan. Täyspellettiajon materiaalitehokkuuden kehittämistä varten on aloitettu MEBF -projekti (Material Efficient Blast Furnace), johon osana tämä diplomityö on tehty.

Vuonna 2010 suoritettiin raaka-ainepohjan täydellistä muutosta varten noin puolitoista kuukautta kestänyt pellettikoejakso. Pellettikoejakson aikana seurattiin panosmuutoksen vaikutusta masuunin toimintaan, masuunin huippukaasun pölymääriin ja -laatuun sekä suljetun masuunin kaasunpesujärjestelmän toimintatehoon. Koejakson tulosten perusteella havaittiin masuunin kaasunpuhdistuksen karkeaerotuksen tehon olleen hyvin matala, minkä vuoksi lietemäärän arvioitiin kaksinkertaistuneen. Tuloksista havaittiin myös lietteen ja pölyn kalsiumoksidipitoisuuden nousseen, minkä uskottiin lisäävän kaasunpesujärjestelmän kiertoveden kerrostumisherkkyyttä. Edellä mainituista asioista haluttiin lisätietoa, minkä vuoksi diplomityön katsottiin olevan aiheellinen.

Tämän diplomityön tavoitteena oli selvittää panosmuutoksen vaikutus masuunikaasun kiintoainemäärään, masuunipölyjen- ja lietteiden määriin sekä laatuihin, kun molemmilla masuuneilla oli siirrytty täyspellettiajoon. Lisäksi tavoitteena oli tutkia, vaikuttaako panosmuutos suljetun masuunin kaasunpesujärjestelmän toimintatehoon, konsentraatioasteeseen ja edelleen kerrostumisherkkyyteen. Työn eräs keskeisimpiä painopisteitä oli tutkia, voidaanko kierrätyskelpoisen kuivana talteenotetun pölyn määrää kasvattaa joko tehostamalla pölysäkin toimintaa tai integroimalla nykyiseen primääripuhdistukseen jokin toinen pölynerotuslaite. Tehokkaammalla pölynerotuksella saataisiin lisättyä kierrätettävissä olevan materiaalin määrää ja vähennettyä kierrätyskelvottoman lietteen määrää. Lietteessä on havaittu sisältävän liian paljon sinkkiä, jotta se kelpaisi sellaisenaan kierrätettäväksi takaisin masuuniin briketissä. Työn puitteissa on tehty alustavaa selvitystä siitä, voidaanko kaasunpesussa muodostuvaa lietettä käsitellä mekaanisesti siten, että osa lietteestä saataisiin koostumukseltaan kierrätyskelpoiseksi ja siten hyödynnettyä.

## 2. MASUUNI

Masuuni on jatkuvatoiminen kuilu-uuni, joka toimii vastavirtaperiaatteella. Masuunin huipulta syötetään sisään panosmateriaalit, joita ovat rautapitoinen materiaali (sintteri, pelletti, palamalmi), koksi sekä kuonanmuodostajat (kvartsi, kalkkikivi, teräskuona). Materiaalit panostetaan masuuniin kerroksittain (kuva 1), joissa rautapitoinen aines ja pelkistysaine vuorottelevat. Masuunin alaosasta hormeilta puhalletaan happirikastettua ja cowpereilla esilämmitettyä (1000-1200°C) ilmaa uuniin. Hormeilta voidaan injektoida ilman lisäksi öljyä, hiiltä tai muuta hiilipitoista materiaalia, joka korvaa koksia. Jokaisen hormin eteen muodostuu palo-onkalo (race-way), jossa ylhäältä panostettu koksi palaa muodostaen pelkistävää kaasua, joka nousee ylöspäin. Laskeutuva panosmateriaali pelkistyy ja lämpenee ylöspäin nousevan kaasun vaikutuksesta. Kun rautapitoinen panosmateriaali lopulta pelkistyy metalliseksi raudaksi, liuottaa se itseensä hiiltä ja sulaa. Sula rauta valuu masuunin pesään. Raudan päälle muodostuu niin ikään sula kuonakerros. Masuunin pesästä lasketaan sulaa raakarautaa ja kuonaa säännöllisin väliajoin. Prosessi tuottaa raakarautaa, kuonaa, masuunikaasua sekä pölyä. Masuunin tarkoitus on kemiallisesti pelkistää ja fyysisesti sulattaa rautaoksidit sulaksi raakaraudaksi. (Lilja 1992, 55; Babich et al. 2008, 151; Geerdes et al. 2009, 11–14; Sundström 1991, 19–20)



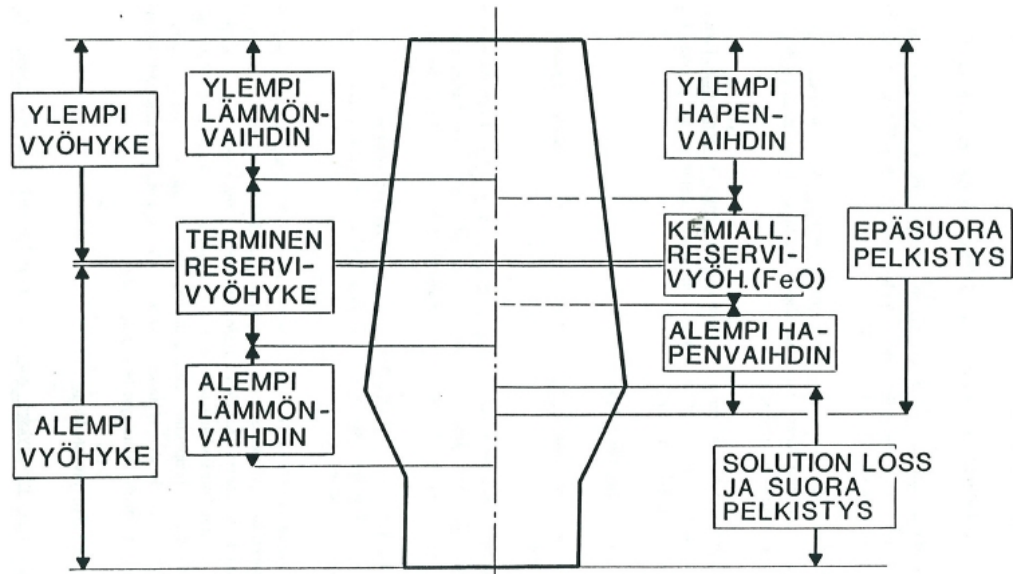
Kuva 1. Masuunin vyöhykkeet. (Lilja 1992 ,56)



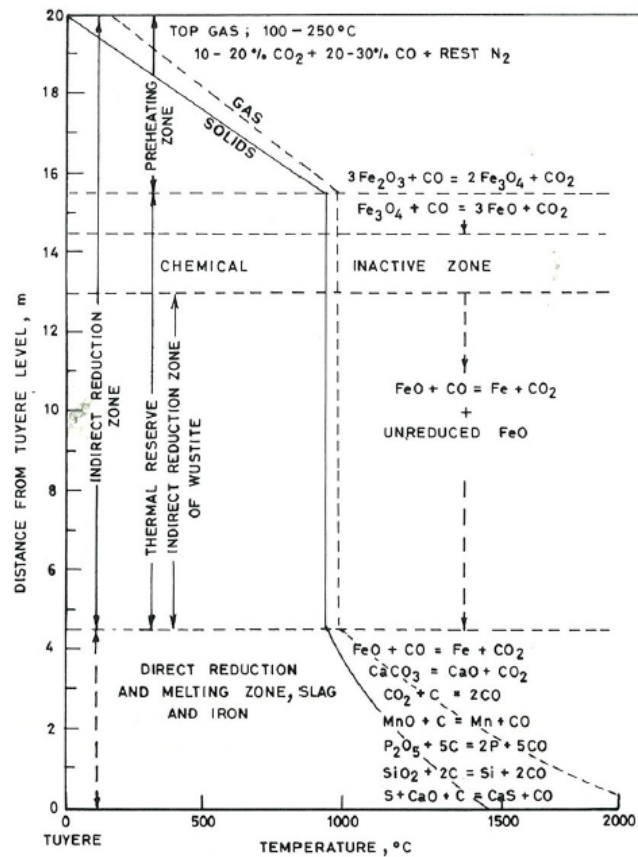
Masuunissa voidaan periaatteessa käsittää olevan viisi erilaista vyöhykettä, jotka nähdään kuvassa 1. Vyöhykkeet on jaoteltu panosmateriaalin faasin perusteella seuraavasti: 1. kiinteä vyöhyke (panosmateriaali kiinteää), 2. koheesiovyöhyke (materiaali osittain sulaa, ensimmäiset sulat esiintyvät koheesiovyöhykkeellä), 3. sulavyöhyke (kaikki muu materiaali paitsi koksi sulaa), 4. palamisvyöhyke (hormien edessä palo-onkalo, race-way, missä kaksin hiili ja lisäpolttoaineet kaasuuntuvat), 5. pesä (kerää kaiken sulaneen materiaalin, koostuu pääasiassa raakaraudasta ja sen päällä kelluvasta kuonasta). (Lilja 1992, 55–56; Babich et al. 2008, 151; Biswas 1981, 3-4)

Alussa mainittiin, että masuuni on vastavirtaan toimiva kuilu-uuni. Tällä tarkoitetaan lähinnä sitä, että masuuni on vastavirtaan toimiva lämmön- ja aineenvaihdin. Lämpö kulkeutuu kaasusta panokseen ja happi siirtyy panoksesta kaasuun. Masuunissa tapahtuvien kemiallisten reaktioiden (aineensiirto) ja energian siirtymisen (lämmönsiirto) vuoksi masuuni voidaan jakaa kuvan 2 mukaisiin käsitteellisiin vyöhykkeisiin. Kuvassa esiintyvät vyöhykkeiden rajat eivät missään mielessä ole teräviä ja ne vaihtelevatkin voimakkaasti riippuen masuunin tilasta. Kaasun koostumus ja lämpötila vaihtelevat uunin sisällä säteen mukaan, mikä vaikuttaa vyöhykkeiden sijaintiin. Kuvassa 3 on esitetty ideaalinen tilanne lämpötilajakaumalle masuunin sisällä olevien kiinteiden ja kaasujen suhteen, kuvassa on esitetty myös eri lämpötila-alueilla tapahtuvat tärkeimmät reaktiot. (Lilja 1992, 57; Biswas 1981, 8; Geerdes et al. 2009, 12–13; Sundström 1991, 19–20)

Ylemmän hapenvaihtimen alueella hematiitti pelkistyy magnetiitiksi. Tämä reaktio on endoterminen ja näin ollen on helppo ymmärtää masuunin ylempi lämmönvaihdin. Ylemmän hapenvaihtimen alueella magnetiitti pelkistyy edelleen wüstiitiksi, mikä on niin ikään endoterminen reaktio ja kaasun täytyy luovuttaa tähän tarvittava energia. Termisellä reservivyöhykkeellä lämpötila pysyttelee vakiona. Tällä vyöhykkeellä wüstiittiä pelkistyy raudaksi epäsuoralla mekanismilla, mutta kaiken kaikkiaan hapenvaihto on vähäistä. Tämä johtuu pitkälti siitä, että kaasun koostumus on hyvin lähellä wüstiitti-rauta faasirajaa. Alemman hapenvaihtimen alueella CO:n osapaine on riittävä, jotta loppu wüstiitti pelkistyy raudaksi suoralla pelkistymismekanismilla. Kaasun lämpötila laskee rajusti, kun wüstiitti, rauta ja kuonanmuodostajat alkavat sulaa ja suora pelkistyminen etenee. Eri vyöhykkeillä tapahtuvia reaktioita käsitellään tarkemmin myöhemmin. (Lilja 1992, 57–58; Babich et al. 2008, 152–153, 184–189; Geerdes et al. 2009, 97–105; Sundström 1991, 20–21)



Kuva 2. Masuunin aineen- ja lämmönsiirrolliset vyöhykkeet. (Lilja 1992, 58)



Kuva 3. Idealisoitu lämpötilajakauma kaasun ja kiinteiden aineiden välillä masuunin korkeuden suhteen. (Biswas 1981, 8)

### 3. KAASUFAASIN MUODOSTUMINEN

Masuunin kaasufaasin muodostuminen alkaa siitä hetkestä, kun happirikastettu ilma puhalletaan hormien kautta uuniin ja se kohtaa ensimmäisen koksipartikkelin tai öljypisaran. Kaasun koostumus muuttuu varsin nopeasti siirryttäessä race-wayn alkupään hapettavista olosuhteista pelkistäviin korkeassa lämpötilassa tapahtuvan hiilen kaasuuntumisen ansiosta. Tästä ylöspäin mentäessä kaasun koostumus kehittyy aina siihen saakka, kunnes se saavuttaa panospinnan huipun ja sitä myöten poistuu masuunista. Kaikki partikkelit ja komponentit, mitä kaasu masuunista poistuessaan kuljettaa mukanaan pois tasealueesta, luetaan masuunipölyksi. Kaasufaasin kehittymistä ja pölyjen muodostumista käsitellään tarkemmin tässä kappaleessa.

#### 3.1. Race-way

Kun happirikastettu ja esilämmitetty ilma kohtaa uunissa ensimmäisen koksipartikkelin tai öljypisaran, masuuniprosessin voidaan sanoa alkavan (Geerdes s.11). Kuuma happirikas kaasu hapettaa pelkistysaineen (koxsin hiili, öljyn hiili), joka on saapunut hormivyyhykkeelle. Koksi tulee palo-onkaloon ylhäältä ja se palaa onkalossa muodostaen kaasua ja luoden tyhjää tilaa, mikä toisaalta sallii panoksen laskeutumisen. Reaktio 1 on eksotermien ja liekin adiabaattinen lämpötila on n. 2000-2200°C, joka laskee injektoitavan polttoaineen määrän kasvaessa (Lilja 1992, 59–60; Geerdes et al. 2009, 11–13, Heikkinen 2001, 242)



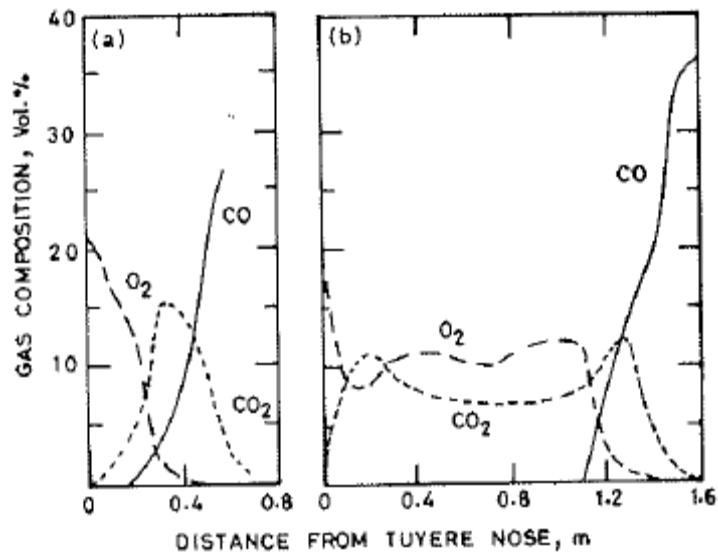
Kun muodostunut hiilidioksidipitoinen kaasu virtaa race-wayn reuna-alueelle, se kohtaa palamatonta hiiltä ja reagoi Bouduardin reaktion (2) mukaisesti hiilimonoksidiksi:



Bouduardin reaktio on endoterminen ja täten palamisessa syntynyt lämpö sitoutuu osittain hiilimonoksidin muodostuessa, mikä selittää lämpötilan laskun heti race-wayn ulkolaidalla. Race-wayn kokonaisreaktio saadaan muotoon:



Jos oletetaan puhallusilman olevan kuivaa, ideaalilanteessa kaasun muodostuminen hormin edessä voidaan nähdä kuvassa 4:



Kuva 4. Kaasun komponenttien pitoisuudet mitattuna hormilta - (a) pienellä puhallusnopeudella; (b) suurella puhallusnopeudella. (Biswas 1981, 304)

Todellisuudessa puhallusilma ei koskaan ole kuivaa, vaan se sisältää vesihöyryä, jonka hiili pelkistää palo-onkalon ulommalla osalla reaktion (4) mukaan:

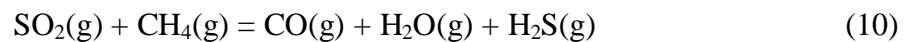
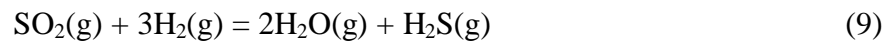
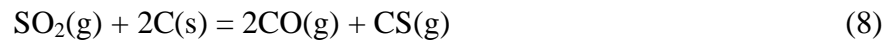
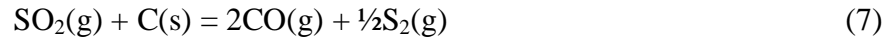


Myös injektoitu öljy krakkautuu race-waylla muodostaen hiiltä ja vetyä:



Reaktiossa krakkautunut hiili reagoi edelleen muodostaen hiilimonoksidia. (Lilja 1992, 60)

Koksin ja öljyn mukana tuleva rikki muodostaa palo-onkalon korkeassa lämpötilassa ja korkeassa hapen osapaineessa pääasiassa SO<sub>2</sub>-kaasua, joka myöhemmin reagoi muiksi rikin yhdisteiksi. Pääasialliset komponentit reaktioiden jälkeen ovat rikkidioksidi, rikkivety ja rikkihiili. Seuraavassa rikin reaktiot race-wayn alueella:

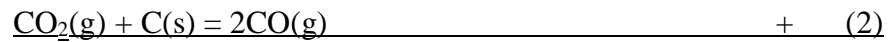
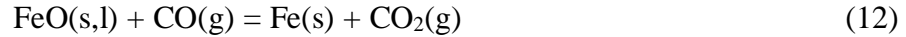


(Lilja 1992, 60; Babich et al. 2008, 236; Biswas 1981, 350–351; Tervola et al. 1996, 26–29; Mannila & Härkki 1996, 20, 26)

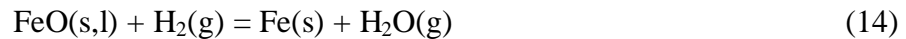
Vaikka hormoneilla rikki esiintyy monessa yhdisteessä, osa rikistä pelkistyy hiilen vaikutuksesta liueten rautaan, mutta suurin osa menee kuonafaasiin (Lilja 1992, 64). Hormikaasun koostumus race-wayn reaktioiden jälkeen on likimain seuraava: 57–59% N<sub>2</sub>, 34–36% CO, 4–6 % H<sub>2</sub> ja 0,1–0,3 % rikkiyhdisteitä (Lilja 1992, 60).

### 3.2. Alempi hapenvaihdin

Alempi hapenvaihdin käsittää periaatteessa masuunin race-wayn ja koheesiovyöhykkeen välisen alueen. Tällä alueella panosmateriaalin lämpötila nousee 1400-1450°C:een ja nousevien kaasujen lämpötila laskee 800-1000°C:n tienoille (Biswas 1981, 7). Alemman hapenvaihtimen alueella rautaoksidin pelkistyminen tapahtuu suoran pelkistymisen mekanismilla (reaktio 13), jossa hiili kontrolloi pelkistymistä:



Suora pelkistys tapahtuu niin kauan kuin Bouduardin reaktio (2) tapahtuu kirjoitettuun suuntaan, eli vasemmalta oikealle ja tämä vaatii yli 950°C:n lämpötilan (Lilja 1992, 61, 62; Biswas 1981, 11). Alempi hapenvaihdin päättyy, kun lämpötila laskee alle noin 950°C:n, mikä nähdään myös kuvassa 3. Toisaalta hormikaasussa oleva vetykaasu voi pelkistää wüstiittiä raudaksi yhtälön 14 mukaan (Geerdes et al. 2009, 102–103):



Vesihöyry pelkistyy kuitenkin takaisin vedyksi koksen hiilen vuoksi:

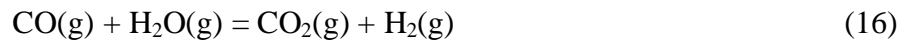


Rauta ei suinkaan ole ainoa pelkistynvä komponentti, vaan panoksen mukana tulevat komponentit (mangaani, pii, fosfori) pelkistyvät myös. Yllä esitetyn teorian mukaan alemman hapenvaihtimen toiminta perustuu koksen hiileen ja korkeaan lämpötilaan. Teorian nojalla voidaan myös todeta, että kaasun koostumus alemman hapenvaihtimen ja kemiallisen reservivyyöhykkeen rajalla on hyvin pelkistävä. Koostumusta voidaan verrata aiemmin esitettyyn hormikaasun koostumukseen, mutta nyt ainoastaan hiilimonoksidin osuus on kasvanut muiden komponenttien kustannuksella, sillä yhä enemmän koksen hiilestä on kaasuuntunut.

### 3.3. Kemiallinen reservivyyöhyke

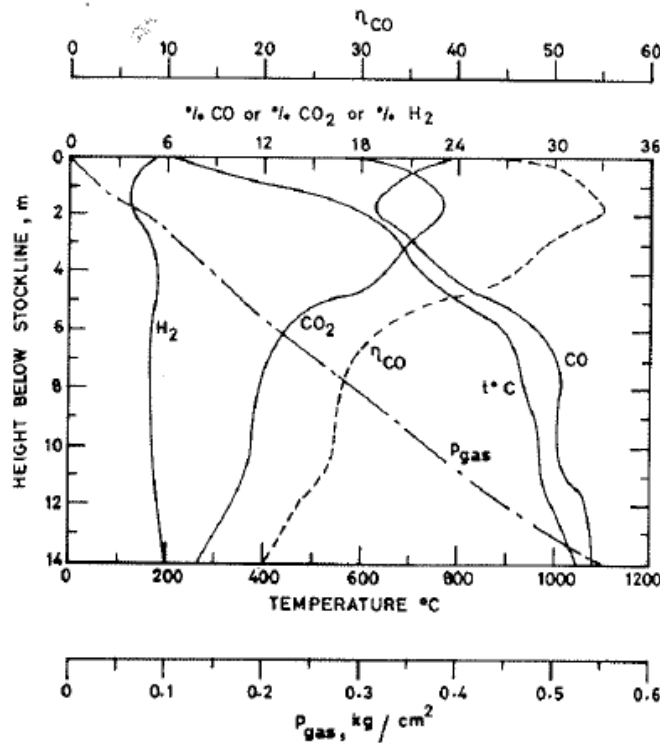
Kemiallinen ja terminen reservivyyöhyke alkaa, kun hyvin endotermiset reaktiot (mm. Bouduardin reaktio) käyttävät race-waylla palamisesta syntyneen lämmön. Kemiallisen reservivyyöhykkeen kaasun ja kiinteiden lämpötila on välillä 800-1000°C. Suurin osa wüstiitin epäsuorasta pelkistyksestä tapahtuu tällä lämpötilavälillä ja siksi alueesta

käytetäänkin yleisesti nimitystä epäsuoran pelkistyksen alue. Kaiken kaikkiaan hapenvaihto raaka-aineen ja kaasun välillä tällä vyöhykkeellä on hyvin vähäistä. Kaasukoostumus tällä alueella on hyvin lähellä Fe-FeO -tasapainoa muuttuen kuitenkin hieman ylöspäin mentäessä, sillä epäsuoraa pelkistymistä tapahtuu (yhtälö 12) ja siten hiilidioksidin osuus kaasussa kasvaa. Toinen reaktio, joka tapahtuu tällä alueella, on vesi-kaasu siirtoreaktio. Tuolloin hiilimonoksidi reagoi vesihöyryn kanssa muodostaen hiilidioksidia ja vetyä yhtälön 16 mukaisesti: (Biswas 1981, 11–12)



Vesi-kaasu -siirtoreaktio etenee kirjoitettuun suuntaan alle 800°C:n lämpötiloissa. Korkeammissa lämpötiloissa hiili suorittaa vesihöyryn pelkistämisen (yhtälö 4) (Biswas 1981, 287) (Alatarvas 2011, 44).

Kemiallisen reservivyöhykkeen aikana kaasun koostumus muuttuu hyvin vähän verrattuna alemman hapenvaihtimen kaasukoostumukseen. Kuvassa 5 nähdään kaasun koostumus panospinnasta mitattuna. Kuvasta nähdään, että kemiallinen reservivyöhyke on lämpötilavälillä 850-1050°C. Havaitaan myös, että kaasun CO<sub>2</sub> pitoisuus kasvaa vain vähän tällä alueella, eli wüstiitin pelkistyminen on vähäistä hiilimonoksidin vaikutuksesta.

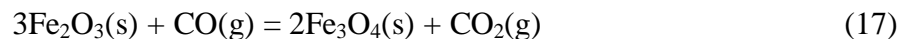


Kuva 5. Kaasun lämpötila-, koostumus- ja paineprofiilit eräässä Venäläisessä masuunissa. Panosmateriaalina 100% pelletti. (Biswas 1981, 273)

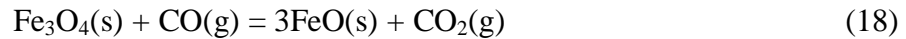
### 3.4. Ylempi hapenvaihdin

Masuunin ylemmää osaa voidaan termisesti kutsua esilämmitysvyöhykkeeksi, sillä masuunin yläosassa kaasu luovuttaa suuren määrän energiaa panosmateriaalille jäähtyen itse 800–1000°C:sta 100–250°C:een. Samalla panosmateriaali lämpenee varastointilämpötilasta n. 800°C:een. Tällä vyöhykkeellä tapahtuu karbonaattien hajoaminen, kosteuden ja kideveden poistuminen panosmateriaalista, hiilen erkautumista kaasusta sekä raudan ylempien oksidien (magnetiitin ja hematiitin) osittainen tai täydellinen pelkistyminen wüstiitiksi. (Biswas 1981, 12)

Oksidien pelkistymispotentiaali wüstiitiksi on voimakas johtuen kaasun suuresta hiilimonoksidipitoisuudesta ja korkeasta lämpötilasta. Pelkistymisreaktiot tapahtuvat epäsuoralla mekanismilla kuluttaen hiilimonoksidia yhtälöiden 17 ja 18 mukaan:







Veden haihtuminen panosmateriaalista nostaa masuunikaasun vesihöyrypitoisuutta riippuen siitä, kuinka märkää panosmateriaali on. Kaikki vesi höyrystyy masuunin yläosissa, sillä lämpötila on riittävän korkea. Veden höyrystyminen sitoo energiaa ja masuunikaasun lämpötila laskee.

Hiilen erkautuminen kaasusta masuunin yläosassa johtuu lämpötilan laskusta ja hiilimonoksidin ja hiilidioksidin suhteesta. Bouduardin reaktio alkaa toimia ”väärinpäin” eli hiilimonoksidi erkautuu kiinteäksi hiileksi ja hiilidioksidiksi vapauttaen samalla suuren määrän lämpöä (yhtälö 2, oikealta vasemmalle). Rauta ja sen oksidit katalysoivat kyseistä reaktiota ja hiilen muodostumista esiintyy pääasiassa lämpötilavälillä 450-600°C. (Biswas 1981, 270–271)

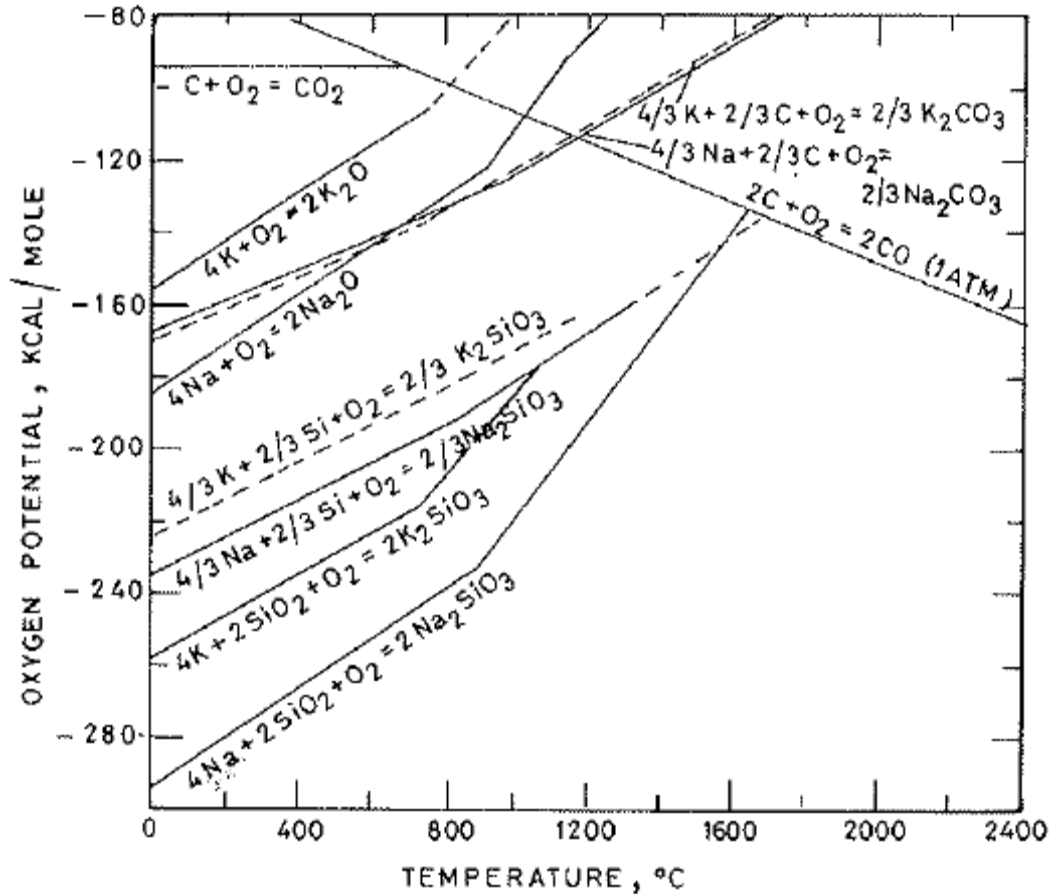
Mikäli panosmateriaali sisältää karbonaatteja, ne hajoavat masuunin yläosassa +600°C:n lämpötilan alueella, eli +600°C:n lämpötilavyöhykkeeltä koheesiovyöhykkeelle päin. Karbonaateista kalsiumkarbonaatti on poikkeus, sillä hajoaa vasta saavutettuaan 900-1100°C:n lämpötilan. Karbonaattien hajoaminen tuo kaasuun lisää hiilidioksidia. Nykyään karbonaatteja tulee masuuniin pääasiassa kalkkikivenä, mutta sintterissä ja pelleteissä nämä karbonaatit ovat hajonneet jo ennen niiden panostamista uuniin. (Biswas 1981, 271–272)

### 3.5. Alkali kierto

Alkalit kerääntyvät masuuniin raaka-aineiden mukana lähinnä kompleksisina silikaatteina ja lähtevät uunista pääasiassa sulan kuonan mukana. Mikäli alkalit akkumuloituvat kuiluun, ne ovat syanideina ja karbonaateina. Nämä yhdisteet hajoavat uunin alaosissa muodostaen alkalimetallihöyryjä, syanidihöyryjä ja nousevat kaasun mukana uunin yläosiin. Masuunikaasun kyky varastoida alkaleita on hyvin rajallinen ja siksi se toimii alkalien kuljettajana. Yleensä lyhyellä aikajänteellä tarkasteltaessa masuunin sisällä oleva alkalikuorma on suurempi kuin sisäänmenevä ja ulostuleva alkalimäärä. Tämä on siis selvä merkki siitä, että uuniin muodostuu kiertävä alkalikuorma. Osa tästä kiertokuormasta saadaan ulos uunista kuonan mukana ja osa masuunikaasun mukana. (Biswas 1981, 110–115; Lu & Holditch 1980)

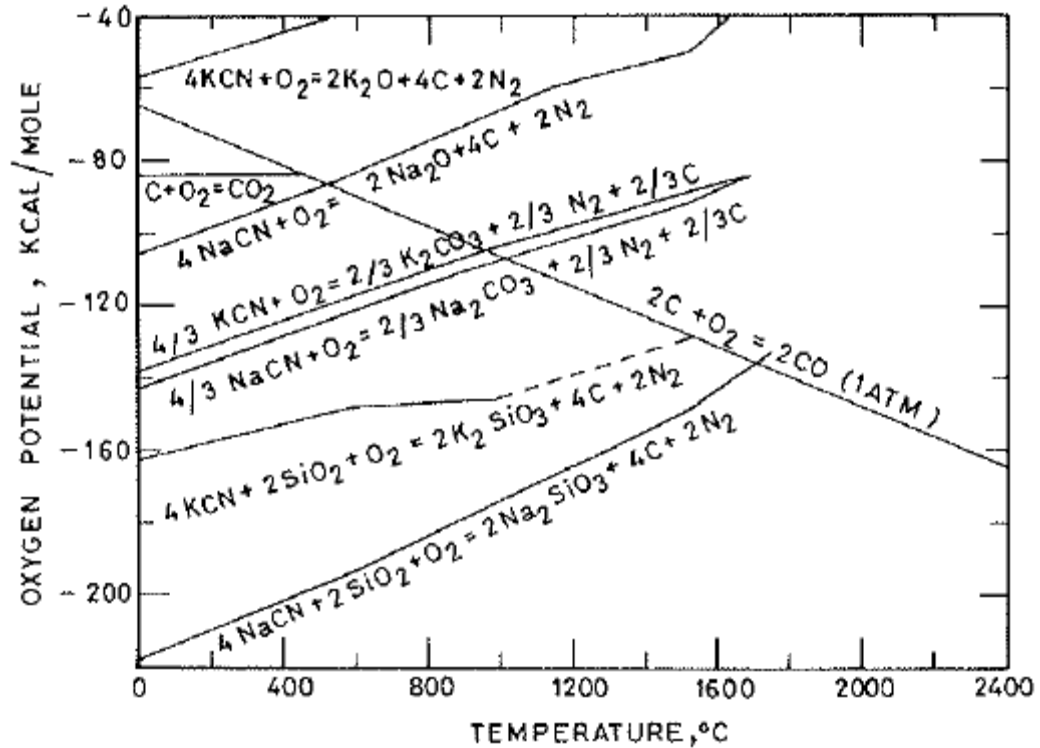
Raaka-aineiden mukana tulevat alkalit ovat yleensä alkalialuminasilikaatteina, jotka ovat kemiallisesti hyvin stabiileja. Niiden stabiilisuus voi kuitenkin heikentyä vahvempien emäksisten oksidien, kuten kalkin, läsnä ollessa. Tällöin yhdisteestä vapautuu  $K_2O$  ja  $Na_2O$ , jotka ovat kemiallisesti paljon epästabiilimpia kuin silikaatit. Tilanne voidaan nähdä myös kuvassa 6, jossa on esitetty alkalimetallien oksidien ja silikaattien muodostumisen vapaaenergiat. Nähdään siis, että alkalisilikaattien pelkistäminen on termodynaamisesti paljon vaikeampaa kuin alkalioksidien tai -karbonaattien. Masuunin race-wayn alueella lämpötila on kuitenkin riittävän korkea, jotta silikaatit hajoavat ja vapauttavat alkalihöyryjä, jotka lähtevät kaasuvirran mukana ylöspäin. (Biswas 1981, 110–115; Lu & Holditch 1980)

Alkalirikkaat kaasut nousevat termiselle reservivyyhykkeelle, missä hiilidioksidin osapaine on riittävä hapettamaan kaasut oksideikseen tai karbonaateikseen. Kuvasta 6 nähdään kuitenkin, ettei ole todennäköistä, että karbonaatit olisivat stabiileita yli 1100-1200°C:n lämpötiloissa. Kuitenkin matalilla alkalikaasun osapaineilla (0,001–0,002 atm) ja sopivalla CO/CO<sub>2</sub>-suhteella (2,5-3) on mahdollista, että karbonaatteja muodostuu alle 900-1000°C:n lämpötiloissa. Näin ollen voidaan olettaa alkalihöyryjen hapettuvan uunin keskivaiheilla ja muodostavan kiinteitä karbonaattipartikkeleita, joista osa pääsee huippukaasun mukana ulos masuunista, osa jää vuorauksiin ja osa laskeutuvaan panokseen, josta se aikanaan taas pelkistyy. Alkali reoksidaatio takaisin silikaatiksi on myös mahdollinen, mikäli pelkistynyt alkalihöyry kohtaa silikaa sisältävää panosmateriaalia tai mikäli masuunin vuorauksessa on silikaa. Tämä reaktio on mahdollinen noin 700°C:n lämpötilassa alkalihöyrynpaineella 0,001–0,002 atm. (Biswas 1981, 112)



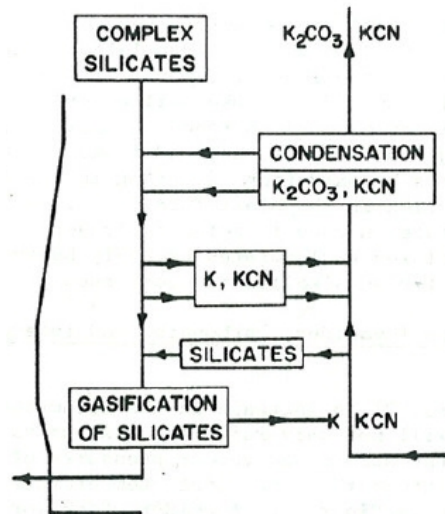
Kuva 6. Alkalimetallien oksidien ja silikaattien muodostumisen vapaaenergiat. (Biswas 1981, 111)

Yllä todettiin, että karbonaattien ja silikaattien muodostuminen pelkistyneestä alkalihöyrystä on mahdollista, mutta myös stabiilien syanidien muodostuminen on termodynaamisesti mahdollista. Syanidin muodostuessa alkalihöyry reagoi hiilen ja puhallusilman mukana tulleen typen kanssa. Kiinteän hiilen ja typen osapaineen ollessa noin 1,5-2 atm, on todennäköistä, että syanideja muodostuu hormien ja rastin alueella. Se, esiintyykö stabiileja syanideja, riippuu syanidien, oksidien ja silikaattien suhteellisesta stabiiliudesta. Kuvasta 7 nähdään, että syanidit ovat stabiilimpia kuin oksidit, mutta toisaalta syanidit ovat hyvin epästabiileja, mikäli systeemissä on silikaa. Kuvasta nähdään myös, että noin 1000°C:n alapuolella syanidit reagoivat karbonaateiksi. Normaalisti syanidien tulisi hapettua silikaateiksi alempana uunissa, mutta se tarvitsisi kiinteän tai sulan silikaattifaasikontaktin. Kuitenkin heterogeenisen panosmateriaalin ja nopeasti liikkuvan kaasuvirran vuoksi, syanidihöyryjä voi nousta kaasun mukana uunin viileämpiin osiin ja muodostaa kiinteitä karbonaatteja hapettuessaan hiilidioksidista. (Biswas 1981, 113)

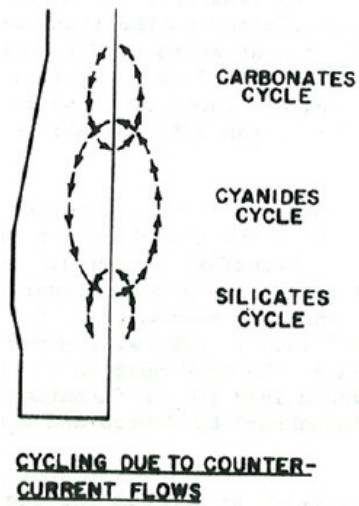


Kuva 7. Oksidien ja silikaattien muodostumisen vapaaenergiat niiden muodostuessa syanideistaan. (Biswas 1981 113)

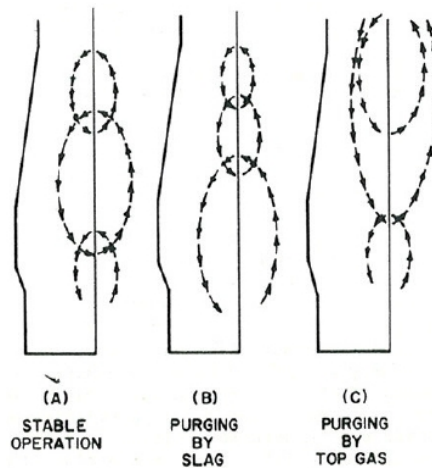
Yllä esitetyn teorian pohjalta voidaan alkalikierto esittää kuvan 8 ja kuvan 9 avulla pelkistetysti. Kuvassa 9 nähdään että silikaatit kiertävät masuunin alaosissa, syanidit keskivaiheilla ja karbonaatit uunin yläosissa. Toisaalta alkalien poistumista havainnollistaa kuva 10, jossa on esitetty masuunin ”puhdistamista” alkaleista. Kuvasta 10 havaitaan, että kaasufaasiin voi päätyä alkalikarbonaatteja ja -syanideja, toisaalta kuonan mukana poistuu alkalisilikaatteja.



Kuva 8. Kaliumin kiertoprosessi masuunissa. (Lu & Holditch 1980)



Kuva 9. Vastavirtaan tapahtuvat alkalikiertoilmiöt. (Lu & Holditch 1980)



Kuva 10. Alkalikiertojen suhteellinen intensiteetti "puhdistuksen" aikana. (Lu & Holditch 1980)

### *3.5.1. Alkalikierron haittavaikutukset*

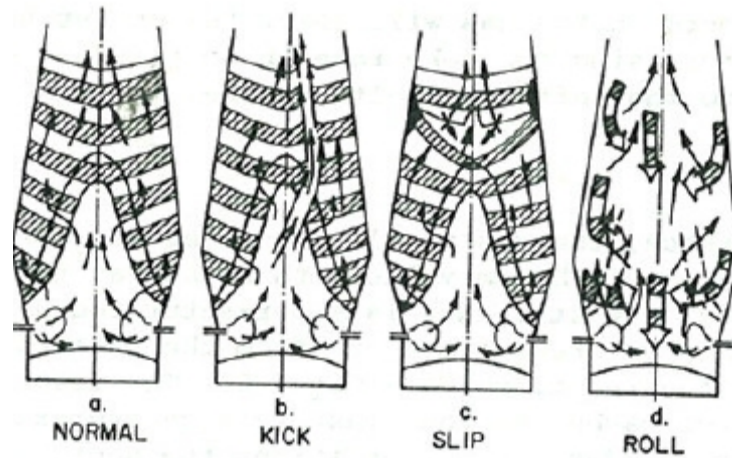
Kiertävien alkalien määrä, jonka masuuniprosessi voi sietää, riippuu ajotavasta. Kun kriittinen alkalikuorma ylitetään, alkalit alkavat muodostaa häiriöitä prosessiin. Alkalit vaikuttavat haitallisesti koksien lujuteen ja reaktiivisuuteen, aiheuttavat rautapitoisen panosmateriaalin turpoamista ja lujouden alenemista niin matalissa kuin korkeissakin lämpötiloissa. (Biswas 1981, 114–115; Lu & Holditch 1980)

Alkalisyaniidien ja -karbonaattien kondensoituminen panosmateriaalin pintaan suhteellisesti kylmemmillä alueilla aiheuttaa panospatjan permeabiliteetin alenemisen, jolloin kaasuvirtaukset häiriintyvät. Tämä taas aiheuttaa paikallisen lämpötilaprofiilin muuttumisen ja vaikuttaa siten prosessia häiritsevästi. Tällainen mekanismi katalysoi lisää alkaliyhdisteiden kondensoitumista muodostuneeseen kylmempään alueeseen ja siten provosoi kasvannaisten syntymistä uuniin. (Lu & Holditch 1980)

Panospatjan permeabiliteetti pienenee myös, mikäli koksi ja/tai malmi pirstoutuvat hienojakoiseksi aineeksi. Alkaliyhdisteet reagoivat pelletissä ja sintterissä olevien kuonanmuodostajien kanssa alentaen niiden sulamispistettä. Näin ollen pieniä partikkeleista koossa pitävät sintrautuneet sidokset katkeavat ja partikkeliä koossa pitävät voimat pienenevät merkittävästi, jolloin partikkeli hajoaa hienoksi aineeksi. Toisaalta, kun alkalit vaikuttavat kuonanmuodostajiin sulamispistettä alentavasti, nousee koheesiovyöhykkeen alku uunissa ylemmäs. Tämä ilmiö aiheuttaa permeabiliteetin alenemista edelleen. Alkalit muodostavat myös koksien hiilen kanssa yhdisteitä ( $C_8K$ ,  $C_{24}K$ , jne.). Tilavuuden muutos tällaisessa reaktiossa on niin suuri, että se muodostaa koksipartikkeliin suuria paikallisia jännitteitä. Laboratoriokokeissa on havaittu, että muodostuneet jännitteet hajottavat koksipartikkelin hienoksi jauheeksi. (Lu & Holditch 1980)

On lisäksi havaittu, että alkaliyhdisteet katalysoivat Bouduardin reaktiota ja näin ollen sallivat sen tapahtuvan matalammassa lämpötiloissa. Tämä taas tarkoittaa sitä, että suoran pelkistykseen alue nousee uunissa ylöspäin epäsuoran osan kustannuksella. Tämä taas nostaa masuunin polttoaineen kulutusta. Toisaalta liittyen Bouduardin reaktion katalysointiin, alkaliyhdisteet kiihdyttävät noen muodostusreaktiota, joka normaaliolosuhteissa ei ole ongelma, sillä reaktio on hyvin hidas. (Lu & Holditch 1980)

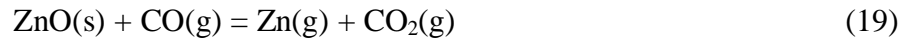
Kuvassa 11 nähdään alkalien aiheuttamia ongelmia masuunissa. Kohdassa a on normaali käynti. B esittää kaasun kanavoitumista, mikä johtuu paikallisista permeabiliteetin alenemisista. Kaasun kanavoitumisen vuoksi virtaukset paikallisesti kasvavat suuriksi ja panosmateriaali voi fluidisoitua ja lähteä virtauksen mukaan. Tällöin kaasunpuhdistuslaitteille voi päätyä normaalia enemmän suuria partikkeleita. C esittää panospinnan rojahtamista, mikä johtuu kasvannaisten muodostumisesta masuunin seinämille. Tämä aiheuttaa kaasuvirtauksen häiriöitä ja on siten masuunin käynnin kannalta haitallista. D esittää panoksen paikallista vyörymistä hallitsemattomasti kasvannaisten vuoksi. Tämäkin aiheuttaa häiriöitä kaasuvirtaukseen ja masuunin termiseen tilaan. (Lu & Holditch 1980)



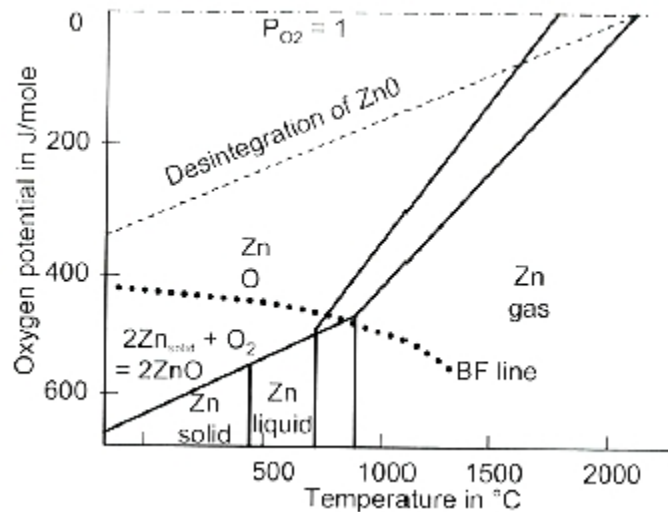
Kuva 11. Panoksen liikkumistyytit häiriötilanteessa. (Lu & Holditch 1980)

### 3.6. Sinkkikierto

Sinkki tulee masuuniin rautapitoisen materiaalin mukana erilaisina ferriiteinä ( $\text{ZnO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZnO}\cdot\text{FeO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), silikaattina ( $2\text{ZnO}\cdot\text{SiO}_2$ ), sulfideina ( $\text{ZnS}\cdot\text{FeS}$  tai  $\text{ZnS}$ ), mutta myös kierratettävien materiaalien mukana (pölyt, lietteet) oksidina ( $\text{ZnO}$ ). Sulfidit ovat vaikeampia pelkistää kuin ferriitit, jotka muuttuvat kuilussa kompleksisiksi oksideiksi. Sinkkioksidi pelkistyy uunin alaosissa metalliseksi sinkkihöyryksi hiilen ja hiilimonoksidin avulla yhtälöiden 19 ja 20 mukaan. (Babich et al. 2008, 201; Biswas 1981, 297–298)



Muodostunut sinkkihöyry lähtee kaasuvirtauksen mukana masuunin kylmempiin osiin, missä se hapettuu myöhemmin takaisin sinkkioksidiksi. Muodostunut sinkkioksidi härmistyy kiinteänä joko laskeutuvan panosmateriaalin pinnalle, masuunin seinämään muodostaen kasvannaisia tai masuunikaasuun kiinteänä hiukkasena, joka kulkeutuu muun pölyn mukana huippukaasussa ulos masuunista. Kuva 12 havainnollistaa sinkin ja sinkkioksidin termodynaamista stabiiliutta masuunissa. Kuvaan on piirretty katkoviivalla masuunin lämpötila-happipotentiali-käyrä. (Babich et al. 2008, 201–202; Biswas 1981, 298)



**Kuva 12. Sinkin lämpötila-happipotentialidiagrammi. (Babich et al. 2008, 202)**

Panosmateriaaliin härmistytävä sinkki voi häiritä panospatjan permeabiliteettia ja täten aiheuttaa samankaltaisia ongelmia kuin alkalit. Alkaliensa tapaan sinkki voi muodostaa kasvannaisia. Kaiken kaikkiaan sinkkikierto on samantyyppinen kuin alkalikierto, eli sinkki pelkistyy uunin alaosissa ja sinkkikaasu lähtee kaasuvirran mukana ylöspäin. Masuunin viileämissä ja happirikkaammissa oloissa sinkkikaasu jälleen hapettuu ja suurin osa sinkistä lähtee uudestaan panosmateriaalin mukana alaspäin.



## 4. PÖLYT

Masuunipölyiksi kutsutaan kaikkea kiintoainetta, joka poistuu masuunista kaasuvirtauksen mukana. Kaasu sisältää yleensä partikkeleita, joiden koko vaihtelee noin 6 mm:stä alle mikroniin ( $1\mu\text{m} = 0,001\text{mm}$ ). Masuunikaasun pöly koostuu mekaanisesti muodostuneista partikkeleista sekä kemiallisesti muodostuneista partikkeleista. Pääosa pölystä on mekaanisesti muodostunutta ja siis peräisin hienontuneista panosmateriaaleista, eli koksista ja pelletistä. Kemiallisesti muodostunut pöly on masuunissa kemiallisen reaktion seurauksena muodostunut yhdiste tai alkuaine, joka erkautuu kaasuvirtaan kiinteäksi partikkeliksi. Kemiallisesti muodostunut pöly on oleellisesti hienompijakoista kuin mekaanisesti muodostunut pöly. (The AISE Steel Foundation 1999, 695)

Masuunikaasun mukana kulkeva pöly koostuu suurimmaksi osaksi raudan oksideista ja koksista. Masuunipölyn hienoimmat fraktiot sisältävät hiiltä ja nokea, joka on peräisin hiili-injektiosta. Pölyn rautapitoisuus vaihtelee välillä 20–40 % ja hiilipitoisuuden on havaittu olevan välillä 30–50 %. Pii, kalsium, magnesium ja muut oksidiset aineet esiintyvät vähemmissä määrin. (Leimalm et al. 2010)

### 4.1. Pölypartikkelien muodostuminen

Koska rautaa pyritään tekemään mahdollisimman vähällä koksinkulutuksella, se tarkoittaa panostuksessa malmi-koksi-suhteen nostamista eli panospatjassa koksi-ikkunoiden pienenemistä. Korkea malmi-koksi-suhde asettaa panosmateriaalin lujuudelle korkeat vaatimukset. Pellettien ja sintterin on havaittu hajoavan eri tavoilla. Pelletin kerroksellinen rakenne aiheuttaa uloimpien kerrosten kulumisen ja siten alle 0,5 mm aineksen muodostumisen. Sintterin tapauksessa joitain pienempiä partikkeleita on havaittu, mutta alle 0,5 mm aineksen osuus on vähäistä. Kemiallisesti tapahtuvaa murtumista on havaittu matalissa lämpötiloissa ja yleisesti pelkistymisen aiheuttama murtuminen saavuttaa huippuarvonsa 650–750 °C:n lämpötiloissa. Hematiitin pelkistyminen magnetiitiksi on havaittu aiheuttavan murtumista tällä lämpötilavälillä. (Leimalm et al. 2010)

Koksin hajoamisen panospinnalla ja yläkuilun alueella on todettu johtuvan pirstoutumisesta ja kulumisesta. Rastin ja sen alapuolella tapahtuva koksin hienontuminen johtuu yläpuolisen panosmateriaalin aiheuttamasta puristuksesta. Koksi haurastuu mekaanisesti Bouduardin reaktion myötä. Yhä alempana masuunissa koksi haurastuu edelleen raudan hiillettyessä. Racewayn alueella koksi hienontuu mekaanisesti pyöriessään palo-onkalossa, lämpötilan aiheuttamien jännitysten vuoksi, kemiallisesti palamalla ja Bouduardin reaktion myötävaikutuksesta. Injektoitavista polttoainesta voi myös muodostua hienoainesta, joka koostuu palamattomista hiilivedyistä (noki). Lietteeseen päätyvän hiilen määrän on havaittu lisääntyvän injektointimäärän noustessa ainakin hiilipölyinjektiossa. (Leimalm et al. 2010)

Leimalm et al. (2010) tekemässä tutkimuksessa pöly koostui pääasiassa alle 0,5 mm mekaanisesti muodostuneista partikkeleista. Hiilirikkaan aineksen havaittiin muodostavan pääosan yli 0,075 mm:n fraktioista, joka oli muodostunut kuilussa. Rautarikkaat partikkelit muodostivat pääosan alle 0,063 mm:n fraktiosta. Rauta esiintyi hematiittina ja oli peräisin kuilun yläosista. Kuonanmuodostajista peräisin olevia partikkeleita (kvartsiitti, kalkkikivi) havaittiin pölyssä silloin, kun niitä oli käytetty panosmateriaalina ja ne esiintyivät pääsääntöisesti karkeammassa fraktiossa. Liete oli pääsääntöisesti kemiallisesti muodostuneita pyöreitä partikkeleita, joiden koko oli alle 1  $\mu\text{m}$ . Pyöreä muoto viittaa siihen, että partikkelit ovat käyneet sulana jossain vaiheessa ja siksi niiden todennäköinen syntyperä on race-waylla. Pyöreät partikkelit voivat hyvin todennäköisesti olla sulana käyneitä hiilen tuhkapartikkeleita joko hiili-injektioista tai koksista.

## **4.2. Kaasuvirtausten vaikutus pölyihin**

Jotta kiinteä partikkeli lähtee kaasuvirtauksen mukaan, on kaasun virtausnopeuden oltava riittävän suuri suhteessa partikkelin massaan. Partikkelin kohdalla puhutaan kriittisestä halkaisijasta eli koosta, jota pienempi partikkelin tulee olla, jotta kaasu saisi sen leijumaan. Partikkelikoolla ja terminaalinopeudella on yhtälön 21 mukainen riippuvuus (Ichida et al. 1992):

$$U_t = \left[ \frac{4d_p(\rho_s - \rho_g)g}{3\rho_g C_D} \right]^{1/2} \quad (21)$$

missä

$U_t$  Terminaalinopeus [m/s]

$d_p$  partikkelien halkaisija [m]

$\rho_s$  partikkelien tiheys [ $\text{kg/m}^3$ ]

$\rho_g$  kaasun tiheys [ $\text{kg/m}^3$ ]

$C_D$  kitkakerroin

Kitkakerroin riippuu Reynolds-luvusta ( $Re_p$ ), joka taas riippuu kaasun suhteellisesta nopeudesta partikkeliin nähden. Kitkakerroin riippuu tässä tapauksessa Reynolds-luvusta seuraavasti (Ichida et al. 1992):

$$C_D = 24/Re_p \quad (Re_p < 0,4) \quad (22)$$

$$C_D = 10/Re_p^{1/2} \quad (0,4 < Re_p < 500) \quad (23)$$

$$C_D = 0,43 \quad (500 < Re_p < 200\,000) \quad (24)$$

Lundgren et al. (2010) käyttivät Re-luvun laskemiseen koemasuunin huippukaasun keskiarvollisia ominaisuuksia, jolloin Re-luvuksi saatiin 1-13. Käyttäen yhtälöä 21 saatiin arvioitua kriittiset partikkelikoot eri panosmateriaaleille. Arvioidut kriittiset partikkelikoot nähdään taulukossa 1.

**Taulukko 1. Arvioidut kriittiset partikkelikoot masuunipölyn eri materiaaleille (Lundgren et al. 2010).**

| Material       | Density ( $\text{g/cm}^3$ ) | Average conditions $D_p$ (mm) |
|----------------|-----------------------------|-------------------------------|
| Hematite       | 5.10                        | 0.055                         |
| Olivine pellet | 3.70                        | 0.068                         |
| Sinter fines   | 4.50                        | 0.060                         |
| Coke fines     | 1.95                        | 0.105                         |
| Quartzite      | 2.77                        | 0.083                         |
| Limestone      | 2.71                        | 0.084                         |

Taulukon arvot ovat suuntaa antavia, mutta taulukon perusteella voidaan arvioida, että pienessä fraktiossa on odotettavissa rautaoksidia ja kaksin oletetaan olevan karkeammassa fraktiossa. Leimalm et al. (2010) mukaan tämä piti paikkansa, sillä rautaa sisältävä materiaali oli vallitseva alle 0,063 mm fraktiossa ja hiiltä sisältävä materiaali oli vallitseva yli 0,075 mm fraktiossa.

Masuunin kuiluun akkumuloituva hienoaines laskee panospatjan permeabiliteettia, mikä aiheuttaa kaasuvirtausten kanavoitumista. Kaasuvirtauksen kanavoituminen taas lisää pölyksi joutuvan materiaalin määrää, sillä kaasun kanavoituessa virtausnopeudet kasvavat, jolloin enemmän ja suurempia partikkeleita hienoaineksesta voi fluidisoitua ja lähteä kaasuvirran mukaan. (Leimalm et al. 2010)

Kihtiakaasua jäähdytetään ruiskuttamalla vettä panospinnalle, mikäli huippukaasun lämpötila nousee liian korkeaksi. Höyrystyessään vesi lisää kihtiakaasun tilavuutta noin 20%. Tästä aiheutuu huippukaasun virtausnopeuden nousu, mikä vie suurempia partikkeleita pölyksi. Laskelmien mukaan kitkakerroin,  $C_D$ , nousee kaasun lämpötilan noustessa. Myös matalampi  $Re_p$ -arvo nostaa kitkakertoimen arvoa ja materiaalien kriittistä partikkelikokoa. Lundgren et al. (2010) tutkimuksissa havaittiin suurimmat pölymäärät korkeilla kihtiakaasun lämpötiloilla.

### **4.3. Pellettien aiheuttama pöly**

Masuuni 1:llä tehdyn pellettikoejakson tulosten perusteella arvioitiin täyspellettiajolla muodostuvan huomattavasti enemmän pölyä kuin sintteri/pellettiajolla. Osittain tämä selittyy sillä, että pellettien pinnassa havaittiin olevan irtonaista hienoainesta, joka on kosteuden vuoksi kiinni pelletissä. Tämä havaittiin tutkimalla pellettiseulonnan alitetta. Pellettialite tutkittiin alle 5 mm seulan läpäisseen materiaalin osalta tarkemmin. Kävi ilmi, että alle 5 mm seula-alitteesta hyvin suuri osa oli alle 63  $\mu\text{m}$ :n fraktiota. Koejakson aikana tämän hienoaineksen (alle 5 mm seula-alite) osuus koko koejakson pellettinäytteissä oli 1,7 %. Kun tällaiset pelletit panostetaan masuuniin, hienoainesta pelletin pinnassa kiinnipitävä vesi haihtuu ja hienoaines vapautuu kaasuvirtauksen mukaan. (Paananen et al. 2011)

Pellettien aiheuttaman pölyämisen on havaittu vähenevän käytettäessä pellettien pinnoitusta. Pinnoituksia tutkittaessa oliviinipellettien pintaan ruiskutettiin ohut kerros oliviinia, kvartsiittia tai dolomiittia. Pinnoitteeseen oli sekoitettu 9 % bentoniittia sideaineeksi. Pinnoitetta käytettiin 4 kg pellettitonnia kohti, mikä on noin kaksinkertainen

määrä siitä, mitä LKAB käyttää DR-pellettien pinnoitukseen. Pinnoitteen paksuudeksi muodostui 0–0,1 mm. Pinnoitettujen pellettien koostumukset nähdään taulukossa 2.

**Taulukko 2. Pellettien koostumukset ennen ja jälkeen pinnoituksen (massa-%) (Sterneland & Jönsson, 2003).**

| Material | Sample                        | Coating   | SiO <sub>2</sub> (%) | MgO (%) | CaO (%) | Fe (%) |
|----------|-------------------------------|-----------|----------------------|---------|---------|--------|
| MPBO-3   | Base material <sup>a)</sup>   | None      | 2.00                 | 1.42    | 0.22    | 66.60  |
|          | Theoretical <sup>b)</sup>     | Olivine   | 2.16                 | 1.60    | 0.22    | 66.33  |
| MPBO-O   | At pellet plant <sup>c)</sup> | Olivine   | 2.16                 | 1.65    | 0.26    | 66.39  |
|          | At BF site <sup>d)</sup>      | Olivine   | 2.15                 | 1.64    | 0.20    | 66.44  |
| MPBO-D   | Theoretical <sup>b)</sup>     | Dolomite  | 2.01                 | 1.50    | 0.31    | 66.33  |
|          | At pellet plant <sup>c)</sup> | Dolomite  | 2.01                 | 1.50    | 0.38    | 66.49  |
|          | At BF site <sup>d)</sup>      | Dolomite  | 1.98                 | 1.50    | 0.29    | 66.55  |
| MPBO-Q   | Theoretical <sup>b)</sup>     | Quartzite | 2.37                 | 1.42    | 0.22    | 66.33  |
|          | At pellet plant <sup>c)</sup> | Quartzite | 2.42                 | 1.40    | 0.20    | 66.24  |
|          | At BF site <sup>d)</sup>      | Quartzite | 2.50                 | 1.44    | 0.19    | 66.24  |

a) chemical analysis before coating

b) expected analysis after coating (calculated)

c) chemical analysis of pellets after coating

d) chemical analysis of samples taken at the blast furnace site, i.e. after storing (outside 4 to 6 weeks), transport, handling and on-size screening (+6 mm).

Tutkittaessa pinnoitteen vaikutusta, havaittiin koemasuunin pölymäärien vähentyneen pinnoitettuja pellettejä käytettäessä. Pölysäkin erottaman pölyn määrä oli merkittävästi pienempi, pienentyen pinnoittamattomien MPBO-2 pellettien 5,4 kg/tHM ja MPBO-3 pellettien 4,4 kg/tHM pölymäärästä pinnoitettujen pellettien alle 3 kg/tHM pölymäärään. Mainitut pölysäkkiin jääneet pölymäärät nähdään taulukossa 3. Vaikka pölysäkkiin jääneen pölyn määrä ei ole masuunissa muodostuvan kokonaispölyn määrä, kertoo se kuitenkin pölyn muodostumisesta masuunissa. Pölyssä esiintyvä pellettiperäinen materiaali väheni pinnoitteen myötä kaksi kolmasosaa. Havaittiin myös, että lietteen rautapitoisuus pieneni käytettäessä pinnoitettuja pellettejä. Pölymuodostuksen paranemisen uskotaan johtuvan pinnoitteen sitovasta faasista ja paremmasta kaasujakaumasta masuunissa. Pinnoitteella on voimakas adhesiivinen voima, joka estää pölyn muodostumista pelletin pinnasta. Yksi todiste tästä on se, että pinnoitemateriaalien pitoisuus pölyssä ja lietteessä oli erittäin matala. Parempi kaasujakauma pinnoitetuilla pelleteillä on sen vuoksi, että pinnoite estää pellettejä tarttumasta toisiinsa ja muodostamasta klustereita. Tästä johtuu, ettei kanavoituminen ole niin voimakasta ja vähemmän hienoaainesta lähtee kaasun mukaan. (Sterneland & Jönsson, 2003)

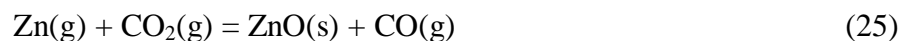
**Taulukko 3. Masuunipölyn määrät, koostumukset (massa-%) ja arvioitu alkuperä (Sterneland & Jönsson, 2003).**

| Period                             | MPBO-2 | MPBO-O | MPBO-D | MPBO-Q | MPBO-3 |
|------------------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|
| Flue dust, dry (kg/tHM)            | 5.4    | 2.9    | 2.7    | 3.0    | 4.4    |
| Fe (%)                             | 21.6   | 13.8   | n.a.   | 13.3   | 21.8   |
| SiO <sub>2</sub> (%)               | 11.1   | 15.9   | n.a.   | 20.8   | 17.7   |
| CaO (%)                            | 16.2   | 14.1   | n.a.   | 12.1   | 14.2   |
| MgO (%)                            | 4.3    | 9.2    | n.a.   | 6.3    | 6.8    |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%) | 3.0    | 4.2    | n.a.   | 4.0    | 4.0    |
| TiO <sub>2</sub> (%)               | 0.2    | 0.2    | n.a.   | 0.2    | 0.2    |
| MnO (%)                            | 0.3    | 0.4    | n.a.   | 0.4    | 0.3    |
| K <sub>2</sub> O (%)               | 0.3    | 0.5    | n.a.   | 0.4    | 0.6    |
| V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (%)  | 0.3    | 0.3    | n.a.   | 0.3    | 0.2    |
| P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (%)  | 0.1    | 0.1    | n.a.   | 0.1    | 0.1    |
| C (%)                              | 20.4   | 26.0   | n.a.   | 31.2   | 16.5   |
| From pellets (kg/tHM)              | 1.5    | 0.5    | n.a.   | 0.5    | 1.3    |
| From coke (kg/tHM)                 | 1.4    | 0.9    | n.a.   | 1.1    | 0.9    |
| From limestone (kg/tHM)            | 1.0    | 0.5    | n.a.   | 0.4    | 0.8    |
| From BOF-slag (kg/tHM)             | 1.0    | 0.5    | n.a.   | 0.5    | 0.7    |
| From quartzite (kg/tHM)            | 0.5    | 0.3    | n.a.   | 0.3    | 0.7    |
| From olivine coating (kg/tHM)      | -      | 0.2    | -      | -      | -      |
| From quartzite coating (kg/tHM)    | -      | -      | -      | 0.2    | -      |

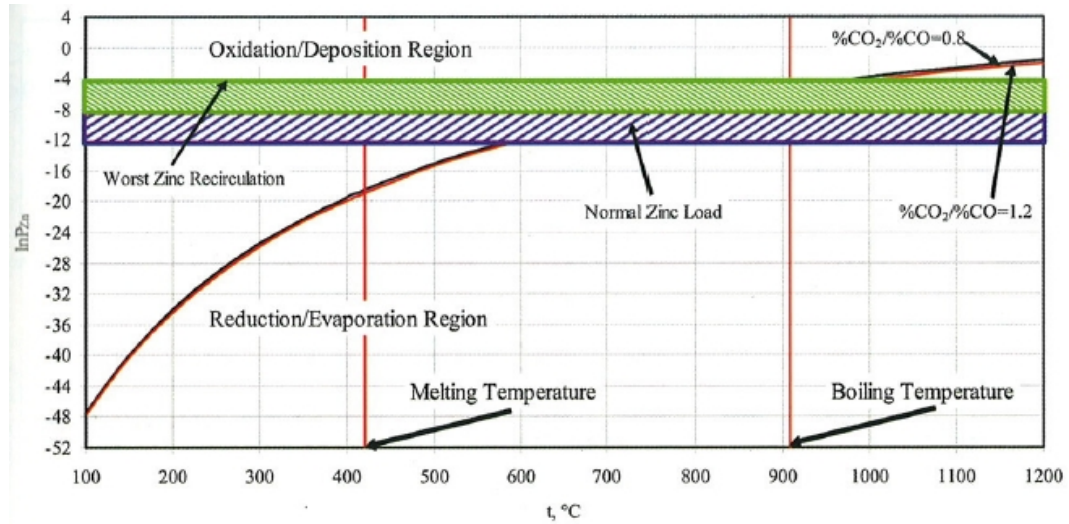
Timo Kallio on diplomityössään (2011) tutkinut pellettimasuunin toimintaa. Kallio tutki diplomityössään näytteitä, jotka oli otettu koemasuunikampanjan (EBF = Experimental Blast Furnace) aikana eri osista masuunia sekä pölystä ja lietteestä. Kallion (2011) mukaan pöly on yläkuilun alueelta mekaanisesti muodostunutta materiaalia ja liete koostuu kemiallisesti muodostuneista pyöreistä partikkeleista, jotka ovat kooltaan alle mikronista vajaaseen kymmeneen mikroniin. Sintteri- ja pellettiajolla vaikuttaa olevan jonkin verran eroa pölyn koostumuksen suhteen, sillä oli havaittu pölyn hiilipitoisuuden olevan pellettiajossa sintteriajota korkeampi ja toisaalta pellettiajon pölyn Fe-pitoisuus oli sintteriajon pölyn Fe-pitoisuutta alhaisempi. Tässä tulisi kuitenkin huomioida myös kokonaisuudessaan muodostuvan rautapitoisen pölyn absoluuttinen määrä, eikä kiinnittää huomiota pelkkiin pitoisuusvaihteluihin, sillä muodostuvan pölyn todellinen määrä kertoo mitä panosmuutoksen myötä pölyissä todella tapahtuu.

#### 4.4. Sinkki masuunin kaasunpuhdistuslaitteistossa

Masuunista poistuva sinkki kulkeutuu masuunikaasun mukana kaasunpuhdistusjärjestelmään höyrystyneenä tai kondensoituneena, riippuen masuunikaasun lämpötilasta ja koostumuksesta. Sinkin höyrönpaine masuunikaasussa noudattaa seuraavaa hapettumisreaktiota:



Sinkin tasapainohapenpaineen kuvaaja masuunikaasussa eri lämpötiloissa nähdään kuvassa 13. Toinen kuvan käyrästä esittää hyvin toimivan masuunin huippukaasun koostumusta ( $\text{CO}_2/\text{CO}=1,2$ ) ja toinen käyrä esittää huonosti toimivan masuunin kaasukoostumusta ( $\text{CO}_2/\text{CO}=0,8$ ). Kuvasta nähdään, että käyrät ovat lähes identtiset ja että kaasukoostumuksen muutoksella on hyvin vähän vaikutusta sinkin tasapainohapenpaineeseen. (Ma et al. 2009)



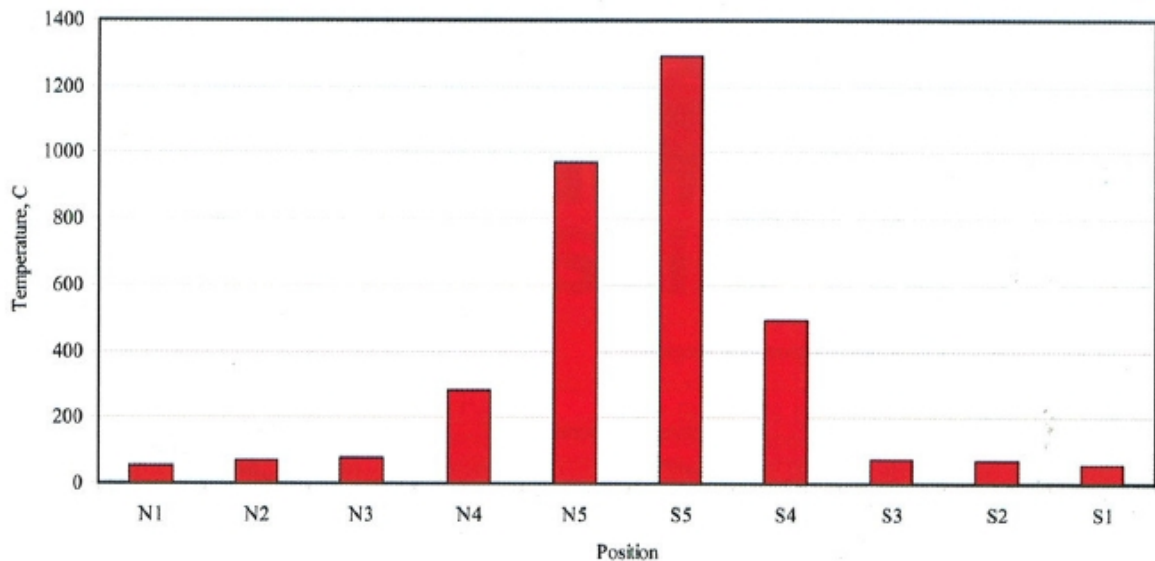
Kuva 13. Sinkin höyrynpaineen tasapainokäyrä masuunikaassa lämpötilan funktiona. (Ma et al. 2009)

Kuvassa 13 pelkistymis/höyrystymisalue on tasapainokäyrien alapuolella, missä sinkkihöyry on stabiili ja sinkkioksidi voi pelkistyä kaasussa olevan hiilimonoksidin vaikutuksesta. Hapettumis/erkautumisalue on tasapainokäyrien yläpuolella, missä sinkkihöyry ei esiinny stabiilina, vaan se hapettuu oksidiksi.

Todellinen sinkkihöyrynpaine masuunikaasussa ennen kondensoitumista tai erkautumista on oletettu ja esitetty kuvassa 13. On oletettu, että tyypillinen masuunikaasun muodostumismäärä on  $1500 \text{ Nm}^3/\text{tHM}$ , kihtikaasun paine 1-3 atm ja yleinen sinkkikuormitus on luokkaa 50–400 g/tHM. Pahimmassa tapauksessa sinkkikierto voi olla jopa 35 kg/tHM. Täten sinkin osapaine masuunikaasussa voi olla välillä  $1 \cdot 10^{-5}$ – $3 \cdot 10^{-4}$  atm yleisessä tapauksessa, ja pahimmillaan jopa  $2 \cdot 10^{-2}$  atm. (Ma et al. 2009)

Kuvassa 13 nähdään, että normaalilla sinkkikuormalla, sinkki alkaa kondensoitua/erkautua alle  $600^\circ\text{C}$ :n lämpötilassa. Tästä johtuen osa sinkistä kiinnittyy laskeutuvaan panokseen

eikä koskaan saavuta masuunin huippua ja poistu kaasun mukana. Näin sinkkihöyryn paine kaasunpuhdistuslaitteissa on vielä matalampi kuin kuvassa 13 on esitetty. Yleensä kihtikaasun lämpötila on välillä 100–150°C. Jos tätä verrataan kuvaan 13, nähdään että sinkkihöyry ei ole termodynaamisesti stabiili masuunikaasun puhdistusjärjestelmässä. Toisin sanoen sinkkihöyryn tulisi olla jo kondensoitunut ennen kuin se tavoittaa panospinnan ja siksi sinkki voi esiintyä ainoastaan kondensoituneessa tilassa kaasunpuhdistusjärjestelmässä. Masuuni ei kuitenkaan aina toimi ”yleisissä” olosuhteissa ja siksi toisinaan huippukaasun lämpötila saattaa lyhytaikaisesti nousta 600°C:n tienoille tai pidempiaikaisesti yli 450°C:een. Kuvassa 13 nähdään, että sinkkihöyry on stabiili, mikäli kihtikaasun lämpötila nousee yli 600°C:n. Toisaalta masuunin lämpötilaprofiili ei ole tasainen, vaan esimerkiksi keskikäyntisessä masuunissa kaasun lämpötila keskellä masuunia on huomattavasti muita alueita korkeampi (johtuu keskiosan suuremmasta kaasuvirtauksesta). Tämä nähdään kuvassa 14, jossa näkyy panospinnan yläpuolisten lämpötilaorsien mittaukset eräällä ArcelorMittalin masuunilla. (Ma et al. 2009)



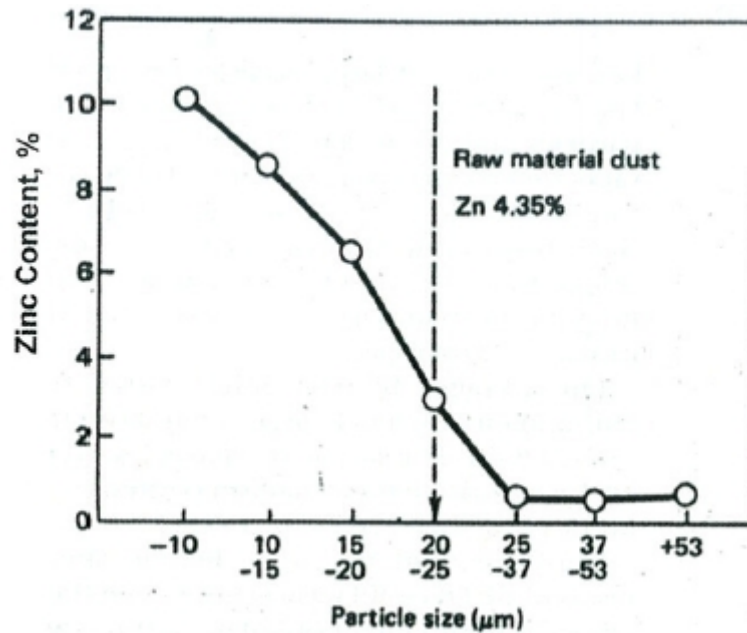
**Kuva 14. Panospinnan yläpuolisten lämpötilaorsien mittaukset eräällä ArcelorMittalin masuunilla, 16. Joulukuuta 2007. (Ma et al. 2009)**

Kuvassa 14 nähdään, että keskellä masuunia kaasun lämpötila voi olla hyvinkin korkea, mutta lähellä masuunin reunoja kaasu on paljon viileämpää. Kun tällaisen lämpötilaprofiilin kaasuseos nousee panospinnasta ylöspäin, se sekoittuu putkistossa ja lämpötilaprofiilista tulee tasainen. Tästä johtuen lähellä masuunin reunoja virranneen kaasun sinkkikomponentti on voinut kondensoitua paljon ennen sen saavuttua



panospinnalle, mutta keskellä virranneen kaasun sinkki alkaa kondensoitua jossain myöhemmässä vaiheessa kaasunpuhdistuslaitteistoa. (Ma et al. 2009)

Ma et al. (2009) mukaan on hyvin tiedossa, että sinkki rikastuu pieneen fraktioon masuunikaasun mukana kulkevassa pölyssä. Eli voidaan sanoa, että suuremmat partikkelit sisältävät vähän sinkkiä ja pienet partikkelit sisältävät suuremman määrän sinkkiä. Tämä käy ilmi myös kuvasta 15, jossa on tutkittu Kokura Steel Worksin masuunin kuivapuhdistuslaitoksen pölyjen sinkkipitoisuuden ja partikkelikoon välistä riippuvuutta (ks. Murai et al. 1986). Kuvasta 15 voidaan nähdä, että yli 25  $\mu\text{m}$  partikkelien sinkkipitoisuus on matala, mutta tätä pienempien partikkelien sinkkipitoisuus kasvaa partikkelikoon pienentyessä.



**Kuva 15.** Sinkkipitoisuuden ja partikkelikoon välinen riippuvuus erään Kokura Steel Worksin masuunin kuivapuhdistuslaitteiston pölyssä. (Murai et al. 2009)

Masuunikaasun kiinteät partikkelit (=pölyt) voivat tulla kaasuun kahdella eri tavalla: sekoittumalla ja höyrystymällä/tiivistymällä. Sekoittuminen masuunikaasun kanssa on pölyjen pääasiallinen muodostumismekanismi. Pölypartikkelit tulevat raaka-aineiden mukana ja muodostuvat mekaanisesti tai pölypartikkelit muodostuvat panospinnan alapuolella kemiallisten reaktioiden ansiosta ja lähtevät kaasuvirtauksen mukaan. Yleisesti sekoittumalla mekaanisesti muodostuneet pölypartikkelit ovat kooltaan paljon suurempia kuin kemiallisesti muodostuneet ja höyrystys/tiivistymis-mekanismilla kaasuun erkautuneet

partikkelit. Jälkimmäiset ovat kooltaan usein mikronin ja sitä pienempiä. Edellä mainittujen mekanismien mukaan sinkki tulee pölyihin seuraavilla tavoilla: raaka-aineiden mukana, kondensoitumalla panosmateriaaliin panospinnan alapuolella ja kondensoitumalla kaasunpuhdistusjärjestelmässä. (Ma et al. 2009)

Sinkkiä sisältävät raaka-aineet joutuvat masuunikaasun puhdistusjärjestelmään lähinnä hienon aineksen lähtiessä kaasuvirtauksen mukaan panostusvaiheessa. Tämän hienoaineksen sinkkipitoisuus ei ole kovin korkea, vaan suunnilleen sama kuin panosmateriaalin keskimääräinen sinkkipitoisuus. Yleensä tämä osa sinkistä on tasaisesti jakautunut hienojen partikkelien kesken. Panospinnan alapuolella muodostuva sinkki joutuu kaasunpuhdistusjärjestelmään sen sekoittuessa kaasumaisena fluidisoituneisiin pölypartikkeleihin. Sinkki kondensoituu näiden partikkeleiden pinnalle. Kuitenkin, kuten aiemmin on mainittu, uunin epätasainen lämpötilajakauma vaikuttaa pölypartikkelien sinkkipitoisuuteen. Kylmemmiltä alueilta uunin reunoilta tulevat pölypartikkelit voivat olla sinkkipitoisuudeltaan hyvin korkeita, kun taas uunin keskiosan kuumissa kaasuvirtauksissa kulkevien partikkelien sinkkipitoisuus voi olla hyvinkin matala. Tämän vuoksi panospinnan alapuolelta tulevien sinkkipitoisten pölypartikkelien sinkkipitoisuus vaihtelee. Näin esimerkiksi keskikäyntisessä masuunissa pölyjä joutuu enemmän kaasuvirtaukseen keskellä masuunia kuin masuunin reunoilla. Toisaalta höyrystynyttä sinkkiä kulkee kaasuvirtauksen mukana enemmän keskellä masuunia kuin reunoilla, missä sinkki on tiivistynyt. (Ma et al. 2009)

Jos sinkkihöyry ei tiivisty alaspäin vajoavaan panokseen, se kulkeutuu kaasunpuhdistusjärjestelmään. Lyhyen viipymääjan ja tiivistymisen/erkautumisen epäsuosiollisten olosuhteiden vuoksi sinkkihöyry on kaasunpuhdistuslaitteistossa ennen märkäpesua savumaisena suspensiona, jossa on hyvin pieniä sinkkirakeita tai sinkkihöyry kulkeutuu kuivaerotuksen ohi ja tiivistyy vasta märkäpesussa. Mikäli oletetaan, että kondensoituminen ja erkautuminen on ainoa tapa, jolla sinkki muodostuu pölyihin, voidaan sinkkipitoisuudelle esittää partikkelikoon ja tiheyden perusteella yhtälön 26 mukainen riippuvuus (ks. Ma 2008). (Ma et al. 2009).

$$c = 6,52 \cdot 10^{-21} \frac{\alpha}{d\rho}, \% \quad (26)$$

missä

$d$  on partikkelikoko,

$\rho$  on partikkelin tiheys ja

$\alpha$  on kerroin, joka kuvaa sinkkiatomien lukumäärää, jotka kondensoituvat partikkelin pintaan (lkm/partikkelin pinta-ala).  $\alpha$  riippuu partikkelin pintaominaisuuksista, pääasiassa sinkkihöyryn absorbointikyvystä.

Yhtälö 26 kertoo, että sinkkipitoisuus on suoraan verrannollinen partikkelin sinkkihöyryn absorbointikykyyn ja kääntäen verrannollinen partikkelin kokoon ja tiheyteen. Yhtälön perusteella partikkelikoolla on merkittävä vaikutus pölyjen sinkkipitoisuuteen. Voidaan siis myös sanoa, että mikäli sinkkihöyry kondensoituu partikkelien pinnalle kaasuvirrassa, pienet partikkelit rikastuvat sinkistä ja suuret partikkelit sisältävät vain vähän sinkkiä. (Ma et al., 2009).

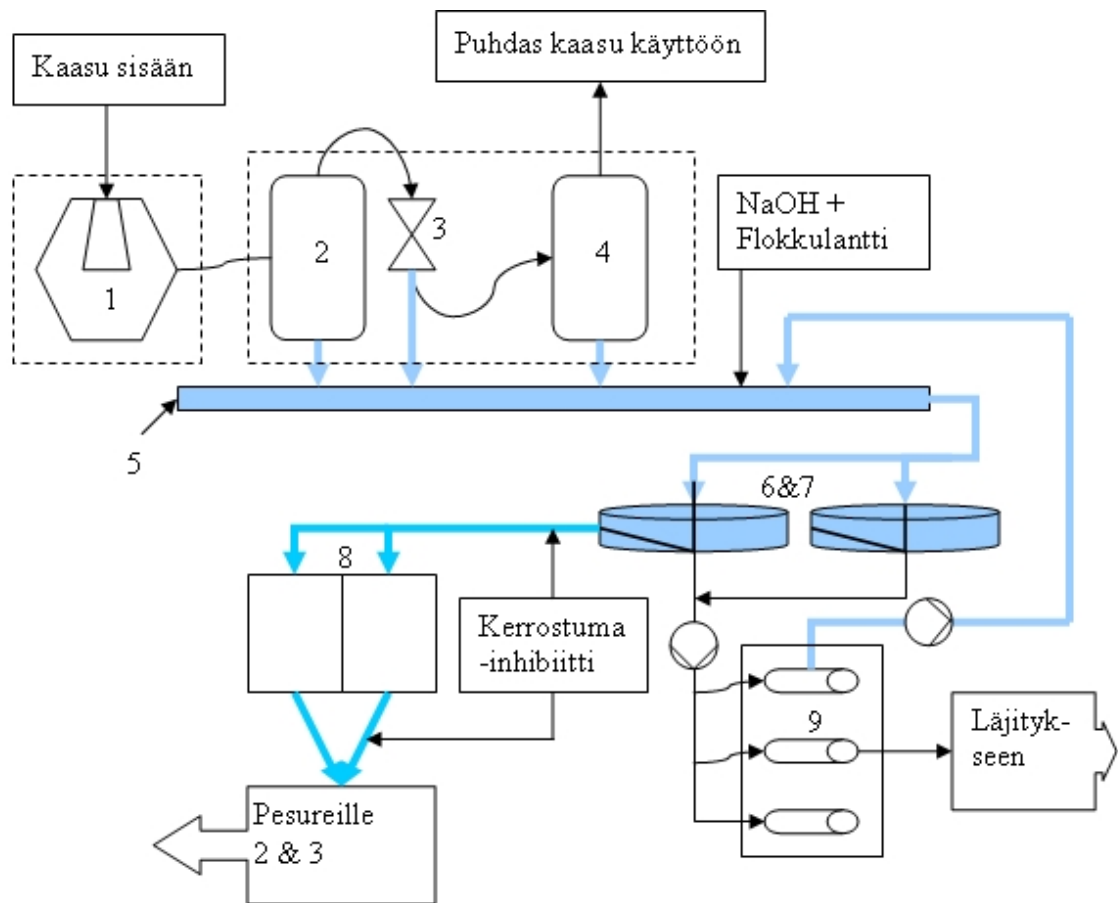
Kaikkien edellä mainittujen seikkojen vuoksi nähdään, että sinkki esiintyy masuunin kaasunpuhdistuslaitteistossa ennen märkäerotusta neljässä muodossa: 1. höyrynä masuunikaasussa, 2. höyrysuspendiona, jossa pieniä sinkkirakeita, 3. kondensoituneena partikkelien pinnalle ja 4. partikkelien sisäisenä (panosmateriaalin sinkkipitoisuus). Edellä mainittujen seikkojen nojalla voidaan todeta, että ei-kierrätettävien sivuainevirtojen (tässä masuuniliete) muodostumista voidaan merkittävästi vähentää valitsemalla tehokas kaasunpuhdistusjärjestelmä. Tässä tapauksessa tehokas kaasunpuhdistusjärjestelmä tarkoittaa sitä, että pystyttäisiin erottamaan yhä tehokkaammin kierrätettävät ja ei-kierrätettävät sivutuotteet. Tällöin vaikeuksia aiheuttavat komponentit (sinkki) ja arvokkaat kierrätettävät komponentit (rauta, hiili) konsentroituisivat paremmin omiksi tuotevirroiksi. Tähän aiheeseen tullaan ottamaan kantaa jäljempänä. (Ma et al., 2009)

## 4.5. Masuunin kaasunpuhdistamo

Masuunikaasun puhdistus suoritetaan kahdessa vaiheessa. Yleisesti puhutaan primäärisestä kaasunpuhdistuksesta ja sekundäärisestä kaasunpuhdistuksesta. Primääripuhdistuksessa

kaasusta poistetaan karkein fraktio kuivaerotuksella. Sekundääripuhdistuksessa poistetaan hienoin fraktio ja sekundääripuhdistuksen jälkeen puhtaan kaasun pölypitoisuus tulisi olla luokkaa  $5 \text{ mg/Nm}^3$ , jotta kaasua voitaisiin käyttää voimalaitoksella, koksamolla ja cowpereiden lämmityksessä. Sekundääripuhdistus voi tapahtua vesipesulla tai vaihtoehtoisesti kuivaerotuksella. Vesipesua varten on kehitetty erityyppisiä pesureita ja kuivaerotuksessa käytössä on suodatusmenetelmät. Tässä yhteydessä esitellään vain Raahen masuunien kaasunpuhdistamo.

Kuvassa 16 nähdään Raahen masuunien kaasunpuhdistamo. Likainen masuunikaasu tulee pölysäkkiin 1, pölysäkistä kaasu menee kaasunpesuriin 2, josta se kulkee edelleen venturipesuriin 3 ja venturipesurista pisaranerottimeen 4. Kuvassa pölysäkki on rajattu katkoviivalla kuvattuun laatikkoon ja se esittää kaasun primääripuhdistusosaa. Toinen katkoviivalla rajattu alue on sekundääripuhdistusosa, joka käsittää kaasunpesurin, venturipesurin ja pisaranerotin. Pisaranerotin jälkeen kaasu on käynyt puhdistusprosessin läpi ja se menee käyttöön. Sekundääripuhdistuksessa käytettävä pesuvesi ja siihen jäänyt pöly lasketaan vesilukkojen kautta lietekouruun 5. Vesilukot pitävät pesurilaitteet kaasuverkon paineessa ja pesureihin kertyvä vesi poistuu sitä mukaa, kun sitä pesureihin kertyy. Lietekourusta liete menee selkeyttäjiin 6 & 7, joista alite pumpataan linkolaitokselle 9 ja ylite jäähdytystorneille 8. Linkolaitoksella liete kuivataan ja kuivattu liete menee nykyisellään kokonaan läjitykseen. Linkouksessa erotettu vesi palautetaan takaisin lietekouruun. Jäähdytystornilla pesueden lämpötila laskee ja jäähdytetty pesuvesi pumpataan taas pesureille 2 ja 3 käyttöön. Kaasunpuhdistamon pesuvesi kiertää siis suljetussa järjestelmässä.



**Kuva 16. Masuunin kaasunpuhdistamo.**

Kuvaan 16 ei ole merkitty, mutta järjestelmässä ennen selkeyttämiä on nk. etuallas, jonka tarkoitus on kerätä mahdolliset pesureista irronneet suuret kerrostumat. Kuvassa ei myöskään näy ennen jäähdytystornia olevaa lämpimän veden allasta, eikä tornien jälkeistä kylmän veden allasta. Lämpimän veden allas toimii selkeyttimien yliteveden välivarastona ja kylmän veden allas jäähdytetyn veden välivarastona. Jäähdytetyn veden joukkoon pumpataan tarvittaessa lisävetä, sillä jäähdytystorneilla haihtuu jatkuvasti vettä ja toisaalta lietteen mukana menetetään vettä jonkin verran. Ennen selkeyttämiä lietteen joukkoon pumpataan lipeää ja flokkulanttia. Lipeällä säädetään kiertoveden pH-arvoa ja flokkulantti on selkeytyksen apuaine. Muita käytettäviä kemikaaleja on kerrostumainhibiitti, jota lisätään selkeytettyyn veteen ennen ja jälkeen jäähdytystorneja. Kemikaalien syöttöä ja niiden merkitystä käsitellään myöhemmin kappaleessa ”Kaasunpuhdistamon kiertoveden kerrostumisherkyys”.

## **5.       TEKNILLINEN TARKASTELU PÖLYJEN TALTEENOTON TEHOSTAMISMAHDOLLISUUKSISTA**

Raahen masuuni 1:llä toteutetun pellettikoejakson (27.9.–18.11.2010) aikana havaittiin, että nykyinen kaasunpuhdistusjärjestelmä on suunniteltu sintteri/pelletti-masuunin ajolle. Pellettiajossa hienoaineksen määrä masuunikaasussa tulee kasvamaan merkittävästi, mikä lisää ei-kierrätettävän lietteen määrän arviolta kaksinkertaiseksi pölysäkin erotustehon ollessa noin 29 %. Pölysäkkiin jäävän pölyn määrä pysyi koejaksolla kutakuinkin samana kuin sintteri/pelletti-masuunilla. Näin ollen briketöintiin suunniteltua masuunipölymäärää ei pellettikoejakson tulosten perusteella saada pölysäkkiin jäämään. Koska lietemäärä tulee kaksinkertaistumaan, tulee myös lietteen läjityksestä koostuvat kustannukset kaksinkertaistumaan. Työn tässä osassa pyritään selvittämään mahdollisia pölyjen talteenoton tehostamismahdollisuuksia ja arvioimaan niiden taloudellisuutta.

### **5.1.       Masuunikaasun pölyjen talteenotto**

Masuunikaasun mukana tuleva pöly täytyy pystyä erottamaan tehokkaasti, jotta masuunikaasua voidaan käyttää myöhemmin hyväksi. Pölyjen erotus tapahtuu normaalisti kahdessa vaiheessa; ensin on pölyn kuivaerotus (primäärivaihe), jota seuraa märkäpesu (sekundäärivaihe). Normaalisti kaasunpuhdistusjärjestelmä koostuu pölysäkistä ja sitä seuraavasta märkäpesurista. Näissä normaaleissa kaasunpuhdistusjärjestelmissä suurin osa kiinteästä jätteestä poistuu märkäpesureissa. Tämä aiheuttaa sen, että tuotetaan suuri määrä kosteaa, korkean sinkkipitoisuuden lietettä, joka ei ole kierrätettävää (Ma et al. 2009). Pölyjen talteenottoon liittyen tarkastellaan primäärivaiheen pölyjen erotusta, eli kuivaerotusprosessia. Useiden lähteiden mukaan primäärivaiheen pölyjen erotukseen on käytössä kaksi eri laitetta, pölysäkki ja sykloni.

## 5.2. Pölysäkki

Pölysäkki on suuri painovoimaa hyödyntävä selkeytinkammio, johon puhdistettava kaasu saapuu säiliön keskeltä ylhäältä päin. Kaasuvirran suunta kääntyy päinvastaiseksi säiliön alaosassa ja poistuu säiliön sivusta ylhäältä. Pölysäkki on suunniteltu aiheuttamaan suhteellisen pieni painehäviö ja poistamaan suuret (yli 100 $\mu\text{m}$ ) partikkelit. Pölysäkkien erotusteho vaihtelee normaalisti 40–60% välillä, riippuen nimenomaan kaasuvirran partikkelikojakaumasta. (Streit, 2007) Pölysäkin läpileikkaus nähdään kuvassa 17. Masuunikaasu tulee pölysäkkiin ylhäältä housuputkia pitkin torveen (nk. diffuusoriputki), joka jatkuu pölysäkin sisään ja levenee alaspäin mentäessä.

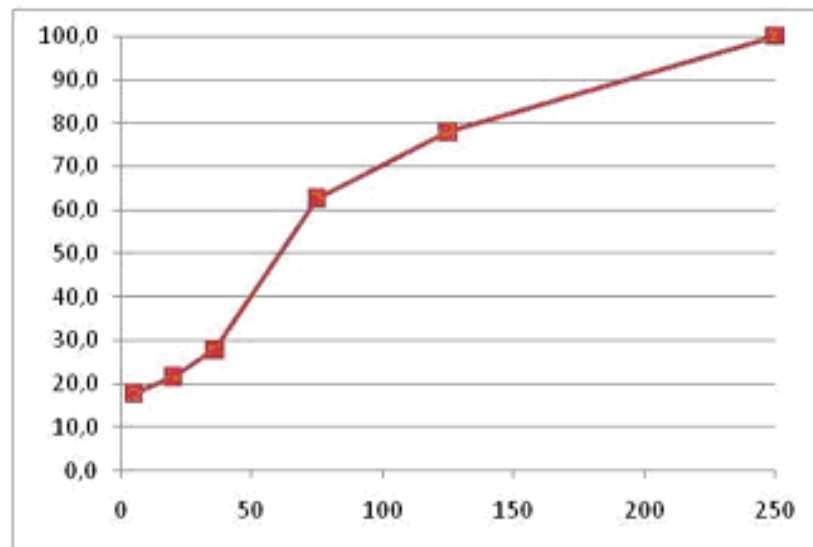


**Kuva 17. Masuunin pölysäkin läpileikkaus. (Paananen et al. 2011)**

Pölysäkin erotusteho perustuu painovoimaan ja kaasun virtausnopeuden hidastumiseen. Pölysäkissä kaasun virtausnopeuden hidastuminen tapahtuu kaasun saapuessa alaspäin

viettävään diffuusoriputkeen, joka levenee alaspäin mentäessä. Painovoima vetää kiinteitä partikkeleita alaspäin pölysäkin pohjalle ja osa kaasun partikkeleista jää pölysäkkiin. Koska pölysäkin pohja on suljettu ja kaasun poistumistie on pölysäkin yläosassa, täytyy kaasuvirtauksen kääntyä 180 astetta. Tämä äkillinen suunnanvaihto aiheuttaa sen, että suurempien partikkelien liike-energia on riittävä viemään partikkelit pölysäkin pohjalle. Pienemmät partikkelit pysyvät kaasuvirran mukana, sillä niillä liike-energia on pieni ja kaasun partikkeliin kohdistamat viskoosivoimat ovat merkittävässä roolissa. Jos kaasun virtausnopeus on suurempi kuin partikkelin terminaalinopeus, partikkeli pysyy kaasuvirtauksen mukana. Pölysäkki tyhjennetään aika ajoin, jotta pölysäkki pysyy toimintakuntoisena. (Korpa & Mudron', 2006; The AISE Steel Foundation, 1999, s.695–696)

Pellettikoejakson aikana havaittiin, ettei pölysäkin erotusteho ole riittävä, sillä pölyn määrä ei merkittävästi lisääntynyt, mutta lietemäärä kaksinkertaistui. Process Flow Ltd Oy teki pölysäkin mallinnusta aiheeseen liittyen ja siinäkin havaittiin, että pölysäkin erotusteho on heikko. Simuloinnin tulokset nähdään kuvassa 18. Simuloinnin perusteella myös yli 100 $\mu$ m:n partikkeleita pääsee pölysäkin läpi ja varsinkin tätä pienemmillä partikkeleilla erotusteho on heikko.

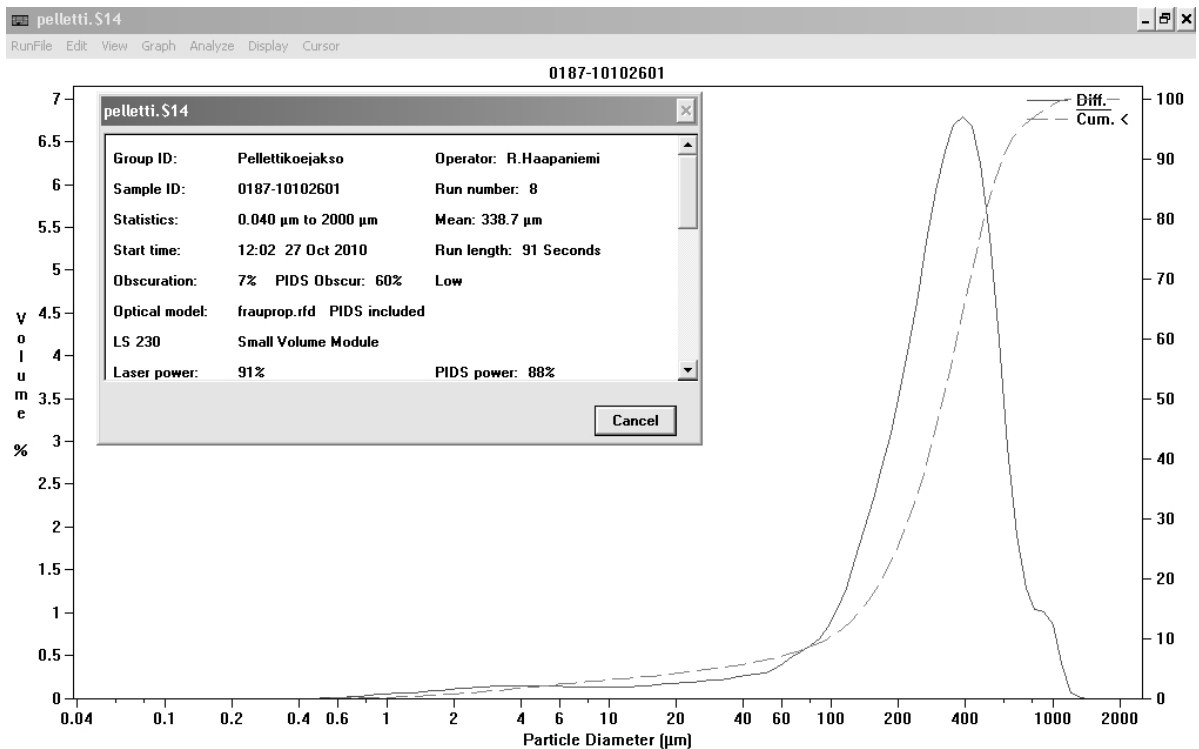


**Kuva 18. Erotustehokkuus [%] mallinnetun partikkelikoon [ $\mu$ m] funktiona. (Paananen et al. 2011)**

Pellettikoejakson aikainen pölysäkin pölyn raekokojakauma nähdään kuvassa 19. Kuvasta nähdään, että pöly on 90 % yli 100 $\mu$ m, mikä tukee pölysäkin mallinnuksen tuloksia.



Paanasen et al. (2011) raportista käy ilmi myös se, että sintteri/pellettimasuunin pölysäkin raekokojakauma on samanlainen, eli pellettiajolla ei ole vaikutusta pölysäkin toimintaan. Ainoastaan pölysäkin erotustehokkuus on pellettiajossa huonompi hienonjakoisen fraktion osuuden kasvun myötä.

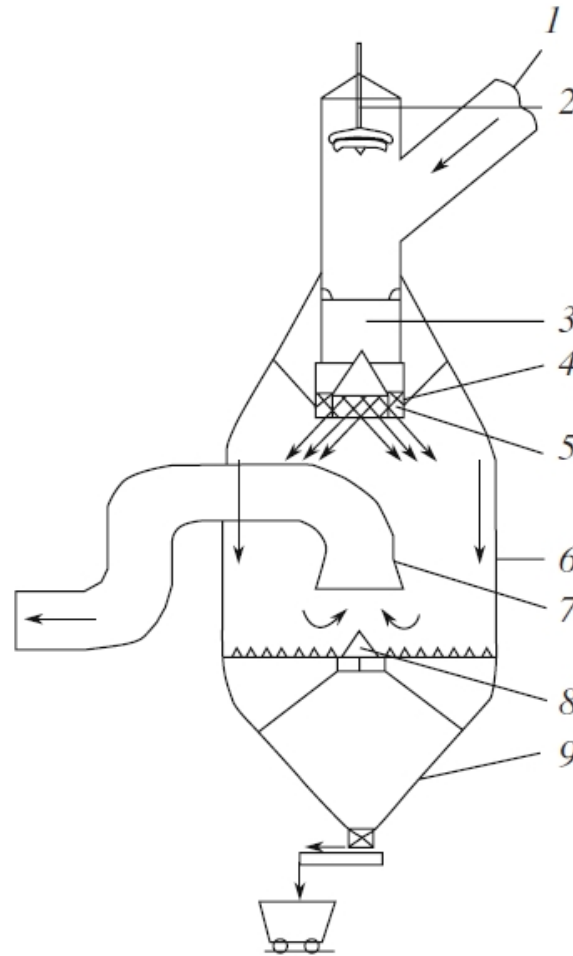


Kuva 19. Masuunipölyn raekokojakauma pellettikoejakson aikana. (Paananen et al. 2011)

Pölysäkin mallinnuksen mukaan näyttäisi siltä, että kaasuvirtauksen mukana kulkevan pölyn virtauskuvio on kanavoitunut, mikä jokseenkin heikentää erotustehoa. Korjausehdotuksiksi on ehdotettu virtauksenohjauslevyjä, virtausesteitä, painehäviöitä aiheuttavia rakenteita sekä aukkoja pystyputken seinissä (Paananen et al. 2011). Mikäli virtauksenohjaimella voitaisiin parantaa pölysäkin toimintaa, vaikuttaisi se todennäköisesti karkean aineksen (yli 100 µm) erottumiseen. Karkeaa ainesta oli lietteessä pellettiajossa 10–30% (Paananen et al. 2011). Mikäli jokin tällainen konstruktio sallisi sen, että kaikki yli 100 µm partikkeleista saataisiin kerättyä talteen, jäisi vieläkin merkittävä ongelma pellettiajossa muodostuvasta suuresta hienoaineksen määrästä.

### ***5.2.1. Pölysäkin erotustehoa parantavat konstruktiot***

Pölysäkin erotustehon parantaminen pölysäkin sisäisillä konstruktioilla vaikuttaisi kirjallisuuden perusteella olevan jossain määrin mahdollista. Kaikille kirjallisuudessa mainituille konstruktioille on yhteistä se, että ne saavat vaikutteita aksiaalisesta syklonista, jonka toiminta selitetään jäljempänä. Sperkach & Kurunov (2005), Sperkach (2007) ja Sperkach et al. (2008) mainitsevat, että tehokkain keino parantaa primäärikaasunpuhdistusta on aksiaalinen sykloni, mutta he mainitsevat koko pölysäkin vaihdon sykloniin olevan kallista. Tämän vuoksi pölysäkin erotustehokkuutta on lähdetty parantamaan syklonityyppisellä ratkaisulla, jossa pölysäkkiin sisälle laskeutuva putki (nk. diffuursoriputki) on katkaistu pölysäkin yläkartion kohdalta ja putken päähän on asennettu ilmavirranohjain, joka saa kaasuvirran ja sen mukana tulevat pölypartikkelit spiraalimaiseen liikkeeseen. Tämän tyyppinen pölysäkki käyttää hyväkseen samaan suuntaan vaikuttavaa keskipakovoimaa, partikkelien inertiaa sekä painovoimaa partikkeleiden erotukseen mahdollistaen näin yli 25 µm partikkeleiden erottumisen kaasuvirrasta (kun sama tavanomaisella pölysäkillä on n. 100 µm) (Sperkach, 2007). Tällainen versio pölysäkistä nähdään kuvassa 20.



**Kuva 20. Pölysäkki, jossa ilmavirranohjain (Sperkach et al. 2008).**

Kuvan 20 pölysäkin ero verrattuna tavanomaiseen pölysäkkiin ovat lyhennetty diffuusoriputki, jonka päähän asennettu virtauksenohjain, erottuneiden partikkeleiden kaasuvirtaan fluidisoitumisen estävä suoja (Kuva 20, osa 8) sekä pölysäkin keskelle asennettu kaasunpoistoputki. Kuvan 20 mukainen pölysäkin modernisointi tehtiin peruskorjauksen yhteydessä Venäläisellä OAO NLMK masuuni 5:llä ja tulokset modernisoinnin vaikutuksesta nähdään taulukossa 4. Havaitaan, että pölysäkin erotustehokkuus nousi 25 % n. 50 %:iin, kun alle 22,49  $\mu\text{m}$  partikkelien osuus oli 44 % (Sperkach et al. 2008). Taulukossa 5 nähdään modernisoidun pölysäkin pölyn ja märkäpuhdistuksen lietteen raekokojakaumat. Taulukon 5 tiedot ovat siltä osin puutteelliset, ettei tiedetä, miten pölysäkki erottelee 41,43  $\mu\text{m}$  suuremmat partikkelit. Nähdään vain, että 86,8 % pölystä on suurempaa kuin 41,43  $\mu\text{m}$ . Esiintyvien tietojen nojalla ei voida olla missään määrin varmoja, miten tällainen ratkaisu vaikuttaisi masuunien kaasunpuhdistusprosessissa Raahessa, koska masuunikaasun pölyn raekokojakauma on kaikkein oleellisin tieto primääripuhdistuksen tehoa ajatellen. Taulukon 4 perusteella

voidaan kuitenkin sanoa, että modernisoinnilla oli pölysäkin erotustehokkuutta parantava vaikutus. Havaitaan kuitenkin myös se, että pölyn ja lietteen kokonaismäärä miltei kaksinkertaistui modernisoinnin jälkeen, eli ilmeisesti panosmateriaalin laatu on muuttunut peruskorjauksen jälkeen. Näistä ei artikkelissa kuitenkaan ollut mainintaa.

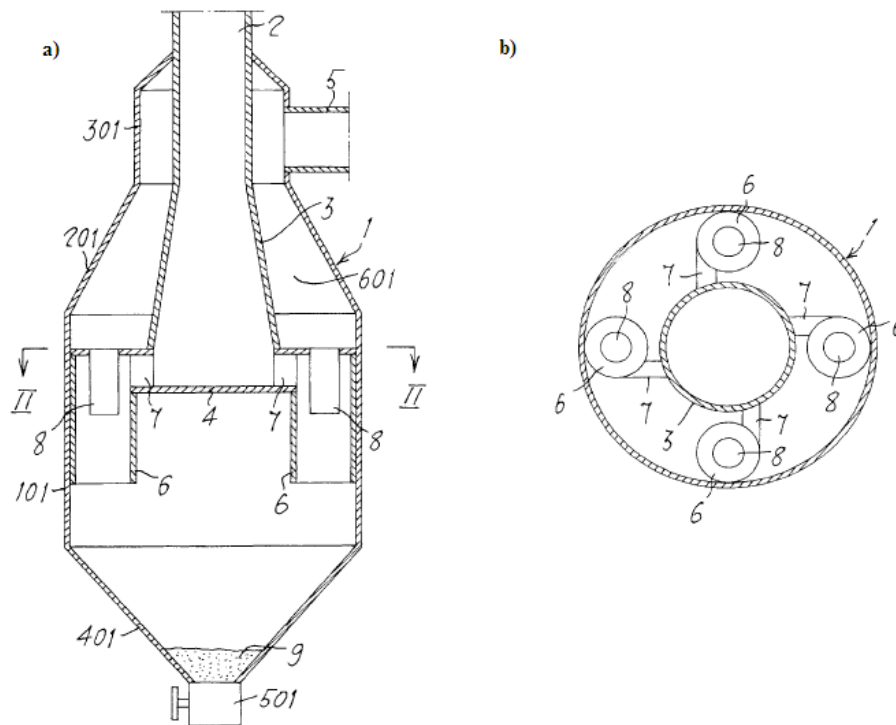
**Taulukko 4. Pölysäkin erotustehokkuuden vertailu ennen ja jälkeen pölysäkin modernisoinnin (Sperkach et al. 2008).**

| Ominaisuus                             | Ennen modernisointia | Vaihe I modernisoinnin jälkeen | Vaihe II modernisoinnin jälkeen |
|--|----------------------|--------------------------------|---------------------------------|
| Keskim. Raakarautatuotanto, t/d        | 7083                 | 6389                           | 6565                            |
| Keskim. Pölyn määrä, (t/d)/(kg/trr)    | 21,92/3              | 77,7/12                        | 66,73/10                        |
| Keskim. lietteen määrä, (t/d)/(kg/trr) | 63,1/9               | 66,5/11                        | 66,2/10                         |
| Pölyn & lietteen kokonaismäärä, kg/trr | 12                   | 23                             | 20                              |
| Pölysäkin erotustehokkuus, %           | 25                   | 52                             | 50                              |

**Taulukko 5. Modernisoidun pölysäkin pölyn ja lietteen raekokojakaumat (Sperkach & Kurunov, 2006).**

| Materiaali | fraktion ( $\mu\text{m}$ ) osuus, % |        |        |        |        | Zn, % |
|------------|-------------------------------------|--------|--------|--------|--------|-------|
|            | <19,31                              | <22,49 | <30,53 | <41,43 | >41,43 |       |
| Pöly       | 4,48                                | 5,43   | 8,12   | 13,2   | 86,8   | 0,017 |
| Liete      | 33,8                                | 38,7   | 49,5   | 60,75  | 39,25  | 1,51  |

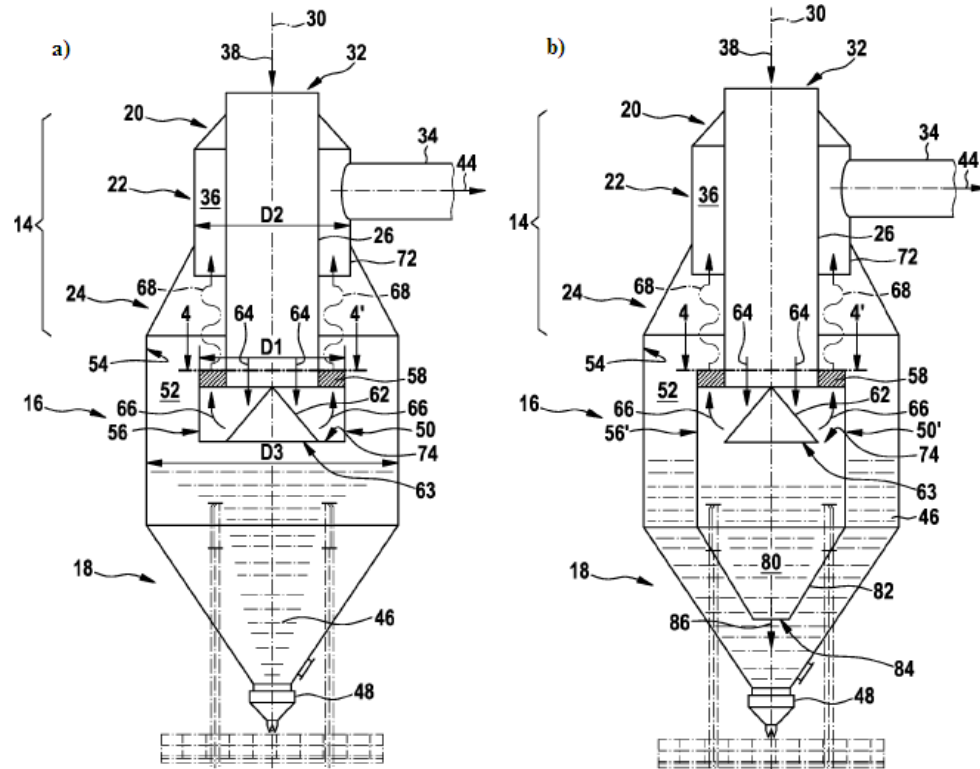
Eräs toinen patentoitu keino on asentaa pölysäkin sisään useita pieniä sykloneita. Sykloneita sisältävä pölysäkki nähdään kuvassa 21. Tässä tapauksessa pölysäkin diffuusoriputki (Kuva 21, osa 3) on suoraan yhteydessä syklonien syöttöihin (osat 7) ja syklonien ulostulot (osat 8) ovat yhteydessä pölysäkin yläosaan. Syklonien runko (osa 6) voi olla joko sylinterimäinen tai kartiomainen, kuten tavanomaisissa sykloneissa kuitenkin siten, että erottunut pöly kerääntyy pölysäkin alakartioon. Tällaisen modifikaation etuja on erotustehon merkittävä paraneminen, yksinkertainen rakenne sekä suhteellisen edullinen hinta. (Pat. EP 1557218 (2005))



**Kuva 21. Pölysäkin sisään rakennettu sykloniasetelma sivuprofililtaan (a) ja ylhäältä (b) (Pat. EP 1557218 (2005)).**

Edellä mainitussa ratkaisussa on mahdollisesti se ongelma, että diffuusoriputken ympärille voi kerääntyä pölyä, sillä ainoa yhteys pölysäkin alaosaan on syklonien ulostulojen (Kuva 21, osa 8) kautta. Tämän vuoksi on patentoitu toinen ratkaisumallin pölysäkin erotustehon parantamiseksi. Tässä mallissa diffuusoriputken alapäähän asennetaan virtauksen kääntävä kammio. Kuvassa 22 nähdään luonnos kyseisestä parannusmallista. Kammion (Kuva 22, osa 56) on tarkoitus kääntää virtaus tasaisesti ylöspäin kulkevaksi ja saada kaasuvirtaus spiraalimaiseen pyörimisliikkeeseen diffuusoriputken ympärille. Virtauksen kääntävän kammion yläpäässä on virtauksenohjaussiviekkeet (Kuva 22, osa 58), jotka saavat kaasuvirran edellä mainittuun pyörimisliikkeeseen. Tällöin kaasuvirrassa oleviin partikkeleihin vaikuttaa keskipakovoima, joka vie partikkeleita pyörimisliikkeen säteen suuntaisesti etäämmälle pyörimisliikkeen keskustaan nähden. Tässä tapauksessa keskipakovoima vie partikkeleita kohti pölysäkin seinämiä. Muodostuu ylöspäin kulkeva päävirta, joka on kuvassa havainnollistettu nuolella 68 sekä alaspäin kulkeva sekundäärivirta, joka vie raskaammat partikkelit pölysäkin alaosaan. Mikäli kaasuvirtaus kääntökammiossa on suuri, ei ole todennäköistä, että sen pohjalle kertyy oleellisia määriä pölyä. Vaihtoehtoisesti kuvan 22a kääntökammio voidaan korvata kääntösuppilolla (Kuva 22b, osa 56). Tällöin voidaan varmistua siitä, ettei pölyä akkumuloidu systeemiin.

Normaalisti pölyä on suppilon purkuaukon täydeltä, jolloin kaasuvirta ei kulje pölysäkin alakautta, vaan kääntyy suppilossa ja kulkee virtauksenohjaimien (osa 58) kautta. Huomattavan tärkeä muutos normaaliin pölysäkkiin verrattuna on myös pölysäkin yläosassa oleva kaulus (osa 72). Kauluksen tehtävä on rajata päävirta ja pölyrikas sekundäärivirta ja näin parantaa pölysäkin erotustehokkuutta. (Pat. WO 2009/027155 (2009))

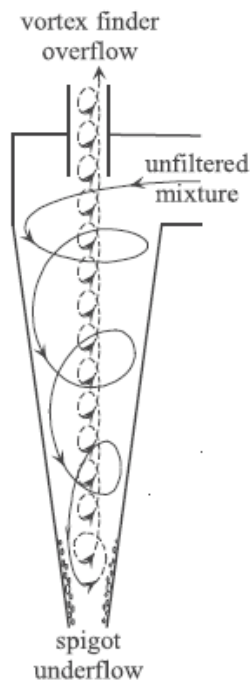


**Kuva 22.** Diffusoriputken alapäähän asennettava kaasuvirtauksenkääntökammio (a) sekä kaasuvirtauksenkääntösuppilo (b) (Pat. WO 2009/027155 (2009)).

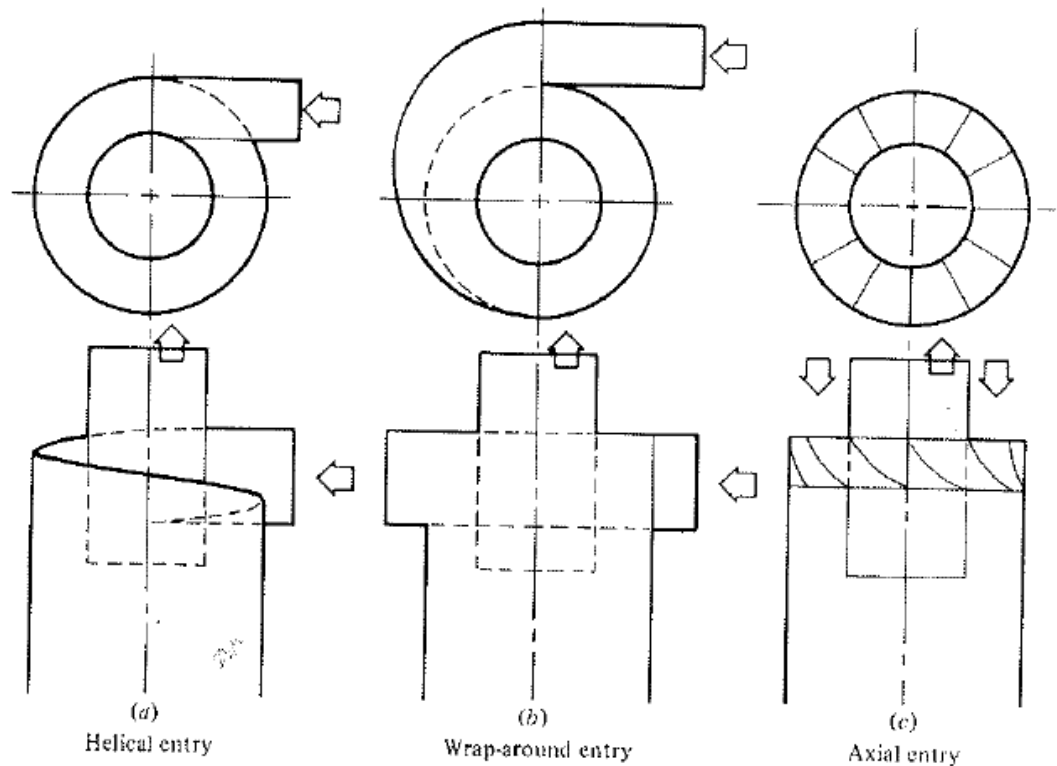
### 5.3. Sykloni

Eräs monissa lähteissä ilmennyt primääripölyn puhdistuslaite on sykloni. Syklonit ovat erotustehokkuudeltaan paljon parempia kuin tavalliset pölysäkit (Streit 2007). Syklonissa sisään virtaava kaasu ohjataan kulkemaan sylinterimäisessä erotusosassa tangentiaalisesti. Tämä aiheuttaa pyörivän virran syklonin sisään. Sisään virtaava kaasu kulkee syklonin ulkoseinämällä kartiota pitkin alaspäin, kunnes se saavuttaa syklonin pohjan, kääntyy takaisin ylöspäin ja poistuu syklonin yläosasta. Näin muodostuu kaksoispyörre syklonin sisälle. Syklonin toimintaperiaate nähdään kuvassa 23. Koska kaasuvirta on

kiertoliikkeessä, partikkeleihin kohdistuu ulospäin vaikuttava keskipakoisvoima ja toisaalta sisäänpäin vaikuttava kaasuvirran aiheuttama viskoosi voima. Näiden voimien suhde määrää, joutuuko partikkeli ulkokehälle, eli kohti syklonin seinämää. Partikkelit, jotka paiskautuvat pyörimisliikkeen voimasta syklonin seinämää vasten, vajoavat pölynkeräyssäiliöön ja ne erottuvat kaasuvirrasta. Pienimmät partikkelit pysyvät kaasuvirran mukana eivätkä erotu syklonissa. Sykloneita on vastavirtaan toimivia sekä läpivirtaussykloneita, yleisimmät vastavirtaussyklonin tyypit nähdään kuvassa 24. (Crawford 1976, 280; Nonhebel 1972, 366)



**Kuva 23. Syklonin toimintaperiaate (Majdalani & Riensta 2007).**



**Kuva 24. Erityyppiset sisäänmenot sykloneissa. (Crawford 1976, 282)**

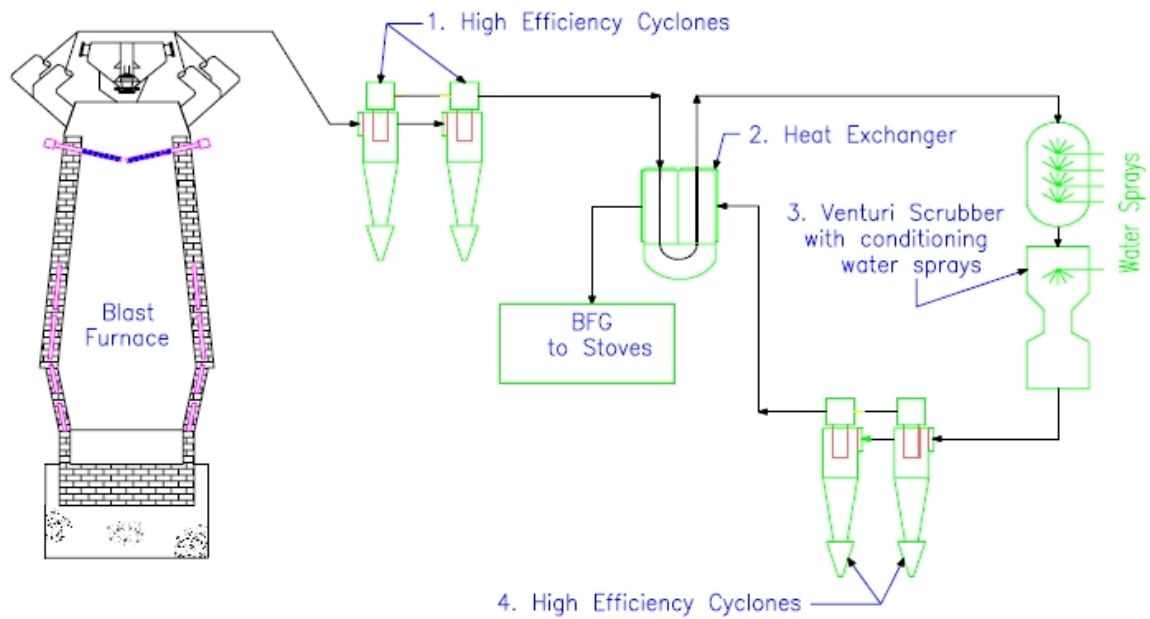
Kun puhutaan masuunikaasun puhdistuksesta, useissa lähteissä käy ilmi, että primääripuhdistuksessa pölysäkin tilalla on sykloni. Dangjin masuuni 1 Hyundai Steel Companylta käyttää Paul Wurthin aksiaalista syklonia (Yoon et al. 2011; Park et al. 2011). Myös AHMSA:n masuuni 6 kaasun primääripuhdistus tapahtuu aksiaalisessa syklonissa (Gil et al. 2010). JSW (Jindal South West) masuuni 3 käynnistettiin vuonna 2009 ja sen primäärikaasunpuhdistus tapahtuu Siemens VAI:n syklonilla (Eden et al. 2010). ThyssenKrupp Hamborn Worksin vuonna 2007 käynnistetty masuuni 8:n primääripuhdistus tapahtuu syklonilla (Peters et al. 2011). Ispat Inland Inc. masuunin nro 7 peruskorjauksessa pölysäkki vaihdettiin sykloniin, koska pölysäkin erotusteho oli noin 35–45%, mikä ei ollut riittävä sekundääripuhdistusta varten (Dutler et al., 2004). Myös SSAB:n täyspellettimasuuni 2 Oxelösundissa ja täyspellettimasuuni 3 Luulajassa käyttää kaasun primääripuhdistukseen syklonia (Lundgren et al. 2011). Taulukossa 6 nähdään eri masuunien primäärikaasunpuhdistuslaitteistot.



**Taulukko 6. Eri masuunien primäärikaasunpuhdistuslaitteistoja.**

| Masuuni                             | Tilavuus |      | Panosmateriaali |          |           | sykloni    |
|-------------------------------------|----------|------|-----------------|----------|-----------|------------|
|                                     | Sisä     | Työ  | Sintteri        | Pelletti | Palamalmi |            |
| Dangjin no.1 Hyundai Steel          | 5250     |      | 80 %            | 6 %      | 14 %      | Axial      |
| AHMSA no. 6                         |          | 1371 | x               | x        |           | Axial      |
| JSW no. 3                           | 4019     |      | x               | x        |           | SVAI       |
| ThyssenKrupp Hamborn Works<br>no. 8 | 2120     |      | x               | x        | x         | X          |
| Ispat Inland inc no. 7              | 4860     |      | 11 %            | 88 %     | 1 %       | X          |
| Stahlwerke Bremen no. 2             |          |      |                 |          |           | Axial      |
| SSAB Luleå no. 3                    |          |      |                 | 100 %    |           | Tangential |
| SSAB Oxelösund no. 2                |          |      |                 | 100 %    |           | Axial      |
| SSAB Oxelösund no. 4                |          |      |                 | 100 %    |           | Axial      |
| Voestalpine Stahl no.5 & 6          |          | 1201 |                 |          |           | 2X+pölys.  |
| ArcelorMittal AM Gent BF A&B        |          |      |                 |          |           | X+pölys.   |
| ArcelorMittal Fos-sur-Mer no. 1     |          |      |                 |          |           | X+pölys.   |
| HKM GmbH BF A                       |          |      |                 |          |           | 2X         |
| HKM GmbH BF B                       |          |      |                 |          |           | X          |

Masuunikaasun puhdistuksessa käytetään tangentiaalisella sisäänmenolla (Kuva 24a ja b) ja aksiaalisella sisäänmenolla (Kuva 24c) olevia vastavirtasykloneita. Streit (2007) mukaan syklonit ovat paljon pienempiä kuin pölysäkki, ja siksi ne ovat halvempia toteuttaa. Erotustehokkuudet sykloneilla voivat ylittää jopa 95 %. Streit (2007) mukaan useat syklonit, ns. multisykloni, ovat parempia kuin yksi sykloni, sillä useampia sykloneita käyttämällä niiden kokoa voidaan pienentää. Lisäksi useamman syklonin järjestelyllä voidaan sallia syklonin joustavat kunnostustoimenpiteet masuunin käynnin aikana vaikuttamatta merkittävästi prosessiin (Streit 2007). Toiminta kahdella syklonilla mahdollistaa myös haitallisten komponenttien (sinkki) konsentroitumisen toiseen sykloneista, eli siihen joka on suunniteltu keräämään hienompijakoinen fraktio. Tällöin karkeammalle fraktiolle suunnitellun syklonin pölyä voidaan kierrättää takaisin prosessiin. Tämä tarkoittaa tietenkin myös sitä, että märän lietteen käsittely tulisi vähenemään. Streit (2007) ehdottama kaasunpuhdistuslaitteisto masuunikaasun puhdistukseen nähdään kuvassa 25. Siinä primääripuhdistus tapahtuu kahdella tehokkaalla pienikokoisella syklonilla.

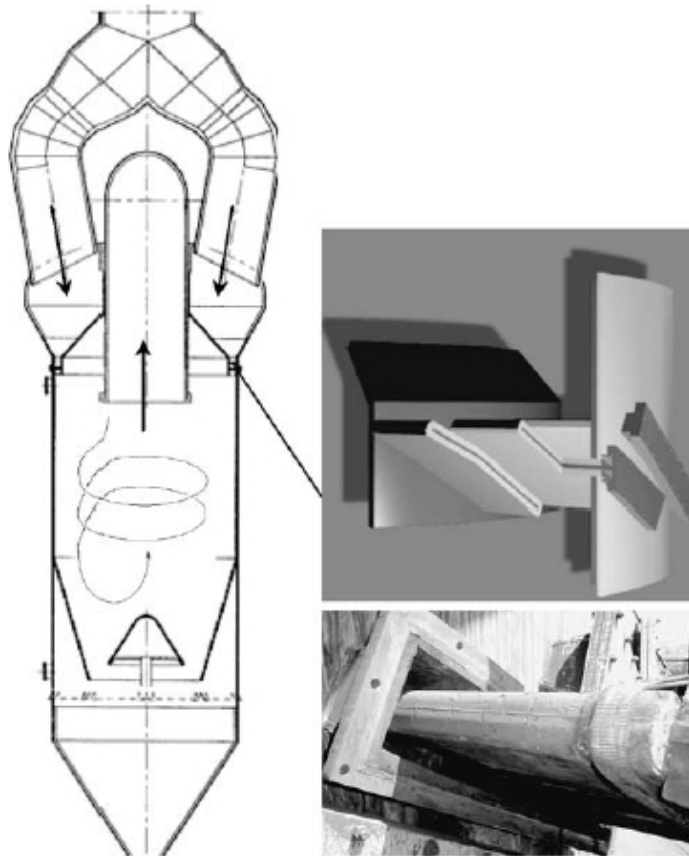


**Kuva 25. Ehdotus kaasunpuhdistuslaitteiston kokoonpanosta. Laitteet on esitetty oikean kokoisina suhteessa toisiinsa (Streit 2007)**

Kahden syklonin käyttö primääripuhdistuksessa vaikuttaisi kirjallisuuden perusteella olevan harvinaisempaa. Tiedetään, että ainoastaan Hüttenwerke Krupp Mannesmann GmbH:n masuuni A:lla primäärikaasunpuhdistus suoritetaan kahdella syklonilla, mutta niiden erotustehosta tiedetään vain, että ne keräävät yhteensä 7,7 kg/trr (Nevalainen 2011).

Useammissa lähteissä nousi esiin aksiaalisen syklonin käyttö pölysäkin sijaan. Aksiaalisissa sykloissa kaasuvirta saatetaan kiertoliikkeeseen ohjaussiivekkeiden avulla. Aksiaalinen sykloni on Paul Würthin patentoima ratkaisu masuunikaasun primääripuhdistukseen. Suvorovin (2009) mukaan aksiaalisen syklonin erotusteho on 70–85 % ja se on jo käytössä 15 masuunilla ja rakenteilla 11 masuunille ympäri maailman. Aksiaalisen kaasun sisääntulon vuoksi kaasuvirtaus saadaan ohjaussiivekkeillä kiertoliikkeeseen, jolloin kaasussa oleviin partikkeleihin kohdistuu keskipakovoima. Puhdistettu kaasu poistuu syklonin yläosaan keskelle sijoitettua putkea pitkin. Aksiaalisen syklonin malli nähdään kuvassa 26. Koska tällainen sykloni on kooltaan pienempi kuin pölysäkki, voidaan pölysäkin olemassa olevia tukirakenteita käyttää hyväksi, mikäli halutaan modernisoida pölysäkki sykloniksi. Myös pölysäkin pölynpurkulaitteisto voidaan käyttää sykloissa, kun valitaan syklonin korkeus oikein. Syklonin muita hyviä puolia on jokseenkin säädettävissä oleva erotusteho (70–85 %), mikä mahdollistetaan säädettävillä virtauksenohjaimilla. Oikein säätämällä saadaan sinkkipitoinen hienoin pöly menemään

syklonin läpi. Yoon et al. (2011) mukaan yli 25  $\mu\text{m}$ :n partikkelit erottuva tehokkuudella 85–90 %. Syklonit ovat tehokkaita aina 13  $\mu\text{m}$ :n partikkelikokoon saakka, mikä ei ole ongelma sinkin kerääntymisen kannalta sinkin rikastuessa tätä pienempiin partikkeleihin. Taulukossa 7 nähdään vertailtuna ArcelorMittalın viiden eri masuunin, joista yhdellä on käytössä aksiaalinen sykloni, kiinteiden poisteiden osuuksia ja sinkkipitoisuuksia. Taulukossa 8 nähdään Stahlwerke Bremenin masuuni 2:n primääripuhdistusta ennen ja jälkeen aksiaalisen syklonin asennuksen. (Suvorov 2009, Yoon et al. 2011, Ma et al. 2009)



**Kuva 26.** Aksiaalinen sykloni masuunikaasun primääripuhdistukseen (Suvorov 2009).

**Taulukko 7. Sinkkipitoisuuden vaihtelu hienossa ja karkeassa fraktiossa masuunin kiinteissä poisteissa ArcelorMittali USA:n masuuneilla (Ma et al. 2009).**

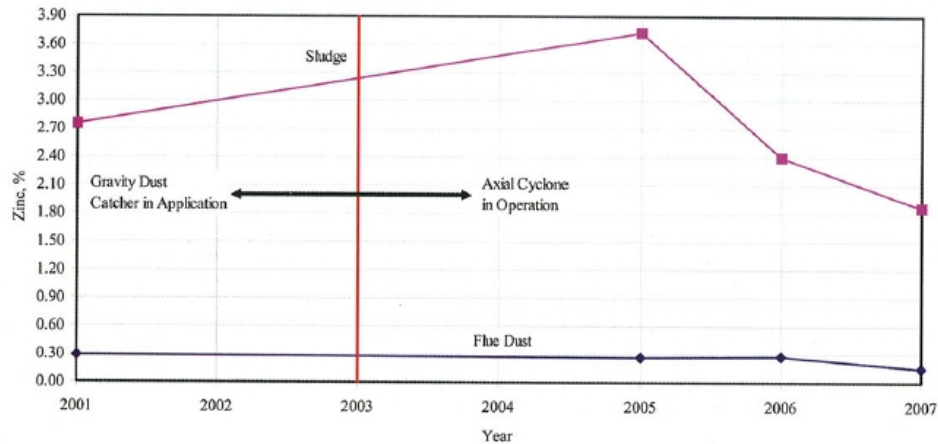
| Masuuni                                  | No. 7               |              | No. 3 & 4  |              | C & D      |              |
|--|---------------------|--------------|------------|--------------|------------|--------------|
|  | Aksiaalinen sykloni | Märkä-pesuri | Pöly-säkki | Märkä-pesuri | Pöly-säkki | Märkä-pesuri |
| <b>Poiste, pöly/liete</b>                | Pöly                | Liete        | Pöly       | Liete        | Pöly       | Liete        |
| <b>Sinkki, %</b>                         | 1,12                |              | 0,5652     |              | 0,4884     |              |
|  | 0,28                | 3,08         | 0,21       | 0,69         | 0,23       | 0,57         |
| <b>Osuus kiinteistä jätteistä, %</b>     | 70                  | 30           | 26         | 74           | 24         | 76           |
| <b>Sinkin jakautuminen jätteisiin, %</b> | 17,5                | 82,5         | 9,66       | 90,34        | 11,3       | 88,7         |

**Taulukko 8. Stahlwerke Bremenin masuuni 2:n kaasunpuhdistuksen pöly- ja lietemäärät pölysäkillä ja aksiaalisella syklonilla (Suvorov 2009).**

| Parametri                            | Pölysäkki | Aksiaalinen sykloni |
|--------------------------------------|-----------|---------------------|
| Huippukaasumäärä, Nm <sup>3</sup> /h | 500000    |                     |
| Kaasun pölypit. g/Nm <sup>3</sup>    | 12        |                     |
| Pölymäärä, t/d                       | 144       |                     |
| Pölyn erotustehokkuus, %             | 50        | 85                  |
| Kuivaa pölyä, t/d                    | 72        | 122                 |
| Lietettä, t/d                        | 72        | 22                  |
| Pölyn Zn-pit., %                     | 0,07      | 0,05                |

Taulukosta 7 nähdään, että vaikka syklonipölyn osuus on 70 % koko pölymäärästä, syklonipölyn sinkkipitoisuus on samaa luokkaa kuin pölysäkin pölyssä. Kuvasta 27 nähdään, että syklonipölyn sinkkipitoisuus ei poikkea pölysäkin pölyn sinkkipitoisuudesta pitkälläkään aikavälillä, mutta havaitaan lietteen sinkkipitoisuuden vaihtelevan. Syklonilla saadaan siis pienennettyä merkittävästi lietteen määrää ja vaikeuksia aiheuttava sinkki saadaan rikastumaan lietteeseen. Myös taulukosta 8 nähdään, että syklonin avulla kuivien pölyjen erotustehokkuus kasvaa 35 prosenttiyksikköä ja näin ollen lietteen määrä vähenee oleellisesti. Taulukosta 8 käy myös ilmi, että kuivan pölyn sinkkipitoisuus ei ole pölysäkin pölyä korkeampi. Park et al. (2011) mukaan kuivaerotuksessa aksiaalista syklonia käyttäen noin 90 % masuunikaasun pölystä saadaan erotettua. Edellä mainittujen tietojen perusteella vaikuttaisi kiistatta siltä, että aksiaalinen sykloni on tehokas ratkaisu lietemäärien ja siten lietteistä aiheutuvien kustannuksien pienentämiseen. Pölysäkin päivittämistä aksiaaliseen sykloniin on mietitty aiemminkin ja Paul Würth on antanut siitä alustavan teknisen

suunnitelman. Teknisen suunnitelman mukaan käyttäen Oxelösundin pölymääriä ja raekokojakaumaa (Taulukko 9) saavutetaan aksiaalisella syklonilla 85 % erotusteho (Joensuu, 2011).



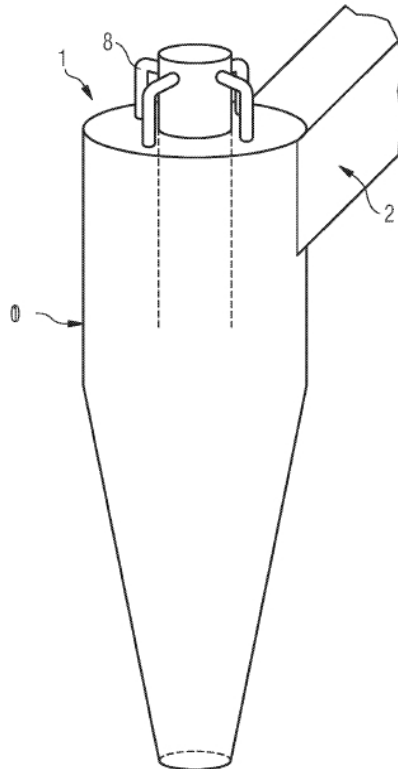
**Kuva 27.** Sinkkipitoisuus pölyssä ja lietteessä ArcelorMittalin Indiana Harborin masuuni no.7:llä. Ennen vuotta 2003 masuuni oli varustettu pölysäkillä ja 2003 peruskorjauksessa tilalle tuli aksiaalinen sykloni (Ma et al. 2009).

**Taulukko 9.** Oxelösundin masuunipölyn raekokojakauma (Joensuu, 2011).

| Partikkelikokoluokka<br>[ $\mu\text{m}$ ] | Osuus [p-%] |
|---|-------------|
| < 25                                      | 20          |
| 25 - 75                                   | 11,7        |
| 75 - 125                                  | 21,05       |
| 125 - 250                                 | 25,84       |
| 250 - 500                                 | 19,07       |
| 500 - 1000                                | 1,9         |

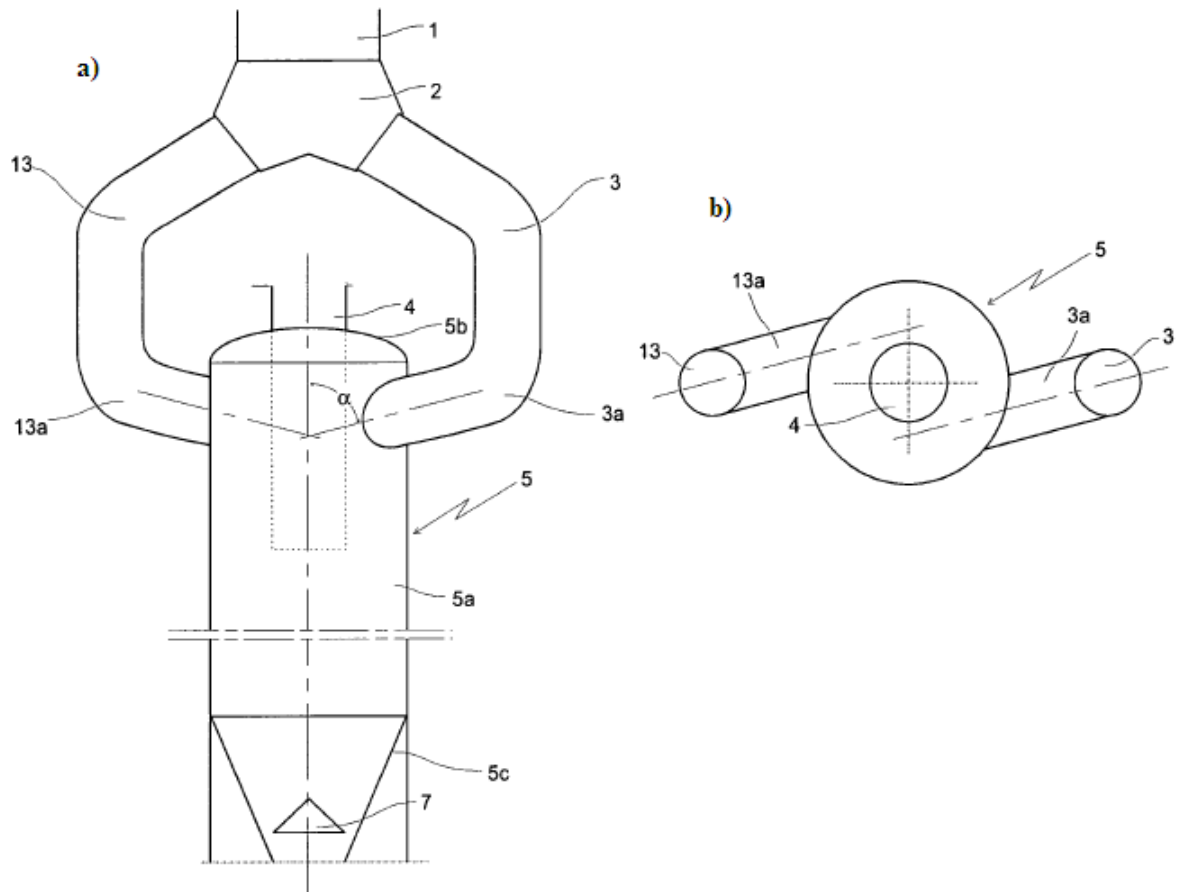
Aksiaalisen syklonin lisäksi kirjallisuudesta löytyy kaksi muuta patentoitua syklonityyppistä kuivaerotuslaitetta. Toinen on Siemens VAI:n patentoima sykloni (Pat. WO 2008/009214 (2008)) ja toinen on Danieli Corus:n patentoima sykloni (Pat. WO 2007/000242 (2007)). Molemmat poikkeavat oleellisesti aksiaalisen syklonin rakenteesta siten, että kaasun sisääntulo on toteutettu tangentiaalisesti, SVAI:n syklonissa yhdellä putkella ja Danieli Corus:n syklonissa kahdella putkella. SVAI:n syklonissa on kiinnitetty erityistä huomiota syklonin joustavaan erotuskykyyn sinkkiongelman huomioiden. Joustava toiminta on toteutettu kaasun läpivirtausputkilla, jotka nähdään kuvassa 28 (osa 8, 4 kpl). Läpivirtausputkien avulla korkean sinkkipitoisuuden hienojakoinen pöly virtaa suoraan syklonista ulos. Joustavuutta pienten partikkelien ohivirtautukseen saadaan käyttämällä

jokaisessa ohivirtausputkessa sulkulevyä, jonka avulla ohivirtausventtiili voidaan tarvittaessa sulkea. Koska syklonin kaasun sisääntulon on tangentiaalinen, ei syklonin rakenne kykene kannattelemaan housuputkien painoa vaan housuputkille tarvitaan oma tukirakenne. SVAI:n sykloni on käytössä JSW Steel masuuni 3:lla, ja Eden et al. (2010) mukaan syklonin erotustehokkuus on noin 80 %. Smithin (2011) mukaan syklonilla saavutetaan maksimissaan 85 % erotustehokkuus, kun tavanomaisella syklonilla erotustehokkuus on 90 %, mikä aiheuttaa pölyn sinkkipitoisuuden nousua. Martin Smithin mukaan Siemens VAI:n syklonit on rakennettu JSW Steel'n kahdelle masuunille. Käytännössä sinkin on havaittu jakaantuvan siten, että pölyn sinkkipitoisuus on ollut 0,05 % ja lietteen 0,3 %, mikä kertoo syklonin toimivan suurella teholla tuottaen kierrätettävää pölyä. JSW Steel'n noin 4000 m<sup>3</sup> masuunien syklonit ovat läpimitaltaan noin 6 m eli huomattavasti kompaktimpia kooltaan kuin pölysäkki. Tällä hetkellä Siemens VAI:n uusinta teknologiaa on tulossa Tata Steelin Port Talbotin terästehtaalalle (Smith 2011b).

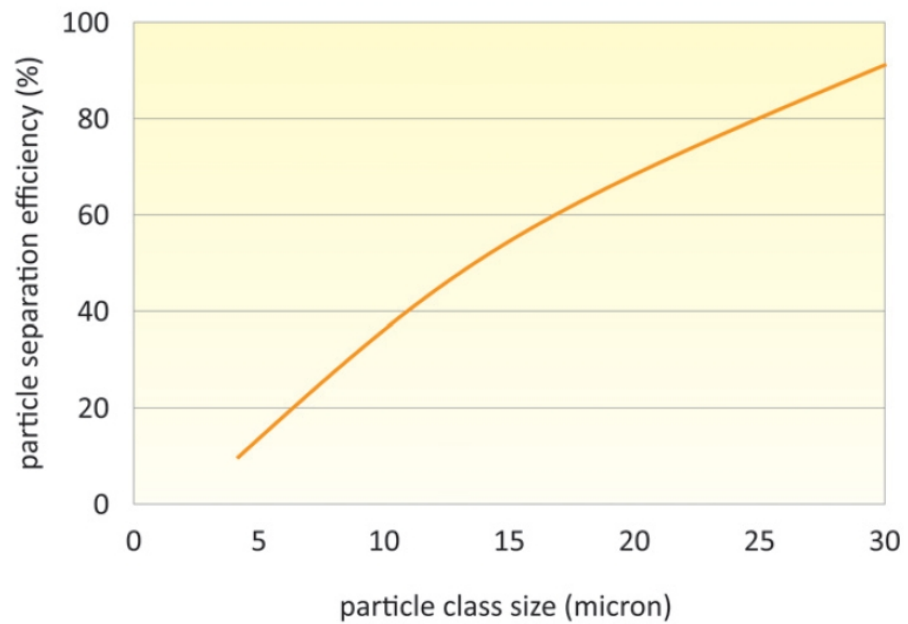


**Kuva 28. Siemens VAI:n patentoima sykloni (Pat. WO 2008/009214 (2008)).**

Danieli Corus:n patentoima sykloimalli on pölysäkin tavoin kiinteällä erotustehokkuudella, eikä siinä ole samanlaisia säätömahdollisuuksia kuten aksiaalisessa sykloimissa tai SVAI:n ratkaisussa. Tästä syystä suunnitteluvaiheessa täytyy olla siltä osin tarkkana, ettei syklonin erotustehokkuus muodostu liian suureksi, jotta esimerkiksi sinkki jäisi pölyyn. Danieli Corus:n mallissa sykloimii tuleva kaasu saapuu ylösalaisin olevan Y-kirjaimen muotoista putkea pitkin kuitenkin tangentialisesti sisään. Syklonin sisääntulo on suunniteltu siten, että sykloim ja sen tukirakenteet kannattelevat housuputkien painon, eli erillistä tukirakennetta putkistolle ei tarvita. Toisaalta kuluvia virtauksenohjaimia ei tarvita ja rakenne on siltä osin yksinkertaistettu. Syklonin malli nähdään kuvassa 29. Kuvan 29 mukainen sykloim on käytössä neljällä masuunilla (Danieli Corus, 2011). Lajtonyin (2010) mukaan kyseisellä sykloimilla päästään noin 85 %, jopa 90 % erotustehokkuuteen, riippuen tietenkin pölyn raekokojakaumasta. Syklonityypillä suoritettun simuloimnin perusteella saatu erotustehokkuuskuvaaja nähdään kuvassa 30. Kuvan perusteella yli 30 mikronin partikkelit erottuvat 90 % tehokkuudella. Mikäli sinkki rikastuu kuten teoriassa, eli kaikkein hienoimpaan fraktioon, ei pölyn sinkkipitoisuuden tulisi nousta merkittävästi.



Kuva 29. Danieli Corus:n patentoima tangentialinen sykloni, a)edestä, b)ylhäältä (Pat. WO 2007/000242 (2007)).



Kuva 30. Danieli Corus'n syklonimallin erotustehokkuus partikkelikoon funktiona (Lajtonyi 2010).

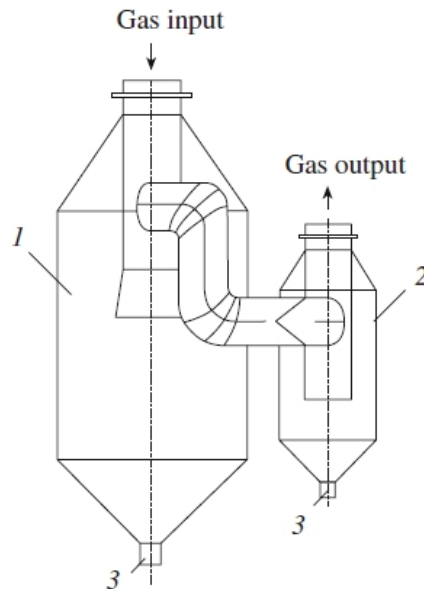


Paul Würth, Siemens VAI ja Danieli Corus ovat kaikki sitä mieltä, että syklonierotus on tällä hetkellä kaikkein paras vaihtoehto masuunipölyn talteenoton tehostamiseksi. Syklonin leikkauskoon ollessa luokkaa 20–25  $\mu\text{m}$  ei kokemusten perusteella ole ongelmaa, että pölyn sinkkipitoisuus nousisi liian korkeaksi, vaikka syklonin erotustehokkuus onkin korkea (85 %). Davidin (2011) mukaan sinkkiongelma tulee vastaan vasta, jos pölyyn saadaan huomattavasti alle 8–10  $\mu\text{m}$ :n partikkeleita. Toisaalta, kuten esitellyistä syklonimalleista havaittiin, on Paul Würthin aksiaalinen sykkloni ja Siemens VAI:n sykkloni varustettu siten, että, mikäli sinkki muodostuu ongelmaksi, voidaan erotustehokkuutta muuttaa. Suunnitteluvaiheessa syklonin mitoituksella voidaan päättää haluttu syklonin leikkauskoko. (Lajtonyi (2010), Lajtonyi (2011), Davidi (2011), Smith (2011))

#### **5.4. Pölysäkki ja sykkloni**

Aiemmissa kappaleissa on esitelty skenaarioita, joissa primääripuhdistuksen hoitaa pölysäkki tai sykkloni. Kuitenkin yleinen tapa on käyttää näiden kahden kombinaatiota, eli masuunin huippukaasu tulee ensin pölysäkkiin, josta se kulkee edelleen sykkloniin. Pölysäkissä erotetaan kaikkein karkein fraktio ja sykklonilla erotetaan mahdollisimman paljon siitä, mihin pölysäkki ei kykene. Yleensä pölysäkki on tehokas yli 100  $\mu\text{m}$  partikkeleille ja sykkloni toisaalta voidaan suunnitella erottamaan esimerkiksi yli 20  $\mu\text{m}$  partikkelit. Edullisinta olisi suunnitella syklonin erotusteho niin, että molemmat pölyt olisivat kierrätettäviä, jolloin lietteen määrä saadaan minimoitua.

Stalinskii et al. (2008) mukaan pölysäkin kanssa sarjaan asennettava sykkloni mahtuu helposti olemassa olevaan kaasunpuhdistussysteemiin, sillä se on kooltaan noin kolmasosa pölysäkin koosta. Pölysäkin kanssa sarjaan asennettu sykkloni nähdään kuvassa 31, jossa kuvatut erottimet on pyritty esittämään suhteellisessa koossa. Syklonin asentaminen pölysäkin jälkeen oli nostanut primäärikaasunpuhdistuksen erotustehon 50 %:sta 75–77 %:iin (Stalinskii et al. 2008).



**Kuva 31. Pölysäkki ja tangentiaalinen sykkloni (Stalinskii et al. 2008).**

Myös ArcelorMittalin Fos-sur-Mer:n masuuni 1:llä modernisoitiin primäärikaasunpuhdistus vuonna 2007 asentamalla tangentiaalinen sykkloni (leikkauskoko 20  $\mu\text{m}$ ) pölysäkin (leikkauskoko 150  $\mu\text{m}$ ) jälkeen (Nevalainen, 2011). Liitteessä 1 nähdään kyseinen modernisoitu kaasunpuhdistamo. Nähdään, että sykklonin koko on tässäkin noin kolmasosa pölysäkin koosta. Sykklonin avulla päästiin 80 % erotustehoon (Nevalainen, 2011). Sykkloni on todellisuudessa pölysäkkiä pienempi, sillä sen erotusteho perustuu pölypartikkelien liike-energiaan, eikä pelkästään painovoimaan. Eri valmistajien antamat karkeat arviot sykklonin koosta vaihtelevat noin kuudesta metristä (Siemens VAI, 6 m; Paul Würth, 5 m) vajaaseen viiteen metriin (Danieli-Corus, 4,25 m) (Lajtonyi 2011, Smith 2011b, Davidi 2011). Sykklonin erotusosan korkeus on noin 8,5 m ja kokonaiskorkeus eli erotusosan ja pölysäiliön korkeus noin 21,8 m (Lajtonyi 2011). Tämä tarkoittaa sitä, että mikäli pölysäkin jälkeen asennetaan sykkloni, jonka sisääntulo on pölysäkin poistoputken korkeudella, on pölysäkin ja sykklonin alakartion pohjat kutakuinkin samalla korkeudella.

Raahen molemmille masuuneille saataisiin asennettua pölysäkin jälkeiset tangentiaaliset sykklonit, eli nykyinen pölysäkki jäisi käyttöön. Primääripölynerotustekniikka, jossa pölysäkki jää käyttöön, toisi asennusvaiheessa huomattavaa etua siinä, että sykklonin asennus voitaisiin valmistella hyvin pitkälle vaikuttamatta prosessiin. Tämä tarkoittaa sitä, että sykklonin pitäisi olla pystytettynä, muurattuna ja kaikkien oheislaitteiden tulisi olla käyttövalmiina ja putkisto tehtynä valmiiksi lähelle liitoskohtia. Sykklonin liittäminen

kaasunpuhdistusjärjestelmään tarvitsisi karkean arvion mukaan työviikon mittaisen seisokin masuunin tuotannossa. Mikäli pölysäkki haluttaisiin poistaa järjestelmästä ja korvata se esimerkiksi aksiaalisella syklonilla, se veisi huomattavasti pidemmän ajan ja tulisi sijoittaa peruskorjauksen aikatauluun. Tangentiaalisen syklonin saisi alustavan arvion mukaan molemmilla masuuneilla asennettua pölysäkin viereen eteläpuolelle. (Kurvinen 2011)

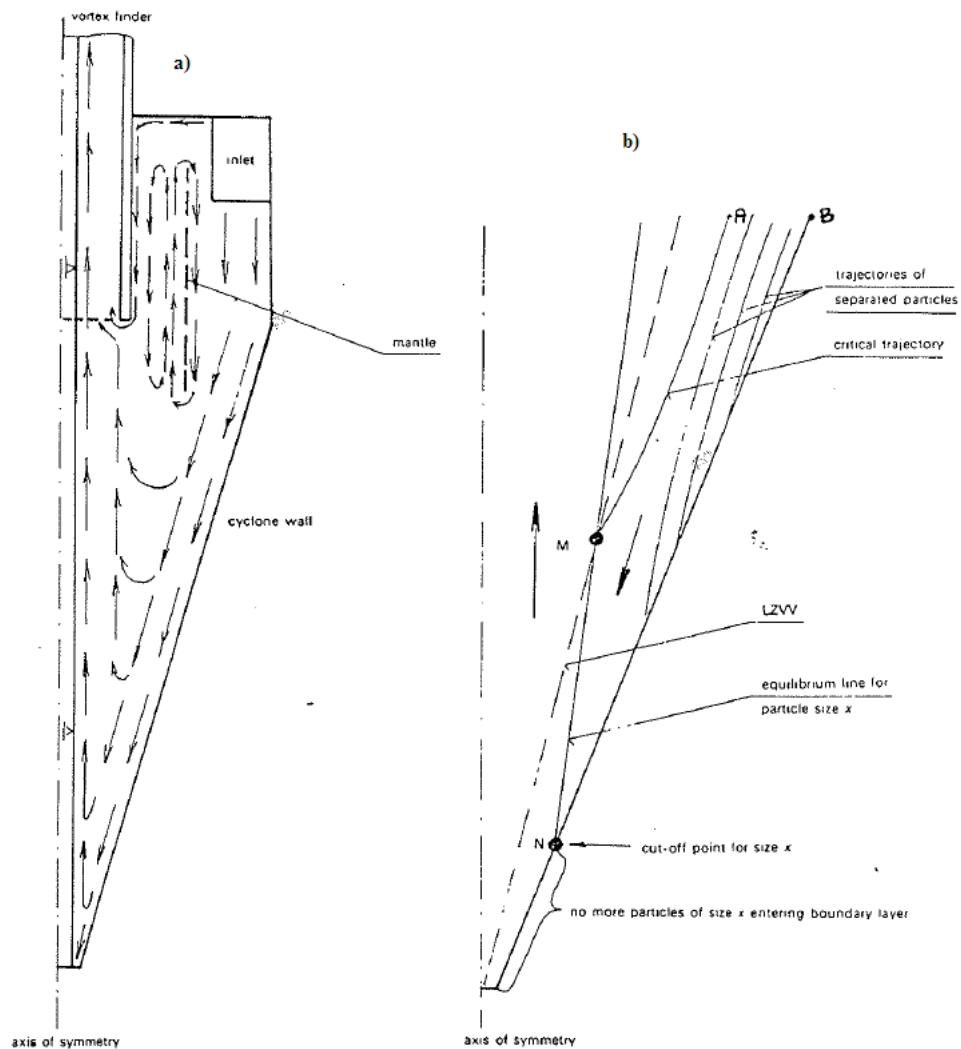
## **6. LIETTEEN MEKAANISET JATKOKÄSITTELYMAHDOLLISUUDET**

Tällä hetkellä yleisesti tiedossa oleva paras olemassa oleva tekniikka (BAT) terästehtaan lietteiden käsittelyyn on pyöriväärinauuni (Rotary Hearth Furnace, RHF). RHF-uunin avulla voidaan korkean sinkkipitoisuuden pölyt ja lietteet muuttaa HBI:ksi (Hot Briquetted Iron) ja panostaa sellaisenaan masuuniin tai konvertteriin. RHF-uunin lisäksi on olemassa muita pyrometallurgisia menetelmiä, joilla lietteitä voidaan käsitellä. Näitä ovat mm. Oxicip, RedIron, Waelz-uuni ja erityinen masuuniprosessi. Pyrometallurgisten menetelmien lisäksi on joitain hydrometallurgisia liuotuskäsittelyitä, joilla päästään eroon lietteen sinkkiongelmasta. Teoriaosan tässä osassa pyritään kuitenkin esittelemään lietteen mekaanisia jatkokäsittelymahdollisuuksia, joiden avulla voidaan vähentää ei-kierrätettävien sivuainevirtojen volyyymiä. Mekaanisia menetelmiä ei kirjallisuudesta ole löytynyt kuin periaatteessa kaksi, jotka ovat toisistaan hyvin poikkeavia. Ensimmäinen on hydrosyklonikäsittely ja toinen on lietteen briketointi ja panostus raakarautaan. Seuraavissa kappaleissa tullaan käsittelemään kyseisiä menetelmiä.

### **6.1. Hydrosykloni**

Hydrosyklonin käyttö masuunilietteen jatkokäsittelyssä perustuu siihen, että syklonin avulla pystyttäisiin erottamaan sinkkirikas fraktio muusta materiaalista. Kuten aiemmin on mainittu, sinkki rikastuu kaikkein pienimpään fraktioon ja siksi hydrosyklonia voidaan pitää varteenotettavana vaihtoehtona lietteen käsittelyssä. Hydrosykloni toimii samalla periaatteella kuin tavallinen sykloni, mutta erotettavien partikkelien kantofluidi on kaasun sijasta neste ja masuunilietteen tapauksessa neste on vettä. Partikkelien erottuminen syklonissa perustuu partikkelien massaeroihin. Kun päävirta tulee sykloniin ja alkaa kiertää spiraalimaista rataa syklonin geometriasta johtuen, painavimmat partikkelit ajautuvat syklonin ulkokehälle. Kevyemmät partikkelit eivät saavuta ns. rajakerrosta, jolla painavimmat partikkelit ovat, joten kevyet partikkelit lähtevät sekundäärivirran mukana syklonista ylitteenä. Painavimmat partikkelit liikkuvat rajakerrosvirran mukana syklonin seinämää pitkin alaspäin ja poistuvat syklonista alitteena. Kyseinen rajakerros nähdään

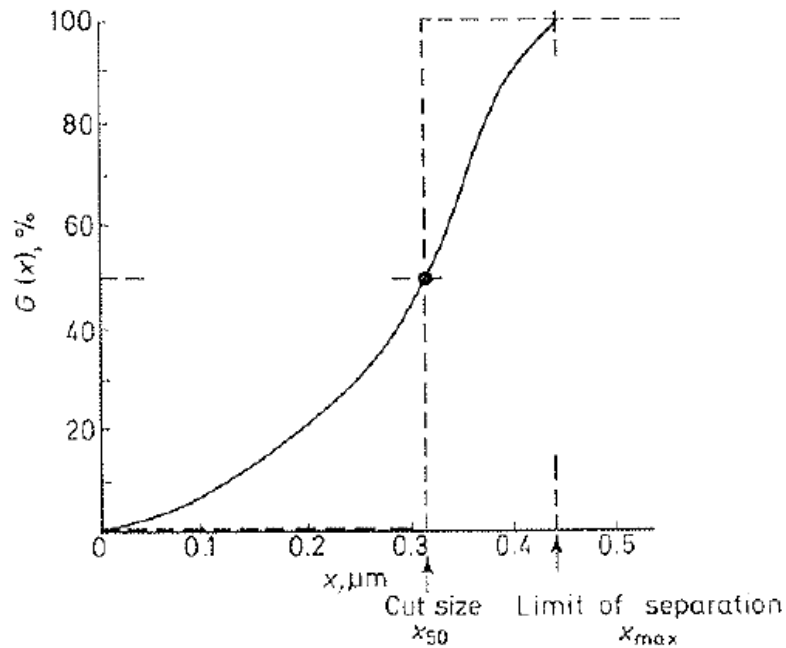
kuvassa 32b, johon raja on piirretty katkoviivalla. Kuvassa 32a nähdään, kuinka kevyet partikkelit siirtyvät sekundäärivirtaan ja poistuvat ylitteenä. (TUDelft 1990)



**Kuva 32. Syklonin virtausnopeusprofiilit (a) sekä partikkelien kulkuradat (TUDelft 1990).**

Hydrosykloneita voidaan käyttää erottamaan kiinteä aine nesteestä, kiinteä kiinteästä, neste nesteestä tai kaasu nesteestä. Masuunilietteen käsittelyn osalta puhutaan luokittelusta eli kiinteän erottamista kiinteästä. Luokittelu taas voidaan jakaa seulontaan ja lajitteluun. Seulonta on koon mukaan erottelemista ja lajittelu on tiheyden mukaan erottelemista. Masuunilietteen osalta hydrosyklonikäsittelyssä puhutaan seulonnasta, sillä halutaan erottaa hieno ja karkea fraktio. Tällaiseen hydrosykloniin tulisi saada mahdollisimman terävä leikkauskoko. Terävä leikkauskoko tarkoittaa tässä sitä, kuinka tarkkaan erikokoiset fraktiot saadaan eroteltua toisistaan. Leikkauskoko yleisesti ottaen tarkoittaa sitä, että minkä kokoisella partikkelilla on 50 % todennäköisyys joutua syklonissa alitteeseen. Tätä

50 % todennäköisyydellä olevaa fraktiota kutsutaan yleisesti syklonin leikkauskooksi. Tilannetta voidaan havainnollistaa kuva 33, jossa nähdään havainnollistettuna erotuksen leikkauskoko. Leikkauskoon terävyys tarkoittaa leikkauskoon tangentin jyrkkyyttä. Masuunilietteen seulonnassa edullista olisi terävä leikkauskoko sen raekoon kohdalla, jolla sinkkipitoisuus on kierrätystä varten riittävän alhaisella tasolla. (Svarovsky 1979)

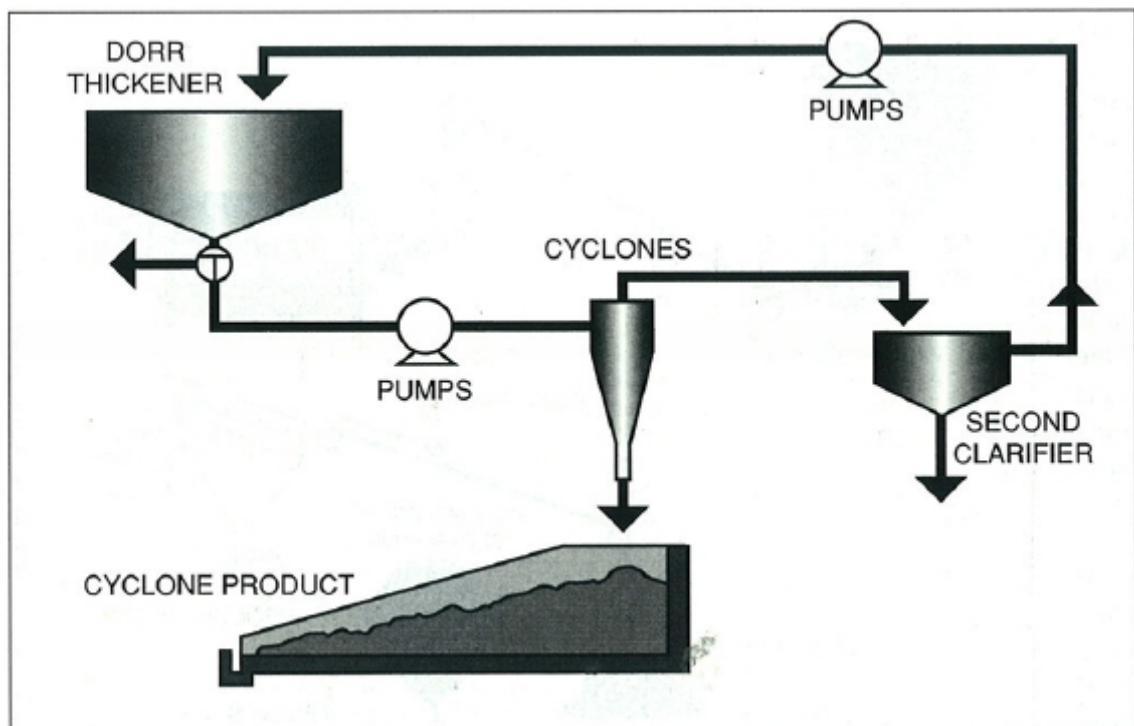


**Kuva 33. Syklonin tyyppinen erotustehokkuuskäyrä (Svarovsky 1979).**

WorldSteel Associationin (2010) tekemän kyselytutkimuksen mukaan useilla tehtailla hydrosyklonin käyttö on lisännyt merkittävästi masuunilietteen kierrätysastetta. Kyselytutkimukseen masuunipölyjen ja lietteiden osalta vastanneita oli 26. Kyselyn perusteella liete kierrätettiin noin 83 %:sti ja vain neljä vastaajaa ilmoitti läjittävänsä kaiken muodostuvan masuunilietteen, kun 11 vastaajaa ilmoitti kierrättävänsä lietteen 100 %. Ensimmäinen maininta hydrosyklonista masuunilietteen käsittelystä kirjallisuudessa on Kokura Steel Worksiltä vuodelta 1986 eli hydrosykloni lietteen käsittelyssä ei ole vastikään havaittu keino (Murai et al. 1986).

Hydrosyklonin teho perustuu siihen, miten sinkki jakautuu eri fraktioihin lietteessä ja kuinka hyvin sykloni pystytään siihen nähden mitoittamaan seulomaan fraktiot toisistaan. Parrat & Aumonier (1996) mukaan British Steel plc Teesside Works masuunilla on pystytty hydrosyklonin avulla erottamaan 82 % sinkistä ja näin kierrättämään 75 %

materiaalivirrasta, joka on ennen läjitetty kaatopaikalle. Useilla peräkkäisillä sykloneilla ei havaittu olevan merkittävää hyötyä ja siksi päätettiin pitäytyä yksinkertaisemmassa yhden syklonin lietteenkäsittelyssä, josta nähdään periaate kuvassa 34. British Steelillä ei tarvittu erillistä kuivausta syklonin alitteelle, sillä alite oli riittävän kuivaa tullessaan syklonista. British Steel on ottanut käyttöön hydrosyklonikäsittelyn myös muilla masuuneillaan (ks. Steel Times vol. 222 (11); Metallurgia vol. 66 (12)). Korpa & Mudron' (2006) mukaan samanlaisella hydrosyklonikäsittelyllä sinkistä saadaan poistettua 50–60 % ja siten n. 80 % lietteestä kierrätettyä. Savinov et al. (2005) toisaalta saivat hydrosyklonikäsittelyllä huonoja tuloksia, sillä heidän tutkimuksessaan syklonin leikkauskoko oli 30  $\mu\text{m}$ , jolloin syklonin ylitteen määrä oli 60 % syötteestä ja ylite sisälsi 63,3 % raudasta (sinkin erottumisen kerrottiin kuitenkin olevan 70 % luokkaa). Kyseisen tutkimuksen tulos nähdään taulukossa 10. Aberkrom & Geutskens (1998) mukaan Hoogovens Steel Hollannissa käyttää yhden hydrosyklonin käsittelyä, joka nähdään liitteessä 2 (1/2). Kuvan tietojen perusteella hydrosyklonin sinkin erotuskyvyksi saadaan jopa 94 % ja kierrätettävän alitteen osuus syötteestä on 62,5 %.



Kuva 34. Hydrosyklonikäsittely masuunilietteelle British Steelin Teeside Worksilla (Parrat & Aumonier 1996).

**Taulukko 10. Lietteen luokittelu hydro syklonilla, jonka leikkauskoko 30um (Savinov et al. 2005).**

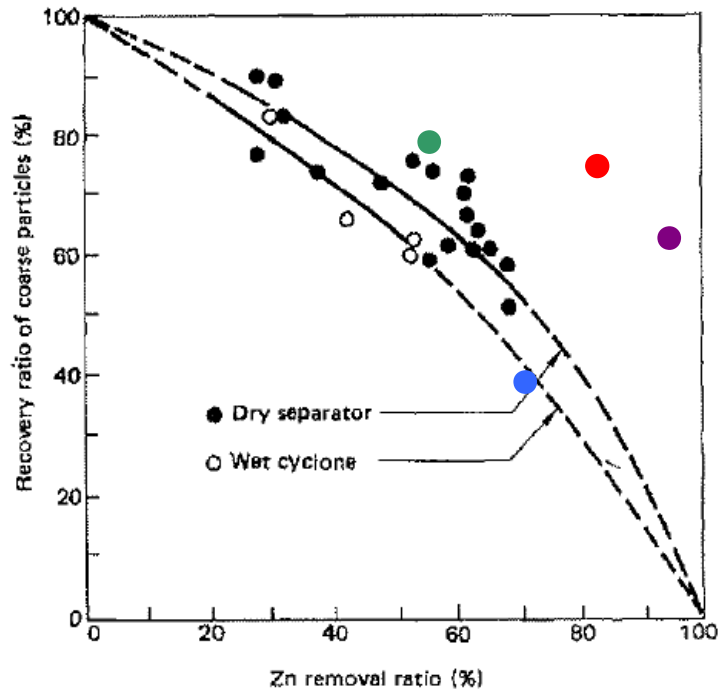
| Tuote          | Saanti, % | Pitoisuus, massa-% |      | Jakautuminen, % |      |
|----------------|-----------|--------------------|------|-----------------|------|
|                |           | Fe                 | Zn   | Fe              | Zn   |
| Karkea fraktio | 40        | 46,9               | 0,48 | 36,7            | 29,1 |
| Hieno fraktio  | 60        | 53,9               | 0,78 | 63,3            | 70,9 |
| Syöte          | 100       | 51,1               | 0,66 | 100             | 100  |

Baidin et al. (1992) mukaan Kamaishin terästehtaalla Japanissa hydro syklonikäsitteily on kaksivaiheinen, eli kaksi hydro sykklonia on sarjassa. Kyseisellä käsitteilyllä on raportoitu saatavan 0,1–0,3 % sinkkiä sisältävä kierrätettävä rautapitoinen alitevirta ja 7 % sinkkiä sisältävä ylitevirta. Laittevalmistaja Danieli Corus suosii kaksivaiheista hydro syklonikäsitteilyä lietteelle (Liite 2 (1/2)). Myös Tata Steelin IJmuidenin masuunien 6 & 7 lietteenkäsitteily on hieman monimutkaisempi ja se on esitetty liitteessä 2 (2/2). Kyseisessä käsitteilyssä hydro syklonin 1 alite syötetään hydro sykkloni 2:een, jonka alite menee kierrätykseen. Hydro sykkloni 1 & 2:n ylitteet menevät hydro sykkloni 3:n, jonka alite menee kierrätykseen ja ylite kuivauksen kautta läjitykseen. Käsitteilyssä muodostuneen syklonialitteen kuivaaminen on tarpeellista, sillä kuvissa nähdään olevan rumpukuivain ja sekä rumpukuivain että linkokuivaus (=decanter). Kaikesta päätellen hydro sykloniprosessi lietteenkäsitteilyyn voi olla hyvin monimuotoinen ja tehokkuus saadaan optimoimalla sykkloni omaan prosessiin (yksi vai useita sykloneita, ja sykloneiden toiminnan integrointi).

Hydro syklonin toimivuuteen prosessissa voidaan käyttää avuksi sinkin erottumisasteen ja syklonialitteen osuuden välistä riippuvuutta (ks. Murai et al. (1986)). Lisätään Murai et al. (1986) esittämään kuvaan vielä muiden kirjallisuudessa esiintyneiden syklonien toimintapisteet, jolloin tilanne nähdään kuvassa 35. Kuvassa 35 punainen väri on Parrat & Aumonier (1996), sininen Savinov et al. (2005), vihreä Korpa & Mudron' (2006) ja violetti Aberkrom & Geutskens (1998) esittämien syklonien toiminta-arvot. Kuvasta nähdään, että sykkloni saadaan toimimaan hyvin monella erilaisella erotuskyky- ja saantosuhteella. Raja-arvona voitaneen kuitenkin pitää, että mikäli sinkin erottuminen on 0 %, karkean fraktion saanti on 100 %. Toisaalta jos sinkki erottuu 100 %:sti myös karkean fraktion saanti lähestyy 0 %. Hydro syklonin käyttö on siis tasapainoilua kierrätysvolyymin ja kierrätettävän materiaalin puhtauden kanssa. Kuitenkin, jos sinkki on selkeästi konsentroitunut hyvin pieneen fraktioon ja syklonin leikkausterävyys on suuri ja



leikkauskoko saadaan optimoitua, päästään hyviin tuloksiin, kuten kuvan 35 punainen ja violetti väri kertovat.



Kuva 35. Sinkin erottumisasteen ja karkean fraktion saannin välinen riippuvuus (Murai et al. 1986).

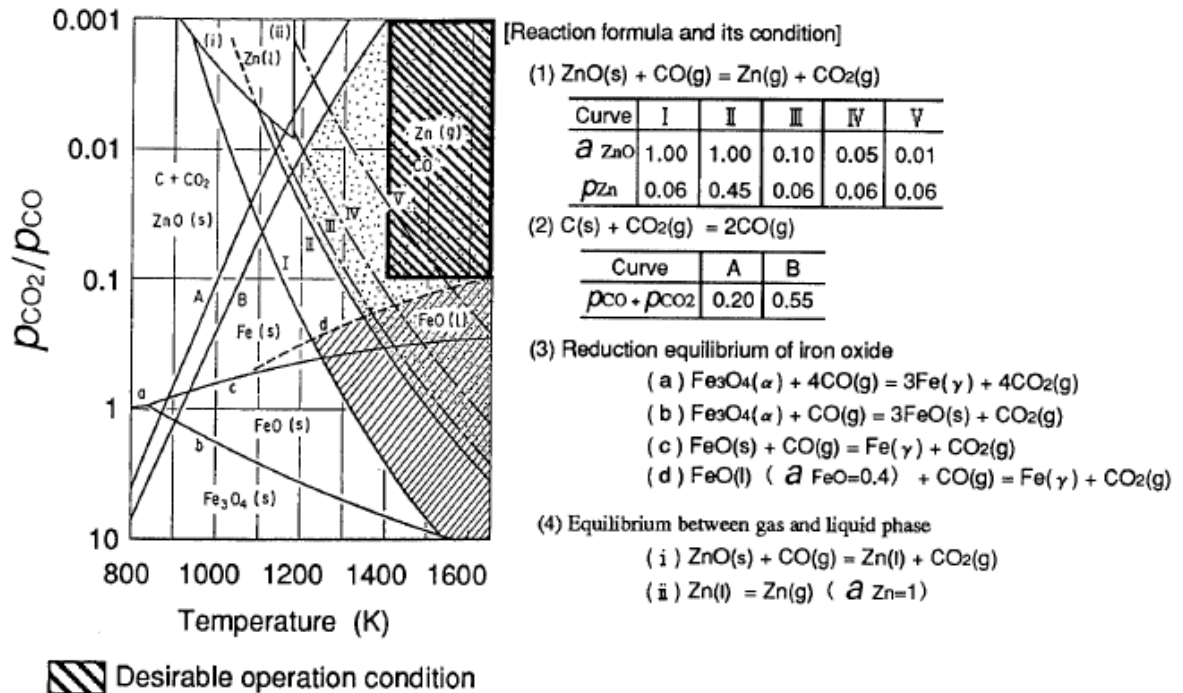
## 6.2. Zn-pitoisen lietteen hyödyntäminen prosessissa

Vaikka lietteen sinkkipitoisuus on liian korkea estäen lietteen käytön masuunin raaka-aineena, on lietettä mahdollista hyödyntää prosessissa muulla tavalla. Sakamoto et al. (1995) ovat tutkineet sinkkipitoisten pölyjen pelletöintiä ja panostamista raakarautaan. Idean takana on teoria, jonka mukaan raakaraudan lämpöä käytetään hyväksi, jotta saadaan sinkki höyrystymään pölypartikkeleista. Kyseisen idean pohjalta voidaan luoda konsepti, jossa sinkkipitoinen masuuniliete kuivataan ja syntynyt pöly injektoidaan raakarautaan.

### 6.2.1. Sinkin poistumismekanismi

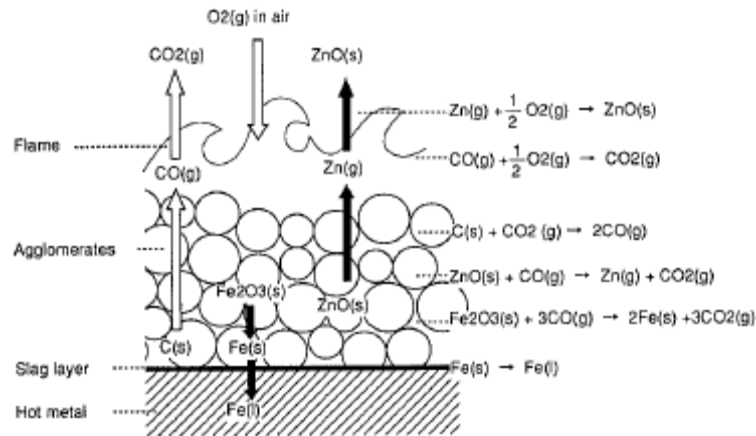
Kuvassa 36 nähdään sinkkioksidin ja rautaoksidin faasitasapainopiirros. Piirroksen perusteella sinkki voi muodostaa metallista höyryä yli 1500°C:n lämpötilassa ja  $p_{CO_2}/p_{CO}$ -suhteen ollessa alle 0,1. Sinkki on siis mahdollista höyrystää pölystä, mikäli atmosfääriin

hiilimonoksidin osapaine on riittävä. Hiilimonoksidia muodostuu, kun pölyssä oleva hiili palaa.



Kuva 36. Sinkkioksidin ja rautaoksidin faasitasapainopiirros sinkinpoisto prosessissa (Sakamoto et al. 1995).

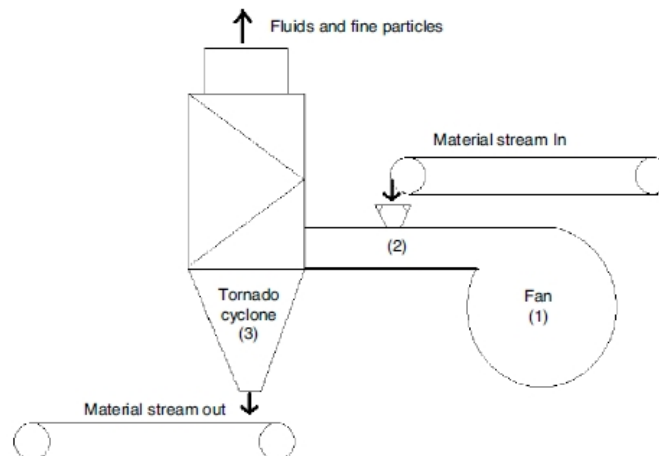
Rautaoksidi ja sinkkioksidi pelkistyvät pölyssä olevan hiilen muodostavassa pelkistävässä atmosfäärissä. Raakaraudasta siirtyvä lämpö sulattaa muodostuneen raudan. Rauta jää osittain kuonaan ja osa raudasta menee sulaan. Pelkistynyt sinkki on kaasumaisena ja kohdatessaan hapettavan atmosfääriin, se hapettuu sinkkioksidiksi ja sinkkioksidipartikkelit menevät pölynpoistoon. Sinkinpoistomekanismi nähdään kuvassa 37. Tuotantomittakaavan kokeissa pölybrikettejä panostettiin 2,4 tonnia 220 tonniin raakarautaa. Sakamoto et al. (1995) tekemissä kokeissa 98,5 % sinkistä muodosti pölyä ja 1,5 % kuonaa; raudasta 64,6 % muodosti metallista rautaa ja 35,4 % kuonaa. Havaittiin myös, että raudan piipitoisuus laski häviävän vähän (0,02 %) ja hiilipitoisuus nousi hieman (0,2 %), mutta vaikutus raudan pii- ja hiilipitoisuuksiin oli hyvin vähäinen. Lämpötilan havaittiin laskevan 10°C brikettejä panostettaessa. (Sakamoto et al. 1995)



Kuva 37. Sinkin poistumismekanismi raakaraudan pinnalla (Sakamoto et al. 1995).

### 6.2.2. Lietteän kuivaus

Tällä hetkellä linkolaitokselta tuleva kuivattu liete on kosteudeltaan noin 30 %. Näin kosteaa ainetta ei voida raakaraudan joukkoon injektoida, vaan se tulisi kuivata tehokkaammin. Lietettä voitaisiin kuivata haihduttamalla, mutta se ei ole energiatehokasta. Airgrinder AB ja MEFOS ovat yhteistyössä kehittäneet Tornado-prosessin (Kuva 38), jonka avulla voidaan kuivata ja jauhaa materiaalia ilmavirran avulla. Prosessi koostuu puhaltimesta, joka puhaltaa ilmavirran avulla käsiteltävän materiaalin sykloniin. Syklonin läpi virtaa suuri määrä ilmaa, joka kuivaa käsiteltävää materiaalia. Puhallusilma ja hienoin aines tulee Tornosyklonin yläpäästä, kun painavammat kuivatut partikkelit tulevat ulos alitteena. Kuivauksen lisäksi materiaali jauhautuu ja partikkelit muovautuvat pyöreiksi, jolloin materiaalista tulee vapaasti virtaavaa. (Tikka et al. 2007)

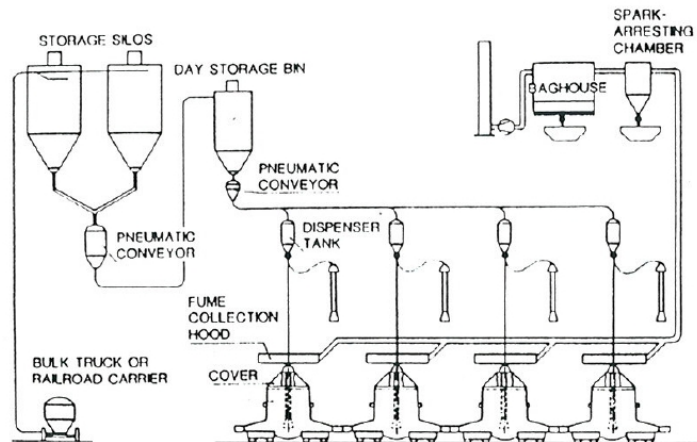


Kuva 38. Tornado-prosessi (Tikka et al. 2007).

Prosessissa vesi siirtyy ympäröivään ilmaan, koska lietteessä oleva vesi pyrkii tasapainoon ympäristönsä kanssa. Veden höyrynpaineen kuvaaja nähdään liitteessä 3. Kuvan käyrä esittää kylläisen vesihöyryn paineen lämpötilan funktiona. Tornado-prosessin kuivaus perustuu siihen, että puhallusilma pyritään kyllästämään vesihöyryllä. Kuivauksen termodynaamisen kylläisen vesihöyryn paine määrää kuivaustehokkuuden. Liitteen 3 alemmassa kuvassa nähdään lietekilon täydellisen kuivauksen teoreettinen minimi-ilmamäärän, laskennassa on oletettu puhallusilma kuivaksi, lietteen kosteudeksi 30 % ja oletetaan, että lietteen lämpötila saavuttaa puhallusilman lämpötilan syöttöpisteessä. Tornado-prosessilla on saatu kosteuspuitoisuudeltaan 38 % materiaalista poistumaan 37 prosenttiyksikköä kosteudesta, mikä on varsin lupaava ajatellen raakarautaan injektointia. Injektointia helpottaa myös materiaalin virtausominaisuuden muuttuminen. Kuivaamisen lisäksi Tornado-prosessilla on mahdollisesti toinen hyöty, sillä se jauhaa jonkin verran syötemateriaalia. Tiedetään, että sinkki on lietteessä partikkelien pinnalla. Mikäli prosessissa voidaan tämä sinkkipitoinen pintakerros jauhaa pois, on mahdollista, että tuotetta voidaan käyttää briketin raaka-aineena. Kuitenkaan toistaiseksi ei ole olemassa tutkimustuloksia masuunilietteen jauhamisesta Tornado-prosessissa, joten sinkkikerroksen jauhautumisesta ei voida olla varmoja.

### 6.2.3. Pölyn injektointi raakarautaan

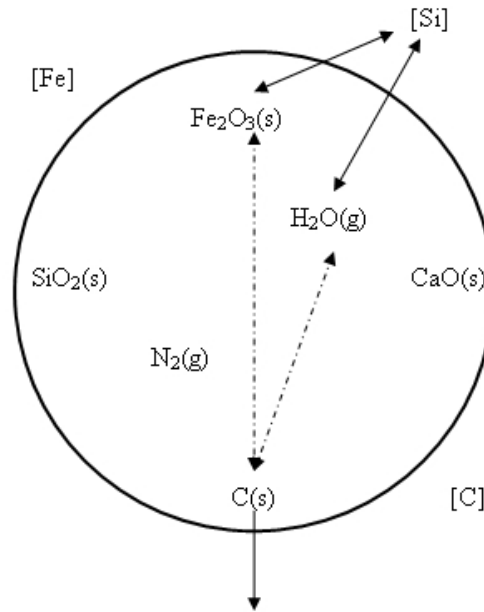
Jotta sinkki saadaan poistumaan lietteestä, se voidaan toteuttaa injektoimalla liete raakarautaan (ks. periaate kappaleesta 6.2.1). Raahen tehtaalla yksi vaihtoehto tämän toteuttamiseen olisi injektointi rikinpoistoasemalla, koska injektointilaitteet ovat olemassa. Raahen rikinpoistoasema nähdään kuvassa 39.



Kuva 39. Raahen raakarautaudan rikinpoistoasema (Kiuru 1993).

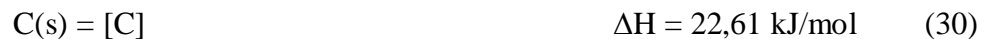
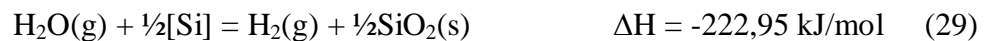
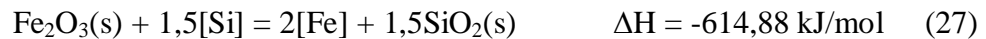
Jotta kuivattua lietettä voitaisiin injektoida rikinpoistoasemalla, tulisi rikinpoistoasemalle saada uusi siilo kuivattua lietettä varten. Muuten injektointia varten laitteet ovat valmiina ja höyrystynyt sinkki saadaan kerättyä pölysuodattimeen.

Injektoitaessa kuivattua lietettä raakarautaan, täytyy määrittää sulassa tapahtuvat reaktiot, jotta voidaan laskea injektiolle energia- ja ainetase. Lietteessä esiintyvät pääkomponentit ovat hiili, rauta, piidioksidi ja kalsiumoksidi. Rauta on lietteessä pääosin oksidisena ja laskentaan sen oletetaan olevan hematiittia. Injektoinnin tarkoituksena on hyödyntää liete ja näin vähentää siitä koituvia kustannuksia. Sakamoto et al. (1995) mukaan sinkki poistuu lietteestä höyrystymällä. Mikäli lietettä injektoidaan raakarautaan, voidaan tapahtuvia reaktioita ennustaa ellinghamin diagrammin avulla. Leena Laitila (2000) on diplomityössään esittänyt raakarautaan modifioitua ellinghamin diagrammin (liite 4). Käyttäen hyväksi kyseistä happipotentiaalikuvaajaa voidaan olettaa, että raudassa liuenneena oleva pii pelkistää ensin sinkin, joka höyrystyy ja poistuu sulasta. Sinkin pitoisuus lietteessä on kuitenkin niin pieni, ettei sitä oteta laskennassa huomioon, vaan sinkin osuus lisätään raudan määrään. Seuraavaksi lietteestä pelkistyy rauta, jonka oletetaan laskennassa liukenevan sulaan. Lietteessä olevat piidioksidi sekä kalsiumoksidi eivät reagoi, vaan ne pysyvät kiinteinä ja kuonautuvat tai kulkeutuvat kaasujen mukana pölyksi. Pölyssä oleva hiili voi happea kohdatessaan muodostaa hiilimonoksidia, mutta koska piidioksidi on raakarautaan lämpötiloissa stabiilimpi, oletetaan sen toimivan pelkistäjänä ja hiilen oletetaan liukenevan rautaan. Kuvassa 40 nähdään injektoinnissa ilmenevät vuorovaikutukset kun kantajakaasuna on typpi. Yhtenäiset viivat kuvaavat ensimmäisessä laskennassa huomioituja vuorovaikutuksia ja katkoviivat vuorovaikutusta, joilla termodynamiikan mukaan ei esiinny vuorovaikutusta, mutta käytännössä vuorovaikutus saattaa esiintyä. Toisessa laskennassa on huomioitu katkoviivalla esitetyt vuorovaikutukset eli, tällöin lietteessä oleva hiili pelkistää hematiittia sekä vesihöyryä. Mikäli hiiltä jää ylimäärin, se liukenee rautaan. Mikäli lietteessä hiiltä ei ole riittävästi, oletetaan sulassa olevan hiilen ottavan osaa reaktioihin.



**Kuva 40. Pölypartikkelin pääkomponenttien vuorovaikutukset injektiossa.**

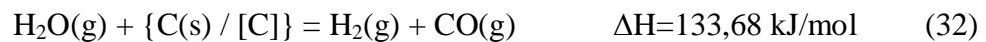
Laskennassa oletetaan, että kantajakaasuna injektioinnissa on typpi (kuten rikinpoistoreagenssilla). Laskennassa oletetaan lietteen ja kaasun alkulämpötilaksi 25 °C, raudan alkulämpötilaksi oletetaan 1470 °C. Laskut tehdään kosteuspitoisuuksilla 0 %, 1 %, 5 %, 10 % ja 30 %. Injektioinnin aikana oletetaan tapahtuvan reaktiot:



Kyseiset reaktiot huomioiden laskettiin injektioinnin lämpö- ja ainetaseet HSC Chemistry-laskentaohjelmistoa käyttäen. Raakaraudan lähtöpitoisuuksina käytettiin hiilelle 4,5 % ja piille 0,4 %. Lietteen kiinteän aineksen pitoisuutena käytettiin approksimaatiota, jossa hiilipitoisuus oli 35 %, hematiittipitoisuus 50 %, piidioksidi 10 % ja kalsiumoksidi 5 %. Tuloksena esitetään liitteessä 5 esiintyvät kuvaajat, joissa on raudan loppulämpötila, hiilipitoisuus sekä piipitoisuus injektointimäärän funktiona lietteen eri

kosteuspitoisuuksilla. Havaitaan, että mitä kosteampaa liete on, sitä nopeammin raudan piipitoisuus laskee. Piitä kuluu siis veden pelkistämiseen. Tämä havaitaan myös verrattaessa sulan lämpötiloja eri kosteuksisilla lietteillä. Kosteammalla lietteellä sulan lämpötila vaikuttaisi olevan korkeampi lämpötila suhteessa kuivaan lietteeseen. 10 % kosteus vaikuttaisi jopa nostavan sulan loppulämpötilaa ja 30 % kosteudessa injektoitava liete nostaa sulan loppulämpötilaa merkittävästi. Korkeampi lämpötila johtuu siitä, että piin palaminen on hyvin eksotermisen reaktio. Tuloksista nähdään myös, että raudan hiilipitoisuus nousee lineaarisesti injektiomäärän kasvaessa.

Toisen laskennan pohjana käytetään reaktioita 28, 30 sekä reaktioita:



Nyt toiselle laskennalle saadaan HSC:tä käyttäen aine ja energiataseet. Sulan loppulämpötila injektiomäärän funktiona sekä sulan hiilipitoisuus nähdään erillisillä kuvaajilla (liite 6). Kun laskenta suoritettiin sillä lähtöoletuksella, että lietteen hiili pelkistää lietteessä olevan hematitiiniä, ei sulan piipitoisuus juuri muutu (maksimissaan 0,005 %), joten sulan piipitoisuuden kuvaajaa ei tässä esitetä. Tuloksista havaitaan, että kun oletetaan pelkän hiilen pelkistävän lietteen hematitiiniä, sulan lämpötila laskee koko ajan lähes tasaisella nopeudella. Mitä kosteampaa injektoitava liete on, sitä enemmän sula jäähtyy. Mikäli lietettä injektoitaisiin raakarautaan, lietteen hematitiini ei luultavasti pelkistyisi täydellisesti ja toisaalta tapahtuisi sekä lietteen hiilen, sulassa olevan hiilen että sulassa olevan piin palamista. Tämän vuoksi todellinen tilanne olisi luultavasti jotain kahden esitetyn skenaarion väliltä.

## **7. KAASUNPUHDISTAMON KIERTOVEDEN KERROSTUMISHERKKYYS**

Vaikka kaasunpuhdistamon vesikiertoa yleisesti kutsutaan suljetuksi systeemiksi, jäähdytystornin vuoksi on oikeaoppisempaa puhua avoimesta kiertosysteemistä. Avoimeksi kiertosysteemiksi se luokitellaan, koska jäähdytystornilla haihtuu vettä ja myös ulospuhalluksella poistetaan järjestelmästä vettä. Toisaalta lisävedellä korvataan haihtunut ja ulospuhallettu vesimäärä. Koska masuunin kaasunpuhdistamon vesi siis kuitenkin kiertää systeemissä, on kiertoveden laatu oleellisessa osassa kaasunpuhdistamon toimivuutta ajatellen. Kaasunpuhdistusprosessissa pesureilla veteen yritetään saada mahdollisimman paljon kiintoainetta kaasusta, jotta kaasu saadaan puhdistettua. Tämä kiintoaine pitäisi saada kuitenkin erotettua vedestä, jotta vettä voidaan edelleen kierrättää prosessissa. Mikäli kiintoainetta ei saada tehokkaasti erotettua prosessivedestä, se lähtee vesikiertoon ja aiheuttaa putkistojen ja laitteiden likaantumista. Likaantumista tapahtuu kahdella mekanismilla, kemiallisesti kerrostumalla ja fysikaalisesti likaantumalla. Yleisesti puhutaan kiertoveden kerrostumisherkkyydestä.

### **7.1. Jäähdytystornin vesitase**

Jäähdytystornin tarkoitus on poistaa lämpöä systeemistä kiertävästä vedestä. Masuunin kaasunpuhdistusprosessissa vesi lämpenee pesureilla, kun puhdistettava masuunikaasu luovuttaa osan lämpösisällöstään pesuveteen. Mitä enemmän kaasun lämpötila laskee pesuvaiheessa, sitä vähemmän siihen sitoutuu vesihöyryä, joka vaikuttaa negatiivisesti kaasun lämpöarvoon. Siksi on tärkeää, että pesuvedellä saadaan pesun lisäksi viilennettyä masuunikaasua. Mitä kylmempää pesuvesi on, sitä enemmän masuunikaasua saadaan jäähdytettyä.

Jäähdytystornille tuleva lämmin vesi pumpataan jäähdytystornin yläosaan, missä se pisaroidaan suuttimien avulla. Vesipisarot jäähtyvät haihtumalla endotermisen reaktion seurauksena. Jäähdytystornin suuttimissa vesi hajoaa ohueksi kalvoksi tai pieniksi



vesipisaroiksi, jotka hajoavat ja muodostuvat uudelleen. Tornissa olevat kerrostumat haittaavat vesipisaroiden muodostumista sekä kasvattavat jäädyttävän ilman läpimenovastusta eikä tehokkaalle lämmönsiirrolle ole edellytyksiä. (Arponen 1995)

Seuraavia määritelmiä käytetään selittämään avoimen kierrätysvesisysteemin toimintaa ja vesitasetta (Kemmer & McCallion 1979) (Arponen 1997):

1. Kiertävän veden määrä/kiertonopeus ( $Q_c$ ). Järjestelmän kiertoveden määrä aikayksikköä kohti [l/h].
2. Lämpötilaero ( $\Delta T$ ). Jäähdytystornille menevän veden ja tornilta tulevan jäähtyneen veden lämpötilan välinen ero.
3. Haihtuminen ( $E$ ). Torneilla haihtumalla menetetty vesimäärä (l/h). Veden haihtumisnopeus on riippuvainen jäädytettävän veden määrästä ( $Q_c$ ) ja lämpötilaerosta ( $\Delta T$ ). Veden jäähtyessä 5,6 °C, kiertoveden määrästä poistuu 1 %. Haihtumiselle on johdettu kaava:

$$E = Q_c \cdot \frac{\Delta T}{560} \quad (31)$$

4. Konsentroitumisaste ( $CR$ ). Järjestelmän vesi sisältää liuenneita epäpuhtauksia. Haihtuva vesi taas poistaa järjestelmästä puhdasta vesihöyryä jättäen epäpuhtaudet kiertoveteen. Kiertoveden suolojen ( $C_B$ ) ja lisäveden suolojen ( $C_M$ ) konsentraatioiden suhde on veden konsentroitumisaste:

$$CR = C_B/C_M \quad (32)$$

Ja sisäänmenevien suolojen määrä tulee olla sama kuin poistuvien suolojen määrä, eli:

$$M \cdot C_M = B \cdot C_B \quad (33)$$

missä  $M$  on lisäveden määrä ja  $B$  on ulospuhallusveden eli järjestelmästä tarkoituksella poisjuoksettavan veden määrä. Täten konsentroitumisaste voidaan esittää muodossa:

$$CR = M/B \quad (34)$$

Konsentroitumisaste tulisi laskea useasta yksittäisestä lienneesta komponentista, sillä tulokseksi voi tulla liian suuri tai liian pieni konsentroitumisaste. Mikäli CR lasketaan komponentista, jota on lisätty järjestelmään, on tuloksena liian suuri CR. Liian pieni konsentroitumisaste voi seurata siitä, jos se on laskettu komponentista, jota saostuu järjestelmään. Käytännössä johtokykymittausta käytetään konsentroitumisasteen määrittämiseen.

5. Lisäveden määrä (M). Lisävettä tarvitaan korvaamaan järjestelmästä haihtumalla, ulospuhalluksella ja muuten (vuotona) menetetty vesimäärä. Tarvittava lisäveden määrä mitataan yleensä välivarastoina olevien altaiden pintojen perusteella, mutta se voidaan myös laskea seuraavalla kaavalla:

$$M = E \cdot \left( \frac{CR}{CR - 1} \right) \quad (35)$$

6. Ulospuhalluksen määrä (B). Koska järjestelmästä poistuu vettä haihtumalla, vesikierrossa olevat suolat konsentroituvat. Jos vettä ei menetettäisi muuta kautta kuin haihtumalla, nousisi lienneiden aineiden konsentraatio dramaattisesti aiheuttaen massiivista kerrostumista sekä korroosio-ongelmia. Kiertoveden kiintoainepitoisuutta tasapainotetaan ulospuhalluksella, jonka mukana vedessä olevia suoloja poistuu ja tulee järjestelmään samalla nopeudella. Ulospuhalluksen määrä voidaan laskea kaavoista:

$$B = M - E \quad (36)$$

$$B = M/CR \quad (37)$$

7. Pesarahäviö ( $B_D$ ). Haihtuvan vesimäärän lisäksi järjestelmästä poistuu vettä pisaroina ja pisarasumuna. Uudenaikaisissa jäähdytystorneissa on pisaranerottimet, joilla pisarahävikki voidaan pienentää 0,0005 % kiertoveden määrästä. Käytännössä pisarahävikki on 0,05–0,2 % kiertoveden määrästä. Pesarahäviöiden kanssa järjestelmän vuodot  $B_L$  voidaan sisällyttää laskennassa ulospuhallukseen B.

8. Järjestelmän tilavuus ( $V$ ). Useimmiten suurin osa järjestelmän vedestä on jäähdystornin altaassa. Hyvä arvio järjestelmän tilavuudesta saadaan mittaamalla altaan tilavuus ja lisäämällä siihen 20–30 %, joka vastaa putkistojen ja laitteistojen tilavuutta. Masuunin kaasunpuhdistamon vesikierrossa merkittävä osa vedestä on selkeytinaltaissa, lämpimän veden altaassa sekä kylmän veden altaassa.
9. Kiertoaika ( $t$ ). Kiertoajalla tarkoitetaan sitä aikaa, joka kuluu kun vesi kiertää koko järjestelmän kerran läpi. Kiertoaika on järjestelmän tilavuuden ja kiertonopeuden funktio. Se voidaan laskea kaavasta:

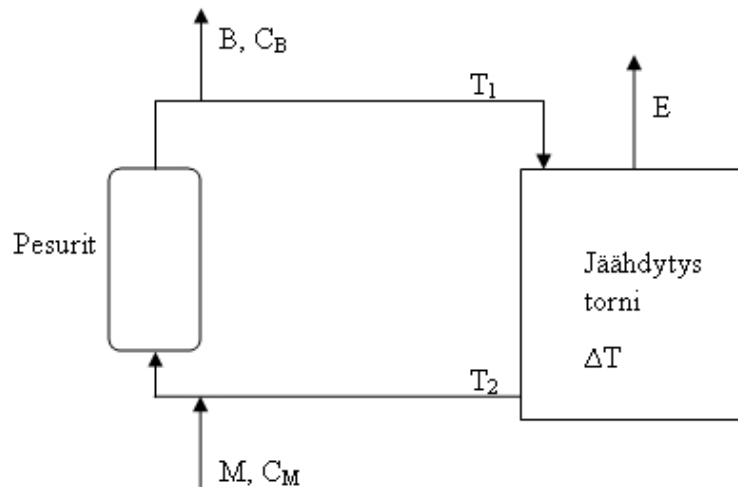
$$t = V/Q_c \quad (38)$$

10. Puoliintumisaika/holding time index (HTI). Puoliintumisaika kuvaa sitä aikaa, mikä lisätyllä kemikaalilla kuluu, kun sen konsentraatio puoliintuu siitä hetkestä, kun kemikaalia ei järjestelmään syötetä. HTI voidaan laskea kaavasta:

$$HTI = 0,693 \cdot \frac{V}{B} \quad (39)$$

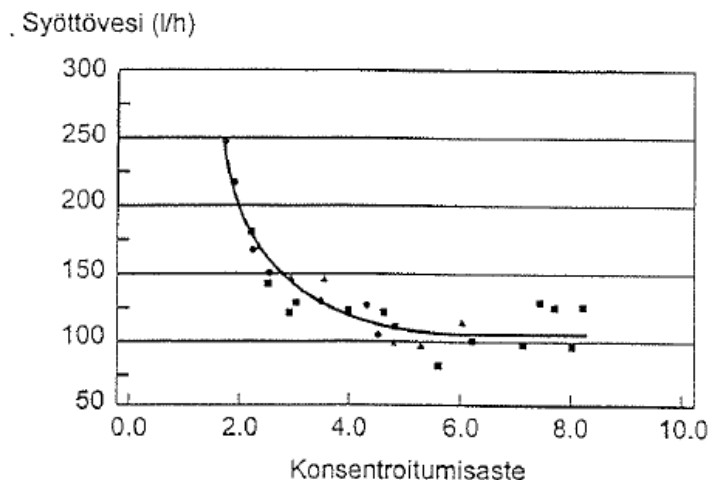
HTI on tärkeä indeksi, kun valitaan kemiallinen käsittelyohjelma järjestelmälle. Pitkät puoliintumisajat voivat estää joidenkin kemikaalien käytön soveltuvuuden. Esimerkiksi polyfosfaatti voi muuttua pitkän ajan kuluessa ortofosfaatiksi ja muodostaa kalsiumin kanssa trikalsiumfosfaattia, jonka vesiliukoisuus on hyvin pieni. Muodostuu siis kerrostumia. Lyhyt puoliintumisaika voi myös rajoittaa kemikaalin käyttöä, sillä saatetaan tarvita suuria määriä kemikaalia pitämään yllä riittävää konsentraatiota.

Jäähdystornin vesitasessa esiintyvät määritelmät löytyvät kuvasta 41.



**Kuva 41. Masuunien jäähdytystornin virtauskaavio.**

Jäähdytystornien tarvitsema lisävesimäärä riippuu kiertoveden konsentroitusasteesta. Syöttöveden ja konsentroitusasteen välinen riippuvuus on esitetty graafisesti kuvassa 42. Kuvasta nähdään, että mitä suurempi on lisäveden määrä, sitä pienempi on konsentroitusaste. Käytännössä veden konsentroitumista suoiloista ei tapahdu (konsentraatioaste = 0), mikäli järjestelmässä ei olisi vesikiertoa eli kaikki käytettävä vesi olisi ns. neitseellistä ja käytetty vesi ei kiertäisi takaisin käyttöön. Vesitaselaskun avulla on mahdollista hakea jäähdytystornin optimiajotapa. Hyvin pienillä konsentroitusasteilla ei ole järkevä toimia, sillä kemikaaleja sisältävää vettä juoksetetaan pois. Liian pienillä lisäveden määrillä taas konsentroitumisen mukanaan tuoma kerrostuminen muodostuu ongelmaksi. Veden optimaalinen konsentroitusaste Suomen olosuhteissa on 4–6. (Arponen 1997)



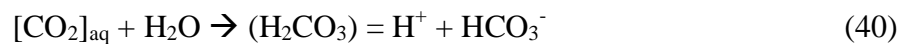
**Kuva 42. Lisäveden ja konsentroitusasteen välinen riippuvuus (Arponen 1997).**

## 7.2. Kaasunpuhdistamon vesikierron epäpuhtaudet

Vedessä olevat epäpuhtaudet voidaan luokitella liuenneisiin ja liukenemattomiin aineisiin. Liukenemattomat epäpuhtaudet ovat niitä, jotka voidaan poistaa fysikaalisesti esimerkiksi laskeuttamalla. Liuenneet aineet taas ovat niitä, jotka luonnostaan liukenevat veteen eikä niitä siksi voida poistaa fysikaalisin menetelmin. Kaasut voivat myös liueta veteen, mutta jos ne eivät muodosta yhdistettä toisen epäpuhtauden kanssa, ne yleensä höyrystyvät vedestä pois. Epäpuhtauksia mitataan yleensä suureilla: sameus, kovuus, alkaliteetti, pH sekä sähkönjohtavuus. (Betz Handbook of industrial water conditioning 1962, 15–16)

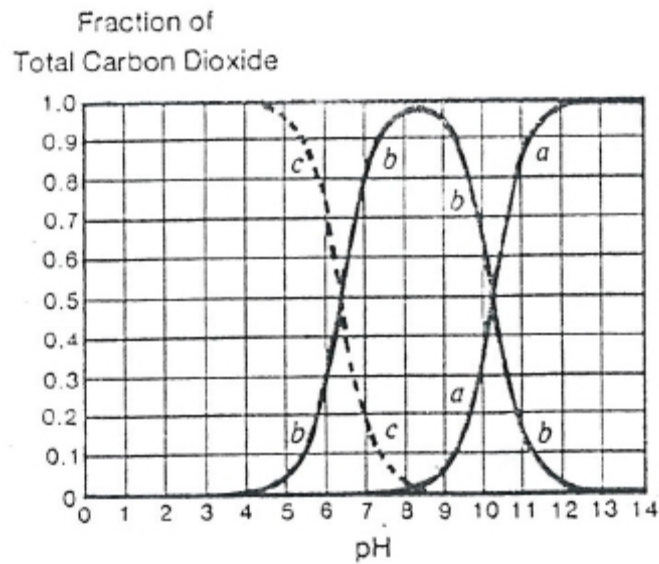
### 7.2.1. Veden karbonaattitasapaino ja alkaliteetti

Hiilidioksidista peräisin olevien ionien konsentraation tunteminen on tärkeää, sillä karbonaatti-ionien konsentraatio yhdessä kalsium- ja magnesiumionien (veden kovuus) kanssa vaikuttaa karbonaattisaostumien muodostumiseen. Veteen liennut hiilidioksidi esiintyy vapaana hiilihappona ( $\text{CO}_{2(\text{aq})}$ ), vetykarbonaattina ( $\text{HCO}_3^-$ ) tai karbonaattina ( $\text{CO}_3^{2-}$ ). Hiilidioksidin liukeneminen veteen esitetään seuraavilla reaktioyhtälöillä:



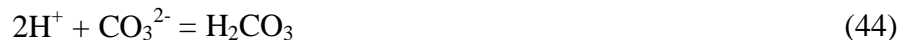
(Arponen 1995) (Hellman 2009)

Hiilidioksidin esiintymismuoto on vahvasti riippuvainen pH:sta, mikä nähdään kuvassa 43.



Kuva 43. Hiilidioksidin olomuodon riippuvuus vesiliuoksessa vallitsevasta pH-arvosta,  $a=\text{CO}_3^{2-}$ ,  $b=\text{HCO}_3^-$  ja  $c=[\text{CO}_2]_{\text{aq}}$  (Kemmer & McCallion 1979).

Alkaliteetti kertoo vedessä olevien emäksisten yhdisteiden määrästä ja alkaliteetista erotetaan normaalisti kokonaisalkaliteetti ja karbonaattialkaliteetti. Alkaliteetti muodostuu hydroksyyli-, karbonaatti- ja bikarbonaatti-ioneista. Alkaliteetti kuvaa veden puskurointikykyä eli veden kykyä neutraloida vahva happo tiettyyn pH-arvoon (vastustaa pH:n muutosta). Kokonaisalkaliteettia määritettäessä vesi titrataan vahvalla hapolla päätepisteeseen, jonka osoittaa metyylioranssi-indikaattori. Neutralointireaktiot ovat tässä:

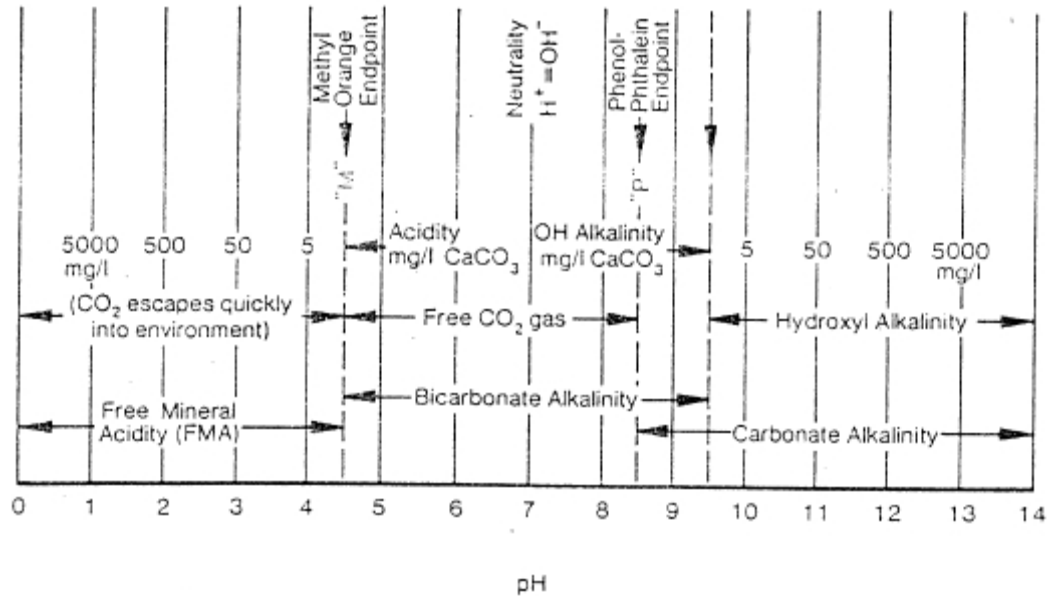


(Arponen 1995) (Hellman 2009)

Mikäli veden pH on välillä 8–14, määritetään vain karbonaattialkaliteetti, jonka neutralointireaktioita kuvaavat yhtälöt 43, 44, 45 sekä yhtälö:



Kuvassa 44 nähdään veden alkaliteetit ja asiditeetit eri pH-alueilla. Asiditeetti on alkaliteetin vastakohta, eli veden kyky neutraloida vahva emäs tiettyyn pH-arvoon. (Arponen 1995)

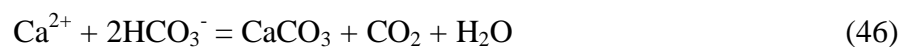


Kuva 44. Veden alkaliteetti sekä asiditeetti eri pH-alueilla (Kemmer & McCallion 1979).

### 7.2.2. Veden kovuus, Langelierin kyllästymisindeksi ja Ryznarin stabiilisuusedeksi

Kovuudella tarkoitetaan veteen liuenneiden metallisuolojen määrää eli kovuuden aiheuttaa kalsium- ja magnesiumionit. Veden kokonaiskovuus muodostuu siis kalsium- ja magnesiumsuolojen summasta. Lisäksi voidaan määrittellä karbonaattikovuus, joka kertoo veden karbonaatti- ja vetykarbonaattipitoisuudesta. (Arponen 1995) (Hellman 2009)

Langelierin kyllästysindeksin ja Ryznarin stabiilisuusedeksin avulla voidaan arvioida, onko vesi saostumia muodostavaa vai korrodoivaa. Molemmat indeksit kuvaavat veden kykyä muodostaa  $\text{CaCO}_3$ -kerrostumia. Langelierin menetelmä perustuu veden vetykarbonaatti/karbonaattitasapainoon ja kalsiumkarbonaatin teoreettiseen liukenemiseen eri lämpötiloissa. Kyseistä tasapainoa ja  $\text{CaCO}_3$ :n saostumista voidaan kuvata reaktiolla:



Reaktion kulkiessa kirjoitettuun suuntaan pinnoille saostuu kalsiumkarbonaattia. Reaktion kulkiessa oikealta vasemmalle kalsiumkarbonaattia liukenee veteen. Reaktio on tasapainossa, kun vesi on kyllästynyt kalsiumkarbonaatilla. Veden kyllästyminen  $\text{CaCO}_3$ :lla riippuu kovuudesta, alkaliteetista, lämpötilasta, pH:sta sekä muista vedessä liuenneina olevista ioneista. (Arponen 1995)

Langelierin määrittämä kyllästymisindeksi, LSI on seuraava:

$$\text{LSI} = \text{pH} - \text{pH}_s \quad (47)$$

Indeksin laskemiseen tarvitaan pH-arvon lisäksi kalsiumkarbonaatilla kyllästyneen veden pH. Tämän  $\text{pH}_s$ :n laskemiseksi vedestä määritetään pH, alkaliteetti, kalsiumpitoisuus, liuenneiden suolojen kokonaismäärä sekä mitataan veden lämpötila prosessiolosuhteissa.  $\text{pH}_s$  voidaan laskea kaavasta:

$$\text{pH}_s = (9,3 + A + B) - (C + D) \quad (48)$$

missä

$$A = \frac{\log[\text{TDS}] - 1}{10}$$

$$B = -13,12 \cdot \log(T + 273) + 34,55$$

$$C = \log[\text{Ca}^{2+}] - 0,4$$

$$D = \log[\textit{kokonaisalkaliteetti}]$$

Saatua Langelierin indeksiä tulkitaan seuraavasti:

- LSI > 0, vesi on ylikylläinen ja kalsiumkarbonaatti pyrkii saostumaan.
- LSI = 0, vesi on tasapainossa kalsiumkarbonaatin suhteen, eikä saostumista tai liukenemista tapahdu.
- LSI < 0, vesi on alikylläinen kalsiumkarbonaatin suhteen ja saostunutta karbonaattia liukenee



Langelierin indeksi antaa yhtä suuren painoarvon pH:lle ja liuenneille suoloille ja arvioi enemmän kylläisyysastetta kuin mahdollisten kerrostumien muodostumisen vakavuutta. Ryznar kehitti korjauksen Langelierin indeksin ongelmien pohjalta ja määrittä uuden empiirisen indeksin, Ryznarin stabiilisuusindeksin (RSI):

$$RSI = 2pH_s - pH \quad (49)$$

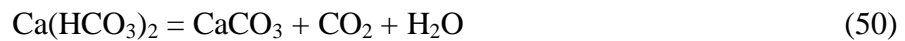
Ryznarin indeksin tulkinta on seuraava:

- 4,0<RSI<5,0 vesi on voimakkaasti saostuva
- 5,0<RSI<6,0 vesi on jossain määrin saostuva
- 6,0<RSI<7,0 vesi on hieman saostuva tai korrodoiva
- 7,0<RSI<7,5 vesi on selvästi korrodoiva
- 7,5<RSI<9,0 vesi on voimakkaasti korrodoiva
- 9,0<RSI vesi on sietämättömän korrodoiva

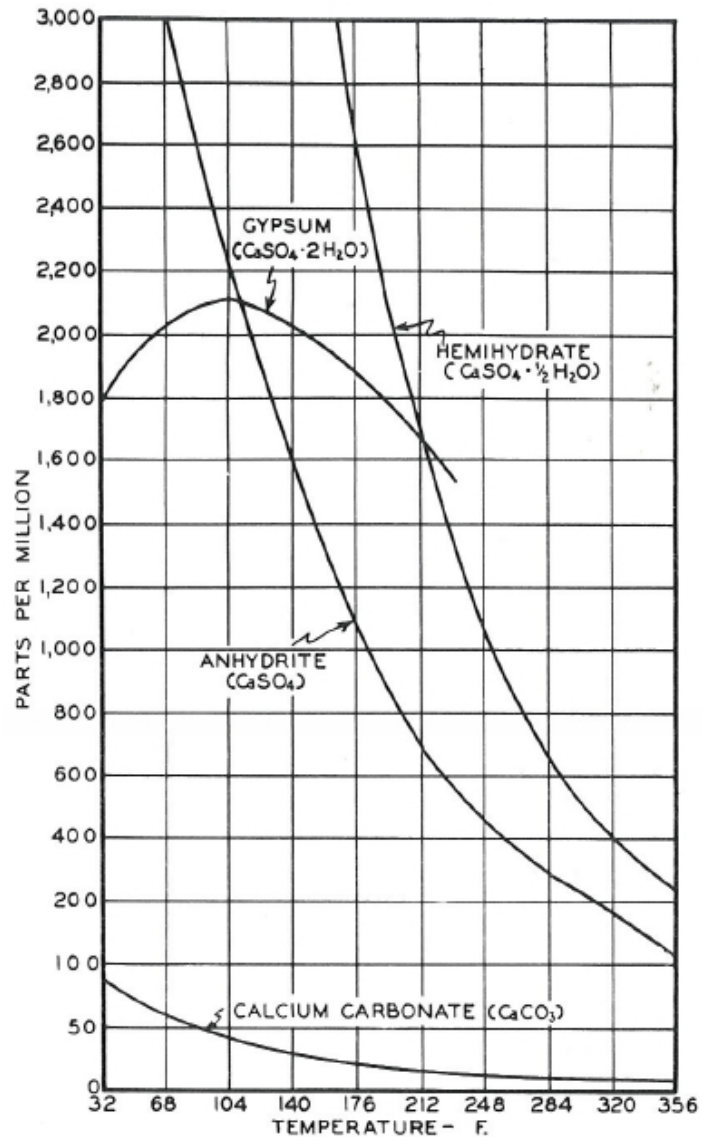
Ryznarin indeksi antaa enemmän painoarvoa liuenneille suoloille kuin kylläisyysmisasteelle, joten sitä voidaan käyttää paremmin arvioimaan ongelmien vakavuutta. Näiden indeksien lisäksi on olemassa muitakin indeksejä, jotka kuvaavat jollain tapaa kerrostumista tai korroosiota, mutta joka tapauksessa mikään niistä tai tässä esitetyistä indekseistä ei ota kokonaisuutena huomioon kaikkia liukoisuuteen vaikuttavia tekijöitä. Sekä Langelierin että Ryznarin indeksit kehitettiin alun perin siksi, jotta kunnallisten vesiverkkojen kalsium- ja alkaliteettitasoa voitaisiin säätää helpommin ja paremmin. Langelier painotti, että indeksi on ainoastaan ajavaa voimaa näyttävä indikaattori, eikä se ota kantaa määrälliseen kerrostumanmuodostumiseen. Vain Ryznar yritti tarjota empiirisen indeksin, joka indikoisi paremmin muodostuvien kerrostumien vakavuudesta. Kuitenkin myös Ryznarin indeksi kärsii samoista puutteista kuin tällaiset indeksit yleensäkin, eli ne ovat vain yksinkertaistus hyvin moniulotteisesta aiheesta. (Arponen 1995) (Hellman 2009)

### 7.2.3. Kerrostumista aiheuttavat komponentit

Magnesiumsuolojen pitoisuus systeemissä on yleensä pieni verrattuna kalsiumiin ja magnesiumsuoloilla on parempi vesiliukoisuus, joten kalsiumsuolojen yhdisteet ovat ongelmia aiheuttavia. Kiertovesisysteemien pääasiallinen ongelma on kerrostumien muodostuminen, jonka aiheuttajaksi on usein havaittu olevan kalsiumkarbonaatti ( $\text{CaCO}_3$ ). Kalsiumkarbonaatti muodostaa erittäin pysyvän kerrostuman. Kalsium- ja kalsiumbikarbonaatti-alkaliteettia on lähes kaikissa kiertovesijärjestelmissä. Lämpötilan tai pH:n nousu aiheuttaa kalsiumbikarbonaatin hajoamisen ja hiilidioksidin sekä kalsiumkarbonaatin muodostumisen (yhtälö  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2 = \text{CaCO}_3 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$  (50)).

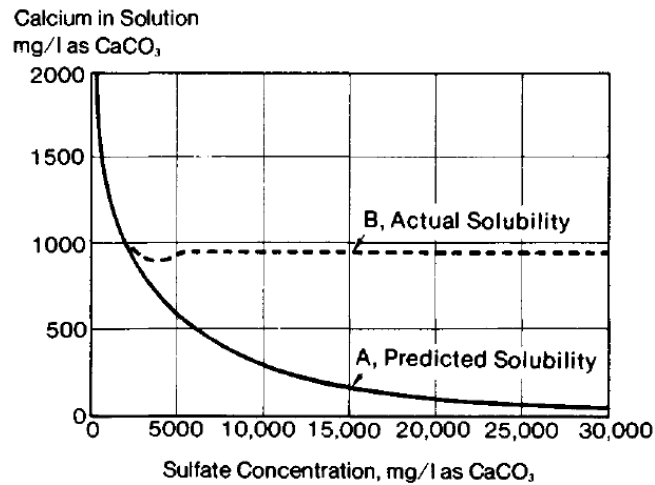


Myös kalsium- ja magnesiumsilikaatit, kalsiumsulfaatit ja kalsiumfosfaatti voivat muodostaa kerrostumia ja siksi myös ne tulisi huomioida. Kalsiumsulfaattikertymiä on löydetty kiertovesijärjestelmistä. Useimmiten kalsiumsulfaattina muodostuva kerrostuma on kipsiä, ”gypsum”, eikä niinkään hemihydraattia ( $\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) tai anhydriittiä ( $\text{CaSO}_4$ ). Kipsiä esiintyy matalammissa lämpötiloissa, sillä sen liukoisuus on ”normaalia” ja suoraan verrannollinen lämpötilaan noin 40 °C:n alapuolella. Anhydriittiä voi muodostua kyseistä lämpötilaa korkeammassa lämpötiloissa ja hemihydraattia vain korkeissa lämpötiloissa (lämmönvaihdin). Toisaalta, koska kalsiumsulfaatilla esiintyy tällaista polymorfiaa, on mahdollista, että kerrostumassa esiintyy useita faaseja. Useat faasit ovat mahdollisia, koska hydratointia ja de-hydratointia voi esiintyä tai uutta faasia muodostua kiinteän tilan faasitransformaation kautta. Kalsiumsulfaatin ja kalsiumkarbonaatin liukoisuuksien vertailu nähdään kuvassa 40 (huomaa kalsiumkarbonaatin käänteinen liukoisuus). Kuvan perusteella on helppo ymmärtää, että suurin osa muodostuvista kerrostumista on kalsiumkarbonaattia. (Betz Handbook of industrial water conditioning 1962, 249; Drew Principles of Industrial Water Treatment 1988, 73-75)



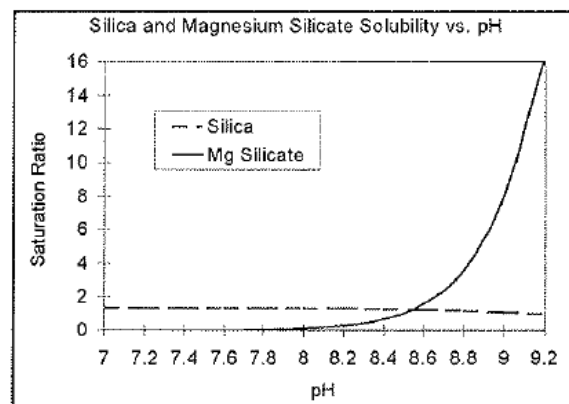
**Kuva 45. Kalsiumkarbonaatin vesiliukoisuus verrattuna kalsiumsulfaattiin, 32F = 0°C, 68F = 20°C, 104F = 40°C jne. (Betz Handbook of industrial water conditioning 1962, 250).**

Jotta kalsiumsulfaattia pystyy kerrostamaan prosessivesissä, se vaatii hyvin korkean karbonaatti- ja sulfaattitason. Tämä johtuu ionivoimien vaikutuksesta liukoisuuteen vedessä, jossa on paljon liuenneita suoloja eli korkea TDS (=Total Dissolved Solids). Tilanne nähdään kuvassa 46, jossa on esitetty puhtaan veden sekä korkean TDS:n veden kalsiumsulfaatin liukeneminen.



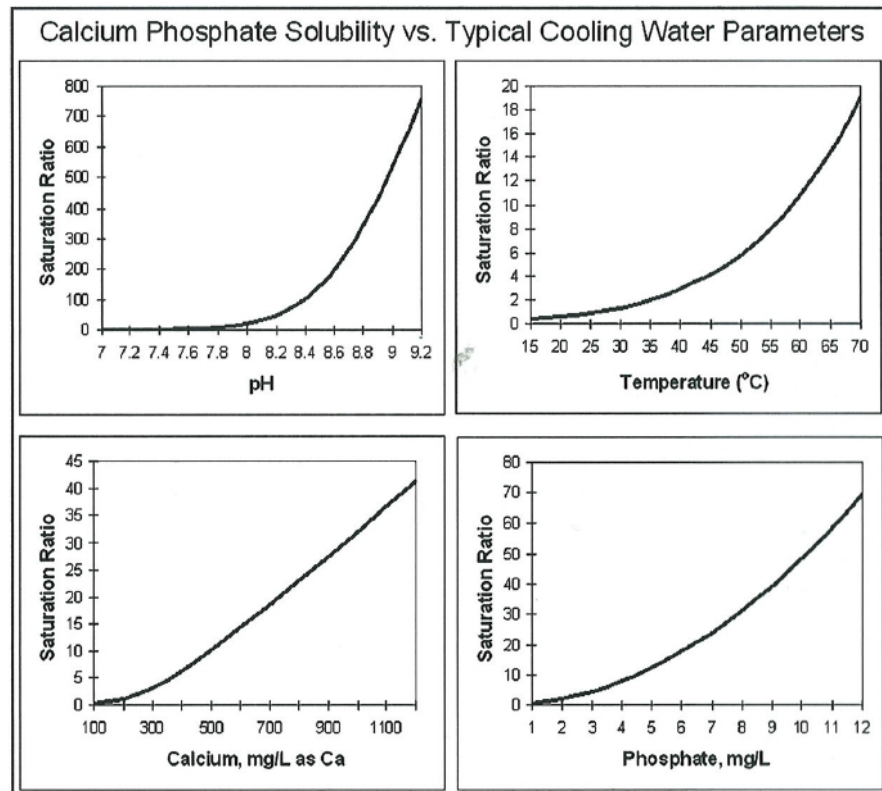
Kuva 46. Kalsiumsulfaatin liukoisuus tislatussa sekä korkean TDS:n vesissä (Kemmer & McCallion 1979).

Silikaatti- sekä kalsium- ja magnesiumsilikaattikerrostumat ovat erittäin vaikeita poistaa kemiallisesti. Kerrostumilta kuitenkin vältytään pitämällä kiertoveden silikapitoisuus 175 ppm:n paikkeilla ja mikäli lämpötila on alle 21 °C. Vedessä silika esiintyy piihappona ( $\text{H}_2\text{SiO}_3$ ). Mikäli silikan liukoisuus ylitetään, kondensoituu se amorfisena silikana ( $\text{SiO}_2$ ), joka voi muuttua lasiksi tai kristallimaiseksi silikaksi. Silikan liukoisuus kasvaa pH:n noustessa. pH:ta nostamalla ei kuitenkaan voida välttää silikan kerrostumista, sillä muut silikaattiset materiaalit ( $\text{MgSiO}_3$ ) tulevat niukkaliukoisemmiksi. Magnesiumsilikaatti tulee ongelmalliseksi vasta, kun pH on yli 8. Tilanne nähdään kuvassa 47. Y-akselina esiintyvä ylikylläisyysaste kuvaa liuoksen kiteenmuodostuskykyä. Mikäli ylikylläisyysaste nousee, liuoksen kyky muodostaa kiteitä kasvaa, mikäli ylikylläisyysaste on vakio, niin kiteenmuodostuskyky ei muutu. Käytännössä noussut ylikylläisyysaste kuvaa vähentynyttä kykyä pitää yhdistettä liuoksessa (Flynn 2009)



Kuva 47. Silikan ja magnesiumsilikaatin ylikylläistymisaste pH:n funktiona (Flynn 2009).

Kalsiumin ja ortofosfaatin reaktiotuotteiden liukoisuus veteen on hyvin niukka. Siksi, mikäli ortofosfaattia on vedessä, se voi reagoida kalsiumin kanssa muodostaen erilaisia kalsiumfosfaatteja. Kalsiumfosfaatin liukoisuus on kalsiumkarbonaatin tapaan käänteinen, eli lämpötilan nosto pienentää liukoisuutta. Liukoisuus pienenee myös pH:n noustessa. Siksi kalsium, ortofosfaatti, lämpötila ja korkea pH edistävät kalsiumfosfaattisaostumien muodostumista. Systemeissa, joissa kalsiumpitoisuudet vaihtelevat välillä 200–1000 mg/l, vain 1–2 mg/l ortofosfaattia voi aiheuttaa kalsiumfosfaatin kerrostumista. Kuitenkin nykyisillä polymeereillä kalsiumfosfaattien liukoisuutta saadaan nostettua. Kalsiumfosfaatin liukoisuus eri olosuhteissa nähdään kuvassa 48. Fosfaatti tulee kierto-vesijärjestelmään korroosioinhibiitista polyfosfaattina tai kerrostumainhibiitista fosfonaattina. (Betz Handbook of industrial water conditioning 1962, 249; Drew Principles of Industrial Water Treatment 1988, 73–75; Flynn 2009)



Kuva 48. Kalsiumfosfaatin ylikylläisyysaste pH:n, lämpötilan, Ca-konsentraation ja fosfaattikonsentraation funktiona. Kuvassa  $[Ca]=625$  mg/l;  $[PO_4]=2$  mg/l ja  $pH=7,5$ , ellei kyseinen suure ole liukoisuuden funktio. (Flynn 2009)

### **7.3. Kerrostumisen esto**

Kiertovesijärjestelmään voi muodostua ongelmallisia kerrostumia, mikäli kiertävä vesi konsentroituu liikaa. Kerrostumien estämiseksi voidaan pyrkiä vaikuttamaan aineiden liukoisuuteen, rajoittamalla konsentroitumisastetta tai vaikuttamalla kiteytymiseen.

#### ***7.3.1. pH-kontrollointi***

pH:n säädöllä voidaan vaikuttaa useiden suolojen liukoisuuteen. Kalsiumfosfaatti-kerrostumaongelmat poistuvat, mikäli pH:ta alennetaan. Silikakerrostumia voidaan taas liuottaa, jos pH on yli 8,5. Tämä kuitenkin vain sillä edellytyksellä, että magnesiumia ei ole liuenneena veteen. Magnesiumsilikaattikerrostumat minimoidaan, jos pH pidetään alle 8,0. Kalsiumkarbonaattiin pH:n lasku vaikuttaa siten, että karbonaatti- ja bikarbonaatti-ionit muuttuvat hiilidioksidiksi. Hiilidioksidi taas poistuu vedestä jäähdytystornilla. pH:n laskun aiheuttama alkaliteetin lasku poistaa siis karbonaatti-ionin ja kalsiumkarbonaattiongelma poistuu.

pH:n säädöllä on myös epäsuora vaikutus likaantumisen estämiseen. Ensinnäkin pH:n alennus minimoi kalsiumkarbonaatin ja kalsiumfosfaatin kerrostumisen ja siten likapartikkeleilla on vähemmän otollisia akkumuloitumispaikkoja. Kerrostuma muodostaa putkistoon epätasaista pintaa, joka edistää likaantumista. Mikäli rosoinen pinta saadaan poistettua, lika ei pääse niin helposti tarttumaan.

#### ***7.3.2. Konsentraatioasteen kontrollointi***

Rajoittamalla kriittisten ionien konsentraatiota ylläpitäen sopiva kiertoveden konsentraatioaste voidaan välttyä kerrostumien muodostumiselta. Konsentraatioaste yritetään pitää riittävän matalalla tasolla, jotta kerrostumanestoinhibiitit kykenevät estämään kerrostumien muodostumisen tai pitämään kerrostumisen siedettävällä tasolla. Tämä tarkoittaa siis sitä, että kerrostuvien elementtien konsentraatio ei pääse ylikylläisen liuoksen tasolle. Konsentraatioastetta kontrolloidaan ulospuhalluksen avulla. Mikäli ulospuhalluksen määrää nostetaan, täytyy nostaa lisäveden määrää. Suuri ulospuhalluksen

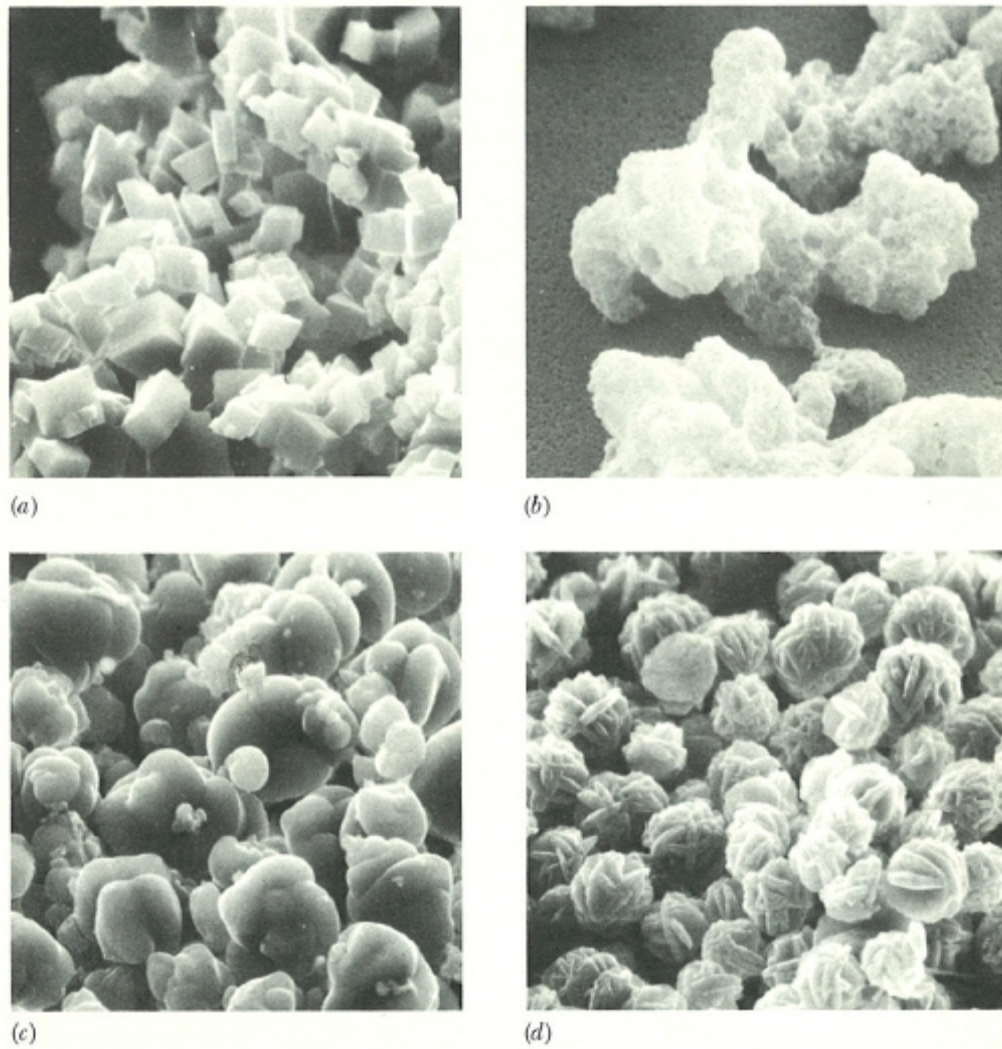
määrä tarkoittaa kemikaalin kulutuksen kasvua ja toisaalta tietenkin suurempaa vedenkulutusta. Haasteena on optimoida konsentraatioaste, jotta saadaan lisäveden kulutus minimoitua ja toisaalta kemikaalinsyöttömäärä saadaan myös optimiin ja vieläpä kyetään kontrolloimaan kerrostumien muodostumista. Matala konsentraatioaste auttaa pääsemään kerrostumien muodostumisesta eroon, mutta se lisää veden ja kemikaalien kulutusta.

Haastavaa on myös konsentraatioasteen tarkka seuraaminen. Kerrostumia aiheuttavien ionien konsentraatiota tulisi verrata sellaisiin ioneihin, jotka eivät muodosta kerrostumia. Oikeiden ionien seuraaminen voi olla vaikeaa, sillä useat komponentit voivat saostua. Stabiili eli tässä tapauksessa liukoinen merkki-ioni on hyvä vertailukohta, kun sen todellista veden konsentraatioastetta verrataan saostuvan ionin konsentraatioasteeseen. Normaaleissa olosuhteissa, kun saostumista ei tapahdu, molempien ionien konsentraatioasteet ovat samat. Jos saostumista tapahtuu, saostuvien ionien konsentraatioaste on matalampi kuin merkki-ionin. Tehokkaampi keino seurata saostumista on seurata aktiivisen kerrostumainhibiittikemikaalin toimintaa. Inhibiitin kulutusta voidaan seurata inhibiitin sisältävän inertin molekyylin avulla. Kaikissa inhibiittia käyttävissä systeemeissä on vakio kemikaalinkulutus, mitä pidetään normaalitilana. Kun kerrostumista tai likaantumista alkaa tapahtua, inhibiittia absorboituu kerrostuvaan materiaaliin ja havaitaan inertin molekyylin määrän kierrossa vähenevän. Inhibiitin kulutus on suoraan verrannollinen tapahtuvan kerrostumisen määrään.

### ***7.3.3. Kiteytymisen manipulointi kemiallisesti***

Kemialliset kerrostumainhibiitit toimivat useilla eri tavoilla. Ne voivat aiheuttaa kynnysefektin, vaikuttaa kiteiden muodostumiseen, muokata muodostuneita kerrostumia tai muodostaa kelaatteja. Kynnysefektissä alle stökiometrinen määrä inhibiittia hidastaa kiteen muodostumista tai viivästyttää erkautumista. Kiteen modifionti on eräällä tapaa kynnysefektin muoto, jossa kidettä muokkaava aine häiritsee kerrostumakiteen säännöllistä kasvua ja aiheuttaa kiteen deformatumista tehden kerrostumamatriisin fyysisesti heikoksi. Kiteen modifiointiaineen adsorboituminen kiteen kasvupaikalle hidastaa myös kiteen kasvua. Suurempi määrä inhibiittia tarvitaan, mikäli kerrostumia suosivat olosuhteet tulevat

vallitseviksi (pH:n, lämpötilan, alkaliteetin sekä kovuuden nousu). Kiteen modifioinnin merkitys nähdään kuvassa 49.



**Kuva 49. Orgaanisten käsittelykemikaalien aiheuttama kiteiden vääristymä. a) puhdas  $\text{CaCO}_3$  erkauma. b) polyakrylaatin aiheuttama vääristymä. c) orgaanisen fosfaatin aiheuttama rakenteenmuutos. d) polyakrylaatin ja fosfonaatin aiheuttama muutos. (Kemmer & McCallion 1979)**

Kelaatinmuodostajat reagoivat kerrostumia muodostavien suolojen kanssa stökiömetrisessä suhteessa 1:1 tai 1:2. Kelaatinmuodostajat reagoivat kerrostumia muodostavien ionien kanssa muodostaen erittäin liukoisia suoloja, jotka eivät muodosta kerrostumaa. Polyfosfaatit ja anioniset dispergoijit ovat käytetyimmät kelaatinmuodostajat  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  ja  $\text{Ca}^{2+}$  ioneille. (Arponen 1997; Pöntiskoski 2009; Kemmer & McCallion 1979; Drew Principles Of Industrial Water Treatment 1984, 80-84)



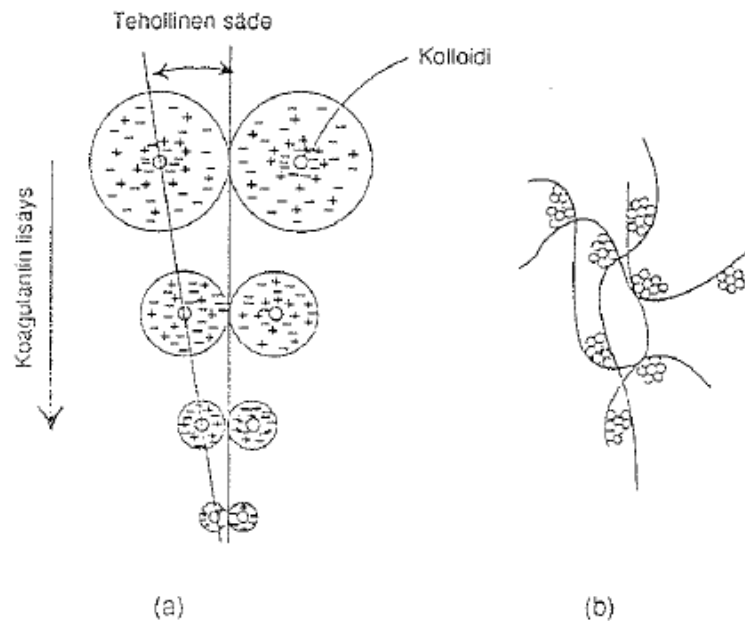
Kerrostumaestoinhibiitteinä käytetään polyfosfaatteja, orgaanisia fosfaattimolekyylejä ja karboksyylihappoja. Polyfosfaatteja käytetään estämään  $\text{CaCO}_3$ :n kerrostuminen. Niiden teho perustuu kynnysefektiin. Nykyään niitä ei juurikaan käytetä kiertovesisysteemeissä, sillä niitä ei ole helppoa seurata ja toisaalta ne hajoavat kuumissa vesissä ortofosfaateiksi, jotka voivat saostua kalsiumfosfaatteina. Polyfosfaattien hajoaminen ortofosfaatiksi kiihtyy myös kasvaneella HTI:llä. Orgaaniset fosfaatit omaavat vahvimman kynnysefektin ja siksi niitä käytetään kalsiumkarbonaatin saostumainhibiittinä kiertovesijärjestelmissä. Orgaanisilla fosfaateilla (l. fosfonaatit) on havaittu olevan tehoa myös kalsiumsulfaatin saostumisen estämiseen. Tyypillisimpiä käytettyjä fosfonaatteja ovat AMP (aminotris(metylenefosfonic acid), HEDP (1-hydroxyethylidene-1,1-diphosphonic acid) ja PBTC (2-phosphonobutane-1,2,4-tricarboxylic acid). Teoreettisesti suorituskykyisin on PBTC ja heikoin AMP. AMP ja HEDP voivat hajota ortofosfaatiksi, mikäli fosfonaattipitoisuudet nousevat liian korkeiksi. AMP toimii vielä, kun kalsiumkarbonaatin kyllästymisaste on 105, HEDP kestää 100, PBTC kestää 180 ja PAPEMP yli 200 (kyllästymisaste kertoo, kuinka monikertaisesti mineraali on ylikyllästynyt liukoisuuteensa nähden). Polykarboksyylihapot toimivat kynnysefektillä ja modifioimalla tai hidastamalla kiteiden kasvua. Muokkaantuneet kiteet eivät tartu helposti toisiinsa eivätkä putkistoon, vaan pysyvät hyvin suspensiona. Polykarboksyylihappojen molekyylipaino on yleensä 1000–10 000. Käytettynä yhdessä fosfonaattien kanssa, voidaan saavuttaa tehokas kerrostumanesto. Polykarboksyylihapot toimivat hyvin kalsiumkarbonaattia ja -sulfaattia vastaan. (Arponen 1997; Pöntiskoski 2009; Kemmer & McCallion 1979; Flynn 2009; Drew Principles Of Industrial Water Treatment 1984, 80-84)

#### **7.4. Likaantuminen**

Kiertovesijärjestelmän likaantuminen tapahtuu eri tavalla kuin saostuminen. Saostuminen on kemiallinen tapahtuma, joka ilmenee liuoksen ylikylläisyyden seurauksena. Likaantuminen on fyysinen tapahtuma, jossa veden mukana kulkevat kiinteät epäpuhtaudet akkumuloituvat järjestelmään. Masuunin kaasunpuhdistamon vesikierron tapauksessa epäpuhtaudet tulevat järjestelmään pesurissa. Osa epäpuhtauksista voi irrota myös putkistosta esimerkiksi korroosion vaikutuksesta. Mikäli epäpuhtaudet eivät poistu selkeyttimessä, ne alkavat kiertyä järjestelmässä ja voivat aiheuttaa likaantumista joissain paikoissa. Likaantumista voidaan estää selkeyttämällä ja dispergoimalla.

### 7.4.1. Selkeytys

Selkeytys koostuu kolmesta vaiheesta, koaguloinnista, flokkauksesta ja sedimentaatiosta. Likaantumista aiheuttavilla hiukkasilla on havaittu olevan negatiivinen varaus, mikä pitää pienhiukkaset erillään toisistaan. Koaguloinnissa veteen lisätään kemikaalia, joka neutraloi kolloidihiuksien varauksia ja neutraloituneet hiukkaset puristuvat yhteen muodostaen pieniä agglomeraatteja. Flokkauksen tarkoitus on saada pienet agglomeroidut partikkelit, koagulantit, muodostamaan yhä suurempia helposti selkeytyviä agglomeraatteja. Korkean molekyylipainon pitkäketjuinen kationinen polymeeri voi kiinnittää itseensä lievästi negatiivisesti varautuneita koagulantteja ja muodostaa suuremman agglomeraatin. Myös anionisia tai ei-ionisia hyvin pitkäketjuisia polymeerejä voi käyttää flokkien kasvattamiseen, mutta tarvitaan pidempi polymeeriketju, sillä varauksen tuomaa lisätehoa ei ole. Käytetyn selkeytyskemikaalin toiminta on pH-riippuvainen. Kuva 50 esittää koaguloinnin ja flokkauksen välisen eron. (Arponen 1997; Drew Principles Of Industrial Water Treatment 1984, 19, 79)



**Kuva 50. Koaguloinnin (a) ja flokkauksen (b) ero (Arponen,1995).**

Flokkauksen merkitystä selkeyttimen tehokkaan kiintoaineen erotuksen kannalta voidaan havainnollistaa taulukolla 11, jossa on esitetty erikokoisten hiukkasten laskeutumisaikoja. Nähdään, että selkeyttä ajatellen hiukkaset, joiden läpimitta on suurempi kuin 0,1 mm kuuluvat selkeytyviin hiukkasiin. Läpimitaltaan 0,001–0,1 mm hiukkaset ovat sameutta ja

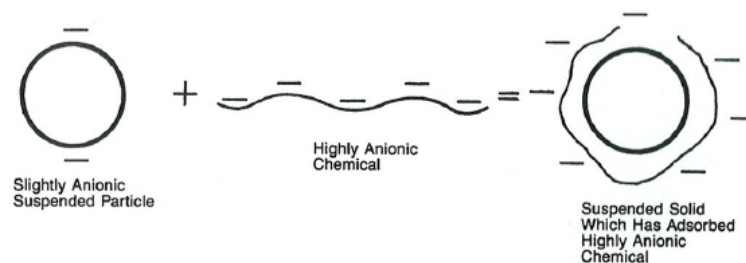
0,01mm hiukkaset ovat kolloidia. Siksi flokkauksen pitäisi saada partikkelit vähintään 100 mikrometrin kokoisiksi flokeiksi. (Pöntiskoski 2009)

**Taulukko 11. Hiukkasten laskeutuvuuksia (Pöntiskoski 2009).**

| Hiukkanen    | Raekoko |       | Selkeytymisaika (1 m) |
|--------------|---------|-------|-----------------------|
|              | mm      | µm    |                       |
| Sora         | 10      | 10000 | 1 s                   |
| Hiekka       | 1       | 1000  | 10 s                  |
| Hieno hiekka | 0,1     | 100   | 125 s                 |
| Savi         | 0,01    | 10    | 108 min               |
| Bakteeri     | 0,001   | 1     | 180 h                 |
| Kolloidiat   | 0,0001  | 0,1   | 755 d                 |

#### 7.4.2. Dispergointi

Dispergoinnin tarkoitus on pitää kiintoainehiukkaset vesivirtauksen mukana. Dispergointi onnistuu anionisella polymeerillä, joka adsorboituu likapartikkelien pinnalle ja luo voimakkaan negatiivisen varauksen. Tällaisten polymeerien molekyylipaino täytyy pitää matalana, että vältetään sillanmuodostukselta (vrt. flokkaukset). Kun likapartikkelien pinta on varaukseltaan voimakkaasti negatiivinen, partikkelit hylkivät toisiaan, eikä agglomeroitumista pääse tapahtumaan. Mitä voimakkaampi varaus partikkelien pintaan saadaan, sitä enemmän ne vastustavat agglomeroitumista ja pinnoille tarttumista. Dispergointikemikaali auttaa siis likapartikkeleita pysymään suspensiossa. Anionisen dispergointikemikaalin toimintaperiaatetta selventää kuva 51. (Drew Principles Of Industrial Water Treatment 1984, 79; Flynn 2009)



**Kuva 51. Anionisen polymeerin adsorboituminen partikkelin pinnalle vahvistaa negatiivista varausta (Flynn 2009).**

## **7.5. Käytännön epäkohdat teoriaan verrattuna masuunien kaasunpuhdistamolla**

Masuuniprosessi on pesuveden kannalta monimutkainen hallittava, sillä pesureissa veteen liukenee kaasuja ja pölypartikkelien sisältämiä komponentteja, joiden kanssa yritetään tasapainotella. Pesuveden pH muuttuu pesureissa hiilidioksidin liuetessa veteen, joka laskee pH:ta, ennen selkeyttimiä veteen annostellaan lipeää pH:n nostamiseksi ja pH nousee vielä sen kulkiessa jäähdytystornin läpi, missä hiilidioksidia poistuu vedestä. Pesureissa veteen jää kiintoainetta, jota myös liukenee veteen sitä enemmän, mitä alhaisempi pH on. Suurin epäkohta kaasunpuhdistamon vesikierrossa on se, että kaikki aine pitäisi olla liuenneena vedessä selkeyttimen jälkeen aina pesureille saakka, mutta pesurien jälkeen selkeyttimessä kaikki aineet pitäisi saada saostumaan ja laskeutumaan. Teoriassa tämä olisi helppoa siten, että selkeyttimiltä tuleva puhdas vesi käsiteltäisiin happamaksi, jolloin liukoisuudet nousevat, eikä saostumisongelmaa olisi. Selkeyttimissä pH muutettaisiin takaisin emäksisen puolelle, jotta saataisiin liuenneet aineet saostumaan. Käytännössä tässä ei kuitenkaan ole järkeä, sillä kemikaalin kulutus olisi erittäin suurta ja toisaalta happamissa vesissä korroosio nousee ongelmaksi.

Eräs epäkohta on, että masuunien kaasunpuhdistamon vesikierron kerrostumisherkyys ei tällä hetkellä ole dynaamisen seurannan alla, sillä vesien analysointitajuus on kerran viikossa. Tämän analyysin pohjalta pyritään tekemään säätötoimenpiteet kemikaalien syötön osalta. Toinen epäkohta liittyy kemikaalien syöttöihin. Kaasunpuhdistamolla on käytössä kolmea eri kemikaalia; lipeää pH:n säätöön, flokkulanttia ja kerrostumainhibiittia. Lipeä syötetään lietekouruun, jota pitkin masuunien pesuvedet virtaavat selkeyttimiin, flokkulantti syötetään lipeän kanssa samasta pisteestä. Kerrostumainhibiittia syötetään selkeyttimien yliteveteen, joka virtaa lämpimän veden altaaseen. Kerrostumainhibiittia syötetään myös toisesta pisteestä, kaasunpuhdistamon jäähdytetyn veden pumppujen imupuolelle.

### **7.5.1. Vesianalyysin taajuus**

Koska vesianalyysi tehdään kerran viikossa, tarkoittaa se sitä, että vesien kemikaalitalanne pysyy viikon ajan vakiona. Pahimmassa tapauksessa voi olla tilanne, että viikon verran pH on ollut pielessä tai inhibiitin syöttö on ollut pielessä. Tämä tarkoittaa sitä, että mahdolliset kerrostumat ja likaantuminen tapahtuvat viikon sykleissä. Jos kaasunpuhdistamon vesianalyysi saataisiin jatkuvatoimiseksi, se toisi merkittävää etua siinä mielessä, että voitaisiin reagoida kohonneeseen kerrostumisherkkyyteen välittömästi. Jatkuvatoiminen pH:n säätö ja inhibiitin annostelu sekä ulospuhalluksen säätö varmistaisi sen, että pahoja kerrostumia tai likaantumista ei pääsisi muodostumaan. Tämä tarkoittaisi siis jatkuvatoimisen mittausjärjestelmän hankkimista ja kiinteän ulospuhalluslinjan rakentamista.

### **7.5.2. Kemikaalin syöttö**

Koko järjestelmän pH säädetään yhdestä syöttöpisteestä. Kerrostumisherkkyyden kannalta kuitenkin pH:lla on merkittävä vaikutus. Mikäli pH pääsee nousemaan liian korkeaksi, kerrostumisherkyys kasvaa. Toisaalta pH:n vaikutus on merkittävä myös selkeytymisen kannalta. Mikäli selkeytys toimii hyvin, likaantuminen ja kerrostuminen vähenevät. Selkeytyksen toimivuuteen vaikuttaa myös flokkulantin syöttö, joka suoritetaan samasta pisteestä lipeän kanssa. Tämä tarkoittaa sitä, että partikkelit alkavat flokkautua jo lietekourussa. Laskeutumista tapahtuu siis jo ennen selkeyttimiä. Laskeutumisen on havaittu olevan ongelma, sillä selkeyttimien nk. etuallas täyttyy hyvin nopeasti lietteestä ja se joudutaan aika ajoin tyhjentämään. Selkeytin 2:lle johtava lietekourun osa on flokkulantin syöttökohdan jälkeen eli siinä koko kourun matkalla tapahtuu lietteen laskeutumista, jolloin lietettä akkumuloituu kourun pohjalle.

Etualtaan täyttyminen ja lietekourun täyttyminen lietteestä voisi osittain vähentyä siirtämällä flokkulantin syöttöpisteet vasta juuri ennen lietteen pumpausta selkeyttimeen. Nykyisellään flokkulantti syötetään sellaisenaan lietekouruun. Parempi flokkausteho voitaisiin saada tekemällä valmis flokkulanttiliuos, joka pumpataan selkeytinaltaiden nousuputkeen. Valmiissa flokkulanttiliuoksessa polymeeriketjut ovat valmiiksi auenneet ja niiden flokkausteho on siten parempi kuin suoraan kemikaalina annosteltavan flokkulantin.

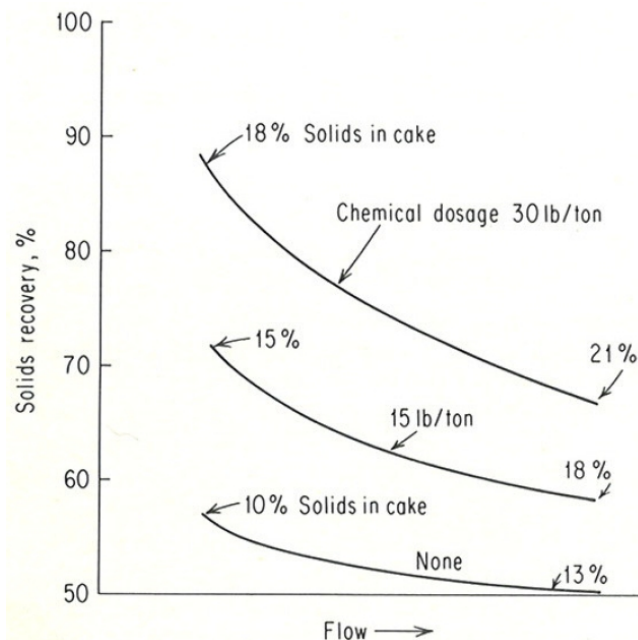
Flokkulanttiliuoksen syöttöä varten pitäisi rakentaa flokkausliuossäiliö ja liuoksensyöttöpumput, sillä liuosta täytyy pumpata enemmän kuin pelkkää kemikaalia. Terässulaton kaasunpuhdistamon selkeytinaltailla on käytössä edellä mainittu flokkausliuoksen käyttö. Mikäli pelkällä flokkulantilla ei saavuteta hyvää selkeytystä, voidaan selkeytyksen tehoa parantaa mahdollisesti koagulointiaineella, joka voitaisiin syöttää esimerkiksi samasta paikkaa kuin flokkulantti nykyään. Etualtaan täyttymistä voisi hidastaa myös paineilman puhaltaminen altaan pohjasta. Tällöin vain raskain aine jäisi pohjalle ja altaassa tapahtuisi sekoittumista, eikä pääsisi tapahtumaan nykyisen kaltaista lietteen laskeutumista. Ilman puhaltaminen poistaisi pesuveteen liuennutta hiilidioksidia nostaten lietteen pH:ta parantaen sinkin ja raudan selkeytymistä (liukoisuusminimi, kun  $\text{pH}=7,8$ ) pienentäen myös mahdollisesti lipeän kulutusta. Toisaalta, jos paineilman puhaltamisella saadaan hiilidioksidia poistumaan pesuvedestä etualtaalla, jäähdystorneilla ei tapahdu niin merkittävää pH:n muutosta eikä siitä johtuvaa kalsiitin saostumista tornilla (suuttimet).

### ***7.5.3. Kerrostumisen aiheuttamat ongelmat***

Likaantuminen ja kerrostuminen aiheuttavat ongelmia ensinnäkin jäähdystorneilla, jossa lika ja saostumat voivat tukkia suuttimia. Tämä tarkoittaa jäähdystornin tehon heikkenemistä eli jäähdytetyn veden lämpötilan nousua. Kerrostumia voi muodostua myös kaasunpesurien suuttimiin tai putkistoon. Pesurien suuttimissa ja putkistossa kerrostuma aiheuttaa sen, ettei pesuun tarvittavaa vesimäärää saada pesuriin, minkä vuoksi pesurin puhdistusteho laskee ja kaasu ei puhdistu kunnolla. Toisaalta masuunikaasun lämpötila ei laske, koska jäähdyttävää vettä ei saada tarpeeksi. Tämä yhdistettynä torneilta tulevaan lämmenteeseen veteen tarkoittaa masuunikaasuun sitoutuneen vesimäärän nousua, mikä puolestaan johtaa kaasun heikentyneeseen lämpöarvoon. Toisaalta likainen kaasu aiheuttaa ongelmia siellä, missä sitä käytetään.

Likaantumisen aiheuttama ongelma on havaittu merkittäväksi lietteenkuivauksen paluuvesilinjassa. Likaantuminen on ollut niin voimakasta, että paluuvesilinja on mennyt tukkoon, eikä tätä vettä ole saatu enää palautettua järjestelmään. Linjan tukkeutuminen voitaisiin välttää, mikäli linkojen toiminta saataisiin parantumaan, jolloin lingoilta tuleva

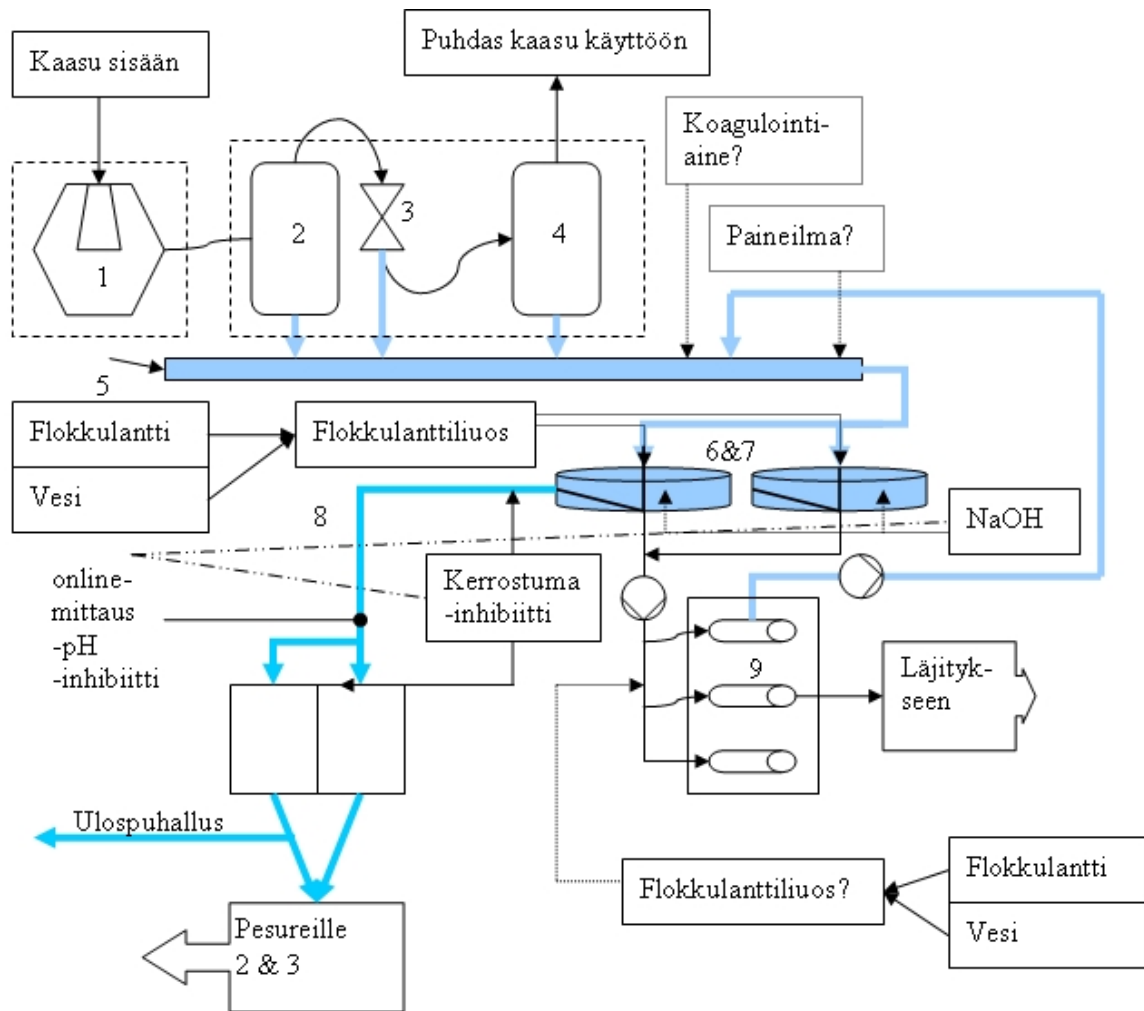
paluuvesi sisältäisi vähemmän kiintoainetta. Linkojen kapasiteettia voitaisiin parantaa syöttämällä flokkulanttiliuosta linkojen syöttölinjaan, jolloin lietteessä olevat hienot partikkelit flokkautuisivat suuremmiksi ja ne saataisiin lingoilla helpommin erotettua. Mikäli lietteen määrä pellettiajossa kasvaa, kasvaa lietteenkuivasulinkojen kuormitus. Tämä tarkoittaa sitä, että lingoille täytyy syöttää enemmän lietettä, jolloin liete jää kosteammaksi ja linkojen ”ylitevesi” jää likaisemmaksi. Suuret syöttönopeudet aiheuttavat linkojen tulvimista ja Raahessa on havaittu linkojen jumiutuvan, mikäli lietteen syöttö on liian suuri. Polymeerikemikaaleilla voitaisiin mahdollisesti nostaa linkojen kapasiteettia ja vähentää hienoaineksen kulkeutumista linkojen ”yliteveteen”. Ennen pitkää hienoaineksesta muodostuu linkolaitoksen ja selkeytinaltaan välille kiertokuorma, sillä se ei poistu prosessista lietteen mukana. Polyelektrolyytin vaikutusta kuivauslingon toimintaan havainnollistaa kuva 52, jossa nähdään kolme lingon toimintakäyrää. Alin käyrä kuvaa kuivaamista ilman kemikaalisyöttöä ja kaksi ylempää käyrää kuvaavat kuivaamista kemikaaliavusteisesti. Kuvassa esiintyvät prosentit kertovat muodostuvan kakun kosteudesta. Nähdään, että kemikaalisyötöllä muodostuu kosteampi kakku, mutta kiinteiden saanti kasvaa. Kosteusprosentti nousee, koska hienoainesta joutuu kakun sekaan ja hienoaineksen myötä kosteutta siirtyy kakkuun enemmän. Kuvasta nähdään myös, että virtausnopeuden (l. lietteen syöttönopeuden) noustessa, kiinteiden partikkelien saanti heikkenee.



Kuva 52. Polyelektrolyytin vaikutus kuivauslinkojen toimintaan (Kemmer & McCallion 1979).

#### 7.5.4. Kerrostumisherkkyyden parantaminen kaasunpuhdistamolla

Kuvassa 53 nähdään kappaleissa 7.5.1, 7.5.2 ja 7.5.3 esitettyjen epäkohtien ja ratkaisuehdotusten pohjalta luotu vesikierron kerrostumisherkkyyden parannusmalli. Muutoksia nykyiseen on kiinteä ulospuhalluslinja, flokkulanttiliuoksen ja lipeän syöttö selkeytinkohtaisesti, koagulointiaineen käyttöönotto, flokkulanttiliuoksen käyttö linkolaitoksella, sekä kiertoveden pH:n ja inhibiitin online-mittaus, jolla ohjataan lipeäsyöttöä ja kerrostumainhibiitin annostelua.



Kuva 53. Masuunien kaasunpuhdistamo ja vesikierto parannusehdotuksineen.



## 8. KOKEELLINEN OSA

Kokeellisessa osassa seurattiin panostusmuutoksen vaikutusta masuunin huippukaasun pölymääriin ja laatuun sekä masuunin kaasunpesujärjestelmän toimintatehoon.

Masuunin pölysäkin pölystä seurattiin koejakson aikana laatua ja määrää. Pölysäkin pölynäyte otettiin keräilynäytteenä viikon ajalta. Pölysäkin tyhjennyksen jälkeen urakoitsija otti kuorma-auton lavalle tyhjennetystä pölystä näytteen viiden litran muovisankoon. Pölysäkki tyhjennettiin kerran päivässä ja pölynäyte koostui viikon keräilyeristä. Masuunipölystä tehtiin Coulter-Counterilla raekokomääritys. Coulter-Counter antaa pölyn raekokojakaumasta differentiaalisen ja kumulatiivisen analyysin. Tämän lisäksi pellettiajon ajalta pölystä teetettiin seula-analyysi, jonka raekokoluokista tehtiin kemiallinen analyysi XRF-analysointilaitteella. XRF-analyysi ei ilmoita hiilen määrää analysoidusta materiaalista, joten hiili jouduttiin analysoimaan erikseen polttamalla. Raekokoluokkien mukaan tehtävän XRF-analyysin lisäksi tehtiin XRF-analyysi koko pölynäytteestä, josta analysoidtiin myös hiili polttamalla. Pölynäytteestä tehtiin kemiallisten analyysien lisäksi poikkipintahäiriön tutkimus valo- ja pyyhkäisyelektronimikroskooppilla. Pölynäytteestä tutkittiin mineraloginen koostumus röntgendifraktometrillä (XRD). Mineralogisen koostumuksen perusteella saatiin tietoa pölypartikkelien faasikoostumuksesta. Pölyn määrää seuraamalla saatiin käsitys pölysäkin erotustehosta.

Masuunilietteestä otettiin koejakson aikana kaksi eri näytettä. Ensimmäinen näyte otettiin lietekourusta, pisaranerotuksen jälkeen. Toinen näyte otettiin lingoilla kuivatusta lietteestä. Molemmat näytteet olivat keräilynäytteitä viikon ajalta. Lietekourusta näytettä otettiin yhden litran muovipulloon, joka tyhjennettiin 20 litran sankoon. Suhteellisen pienen kiintoainemäärän vuoksi näytettä otettiin kaksi kertaa päivässä ja sakan annettiin laskeutua sangon pohjalle. Seuraavana päivänä kiintoaine oli laskeutunut ja selkeytynyttä vettä kaadettiin pois sangon pinnalta ja kourusta otettiin lisää näytettä. Näytettä kerättiin viikon ajan, jonka jälkeen kiintoainetta oli riittävästi analyysijä varten. Lietteenkuivauslingoilla lietenäytettä kerättiin viikon ajan, kerran päivässä viiden litran muovisankoon. Lietenäytteille tehtiin samat analyysit kuin masuunipölylle.

Kaasunpuhdistamon kiertovedestä mitattiin lämpimän ja kylmän veden altaista pH, johtokyky, fosfonaattipitoisuus, sameus, kiintoaine, sinkkipitoisuus, alkaliteetti ja kovuus. Analyysit otettiin kerran viikossa. Näytteet otettiin yhden litran näytepulloihin. Mittauksien avulla selvitettiin panostusmuutoksen vaikutusta kiertoveden laatuun ja kerrostumisherkkyyteen. Kerrostumisherkkyyteen liittyen viikkoanalyyseistä saatiin referenssitietoa sintteri/pellettiajolta pitkältä aikaväliltä. Tämän lisäksi kaasunpuhdistamolla seurattiin lietelinkojen paluuveden laatua. Tämän perusteella saatiin tietoa linkojen toiminnasta ja toisaalta selkeyttimien ja linkolaitoksen välillä kiertävästä kiintoainekuormituksesta.

## 9. MASUUNIPÖLYN JA -LIETTEEN MÄÄRÄ

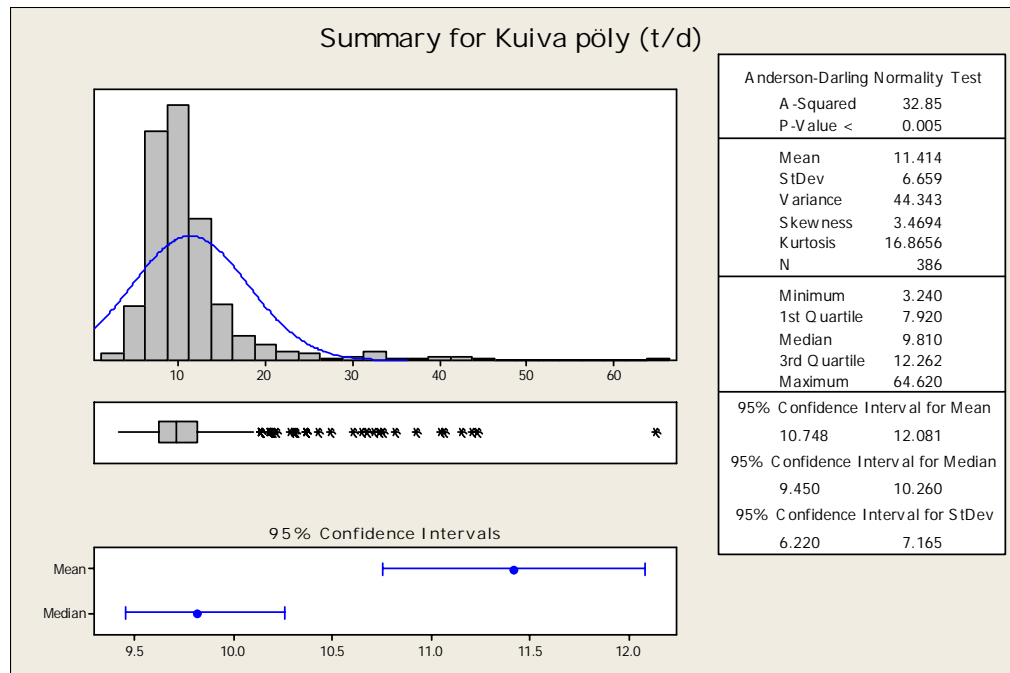
### 9.1. Masuunipöly

Masuunipölyn määrän kehittymistä tutkitaan historiadatan perusteella sintteri/pellettiajon ajalta ja verrataan pölymääriä 100 % pellettiajon pölymääriin. Pellettikoejakson aikana muutoksia pölymäärissä ei ollut havaittu. Historiadatasta katsotaan, onko pölymäärä normaalisti jakautunut. Mikäli pölymäärä noudattaa normaalijakaumaa, voidaan keskiarvoa käyttää arvioitaessa pellettiajon pölymääriä. Mikäli pölymäärä ei ole normaalijakautunut, käytetään pölymäärien arviointiin mediaania. Mediaani on järjestetyn joukon keskimäinen arvo, ja se kuvaa ei-normaalijakautuneessa joukossa keskiarvoa paremmin jakauman tyypillistä arvoa. Koska masuunipöly kostutetaan pölysäkinpurkuruuvissa ja märkä pöly punnitaan, tulee masuunipölyssä olevan veden määrä huomioida, jotta saadaan todenmukainen kuva pölysäkkiin jäävän kiintoaineen määrästä. Referenssiajankohdaksi valitaan masuuni 1 peruskorjauksen jälkeinen ajanjakso (30.5.2010–5.12.2011) pois lukien pellettikoejakso (29.9.2010–16.11.2010). Tutkitaan tämän ajanjakson tyypillistä pölymäärää. Masuuni 2 pölymäärien referenssijaksoksi otetaan suunnilleen yhtä pitkä jakso alkaen masuuni 1 peruskorjauksesta (4.4.2010) aina pellettiajon aloittamiseen saakka (28.12.2011) pois lukien masuuni 2:n peruskorjaus (26.6.2011–1.9.2011).

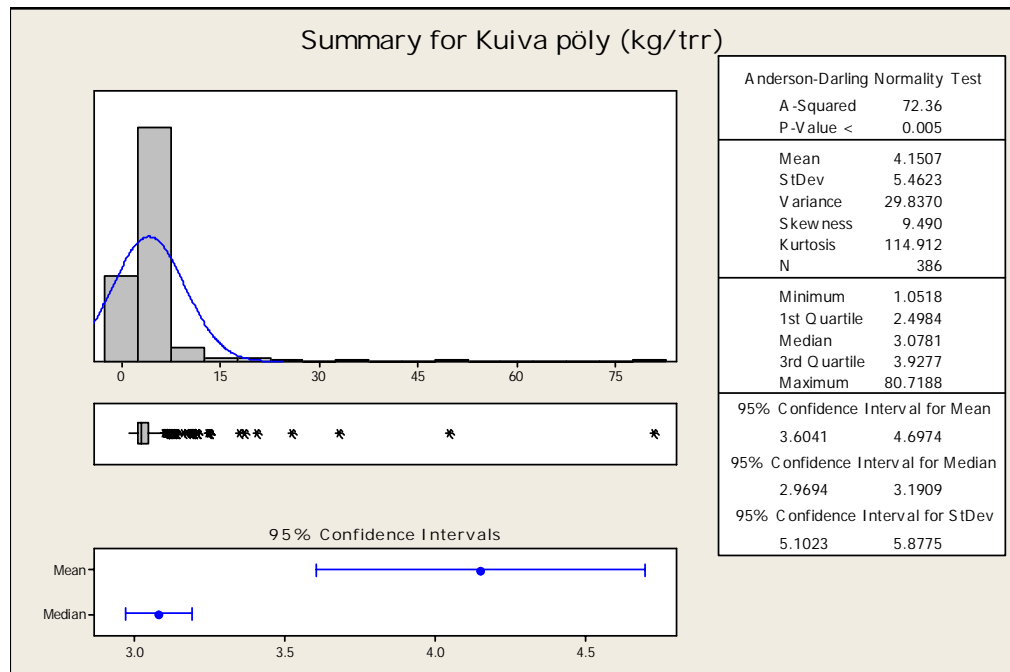
#### *9.1.1. Referenssin määrittäminen*

Koska pölysäkki tyhjennetään joka päivä, on jokaiselta päivältä oletusarvoisesti punnitustulos pölymäärästä. Dataa tutkittaessa huomattiin, että joiltain päiviltä punnitustieto puuttui (järjestelmässä 0 tonnia), jolloin nämä merkkeamattomat päivät jätettiin huomiotta, eikä annettu nollien vaikuttaa tulokseen. Punnitustuloksessa huomioitiin pölyn keskimääräinen 10 % kosteus, eli veden määrä on poistettu näistä tuloksista. Pölymäärät tonneina ja tuotantoon suhteutettuina nähdään liitteistä (liite 8). Koska pistekuvaajasta on vaikea hahmottaa keskimääräistä pölymäärää, tutkitaan pölymäärien jakaumia (kuva 54 ja kuva 55). Kuvista nähdään, etteivät kummatkaan sarjat ole normaalijakautuneita, joten jakauman tyypillistä arvoa kuvaa parhaiten mediaanit. Kuvien perusteella sintteri/pellettiajon kuivan pölyn määrä masuuni 1:llä on peruskorjauksen

jälkeen ollut 9,81 t/vrk, mikä vastaa tuotantoon suhteutettuna 3,08 kg/trr. Näitä arvoja käytetään vertailtaessa pölymääriä pellettiajon pölymääriin.



Kuva 54. Masuunin 1 kuivan pölyn määrän (t/d) jakauma ja jakauman tunnusarvot.

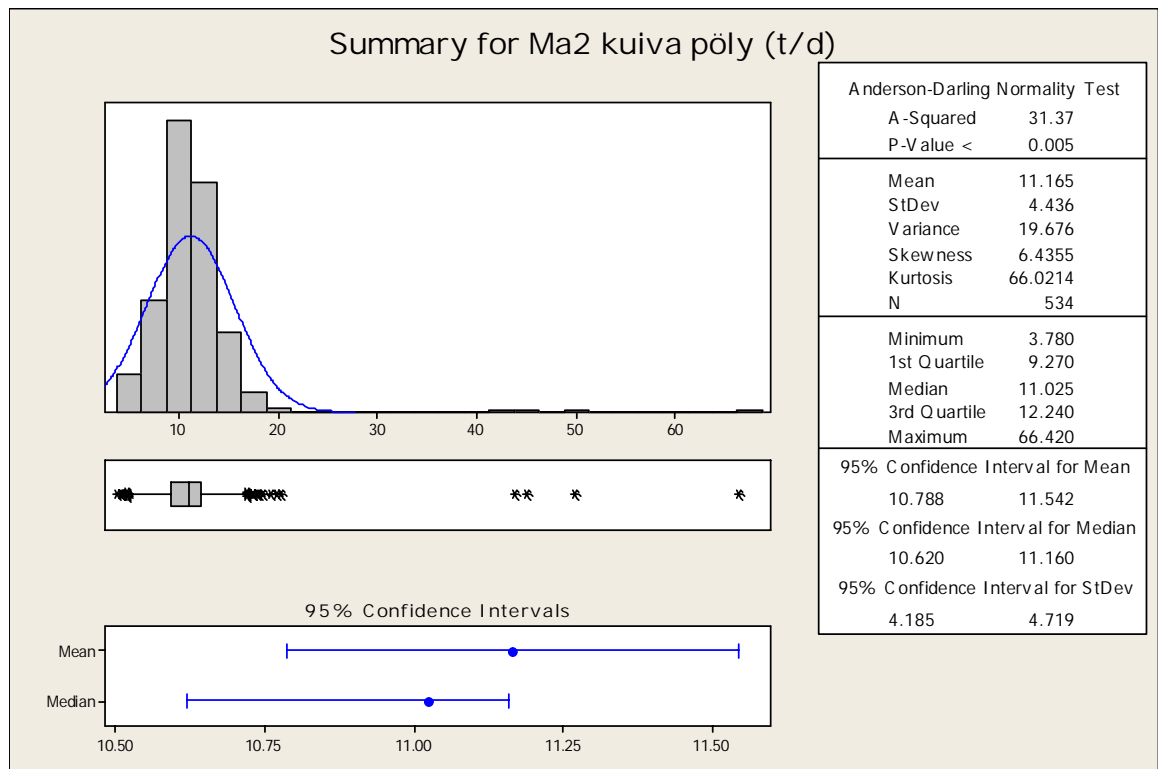


Kuva 55. Masuunin 1 tuotantoon suhteutetun kuivan pölyn määrän (kg/trr) jakauma ja jakauman tunnusarvot.

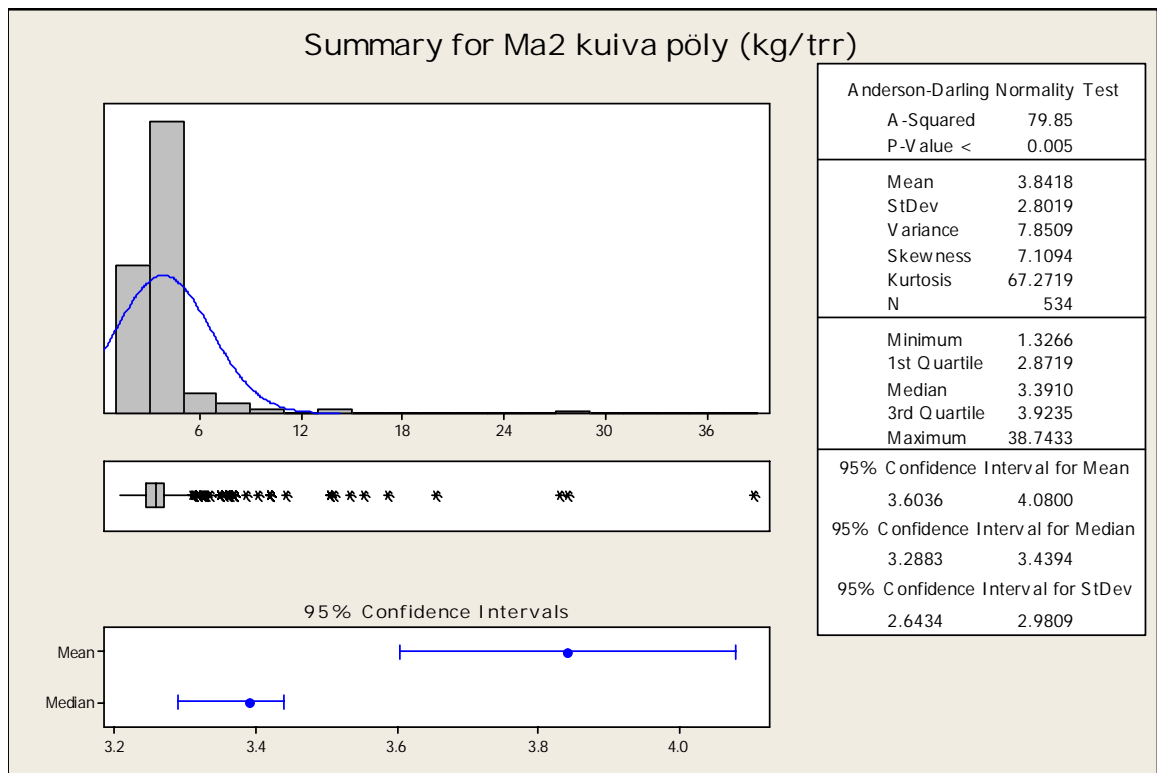
Masuunin 2 sintteri/pellettiajon pölymääriä arvioitiin samalla tapaa kuin masuunin 1. Datasta poistettiin nollapunnitukset ja jäljelle jääneistä arvoista arvioitiin pölymäärät. Pölymäärä arvioitiin nimenomaan kuivalle pölylle, sillä punnitustuloksessa on mukana noin 10 % kosteuspitoisuuden pöly. Näin masuunin 2 pölymääräksi saatiin 11,03 t/d (Kuva 56) ja tuotantoon suhteutettuna 3,39 kg/trr (Kuva 57). Molempien masuunien arvioidut referenssipölymäärät nähdään koottuna taulukossa 12.

**Taulukko 12. Molempien masuunien arvioidut referenssipölymäättä sintteri/pellettiajolla.**

| Pölymäärä/<br>Masuuni | Pölymäärä<br>[t/d] | Pölymäärä<br>[kg/trr] |
|-----------------------|--------------------|-----------------------|
| Masuuni 1             | 9,81               | 3,08                  |
| Masuuni 2             | 11,03              | 3,39                  |



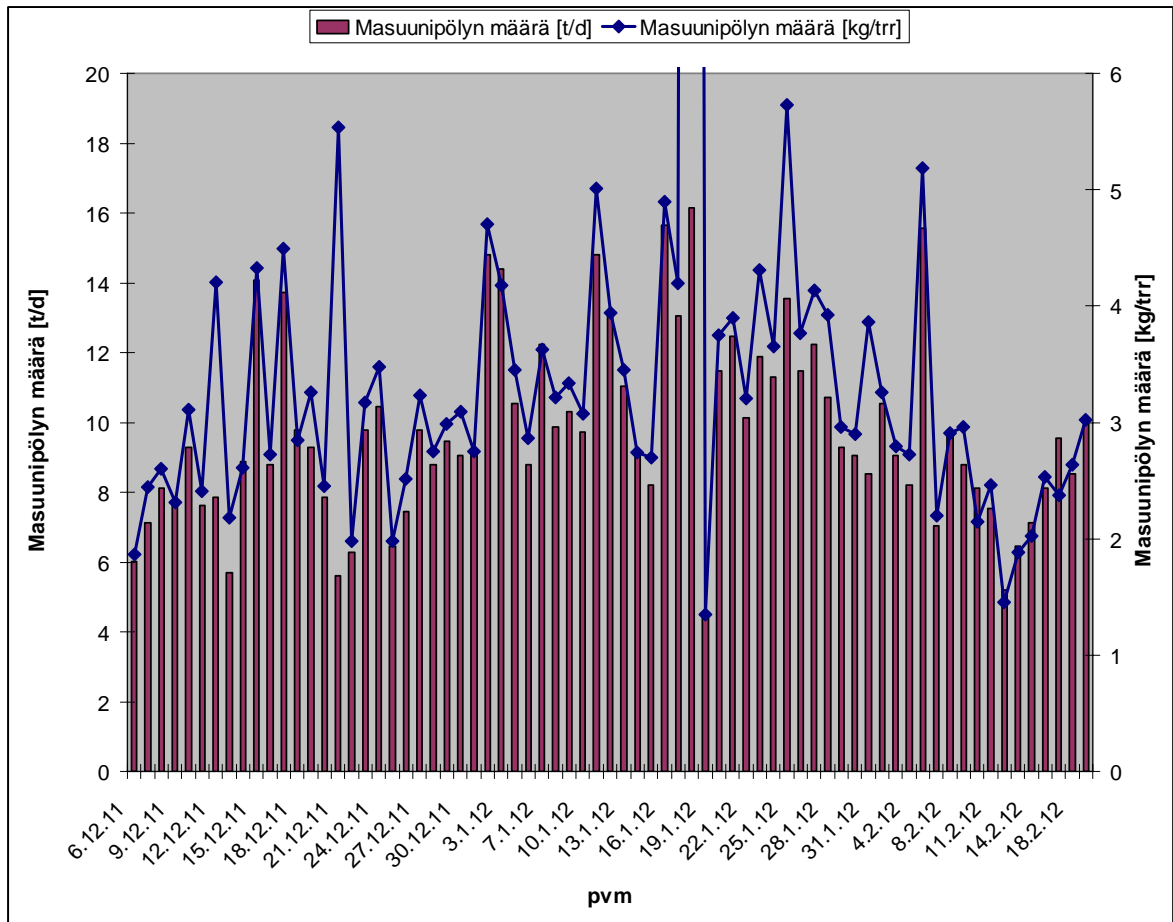
**Kuva 56. Masuunin 2 kuivan pölyn määrän (t/d) jakauma ja jakauman tunnusarvot.**



**Kuva 57. Masuunin 1 tuotantoon suhteutetun kuivan pölyn määrän (kg/trr) jakauma ja jakauman tunnusarvot.**

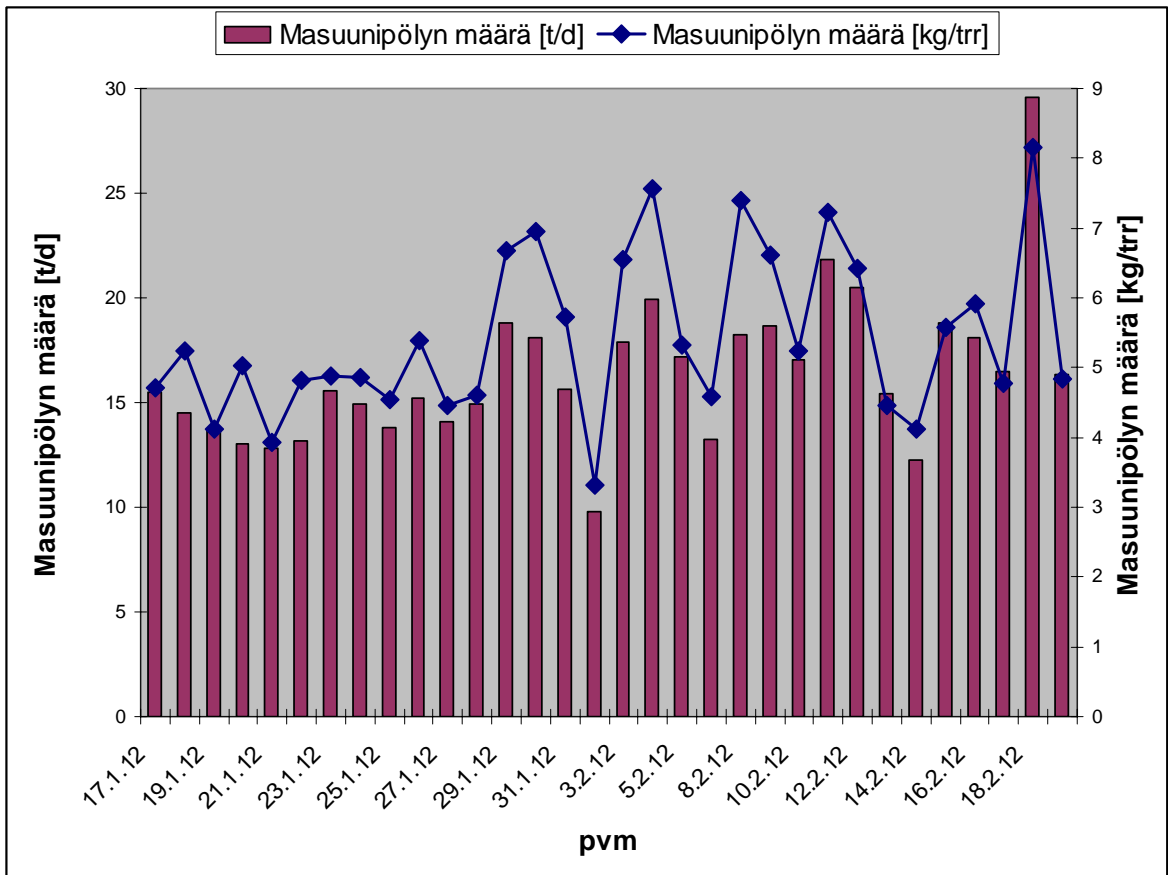
### 9.1.2. Pellettiajon pölymäärät

Masuuni 1 siirtyi 100 % pellettiajoon 8.12.2011 ja tätä edelsi lyhyt vaihe, jossa pelletti/sintteri-suhde panoksessa oli 70 %, tämän vuoksi pellettiajon pölymääriä tutkittaessa otetaan tarkasteltavaksi aikaväli 6.12.2011–19.2.2012. Pölylle tehtyjen analyysien perusteella havaitaan, että pöly on tarkastellulla aikavälillä ollut kosteudeltaan 16,3 %. Kosteuden määrä ja nollapunnitukset poistetaan datasta ja tutkitaan jäljelle jäävää kuivan pölyn osuutta (Kuva 58). Datalle tehdyn tilastollisen analyysin perusteella pölyä on pellettiajossa tullut keskimäärin 9,29 t/d, joka on tuotantoon suhteutettuna 3,03 kg/trr.



Kuva 58. Täyspellettiajon päivittäiset pölymäärät masuuni 1:llä tonneina sekä tuotantoon suhteutettuna.

Masuuni 2 siirtyi täyspellettiajioon vasta 16.1.2012, mutta tätä edelsi noin kahden viikon ajanjakso, jolloin pelletti/sinteri-suhde oli 60–70 %. Tämän työn puitteissa ei ehditty odottaa dataa pidemmältä aikaväliltä, valitaan tarkasteltavaksi ajanjaksoksi masuunin 2 pellettiajolle 16.1.2012–19.2.2012. Tästäkin datasta poistetaan kosteuden aiheuttama vääristymä sekä nollapunnitukset. Tutkitaan jäljelle jäävää osuutta, jolloin tutkittavaksi jää noin kuukauden mittainen ajanjakso (Kuva 59). Tälle datalle tehdyn tarkastelun perusteella pölyä on kertynyt keskimäärin 16,41 t/d, joka vastaa tuotantoon suhteutettuna 5,14 kg/trr.



**Kuva 59. Masuuni 2 päivittäiset pölymäärät täyspellettiajossa sekä tuotantoon suhteutettuna ajalta 16.1.–19.2.2012.**

Vertaamalla täyspellettiajon tuloksia määritettyihin referenssituloksiin saadaan taulukko 13. Taulukosta nähdään, että masuunin 1 pölymäärä ei ole mainittavasti muuttunut siirryttäessä täyspellettiajoon, mutta masuunin 2 pölymäärä on kasvanut merkittävästi (5,38 t/d, joka vastaa 1,75 kg/trr). Ilmiö on erikoinen, sillä molemmilla masuuneilla pölysäkit ovat identtiset, tosin masuunin 2 pölysäkki on toiminut hieman tehokkaammin myös sintteri/pellettiajossa.

**Taulukko 13. Sintteri/pellettiajon sekä täyspellettiajon pölymäärät molemmilla masuuneilla.**

| Pölymäärä/<br>Masuuni | Pölymäärä sintteri/pelletti-<br>ajossa |          | Pölymäärä 100 %<br>pellettiajossa |          |
|-----------------------|--|----------|-----------------------------------|----------|
|                       | [t/d]                                  | [kg/trr] | [t/d]                             | [kg/trr] |
| Masuuni 1             | 9.81                                   | 3.08     | 9.29                              | 3.03     |
| Masuuni 2             | 11.03                                  | 3.39     | 16.41                             | 5.14     |

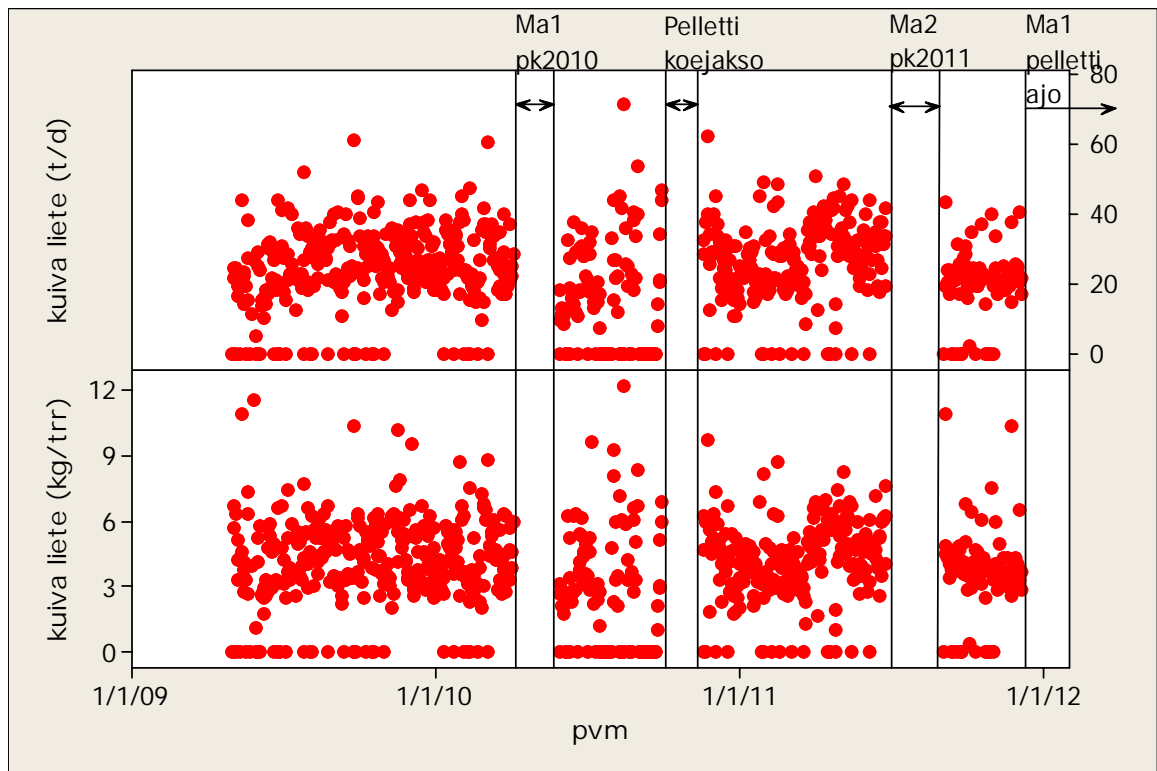


## **9.2. Masuuniliete**

Masuunilietteen määrän kehittymistä tutkitaan pölyjen tapaan historiadatan perusteella. Jotta saadaan todenmukainen arvio masuunikaasusta pesussa veteen siirtyvästä kiintoaineksen määrästä, täytyy lietteen määrästä poistaa veden määrä. Kuivatun lietteen kosteuspitoisuus vaihtelee linkojen ajoparametrien mukaan ja siksi myös tutkitaan, onko kosteuspitoisuus normaalijakautunut. Normaalijakautunutta muuttujaa voidaan tarkastella keskiarvon avulla, mutta ei-normaalijakautunutta muuttujaa tarkastellaan mediaanin avulla.

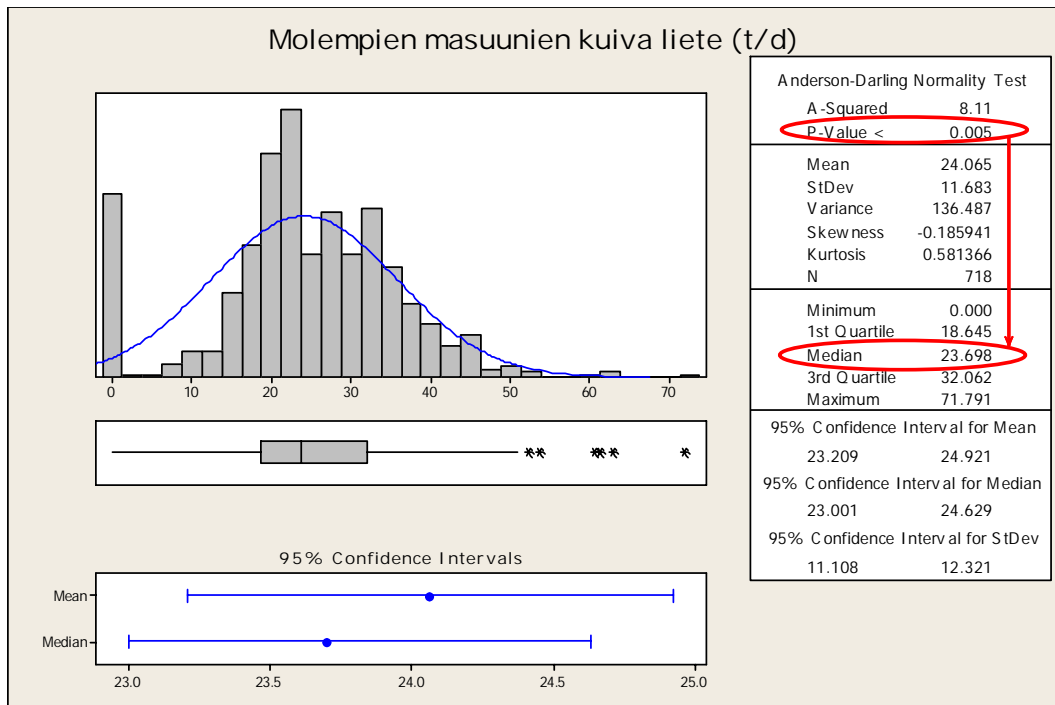
### ***9.2.1. Referenssin määrittäminen***

Koska molempien masuunien pesuvesien käsittely on yhteinen, menevät lietteet samaan paikkaan ja on vaikea luotettavasti arvioida, paljonko yksi masuuni tuottaa lietettä. Asiaa voi periaatteessa lähestyä kahdella tapaa: tutkitaan lietemääriä, kun toinen masuuni on ollut pysäkissä tai tutkitaan lietemääriä molempien masuunien käydessä. Toinen masuuneista on ollut pysäkissä peruskorjauksissa, eli masuuni 1 vuonna 2010 (4.4.–27.5.) ja masuuni 2 vuonna 2011 (26.6.–1.9.). Toisaalta, mikäli tutkitaan lietemääriä molempien masuunien käynnissä ollessa, dataa saadaan pidemmältä aikaväliltä.

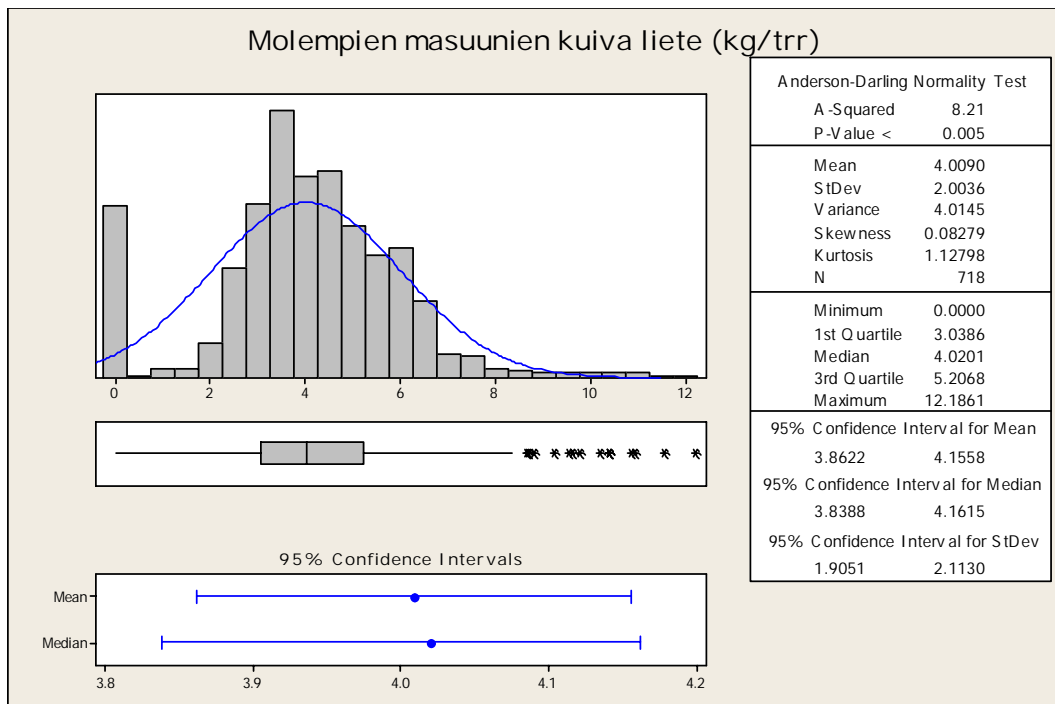


**Kuva 60. Syntynyt kokonaislietemäärä molemmilta masuuneilta.**

Arvioidaan aluksi muodostuvaa lietemäärää molempien masuunien ollessa käynnissä. Aivan aluksi poistetaan datasta ylimääräisiä lietteen nollamääriä. Luotettavasti voidaan poistaa nollat, jotka ovat perättäisiltä päiviltä, sillä tuolloin liete on suurella todennäköisyydellä pumpattu lietteenkuivauslaitoksen ohi. Kun tämä on tehty, tutkitaan lietemäärien jakaumien tunnusarvoja (kuva 61 ja kuva 62). Kuvista nähdään Anderson-Darling'n normaalijakauman testi, jonka p-arvo (tässä  $<0,005$ ) kertoo, ettei lietemäärä ole normaalijakautunut ja tällöin mediaani kuvaa parhaiten jakauman tyypillistä arvoa. Näiden tulosten perusteella voidaan arvioida, että molempien masuunien tuottama kuiva lietemäärä sintteri/pellettiajossa on ollut 23,7 t/vrk, mikä on tuotantoon suhteutettuna 4,02 kg/trr.



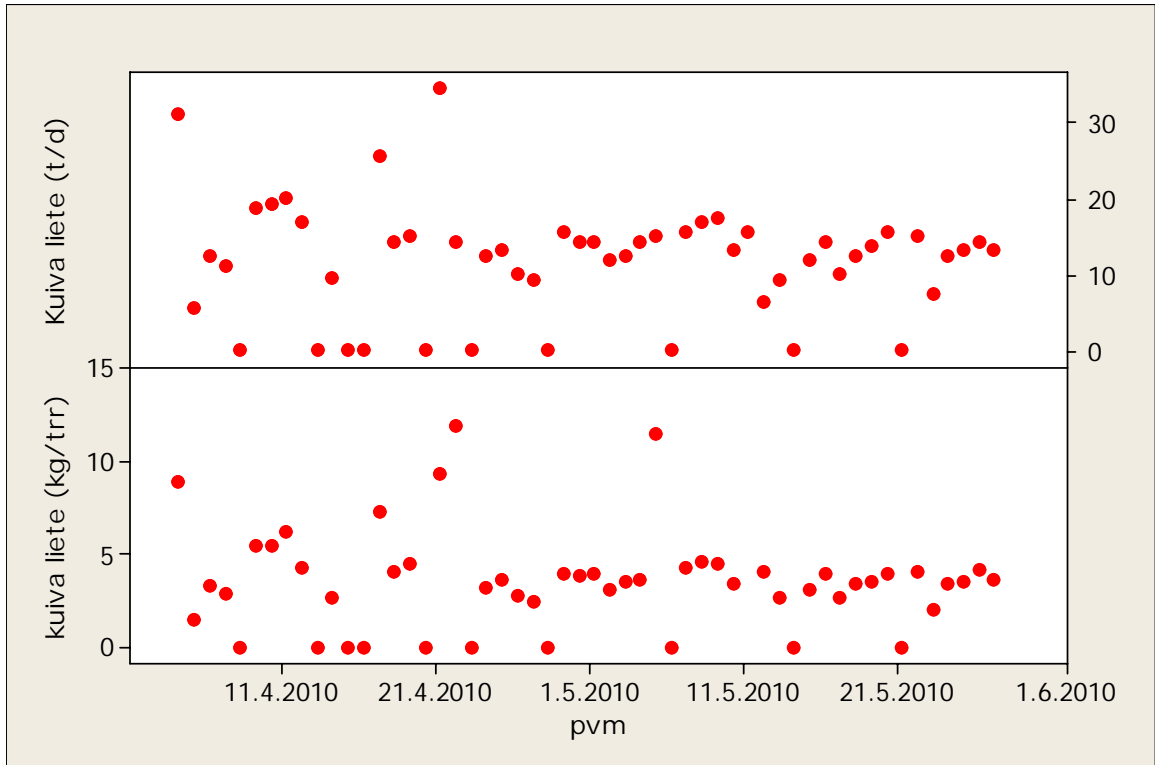
**Kuva 61. Molempien masuunien tuottaman kuivan lietteen jakauman tunnusarvot.**



**Kuva 62. Molempien masuunien tuottama lietemäärä suhteutettuna raakarautatuotantoon.**

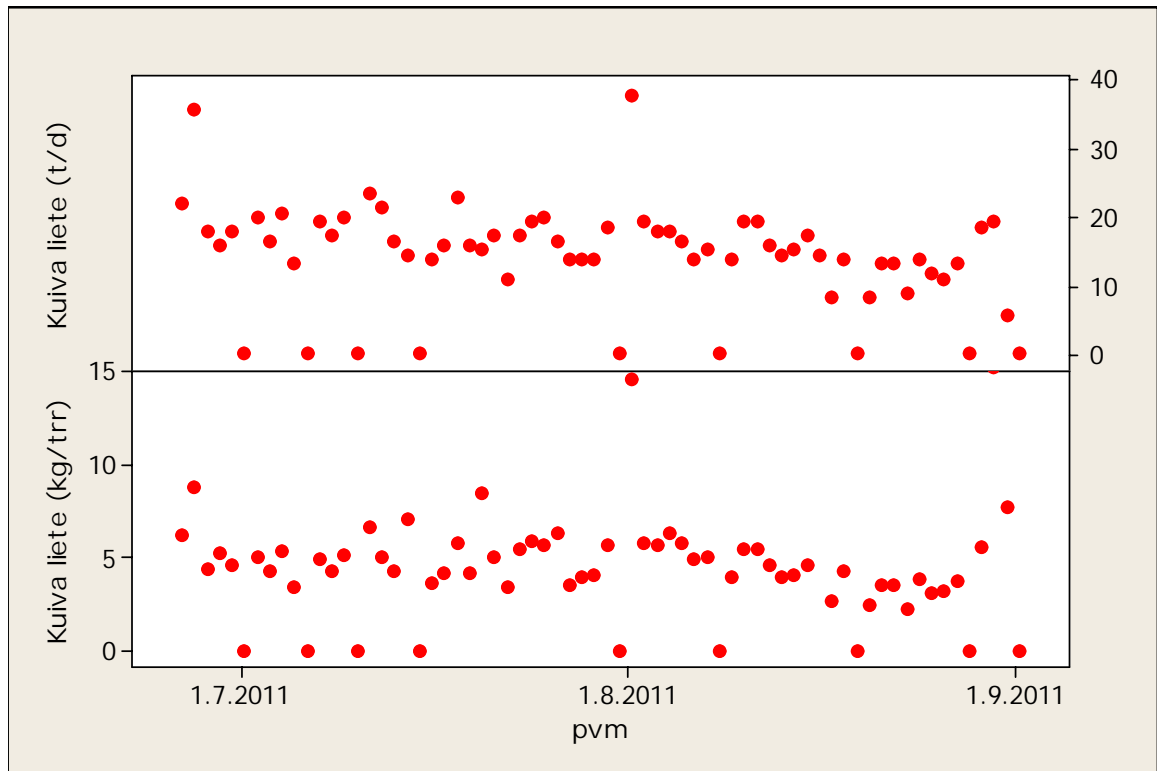
Sen lisäksi, että tyydyttäisiin tutkimaan lietemääriä, kun molemmat masuunit ovat olleet käynnissä, tutkitaan lietemääriä vain toisen masuunin ollessa käynnissä. Aluksi arvioidaan masuunin 2 tuottama lietemäärä, kun masuuni 1 oli peruskorjauksessa. Kuva 63 esittää

masuunin 2 lietemäärät kyseisellä ajanjaksolla. Tutkitaan näiden lietemäärien jakaumien tunnusarvoja. Tilastollinen analysointi osoittaa, etteivät lietemäärät noudata normaalijakaumaa ja siten arvioidaan, että masuunin 2 tuottama kuiva lietemäärä on sintteri/pellettiajossa ollut 13,1 t/vrk, mikä tuotantoon suhteutettuna vastaa 3,54 kg/trr.



**Kuva 63. Ma2 kuivan lietteen määrät (Ma1 pk2010).**

Arvioidaan nyt masuunin 1 tuottamaa lietemäärää sintteri/pellettiajossa, kun masuuni 2 oli peruskorjauksessa vuonna 2011. Kuva 64 esittää masuunin 1 kuivaa lietemäärää kyseisellä ajanjaksolla. Tutkittaessa lietemäärien jakaumien tunnusarvoja, havaitaan, etteivät lietemäärät tässäkään tapauksessa ole normaalijakautuneita. Näin ollen voidaan arvioida masuunin 1 tuottaman kuivan lietemäärän olleen sintteri/pellettiajossa 15,5 t/vrk, mikä tuotantoon suhteutettuna vastaa 4,48 kg/trr.



**Kuva 64. Ma1 kuivan lietteen määrät (Ma2 pk2011).**

Voidaan myös tutkia dataa, jossa on yhdistettynä masuuni 1 ja masuuni 2 tuottamat kuivat lietemäärät, kun vain yksi masuuni on ollut tuotannossa (1. yhdistetään kaksi edellistä tapausta). Tällöin arvioksi yhden masuunin tuottamista lietemääristä saadaan 14,4 t/vrk, mikä vastaa 3,99 kg/trr. Tuotantoon suhteutettu määrä 3,99 kg/trr on hyvin lähellä arvioita lietemäärästä, kun molemmat masuunit ovat olleet käynnissä (tällöin 4,02 kg/trr).

Havaitaan, että yhden masuunin tuottaman lietemäärän arvioiminen tuottaa lopulta neljä eri lopputulosta, joita voidaan pitää referenssinä, kun tarkastellaan pellettiajon lietemääriä. Kerätään lasketut arviot lietemääristä taulukkoon (Taulukko 14).

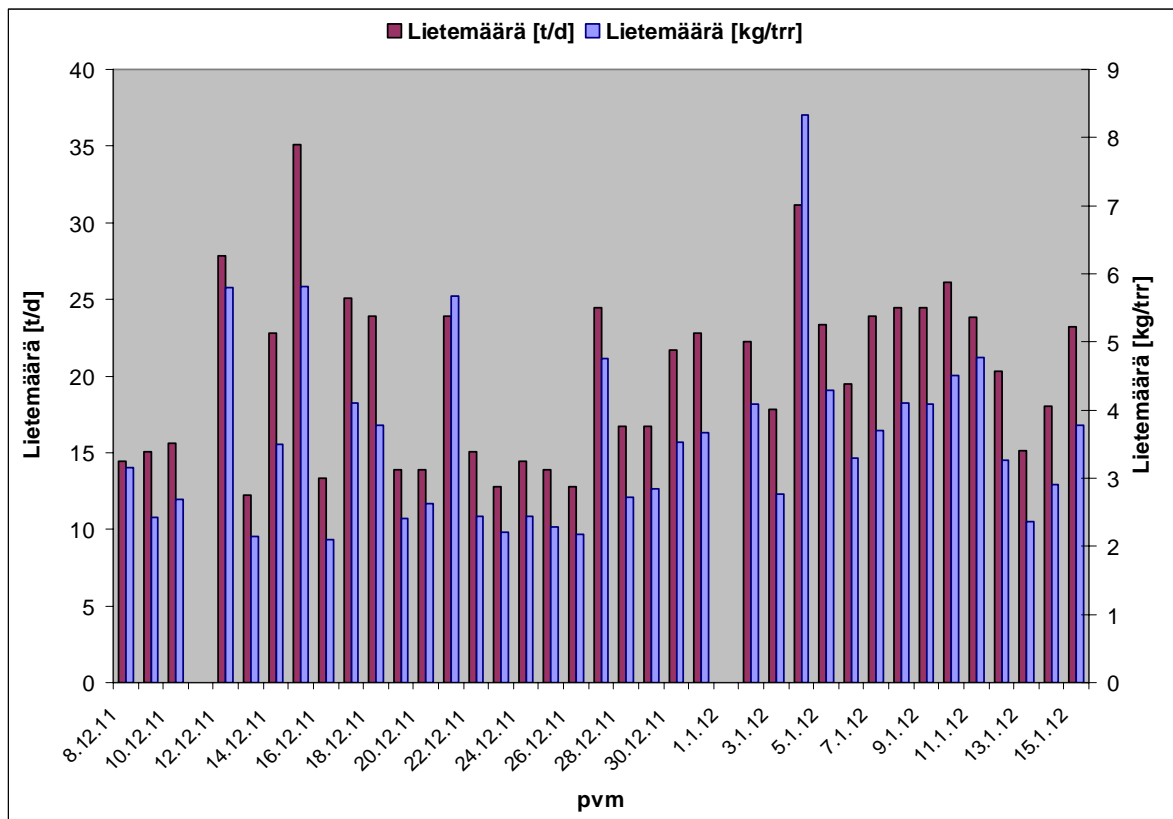
**Taulukko 14. Historiadatasta tilastollisesti referenssiksi arvioidut lietemäärät sintteri/pellettiajolle.**

| Lietemäärä/<br>Arvioitu tapauksesta | t/vrk              |                     | kg/trr |
|-------------------------------------|--------------------|---------------------|--------|
|                                     | Yhdelle masuunille | Kahdelle masuunille |        |
| 1. Molemmat masuunit käynnissä      | 11.85              | 23.7                | 4.02   |
| 2. Masuuni 2 käynnissä              | 13.1               | 26.2                | 3.54   |
| 3. Masuuni 1 käynnissä              | 15.5               | 31                  | 4.48   |
| 4. Kohdat 2 & 3 yhdistettynä        | 14.4               | 28.8                | 3.99   |
| k.a.                                | 13.71              | 27.43               | 4.01   |

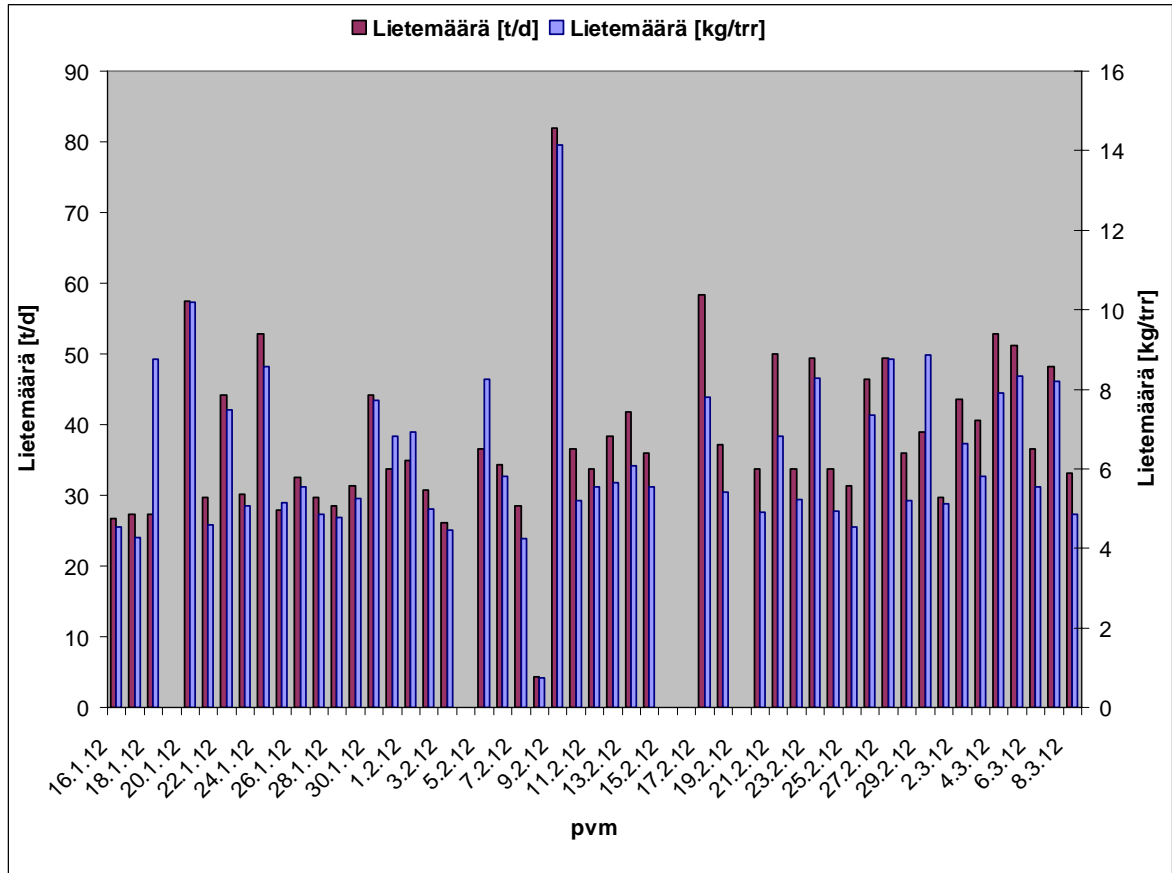
### 9.2.2. Pellettiajon lietemäärät

Koska molemmilla masuuneilla ei yhtä aikaa siirrytty täyspellettiajioon, tarkastellaan pellettiajon vaikutuksia lietemäärään kahdessa vaiheessa. Aluksi masuuni 1 siirtyi täyspellettiajioon 8.12.2011 ja masuuni 2 16.1.2012. Tästä johtuen tarkastellaan lietemääriä välillä 8.12.2011–16.1.2012 ja tästä eteenpäin 8.3.2012 saakka. Saatuja arvioita lietemäärästä pellettiajolla verrataan referenssiarvioihin, jolloin voidaan päätellä lietemäärän kehittyminen siirryttäessä sintteri/pellettiajosta täyspellettiajioon.

Lietemäärien tarkastelussa on huomioitu lietteen sisältämän veden määrä, joka on poistettu määrästä ja tässä kappaleessa puhutaan kuivasta lietteestä. Lietteestä on ollut tarkastelujaksolla 41,9 %. Lietemäärät tarkasteltavilla ajanjaksoilla nähdään kuvassa 65 ja kuvassa 66.



Kuva 65. Lietemäärät masuunin 1 ollessa täyspellettiajossa 8.12.2011 – 15.1.2012.



**Kuva 66. Lietemäärät molempien masuunien ollessa täyspellettiajossa 16.1. – 8.3.2012.**

Tilastollinen tarkastelu osoittaa, että aikavälillä 8.12.2011 – 15.1.2012 lietemäärä on ollut keskimäärin 19,48 t/d, joka tuotantoon suhteutettuna vastaa 3,27 kg/trr. Aikavälillä 16.1. – 8.3.2012 lietemäärä on ollut keskimäärin 33,70 t/d, joka tuotantoon suhteutettuna vastaa 5,54 kg/trr. Arviot lietemääristä niin sintteri/pellettiajolta kuin täyspellettiajolta on esitetty taulukossa 15. Lietemäärien arviointiin käytettyjen ajanjaksojen keskimääräiset rautatuotantomäärät nähdään taulukossa 16. Pellettikoejakson perusteella odotettiin lietemäärän kaksinkertaistuvan, mutta tässä kappaleessa esitettyjen tulosten perusteella lietemäärä ei ole käyttäytynyt odotetulla tavalla.

**Taulukko 15. Historiadatasta tilastollisesti arvioidut lietemäärät sintteri/pelletti- sekä täyspellettiajossa.**

|  | Lietemäärä/<br>Arvioitu tapauksesta | t/vrk              |                     | kg/trr      |
|--|-------------------------------------|--------------------|---------------------|-------------|
|  |                                     | Yhdelle masuunille | Kahdelle masuunille |             |
| Molemmat masuunit<br>sintteri/pellettiajossa | 1. Molemmat masuunit käynnissä      | 11.85              | <b>23.7</b>         | <b>4.02</b> |
|  | 2. Masuuni 2 käynnissä              | <b>13.1</b>        | 26.2                | <b>3.54</b> |
|  | 3. Masuuni 1 käynnissä              | <b>15.5</b>        | 31                  | <b>4.48</b> |
|  | 4. Kohdat 2 & 3 yhdistettynä        | <b>14.4</b>        | 28.8                | <b>3.99</b> |
|  | k.a.                                | 13.71              | 27.43               | 4.01        |
| Ma1 pelletillä                               | 5. Molemmat masuunit käynnissä      | 9.74               | <b>19.5</b>         | <b>3.27</b> |
| Ma1&2 pelletillä                             | 6. Molemmat masuunit käynnissä      | 16.85              | <b>33.7</b>         | <b>5.54</b> |

**Taulukko 16. Lietemäärien arviointitapausten keskimääräiset rautatuotantomäärät.**

| Lietemäärän arviointitapaus | Keskimääräinen rautatuotanto [t/d] |           |          |
|-----------------------------|------------------------------------|-----------|----------|
|                             | Masuuni 1                          | Masuuni 2 | Yhteensä |
| 1                           | 3178.9                             | 3235.8    | 6414.7   |
| 2                           | 0                                  | 3660.8    | 3660.8   |
| 3                           | 3526                               | 0         | 3526     |
| 5                           | 3090.4                             | 2906.8    | 5997.2   |
| 6                           | 3202.0                             | 3067.6    | 6269.6   |

Tässä kappaleessa on arvioitu masuunilietteen määrää useassa eri tapauksessa. Tulosten valossa vaikuttaisi siltä, että masuunin 1 ollessa tuotannossa (Taulukko 15, kohta 1) lietettä muodostuu noin 1 kg/trr enemmän kuin silloin kun masuuni 2 on ollut tuotannossa (Taulukko 15, kohta 2). Nämä kohdat yhdistämällä ja tutkimalla kaikkien kohtien lietemääriä, havaitaan, että sintteri/pellettiajolle luotettava arvio lietemäärästä on kohdan 1 tulos 4,02 kg/trr. Tämän työn puitteissa suoritetun seurannan perusteella molempien masuunien siirryttyä täyspellettiajoon lietemäärä on 5,54 kg/trr. Tämä tarkoittaa sitä, että siirryttäessä sintteri/pellettiajosta täyspellettiajoon kuivan lietteen määrä on noussut 1,52 kg/trr. Voitaneen todeta, että pelättyä lietemäärän kaksinkertaistumista ei toistaiseksi ole tapahtunut. Nähtäväksi jää, miten lietemäärä kehittyy brikettipanostuksen myötä.



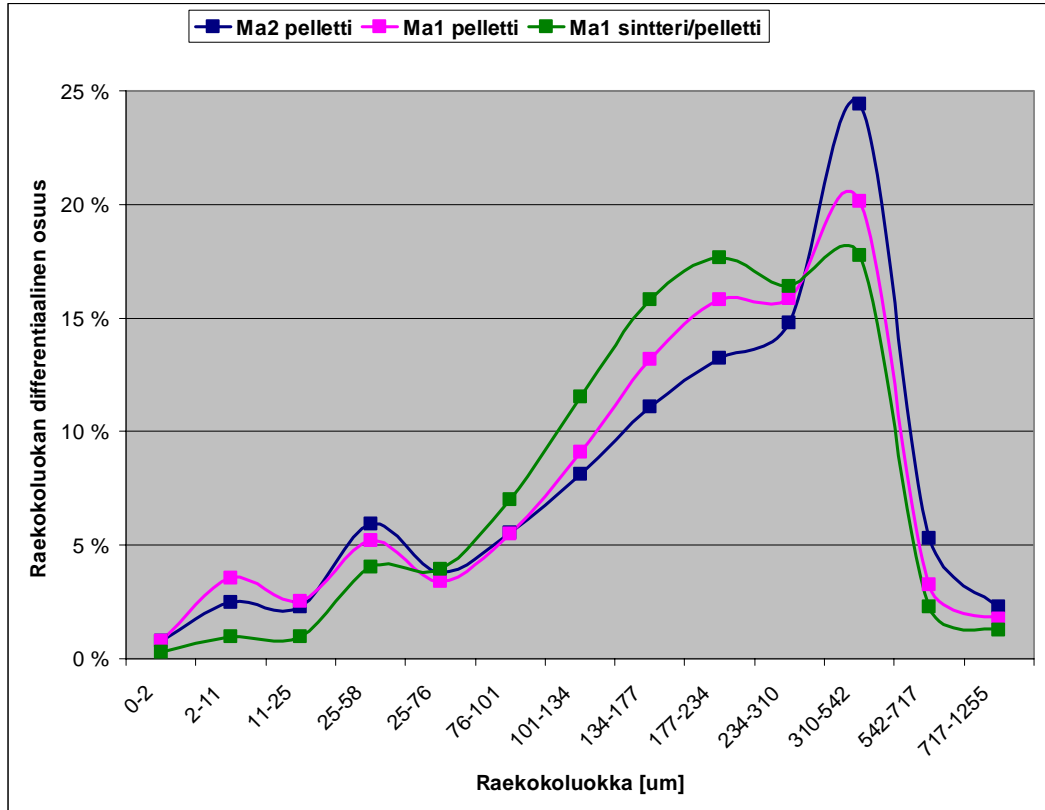
## 10. RAEKOKOJAKAUMAT

Masuunipölyn ja -lietteen raekokojakaumia tutkittiin coulter-counter analyysillä. Analyysi antaa tutkittavan materiaalin differentiaalisen ja kumulatiivisen raekokojakauman. Raekokojakauman avulla saadaan tietoa siitä, mitä tapahtuu masuunikaasun mukana kulkevalle pölylle, kun raaka-aine muuttuu kokonaan pelletille. Toisaalta pölyn ja lietteen raekokojakaumaa seuraamalla voidaan arvioida, mikä osa pölyistä poistuu primäärikaasunpuhdistuksessa ja mikä osa märkäpesussa.

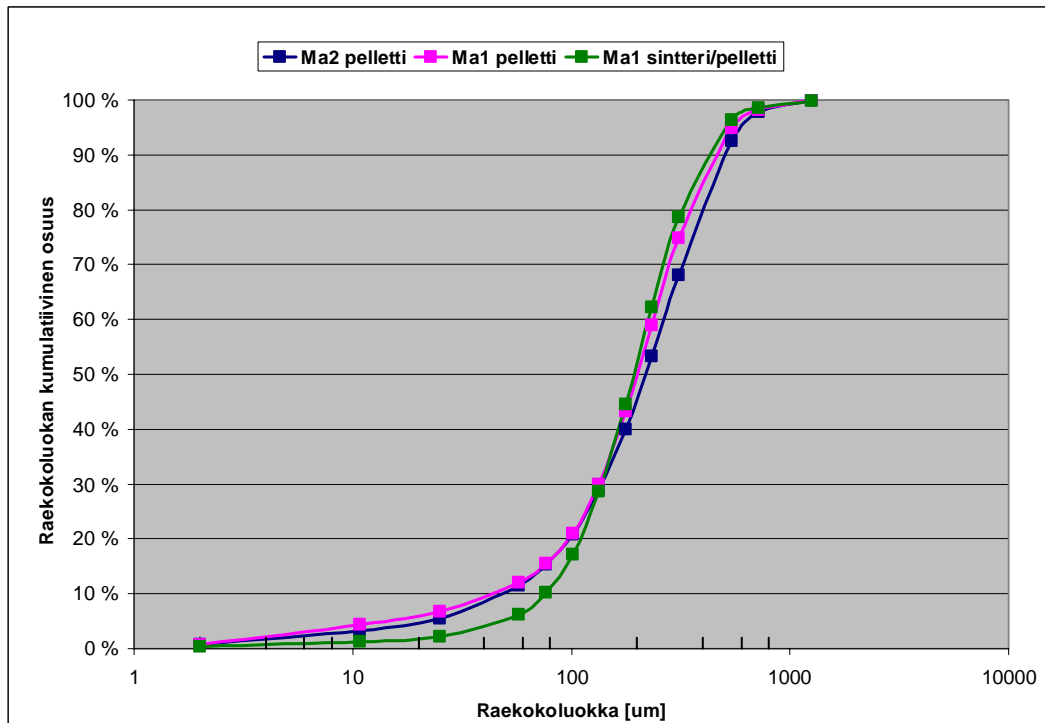
### 10.1. Masuunipöly

Masuunipölyn raekokojakauma määritettiin viikkonäytteestä sintteri/pellettiajossa ja myöhemmin täyspellettiajossa. Sintteri/pellettiajon pölyn raekokojakauma on tärkeä referenssitieto, jotta voidaan päätellä raaka-ainepohjan muutoksen vaikutus pölyihin ja sitä kautta kaasunpuhdistustehoon.

Masuunin pölysäkin pölyn raekokojakaumat sintteri/pelletti- ja täyspellettiajossa nähdään kuvassa 67 (differentiaalinen jakauma) ja kuvassa 68 (kumulatiivinen jakauma). Kuvista nähdään, että siirryttäessä täyspellettiajoon pölysäkkiin jää suhteellisesti enemmän hienoa fraktiota (alle 58  $\mu\text{m}$ ) ja karkeaa (310 – 717  $\mu\text{m}$ ), mutta vastavuoroisesti sintterijoa vähemmän fraktiota 76 – 310  $\mu\text{m}$ . Masuunien välillä pölysäkkien raekokojakaumissa ei ole suuria eroja, joskin merkittävimmät erot löytyvät fraktioista 177 – 234  $\mu\text{m}$  (masuuni 1:llä enemmän) ja 310 – 542  $\mu\text{m}$  (masuuni 2:lla enemmän).



Kuva 67. Masuuni 1 ja 2 pölysäkin pölyn differentiaaliset raekokojakaumat pellettiajolta sekä sintteri/pellettiajolta (vain Ma1).

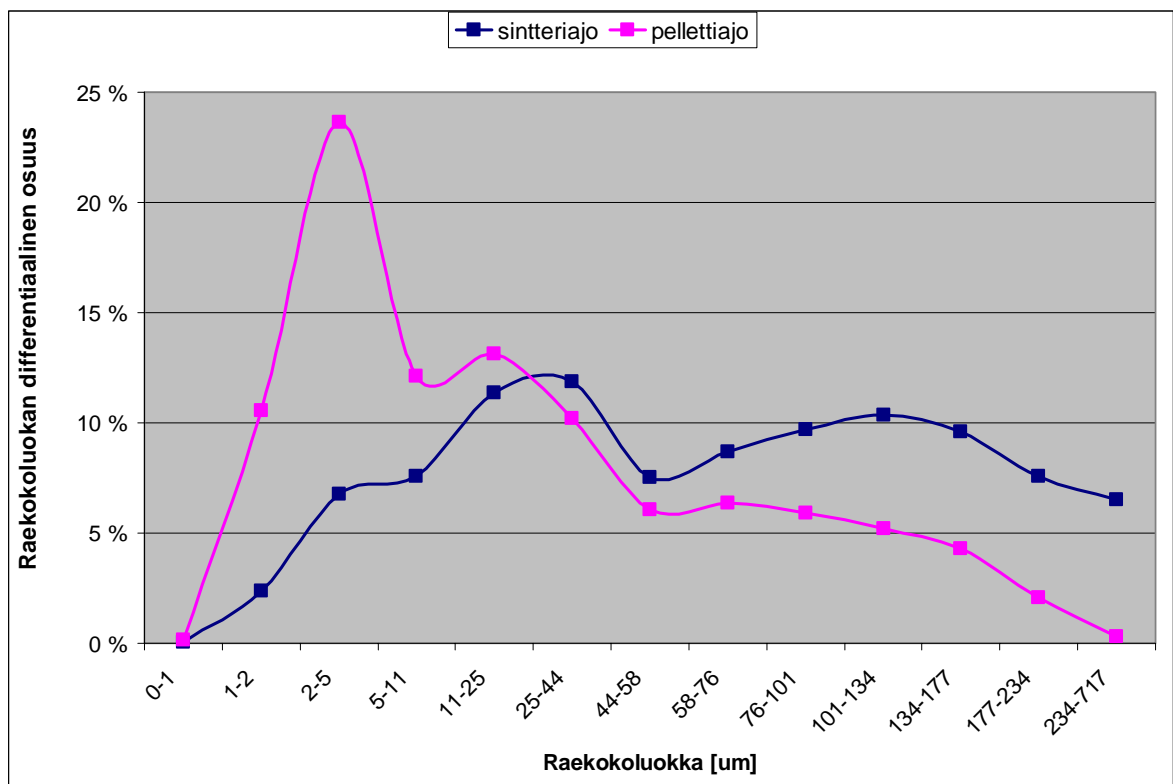


Kuva 68. Masuuni 1 ja 2 pölysäkin pölyn kumulatiiviset raekokojakaumat pellettiajolta sekä sintteri/pellettiajolta (vain Ma1).

## 10.2. Masuuniliete

Masuunilietteen raekokojakauma määritettiin seurannan aikana sintteri/pellettiajosta lähtien kuivatusta lietteestä ja lietekourusta otetusta näytteestä. Sintteri/pellettiajon aikana lietekourusta otettiin keräilynäytteet viikoilta 46 ja 47 referenssiksi ja myöhemmin täyspellettiajolta viikoilta 1, 2, 3 ja 4. Kuivatun masuunilietteen viikkonäytteestä raekokojakauma määritettiin viikosta 36 eteenpäin.

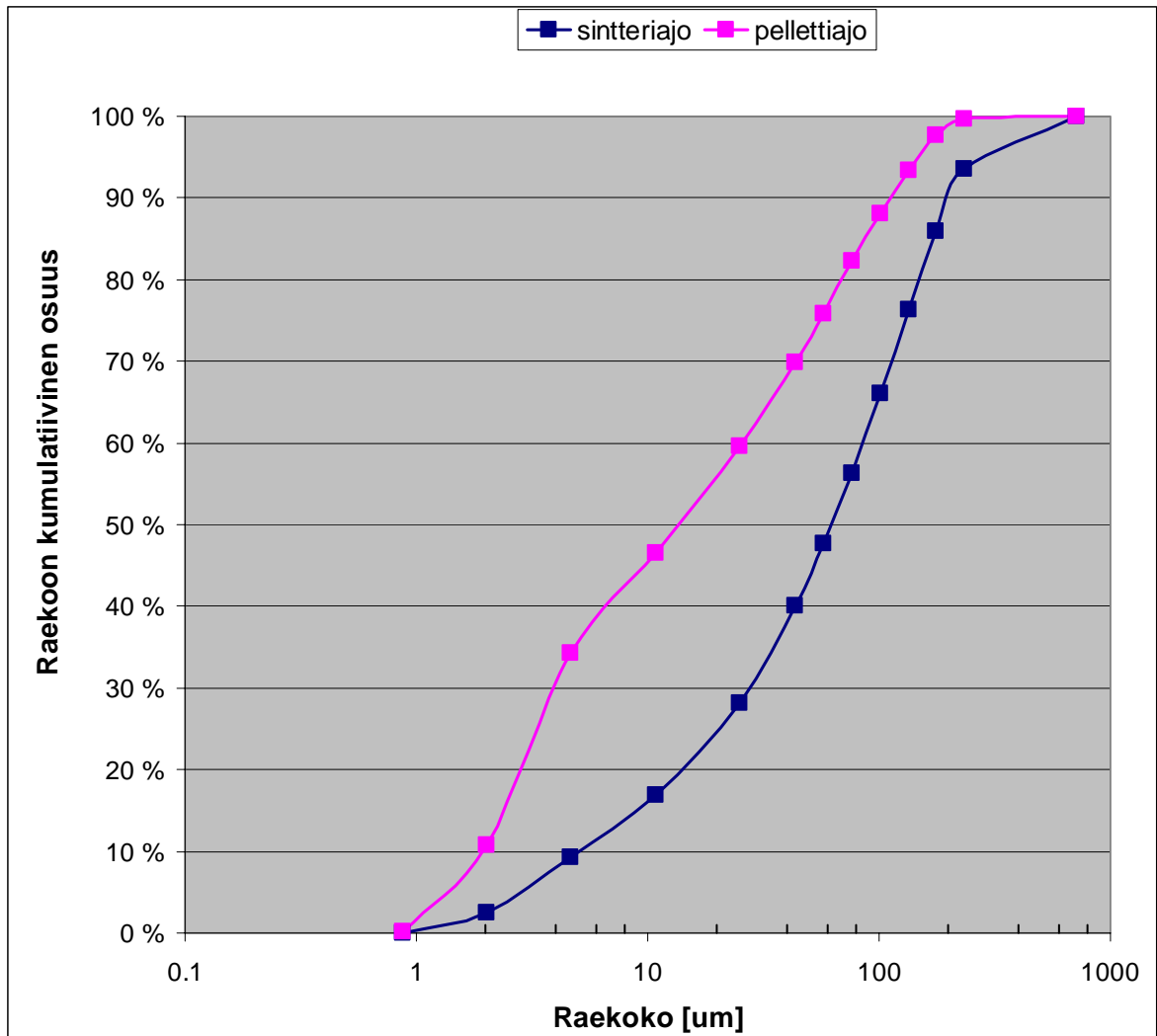
Panosmuutoksen vaikutusta lingottun lietteen raekokojakaumiin tutkittiin seuraamalla viikoittain kerätyn näytteen jakaumia. Viikoittaisista näytteistä ajetut raekokoanalyysit yhdistettiin keskiarvollisiksi, jolloin saadaan hyvä kuva panosmuutoksen vaikutuksesta lietteisiin. Sintteri/pellettiajon ja täyspellettiajon differentiaaliset ja kumulatiiviset raekokojakaumat nähdään kuvassa 69 ja kuvassa 70.



Kuva 69. Sintteri/pellettiajon ja pellettiajon lietteen differentiaaliset raekokojakaumat.

Lietteen differentiaalisesta raekokojakaumasta (Kuva 69) nähdään, että panosmateriaalin muutoksella on merkittävä vaikutus lietteen laatuun. Pellettiajossa lietteeseen tulee

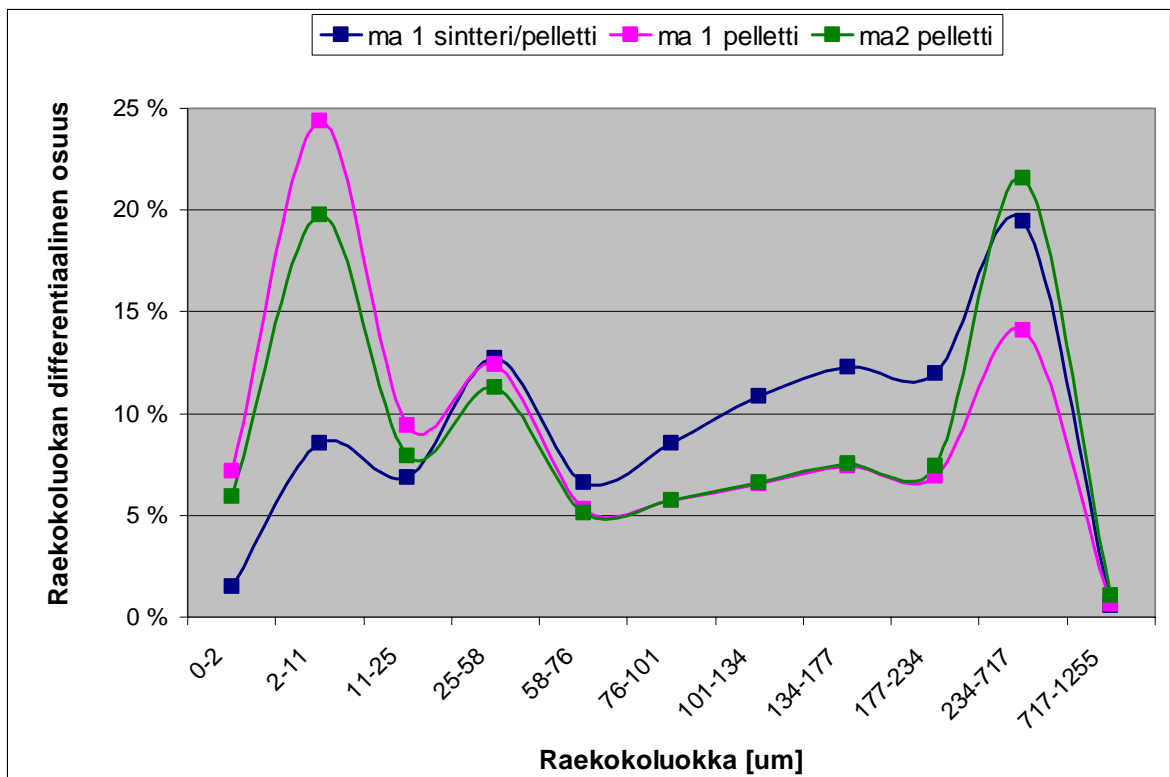
merkittävästi enemmän hienoainesta (alle 11  $\mu\text{m}$ ) ja tätä vastoin karkeamman fraktion osuus lietteessä pienenee. Edellä mainitun tilanteen näkee varsin hyvin myös kumulatiivisen raekokojakauman kuvaajasta (Kuva 70). Kyseisestä kuvasta voidaan lukea, että pellettiajossa alle 10  $\mu\text{m}$  fraktio muodostaa n. 45 % koko lietteestä kun sintteri/pellettiajossa sama fraktio muodostaa vain n. 15 % koko lietteestä. Karkeassa fraktiossa havaitaan samainen ilmiö, eli pellettiajossa yli 100  $\mu\text{m}$  fraktiota on vain noin 12 % ja sintteri/pellettiajossa yli 100  $\mu\text{m}$  fraktiota oli noin 35 %. Oletetulla tavalla panosmuutoksen vaikutus havaittiin paljon selvemmin lietteessä kuin pölyssä.



Kuva 70. Masuunilietteiden kumulatiivinen raekokojakauma sinteri/pelletti ja pellettiajossa.

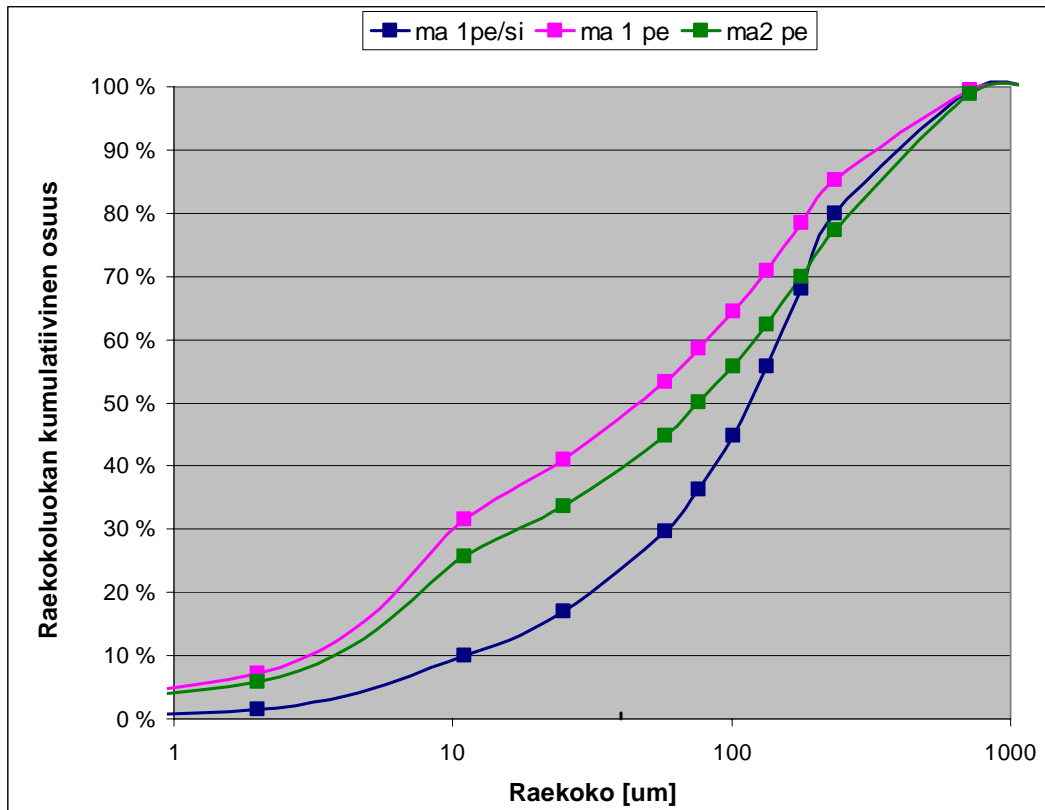
### 10.3. Masuunin kokonaispölyn raekokojakauma ja pölysäkin erotustehokkuus

Pölyn ja lietteen raekokoanalyysien perusteella sekä käyttäen hyväksi pölyjen ja lietteen kvantitatiivisia arvioita voidaan luoda arvio masuunissa muodostuvan pölyn kokonaisjakaumasta. Tätä tietoa varten yhdistetään pölyjen ja lietteiden raekokojakauma määrätietoihin, jotka esitetään kappaleessa 9 (s.99). Masuunissa muodostuvan kokonaispölyn arvioidut raekokojakaumat nähdään kuvassa 71 ja kuvassa 72. Kun on laskettu kokonaispölyn raekokojakauma, voidaan pölyn raekokojakauman perusteella arvioida pölysäkin erotustehokkuuden kuvaaja partikkelikoon funktiona. Laskennassa on oletettu masuunin 1 pölyntuotannoksi si/pe-ajossa 3,08 kg/trr ja lietetuotannoksi 4,02 kg/trr. Pellettiajossa pölyntuotannoksi masuunilla 1 on oletettu 3,03 kg/trr ja masuunilla 2 5,14 kg/trr. Lietetuotannoksi pellettiajossa oletettiin molemmilla 5,54 kg/trr. (ks. Taulukko 13 s.104 ja Taulukko 15 s.112)

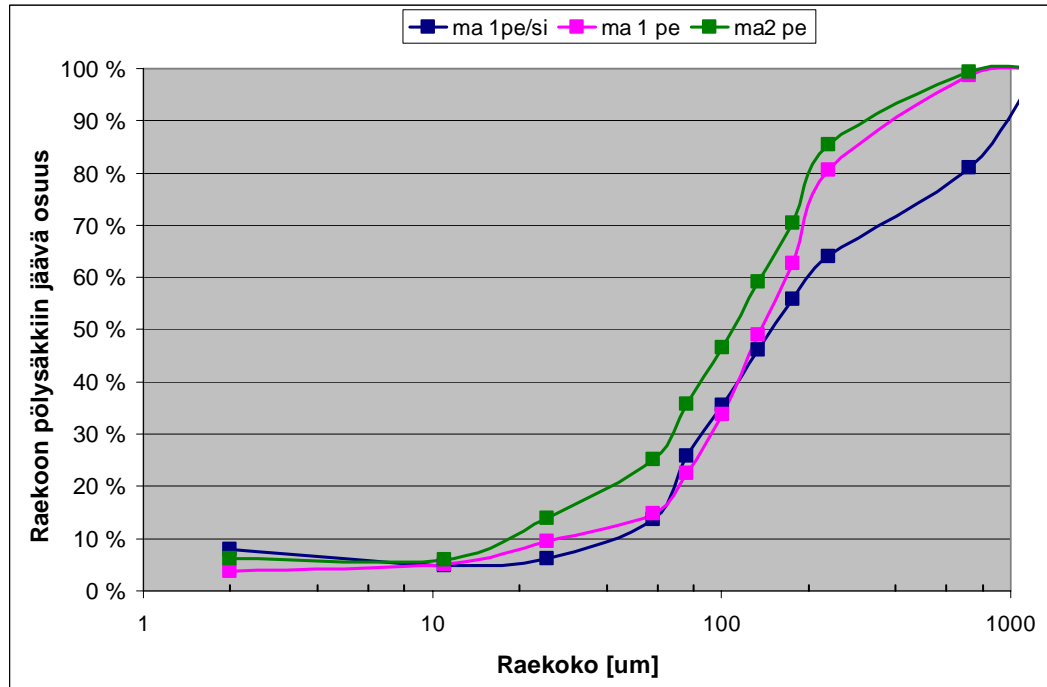


Kuva 71. Masuunissa muodostuvan kokonaispölyn arvioitu differentiaalinen raekokojakauma sintteri/pelletti- (vain ma1) sekä pellettiajossa.

Kokonaispölyn differentiaalisesta raekokojakaumasta nähdään, että masuunissa muodostuvan pölyn hienon fraktion osuus kasvaa merkittävästi siirryttäessä pellettiajoon, mutta sitä vastoin fraktiota 58–234  $\mu\text{m}$  on suhteessa vähemmän kuin sintteri/pellettiajossa. Mielenkiintoinen on pellettiajossa havaittava ero masuunien välillä. Masuuni 1 vaikuttaisi tuottavan viitisen prosenttiyksikköä enemmän fraktiota 2–11  $\mu\text{m}$  ja toisaalta vajaa kymmenen prosenttiyksikköä vähemmän fraktiota 234–717  $\mu\text{m}$ . Kokonaispölyn kumulatiivisen raekoon jakaumasta (Kuva 72) nähdään, että masuunien käyrät ovat pellettiajossa keskenään samanmuotoiset, mutta masuunin 2 pöly on karkeampaa (käyrä siirtynyt alaspäin suhteessa Ma1:n käyrään). Sintteri/pellettiajoon verrattuna nähdään selvästi, että pellettiajossa muodostuu suhteellisesti enemmän alle 100  $\mu\text{m}$  fraktiota ja pellettiajon käyrissä on selvää nousua 10  $\mu\text{m}$  fraktiolla.



Kuva 72. Masuunissa muodostuvan kokonaispölyn arvioitu kumulatiivinen raekokojakauma sintteri/pelletti- (vain ma1) sekä pellettiajossa.



**Kuva 73. Pölysäkkien erotustehokkuuden kuvaajat partikkelikoon funktiona pe/si-ajossa (vain ma1) ja täyspellettiajossa.**

Pölysäkkien erotustehon kuvaajasta (kuva 73) voidaan lukea pölysäkin leikkauskoko sintteri/pellettiajossa (vain ma1) sekä täyspellettiajossa. Kuvan 73 perusteella masuunin 1 pölysäkin leikkauskoko on sintteri/pellettiajossa ollut noin 150  $\mu\text{m}$  ja pellettiajossa noin 135  $\mu\text{m}$ . Masuunin 2 pölysäkin leikkauskoko pellettiajossa vaikuttaisi olevan noin 105  $\mu\text{m}$ . Masuunin 2 pölysäkki toimii paremmin ilmeisesti juuri sen vuoksi, koska masuunin 2 kokonaispölyn raekokojakauma on karkeampaa kuin masuunilla 1 (ks. Kuva 72).

## **11. KEMIALLINEN JA MINERALOGINEN ANALYYSI**

Masuunipölyn ja lietteen kemiallinen koostumus määritettiin XRF-analyysaattorilla (X-Ray Fluorecence). XRF-analyysi tehtiin Rautaruukin tutkimuskeskuksen PHILIPS PW 2404 röntgenfluoresenssispektrometrillä pölyjen osalta XRF-11-ohjelmalla ja lietteiden osalta XRF-10-ohjelmalla. XRF-analyysi kertoo tutkittavan aineen kemiallisen koostumuksen painoprosenteina. Korkean happiaffiniteetin komponentit sekä alkalit (Mg, Ca, Si, Al, Na, K) ilmoitetaan oksideina ja muut elementaarisena. Kevyitä komponentteja ei pystytä analysoimaan XRF-analyysaattorilla, vaan ne määritetään erikseen polttomenetelmällä. Pölyjen ja lietteiden tapauksessa hiili ja rikki analysoitiin erikseen LECO200 laitteella.

XRD-analyysin (X-Ray Diffraction) avulla saadaan tietoa pölyjen ja lietteiden mineralogisesta l. faasikoostumuksesta. Röntgendiffraktometrillä saadaan erottettua pölymäisistä näytteistä faasit, joiden osuus on yhden prosentin luokkaa (Taikina-aho 2012). Työssä esitetyt XRD-analyysit on tehty Oulun yliopiston mikroskopian- ja nanoteknologian osastolla olevalla SIEMENS D5000 laitteella.

### **11.1. Masuunipölyn kemiallinen analyysi**

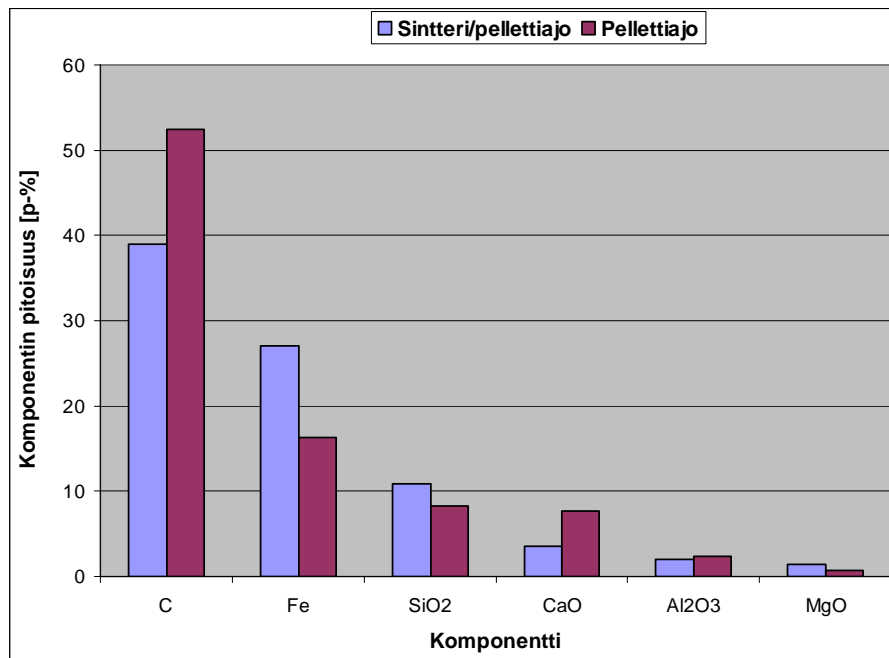
Historiadataan perusteella tutkittiin sintteri/pellettiajon pölyn viikkonäytteen koostumusta, jotta voidaan verrata tuloksia täyspellettiajon tuloksiin. Vertailudataan valitaan noin vuoden ajalta viikkonäytteiden XRF-analyysit (1.10.2010 – 4.12.2011). Pölyn referenssikoostumus nähdään taulukoituna (Taulukko 17). Taulukosta havaitaan, että pölyjen koostumukset ovat likimain samat, eroa vaikuttaisi olevan pääasiassa C-, SiO<sub>2</sub>- ja Fe-pitoisuuksissa. Kvartsin pienempi osuus masuunilla 2 selittyy ilmeisesti sillä, että kyseisellä ajanjaksolla panostetun kvartsin määrä on masuunilla 2 ollut keskimäärin 9 t/vrk alempi kuin masuunilla 1.



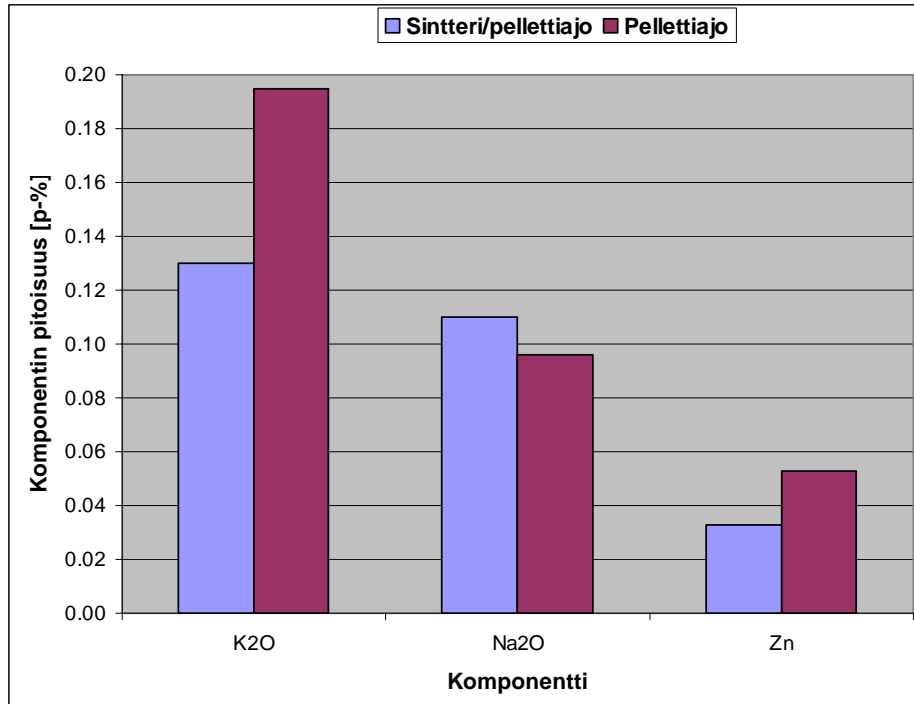
**Taulukko 17. Sintteri/pellettiajon ja täyspellettiajon pölyn kemiallinen koostumus XRF-analyysin perusteella painoprosenteina molemmilla masuuneilla.**

| Komponentti                    | Komponentin osuus [p-%] |        |             |        |
|--------------------------------|-------------------------|--------|-------------|--------|
|                                | Sintteri/pellettiajo    |        | Pellettiajo |        |
|                                | Ma1                     | Ma2    | Ma 1        | Ma 2   |
| C                              | 39.000                  | 38.082 | 52.390      | 46.983 |
| Na <sub>2</sub> O              | 0.110                   | 0.100  | 0.096       | 0.132  |
| MgO                            | 1.373                   | 1.480  | 0.725       | 0.872  |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 2.016                   | 1.993  | 2.310       | 2.193  |
| SiO <sub>2</sub>               | 10.907                  | 8.290  | 8.318       | 7.175  |
| P                              | 0.034                   | 0.030  | 0.050       | 0.046  |
| S                              | 0.490                   | 0.480  | 0.640       | 0.572  |
| K <sub>2</sub> O               | 0.130                   | 0.110  | 0.195       | 0.265  |
| CaO                            | 3.580                   | 3.510  | 7.682       | 6.405  |
| Ti                             | 0.190                   | 0.200  | 0.185       | 0.190  |
| V                              | 0.076                   | 0.074  | 0.159       | 0.152  |
| Mn                             | 0.160                   | 0.160  | 0.215       | 0.222  |
| Fe                             | 27.024                  | 30.190 | 16.350      | 21.450 |
| Ni                             | 0.016                   | 0.017  | 0.009       | 0.011  |
| Zn                             | 0.033                   | 0.032  | 0.053       | 0.062  |

Valitaan taulukoiduista arvoista (Taulukko 17) pääkomponentit, sekä haittakomponentit ja piirretään niiden perusteella tilannetta paremmin havainnollistavat pylväsdiagrammit (Kuva 74 & Kuva 75).



**Kuva 74. Sintteri/pellettiajon ja täyspellettiajon pölyn pääkomponentit masuunin 1 pölyssä.**



**Kuva 75. Sintteri/pellettiajon ja pellettiajon pölyn haittakomponenttien osuudet masuunin 1 pölyssä.**

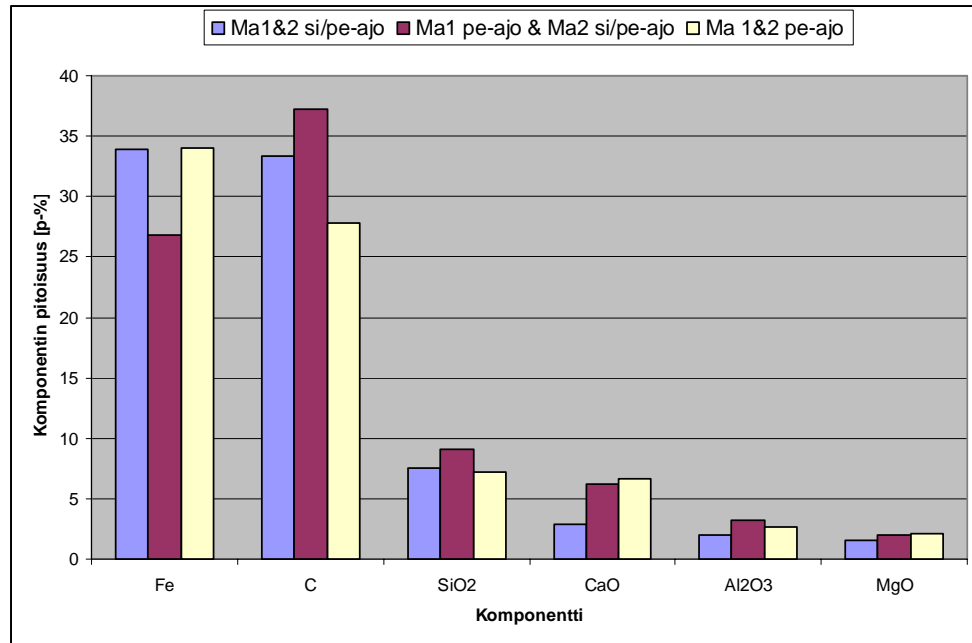
Sen lisäksi, että koko pölynäytteestä tehtiin kemiallinen analyysi, analysoitiin myös seulottua pölyä, jotta nähdään, onko eri raekokoluokkien välillä eroja komponenttien pitoisuuksissa. Masuunipöly seulottiin luokkiin -0,500; -0,250; -0,125; -0,075; -0,036; -0,020 ja 0,020- mm. Seulotun pölyn XRF-analyysit pääkomponenttien ja haittakomponenttien osalta pelletti ja sintteri/pellettiajolta nähdään liitteessä 9 ja liitteessä 10. Pääkomponenttien osalta vaikuttaisi siltä, että hiilen pitoisuus laskee pölyn raekoon hienontuessa ja raudalla sitä vastoin pitoisuus nousee raekoon hienontuessa. Pellettiajossa havaitaan lisäksi, että karkeimmassa fraktiossa rautapitoisuudessa nähdään pieni nousu ja hiilipitoisuudessa lasku. Tämä johtuu ilmeisimmin siitä, että pelleteistä irtoaa pölyä panostuksen aikana ja tämä havaitaan pölysäkin pölyn karkeimmassa fraktiossa. CaO-pitoisuuden nousu johtuu pellettiajossa panostetusta kalkkikivestä ja teräskuonasta. Haittakomponenteissa natrium- ja sinkkipitoisuudet nousevat odotetusti raekoon hienontuessa, mutta kaliumilla ei vastaavaa ilmiötä havaita. Haittakomponenttien osalta pelletti ja pelletti/sintteriajojen välillä fraktioiden välillä ei havaita merkittäviä poikkeamia. Kaliumpitoisuus vaikuttaisi pellettiajossa olevan korkeampi, mutta natrium- ja sinkkipitoisuudet sintteri/pellettiajon vastaavia pitoisuuksia matalammat.

## 11.2. Masuunilietteen kemiallinen analyysi

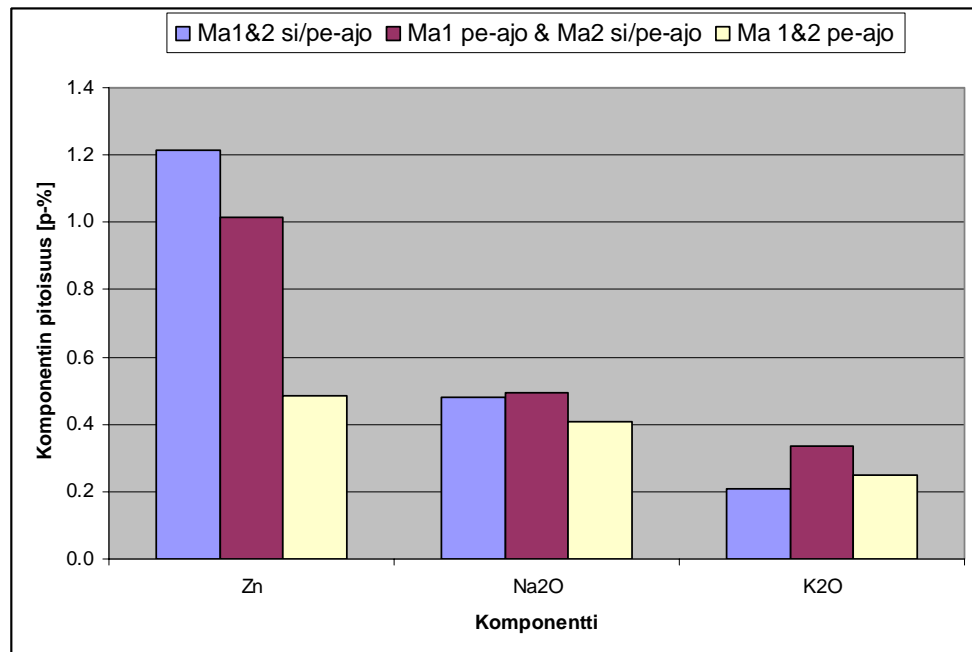
Tutkimalla historiadatan avulla sintteri/pellettiajon aikaisten lietenäytteiden XRF-analyysejä viimeisen vuoden ajalta (1.12.2010–1.12.2011) saadaan referenssiksi lietteen kemiallinen koostumus ennen pellettiajona siirtymistä (Taulukko 18, 2. sarake). Seuraavaksi tutkitaan lingotun lietteen XRF-analyysejä ajalta 9.12.2011–15.1.2012, jolloin masuuni 1 oli täyspellettiajossa ja masuuni 2 sintteri/pellettiajossa (Taulukko 18, 3. sarake). Lopuksi lisätään taulukkoon XRF-analyysit ajalta, kun molemmat masuunit olivat siirtyneet täyspellettiajona (16.1.–16.2.2012) ja tähän on huomioitu masuunin 1 lietekourusta otetun näytteen analyysit viikoilta 1–4 (Taulukko 18, 4. sarake). Valitaan taulukosta lietteen pääkomponentit ja piirretään niiden perusteella tilannetta hyvin havainnollistava pylväsdiagrammi (Kuva 76). Piirretään lisäksi pylväsdiagrammi haittakomponenttien pitoisuuksista lietteessä (Kuva 77). Myös masuunilietettä seulottiin, ja seulotuista fraktioista tehtiin XRF-analyysit, jotka nähdään liitteessä 11. Vastoin kuin seulotussa pölyssä, seulotun lietteen eri fraktioiden välillä ei havaittu olevan selvää johdonmukaisuutta muuten, kuin että hiilipitoisuuden ollessa suhteellisesti matala rautapitoisuus oli sitä vastoin suhteellisesti korkea.

**Taulukko 18. Masuunilietteen kemialliset koostumukset XRF-analyysin mukaan (painoprosentteina).**

| Komponentti                        | Komponentin osuus [p-%] |                                   |                  |
|------------------------------------|-------------------------|-----------------------------------|------------------|
|                                    | Ma1&2<br>si/pe-ajo      | Ma1 pe-ajo<br>& Ma2 si/pe-<br>ajo | Ma 1&2<br>pe-ajo |
| <b>C</b>                           | <b>33.352</b>           | <b>37.183</b>                     | <b>27.800</b>    |
| <b>Na<sub>2</sub>O</b>             | <b>0.480</b>            | <b>0.492</b>                      | <b>0.408</b>     |
| <b>MgO</b>                         | <b>1.500</b>            | <b>1.983</b>                      | <b>2.067</b>     |
| <b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b> | <b>2.000</b>            | <b>3.250</b>                      | <b>2.700</b>     |
| <b>SiO<sub>2</sub></b>             | <b>7.552</b>            | <b>9.117</b>                      | <b>7.178</b>     |
| <b>P</b>                           | <b>0.061</b>            | <b>0.087</b>                      | <b>0.070</b>     |
| <b>S</b>                           | <b>0.968</b>            | <b>0.970</b>                      | <b>0.616</b>     |
| <b>K<sub>2</sub>O</b>              | <b>0.210</b>            | <b>0.337</b>                      | <b>0.250</b>     |
| <b>CaO</b>                         | <b>2.855</b>            | <b>6.150</b>                      | <b>6.600</b>     |
| <b>Ti</b>                          | <b>0.190</b>            | <b>0.167</b>                      | <b>0.178</b>     |
| <b>V</b>                           | <b>0.076</b>            | <b>0.132</b>                      | <b>0.163</b>     |
| <b>Mn</b>                          | <b>0.144</b>            | <b>0.185</b>                      | <b>0.199</b>     |
| <b>Fe</b>                          | <b>33.873</b>           | <b>26.817</b>                     | <b>33.967</b>    |
| <b>Ni</b>                          | <b>0.017</b>            | <b>0.013</b>                      | <b>0.014</b>     |
| <b>Zn</b>                          | <b>1.215</b>            | <b>1.015</b>                      | <b>0.487</b>     |
| <b>Pb</b>                          | <b>0.114</b>            | <b>0.121</b>                      | <b>0.067</b>     |



Kuva 76. Lietteen pääkomponenttien pitoisuudet pelletti/sintteri- sekä täyspellettiajossa.



Kuva 77. Lietteen haittakomponenttien pitoisuudet pelletti/sintteri- sekä täyspellettiajossa.

### 11.3. Pölyjen ja lietteen koostumuksen muuttuminen pellettiajoon siirryttäessä

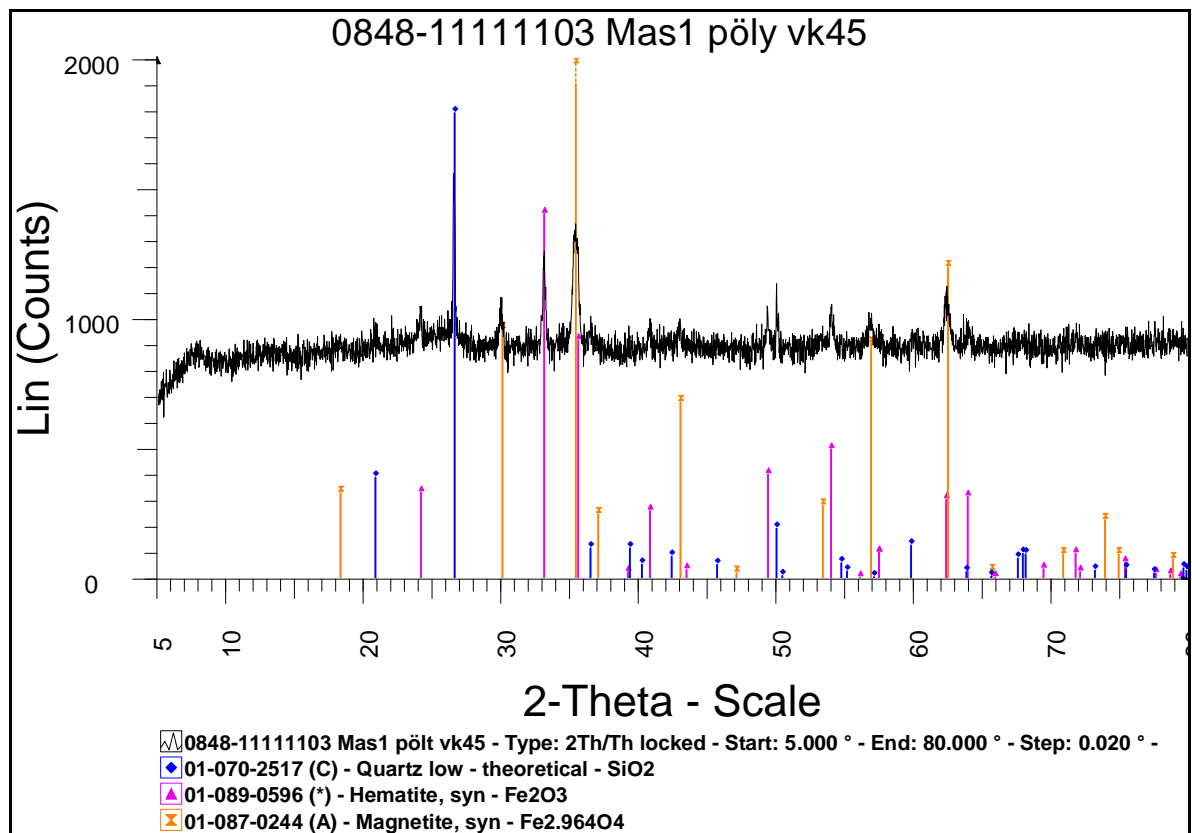
Masuunipölyn koostumus vaikuttaisi muuttuneen pellettiajoon siirryttäessä pääkomponenttien osalta hiili-, rauta-,  $\text{SiO}_2$ - ja  $\text{CaO}$ -pitoisuuksiltaan. Haittakomponenteissa havaitaan kaliumpitoisuuden ja sinkkipitoisuuden nousua. Pellettiajossa masuunipölyyn kertyy suhteessa vähemmän rauta- ja  $\text{SiO}_2$ -pitoista materiaalia, kun hiili- ja  $\text{CaO}$ -pitoisen materiaalin havaitaan lisääntyneen. Hiilipitoisuuden nousu ja rautapitoisuuden laskus johtuu ilmeisimmin siitä, että pelletti kestää panostuksessa sintteriä paremmin. Jauhautuneen koksen palasia lähtee kaasuvirtaukseen ja ne jäävät pölysäkkiin. Matalampi  $\text{SiO}_2$ -pitoisuus johtuu siitä, että pellettiajossa palakvartsia panostettiin vähemmän kuin sintteri/pellettiajossa.  $\text{CaO}$ -pitoisuuden nousu johtuu pellettiajossa panosmateriaalina käytetystä kalkkikivestä. Korkeampi haitta-ainepitoisuus (K ja Zn) johtuu siitä, että pellettiajossa pölysäkkiin jää suhteessa enemmän hienoaainesta kuin sintteri/pellettiajossa. Haitta-aineiden havaittiin rikastuvan seulotun pölyn hienoon fraktioon.

Masuunilietteen koostumus vaikuttaisi muuttuneen pellettiajoon siirryttäessä pääkomponenttien osalta vain hiili- ja  $\text{CaO}$ -pitoisuuksiltaan. Lietteen sinkkipitoisuus vaikuttaisi laskeneen alle puoleen sintteri/pellettiajon pitoisuudesta. Lietteen hiilipitoisuuden osuuden lasku johtunee siitä, että pellettiajossa rautapitoista pölyä muodostuu enemmän ja se vie hiilen osuutta lietteessä. Pellettikoejaksolla tutkittiin pellettialitteen alle 5 mm fraktiota ja havaittiin, että hyvin suuri osa siitä oli alle 63  $\mu\text{m}$ :n partikkeleita. Tämän kokoluokan partikkelit menevät pääasiassa lietteeseen. Pellettikoejaksolla havaittiin kaasunpesuveden muuttuneen punertavaksi, koska pellettiperäistä pölyä oli joutunut lietteeseen hyvin paljon. Tämän työn aikaisen seurannan puitteissa vastaavaa ilmiötä ei havaittu. Masuunien käynti oli varsin tasaista ja ilmeisesti myös pellettien laatu oli hyvä tai ainakin seulonta toimi hyvin.  $\text{CaO}$ -pitoisuuden nousu johtunee palatavarana panostetusta kalkkikivestä ja teräskuonasta, joita panostetaan pellettiajossa. Sinkkipitoisuuden lasku lietteessä johtuu siitä, että kierrätettäviä materiaaleja ei tarkastelujaksolla panostettu, jolloin masuunin sinkkikuormitus oli pienempi kuin sintteri/pellettiajossa.

Kaiken kaikkiaan kokonaismasuunipölyyn (pöly + liete) joutuu pellettiajossa määrällisesti enemmän sekä hiiltä, että rautaa kuin sintteri/pellettiajossa. Tämä seikka kertoo siitä, että pelleteistä lähtee sintteriä enemmän hienoainesta kaasuvirtaukseen ja toisaalta pelletit nähtävästi aiheuttavat kaksin hienontumista panostuksessa.

#### 11.4. Masuunipölyn mineraloginen analyysi

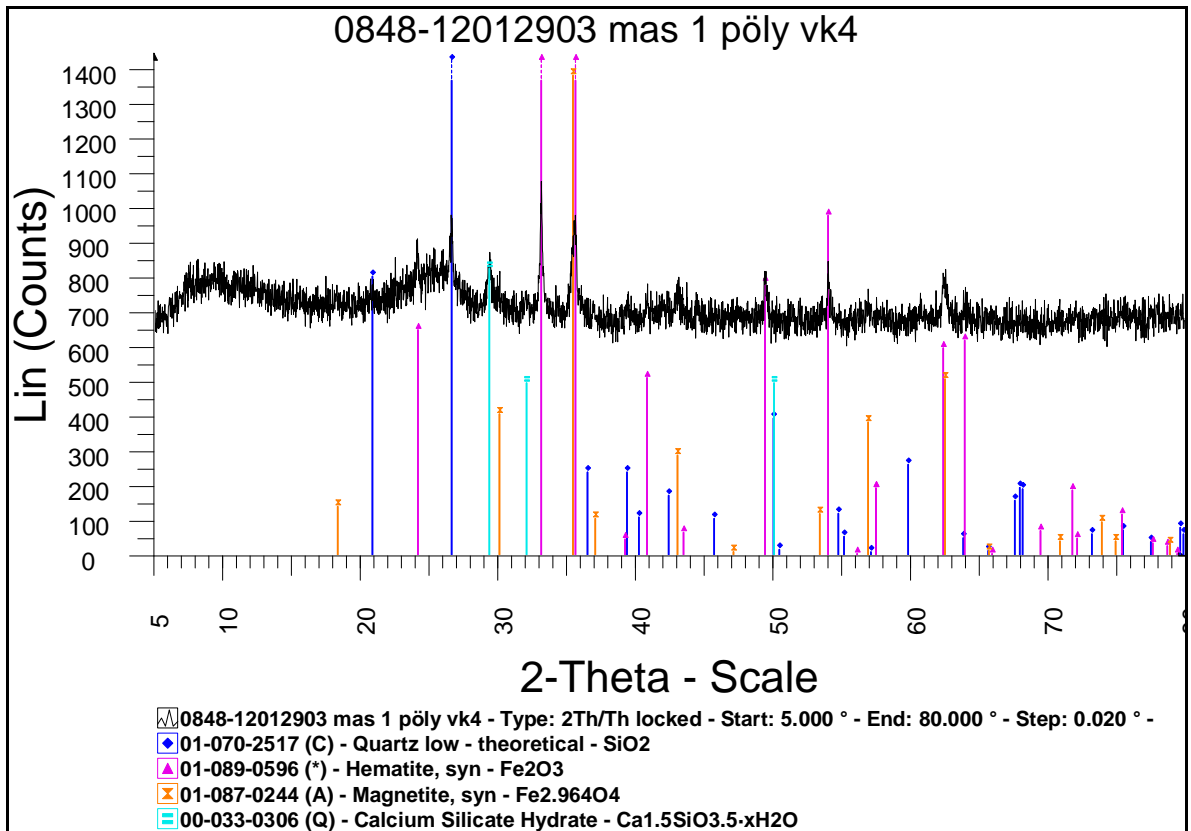
Masuunipölyn XRD-analyysit tehtiin sintteri/pellettiajon pölyistä sekä täyspellettiajon pölyistä. Sintteri/pellettiajon tyypillinen XRD-analyysi nähdään kuvassa 78. Analyysin perusteella pölyn koostumus on pääasiassa kvartssia ( $\text{SiO}_2$ ), sekä raudan oksideita, hematiittia ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) ja magnetiittia ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ).



Kuva 78. Sintteri/pellettiajon masuunipölyn XRD-analyysi.

Pellettiajon tyypillinen XRD-analyysi nähdään kuvassa 79. Havaitaan, että sintteri/pellettiajoon verrattuna pölystä löytyy lisäksi kalsiumsilikaatti-hydraatti-faasi ( $3\text{CaO}\cdot 2\text{SiO}_2\cdot x\text{H}_2\text{O}$ ). Uusi faasi on peräisin trikalsiumsilikaatin ( $3\text{CaO}\cdot \text{SiO}_2$ ) tai

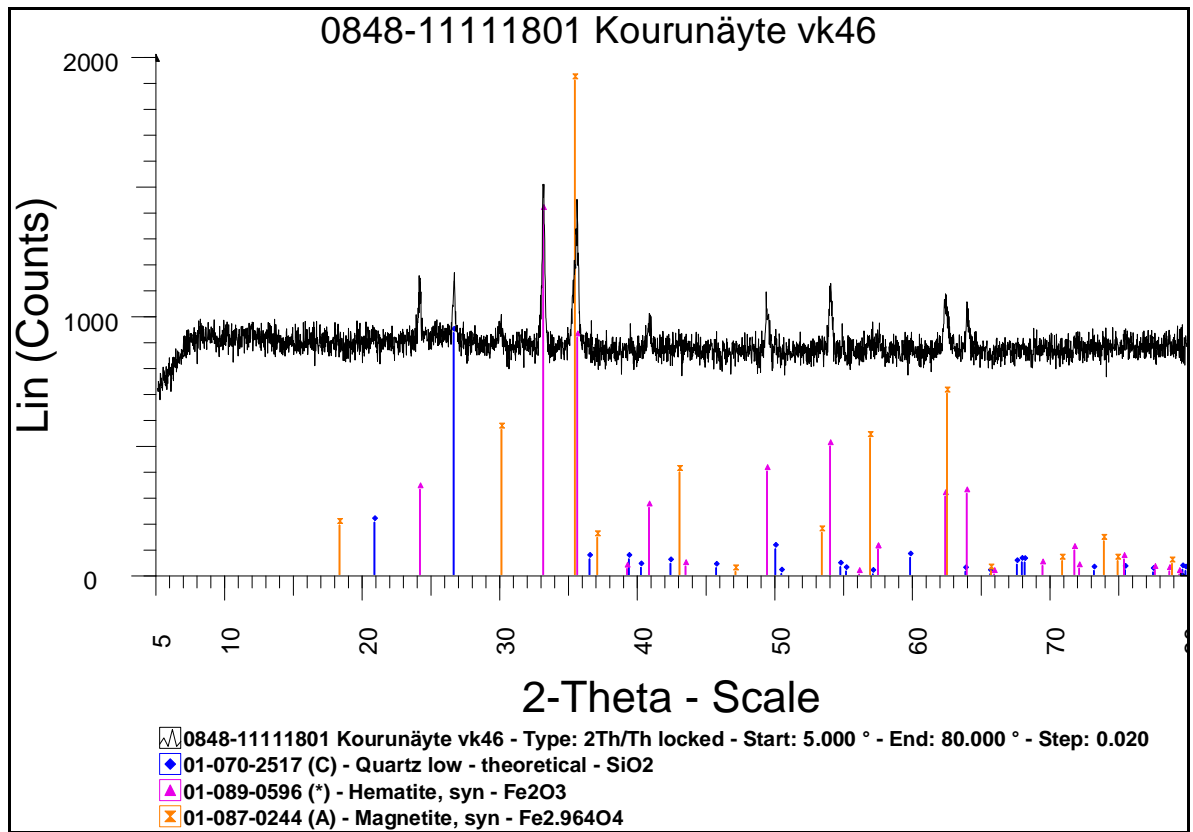
dikalsiumsilikaatin ( $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ ) hydratoitumisreaktiosta. Di- ja trikalsiumsilikaattia on teräskuonassa, joka on varastoinnissa kontaktissa kosteuden kanssa. Toinen mahdollisuus, mistä faasi voi pölyyn tulla ovat brikitit, mutta niitä ei vielä näytteenoton aikana panostettu. Tämän vuoksi pidetään todennäköisenä, että uusi faasi on peräisin teräskuonasta, jota on panostettu masuuniin palatavarana. Havaintoa tukee se, että sintteri/pellettiajon aikana masuuniin panostettu teräskuonaa lisäaineena vaan teräskuona käytettiin sintterin raaka-aineena. Analyysissä havaitaan myös amorfisen aineen kohoamaa pääpiikin kohdilla (2 $\theta$  32:ssa), joka usein johtuu grafiitista.



Kuva 79. Täyspellettiajon masuunipölyn tyypillinen XRD-analyysi.

## 11.5. Masuunilietteen mineraloginen analyysi

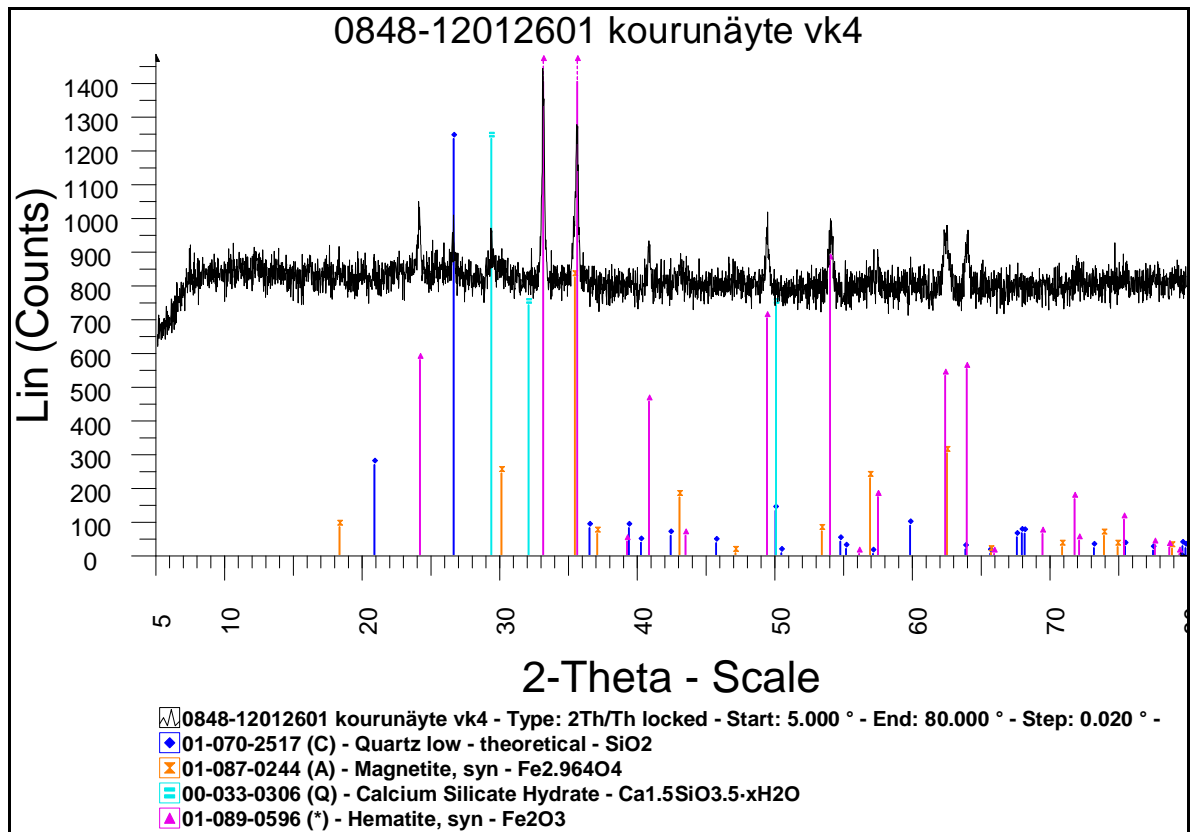
Kuivatun masuunilietteen ja kourunäytteen XRD-analyysit tehtiin pölyn tapaan sintteri/pellettiajon lietteistä sekä täyspellettiajon lietteistä. Sintteri/pellettiajon aikaisen lietenäytteen XRD-analyysi nähdään kuvassa 80. Analyysistä nähdään, että liete koostuu pääasiassa samoista faaseista kuin sintteri/pellettiajon aikainen pöly.



Kuva 80. Tyypillinen sintteri/pellettiajon lietteen XRD-analyysi.

Täyspellettiajon tyypillisen lietteen XRD-analyysi nähdään kuvassa 81. Analyysin perusteella liete koostuu pääasiassa samoista faaseista kuin täyspellettiajon pöly. Erona sintteri/pellettiajon lietteen koostumukseen, täyspellettiajolla on havaittavissa kalsiumsilikaattihydraatti-faasin ilmaantumisen lietteeseen.





Kuva 81. Täyspeltettiajon lietteen tyypillinen XRD-analyysi.

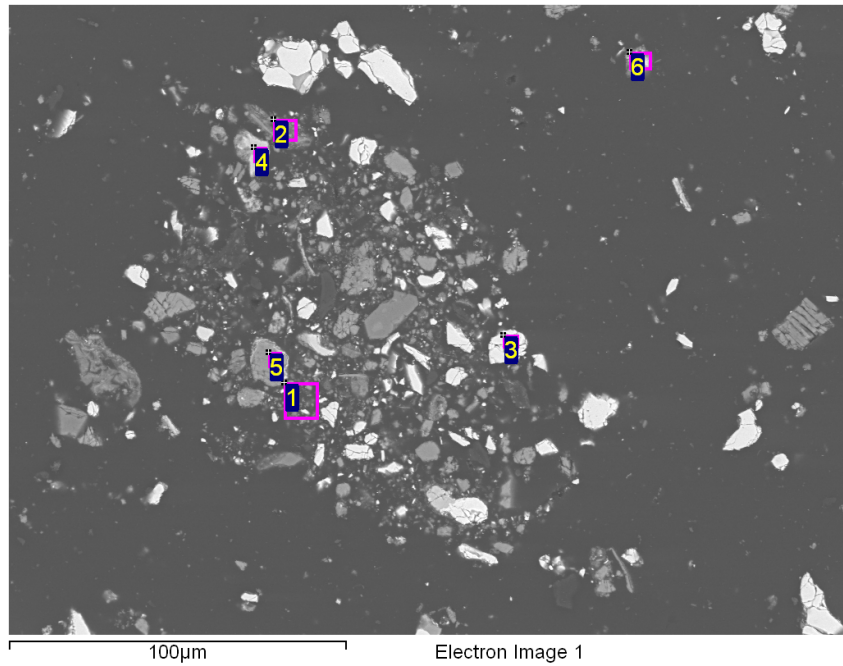
XRD-analyyseissä kalsiumsilikaattihydraattifaasin piikin kanssa päällekkäin asettuu kalsiitin piikki ja kvartsin kanssa päällekkäin on grafiitin piikki. Näin ollen käytetyn analysaattorin erottelukyvyn perusteella ei voida varmasti sulkea pois näiden faasien (kalsiitti ja grafiitti) olemassaoloa, varsinkin kun kalsiumia ja hiiltä löytyi kemiallisessa analyysissä.

## 12. SEM-EDS TUTKIMUS

Mikroskooppitutkimuksen avulla pyrittiin saamaan lisätietoa sinkin käyttäytymisestä kaasunpuhdistuslaitteistossa ja haettiin tukea teoriaosassa selitetylle sinkin käyttäytymiselle masuunin kaasunpuhdistuslaitteistossa (kappale 4.4, s.30). Tässä kappaleessa esitetyt tulokset ovat semi-kvantitatiivisia johtuen siitä, että tutkittavia näytteitä analysoitiin pääosin suurilla suurennoksilla ja tutkittavat partikkelit olivat useissa tapauksissa hyvin pienikokoisia. Tästä huolimatta analyyseistä käy hyvin ilmi komponenttien väliset suhteet. Työssä käytettiin Rautaruukin tutkimuskeskuksen JEOL JSM-7000F pyyhkäisyelektronimikroskooppia. Poikkipintahieet päällystettiin sähkönjohtavuuden saavuttamiseksi ohuella grafiittikalvolla TURBO COATER E6200 laitteella.

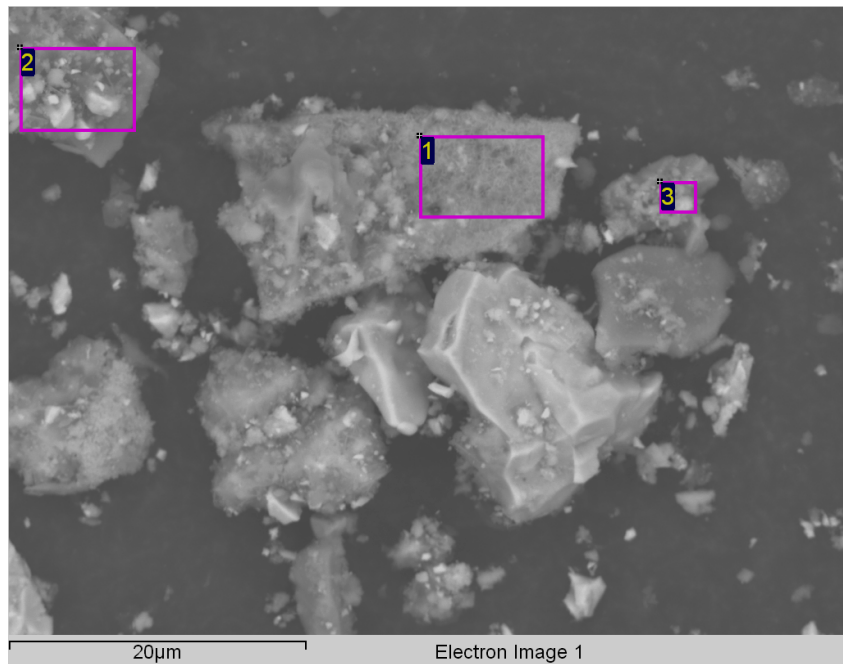
### 12.1. Masuunipöly

Masuunin pölysäkin pölyistä teetettiin aluksi poikkipintahieet, joita tutkittiin SEM:lla. Mikroskoopilla ei kyetty analysoimaan hiiltä, sillä näytteet oli päällystetty hiilellä. Pölystä ei kyetty löytämään kovinkaan sinkkirikasta faasia, mutta havaittiin, että pölypartikkelien pintaosissa sinkkipitoisuus nousee jonkin verran. Tämä havainto tukee teoriaosiossa esitettyä seikkaa, että sinkki tiivistyy partikkelien pinnoille. Koska masuunipölystä sellaisenaan oli vaikeaa löytää sinkkirikasta faasia, siirryttiin tutkimaan seulotun pölyn alle 20  $\mu\text{m}$ :n fraktiosta teetettyä poikkipintahiettä, josta yleiskuva pienellä suurennoksella kuvassa 82. Havaitaan, että partikkeleista otetuista analyyseissä (analyysit 3 & 5) sinkkipitoisuus on pieni verrattuna analyyseihin, jotka on otettu lähempää partikkelien reunoja. Kaikista tutkituista poikkipintahieistä tehtiin samanlaiset havainnot. Tämän jälkeen siirryttiin tutkimaan seulottua masuunipölyä hiiliteipin päällä, jolloin nähdään kolmiulotteinen kuva partikkeleista ja saadaan oletetusti sinkkirikkailta pinnoilta analyysit. Hiiliteipin päällä olevaa masuunipölyä nähdään kuvassa 83. Kuvasta nähdään, että suurempien partikkelien pinnalla on selvästi pienempiä partikkeleita. Näin saadaan tukea teoriaosiossa esitetyle väitteelle, että partikkelin pintaominaisuudet (adsorptio) vaikuttavat sinkkipitoisuuteen. Partikkelin pinnasta otettujen alueanalyyysien perusteella sinkkipitoisuus on suurempi kuin partikkelien sisällä, joten voitaneen vetää johtopäätös, että sinkkiä on tiivistynyt jossain määrin partikkelien pinnoille.



|    |             |    |             |
|----|-------------|----|-------------|
| 1: | Zn=1,21 p-% | 4: | Zn=0,12 p-% |
| 2: | Zn=0,26 p-% | 5: | Zn=0,04 p-% |
| 3: | Zn=0,04 p-% | 6: | Zn=0,22 p-% |

**Kuva 82. SEM-EDS kuva seulotun masuunipölyn alle 20 mikronin fraktiosta tehdystä poikkipintahiieestä.**

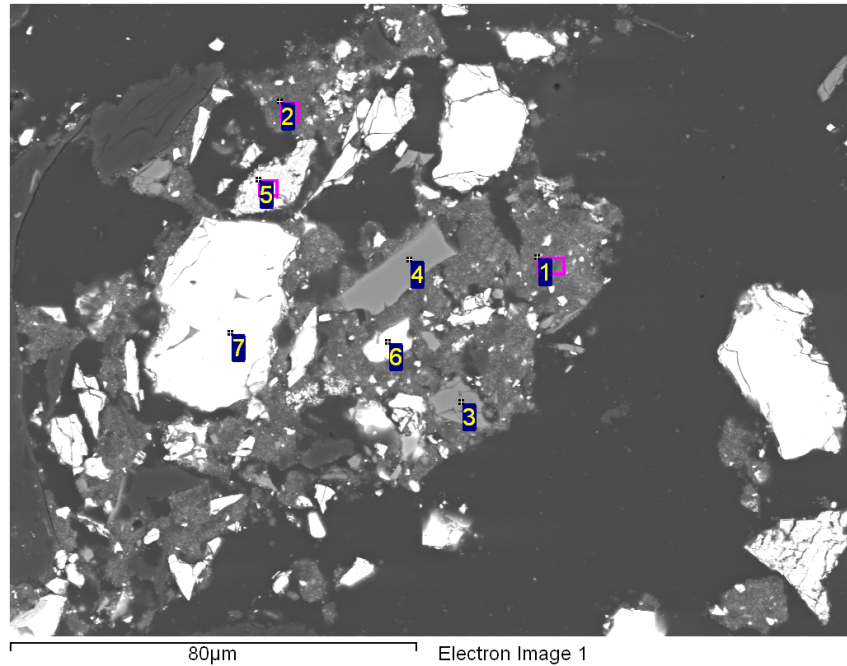


|    |             |
|----|-------------|
| 1: | Zn=0,21 p-% |
| 2: | Zn=0,41 p-% |
| 3: | Zn=0,25 p-% |

**Kuva 83. SEM-EDS kuva hiiliteipin päällä olevasta masuunipölyn alle 20 mikronin fraktiosta.**

## 12.2. Masuuniliete

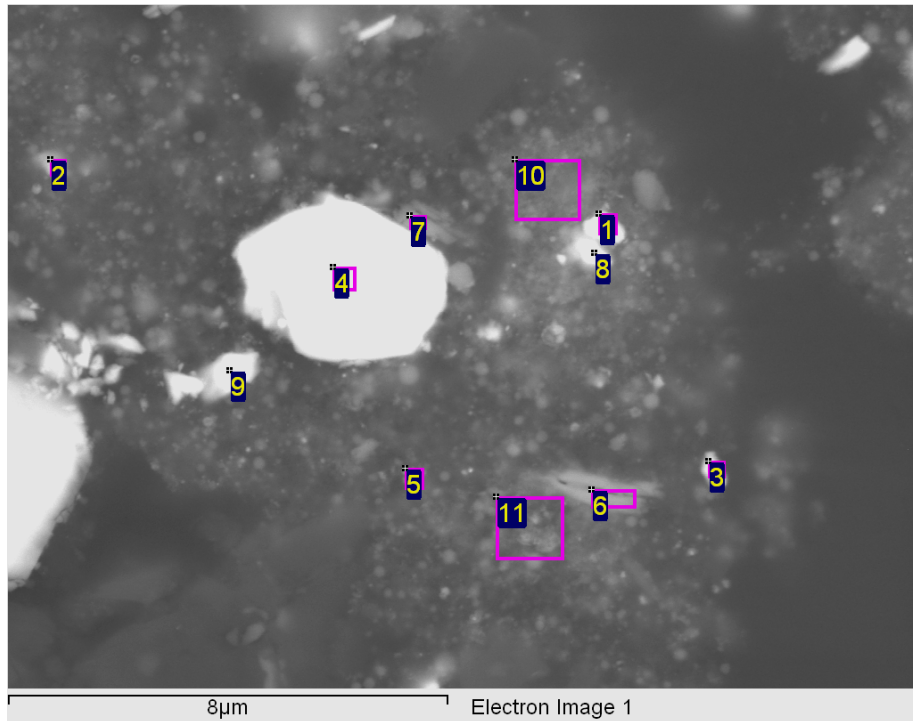
Masuunilietettä tutkittiin samaan tapaan SEM-EDS-laitteella kuin masuunipölyäkin. Aluksi masuunilietteestä tehtiin poikkipintahie, josta otettiin analyysinäytteitä. Poikkipintahieestä nähdään kuvassa 84. Lietteessä huomio kiinnittyi siihen, että partikkeleiden välissä vaikutti olevan erittäin hienojakoista materiaalia (Kuva 84 analyysit 1 ja 2). Analyysien perusteella sinkkipitoisuus tässä materiaalissa oli moninkertainen verrattuna muualta otettuihin analyysihin.



|    |             |    |             |
|----|-------------|----|-------------|
| 1: | Zn=6,86 p-% | 5: | Zn=0,32 p-% |
| 2: | Zn=6,40 p-% | 6: | Zn=0,24 p-% |
| 3: | Zn=0,43 p-% | 7: | Zn=0,32 p-% |
| 4: | Zn=0,01 p-% |    |             |

**Kuva 84. SEM-EDS kuva lietekourusta otetusta näytteestä tehdystä poikkipintahieestä.**

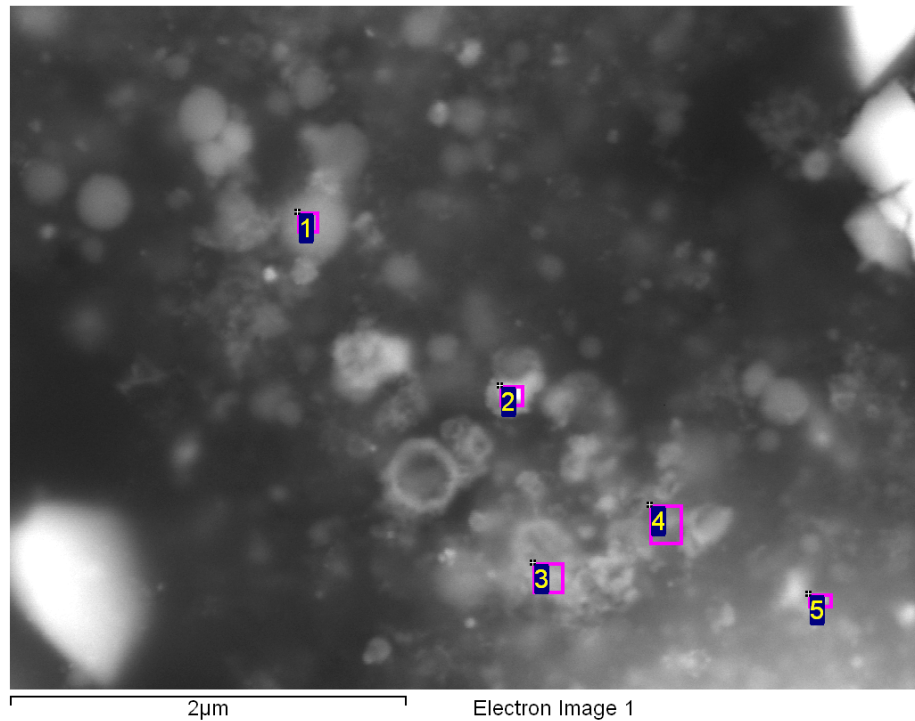
Hienojakoista materiaalia tutkittiin suuremmalla suurennoksella, joka nähdään kuvassa 85. Havaittiin, että hienojakoinen materiaali koostuu alle mikronin halkaisijaltaan olevista pyöreistä palloista. Timo Kallio on myös diplomityössään (2011) tehnyt vastaavan löydön EBF-kampanjan lietteistä ja käyttää nimitystä ”lasihelmimassa”. Samanlaisen löydön tekivät myös Lundgren et al. (2011) tutkiessaan EBF:n ja SSAB:n tuotantomasuunien lietteitä.



|    |             |     |             |
|----|-------------|-----|-------------|
| 1: | Zn=2,81 p-% | 7:  | Zn=1,75 p-% |
| 2: | Zn=3,92 p-% | 8:  | Zn=2,53 p-% |
| 3: | Zn=1,53 p-% | 9:  | Zn=2,26 p-% |
| 4: | Zn=0,23 p-% | 10: | Zn=3,51 p-% |
| 5: | Zn=4,92 p-% | 11: | Zn=3,65 p-% |
| 6: | Zn=1,71 p-% |     |             |

**Kuva 85. SEM-EDS kuva lietekourusta otetusta näytteestä tehdystä poikkipintahiieestä.**

Vielä suurempi suurennos poikkipintahiieestä tukee teoriaa siitä, että sinkki härmistyy tai tiivistyy kaasunpesujärjestelmässä pölypartikkelien pinnalle. Tästä saatiin taltioitua esimerkki faasikuvalla (vaaleampi väri=painavampi alkuaine), joka nähdään SEM-kuvassa 86. Kuvassa näkyy selvästi lasihelmiä, joiden toinen puoli on hioutunut pois ja nähdään, kuinka helmen pinnalla on kerros painavampaa alkuainetta. Voitanee olettaa, että helmen pinnalle on tiivistynyt sinkkirikasta faasia. Myös liettettä laitettiin hiiliteipin päälle ja analysoitiin SEM:llä, josta kuvat ja sinkkipitoisuudet nähdään liitteessä 12.



|    |              |    |             |
|----|--------------|----|-------------|
| 1: | Zn=2,80 p-%  | 4: | Zn=7,44 p-% |
| 2: | Zn=6,80 p-%  | 5: | Zn=6,77 p-% |
| 3: | Zn=10,13 p-% |    |             |

**Kuva 86. SEM-EDS kuva lietekourusta otetusta näytteestä tehdystä poikkipintahieestä.**

### 12.3. SEM-analyysien johtopäätökset

Suoritettujen SEM-analyysien perusteella vaikuttaisi siltä, että teoriaosiossa esitetyt seikat sinkin käyttäytymisestä kaasunpuhdistuslaitteistossa pitävät paikkansa ja korkea sinkkipitoisuutta havaittiin vain partikkelien pinnoilta. Poikkipintahieiden ja hiiliteipin päällä otettujen SEM-EDS-näytteiden täydelliset analyysit nähdään liitteenä (liite 13). Lisäksi havaittiin, että sinkkipitoisuus kasvaa hiukkaskoon pienentyessä ja kaikkein sinkkirikkainta vaikuttaisi olevan alle mikrometrin kokoisissa lasihelmissä, jota löydettiin pääasiassa vain lietteestä.

## **13.       TEKNISET RATKAISUT KIERRÄTETTÄVÄN MASUUNIPÖLYN MÄÄRÄN KASVATTAMISEKSI**

Teoriaosiossa esitettiin joitain keinoja kasvattaa kierrätettävien pölyjen/lietteiden määrää. Työn tässä osiossa esitellään, minkälaisia tuloksia mahdollisesti saataisiin implementoimalla sykloni primäärikaasunpuhdistuksen tehostamiseksi. Lisäksi tässä osiossa esitetään lietteelle tehdyn pilot-mittakaavan Tornado-käsittelyn tulokset.

### **13.1.     Syklonimallinnus**

Varteenotettavimpana vaihtoehtona masuunipölyn talteenoton tehostamiselle voitaneen pitää tangentiaalisen syklonin asentamista nykyisen pölysäkin perään. Tällainen sykloni on masuunin kampanjan aikana järkevässä aikataulussa toteutettavissa ja teoriassa se mahtuu olemaan nykyisten putkistojen ja prosessilaitteiden seassa. Tämän vuoksi nähtiin järkevänä teettää tällaisesta syklonista virtausmallinnus, jonka avulla on tarkoitus tutkia, millä tapaa sykloni vaikuttaisi pölyjen ja lietteiden määrään. Syklonimallinnus tilattiin Process Flow Ltd Oy:ltä, joka oli tehnyt aiemmin myös pölysäkin mallinnuksen.

#### ***13.1.1.   Syklonin geometria***

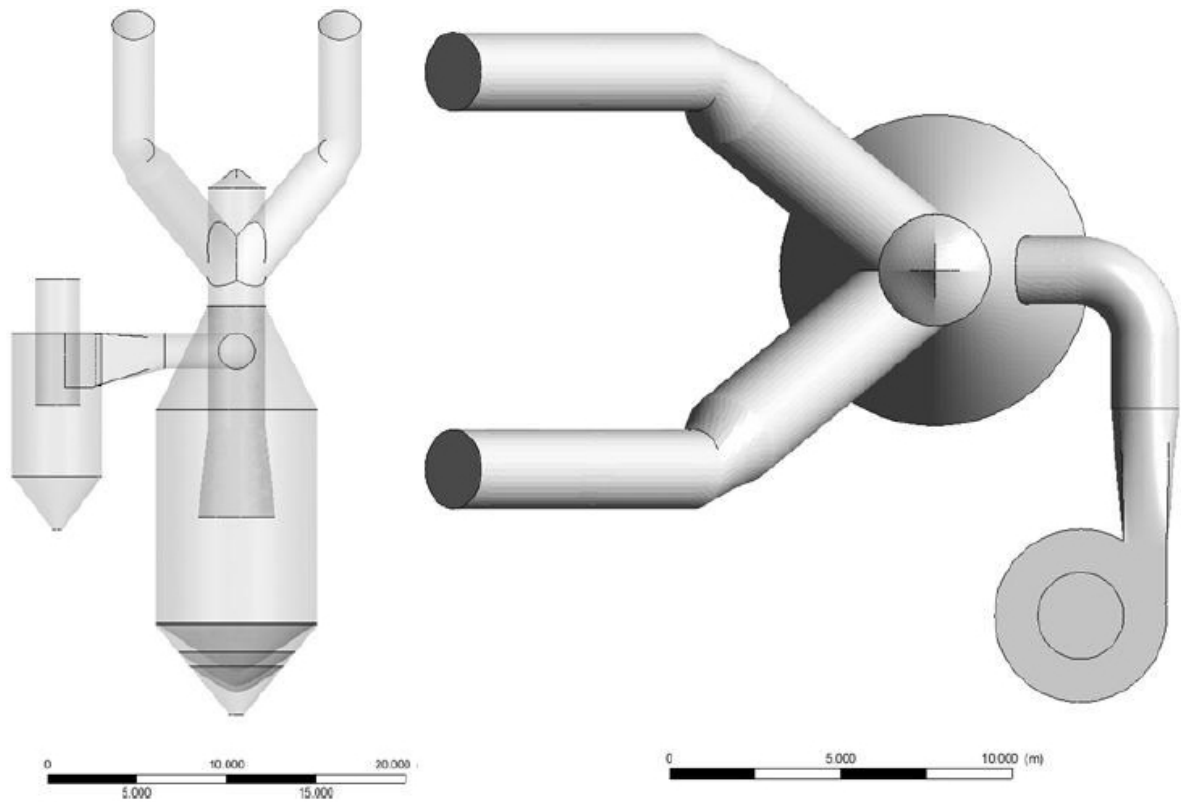
Sykloni sijoitettiin mallinnuksessa pölysäkin eteläpuolelle, jossa sille on todennäköisin paikka. Masuunilla 1 syklonin tukirakenteita joutuu miettimään tarkasti, sillä masuunin huoltotie kulkisi kutakuinkin syklonin alapuolelta. Masuunilla 2 pölysäkin eteläpuolella mitään tilarajoitteita ei ole.

Syklonin dimensioita varten apua kysyttiin SSAB:n Oxelösundista, jossa käytössä on aksiaalinen sykloni masuunikaasun puhdistusta varten. Tämän lisäksi haluttiin käyttää syklonin halkaisijana 5 m, joka oli yleisin koko syklonintoimittajilta kysyttäessä. Rautaruukin Raahen masuuneilla masuunikaasun virtaus on suurempi kuin Oxelösundin masuunissa, minkä vuoksi syklonin kokoa jouduttiin uudelleen arvioimaan, jottei erotustehokkuus muodostuisi liian suureksi. Lopulta päädyttiin mallintamaan sykloni, jonka

halkaisija oli pienempi ja erotusosa lyhyempi kuin Oxelösundissa. Mallinnetun syklonin oleellimmat mitat nähdään taulukossa 19 ja sykloni sijoitettuna kuvattuun paikkaan nähdään kuvassa 87.

**Taulukko 19. Syklonin oleellimmat mitat.**

|   |              |
|---|--------------|
| Syklonin halkaisija [m]                                     | 5,0 m        |
| Sisäputken halkaisija [m]                                   | 2,5 m        |
| Syklonin sisääntuloaukko [m]                                | 1,25 · 3,0 m |
| Syklonisyylinterin korkeus [m]                              | 8,0 m        |
| Syklonin alakartion korkeus [m]                             | 3,0 m        |
| Syklonin keskipisteen etäisyys pölysäkin keskipisteestä [m] | 11 m         |



**Kuva 87. Pölysäkki ja sykloni kuvattuna sivulta ja ylhäältä.**



### 13.1.2. Reunaehdot

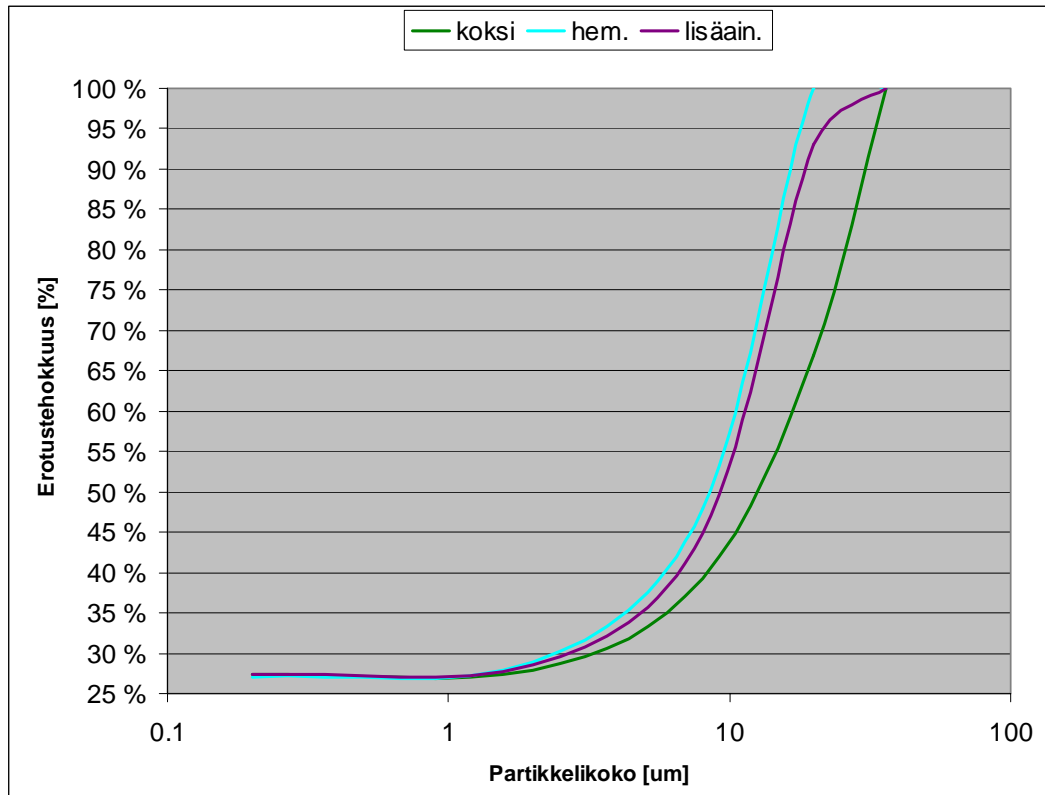
Mallinnuksessa haluttiin tarkasteltavan kolmea eri materiaalia; lisäaineet (tiheys  $\rho=2700$  kg/m<sup>3</sup>), hematiitti ( $\rho=5200$  kg/m<sup>3</sup>) ja koksi ( $\rho=1700$  kg/m<sup>3</sup>). Mallinnetut partikkelikokoluokat nähdään taulukossa 20. Virtausmallinnus suoritettiin kahdelle eri masuunikaasumäärälle. Ensimmäisessä tapauksessa oli nk. matala virtaus, jolloin masuunikaasun virtausmäärä oli 180 kNm<sup>3</sup>/h ja lämpötila 100°C. Toisessa tapauksessa oli nk. korkea virtaus, jossa masuunikaasun virtausmäärä oli 220 kNm<sup>3</sup>/h ja lämpötila 150°C.

**Taulukko 20. Mallinnetut partikkelikokoluokat.**

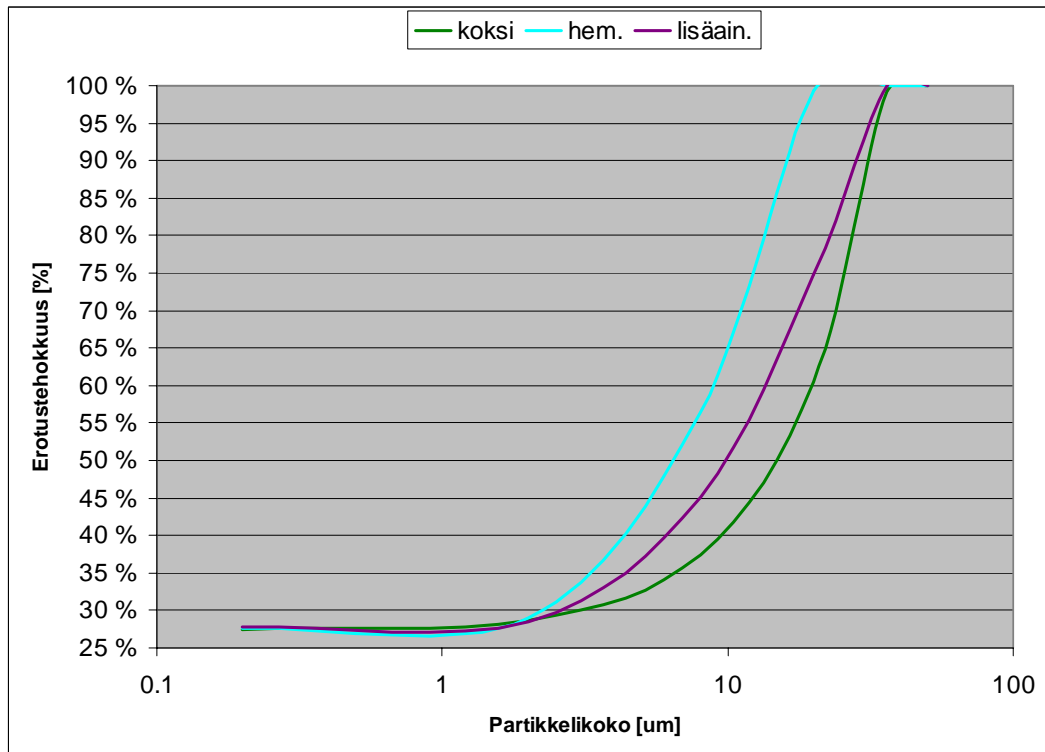
|          | Koko [ $\mu\text{m}$ ] |
|----------|------------------------|
| Luokka 1 | 0.2                    |
| Luokka 2 | 2                      |
| Luokka 3 | 8                      |
| Luokka 4 | 20                     |
| Luokka 5 | 36                     |
| Luokka 6 | 50                     |
| Luokka 7 | 100                    |
| Luokka 8 | 200                    |

### 13.1.3. Tulokset

Syklonimallinnuksen tuloksena saatiin eri partikkeleiden erotustehokkuudet partikkelikokoluokittain. Tulokset nähdään seuraavissa kuvissa (Kuva 88 ja Kuva 89). Kuvista nähdään, että virtausnopeuden vaikutus on varsin vähäinen ja selkein ero havaitaan lisäaineluokan erotustehokkuudella. Leikkausrajahalkaisijat  $d_{50}$  on esitetty molemmille tapauksille taulukossa 21.



Kuva 88. Syklonin erotustehokkuus eri partikkeleille korkealla masuunikaasun tilavuusvirtauksella.



Kuva 89. Syklonin erotustehokkuus matalalla masuunikaasun tilavuusvirtauksella.

**Taulukko 21. Materiaaliluokkien partikkeleiden leikkausrajahalkaisijat eri tilavuusvirtauksilla.**

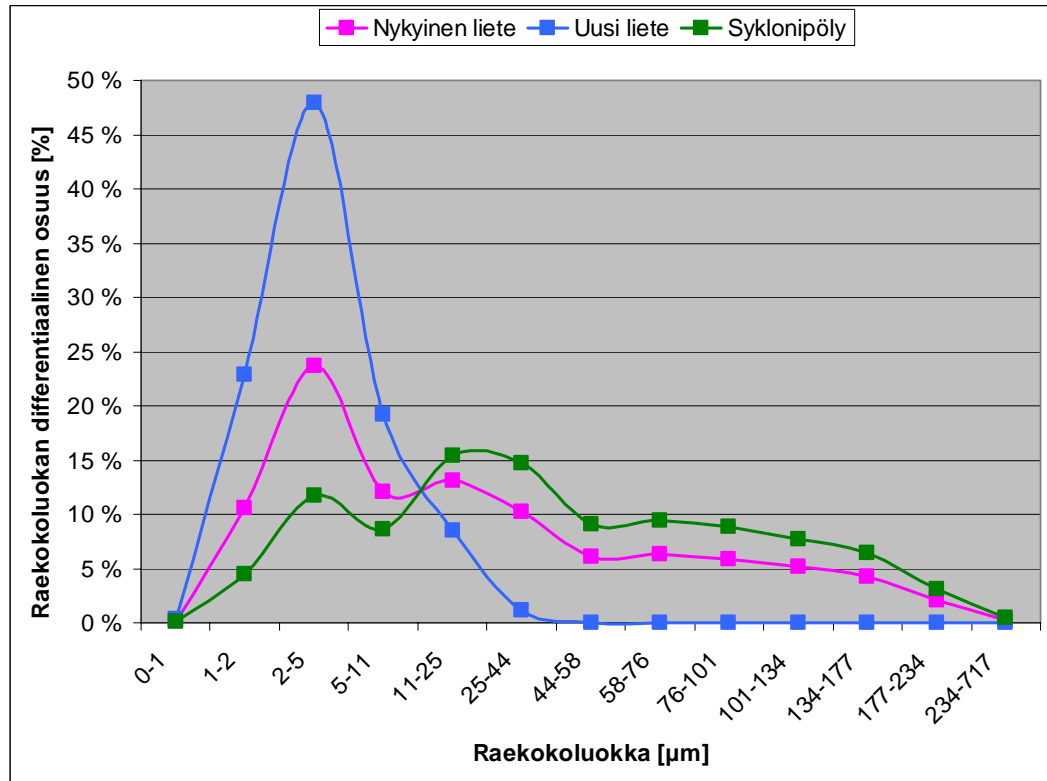
| Materiaaliluokka | Leikkausrajahalkaisija [ $\mu\text{m}$ ] |                |
|------------------|--|----------------|
|                  | Matala virtaus                           | Korkea virtaus |
| Hematiitti       | 7  | 8              |
| Koksi            | 15                                       | 13             |
| Lisäaine         | 10                                       | 9              |

Mallinnuksen tuloksista nähdään, että tällainen sykloni vaikuttaisi olevan erittäin tehokas erottaen kaiken yli 36 mikronin fraktion. Mallinnuksen perusteella myös pienet alle 1  $\mu\text{m}$  partikkelit erottuvat noin 27 % tehokkuudella. Käytännössä alle mikronikoon partikkelien erottaminen mekaanisesti ei ole mahdollista, sillä lämpöliike voi pitää ne kaasuvirran mukana. Mallinnuksessa on kuitenkin huomioitu ainoastaan hiukkasten liike-energiaan perustuva erottuminen ja siksi pienetkin partikkelit erottuvat edellä mainitulla tehokkuudella. Erotustehokkuuskäyrä on etenkin korkealla virtausmäärällä hiilen osalta sama, kuin kuvassa 30 (s.56) esitetty Danieli Corus'n syklonin erotustehokkuus.

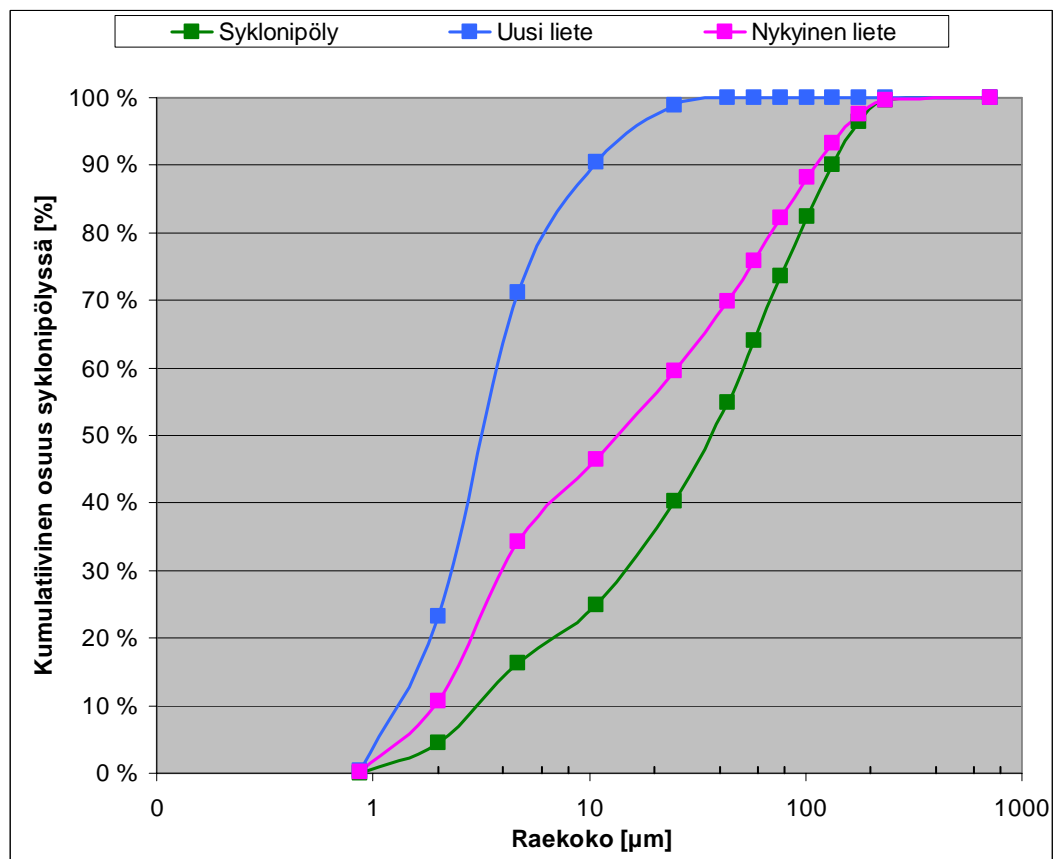
#### **13.1.4. Tulosten soveltaminen**

Koska tiedetään masuunin pölysäkissä erottumattoman pölyn raekokojakauma (= lietteen raekokojakauma) ja määrä, voidaan arvioida muodostuvan syklonipölyn sekä uuden lietteen määrä ja koostumus.

Käyttäen hyväksi tässä työssä määritettyä pellettiajon lietteen raekokojakaumaa (ks. kappale 10.2 s.115) ja lietemäärää (ks. kappale 9.2.2 s.110), sovelletaan syklonimallinnuksessa saatua erotustehokkuutta ja luodaan syklonipölyn sekä uuden lietteen raekokojakaumat (kuva 90 ja kuva 91).

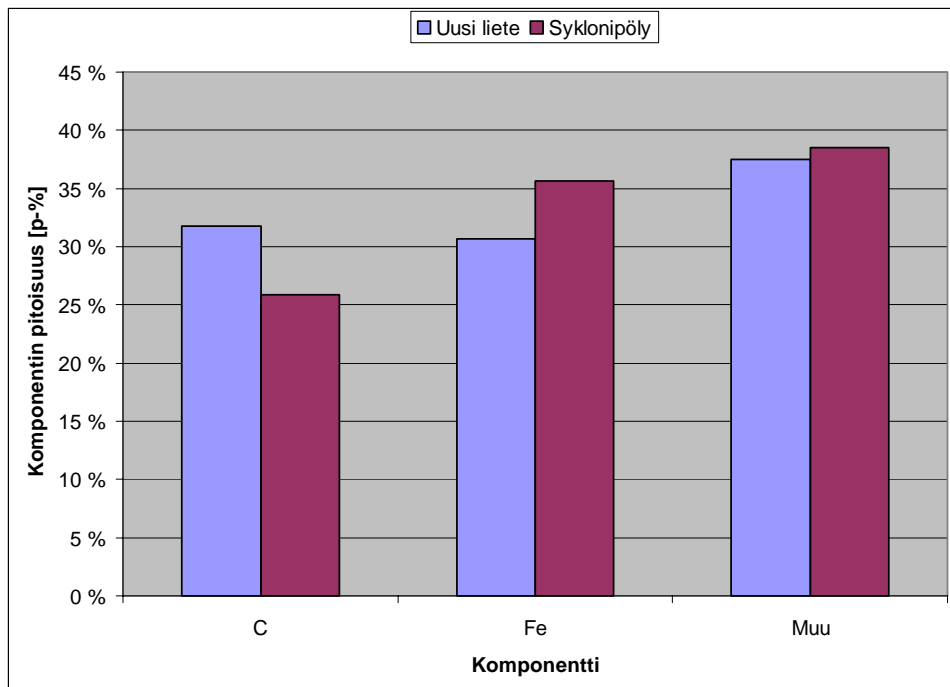


Kuva 90. Nykyisen lietteen, syklonipölyn sekä uuden lietteen differentiaaliset raekokojakaumat.

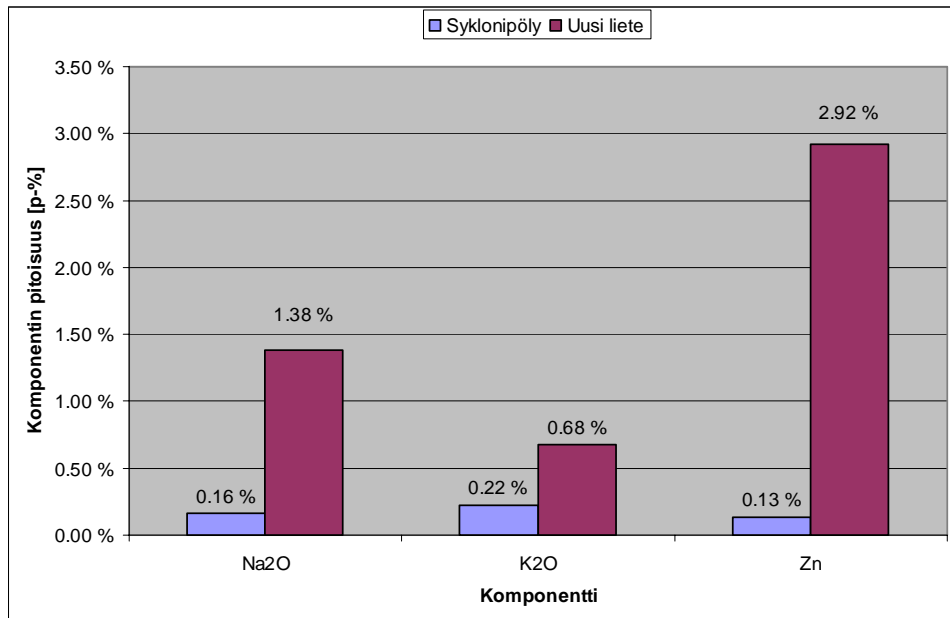


Kuva 91. Nykyisen lietteen, syklonipölyn sekä uuden lietteen kumulatiiviset raekokojakaumat.

Eri materiaaliluokkien erilaisen erottumisen johdosta, sekä lietteen koostumuksen avulla voidaan arvioida muodostuvan syklonipölyn ja uuden lietteen koostumukset. Seulotusta pölystä saatujen analyysien perusteella voidaan arvioida haittakomponenttien pitoisuudet uudessa syklonipölyssä. Lietteestä saadaan arvio uuden lietteen sinkkipitoisuudelle, sillä sinkin odotetaan rikastuvan lietteeseen. Arvioidut koostumukset syklonipölylle ja uudelle lietteelle nähdään kuvassa 92 ja kuvassa 93. Esitetyllä syklonilla syklonipölyä kertyisi 3,63–3,71 kg/trr (pieni kaasuvirtaus–suuri kaasuvirtaus) ja lietettä muodostuisi 1,83–1,91 kg/trr (suuri virtaus–pieni virtaus). Pöly- ja lietemäärät sekä erotustehokkuudet on esitetty kootusti taulukossa 22. Virtausmäärä ei oleellisesti vaikuta erotustehokkuuteen, ja taulukossa on esitetty ainoastaan korkean tilavuusvirtauksen tuottamat pöly- ja lietemäärät. Taulukon 22 arvoja käytetään myöhemmin laskettaessa syklonipraktiikan taloudellista kannattavuutta.



Kuva 92. Uuden lietteen ja syklonipölyn arvioidut koostumukset.



Kuva 93. Syklonipölyn ja uuden lietteen haittakomponenttien arvioidut pitoisuudet nykyisellä haitta-ainekuormituksella.

Taulukko 22. Pölyjen ja lietteiden määrät sekä pölynerotuksen tehokkuudet nykypraktiikalla sekä käyttäen mallinnuksen syklonia.

| Erotuslaite         | Masuuni | Pölyn/lietteen määrä [kg/trr] |             |                     |                          |       | Yhteensä |
|---------------------|---------|-------------------------------|-------------|---------------------|--------------------------|-------|----------|
|                     |         | Pölysäkin pöly                | Syklonipöly | Pölys.+ syklonipöly | Pölynerotuksen tehokkuus | Liete |          |
| Pölysäkki           | Ma 1    | 3.03                          | -           | 3.03                | 35.4 %                   | 5.54  | 8.57     |
|                     | Ma 2    | 5.14                          | -           | 5.14                | 48.1 %                   | 5.54  | 10.68    |
| Pölysäkki + sykloni | Ma 1    | 3.03                          | 3.71        | 6.74                | 78.6 %                   | 1.83  | 8.57     |
|                     | Ma 2    | 5.14                          | 3.71        | 8.85                | 82.9 %                   | 1.83  | 10.68    |

Muodostuvan syklonipölyn arvioitu haitta-ainepitoisuus on laskettu seulotun masuunipölyn analyysien perusteella. On siis oletettu, että sinkki jakautuu pölyyn myös pölysäkin jälkeen samalla tapaa kuin pölysäkissä. Todellisuudessa teorian nojalla on todennäköistä, että pidentynyt viipymäaika kuivaerotuksessa lisää sinkkihöyryn tiivistymistä ja näin sinkkipitoisuus syklonipölyssä nousee. Esitettyyn arvioon tulee siis suhtautua kriittisesti, samoin lietteen sinkkipitoisuuteen, joka on arvioitu sinkkitaseesta. Kokonaisuutena pölyn sinkkipitoisuus tulee luultavasti nousemaan, kun eri prosessien sivuainevirtoja aletaan kierrättämään masuuniin briketissä (tällöin masuunin sinkkikuormitus kasvaa).

Mikäli tässä työssä mallinnetun syklonin erotustehokkuus koetaan liian korkeaksi, sitä voidaan heikentää mahdollisesti tulevia mallinnuksia varten seuraavilla tavoilla:

1. Lyhennetään syklonin erotusosaa, eli syklonin alakartiota siirretään ylöspäin. Tämä vähentää kaasuvirran syklonissa tekemien efektiivisten kierrosten lukumäärää (mallinnetulla syklonilla n. 3,17 kierrosta)
2. Kasvatetaan syklonin sisääntulon korkeutta. Tämä toisaalta vähentää edelleen kaasuvirran syklonissa tekemien efektiivisten kierrosten lukumäärää, mutta myös pienentää kaasuvirtauksen nopeutta syklonissa. Muutos pienentää partikkeleihin kohdistuvaa keskipakoisvoimaa ja näin heikentää erotustehokkuutta.
3. Kasvatetaan syklonin halkaisijaa. Halkaisijan kasvattaminen pienentää partikkeleihin kohdistuvaa keskipakoisvoimaa.

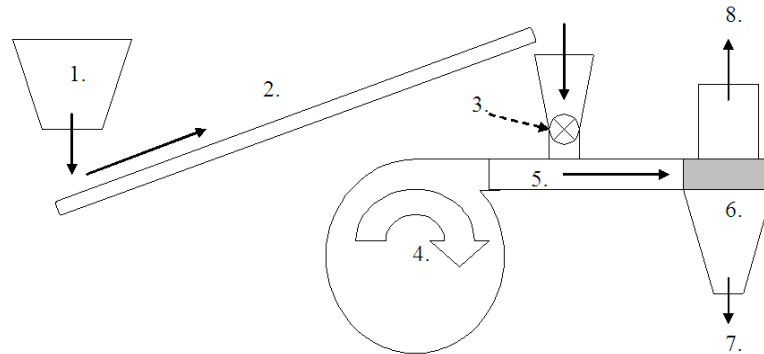
## **13.2. Lietteän käsittely Tornado-prosessissa**

Pellettiajon lingottua lietettä käsiteltiin Luulajassa MEFOS:lla pilot-mittakaavan Tornado-prosessissa. Tarkoituksena oli tutkia, miten hyvin liete kuivuu ja saadaanko lietepartikkelien pinnalla oleva sinkkipitoinen materiaali rikastumaan Tornado-prosessin ylitteeseen eli nk. filteripölyyn. Tornado-prosessin alitteena toivottiin saatavan riittävän kuivaa ja sinkkiköyhää materiaalia, jotta sitä voitaisiin kierrättää takaisin masuuniin. Lisäksi haluttiin saada jonkinlainen käsitys kuivauksen energiankulutuksesta. Tornado-prosessi on esitetty teoriaosiossa kappaleessa 6.2.2 (s.67).

### **13.2.1. Kampanjan kuvaus**

Pilot-mittakaavan laitteisto koostui syöttösuppilosta (Kuva 94, osa 1.), josta liete tippui kuljettimelle (osa 2.), joka kuljetti prosessoitavan lietteen syklonin solusyöttimelle (osa 3.). Solusyötin tiputti syötettävän lietteen ilmakehään (osa 5.), joka johti puhaltimen (osa 4.) tuottaman ilman syklonin (osa 6.) sisään. Testiajon alussa havaittiin laitteen syöttömekanismin (sulkusyöttimen) olevan pullonkaula prosessissa. Tämän vuoksi ei saatu luotettavaa kuvaa kuivauksen energiankulutuksesta. Testiajon aikana näytteitä otettiin alitteesta (osa 7.) sekä filteripölystä (osa 8.). Syöttövaikeuksista huolimatta testiajossa saatiin runsaasti edustavia näytteitä niin ylitteestä kuin alitteestakin, jotta voidaan päätellä, rikastuuko sinkki oletetulla tavalla filteripölyyn ja kyetäänkö luomaan kierrätettävää

materiaalia. Testiajossa otetuista näytteistä analysoitiin kemiallinen koostumus (XRF), raekokojakauma (Coulter Counter) ja tutkittiin näytteitä SEM-EDS-laitteella.



**Kuva 94. Pilot-mittakaavan Tornado-prosessi.**

### 13.2.2. Tulokset

Tornado-kokeen näytteiden XRF-analyysien tulokset nähdään taulukoituna (Taulukko 23). Analyysissä epäilyttää syötteen sinkkipitoisuus, sillä pellettiajossa lietteen sinkkipitoisuus ei ole tarkastellulla aikavälillä koskaan ollut noin alhainen. Sinkkipitoisuus on myös Tornado-prosessin sinkkitaseen perusteella liian alhainen, koska taseen perusteella oikea sinkkipitoisuus syöttelle on 0,910 %, mikä asettuu paremmin pellettiajon lietteen analyysirajoihin (tyypillisen pitoisuuden ollessa noin 0,49 %). Tuloksista havaitaan, että haitta-aineet rikastuvat filteripölyyn, mutta arvoaineet eivät mainittavassa määrin rikastu.

**Taulukko 23. Tornado-kokeen näytteiden analyysien tulokset (tulokset painoprosentteina).**

|                                    | Syöte  | Filteri | Alite  |
|------------------------------------|--------|---------|--------|
| <b>C</b>                           | 24.300 | 22.467  | 24.456 |
| <b>MgO</b>                         | 1.600  | 1.833   | 1.256  |
| <b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b> | 2.000  | 2.433   | 1.456  |
| <b>SiO<sub>2</sub></b>             | 5.300  | 5.933   | 4.467  |
| <b>CaO</b>                         | 5.700  | 6.700   | 3.756  |
| <b>Fe</b>                          | 33.200 | 34.133  | 37.578 |
| <b>Na<sub>2</sub>O</b>             | 0.270  | 0.527   | 0.109  |
| <b>K<sub>2</sub>O</b>              | 0.190  | 0.387   | 0.092  |
| <b>Zn</b>                          | 0.180  | 1.400   | 0.036  |
| <b>Pb</b>                          | 0.031  | 0.058   | 0.003  |
| <b>H<sub>2</sub>O</b>              | 27,5   | 0,842   | 0,322  |



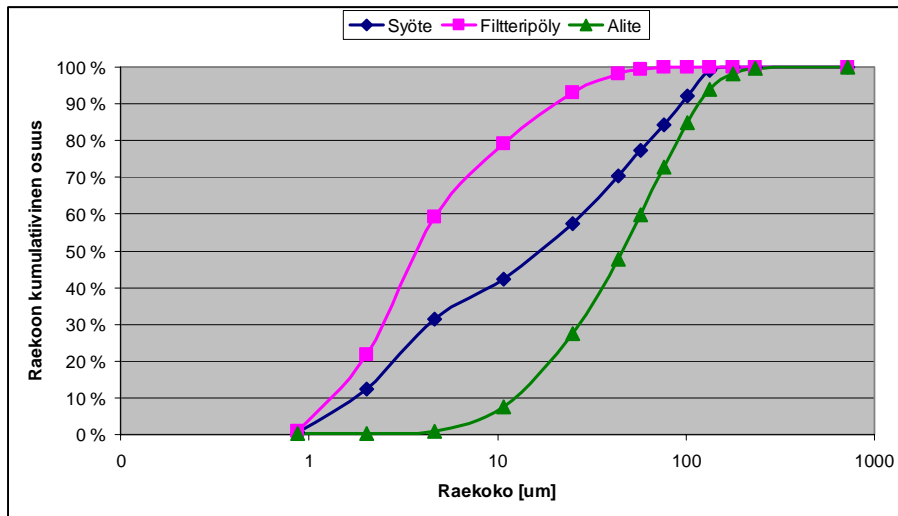
Tornado-prosessin energia- ja materiaalitehokkuutta testattiin koeajon viimeisissä vaiheissa. Tätä varten punnittiin 100 kg prosessoitavaa lietettä syöttösuppilon, joka ajettiin tyhjäksi. Ilman ongelmia lietettä saatiin syötettyä sykloniin 46 kg, johon aikaa kului 22 minuuttia. Varsinainen prosessointi ei muodostunut pullonkaulaksi, vaan aiemmin mainittu sulkusyötin. Tämän vuoksi prosessin energiatehokkuudesta jäi vaillinainen kuva. Tässä tapauksessa kuivaustehoksi saatiin parhaimmillaan 1,12 kWh/kg<sub>lietettä</sub>, mikä tarkoittaa, että 27,5 % kosteudella olevan lietetonnin kuivattaminen maksaisi noin 67 € (puhaltimen käyttämä teho pilot-laitteistossa on 140 kW, ja sähköhinnaksi oletetaan 6 c/kWh). Tulos ei kuvaa kovinkaan hyvin prosessin kuivaustehoa, sillä prosessoitavaa materiaalia ei saatu missään tilanteessa syötettyä niin paljon, että Tornado-prosessin todellisesta kapasiteetista ja kuivaustehosta saataisiin luotettavaa arviota. Tuotantomittakaavan Tornadolla on päästy lähes vastaavalla materiaalilla 900 kg/h kapasiteettiin (puhaltimen käyttämä teho 300 kW, ei puhallusilman esilämmitystä). Tämä tarkoittaisi, että tällaisella laitteella energiankulutus olisi 0,33 kWh/kg<sub>lietettä</sub>, eli huomattavasti pilot-laitteella tässä saavutettua tulosta alhaisempi. Kun kaikki 100 kg oli syötetty, punnittiin muodostuneen alitteen määrä, joka oli 26 kg, jolloin filtteripölyä täytyi kosteudet huomioiden olla n. 47 kg. Tämä tarkoittaa, että sinkkiköyhää materiaalia kierrätettäväksi jäi 36 % alkuperäisestä. Sinkki rikastui filtteripölyyn 98,6 %:sti, mikä on erittäin hyvä tulos. Energia- ja materiaalitehokkuusajon tulokset nähdään taulukossa 24.

**Taulukko 24. Energia-/materiaalitehokkuus-ajon tulokset.**

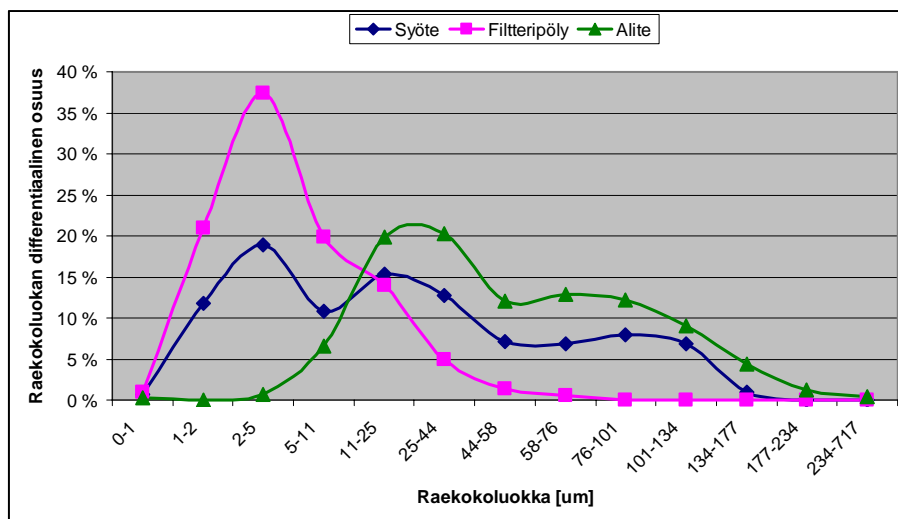
|   | Syöte         | Filtteri      | Alite        |
|---|---------------|---------------|--------------|
| <b>Materiaalin absoluuttinen jakautuminen</b> | <b>100 kg</b> | <b>47 kg</b>  | <b>26 kg</b> |
| <b>Materiaalin suhteellinen jakautuminen</b>  | <b>100 %</b>  | <b>64 %</b>   | <b>36 %</b>  |
| <b>Sinkin suhteellinen jakautuminen</b>       | <b>100 %</b>  | <b>98.6 %</b> | <b>1.4 %</b> |

Sinkin hyvä erottuminen selittyy osittain filtlerin ja alitteen raekokojakaumista (kuva 95 & kuva 96). Raekokojakaumista nähdään, että sinkkirikkaan lasihelmimassan partikkelikokoa ei ole Tornado-prosessin alitteessa lainkaan. Eli lietettä prosessoidessa tapahtuu lietteen luokittuminen karkeaan ja hienoon fraktioon. Lasihelmimassan puuttuminen alitteesta havaitaan myös näytteistä hiiliteipin päältä otetuista SEM-EDS-kuvista (liite 14). SEM-EDS-analyyseistä nähdään, että partikkeleiden pinnalla olevasta sinkkirikkaasta

lasihelmimassasta poistuu merkittävä osa tornado-käsittelyn seurauksena (vertaa liite 13 ja liite 14). Kuvista nähdään myös, että partikkelien terävät kulmat hioutuvat tasaisemmiksi käsittelyssä. Filterripölyn SEM-EDS-kuvista havaitaan, että merkittävä osa filterripölystä koostuu pyöreistä lasihelmipalloista, jotka ovat rikastuneet vaihtelevissa määrin sinkistä. Kaikki näennäisesti irtonainen hienoaines ei kuitenkaan lähde partikkeleista käsittelyssä, vaan partikkeleiden kuoppiin erityisesti pelletin rautaoksidirakeiden väliin jää sinkkirikasta hienoainesta (ks. liite 15, analyysit a1 ja a2 sekä b2 ja b3). Tämän tyyppisen pölyn osuus on kuitenkin hyvin vähäinen.



Kuva 95. Tornadokokeen näytteiden kumulatiiviset raekokojakaumat.



Kuva 96. Tornado-kokeen näytteiden differentiaaliset raekokojakaumat.

Kaiken kaikkiaan Tornado-käsittely vaikuttaa tämän alustavan tutkimuksen valossa erittäin lupaavalta menetelmältä käsitellä sinkkipitoinen liete kierrätettävään muotoon.

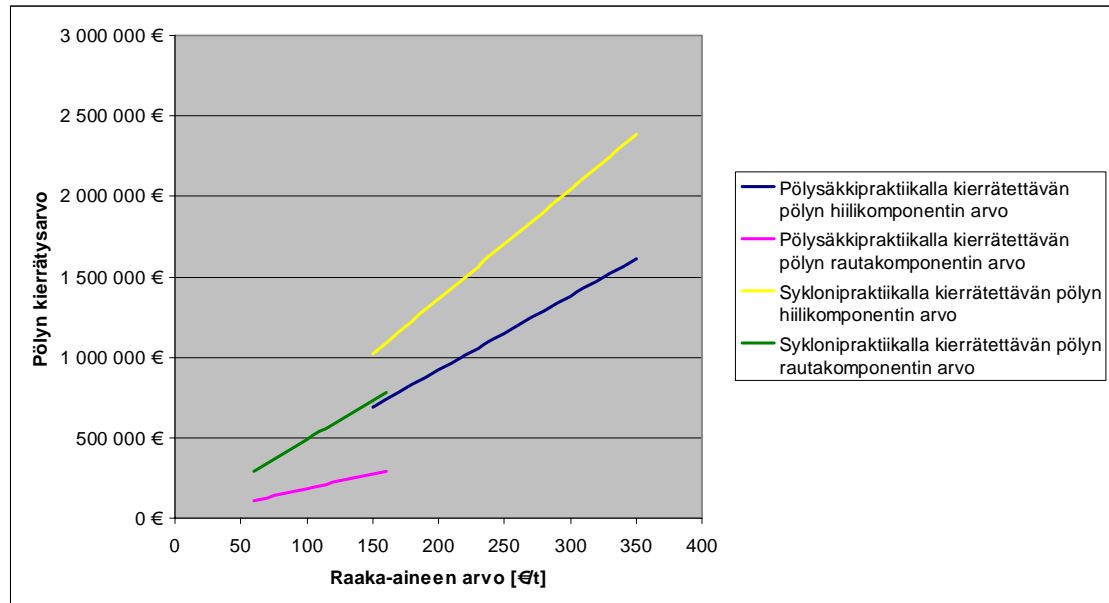
Tutkittavaksi jää kuitenkin edelleen, mikä on tuotantomittakaavan prosessin kapasiteetti ja energiatehokkuus meidän lietteellämme. Kapasiteettiin voidaan vaikuttaa merkittävästi puhallusilman esilämmityksellä (ks kappale 6.2.2 s.67) Tornadoalitteiden määrää pystytään jossain määrin säätämään syklonin yläosan virtausta kuristamalla. Tulevaisuudessa tulisi siis myös tutkia, miten paljon kyetään nostamaan alitteiden määrää ilman, että sinkkipitoisuus alitteissa nousee liian korkeaksi.

## **14. PÖLYJEN KIERRÄTETTÄVYYDEN TALOUDELLISUUSTARKASTELU**

Tässä kappaleessa verrataan keskenään nykyistä kaasunpuhdistusjärjestelmää, eli menetelmää, jossa pölysäkillä tehdään kaasun primääripuhdistus ja tehokkaampaa primääripuhdistusmenetelmää, jossa pölynerotus tehdään pölysäkillä ja syklonilla. Kappaleessa käsitellään nykyisellään kierrätettävän pölyn arvoa, lietteen mukana menetettävien arvokomponenttien (hiili, rauta) arvoa sekä mahdollisesti lietteelle tulevaa kaatopaikkaveron suuruutta.

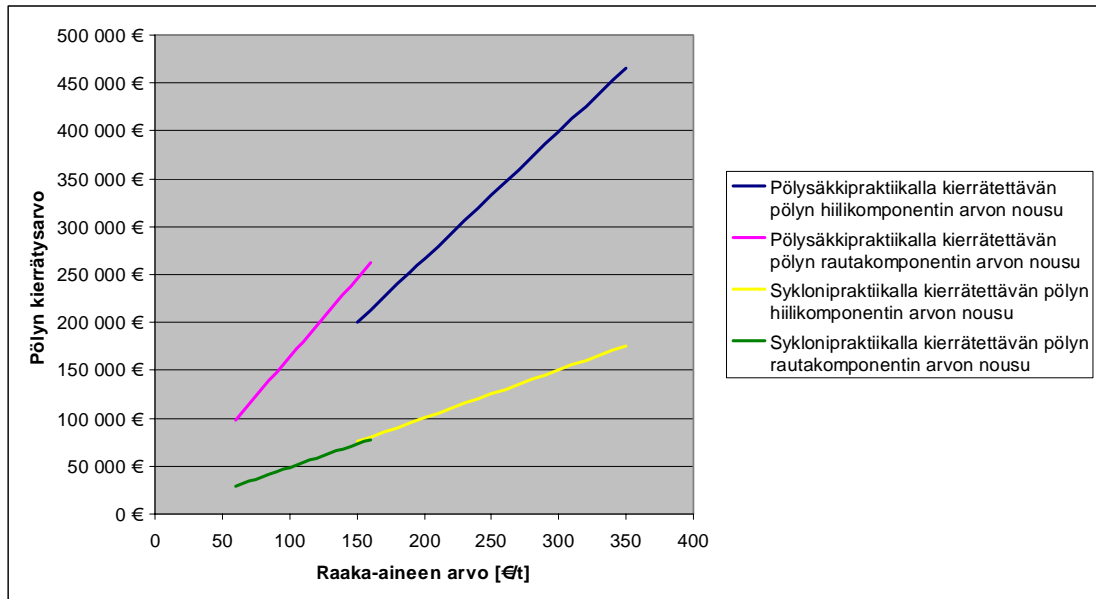
### **14.1. Kierrätettävän pölyn arvo**

Lasketaan pölysäkkipraktiikalla muodostuvan kierrätettävän pölyn arvo tässä työssä esitettyjen pölymäärien ja pölyn koostumuksien perusteella. Lisätään vertailuun syklonipraktiikalla saavutettava kierrätettävän pölyn arvo. Syklonipraktiikan pölymäärien pohjana käytetään kappaleen 13.1 (s. 135) esitetyn syklonimallinnuksen tuloksia. Laskennassa raakarautatuotannoksi on arvioitu 2,3 milj. tonnia vuodessa. Tuloksena saadaan kuva 97, jossa on esitetty kierrätettävien C- ja Fe-komponenttien arvot kierrätettävässä pölyssä raaka-aineen hinnan funktiona. Kuvan perusteella havaitaan, että syklonin lisääminen pölynkeräyksen tehostamiseksi kasvattaa kierrätettävän pölyn arvoa vuotuisesti 0,51–1,26 milj. €



**Kuva 97. Pölysäkkipraktiikalla ja syklonipraktiikalla muodostuvan kierrätettävän pölyn vuotuinen arvo raaka-aineen hinnan funktiona.**

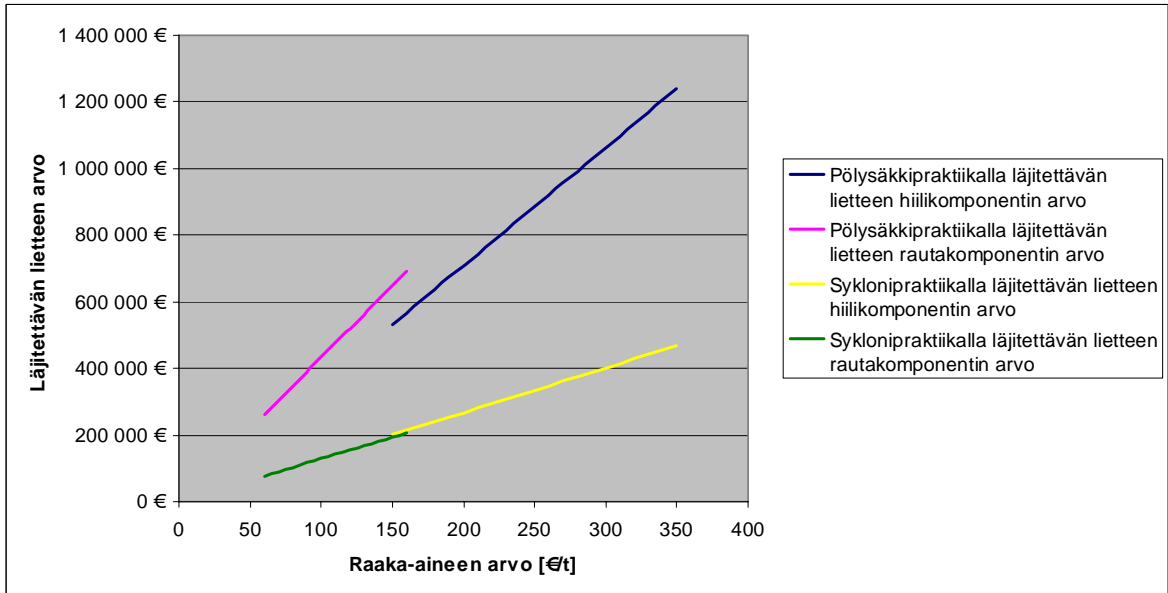
Kappaleessa 13.2 (s.143) esitettiin keino lisätä kierrätettävän pölyn määrää Tornado-prosessilla. Tässä kappaleessa esitetään suoritettujen koejakson tulosten pohjalta laskettu arvio siitä, paljonko Tornado-prosessilla saataisiin teoriassa huonoimmillaan lisättyä kierrätettävän pölyn arvoa. Arvio edustaa Tornadosta saatavaa kierrätettävän alitteen minimimäärää, sillä koeajossa ylitevirtausta ei kuristettu (ks. kappale 13.2 s.143). Arvio lisääntyvän pölyn kierrätysarvosta nähdään kuvassa 98. Kuvasta käy ilmi, että pölysäkkipraktiikalla Tornado-prosessi lisää kierrätettävän pölyn arvoa 0,30–0,73 milj. € ja syklonipraktiikalla 0,10–0,25 milj. €. On kuitenkin huomioitava, että Tornado kuluttaa käsittelyssä sähköenergiaa. Tornado-prosessin energiankulutusta ei toistaiseksi voida luotettavasti arvioida meidän lietteellemme, koska siitä ei ole todellista kuvaa suoritettujen koeajon perusteella. Kuitenkin vastaavalla materiaalilla suoritettujen tuotanto-mittakaavan Tornado-käsittelyn kapasiteetin perusteella vuotuisen lietemäärän kuivaaminen kuluttaisi energiaa 4,247 GWh (=254 840 € kun sähkön hinta on 6 c/kWh) pölysäkkipraktiikalla ja 1,400 GWh (=84 021 € kun sähkön hinta on 6 c/kWh) syklonipraktiikalla. Huomattavaa on kuitenkin se, että Tornadon kapasiteetti nousee, mikäli käytössä on puhallusilman esilämmitys.



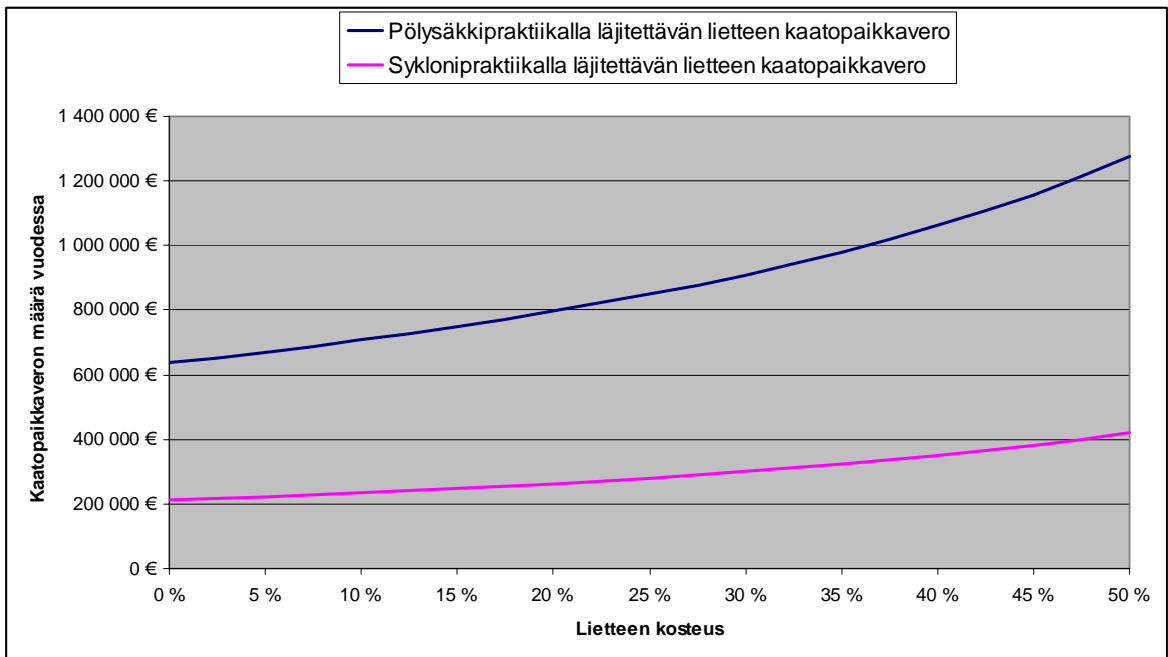
Kuva 98. Tornado-prosessilla lisääntyvä kierrätettävän pölyn arvo raaka-aineiden hinnan funktiona pölysäkki- ja syklonipraktiikalla.

## 14.2. Lietteessä menetettävien raaka-aineiden arvo ja lietteen aiheuttamat kustannukset tulevaisuudessa

Sen lisäksi, että sykloni kasvattaa kierrätettävän pölyn arvoa, se vähentää lietteissä menetettävien arvokomponenttien määrää. Verrataan keskenään pölysäkkipraktiikalla ja syklonipraktiikalla lietteen mukana läjitettävien komponenttien arvoja. Vertailu nähdään kuvassa 99. Kuvasta nähdään, että syklonipraktiikalla saadaan vähennettyä lietteiden mukana menetettävän raaka-aineen arvosta 0,51–1,25 milj. €. Sen lisäksi, että lietteen mukana läjitetään arvokasta raaka-ainetta, on pelkona että lietteestä joudutaan tulevaisuudessa maksamaan läjitysvero. Veron suuruus vuodesta 2013 eteenpäin on 50 €/t. Pölysäkki- ja syklonipraktiikan läjitysveron suuruuden määrän vertailu nähdään kuvassa 100. Nykyisellään kuivatun lietteen kosteus vaihtelee välillä 30–50 %, mikä tarkoittaa, että syklonipraktiikalla saavutettaisiin läjitysverossa 0,43–0,85 milj. €/vuotuinen säästö.



Kuva 99. Pölysäkkipraktiikalla ja syklonipraktiikalla muodostuvien lietteiden vuotuiset arvot raaka-aineen hinnan funktiona.



Kuva 100. Pölysäkki- ja syklonipraktiikalla lietteen mahdollisesta läjitysverosta koitua vuotuinen kustannus lietteen kosteuden funktiona.

### 14.3. Syklonipraktiikan ja pölysäkkipraktiikan taloudellinen vertailu

Kerätään edellisissä kappaleissa esitetyt arviot kierrätettävän pölyn ja läjitettävän lietteen arvosta sekä mahdollisen läjitysveron suuruudesta taulukkoon 25. Taulukon arvoja

vertailemalla havaitaan, että syklonilla saavutettava vuotuinen taloudellinen etu on noin 0,51–1,26 milj. € mikäli läjitysveroa lietteestä ei tavitse maksaa ja 0,94–2,11 milj. € mikäli masuunilietteestä pitäisi maksaa läjitysvero. Tämä tarkoittaa sitä, että molemmille masuuneille asennetut syklonit (á. 4 milj. €) maksaisivat itsensä takaisin 6,4–15,6 vuodessa (ei läjitysveroa) tai 3,8–8,5 vuodessa (läjitysveron kanssa). Takaisinmaksuaika on laskettu suoraan syklonipraktiikan taloudellisesta hyödystä (ei huomioitu sisäistä korkoa eikä diskonttausta).

**Taulukko 25. Pölysäkki- ja syklonipraktiikoiden taloudellisuusarvot täyspeltetiajossa (\*läjitysveroa ei toistaiseksi ole langettu masuunilietteelle).**

| Sivutuotteen arvo-osuus/Praktiikka        | Pölysäkkipraktiikan talousarvio      |                     |                   |
|---|--------------------------------------|---------------------|-------------------|
|   | min                                  | max                 | nykyinen          |
| Kierrätettävä pöly                        | +800 635 €                           | +1 904 901 €        | +1 407 981 €      |
| Läjitettävä liete                         | -791 049 €                           | -1 932 350 €        | -1 418 764 €      |
| <i>Läjitysveron suuruus*</i>              | -637 100 €                           | -1 274 200 €        | 0 €               |
| Sivutuotteen arvo-osuus/Praktiikka        | Syklonipraktiikan talousarvio        |                     |                   |
|   | min                                  | max                 | nykyinen          |
| Kierrätettävä pöly                        | +1 314 031 €                         | +3 163 624 €        | +2 331 307 €      |
| Läjitettävä liete                         | -277 653 €                           | -673 627 €          | -495 438 €        |
| <i>Läjitysveron suuruus*</i>              | -210 052 €                           | -420 105 €          | 0 €               |
| Sivutuotteen arvo-osuus/Praktiikka        | Syklonilla saatava taloudellinen etu |                     |                   |
|   | min                                  | max                 | nykyinen          |
| Kierrätettävän pölyn arvo                 | +513 396 €                           | +1 258 723 €        | +923 326 €        |
| Läjitettävän lietteen arvo                | +513 396 €                           | +1 258 723 €        | +923 326 €        |
| <i>Läjitysveron suuruus*</i>              | +427 048 €                           | +854 095 €          | 0 €               |
| <b>Kokonaisuus ilman läjitysveroa</b>     | <b>+513 396 €</b>                    | <b>+1 258 723 €</b> | <b>+923 326 €</b> |
| <b><i>Kokonaisuus läjitysverolla*</i></b> | <b>+940 444 €</b>                    | <b>+2 112 818 €</b> |                   |

Vastaavat arvot Tornado-prosessille on esitetty taulukossa 26. Taulukossa esitetään kierrätettävän pölyn arvon nousu, läjitettävän lietteen jäljelle jäävä arvo sekä mahdollisen läjitysveron suuruus. Verrattaessa taulukkoa 26 edelliseen taulukkoon (Taulukko 25), havaitaan, että merkittävin hyöty Tornadosta on pölysäkkipraktiikassa ja etenkin läjitysveron määrä pienenee, mikäli liete käsitellään Tornado-prosessissa. On kuitenkin huomattava, ettei arviossa ole huomioitu sitä, että prosessi saataisiin optimoitua tuottamaan merkittävä määrä enemmän kierrätettävää materiaalia. Tornadon vuotuinen taloudellinen hyöty pölysäkkipraktiikalla on 0,04–0,47 milj. € ilman läjitysveroa ja 0,27–1,34 milj. € läjitysverolla. Syklonipraktiikalla vuotuinen hyöty on 0,02–0,17 milj. € ilman läjitysveroa ja 0,10–0,46 milj. € läjitysverolla.



**Taulukko 26. Tornado-prosessin tuoma kierrätettävän pölyn arvioitu vuotuinen arvon nousu ja jäljelle jäävä läjitettävän lietteen arvo sekä mahdollisen läjitysveron suuruus ja käsittelyyn kuluvan energian hinta täyspellettiajossa eri praktiikoilla.**

| Sivutuotteen arvo-osuus/Praktiikka       | Pölysäkkipraktiikka |              |            |
|--|---------------------|--------------|------------|
|  | min                 | max          | nykyinen   |
| Kierrätettävän pölyn arvon nousu         | +298 003 €          | +728 106 €   | +534 560 € |
| Läjitettävän lietteen arvo Tornadolla    | -493 046 €          | -1 204 244 € | -884 205 € |
| <i>Läjitysveron suuruus Tornadolla</i>   | -407 744 €          |              | 0 €        |
| <i>Arvioitu energian hinta (6 c/kWh)</i> | -254 840 €          |              | 0 €        |
| Sivutuotteen arvo-osuus/Praktiikka       | Syklonipraktiikka   |              |            |
|  | min                 | max          | nykyinen   |
| Kierrätettävän pölyn arvon nousu         | +104 560 €          | +253 728 €   | +186 602 € |
| Läjitettävän lietteen arvo Tornadolla    | -173 093 €          | -419 899 €   | -308 836 € |
| <i>Läjitysveron suuruus Tornadolla</i>   | -134 434 €          |              | 0 €        |
| <i>Arvioitu energian hinta (6 c/kWh)</i> | -84 021 €           |              | 0 €        |

## 15. KAASUNPUHDISTAMON KIERTOVEDSI

### 15.1. Kaasunpuhdistamon vesitase

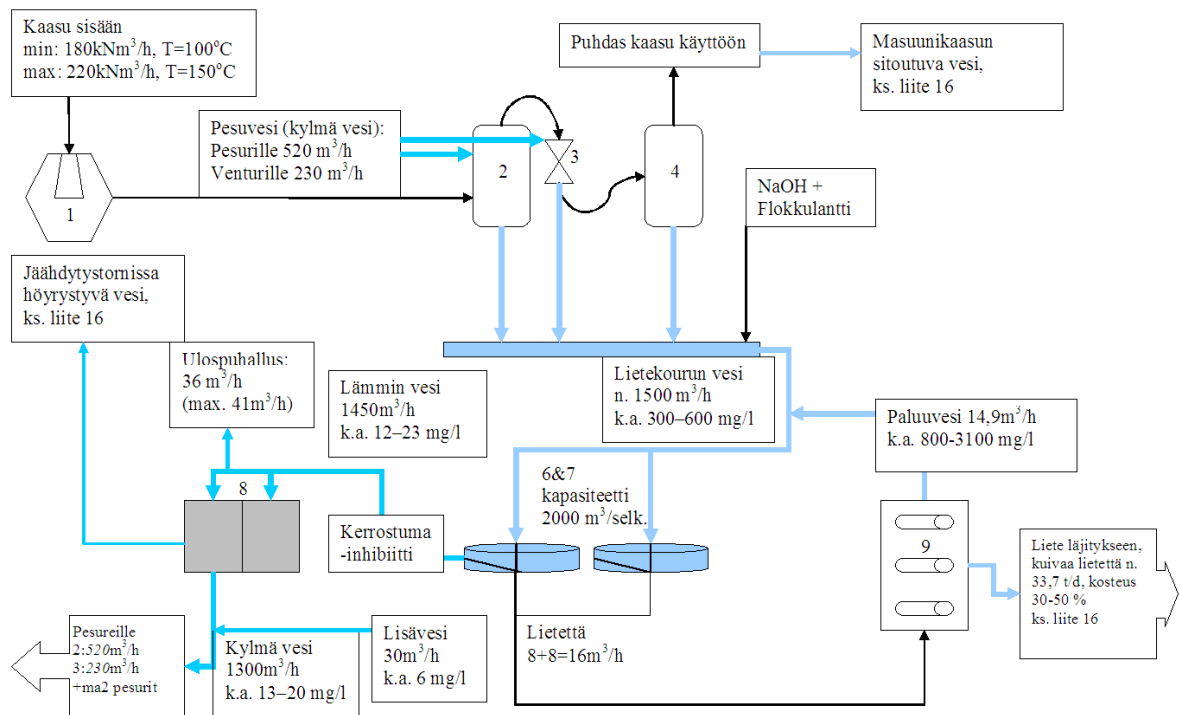
Tässä kappaleessa esitetään masuunin kaasunpuhdistamon vesikierron tase niin tarkasti kuin se automaatiojärjestelmään tallentuvan tiedon, työn aikana suoritettujen mittausten ja laskennan perusteella on mahdollista.

Vesitasetta varten katsotaan automaatiojärjestelmän tallentamista tiedoista pesureille menevät vesimäärät, selkeytinalitteen (lietteen) virtausmäärät, lisävesimäärä, vesien lämpötilat ennen jäähdytystornia ja tornin jälkeen, sekä muita virtausmittaustietoja. Laskettaessa vesitasetta tarvitaan myös tieto masuunikaasun lämpötilasta ja paineesta pesurin jälkeen. Vesitaseen kannalta oleellista on järjestelmästä höyrystyvä vesi. Höyrystymistä tapahtuu pesurissa (liite 16), jäähdytystornilla (liite 16) ja jonkin verran myös selkeytinaltaista, mutta tätä ei laskennassa huomioida (osuus häviävän pieni). Oleellista on myös tieto ulospuhalletun veden määrästä. Masuunin kaasunpesujärjestelmässä ulospuhallusta on jäähdytystornilla ja kuivatun lietteen mukana lähtevässä vedessä. Ulospuhalluksen määrä mitattiin ultraäänimittarilla ja lietteen mukana ulospuhalletun veden määrä laskettiin lietemäärästä (liite 16).

Höyrystyväälle vesimäärälle on esitetty laskentakaava teoriaosiossa (yhtälö 31), jonka perusteella on tehty kuvaaja (liite 16). Masuunikaasuun sitoutuva vesi voidaan laskea vesihöyrinpaineen avulla, kun tunnetaan kaasukoostumus, lämpötila, paine ja tilavuusvirta. Prosessidataa tutkimalla havaittiin, että puhdistetun masuunikaasun lämpötila lähestyy pesuveden lämpötilaa ja nykyisillä pesuveden lämpötiloilla (25–30 °C) puhdistetun masuunikaasun lämpötila on likimain pesuveden lämpötila (liite 16). Näin ollen voidaan pesuveden lämpötilan perusteella luoda kuvaaja (liite 16), josta nähdään suoraan masuunikaasuun sitoutuvan veden määrä (m<sup>3</sup>/h) yhtä masuunia kohti. Voidaan siis päätellä, että masuunikaasuun sitoutuu vettä 8,8–14,4 m<sup>3</sup>/h, kun molemmat masuunit ovat tuotannossa. Raakaan masuunikaasuun on sitoutunut vettä jo ennen kaasunpuhdistusta, sillä puhallusilman kostutus, öljyinjektio sekä panosmateriaalit tuovat kaasuun kosteutta, jota ei laskennallisesti pystytä määrittämään. Tämän vuoksi olisi tarpeellista ottaa käyttöön

kosteusmittaus masuunikaasusta. Tämä raakakaasuun sitoutunut vesimäärä tulisi vähentää edellä mainitusta 8,8–14,4 m<sup>3</sup>/h.

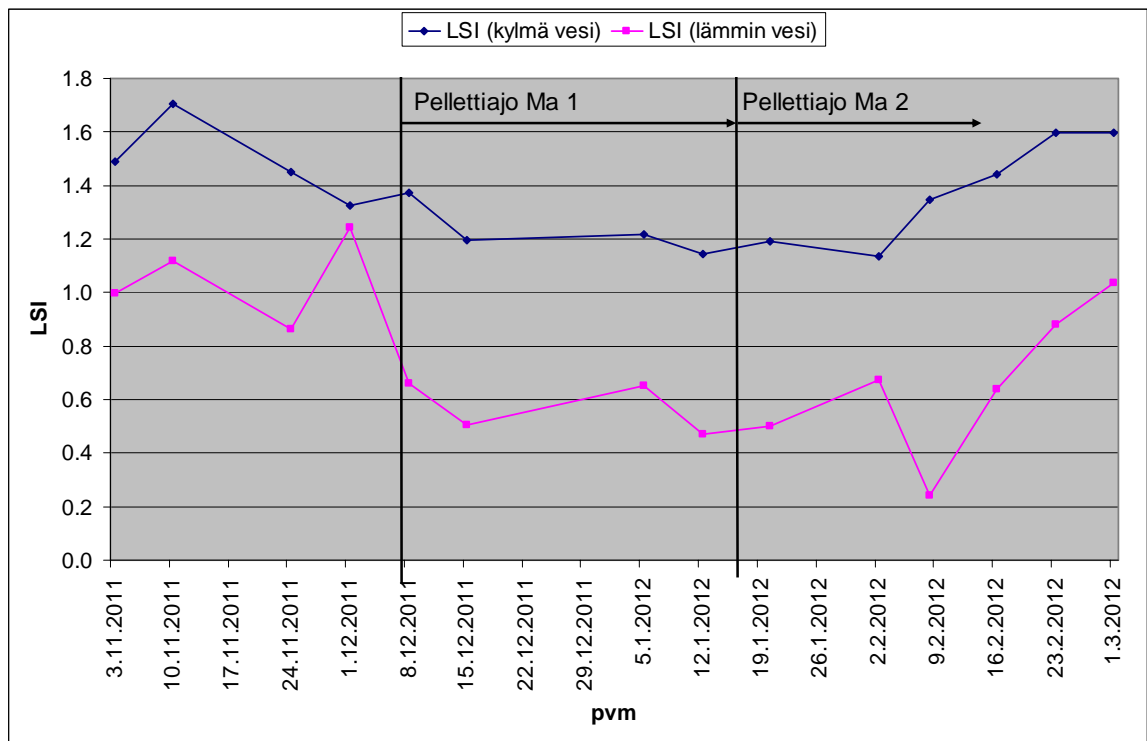
Edellä esitetyistä kuvista päätellen, järjestelmästä poistuu vettä haihtumalla keskimäärin 15–25 m<sup>3</sup>/h (jäähdytystornilla) ja tämän lisäksi 8,8–14,4 m<sup>3</sup>/h (masuunikaasuun). Tiedetään, että järjestelmästä poistetaan normaalitilanteessa 36 m<sup>3</sup>/h, maksimiulospuhalluksen ollessa noin 45 m<sup>3</sup>/h. Hallitun ulospuhalluksen lisäksi vettä poistuu lietteen mukana keskimäärin 0,6–1,3 m<sup>3</sup>/h. Historiadatasta nähdään, että lisävesi järjestelmään on ollut pitkällä aikavälillä noin 30 m<sup>3</sup>/h. Näiden tietojen nojalla vesitaseeseen jää 30,4–46,7 m<sup>3</sup>/h alijäämä. Mistä alijäämä voi johtua, on vaikea tietää, voihan esimerkiksi olla, että lisäveden mittaus ei pidä paikkaansa. Kuitenkin, koska tase ei kokonaisuudessaan pidä paikkaansa, ei ole järkevää laskea masuunin kaasunpesujärjestelmälle konsentraatioastetta. Yllä laskettu masuunien kaasunpuhdistamon vesitase nähdään kuvassa 101. Kaasunpuhdistamon veden kerrostumisherkkyuden kannalta on tyydyttävä seuraamaan Ryznarin ja/tai Langelierin indeksiä, joiden muutos kertoo suunnan, johon kiertoveden laatu on menossa.



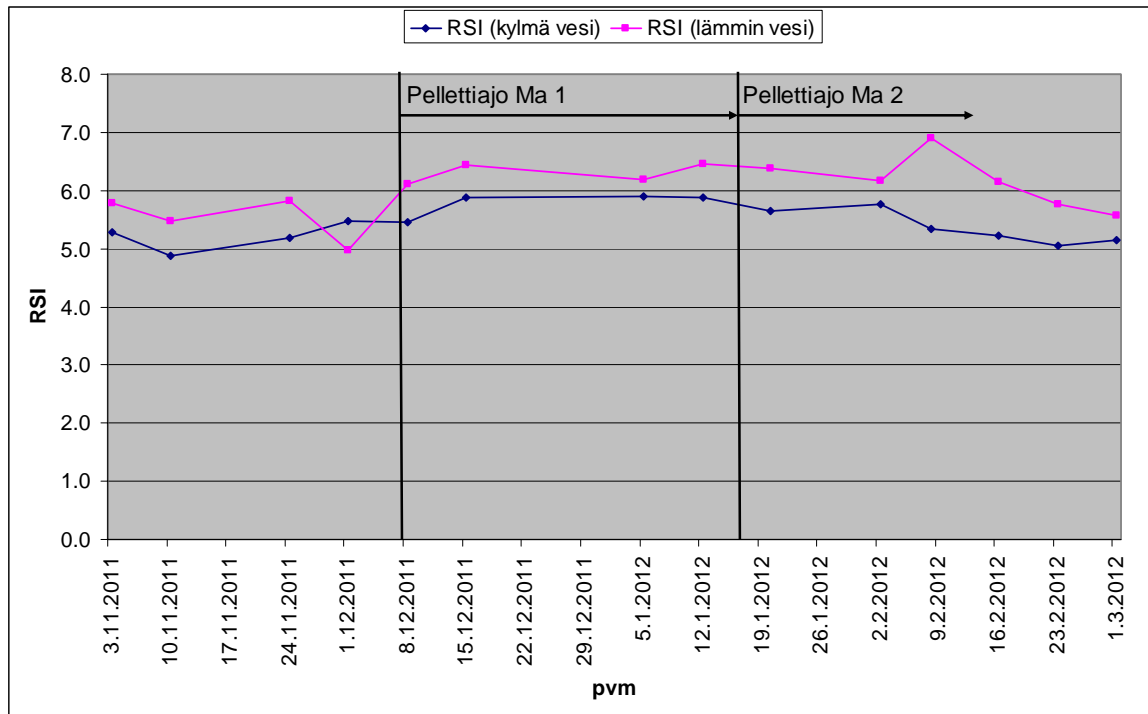
**Kuva 101. Masuunien kaasunpuhdistamon vesitase.**

## 15.2. Kylmä- ja lämminvesi

Masuunin kaasunpuhdistamon kiertoveden laatua seurattiin työn aikana viikoittaisien analyysien avulla. Vedestä analysoitiin kovuus, alkaliteetti, johtokyky, pH (Kuva 104), sameus (Kuva 105), kiintoaine- (Kuva 106) ja fosfaattipitoisuus (Kuva 107). Kovuuden, alkaliteetin, pH:n ja johtokyvyn avulla laskettiin Langelierin (Kuva 102) ja Ryznarin (Kuva 103) kyllästymisindeksit, jotka kuvaavat kiertoveden kerrostumisherkkyyttä. LSI:n arvon ollessa yli 0 vesi on kerrostumia muodostavaa ja LSI:n arvon nousu kuvaa kasvanutta kerrostumisherkkyyttä. Kiertoveden sameus kertoo selkeyttimien tehokkuudesta, koska sameus koostuu vedessä olevasta erittäin hienojakoisesta hiukkasmateriaalista. Fosfaattipitoisuudesta tiedetään, onko kerrostumainhibiitin tehoainetta kiertovedessä riittävästi.



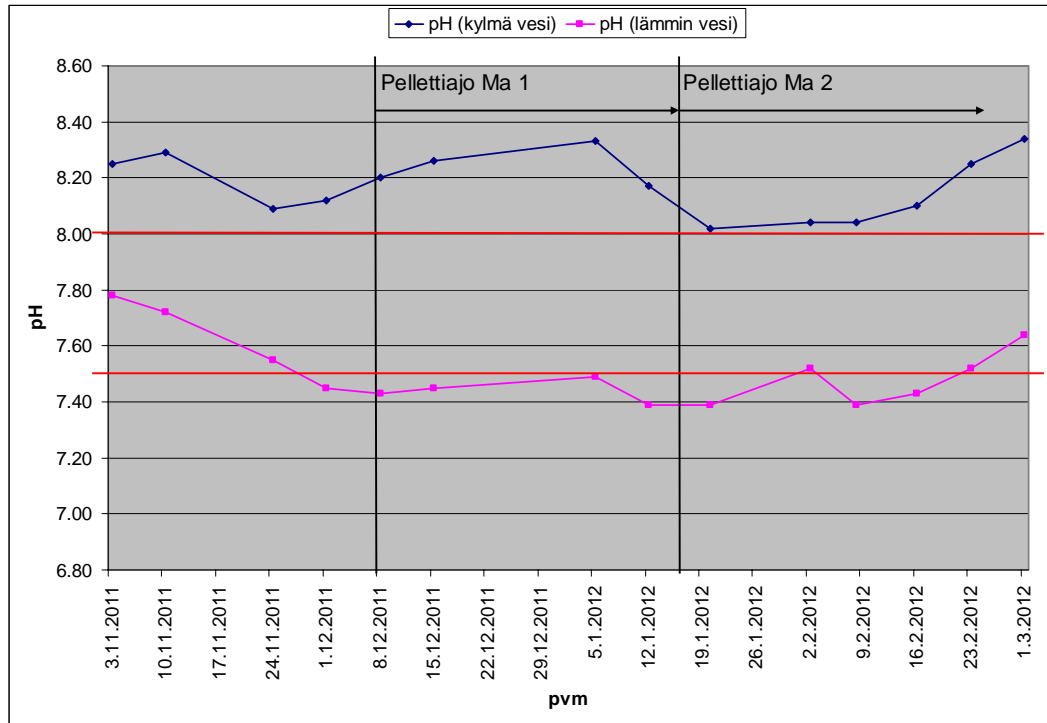
Kuva 102. Kiertoveden Langelierin kyllästymisindeksin arvot aikavälillä 3.11.2011 – 1.3.2012.



**Kuva 103. Kiertoveden Ryznarin indeksin arvot aikavälillä 3.11.2011 – 1.3.2012.**

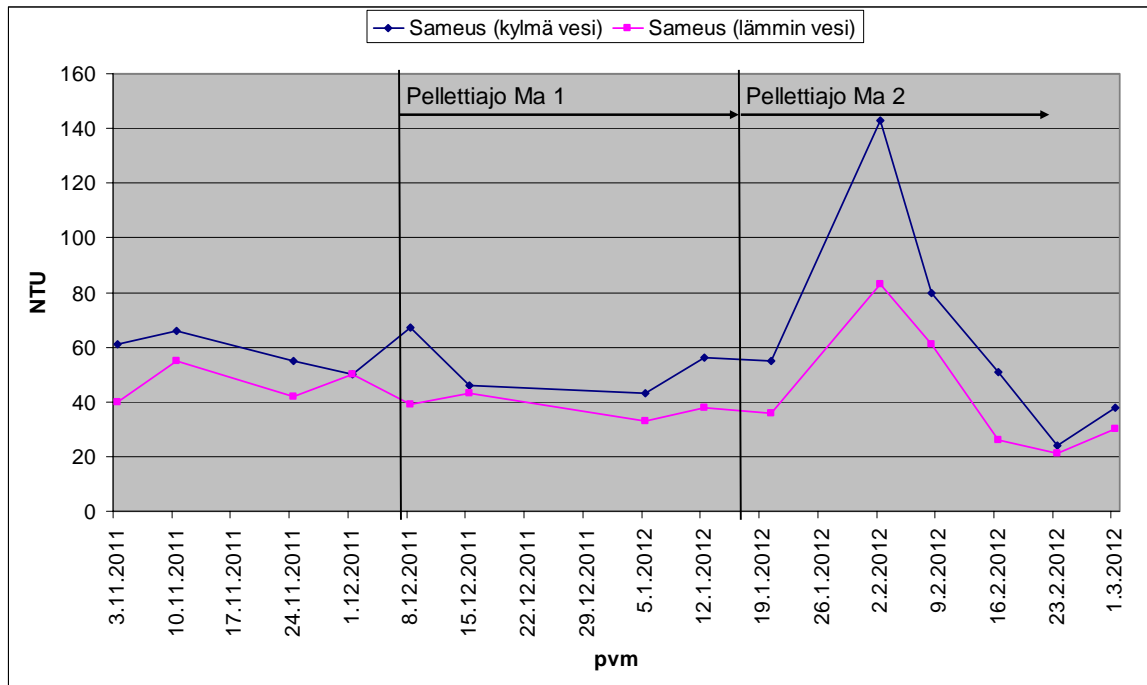
Langelierin kyllästymisindeksin perusteella kaasunpuhdistamon kiertovesi on ylikylläinen kalsiumkarbonaatin suhteen ja siten kerrostumien muodostuminen on mahdollista ( $LSI > 0$ ). Ryznarin indeksi ottaa paremmin huomioon liuenneiden suolojen osuuden ja siten huomioi liuoksessa vaikuttavia ionivoimia, tämän vuoksi Ryznarin indeksi on parempi indikaattori kerrostumaherkkyuden arvioimiseksi. Ryznarin indeksin perusteella kiertoveden havaitaan olleen pelletti/sintterijossa suurimmaksi osaksi jossain määrin saostuvaa ( $5 < RSI < 6$ ). Pellettiajossa lämmin vesi on ollut pääasiassa hieman saostuva tai korrodoiva ( $6 < RSI < 7$ ) ja kylmä vesi jossain määrin saostuva ( $5 < RSI < 6$ ). Kerrostumaherkkyuden ei voida sanoa nousseen siirryttäessä pellettiajoon. Syy siihen, että kylmä vesi on kerrostumaherkempää kuin lämmin vesi, johtuu jäähdystornilla tapahtuvasta pH:n muutoksesta. Kuvassa 104 nähdään lämpimän ja kylmän veden pH-arvot tarkastellulla aikavälillä. Kuvasta nähdään, että pH:n säädössä ei ole täysin onnistuttu, sillä tavoitearvosta on jääty hieman. Havaitaan myös, että kiertoveden pH nousee 0,5–0,8 yksikköä, kun vesi jäähdytetään tornilla. pH:n nousu johtuu siitä, että veteen liuennutta hiilidioksidia poistuu tornilla veden jäähtyessä (ks. kappale 7.2.1 s.77). Veden kerrostumaherkkyys kasvaa niin ikään pH:n noustessa, sillä liuos tulee ylikylläiseksi. Lämpimän veden kerrostumaherkkyys vaikuttaa laitteisiin ja putkistoihin ennen jäähdystornia ja jäähdystornilla. Kylmän veden kerrostumaherkkyys vaikuttaa taas laitteisiin tornin jälkeen (mm. pesurit). Tästä johtuen lämpimällä puolella

kerrostuminen vaikuttaa tornin jäädytystehoon ja kylmällä puolella kerrostuminen vaikuttaa kaasunpesutehoon.

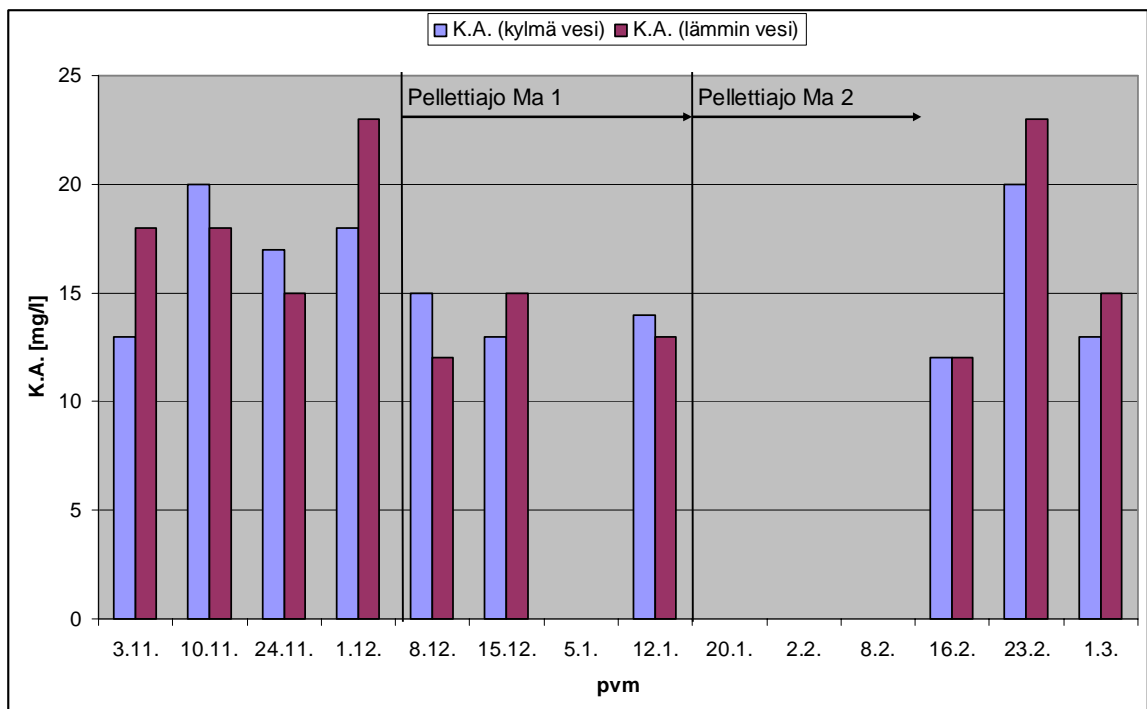


**Kuva 104. Kiertoveden pH-arvot 3.11.2011 – 1.3.2012, tavoitearvo lämpimälle vedelle 7,5–8,0.**

Kiertoveden sameudet tarkastellulla aikavälillä nähdään kuvassa 105. Kuvan perusteella kiertoveden sameus on pysynyt kutakuinkin samanlaisena pois lukien 2.2.2012, jolloin sameus oli yli kaksinkertainen normaalitasoon verrattuna. Syy tähän oli se, että kyseisellä viikolla lietettä oli kuivattu vain yhdellä lingolla. Lingon kapasiteetti oli tällöin ylärajoilla ja luultavasti suuri määrä kiintoainetta on päässyt paluuveteen. Paluuveden aiheuttama selkeyttimen hienoaimeskuorman kasvaminen on luultavasti nostanut selkeytetyn kiertoveden sameutta. Kiertoveden sameudessa ei muuten havaita muutosta sintteri/pellettiajooon verrattuna. Selkeytystehokkuudesta kertoo niin ikään kiertoveden kiintoainepitoisuus, joka nähdään kuvassa 106. Jostain syystä neljältä kerralta kiintoaineanalyysi puuttuu, mutta olemassa olevien analyysien perusteella kiintoainepitoisuudessa ei havaita muutosta siirryttäessä pellettiajooon. Tätä havaintoa tukee myös aiemmin käsitelty kiertoveden sameus, joka korreloi tässä tapauksessa jokseenkin kiintoainepitoisuuden kanssa (kiintoaines hyvin hienoa → sameus).



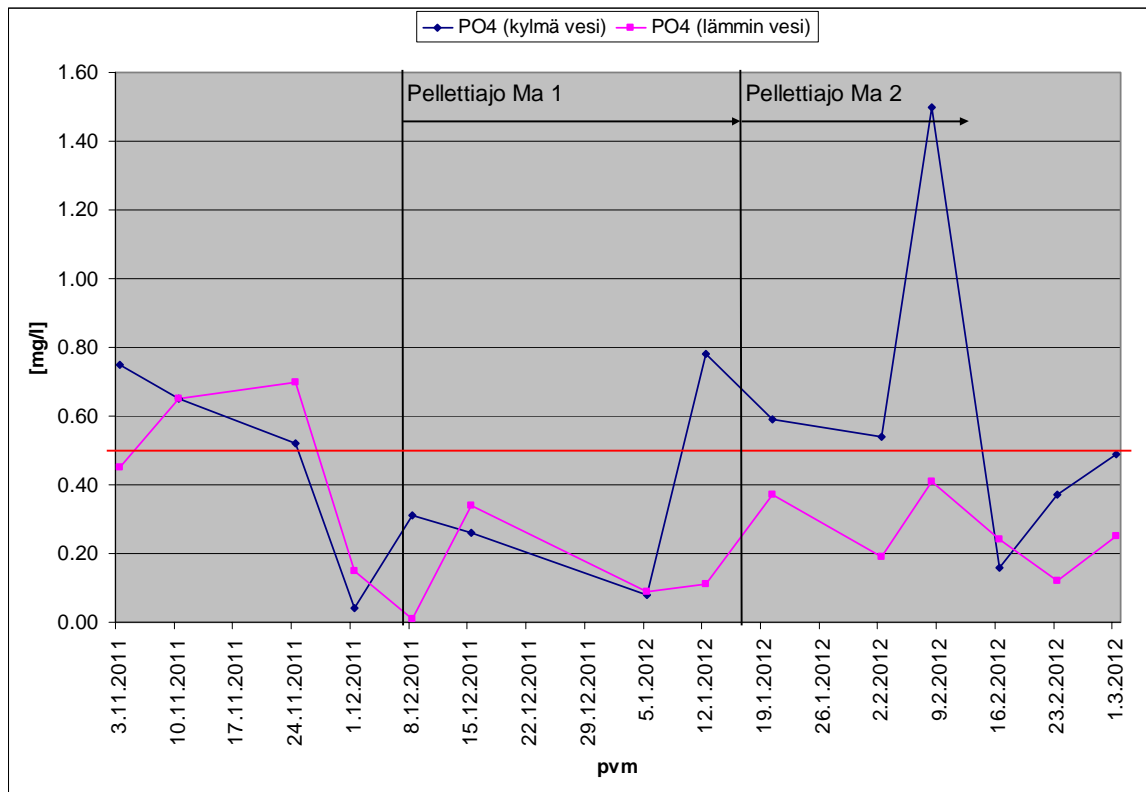
Kuva 105. Kiertoveden sameudet 3.11.2011 – 1.3.2012.



Kuva 106. Kiertoveden kiintoainepitoisuudet 3.11.2011 – 1.3.2012.

Kiertoveden fosfaattitaso tippui sintteri/pellettiajon lopulla alle tavoitetason (Kuva 107), vaikka annostus oli säilynyt normaalina. 5.1.2012 jälkeen annostusta nostettiin ja fosfaattitaso saatiin nostettua tavoitteeseen. Koska käytetty kemikaali on tällä hetkellä

AMP:tä (*Aminotrismethylenephosphonic acid*), ei fosfaattitaso toisaalta saa nousta liian korkeaksi, sillä vaarana on, että fosfaatti muodostaa kalsiumfosfonaattisaostumaa. Tällä hetkellä vaikuttaisi siltä, että kerrostumainhibiitin taso on tavoitteessa. Jostain syystä siirtyminen pellettiajoon tiputti fosfaattitason alas. Tämä havainto tehtiin myös pellettikoejakson aikana. On hyvin mahdollista, että inhibiittitaso tippuu alas, koska kalkkikivipanostuksen vuoksi lietteeseen päätyy suurempi määrä CaO:ta, joka kuluttaa kerrostumainhibiittiä. Fosfaattitaso saatiin nousemaan lähes normaaliksi lisäämällä annostusmäärää, mutta vieläkin ei päästä aivan tavoitearvoon.



Kuva 107. Kiertoveden fosfaattipitoisuus 3.11.2011 – 1.3.2012, tavoitetaso 0,5 mg/l.

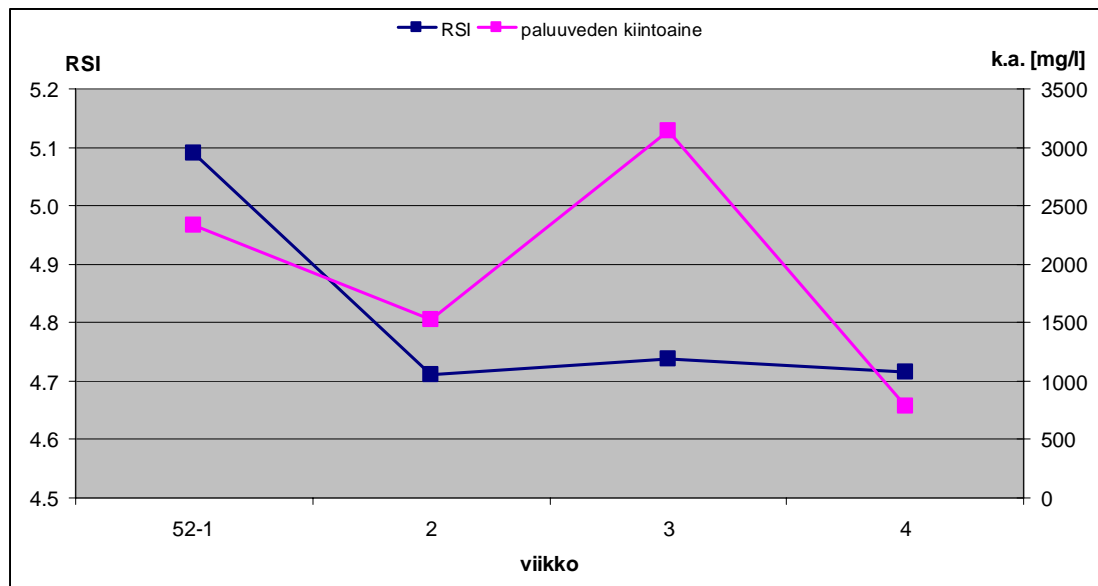
### 15.3. Lietteenkuivauslinkojen paluuvesi

Koska masuuneilla on käytössä lietteenkuivaus ja kuivauksessa selkeytyvän veden takaisinkierätys kaasunpesukiertoon, on mahdollista, että lietteenkuivauksen ja selkeyttimien välille muodostuu kasvava kiertokuorma. Tiedossa oli, että lietteenkuivauslaitoksen paluulinja saattaa tukkeutua, mikä johtuu likaantumisen ja/tai kerrostumisesta. Linkolaitoksen paluueden kiintoainetta mitattiin tammikuun ajan

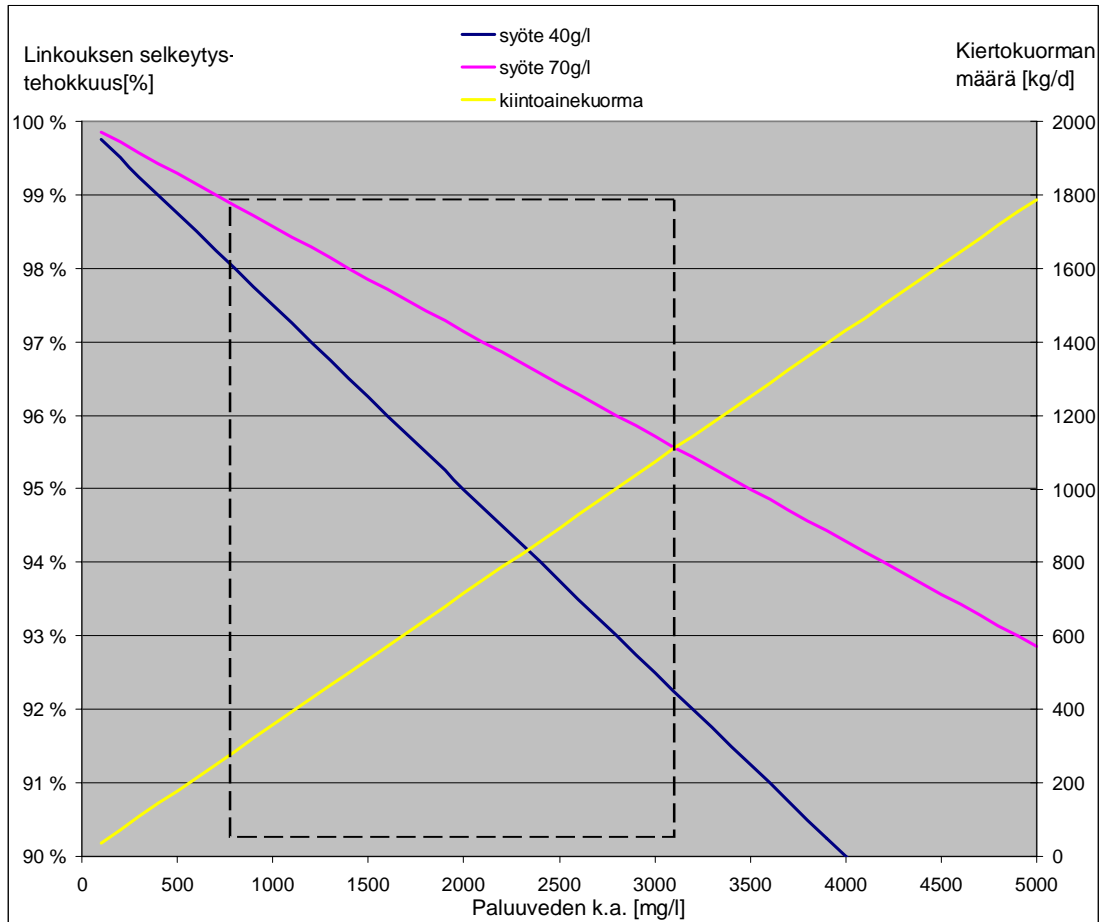


viikoittaisella keräilynäytteellä. Paluuvesi analysoitiin myös alustavissa linkojen polymeeritesteissä eri flokkulanttimäärillä.

Lietteenkuivauksen paluueden analyysit viikon keräilynäytteistä nähdään kuvassa 108. Kuvasta nähdään, että kiintoaines vaihtelee reilun 3100 ja vajaan 1000 mg/l välillä. Havaitaan myös, että viikkonäytteen analyysistä laskettu Ryznarin indeksi viittaa paluueden olevan voimakkaasti saostuvaa ( $RSI = 4-5 \rightarrow$  voimakkaasti saostuva). Vaikka Ryznarin indeksi on vain suuntaa antava, voidaan siitä päätellä yhteys havaittuun paluuesilinjan tukkeutumiseen. Saostumien muodostuminen paluuesilinjan seinämille promotoi myös likaantumista, mikä voi olla potentiaalinen ongelma havaituilla kiintoainemäärillä. Toisaalta, mitä enemmän paluuedessä on kiintoainetta, sitä tehottomampi on lietteenkuivauksen erotuskyky, mikä kasvattaa lietteenkuivauksen ja selkeytinaltaiden välistä kiertokuormaa. Paluueden kiintoaineen määrän vaikutus linkojen erotustehokkuuteen ja kiertokuorman suuruuteen nähdään kuvassa 109. Kuvassa on katkoviivalla piirrettynä myös analyysien perusteella havaittu toiminta-alue. Käytännössä linkojen syötön kiintoaineen on analyysien perusteella havaittu heilahtelevan välillä 40–70 g/l. Vaihtelevan kiintoainekuorman on havaittu olevan ongelma linkouksessa, sillä välillä lingot ovat pysähtyneet äkillisen kuorman nousun myötä. Mikäli linkoja ei ole saatu pian takaisin käyttöön, on selkeytinalite pitänyt tällöin johtaa nk. nelosaltaaseen, mikä lisää ympäristökuormitusta.

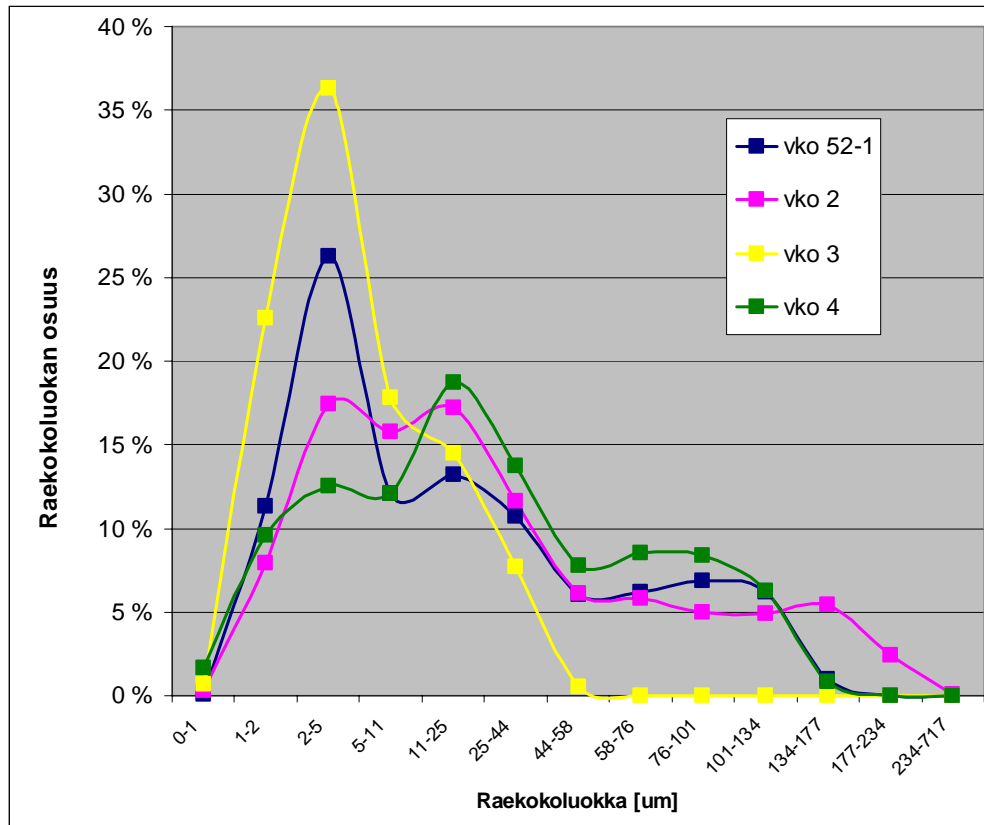


**Kuva 108.** Lietteenkuivauksen paluueden laatu viikoilla 52–4. (viikoilla 52-2 vain Ma1 oli pellettiajossa, mutta viikosta 3 lähtien molemmat masuunit olivat pellettiajossa).

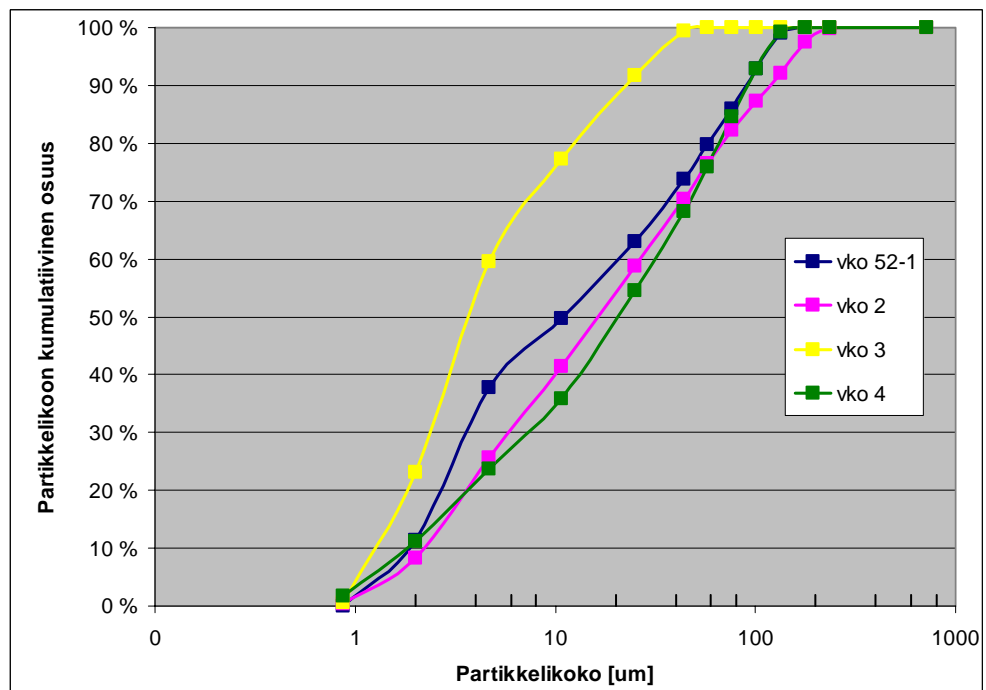


**Kuva 109. Lietteenkuivauslinkojen paluuv veden kiintoainepitoisuuden vaikutus linkouksen selkeytystehokkuuteen ja kiertokuorman määrään selkeyttimien ja lietteenkuivauksen välillä.**

Lietteenkuivauslaitoksen paluuvesisakan raekokojakauma analysoitiin coulter-counterilla. Tuloksena saatiin kuvan 110 ja kuvan 111 mukaiset käyrät. Havaitaan, että osalla viikoista kiintoaineeseen on päätyntä varsin karkeaa fraktiota, sellaisiakin, jotka kuuluvat selkeytyviin hiukkasiin ja niiden tulisi erottua vedestä lingoissa (vrt. Taulukko 11, s. 91). Kuvista voidaan päätellä myös se, että kun kiintoainepitoisuus on ollut korkea, hienoaineksen (alle 5  $\mu\text{m}$ ) määrä on ollut suurempi. Näytteenoton aikana lingoille ei käytetty, eikä polymeerin käyttöä koskaan aiemmin ollut kokeiltu selkeytyksen apuaineena. Koska paluuv edessä kuitenkin oli selkeästi runsaasti (myös karkeafraktioista) kiintoainetta, nähtiin linkojen polymeerikokeet potentiaalisena parannuskeinona kiintoaineen ja sen myötä kiertokuorman vähentämiseksi.



Kuva 110. Lietteenkuivauslaitoksen paluuveden differentiaalinen raekokojakauma.



Kuva 111. Linkolaitoksen paluuveden partikkelikoon kumulatiivinen raekokojakauma.

Polymeerikokeet aloitettiin testaamalla olemassa olevan flokkulantin (masuunien selkeyttäjäjillä käytössä oleva) toimivuutta linkojen syötteeseen. Tämä suoritettiin nk. kuppikokeella, jossa tutkittavaa nestettä otetaan sama määrä useaan näyteastiaan, sekoitetaan näytteitä koko ajan, lisätään kemikaali ja pysäytetään sekoitus. Tässä tapauksessa linkojen syöteliettä mitattiin 600 ml viiteen dekanterilasiin ja kaikkiin laitettiin eri määrä kemikaalia. Kuppikokeen tulokset nähdään kuvassa 112 ja käytetyt kemikaaliannostukset taulukossa 27.



Kuva 112. Polymeerikokeen tulokset.

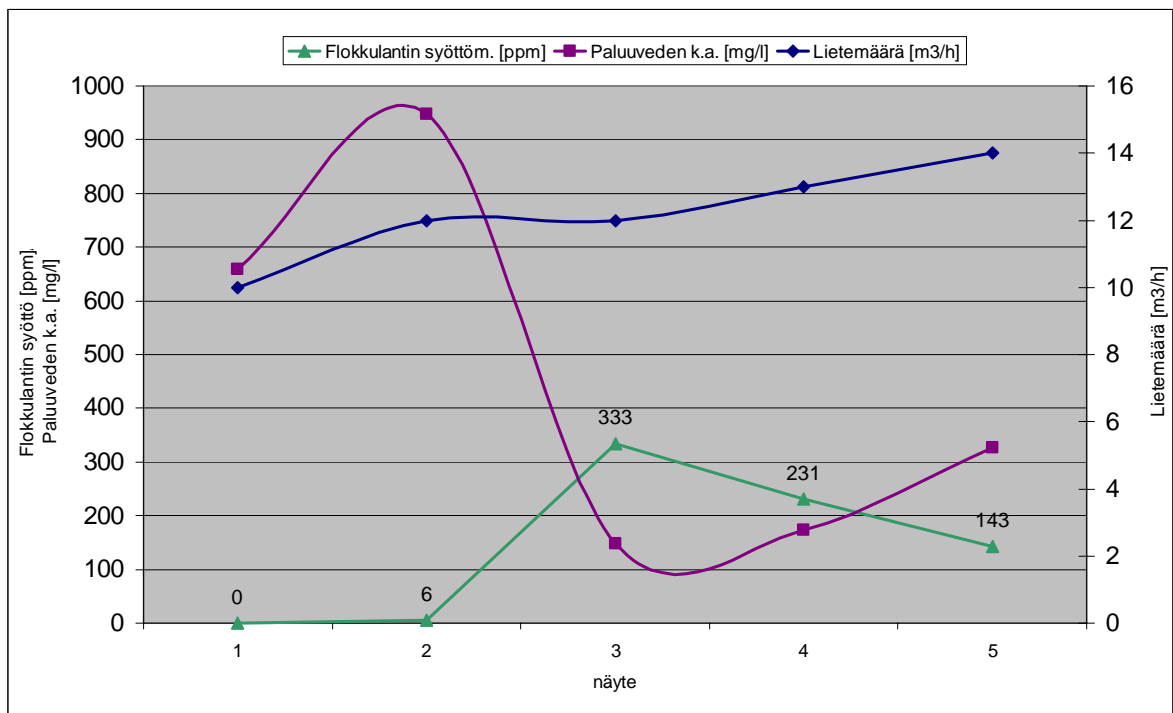
Taulukko 27. Kuppikokeissa käytetyt polymeeriannostukset

| nro. | Koagulantti [ml/ppm] | Flokkulantti [ml/ppm] | Näyte [ml] |
|------|----------------------|-----------------------|------------|
| 1    | -                    | -                     | 600        |
| 2    | 0.3 / 500            | 0.3 / 500             | 600        |
| 3    | -                    | 0.3 / 500             | 600        |
| 4    | 0.1 / 167            | 0.1 / 167             | 600        |
| 5    | 0.05 / 83            | 0.05 / 83             | 600        |

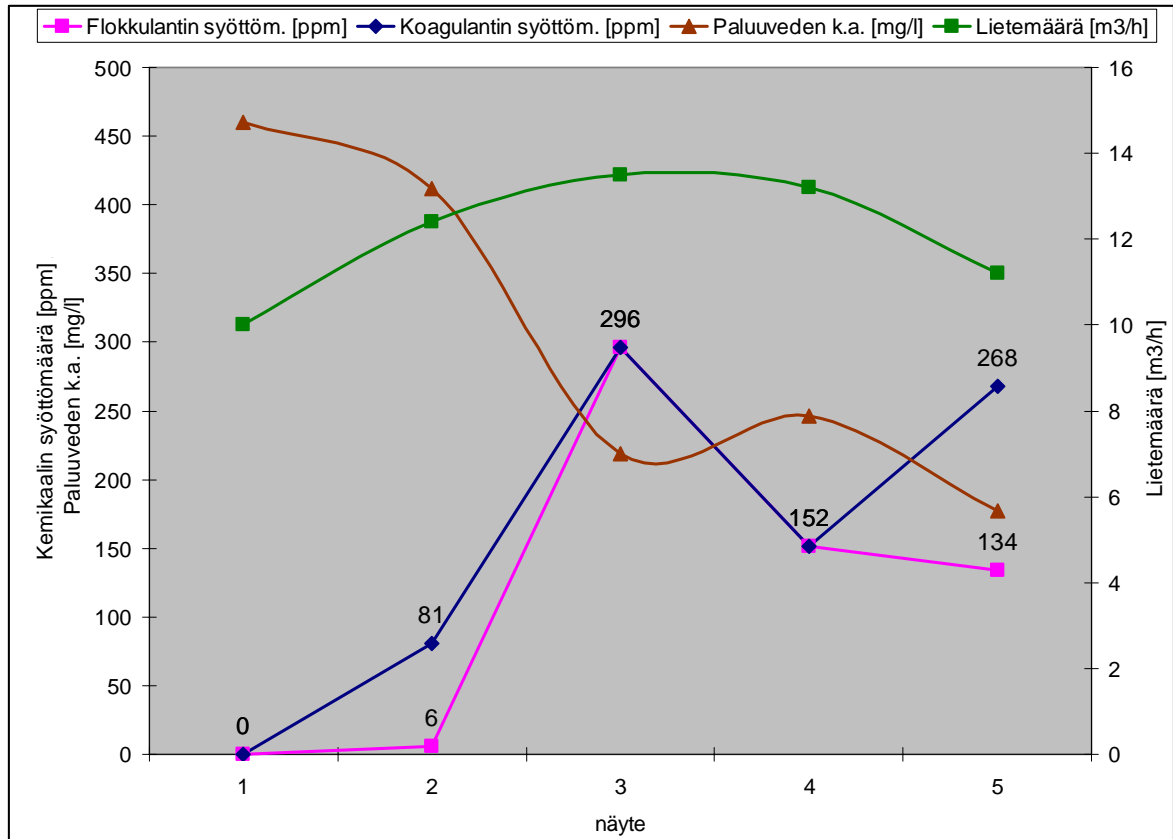
Flokkauskoekiden perusteella näyttäisi siltä, että käyttämällä selkeytysapuainetta, lingoilla saataisiin todennäköisesti aikaan puhtaampi ylitevesi. Kuppikokeissa havaittiin, että

käyttämällä koagulanttia ja flokkulanttia yliteveden kirkkaus oli paras. Pelkällä flokkulantilla ylitteeseen jää hieman sameutta. Havaittiin myös, että mikäli flokkulantin annostus oli 500 ppm, ylitteeseen ilmestyi valkoisia hiutaleita, jotka todennäköisesti olivat polymeeriä. Myös pienimmällä testatulla kemikaalimäärällä havaittiin olevan vaikutusta selkeytykseen (vrt. 1 ja 5).

Koska flokkauskokeista saatiin rohkaisevia tuloksia, suoritettiin kaksi lyhyttä koetta lietteenkuivauslaitoksen yhdellä lingolla. Kokeiden puitteissa tutkittiin ainoastaan yliteveden kiintoainepitoisuutta, sillä kemikaalisyötöllä pyrittiin pienentämään linkolaitoksen ja selkeytinaltaiden välistä kiertokuormaa. Ensimmäisessä kokeessa käytettiin selkeytinaltailla käytössä olevaa flokkulanttia aluksi 1 % ja lopuksi 100 % väkevyydessä. Toisessa kokeessa käytettiin samaista flokkulanttia aluksi 1 % ja lopuksi 100 % väkevyydessä. Flokkulantin lisäksi toisessa kokeessa lingolle syötettiin koagulanttia 100 % väkevyydessä selkeytyksen tehostamiseksi. Polymeerikokeiden tulokset nähdään kuvassa 113 ja kuvassa 114.

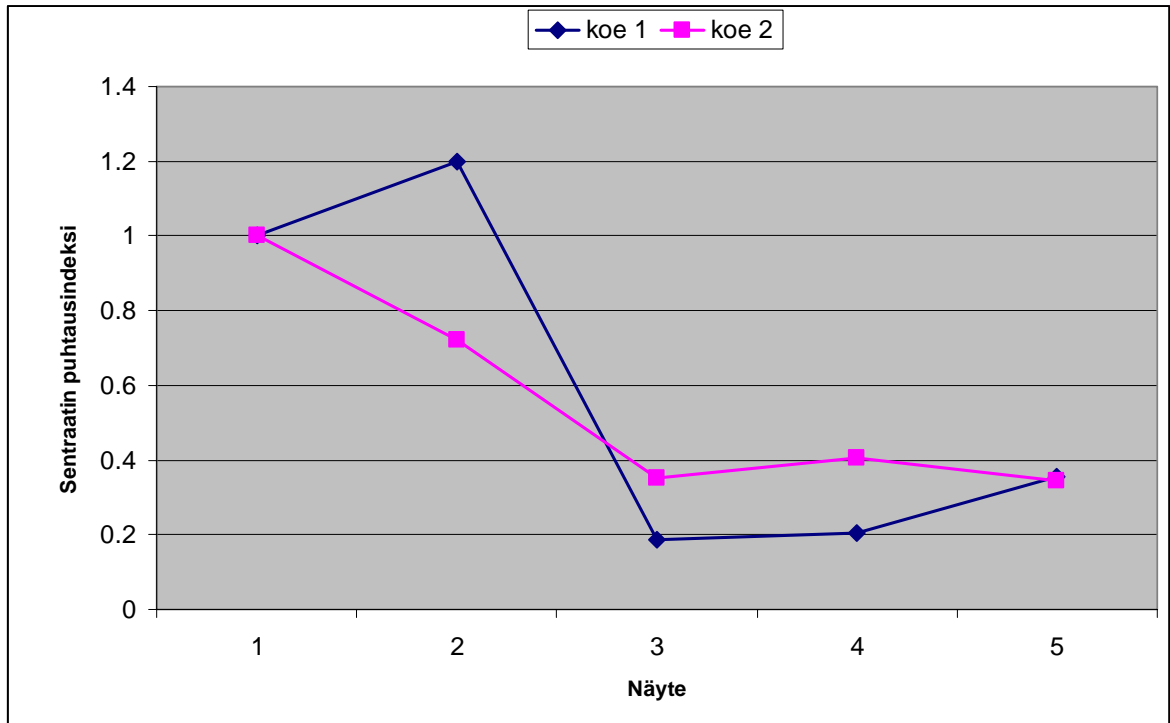


Kuva 113. Ensimmäisen polymeerikokeen näytteiden tulokset.



**Kuva 114. Toisen polymeerikokeen näytteiden tulokset.**

Ensimmäisen testin aikana 1 % liuosta käytettiin pumpun maksimiannostuksella, mutta sillä ei havaittu silmännäkyviä tuloksia paluuveden laadussa. Tämän vuoksi otettiin käyttöön raaka flokkulantti, jotta kemikaalipitoisuus saatiin korkeammalle. 333 ppm:n kemikaalipitoisuudella saatiin selvästi aikaan kirkkaampi ylitevesi ja tulosten perusteella 143 ppm:n annostuksella yliteveden kiintoaine putoaa puoleen lähtötilanteesta. Kuvasta 113 ja kuvasta 114 nähdään myös, että lingon syöttömäärällä on vaikutus paluuveden kiintoaineeseen. Luodaan empiirinen indeksi kokeiden vertailemiseksi keskenään. Indeksillä suhteutetaan ylitteen kiintoainekonsentraation lingon syöttömäärään ja vertaillaan tulosta lähtötilanteeseen, jossa kemikaalia ei syötetty. Indeksissä ykkönen kuvaa lähtötilanteen ylitteen puhtausta ja mitä lähemmäksi nollaa päästään, sitä merkittävämpi on muutos lähtötilanteeseen verrattuna. Polymeerikokeiden ”sentraatin puhtausindeksi” -kuvaaja nähdään kuvassa 115. Kokeessa 1 esiintyvä arvo 1.2 kertoo, että indeksi ei riittävällä tasolla huomioi lingon syöttömäärää, mutta toisaalta indeksi on riittävä käytettäväksi vertailtaessa näitä kahta koetta.



**Kuva 115. Polymeerikokeiden tulosten pohjalta luotu empiirinen indeksi ylitteen puhtauksien vertailemiseksi.**

Tulosten perusteella voidaan sanoa, että selkeytysapuaineella on merkittävä vaikutus paluuveden kiintoainemäärään. Flokkulantin avulla on nähtävästi mahdollisuus saada pienennettyä kiertokuorma nykyisestä 300–1100 kg/d alle 100 kg/d. Kuvan 113 ja kuvan 114 perusteella optimiannostus käytetyillä kemikaaleilla on käyttää flokkulanttiannostuksena 200 ppm, joka kuitenkin on varsin suuri määrä. Tämän testin puitteissa ei voida ottaa kantaa flokkulantin vaikutuksesta lietteen kosteuteen tai linkojen kapasiteetin nostoon.

## 16. JOHTOPÄÄTÖKSET JA JATKOTOIMENPIDE- EHDOTUKSET

Tämän työn puitteissa tehdyn seurannan perusteella vaikuttaa siltä, että panosmuutos sintteri/pellettiajosta täyspellettiajoon on vaikuttanut masuunissa muodostuvaan kokonaispölyn laatuun ja määrään. Seurannassa havaittiin, että masuuni 1:n pölysäkkiin jäävän pölyn määrä ei mainittavasti muuttunut (3,08 → 3,03 kg/trr) panosmuutoksen seurauksena. Vastaava havainto tehtiin pellettikoejaksolla vuonna 2010. Erikoista oli kuitenkin se, että masuunin 2 siirryttyä käyttämään 100 % pellettipanosta sen pölysäkkiin jäävän pölyn määrä kasvoi merkittävästi (3,39 → 5,14 kg/trr).

Masuunilietteen määrää tutkittaessa voitaneen luotettavana arviona sintteri/pellettiajon lietemäärälle pitää 4,02 kg/trr, kun molemmat masuunit olivat tuotannossa. Työssä tarkasteltiin myös vuosien 2010 ja 2011 peruskorjausten aikaisia lietemääriä, minkä valossa vaikuttaa siltä, että masuunin 1 ollessa käynnissä lietettä muodostui noin 1 kg/trr enemmän kuin masuunin 2 ollessa käynnissä. Tulos tukee havaintoa siitä, että sintteri/pellettiajossa masuunin 2 pölysäkkiin jäi hieman enemmän (+0,31 kg/trr) pölyä kuin masuunin 1 pölysäkkiin. Tämän havainnon valossa voitaneen vetää johtopäätös siitä, että masuunilla 2 pölysäkki jostain syystä toimii tehokkaammin. On kuitenkin huomattava, että peruskorjausten aikana käynnissä olevalla masuunilla tuotantomäärä on ollut varsin suuri verrattuna kahden masuunin ajoon, minkä vuoksi sintteri/pellettiajon normaalitilannetta kuvaa parhaiten lietemäärä 4,02 kg/trr. Masuuni 1 siirtyi käyttämään pellettiä noin kuukausi ennen masuunia 2. Tämän nk. ”siirtymävaiheen” lietemäärä oli vain 3,27 kg/trr, mikä johtuu luultavasti suhteellisen pienestä rautatuotantomäärästä. Masuunin 2 lopulta siirryttyä käyttämään 100 % pellettiä nousivat tuotantomäärät ja lietemääräksi täyspellettiajolla arvioidaan 5,54 kg/trr. Tällöin voidaan luotettavasti sanoa, että panosmuutos nosti lietemäärää 1,52 kg/trr. Pelättyä lietemäärän kaksinkertaistumista ei siis tapahtunut. Seurannan aikana masuuniin ei panostettu brikettejä, joten niiden vaikutusta pöly- tai lietemäärään ei toistaiseksi voida arvioida.



Työn aikana seurattiin myös pölyjen ja lietteiden raekokojakaumia. Pölysäkin pölyn raekokojakaumissa ei suuria eroja havaittu panosmuutoksen myötä. Voitaneen kuitenkin sanoa, että panosmuutoksen myötä pölysäkin pölyssä on suhteellisesti enemmän alle 58  $\mu\text{m}$ :n fraktiota, sama määrä fraktiota 58–76  $\mu\text{m}$ , vähemmän fraktiota 76–310  $\mu\text{m}$  ja enemmän karkeampaa 310–717  $\mu\text{m}$ :n fraktiota. Panosmuutos nosti siis hienoaineksen ja karkeimman fraktion määrää pölysäkin pölyssä. Masuunien välillä masuunin 2 pölysäkin pölyssä havaittiin olevan suhteellisesti enemmän fraktiota 310–542  $\mu\text{m}$ , mutta vähemmän fraktiota 177–234  $\mu\text{m}$  kuin masuunin 1 pölyssä. Lietteiden raekokojakaumasta havaitaan, että panosmuutoksen myötä lietteessä on merkittävästi enemmän hienoainesta (alle 11  $\mu\text{m}$ ) ja vähemmän karkeampaa fraktiota (yli 58  $\mu\text{m}$ ). Lietteessä panosmuutoksen vaikutus näkyy huomattavasti selkeämmin kuin pölyissä.

Pölyjen ja lietteiden raekokojakaumien sekä määrien perusteella pystyttiin luomaan arvio masuunissa muodostuvan kokonaispölyn raekokojakaumasta. Kyseisestä jakaumasta (Kuva 71 s.117) nähdään, että panosmuutoksen myötä kokonaispölyn alle 11  $\mu\text{m}$  fraktion osuus on kasvanut ja fraktion 76–234  $\mu\text{m}$  osuus vähentynyt. Masuunien välillä vaikuttaisi olevan eroa fraktioissa 2–11  $\mu\text{m}$  (ma 1:llä enemmän) ja fraktiossa 234–717  $\mu\text{m}$  (ma 2:lla enemmän). Periaatteessa ero pölyn raekokojakaumissa masuunien välillä selittää eron masuunin 2 pölysäkin parempaan erotustehokkuuteen. Pölysäkki on tehokas yli 100  $\mu\text{m}$ :n partikkeleille ja masuunin 2 pölyssä tätä karkeaa fraktiota on enemmän. Syy siihen, miksi masuunilla 2 kaasuvirtaukseen lähtee enemmän karkeamman fraktion partikkeleita, johtuu luultavasti masuunin kaasuvirtauksista. Pellettiajon aikaisten lämpötilaorsien mittausten (liite 17) perusteella masuunilla 2 lämpötila on reunojen lähellä 50 °C korkeampi kuin masuunilla 1. Toisaalta masuunilla 1 lämpötila on keskellä huomattavasti korkeampi kuin masuunilla 2. On mahdollista, että panospatjan pinnasta lähtee kauttaaltaan enemmän karkeita partikkeleita virtausten mukaan masuunilla 2, koska suurempi kaasun lämpötila tarkoittaa suurempaa kaasumäärää (kaasuvirtauksen nopeutuminen). Arvioitujen pöly- ja lietemäärien perusteella masuunin 1 pölysäkki toimii noin 35 % erotustehokkuudella ja masuunin 2 pölysäkki noin 48 % erotustehokkuudella.

Masuunipölyn kemiallinen analyysi osoittaa, että pölyn hiilipitoisuus on noussut noin 10 prosenttiyksikköä ja rautapitoisuus laskenut noin 10 prosenttiyksikköä. Vaikuttaisi siis siltä, että pellettipanostuksessa hiilipartikkeleita pääsee kaasuvirtauksen mukana helpommin pois

masuunista sintteri/pellettiajioon verrattuna. Toisaalta pelletit aiheuttavat panostuksessa mahdollisesti kaksin jauhautumista. Pienempiä muutoksia havaitaan  $\text{SiO}_2$ - ja  $\text{CaO}$ -pitoisuuksissa ( $\text{SiO}_2$  laski 1–2 prosenttiyksikköä ja  $\text{CaO}$  nousi 3–4 prosenttiyksikköä). Panostetun palakvartsin määrää laskettiin siirryttäessä pellettiajioon ja kalkkikiveä alettiin panostaa palatavarana. Pölyn haitta-aineista (Zn, Na, K) kalium- ja sinkkipitoisuudet nousivat panosmuutoksen myötä. Tämä luultavasti johtuu siitä, että pölysäkin pölyyn jää pellettiajossa suhteellisesti enemmän hienoainesta. Seulotun masuunipölyn analyysit osoittivat, että haitta-aineet rikastuvat pölyn hienoimpaan fraktioon. Tämän vuoksi syy sinkki- ja kaliumpitoisuuksien nousuun lienee hienoaineksen määrän nousu.

Lietteen kemiallisessa koostumuksessa havaitaan hiilipitoisuuden laskeneen 6 prosenttiyksikköä ja  $\text{CaO}$ -pitoisuuden nousseen 4 prosenttiyksikköä. Lietteessä merkittäviä muutoksia ei siis ole tapahtunut. Havaitaan tosin hyvin kalkkikivipanostuksen vaikutus. Lietteen haitta-aineista sinkkipitoisuus on laskenut 0,7 prosenttiyksikköä muiden (Na ja K) pysyessä likimain samana. Sinkkipitoisuuden lasku johtuu suurelta osin siitä, että kierrätettäviä materiaaleja ei seurantajakson aikana panostettu ja siten masuunin sinkkikuormitus oli vähäisempää. Toisaalta pellettiajossa masuunin huippukaasun lämpötilat ovat matalampia ja siten masuunin sinkkipuhdistumista (purging) ei tapahdu samalla tavalla kuin sintteri/pellettiajossa. Tämä vaikutus on tosin huomattavasti pienempi kuin kuormituksen väheneminen.

Pölyn ja lietteen mineraloginen tutkimus osoitti pölyn sisältävän kvartssia, hematitiittiä, magnetiittiä ja pellettiajossa myös kalsiumsilikaatti-hydraattia. Lietteen XRD-analyysi antoi saman tuloksen kuin pölyllä. Kalsiumsilikaatti-hydraatin ilmaantuminen pölyyn ja lietteeseen johtuu oletettavasti teräskuonasta, jota panostetaan pellettiajossa palatavarana, kun aiemmin teräskuona meni sintraamolle. Kalsiumsilikaatti-hydraatti muodostuu dikalsium- tai trikalsiumsilikaatin (teräskuonassa) reagoiessa kosteuden kanssa. Pölyjen ja lietteiden SEM-EDS-tutkimuksessa pystyttiin todentamaan teoria sinkkirikkaan faasin keskittymisestä partikkeleiden pinnalle. Pääasiassa korkeita sinkkipitoisuuksia löydettiin lietteessä olevasta alle mikronikoon ”lasihelmimassasta”, jonka alkuperä on race-waylla.

Kierrätettävän pölyn talteenoton tehostamiseksi nähdään nykyisessä tilanteessa (vastikään peruskorjatut masuunit) järkevimmäksi vaihtoehdoksi asentaa sykroni pölysäkin jälkeiseksi

erotuslaitteeksi. Pölysäkin jälkeisestä tangentialisesta syklonista teetettiin mallinnus, jonka tuloksia sovellettiin pellettiajon pölyihin. Tulosten perusteella sykloni kykenee erottamaan kaikki yli 44  $\mu\text{m}$ :n partikkelit. Arvioiden mukaan mallinnetulla syklonilla syklonipölyä saataisiin 3,63–3,71 kg/trr, mikä tarkoittaa, että masuunikaasun primääripuhdistuksen tehokkuus saataisiin nostettua noin 80 %:iin. Syklonia käyttäen lietettä muodostuisi enää 1,83–1,91 kg/trr, eli lietteen määrää saataisiin pienennettyä merkittävästi. Syklonipölyn arvioidun haitta-ainepitoisuuden perusteella syklonipöly olisi täysin kierrätyskelpoista. Tässä arviossa on kuitenkin huomioitava, että brikettien käyttö raaka-aineena nostaa masuunin sinkkikuormitusta ja tämä tulee nostamaan myös pölyjen ja lietteen sinkkipitoisuuksia.

Lietteen mekaanista prosessointia kokeiltiin alustavissa tutkimuksissa pilot-mittakaavan Tornado-prosessissa. Tornado-prosessi soveltuu masuunilietteen käsittelyyn, sillä materiaali kuivuu prosessin aikana ja toisaalta pölypartikkeleiden pinnalla oleva sinkkikerros jauhautuu osittain irti. Näin saadaan luotua teoriassa kaksi materiaalivirtaa, sinkkirikas ja sinkkiköyhä virta. Alustavan koeajon perusteella sinkki poistui lietteestä noin 98 %:sti ja liete kuivui täydellisesti. Näin osa lietteestä kyettiin saamaan kierrätettävään muotoon. Tornado-prosessin energiatehokkuudesta ei saatu toistaiseksi todellista käsitystä. Alustavan koeajon perusteella Tornado vaikuttaa todella lupaavalta keinolta käsitellä lietettä, mutta sen energia- ja materiaalitehokkuus vaatii lisätutkimuksia.

Masuunin kaasunpuhdistamon kiertoveden kerrostumisherkkyyden ei havaittu kasvavan siirryttäessä täyspellettiajoon. Tällä hetkellä kiertoveden kerrostumisherkyys saadaan pidettyä nykyisellä tasolla ulospuhalluksen ja kerrostumainhibiitin avulla. Pellettiajon alkaminen havaittiin kiertovedessä kasvaneena kerrostumainhibiitin kulutuksena. Tämä johtunee lietteen nousseesta CaO-pitoisuudesta, koska tällöin vesi tulee helposti ylikylläiseksi kalsiitista ja kalsiitti alkaa saostua. Kerrostumainhibiitti kuluu muodostuneisiin kalsiittirakeisiin estäen niiden kasvun. Kerrostumainhibiitin taso ei vielä ole aivan tavoitteessa, mutta annostusta lisäämällä kerrostumainhibiittipitoisuutta saatiin kiertovedessä nostettua. Kiertovedessä havaittiin merkittävä sameuden nousu, kun lietettä oli kuivattu vain yhdellä lingolla. Tämä johtunee siitä, että yksi linko joutuu kapasiteettinsa ylärajalle ja lingoilta tulevassa paluuedessä on tällöin runsaasti hienoainesta. Tämä hienoaines ei ehdi selkeytyä selkeyttimillä, jolloin kiertoveden sameus nousee.

Lietteenkuivauksen paluuv veden oli käytännössä havaittu olevan ongelmallista, koska paluuv esilinjat ovat tukkeutuneet. Tästä johtuen työn aikana suoritettiin lyhyt paluuv eden seurantajakso, jossa havaittiin paluuv eden olevan hyvin kerrostumaherkkää ja se sisälsi runsaasti kiintoainetta. Tämä aiheuttaa paluuv esiputkiston kerrostumista ja likaantumista sekä kiertokuorman selkeytinaltaiden ja lietteenkuivauslaitoksen välille. Yleensä kuivauslingoille suositellaan selkeytysapuaineeksi flokkulanttia. Tämän vuoksi tehtiin kaksi lyhyttä koesarjaa, joissa yhdelle lingolle syötettiin flokkulanttia ja koagulanttia sekä flokkulanttia selkeytyksen apuaineeksi. Flokkulantin syötöllä havaittiin olevan vaikutusta paluuv eden kiintoainepitoisuuteen, mutta käytetyllä kemikaalilla tarvittavat pitoisuudet eivät olleet järkeviä. Paremmalla kemikaalilla on mahdollista saada järkevällä pitoisuudella parempi paluuv eden laatu ja näin pienennetään kiertokuormaa selkeytinaltaiden ja lietteenkuivauslaitoksen välillä. Teoriassa kemikaalinsyötöllä voidaan myös nostaa lingon kapasiteettia, mutta tämän työn puitteissa apuaineen vaikutusta lingon kapasiteettiin ei tutkittu.

Pölyjen kierrätettävyyden taloudellisuuslaskelmissa havaittiin, että syklonipraktiikalla saataisiin taloudellista etua nykytilanteeseen verrattuna varsinkin pitkässä juoksussa. Mikäli kaatopaikkaverot joudutaan tulevaisuudessa maksamaan lietteestä, syklonipraktiikka pienentää verosta koituvia kustannuksia huomattavasti. Lisäksi alustavien Tornado-kokeiden tulosten perusteella vaikuttaisi siltä, että Tornado-prosessista on taloudellista hyötyä, sillä yhä enemmän nykyisellään läjitettävistä lietteistä saataisiin kierrätettyä briketissä.

## 17. YHTEENVETO

Ruukki Metals Oy:n Raahen masuuneilla siirryttiin vuosien 2011 ja 2012 vaihteessa täyspellettiajoon aiemmasta sintteri/pellettipanostuksesta. Raaka-ainemuutoksilla tiedetään olevan vaikutusta masuunissa muodostuvien pölyjen laatuun ja määrään. Pölyjen laatu puolestaan vaikuttaa kaasunpuhdistuksen tehokkuuteen sekä prosessivesiin ja -laitteisiin. Pölyjen talteenoton tehokkuus on osa materiaalitehokkaan masuunin osa-alueita. Tässä diplomityössä tutkittiin panosmuutoksen vaikutusta masuunipölyjen ja -lietteiden määriin ja laatuihin, kun molemmilla masuuneilla oli siirrytty täyspellettiajoon. Lisäksi tutkittiin kaasunpesujärjestelmän kerrostumisherkkyyden kehitystä panosmuutoksen aikana. Työssä etsittiin myös keinoja lisätä kierrätettävän pölyn määrää niin pölyjenerotustehokkuutta parantamalla kuin lietettä mekaanisesti käsittelemällä.

Työn teoriaosiossa käsiteltiin masuunin rakennetta ja kaasufaasin sekä pölyjen muodostumista. Lisäksi esitettiin kirjallisuudesta löytyviä menetelmiä pölyjen talteenoton tehostamismahdollisuuksista. Tämän jälkeen esitettiin mitä teknisiä sovelluksia on käsitellä lietettä mekaanisesti siten, että osa lietteestä saataisiin kierrätettyä. Teoriaosiossa on lisäksi esitetty masuunin kaasunpuhdistamon vesikierto ja siihen liittyen kerrostumisherkkyyys sekä sen hallinta.

Diplomityön kokeellisessa osassa tutkittiin panosmuutoksen vaikutusta pölyjen ja lietteiden määriin, raekokojakaumiin sekä kemialliseen koostumukseen. Lisäksi lietteitä ja pölyjä tutkittiin lähemmin pyyhkäisyelektronimikroskoopilla, jonka avulla pyrittiin saamaan lisätietoa sinkin esiintymisestä pölyissä ja lietteissä. Kokeellisessa osassa teetettiin mallinnus pölyjen talteenottoa parantavasta syklonista ja sovellettiin mallinnuksen tuloksia käytäntöön. Tämän lisäksi työssä tehtiin pilot-mittakaavan Tornado-käsittely pellettiajon lietteelle. Kokeellisessa osiossa esitettiin teknillis-taloudellinen arvio pölyjenkierrätyksen materiaalitehokkuudesta pellettiajossa nykypraktiikalla sekä työssä esitetyllä vaihtoehdolla. Työssä seurattiin myös masuunien kiertoveden kerrostumisherkkyyttä panosmuutoksen aikana.

Pölyjen määrän seurannan perusteella havaittiin, että masuunin 1 pölysäkin pölymäärä ei muuttunut, mutta masuunin 2 pölysäkin pölymäärä kasvoi merkittävästi panosmuutoksen myötä. Lietteiden määrän seurannan tulosten perusteella voidaan sanoa, että myös lietemäärä kasvoi pellettiajossa siirryttäessä. Kuitenkaan pellettikoejakson perusteella odotettua lietemäärän kaksinkertaistumista ei tapahtunut.

Pellettiajossa muodostuva masuunipöly sisältää sintteri/pellettiajon pölyyn verrattuna huomattavasti enemmän hienoaainesta. Lisäksi tulosten perusteella arvioidaan, että masuunilla 2 muodostuu enemmän karkeaa pölyä kuin masuunilla 1. Vastaavasti masuunilla 1 hienointa fraktiota muodostuu hieman enemmän kuin masuunilla 2. Kaikkiaan masuunilla 2 muodostuva pölymäärä arvioidaan suuremmaksi kuin masuunin 1 pölymäärä. Masuunin 2 karkeammasta kokonaispölystä johtuen sen pölysäkki toimii tehokkaammin kuin masuuni 1:n pölysäkki.

Pölyn koostumuksesta havaittiin pölyn hiilipitoisuuden merkittävä nousu ja rautapitoisuuden lasku. Tämä johtuu siitä, että pellettiajossa hiilipartikkeleita pääsevät kaasuvirtauksen mukana helpommin pois masuunista. Mahdollisena pidetään myös sitä, pelletti aiheuttaa panostusvaiheessa koksen hienontumista. Lisäksi pölyssä havaittiin pellettiajossa panosmateriaalina olevan kalkkikiven määrän lisääntyminen. Myös pölyn kalium- ja sinkkipitoisuudet kasvoivat, koska pölysäkin pölyyn jäi aiempaa enemmän hienoaainesta. Lietteen koostumuksessa havaittiin hiilen pitoisuuden pieneneminen sekä kalsium-pitoisuuden nousu (kalkkikivipanostus pellettiajossa). Hiilipitoisuus pieneni siksi, että pelletin pinnasta irtoava aine vie hiilen osuutta lietteestä, mutta toisaalta sitä vie myös kasvanut kalsiumpitoisuus. Lietteen sinkkipitoisuus laski alle puoleen sintteri/pellettiajon sinkkipitoisuudesta. Tämä johtuu siitä, ettei kierrätettäviä materiaaleja panostettu seurannan aikana ja masuunin sinkkikuorma oli kaikkiaan hyvin matala.

Syklonimallinnuksen tuloksien perusteella masuunin pölyjen talteenottoa saataisiin parannettua merkittävästi käyttämällä sykklonia pölysäkin jälkeisenä erotulaitteena. Syklonilla saadaan kerättyä talteen täysin kierrätettävää materiaalia ja näin saadaan parannettua masuunin materiaalitehokkuutta. Myös lietteiden Tornado-käsittelystä saatiin lupaavia tuloksia. Käsittelyllä saatiin luotua kierrätettävä materiaalivirta ja vaikuttaisi siltä,

että Tornado-käsittely on potentiaalinen vaihtoehto materiaalitehokkuuden parantamisen kannalta.

Panosmuutoksella ei havaittu olevan negatiivista vaikutusta masuunin kiertoveden kerrostumaherkkyyteen. Huomattavin merkille pantava seikka oli se, että kerrostumainhibiitin taso laski lähes nolnaan siirryttäessä pellettiajoon. Tämän uskotaan johtuvan kalkkikivipanostuksesta. Lietteessä olevan kalkkikiven pitoisuuden nousun vuoksi vesi tuli entistä nopeammin ylikylläiseksi, jolloin kalsiitti pyrkii saostumaan. Kerrostumainhibiitti kuuluu muodostuviin kalsiittikiteisiin, mikä havaitaan inhibiittipitoisuuden laskuna vedessä. Linkolaitoksen paluuedellä havaittiin häiriötilanteessa olevan kiertoveden sameutta nostava vaikutus.

Tulevaisuudessa tulisi tutkia, miten masuuniin panostettavat briketit vaikuttavat pölyjen ja lietteiden määriin ja laatuihin. Kierrätettävien materiaalien vaikutus pölyjen ja lietteiden sinkkipitoisuuteen on myös oleellinen kysymys sivutuotteiden kierrätettävyyden kannalta. Tämän lisäksi tarkempi selvitys Tornado-prosessin kapasiteetista sekä materiaali- ja energiatehokkuudesta on tarpeen. Lietteenkuivauslingoille syötettävän tehokkaan selkeytysapuaineen löytäminen poistaisi linkojen paluueden aiheuttaman kiertokuorman ongelman ja mahdollisesti nostaisi linkojen kapasiteettia.

## 18. LÄHDELUETTELO

Aberkrom P & Geutskens R (1998) Hoogovens approximates 100% reuse of solid waste, teoksessa: UN/ECE Seminar on economic aspects of clean technologies, energy and waste management in the steel industry, 22-24 April 1998, Linz Austria.

Alatarvas T (2011) Panoskerrosten pelkistyminen ja hapettuminen masuuniolosuhteissa, Oulu, Oulun yliopisto, Prosessi- ja ympäristötekniikan osasto, 109 s.

Arponen M J (1995) Prosessiteollisuuden jäähdytysvesien käsittely, liseniaatin työ, Espoo, Teknillinen korkeakoulu, Prosessi- ja materiaalitekniikan osasto, 75 s.

Arponen M J (1997) Jäähdytysveden käsittely, TKK-MK-13, Espoo, Teknillinen korkeakoulu, Materiaali- ja kalliotekniikan osasto, 52 s.

Babich A, Senk D, Gudenau W & Mavrommatis K Th (2008) Ironmaking Textbook, Aachen, RWTH Aachen University, Department of Ferrous Metallurgy, 402 s.

Baidin O P, Rostovsky V I & Esezobor D E (1992) Organization of Wasteless Technology in Blast Furnace Operations. Journal of Environmental Control and Rational Utilization of Natural Resources, 1517, (2), s. 32-36.

Betz Handbook of industrial water conditioning (1962) Trevese, Pennsylvania, Betz laboratories inc., 427 s.

Biswas A K (1981) Principles of Blast Furnace Ironmaking, Theory and Practice, Australia, Cootha publishing house, 528 s.

Crawford M (1976) Air Pollution Control Theory, USA, McGraw-Hill Book Company, 624 s.



Danieli Corus [verkkodokumentti]. Julkaistu 2006–2011 [viitattu 4.11.2011]. Saatavissa: <http://www.danieli-corus.com/en/news-press.php>

Davidi Christian (2011) Paul Wurth Umwelttechnik GmbH, [sähköposti] 16.12.2011.

Drew Principles of Industrial Water Treatment, 7th edition. (1984) New Jersey. Drew Chemical Corporation, 310 s.

Dutler M, Allen R, Lewandoski L & Rocky S (2004) Relining of No. 7 Blast Furnace at Ispat Inland Inc, AISTech 2004 Proceedings, Vol. 1, s. 119-131.

Eden M, Sharpe C & Clark C (2010) JSW Steel No.3 Blast Furnace: An Introduction to India's Largest Blast Furnace, AISTech 2010 Proceedings, Vol. 1, s. 541-551.

Flynn D J (2009) The Nalco Water Handbook, Third Edition, the United States of America, The McGraw-Hill Companies, Inc., 1280 s.

Geerdes M, Toxopeus H & van der Vliet C (2009) Modern Blast Furnace Ironmaking, an introduction, second edition, Amsterdam, IOS Press BV, 164 s.

Gil R, Villasana O & Teubl W (2010) AHMSA'S Blast Furnace No. 4 Operation With Low-grade Raw Materials for Highest Productivity, AISTech 2010 Proceedings, Vol. 1, s. 417-435.

Heikkinen E-P (2001) Metallurgin hyvä tietää, Pyrometallurgisten liuosten teoria, Oulu, Oulun yliopisto, Prosessi- ja ympäristötekniikan osasto, 273 s.

Hellman H (2009) Miten mitata vedenkäsittelyn toimivuus?, teoksessa: Prosessiveden käsittely ja kierrätys, AEL Insko-seminaari, Hämeenlinna, AEL OY.

Ichida M, Nakayama T, Tamura K, Shiota H, Araki K & Sugisaki Y (1992) Behavior of Fines in the Blast Furnace, ISIJ International, 32, (4), s. 505-513.

Joensuu Juhani (2011) Suunnittelujohtaja, Ruukki Metals, [sähköposti], 14.11.2011.

Kallio T (2011) Rautaruukin panosmateriaalien käyttäytyminen ja pienoismasuunissa tapahtuvat ilmiöt EBF-K24-kampanjan aikana, Oulu, Oulun yliopisto, Prosessi- ja ympäristötekniikan osasto, 181 s.

Kemmer F N & McCallion J (1979) The NALCO Water Handbook. New York. Mc Graw-Hill Book Company.

Kiuru E (1993) Raakaraudan rikinpoisto, Oulu, Rautaruukki New Technology, 17 s.

Korpa L & Mudron' Y (2006) System for cleaning blast-furnace gas in the blast-furnace shop at the VSZh Koshitse Combine, Metallurgist, 50, (7-8), s. 379-383.

Kurvinen Esko (2011) kehityspäällikkö, rautatuotanto, Ruukki Metals, Raahe, palaveri 22.12.2011.

Laitila L (2000) Pölyt, lietteet ja hilseet konvertteriprosessin raaka-aineina, Oulu, Oulun yliopisto, Prosessi- ja ympäristötekniikan osasto, 126 s.

Lajtonyi A (2006) Blast furnace gas cleaning systems, Millenium Steel 2006. s. 57-65.

Lajtonyi A (2010) A gas cleaning system for blast furnaces, Steel Times International, 34, (3), s. 39-42.

Lajtonyi Alex (2011) Danieli-Corus, [sähköposti] 20.12.2011.

Leimalm U, Lundgren M, Sundqvist Ökvist L & Björkman B (2010) Off-gas Dust in an Experimental Blast Furnace Part 1: Characterization of Flue Dust, Sludge and Shaft Fines, ISIJ International, 50, (11), s. 1560-1569.

Lilja J (1992) Metallurgin hyvä tietää: Metallurgiset prosessit, osa III, Oulu, Oulun yliopisto, prosessitekniikan osasto, 87 s.

Lu W-K & Holditch J E (1980) Alkali control in the blast furnace: Theory and practice, Blast furnace conference, Arles, France.

Lundgren M, Leimalm U, Hyllander G, Sundqvist Ökvist L & Björkman B (2010) Off-gas Dust in an Experimental Blast Furnace Part 2: Relation to Furnace Conditions, ISIJ International, 50, (11), s. 1570-1580.

Lundgren M, Leimalm U, Sundqvist Ökvist L & Björkman B (2011) Off-gas dust from Experimental and Production Blast Furnaces, teoksessa: METEC InSteelCon 2011 conference proceedings, Efficient blast furnace operation: productivity, coke rate, session 13. Düsseldorf, Germany.

Ma N, Kokal H & Flannery J (2009) Role of an Axial cyclone in Recycling of Blast Furnace Offgas Cleaning System Solid Wastes, Iron & Steel Technology, 6, (3), s.76-82.

Ma N-Y (2008) On the Separation of Zinc from Dust in Ironmaking and Steelmaking Off-Gas Cleaning Systems, TMS Annual Conference Proceedings, New Orleans, Los Angeles.

Majdalani J & Rienstra S W (2007) On the bidirectional vortex and other similarity solutions in spherical coordinates, Zeitschrift für Angewandte Mathematik und Physik ZAMP, 58, (2), s. 289-308.

Mannila P & Härkki J (1996) Masuunin kaasufaasin reaktiot, osa II, Oulu, Oulun yliopisto, prosessitekniikan osasto, 38 s.

Murai T, Kametani A, Ono Y & Hashimoto T (1986) Blast Furnace Gas Dry Cleaning System and Dry Removal System of Zinc in Dry Dust, Sumitomo Search, No. 32, s. 1-7.

Nevalainen Tuija (2011) kehitysinsinööri, rautatuotanto, Ruukki Metals, [sähköposti], 8.11.2011.

Nonhebel G (1972) Gas Purification Process for Air Pollution Control, second edition, London, Newnes-Butterworths, 697 s.

Paananen T, Kinnunen K, Sihvonen M, Nevalainen T, Kallio R & Mattila O, 4.5.2011 (Sisäinen raportti, RR038)

Park N-S, Kim J-C, Rassel G, Antola O & Goffin R G. (2011) Hyundai Steel Company's New Dangjin Works Blast Furnace No.1 – A Success Story!, AISTech 2011 Proceedings, Vol. 1, s. 731–744.

Parrat J & Aumonier J (1996) Recycling ferrous by-products, Steel Technology International, 1995-1996, s. 75-78.

Pat. EP 1557218 (2005) System for purifying the exhaust gases from blast furnaces, Paul Wurth S. A., Luxembourg, (Dallasta A.) Julk. 27.7.2005, 7 s.

Pat. US 6610115 (2003) Dust extraction installation for blast furnace gas, Paul Wurth S.A., Luxembourg, (Hegemann K-R, Goedert P, Lonardi E, Edward K, Pott F & Thillen Guy) Julk. 26.8.2003, 10 s.

Pat. WO 2007/000242 (2007) Cyclone separator for blast furnace gas, Danieli Corus Technical Services BV, Ijmuiden, Netherlands, (Lajtonyi, A.) Julk. 4.1.2007, 14 s.

Pat. WO 2008/009214 (2008) Cyclone with classifier inlet and small particle by-pass, Siemens VAI Metals Technologies LTD., Christchurch, Dorset, Great Britain, (Evans P. & Featherstone W. B.) Julk. 21.8.2008, 13 s.

Pat. WO 2009/027155 (2009) Dust-Catcher for blast furnace gas, Paus Wurth S.A., Luxembourg, (Wolsfeld A.) Julk. 5.3.2009, 23 s.

Peters M, Korthis B & Schmöle P (2011) The new Blast Furnace No. 8 at ThyssenKrupp in Duisburg-Hamborn: The Project, the commissioning, and the operational Results, teoksessa: METEC InSteelCon 2011 conference proceedings, New blast furnaces, session 24, Düsseldorf, Germany.

Pöntiskoski T (2009) Jäähdytysvesijärjestelmien kemiallinen käsittely ja kemikaaleilta vaadittavat ominaisuudet, teoksessa: Prosessiveden käsittely ja kierrätys, AEL Insko-seminaari, Hämeenlinna, AEL OY.

Recycling of blast furnace dust by the use of a hydrocyclone (1994) Steel Times, 222, (11), s. 437.

Savinov V Y, Sukinova N V & Gusel'nikova M A (2005) Reducing the zinc content in blast-furnace slurry for use in sintering batch, Steel in Translation, 35, (1), s. 1-2.

Smith Martin (2011a) Manager, Process Engineering, Siemens VAI, [sähköposti] 10.12.2011.

Smith Martin (2011b) Manager, Process Engineering, Siemens VAI, [puhelinkeskustelu] 13.12.2011.

Sperkach I E (2007) New Approaches to Purification of Blast-Furnace Gas, Steel in Translation, 37, (3), s.320-327.

Sperkach I E & Kurunov I F (2005) Methods of Intensifying Blast-Furnace Operation, Metallurgist, 49, (1-2), s. 44-52.

Sperkach I E & Kurunov I F (2006) Ecology and Resource Conservation Improving the Efficiency of Blast-Furnace Dust Traps, Steel in Translation, 36, (2), s. 83-85.

Sperkach I E, Kurunov I F, Shcheglov E M, Kononov A I & Vlasov V S (2008) Modernizing the Dry Purification of Blast-Furnace Gas at OAO NLMK, Steel in Translation, 38, (1), s. 79-81.

Stalinskii D V, Kanenko G M, Alkhasova V V, Bol'shakov V I & Golubykh G N (2008) Purification of Blast-Furnace Gas and Energy Conservation, *Steel in Translation*, 38, (6), s. 499-504.

Sterneland J & Jönsson P G (2003) The Use of Coated Pellets in Optimising the Blast Furnace Operation, *ISIJ International*, 43, (1), s. 26-35.

Streit G T (2007) Gas Cleaning Systems in Ironmaking Blast Furnaces, *AISTech 2007 Proceedings*, Indianapolis.

Sundström S (1991) Raahen terästehtaan tuotantoprosessi, Raahen, Rautaruukki Oy, 55s.

Suvorov M N (2009) Equipment and technology of the Paul Wurth Company - A way of lowering the production cost of pig iron, *Metallurgist*, 53, (7-8), s. 451-459.

Svarovsky L (1979) *Solid-Liquid Separation*, London, Butterworths, 333 s.

Taikina-aho Olli (2012) tutkija, Mikroskopian ja nanoteknologian keskus, Oulun yliopisto, [sähköposti], 2.1.2012.

Tervola K, Mannila P & Härkki J (1996) *Masuunin sisäiset kiertoprosessit*, Oulu, Oulun yliopisto, Prosessiteknikan osasto, 70 s.

The AISE Steel Foundation (1999) *The Making, Shaping And Treating of Steel: Ironmaking Volume*, 11th Edition, Pittsburgh, AISE Association of Iron And Steel Engineers, 811 s.

Tikka J, Lindfors N-O & Bäcklund E (2007) Learning from nature: the tornado process, teoksessa: The 6th Heavy Minerals Conference 'Back to Basics', The Southern African Institute of Mining and Metallurgy.

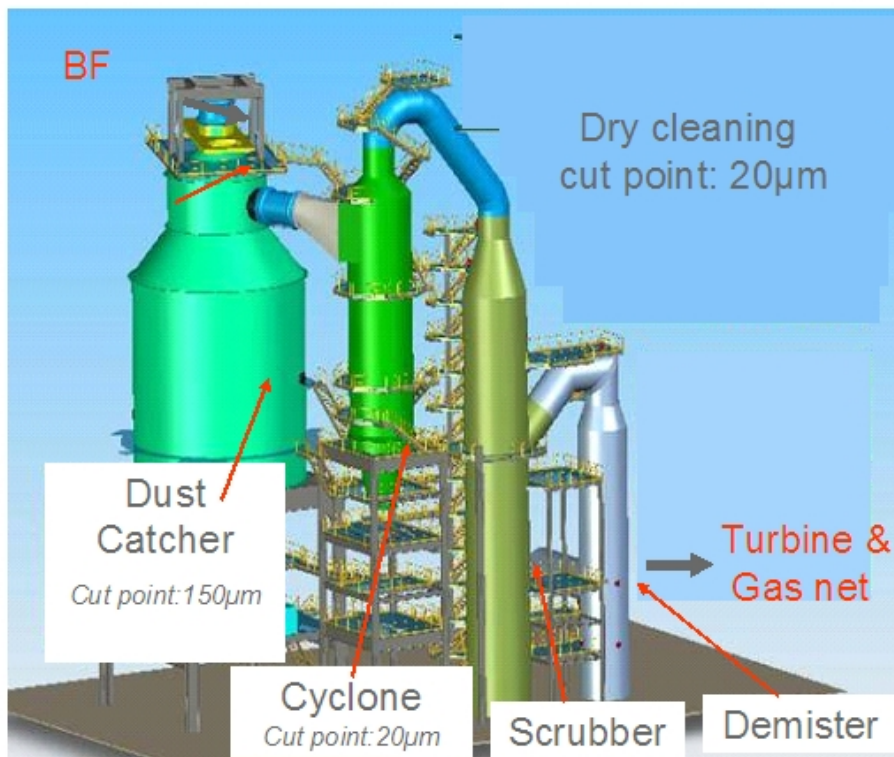
TU Delft, Technische Universiteit Delft. (1990) Small particle classification in hydrocyclones: Comparing cutsizes obtained by modeling and experiments, Technische Universiteit Delft, 61 s.

Waste recovery savings for British Steel (1999) *Metallurgia*, 66, (12), s. 3.

WorldSteel Association (2010) Steel industry by-products: Project group report 2007-2009, Brussels, WorldSteel Association, 182 s.

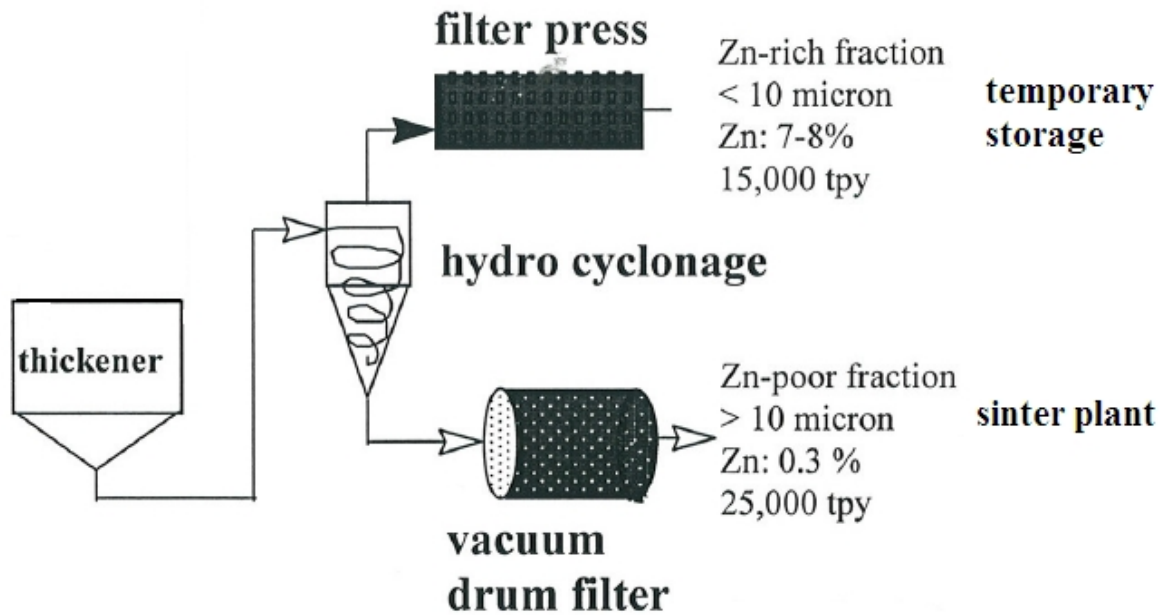
Yoon H J, Lee Y J, Kim B H, Seo K Y & Chung J S (2011) Introduction to Dangjin No. 1 Blast Furnace of Hyundai Steel Company, *AISTech 2011 Proceedings*, Vol. 1, s. 361-369.

ArcelorMittalin Fos-sur-Mer:n masuuni 1:n modernisoitu primäärikaasunpuhdistus.  
(Nevalainen, 2011)

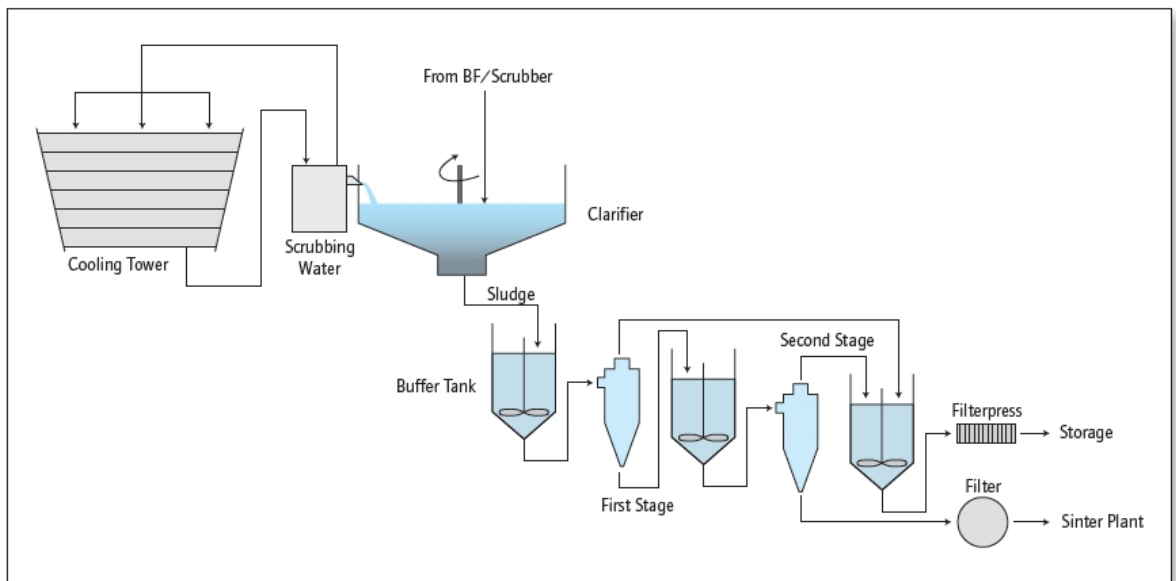




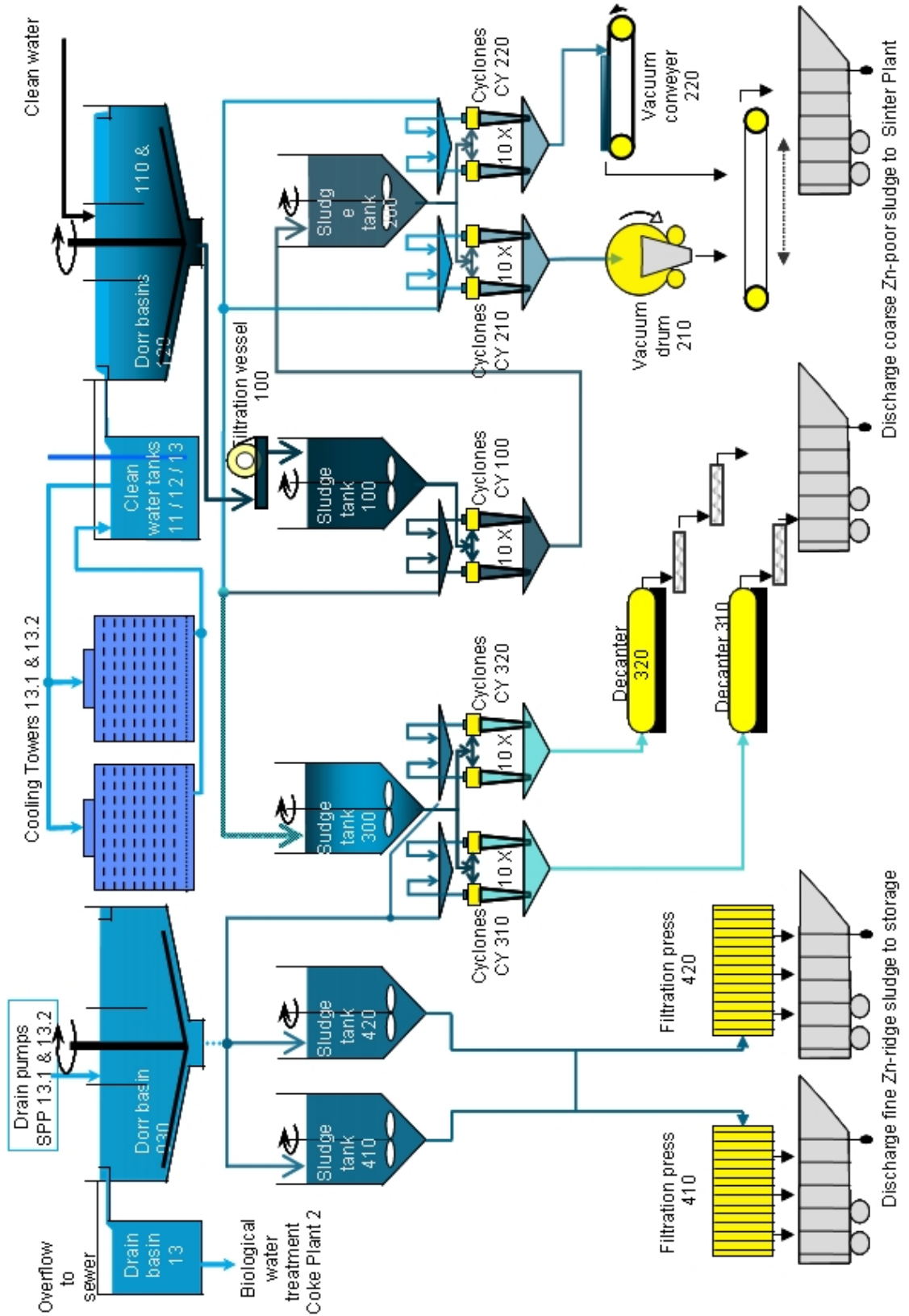
Hoogovens Steelin lietteen hydrosyklonikäsittely (Aberkrom & Geutskens, 1998).



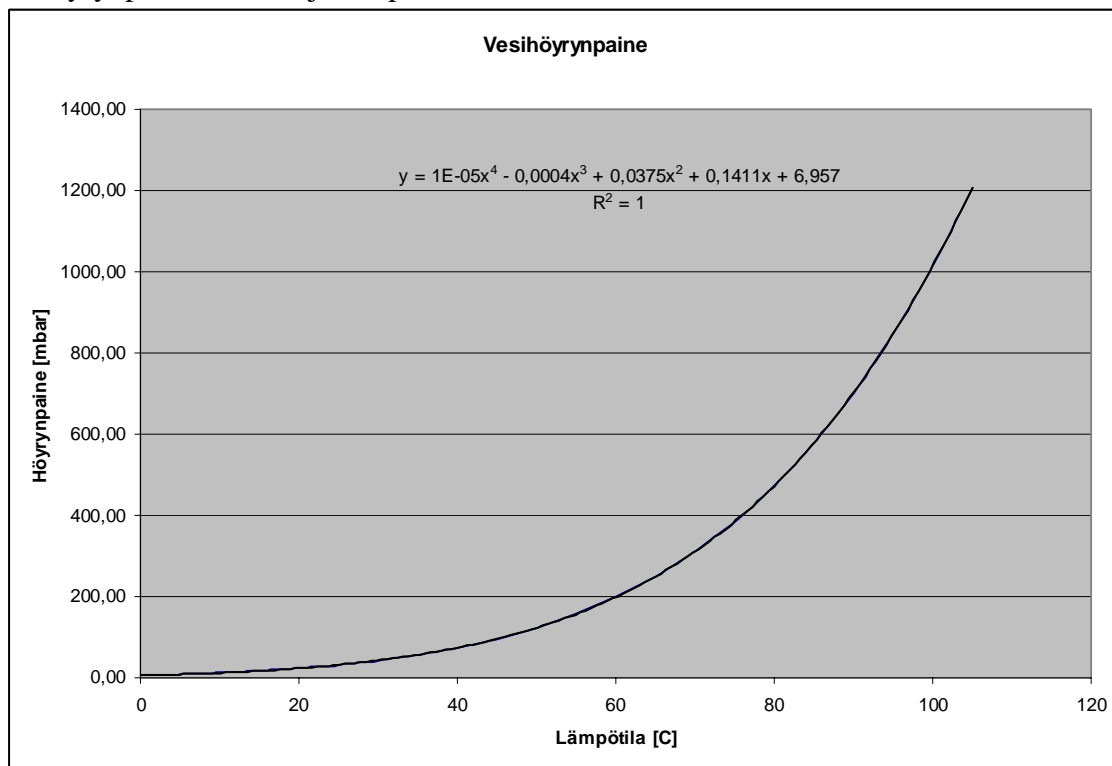
Danieli Corus'n kahden hydrosyklonin ratkaisumalli lietteen käsittelyyn (Lajtonyi, 2006).



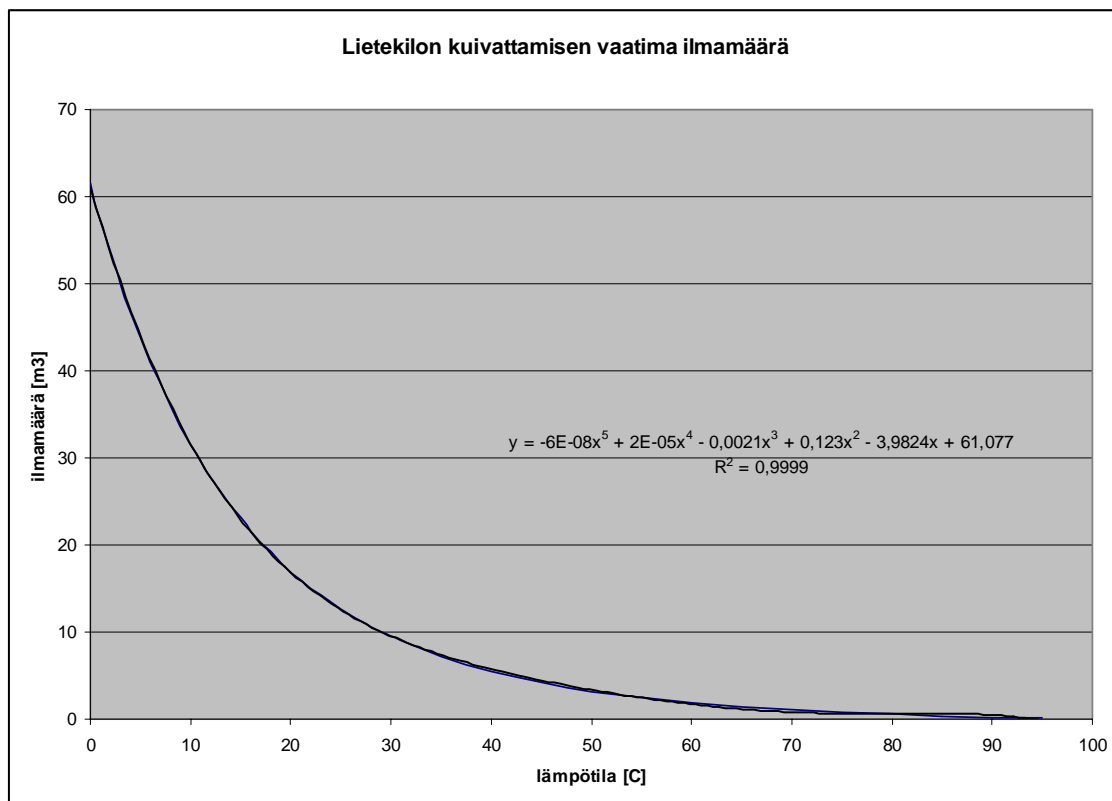
TATA-Steel Ijmuidenin masuunien 6 ja 7 kaasunpesuvesien käsittely.



Vesihöyrnpaineen kuvaaja lämpötilan funktiona.

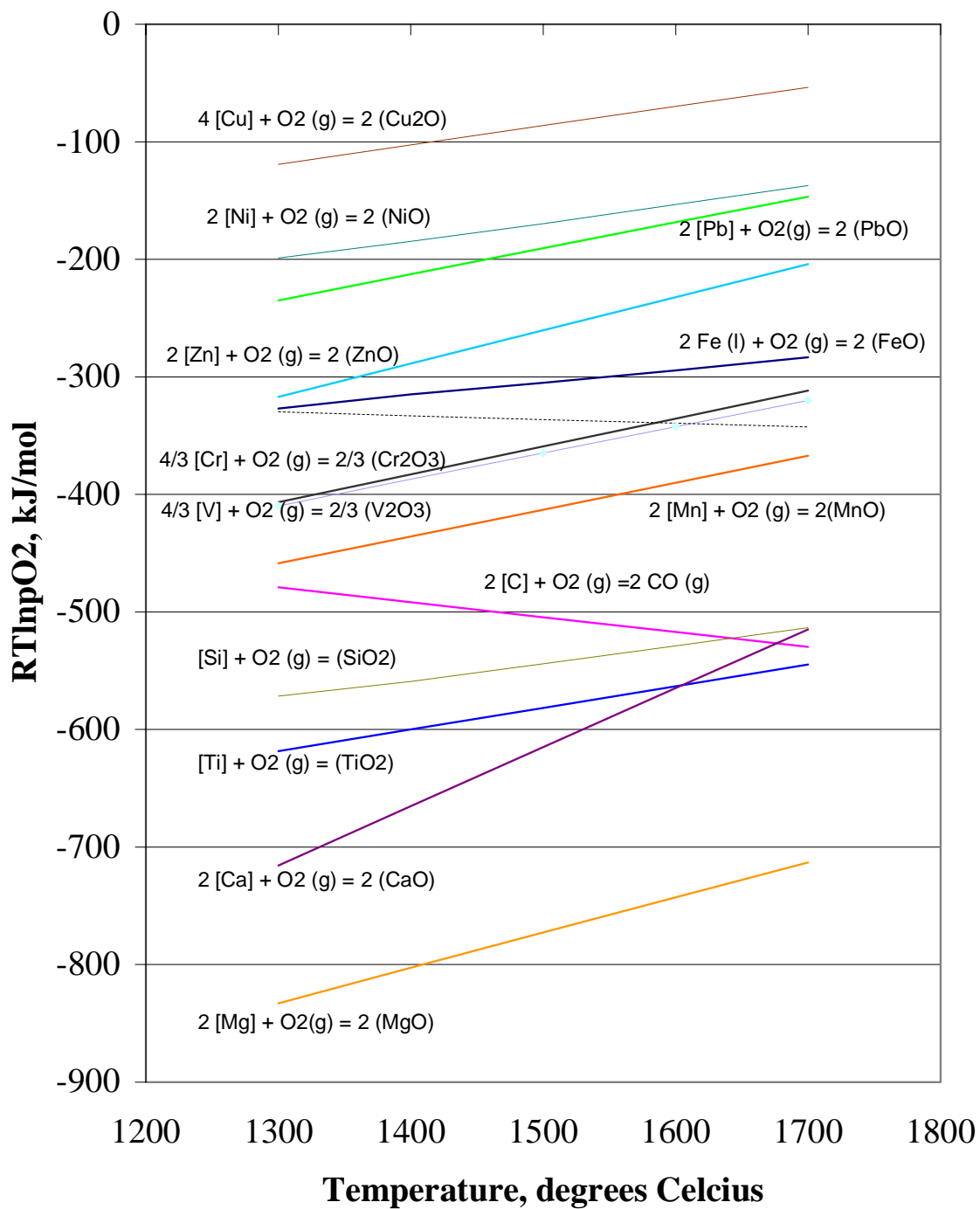


Lietekilon kuivaamiseen tarvittava teoreettinen minimi-ilmamäärä kuivausilman lämpötilan funktiona.

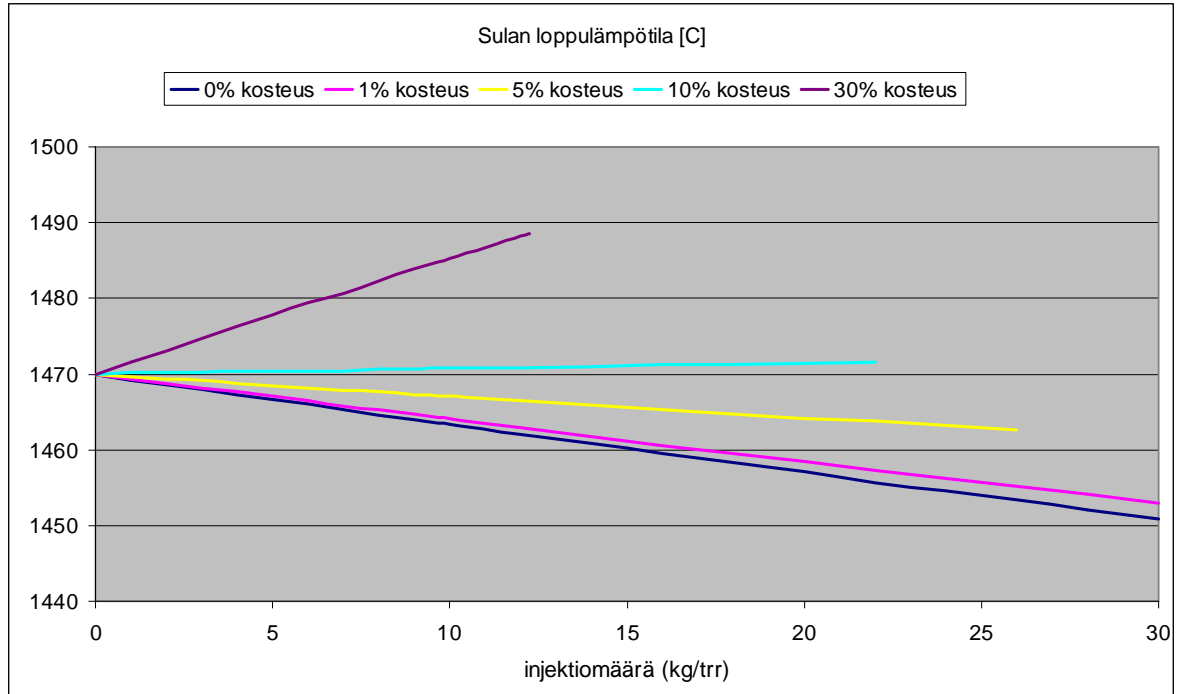


Raakaraudalle modifioitu Ellinghamin diagrammi (Laitila, 2000).

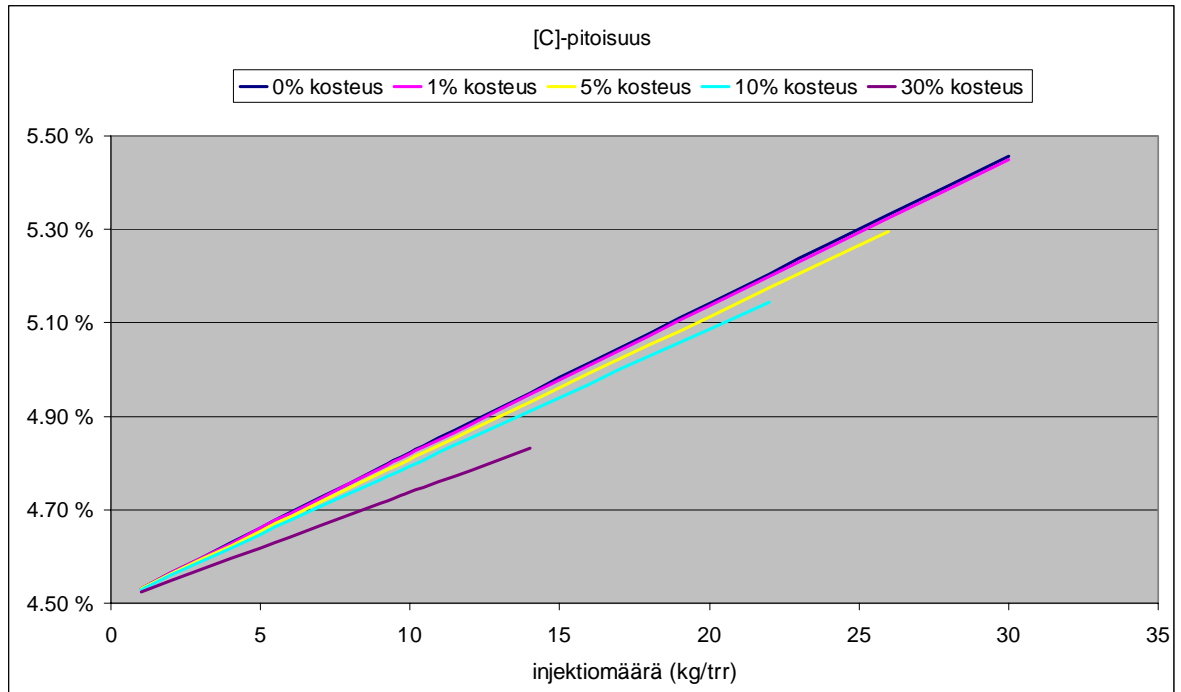
### Modified Ellingham diagram



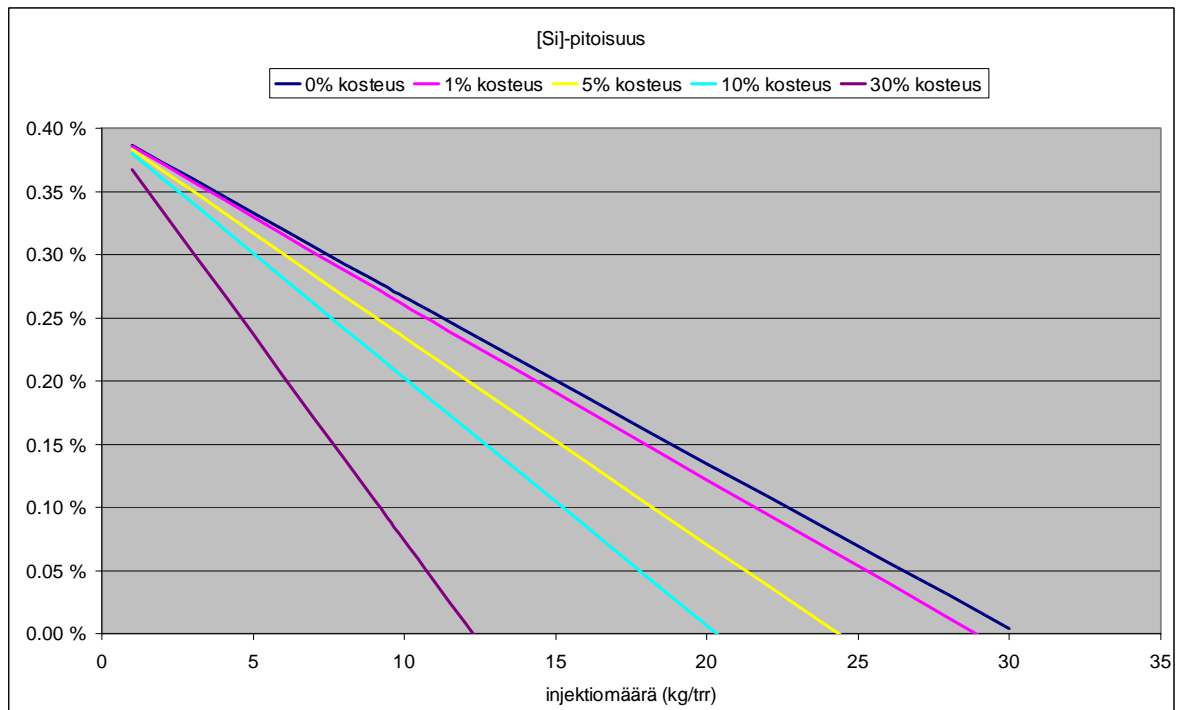
HSC:llä laskettu rautasulan loppulämpötila injektoitavan lietteen määrän funktiona olettaen, että vain pii reagoi lietteen komponenttien kanssa.



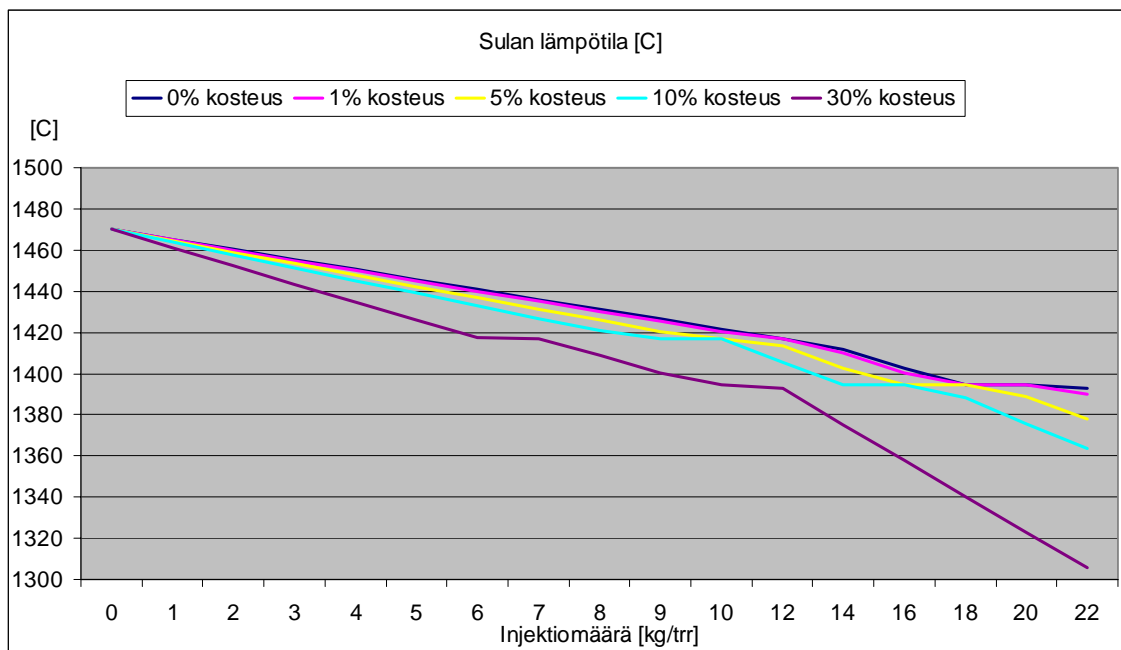
HSC:llä laskettu rautasulan hiilipitoisuus injektoitavan lietteen määrän funktiona olettaen, että vain pii reagoi lietteen komponenttien kanssa.



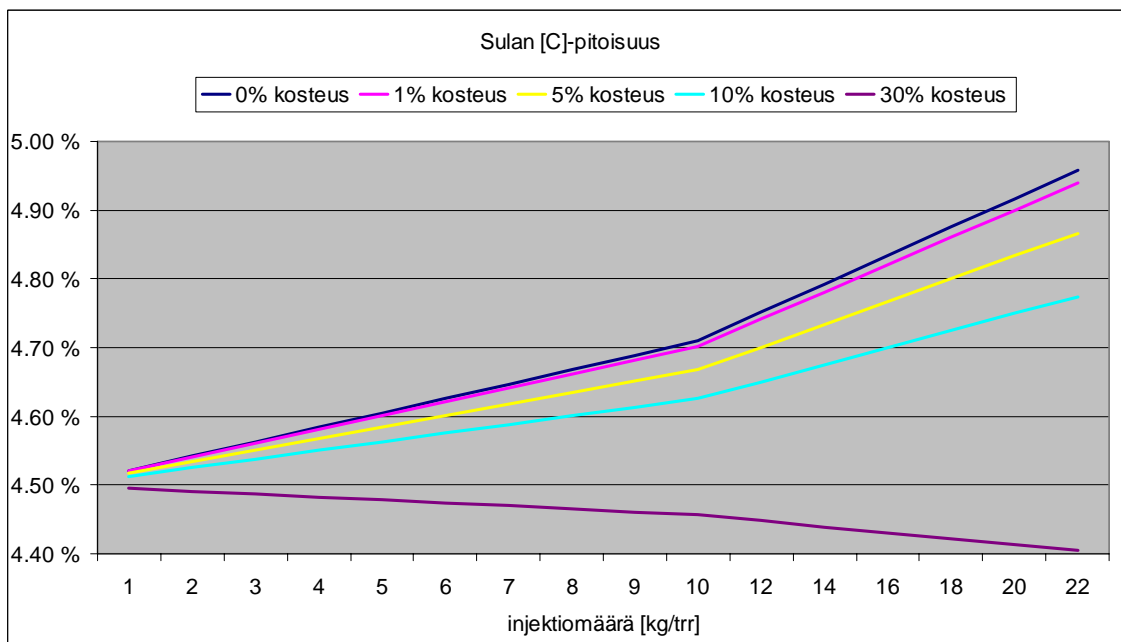
HSC:llä laskettu rautasulan piipitoisuus injektoitavan lietteen määrän funktiona olettaen, että vain pii reagoi lietteen komponenttien kanssa.



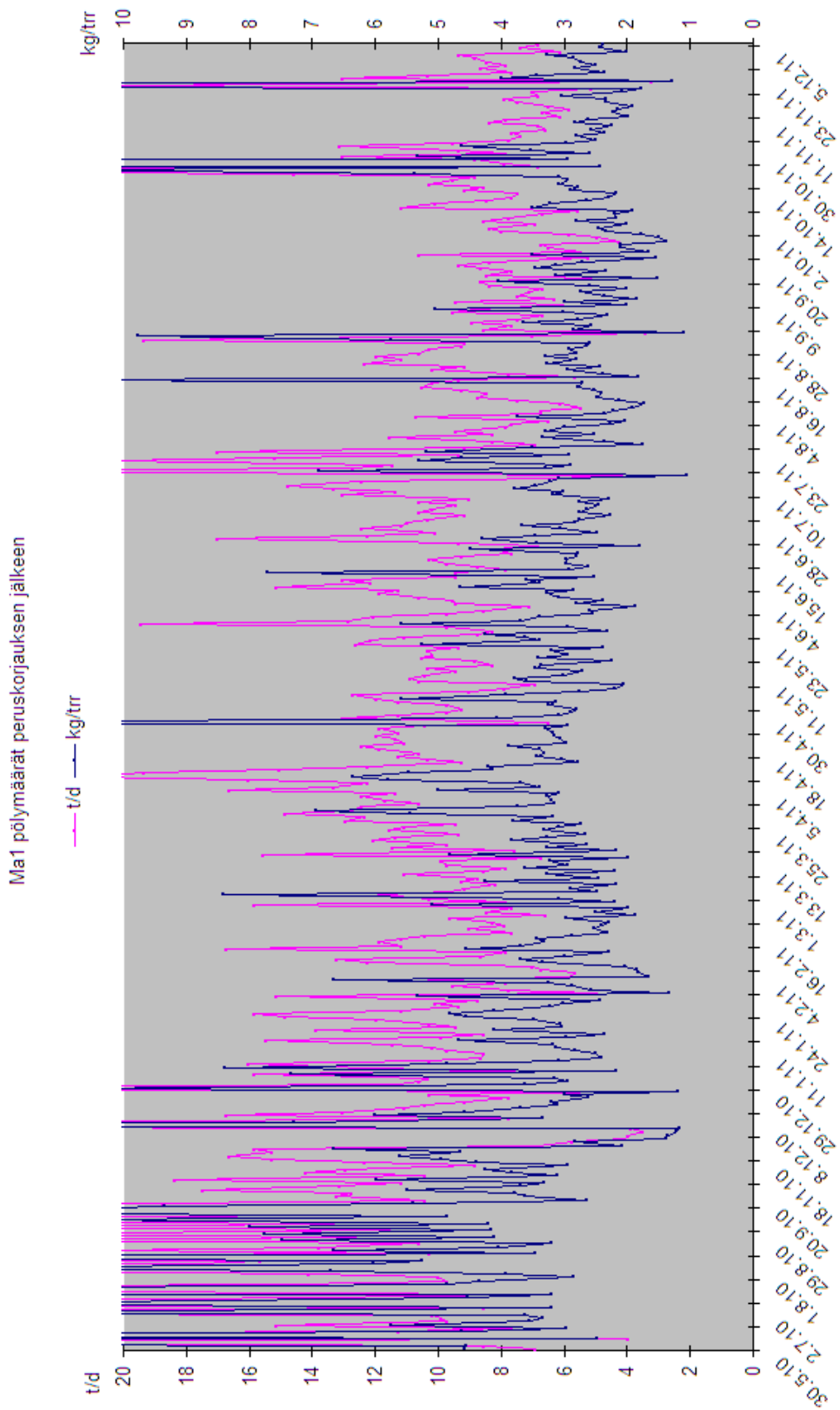
HSC:llä laskettu rautasulan loppulämpötila injektoitavan lietteen määrän funktiona olettaen, että vain hiili reagoi lietteen komponenttien kanssa.



HSC:llä laskettu rautasulan hiilipitoisuus injektoitavan lietteen määrän funktiona olettaen, että vain hiili reagoi lietteen komponenttien kanssa.

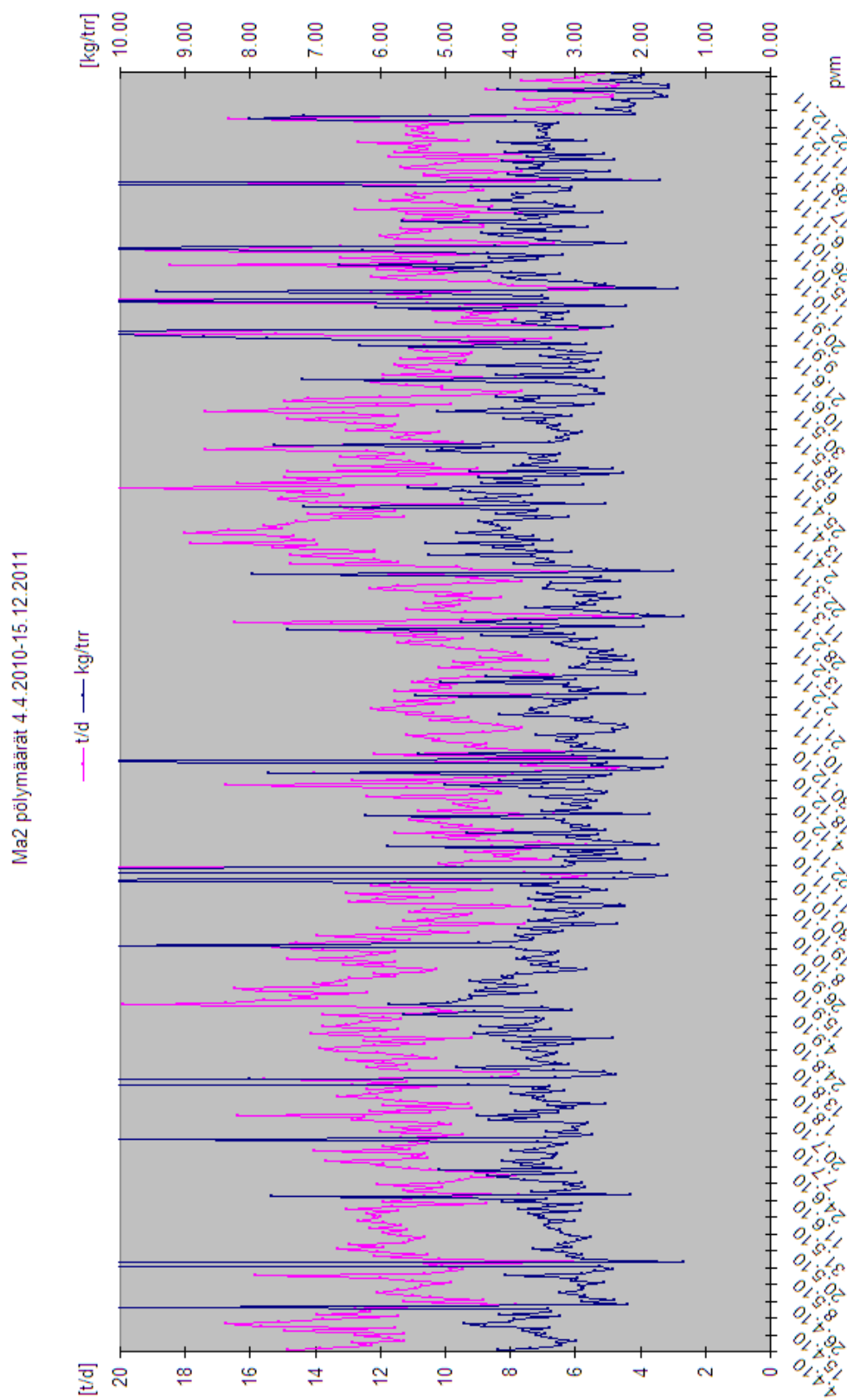


Tietokannasta poimitut vuoden 2010 peruskorjauksen jälkeiset sintteri/pellettiajon pölymäärät masuunilla 1.

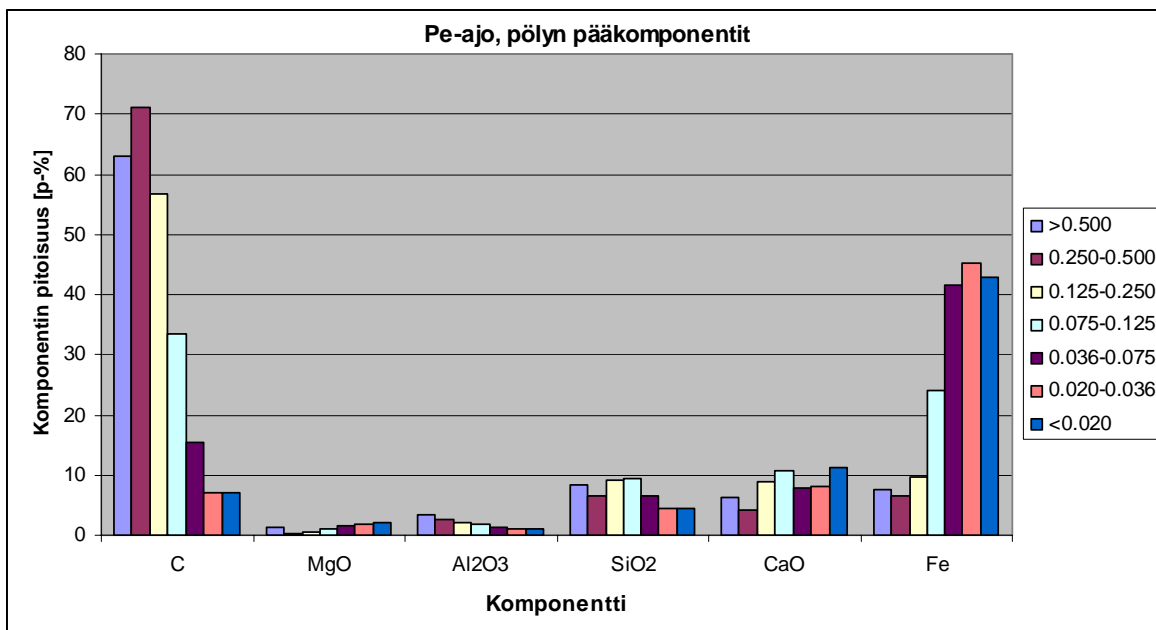




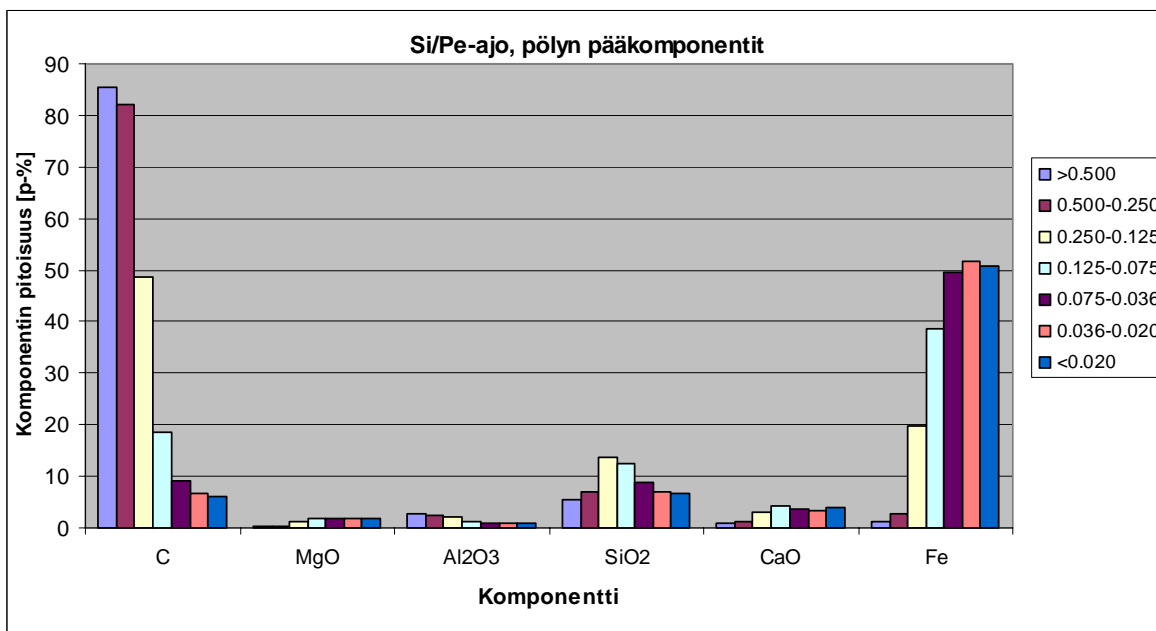
Tietokannasta poimitut vuosien 2010–2011 sintteri/pellettiajon pölymäärät masuunilla 2.



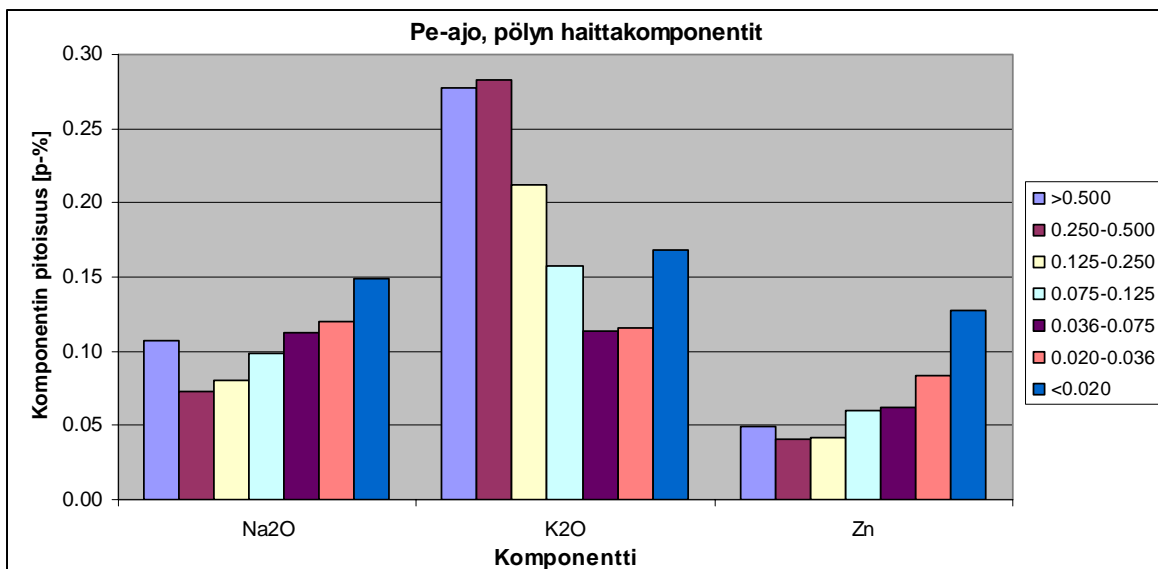
Seulotun pölyn pääkomponenttien pitoisuudet täyspellettiajossa.



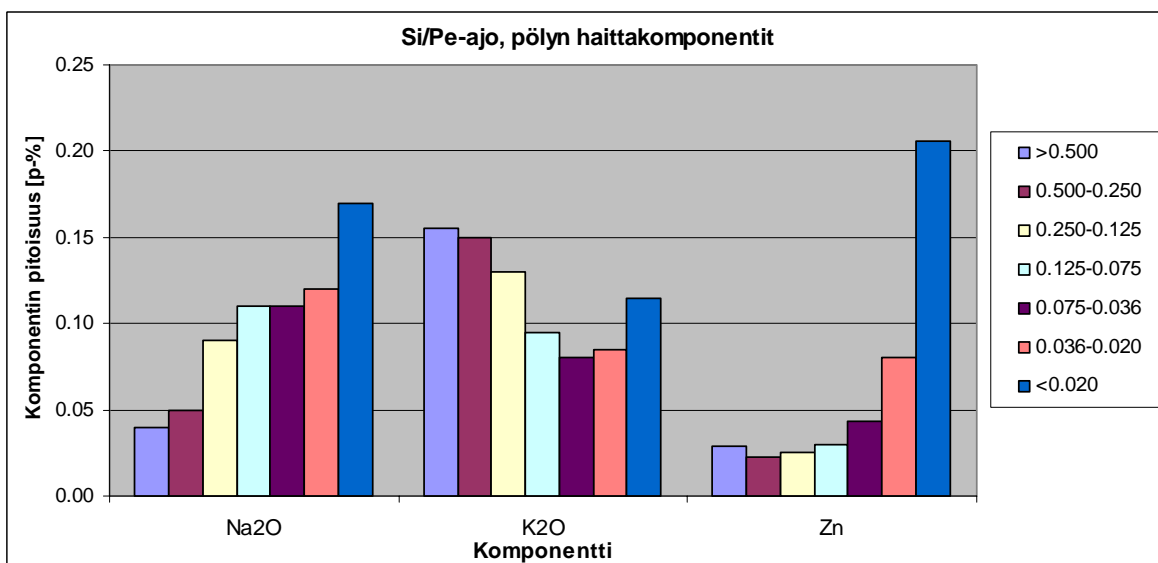
Seulotun pölyn pääkomponenttien pitoisuudet sintteri/pellettiajossa.



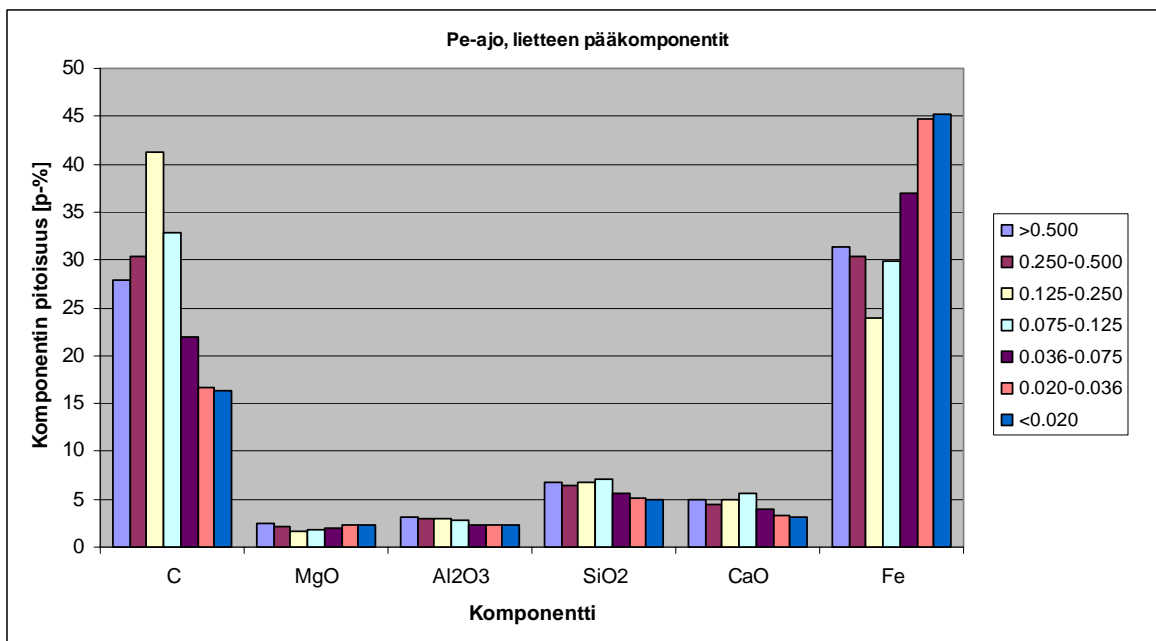
## Seulotun pölyn haittakomponenttien pitoisuudet täyspellettiajossa



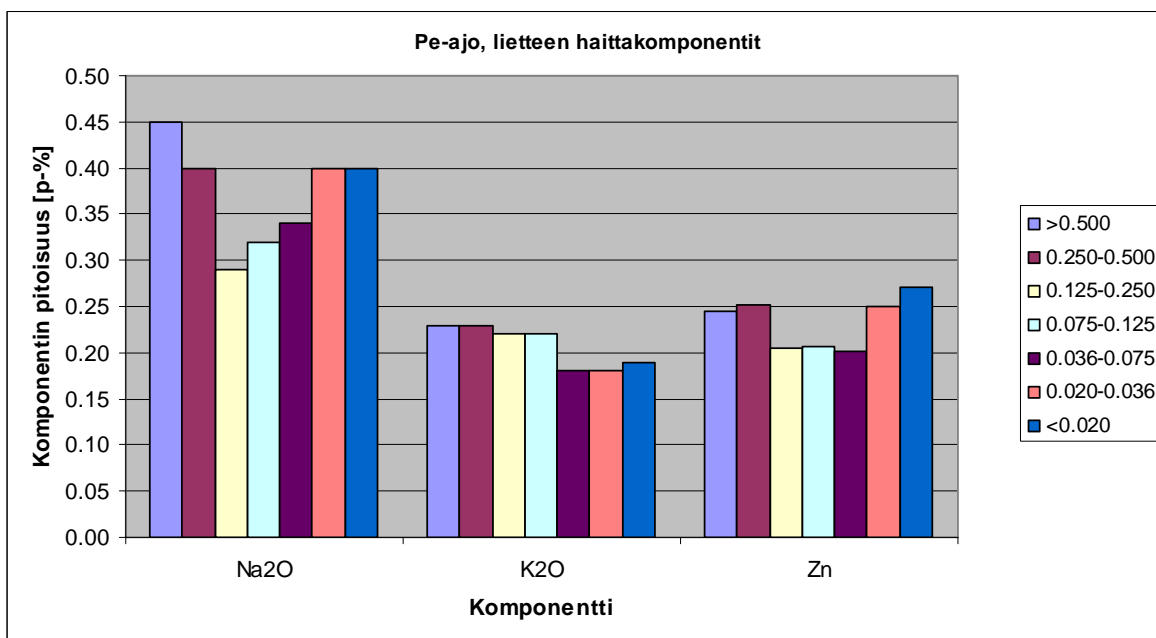
## Seulotun pölyn haittakomponenttien pitoisuudet sintteri/pellettiajossa



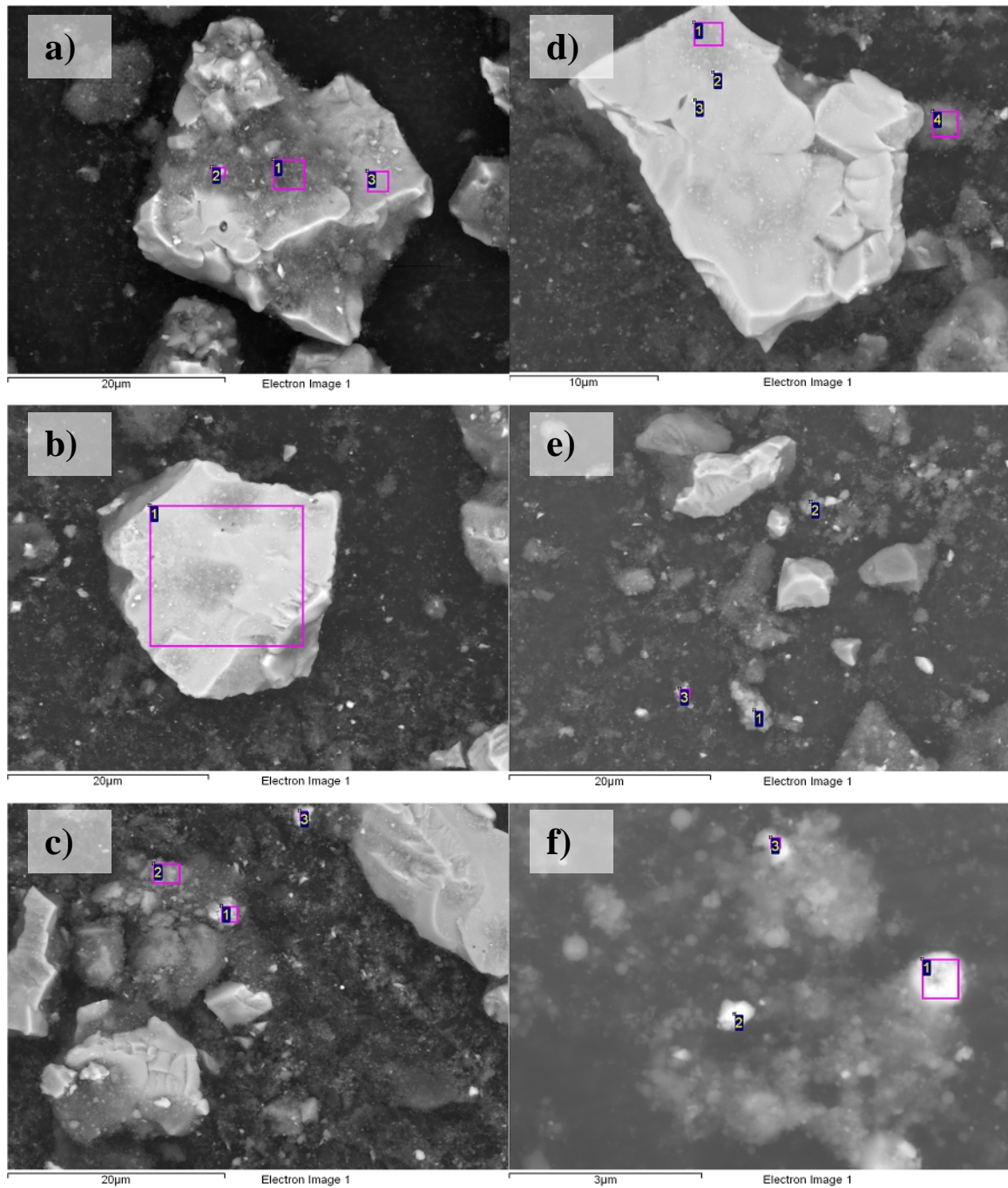
## Seulotun lietteen pääkomponenttien pitoisuudet täyspellettiäajossa



## Seulotun lietteen haittakomponenttien pitoisuudet täyspellettiäajossa



Masuunilietteestä hiiliteipin päällä otettuja SEM-EDS-kuvia (COMPO).



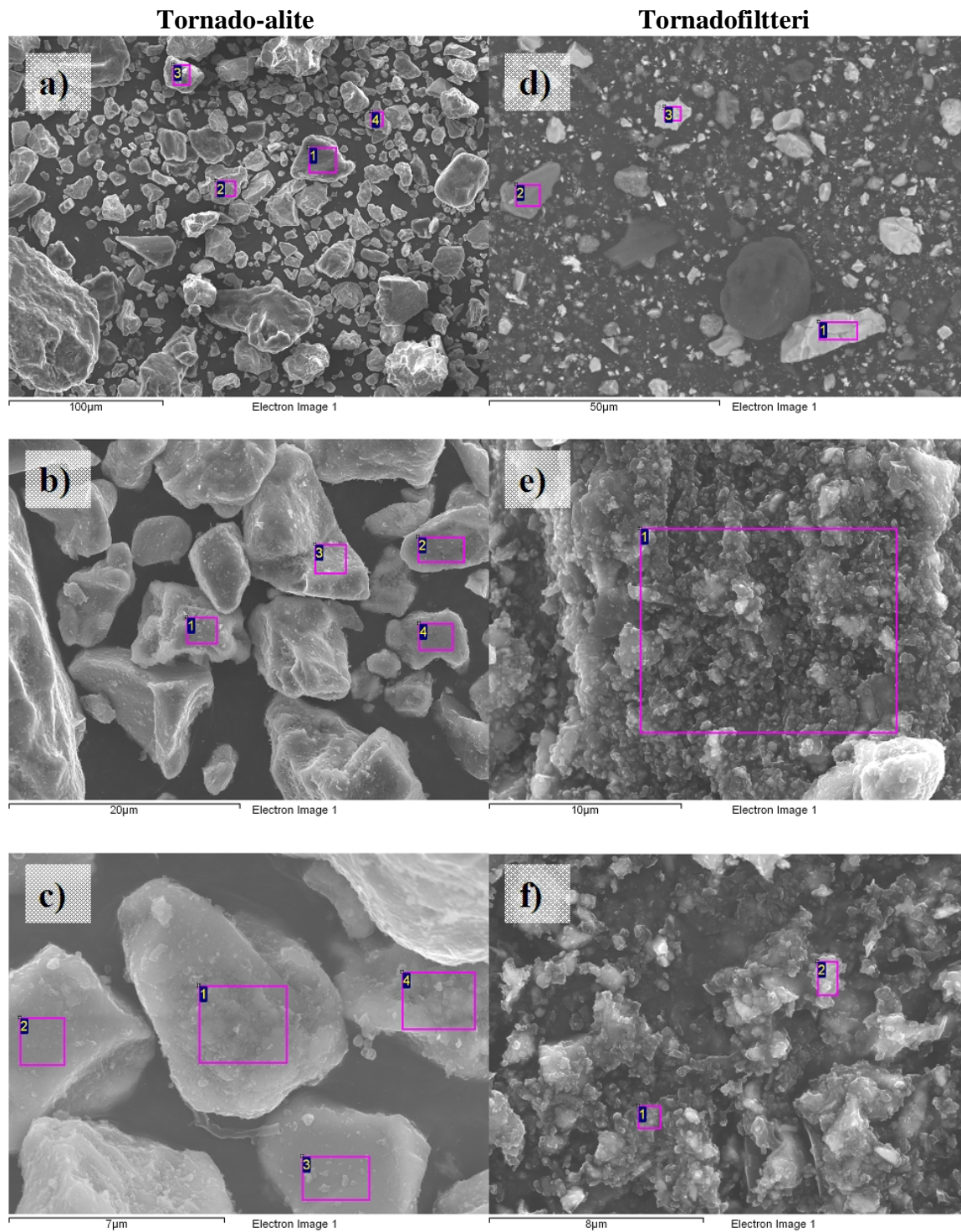
a 1: Zn=4,54 p-%  
 a 2: Zn=4,83 p-%  
 a 3: Zn=0,17 p-%  
 b 1: Zn=0,96 p-%  
 c 1: Zn=5,86 p-%  
 c 2: Zn=1,61 p-%  
 c 3: Zn=2,04 p-%  
 d 1: Zn=0,64 p-%  
 d 2: Zn=0,93 p-%

d 3: Zn=0,58 p-%  
 d 4: Zn=1,96 p-%  
 e 1: Zn=7,56 p-%  
 e 2: Zn=0,70 p-%  
 e 3: Zn=14,19 p-%  
 f 1: Zn=15,27 p-%  
 f 2: Zn=0,30 p-%  
 f 3: Zn=0,68 p-%

## Masuunilietteestä otettujen SEM-EDS-analysien tulokset kuvista 82–86.

| Kuva    | Näyte | O     | Na    | Mg    | Al   | Si    | P     | S    | Cl    | K     | Ca    | Ti    | Mn    | Fe    | Ni    | Zn    | Total |
|---------|-------|-------|-------|-------|------|-------|-------|------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Kuva 82 | 1     | 6.83  | 0.13  | 0.45  | 0.44 | 1.08  | 0.05  | 0.54 | 0.65  | 0.13  | 2.9   | -0.01 | 0.05  | 10.67 | -0.11 | 1.21  | 25    |
|         | 2     | 22.06 | 0.08  | 2.15  | 4.11 | 7.09  | 0.01  | 0.19 | 0.2   | 1.79  | 11.29 | 0.04  | 0.02  | 3.3   | 0.08  | 0.26  | 52.67 |
|         | 3     | 20.93 | 0.12  | 0.04  | 0.12 | 0.05  | -0.03 | 0.03 | -0.03 | 0.01  | 0.29  | -0.02 | -0.02 | 66.77 | 0.07  | 0.04  | 88.38 |
|         | 4     | 22.51 | 0.07  | 0.58  | 4.74 | 1.19  | -0.01 | 0.03 | 0.11  | 0.11  | 27.88 | 4.69  | 0.72  | 19.65 | 0.1   | 0.12  | 82.49 |
|         | 5     | 32.29 | 0.03  | 0.41  | 0.56 | 0.95  | 0.03  | 0.08 | 0.01  | 0.36  | 33.81 | 0.07  | 0.08  | 2.26  | 0.06  | 0.04  | 71.03 |
|         | 6     | 20.51 | 0.21  | 0.4   | 1.87 | 2.52  | 0.04  | 0.25 | 0.61  | 0.11  | 15.3  | 1.43  | 0.73  | 24.8  | 0.13  | 0.22  | 69.11 |
| Kuva 83 | 1     | 6.46  | 0.09  | 0.15  | 0.11 | 0.53  | -0.01 | 0.18 | 3.08  | 0.28  | 5.44  | 0     | 0.07  | 14.95 | -0.01 | 0.21  | 31.54 |
|         | 2     | 35.03 | 0.03  | 6.94  | 0.47 | 0.88  | -0.05 | 0.17 | 0.53  | 0.15  | 14.92 | 0.05  | 0     | 15.72 | -0.05 | 0.41  | 75.24 |
|         | 3     | 32.24 | 0.18  | 10.3  | 0.56 | 6.91  | 0     | 0.2  | 0.15  | 0.17  | 12.37 | 0.06  | 0.09  | 12.4  | 0.05  | 0.25  | 75.93 |
| Kuva 84 | 1     | 4.54  | 0.94  | 0.4   | 0.79 | 2.46  | 0.22  | 2.88 | 0.43  | 0.24  | 1.1   | 0.04  | 0.14  | 6.86  |       | 6.89  | 27.92 |
|         | 2     | 3.79  | 0.74  | 0.24  | 0.49 | 1.52  | 0.16  | 3.02 | 0.47  | 0.32  | 0.69  | 0.03  | 0.09  | 2.9   |       | 6.4   | 20.87 |
|         | 3     | 47.37 | -0.02 | -0.01 | 0.03 | 43.48 | 0.09  | 0.11 | 0.05  | -0.07 | -0.03 | 0.05  | 0.04  | 0.99  |       | 0.43  | 92.51 |
|         | 4     | 47.25 | 0.11  | 0.05  | 0.04 | 43.15 | 0.15  | 0.05 | -0.02 | -0.09 | 0.02  | 0.01  | 0     | 0.88  |       | 0.01  | 91.6  |
|         | 5     | 22.83 | -0.01 | 0.17  | 0.67 | 2     | -0.04 | 0.02 | 0     | 0.07  | 21.36 | 1.41  | 0.23  | 36.56 |       | 0.32  | 85.58 |
|         | 6     | 21.55 | 0     | 0.12  | 0.18 | 0.08  | -0.04 | 0    | 0.01  | 0.02  | 0.03  | 0.12  | 0.12  | 67.43 |       | 0.24  | 89.85 |
|         | 7     | 21.85 | 0.07  | 0.24  | 0.21 | 0.87  | 0.02  | 0    | 0     | 0.03  | 0.27  | 0.15  | 0.13  | 65.74 |       | 0.32  | 89.89 |
| Kuva 85 | 1     | 14.44 | 0.43  | 0.58  | 0.71 | 1.67  | 0.26  | 0.82 | 0.27  | 0.12  | 1.05  | 0.05  | 0.21  | 35.1  | -0.07 | 2.81  | 58.44 |
|         | 2     | 9.72  | 0.63  | 0.74  | 1.25 | 4.26  | 0.2   | 1.07 | 0.39  | 0.35  | 2.11  | 0.09  | 0.21  | 21.71 | -0.04 | 3.92  | 46.6  |
|         | 3     | 10.84 | 0.36  | 0.58  | 1.1  | 1.81  | 0.09  | 0.36 | 0.48  | 0.16  | 0.87  | -0.01 | 0.02  | 20.03 | 0.06  | 1.53  | 38.29 |
|         | 4     | 21.79 | 0.04  | 0.03  | 0.1  | 0.07  | -0.01 | 0.01 | 0.05  | -0.03 | 0.03  | -0.03 | 0.07  | 68.63 | 0.16  | 0.23  | 91.16 |
|         | 5     | 5.93  | 0.7   | 0.69  | 1.26 | 2.43  | 0.19  | 2.04 | 0.47  | 0.34  | 1.55  | 0.02  | 0.09  | 5.67  | -0.09 | 4.92  | 26.21 |
|         | 6     | 19.11 | 0.42  | 0.45  | 7.76 | 9.7   | 0.14  | 0.85 | 0.31  | 3.27  | 0.91  | 0.26  | 0.13  | 2.59  | -0.04 | 1.71  | 47.57 |
|         | 7     | 15.07 | 0.67  | 3.14  | 1.39 | 7.13  | 0.15  | 0.69 | 0.28  | 0.32  | 2.96  | 0.12  | 0.15  | 14.7  | 0.02  | 1.75  | 48.55 |
|         | 8     | 14.41 | 0.5   | 1.92  | 0.99 | 2.09  | 0.22  | 0.7  | 0.29  | 0.09  | 2.06  | 0.13  | 1.37  | 38.38 | 0.03  | 2.53  | 65.72 |
|         | 9     | 17.31 | 0.5   | 0.38  | 0.67 | 1.17  | 0.09  | 0.55 | 0.19  | 0.12  | 0.47  | 0.03  | 0.13  | 48.42 | 0     | 2.26  | 72.28 |
|         | 10    | 7.03  | 0.42  | 0.49  | 1.22 | 3.13  | 0.44  | 1.46 | 0.42  | 0.26  | 1.97  | 0.07  | 0.11  | 13.18 | 0.04  | 3.51  | 33.76 |
|         | 11    | 6.09  | 0.64  | 0.5   | 2.41 | 3.89  | 0.21  | 1.71 | 0.44  | 0.79  | 1.64  | 0.07  | 0.15  | 2.89  | 0.05  | 3.65  | 25.13 |
| Kuva 86 | 1     | 13.09 | 0.55  | 2.38  | 3.02 | 4.58  | 0.14  | 1.25 | 0.42  | 0.35  | 3.45  | 0.06  | 0.5   | 4.92  | -0.04 | 2.8   | 37.46 |
|         | 2     | 4.65  | 0.76  | 0.5   | 0.66 | 1.69  | 0.13  | 2.19 | 0.45  | -0.11 | 1.2   | 0.01  | 0.19  | 7.69  | 0.07  | 6.8   | 26.86 |
|         | 3     | 3.72  | 1.27  | 0.41  | 0.7  | 1.71  | 0.15  | 3.1  | 0.58  | 0.12  | 0.86  | 0.07  | 0.17  | 15.11 | 0     | 10.13 | 38.09 |
|         | 4     | 3.36  | 0.93  | 0.55  | 0.72 | 1.66  | 0.09  | 2.03 | 0.44  | 0.16  | 0.91  | 0.05  | 0.16  | 20.25 | 0     | 7.44  | 38.75 |
|         | 5     | 4.47  | 0.71  | 0.33  | 0.63 | 1.66  | 0.1   | 1.39 | 0.29  | 0.05  | 0.66  | 0.11  | 0.03  | 31.59 | -0.14 | 6.77  | 48.67 |

Tornado-käsitellyn masuunilietteen SEM-EDS kuvia (SEI).



## Tornado-käsitellyn masuunilietteen SEM-EDS kuvien analyysitulokset.

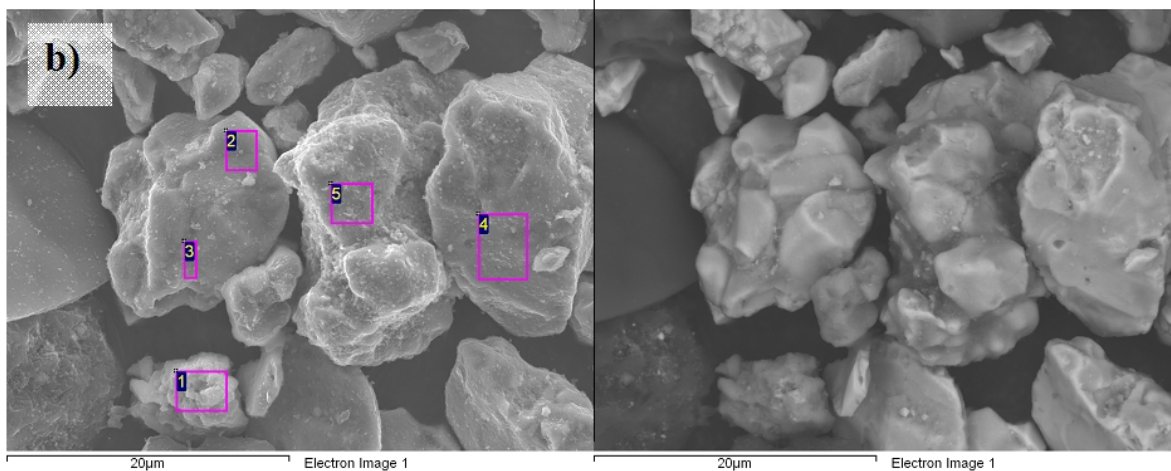
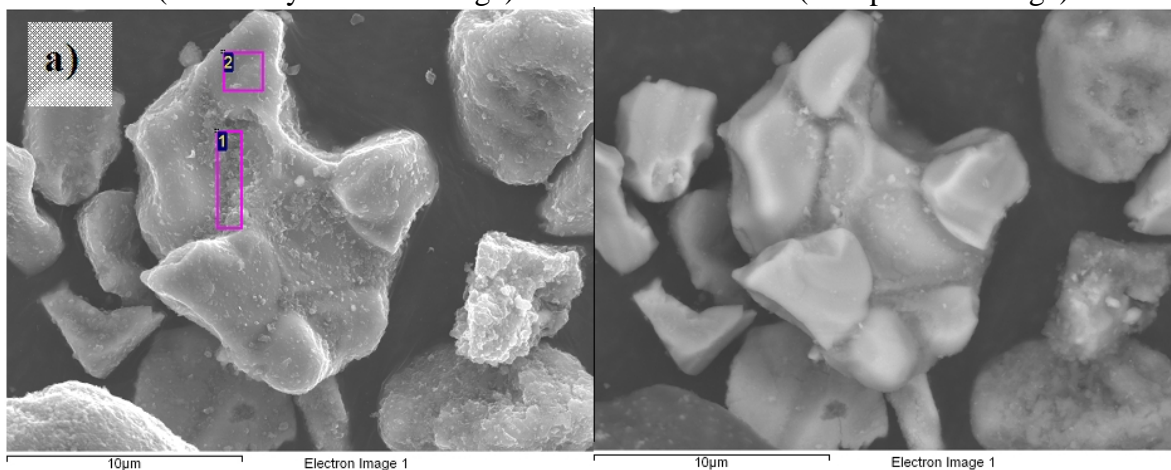
|    |   | O     | Na   | Mg    | Al   | Si    | P     | S    | Cl    | K     | Ca    | Ti   | Mn    | Fe    | Ni    | Zn    | Total |
|----|---|-------|------|-------|------|-------|-------|------|-------|-------|-------|------|-------|-------|-------|-------|-------|
| a) | 1 | 1.13  | 0    | 0.04  | 0.24 | 0.28  | 0.04  | 0.41 | 0.01  | 0     | 0.16  | 0.06 | 0.03  | 0.89  | 0.04  | 0.11  | 3.44  |
|    | 2 | 14.84 | 0.03 | 0.26  | 0.3  | 0.52  | 0.02  | 0.08 | 0     | 0.03  | 0.44  | 0.23 | 0.09  | 63.25 | 0.07  | 0.5   | 80.66 |
|    | 3 | 26.51 | 0.06 | 0.91  | 0.61 | 4.84  | -0.01 | 0.31 | 0.16  | 0.23  | 20.14 | 0.04 | 3.43  | 9.01  | 0.06  | 0.35  | 66.68 |
|    | 4 | 9.23  | 0.12 | 0.16  | 0.21 | 0.28  | 0.03  | 0.03 | -0.01 | 0.04  | 0.45  | 0.02 | 0.13  | 60.38 | -0.02 | 0.04  | 71.07 |
| b) | 1 | 32.37 | 0.22 | 0.45  | 0.72 | 2.75  | 0.95  | 0.28 | 0.12  | 0.16  | 26.34 | 0.96 | 0.6   | 6.59  | 0.07  | 0.17  | 72.77 |
|    | 2 | 28.17 | 0.18 | 0.38  | 0.27 | 0.33  | -0.03 | 0.02 | 0.02  | 0.01  | 0.49  | 0.27 | 0.04  | 63.95 | 0.11  | 0.59  | 94.81 |
|    | 3 | 5.1   | 0.07 | 0.14  | 0.12 | 0.41  | 0.01  | 0.08 | 0     | 0.06  | 1.75  | 0.25 | 0.21  | 51.24 | 0.01  | 0.11  | 59.55 |
|    | 4 | 21.59 | 0.42 | 0.39  | 0.72 | 1.77  | -0.01 | 0.02 | -0.02 | 0.1   | 0.64  | 0.4  | 0.04  | 60.59 | -0.04 | 0.39  | 87    |
| c) | 1 | 39.59 | 0.12 | 0.31  | 0.21 | 0.36  | 0     | 0.13 | 0.03  | 0.12  | 33.42 | 0.04 | 0.2   | 2.91  | -0.07 | 0.24  | 77.6  |
|    | 2 | 21.24 | 0.2  | 0.19  | 0.19 | 0.17  | -0.03 | 0.05 | -0.02 | 0.05  | 0.18  | 0.15 | 0.02  | 65.93 | -0.08 | 0.17  | 88.4  |
|    | 3 | 7.28  | 0.11 | 0.15  | 0.12 | 0.16  | 0.04  | 0.01 | 0.01  | 0.01  | 0.55  | 0.07 | 0.05  | 60.86 | -0.05 | 0.08  | 69.43 |
|    | 4 | 19.98 | 0.17 | 0.52  | 0.73 | 3.8   | 0.58  | 0.2  | 0.05  | 0.1   | 23.87 | 1.58 | 1.55  | 15.86 | -0.07 | 0.07  | 69    |
| d) | 1 | 24.27 | 0.21 | 0.44  | 0.33 | 0.4   | 0.08  | 0.06 | 0     | 0.05  | 0.24  | 0.06 | 0.24  | 62.3  | 0.1   | 0.55  | 89.31 |
|    | 2 | 40.56 | 0.03 | 33.48 | 0.12 | 19.72 | 0.04  | 0.06 | 0.03  | -0.02 | 0.2   | 0    | 0.09  | 2.63  | 0.22  | 0.28  | 97.44 |
|    | 3 | 22.29 | 0.15 | 0.19  | 0.23 | 0.16  | -0.01 | 0.01 | 0     | 0.01  | 0.07  | 0.25 | 0.06  | 63.29 | 0.04  | 0.04  | 86.77 |
| e) | 1 | 3.15  | 0.33 | 0.31  | 0.39 | 0.68  | 0.06  | 0.42 | 0.04  | 0.09  | 1.02  | 0.04 | 0.74  | 4.79  | -0.04 | 0.71  | 12.74 |
| f) | 1 | 7.55  | 1.47 | 0.42  | 0.37 | 0.46  | 0.04  | 0.38 | 0.22  | 0.26  | 0.43  | 0.07 | 11.97 | 1.35  | 0.17  | 10.84 | 35.99 |
|    | 2 | 16.36 | 0.56 | 0.75  | 0.81 | 1.69  | 0.1   | 0.34 | 0.09  | 0.23  | 5.13  | 0.07 | 1.49  | 16.49 | -0.04 | 1.67  | 45.76 |



Tornado-käsitellyn masuunilietteen SEM-EDS-kuvien analyysjä.

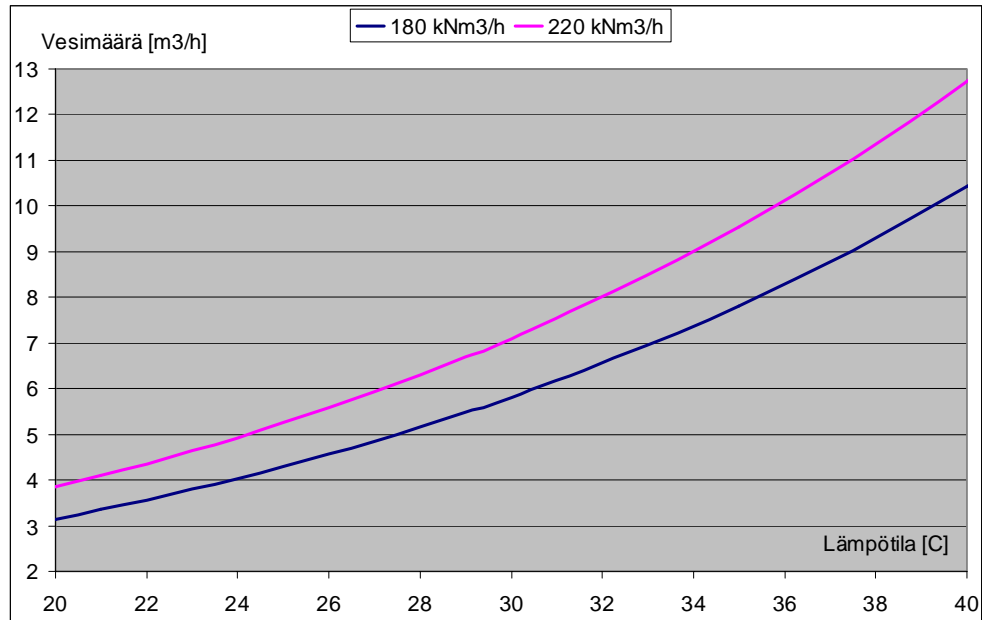
SEI (Secondary Electron Image)

COMPO (Composition image)

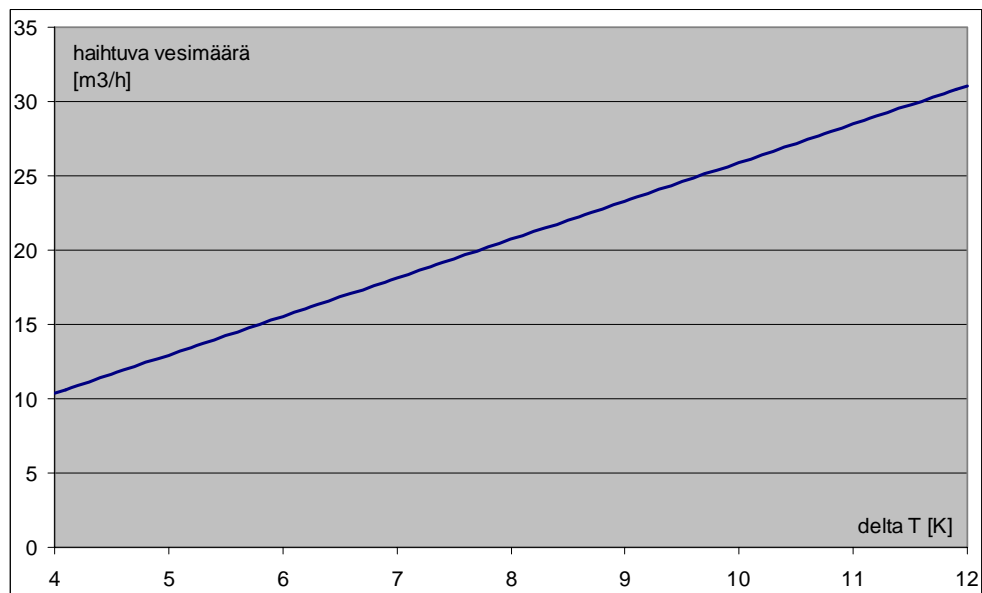


|    |   | O     | Na   | Mg   | Al   | Si   | P     | S    | Cl    | K    | Ca    | Ti   | Mn   | Fe    | Ni    | Zn   | Total |
|----|---|-------|------|------|------|------|-------|------|-------|------|-------|------|------|-------|-------|------|-------|
| a) | 1 | 6.97  | 0.14 | 0.23 | 0.32 | 1.25 | 0.04  | 0.07 | 0.04  | 0.06 | 1.35  | 0.22 | 0.15 | 50.6  | 0.06  | 0.25 | 61.75 |
|    | 2 | 15.37 | 0.14 | 0.41 | 0.22 | 0.87 | 0     | 0.01 | -0.01 | 0.02 | 0.61  | 0.2  | 0.03 | 61.49 | 0.1   | 0.08 | 79.53 |
| b) | 1 | 30.01 | 0.17 | 0.7  | 0.57 | 1.8  | 0.07  | 0.1  | 0.09  | 0.09 | 20.62 | 0.08 | 3.16 | 12.01 | 0.04  | 0.15 | 69.65 |
|    | 2 | 15.59 | 0.11 | 0.24 | 0.25 | 0.71 | -0.02 | 0.06 | 0.01  | 0    | 0.28  | 0.17 | 0.13 | 63.17 | 0.08  | 0.28 | 81.06 |
|    | 3 | 31.67 | 0.88 | 2.76 | 1.48 | 6.76 | 0.08  | 0.11 | 0.02  | 0.36 | 2.95  | 0.04 | 0.11 | 46.76 | 0.01  | 0.81 | 94.78 |
|    | 4 | 28.59 | 0.25 | 0.38 | 0.3  | 0.37 | -0.02 | 0.06 | 0     | 0.04 | 0.35  | 0.03 | 0.05 | 63.62 | -0.17 | 0.33 | 94.17 |
|    | 5 | 22.29 | 0.25 | 0.53 | 0.31 | 0.82 | 0.04  | 0.08 | 0.05  | 0.09 | 0.68  | 0.09 | 0.11 | 63.02 | 0.02  | 0.5  | 88.87 |

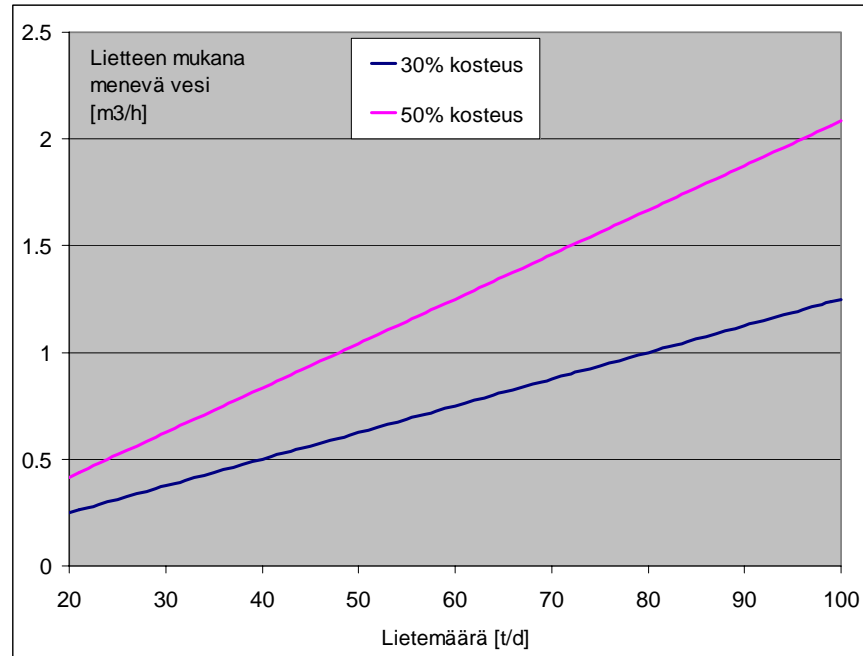
Masuunikaasuun sitoutuvan veden määrä ( $\text{m}^3/\text{h}$ ) pesuveden lämpötilan funktiona kahdella eri kaasuvirtauksella.



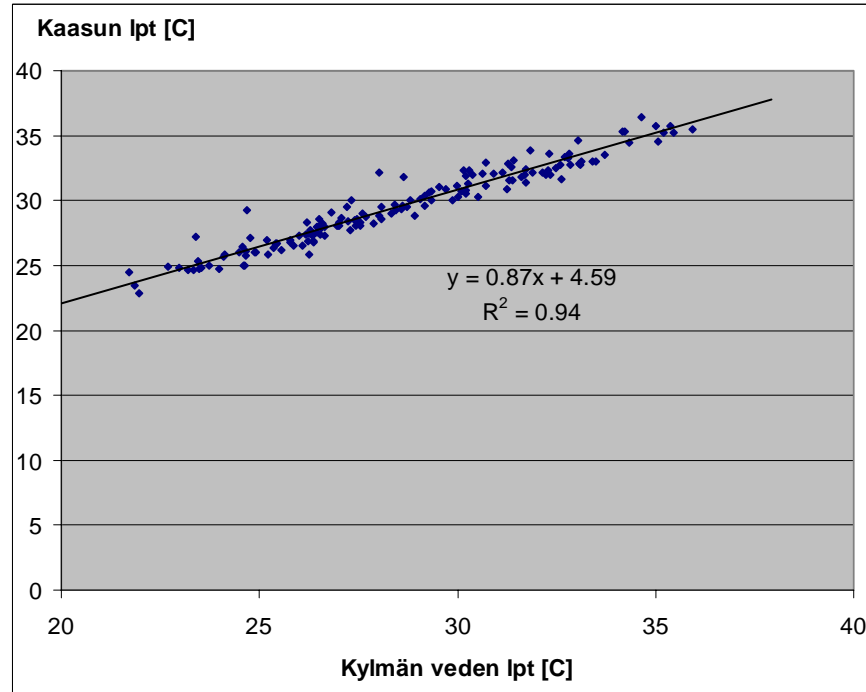
Jäähdytystornilla haihtuvan veden määrä ( $\text{m}^3/\text{h}$ ) lämpötilaeron funktiona.



Kuivatun lietteen mukana systeemistä poistuva vesi ( $\text{m}^3/\text{h}$ ) lietemäärän funktiona kahdella eri lietteen kosteudella.



Puhdistetun masuunikaasun lämpötilan riippuvuus pesuveden lämpötilasta.



Pellettiajon vasemman ja oikean lämpötilaorren keskiarvojen keskimääräiset lämpötilat ajalta 16.1.–25.2.2012 molemmilla masuuneilla. Orsi 1 on lähellä masuunin keskustaa ja orsi 8 lähellä reunaa.

