

**SÄÄTÖTEKNIIKAN LABORATORIO**

**Hydrometallurgisen prosessin tutkimuskohteita**

**osa 2:**

Raman analytiikan käyttömahdollisuudet

Jari Näsi ja Pentti Niemelä

Raportti B No 44, Huhtikuu 2003

**Oulun yliopisto**  
**Säätötekniikan laboratorio**  
**Raportti B No 44, Huhtikuu 2003**

**Hydrometallurgisen prosessin tutkimuskohteita osa 2:**

Raman analytiikan käyttömahdollisuudet

Jari Näsi (Oulun yliopisto) ja Pentti Niemelä (VTT)

**Lyhennelmä:** PRODYNA-tutkimusprojektissa on keskitytty Outokummun Kokkolan sinkkitehtaan jatkuvatoimisen liuospuhdistuksen mallintamiseen. Mallinnuksen lähtökohtana on ollut tehtaalla olevan pilot-laitteiston analyysituloksista ja jatkuvista mittauksista saatu data, jota on täydennetty varsinaisella tehdasprosessin analyysidatalla. Datan käsittely ja mallintaminen on suoritettu Oulun yliopiston Säätötekniikan laboratoriossa.

Ensimmäisen osan raportti ”Suodinpuristimien tukkeentumiseen vaikuttavat tekijät” on koottu tehdasmittakaavan jatkuvatoimisessa koboltpoistoprosessissa ilmenneiden ongelmien ja niiden ratkaisutapojen tuloksista. Tämä toinen osa keskittyy projektin yhteydessä tehdyn Raman-spektroskopian käyttömahdollisuuksien selvitystyön tuloksiin.

RAMAN-analyyseissä testattiin mahdollisuuksia käyttää Raman-mittalaitetta koboltpoistoprosessin tilan tunnistamiseen. Kokeet suoritettiin laboratorio-mittakaavan testeillä. Tutkimuksessa pyrittiin löytämään spektrivaihteluja todellisesta prosessista otetuissa sakka- ja liuosnäytteissä.

Mittaukset pystyttiin tekemään suoraan liuosfaasista, koska veden Raman-aktiivisuus on heikko. Kokeissa todettiin sakan laskeutuvan hyvin, jolloin sakan spektri saatiin mitattua näyteastian pohjan läpi sakan luonnollisessa ympäristössä. Liuenneet komponentit taas voitiin mitata suodatetusta näytteestä ilman sakan häiritsevää vaikutusta.

Toisena osana tutkimuksessa selvitettiin Raman-laitteiston soveltuvuus pasutteen liuotuksen tehollisten happokonsentraatioiden on-line mittauksiin. Tutkimuksessa liuotusnäytteen pH-tasoa laskettiin askelmaisesti ja mitattuiden spektrien perustella luotiin referenssinäytteiden analysointia varten sulfaatti-pH ja vetysulfaatti-pH vastekäyrät.

**Hakusanat:** koboltpoisto, liuospuhdistus, Raman-analytiikka

**ISBN 951-42-7041-X**  
**ISSN 1238-9404**  
**ISBN 951-42-7561-6 (PDF)**

**Oulun yliopisto**  
**Säätötekniikan laboratorio**  
**PL 4300**  
**FIN-90014 OULUN YLIOPISTO**

Sisällysluettelo:

<b>1</b>	<b>JOHDANTO</b>	<b>3</b>
<b>2</b>	<b>TAUSTAA</b>	<b>4</b>
<b>3</b>	<b>KÄYTETTY LAITTEISTO</b>	<b>5</b>
<b>4</b>	<b>TUTKIMUSKOHTEET</b>	<b>6</b>
<b>5</b>	<b>KOBOLTINPOISTON ANALYYSIT</b>	<b>7</b>
5.1	Jatkuvatoiminen koboltinpoistolaitteisto	7
5.2	Mittausajan vaikutukset	8
5.3	Suodatuksen vaikutus	9
5.4	Liuoksen jäähtymisen aiheuttamat muutokset	10
<b>6</b>	<b>SINKIN LISÄYSKOKEET</b>	<b>11</b>
6.1	Co1PR sinkin lisäyskokeet	11
6.2	Co5PR sinkin lisäyskokeet	12
6.2.1	Skaalauskohdan valinta	13
6.3	Vertailu reaktorien 1 ja 5 sinkin lisäyskokeiden välillä	14
<b>7</b>	<b>NEUTRAALILIUOTUKSEN ANALYYSIT</b>	<b>18</b>
7.1	Mittausajan ja suodatuksen vaikutukset	18
7.2	Erot reaktorien välillä	19
7.2.1	Liuospektrien erot	20
<b>8</b>	<b>SULFAATTI-VETYSULFAATTI-INTENSITEETTIEN MUUTOKSET RIKKIHAPPOLISÄYKSEN AVULLA</b>	<b>22</b>
8.1	Suodatetut näytteet 10 sekunnin mittausajalla	22
8.2	Suodattamattomat näytteet	23
8.3	Spektrien pohjataso vaihtelujen korjaaminen laskennallisesti	24
<b>9</b>	<b>INTENSITEETTI – pH VASTEET</b>	<b>27</b>
9.1	Vetysulfaatti- pH vastekuvaajat	28
9.2	Sulfaatti - pH vastekuvaajat	30
<b>10</b>	<b>ESIKOKEIDEN TULOKSET</b>	<b>31</b>
<b>11</b>	<b>LÄHTEET</b>	<b>32</b>

# 1 JOHDANTO

Tutkimus on osa projektia Prosessidynamiikka toimintaolosuhteisiin mukautuvan älykkään prosessien säädön virittämisessä (PRODYNA). Projektissa on keskitytty Outokummun Kokkolan sinkkitehtaan jatkuvatoimisen liuospuhdistuksen mallintamiseen. Datan käsittely ja mallintaminen on suoritettu Oulun yliopiston Sääätötekniikan laboratoriossa.

Tehtaan tavoitteena on vakauttaa prosessin toimintaa sekä parantaa sen hallittavuutta. Näiden toimenpiteiden seurauksena on myöskin mahdollista pienentää liuospuhdistuksen kustannuksia. Puhdistusprosessin ongelmat heijastuvat nopeasti elektrolyyysiin joko tuotantomäärien pienenemisenä tai sinkin voimistuneena takaisinliukenemisenä. Toisena tavoitteena on vähentää puhdistusprosessissa takaisin kiertoon menevän sinkkijauheen, sekä muiden kemikaalien kulutusta (6).

Projektista on julkaistu helmikuussa 2002 Oulun yliopiston säätötekniikan laboratorion julkaisusarjassa raportti, ”*Jatkuvatoimisen liuospuhdistuksen Pilot-prosessin mallinnus ja prosessikehitys*”, jolle nämä raportit ovat jatkoa. Edellisen raportin julkaisuvaiheessa oli Kokkolan tehtaalla siirrytty pilot-vaiheesta koko tehdasmittakaavan jatkuvatoimisen koboltingoiston käyttöön. Tämä raportin ensimmäinen osa ”*Suodinpuristimien tukkeentumiseen vaikuttavat tekijät*” on koottu tässä prosessissa ensimmäisen käyttövuoden aikana ilmenneiden ongelmien ja niiden ratkaisutapojen tuloksista. Tämä toinen osa keskittyy projektin yhteydessä tehdyn RAMAN-spektroskopian käyttömahdollisuuksien selvitystyön tuloksiin.

RAMAN-analyyseissä testattiin mahdollisuuksia käyttää VTT Elektroniikan prosessimittauskäyttöön kehittämää Raman mittalaitetta koboltingoistoprosessin tilan tunnistamiseen. Käytetty laitteisto sisältää puolijohdelaserin, spektrografin, CCD-kameran ja kuituoptisen mittapään. Liityntä prosessiin tapahtuu kuituoptisen mittapään avulla.

Analysointi suoritettiin laboratorio-mittakaavan testeillä, joissa pyrittiin löytämään vaihteluja todellisesta prosessista otettujen näytteiden sakka- ja liuospektreissä. Muutoksia liuosfaasin tasapainotilojen välille aiheutettiin lisäämällä näytteisiin useassa erässä prosessissa reagenssina käytettävää sinkkijauhetta ja liuos- ja sakkafaasien spektrit. Spektrikuvaajat ovat painetussa raportissa mustavalkoisena, mutta värillinen versio raportista löytyy osoitteesta: <http://www.ntsat oulu.fi/>

Mittaukset pystyttiin tekemään suoraan liuosfaasista, koska veden Raman-aktiivisuus on heikko. Kokeissa todettiin sakan laskeutuvan hyvin, jolloin sakan spektri saatiin mitattua näyteastian pohjan läpi luonnollisessa ympäristössä. Liuenneet komponentit taas voitiin mitata suodatetusta liuosnäytteestä. Toisena tutkimuskohteena selvitettiin laitteiston soveltuvuus pasutteen liuotuksen on-line pH-mittauksiin. Testissä pasutenäytteen pH-arvoa laskettiin askelmaisesti ja tuloksista analysoitiin muutokset sulfaatti- ja vetysulfaattipiikeissä.

## 2 TAUSTAA

Hydrometallurgisissa prosesseissa muodostuvien reaktiotuotteiden määrittäminen suoraan niiden muodostumisympäristössä on merkitykseltään hyvin perustavaa laatua puhuttaessa reaktiomekanismien tutkimisesta. Spektroskooppisia menetelmiä, kuten röntgen- ja värähtelyspektroskopiaa on käytetty tutkimukseen jo 60-luvulta lähtien kuvaamaan molekyylien pintareaktioiden tapahtumia. Näiden menetelmien etuna ovat hyvä selektiivisyys ja niiden mahdollisuudet tuottaa tietoa molekyylien rakenteesta.

Eryityisesti IR- ja Raman-spektroskoppioita on käytetty in situ-analysoinnissa ja niistä on tullut suosittuja menetelmiä varsinkin dynaamisessa tutkimuksessa. Kuitenkin vesipohjaisten liuottimien tapauksessa intensiteetin absorboituminen on rajoittanut IR-menetelmien käyttöä. Koska Raman käyttää näkyviä tai ultravioletti aallonpituuksia, soveltuu se paremmin vesipohjaisten näytteiden analysointiin (9). Myös lääkkeitten täyteaineilla, lasilla ja katalyyttien kantaja-aineilla on vain heikko Raman-spektri ja täten ne häiritsevät vain vähän analyttistä määrittystä (7).

Menetelmäkehityksen lisäksi kaksi merkittävää parannusta laiteteknologian osalla ovat lisänneet Ramanin käytettävyyttä. CCD-kennojen kehittäminen ja käyttäminen korkearesoluutioisten Raman-kuvien ottamiseen sekä aallonpituusspesifisten suodattimien kehittäminen mahdollistivat korkealaatuisten spektrien tuottamisen (8).

Raman soveltuu monien anionien, kuten sulfaatin ja vetysulfaatin, mittaamiseen suoraan liuksesta. Myös monien metalli-ionien mittaaminen on mahdollista (3), vaikka metalli-ioneilla sinänsä ei ole havaittavaa Raman-spektriä. Esimerkiksi metallisulien erilaisten oksidikonsentraatioiden ja muodostumislämpötilojen vertailu sekä kidemuotojen jaottelu on mahdollista (10).

Sakasta taas voidaan mitata metallien suoloja ja erottaa toisistaan esimerkiksi eri metallien sulfaatit. Tätä on käytetty esimerkiksi kuparin ja antimonin vaikutusten tutkimiseen kobolttin sedimentaatioprosessissa, sekä muodostuvien suolojen identifioinnissa (2).

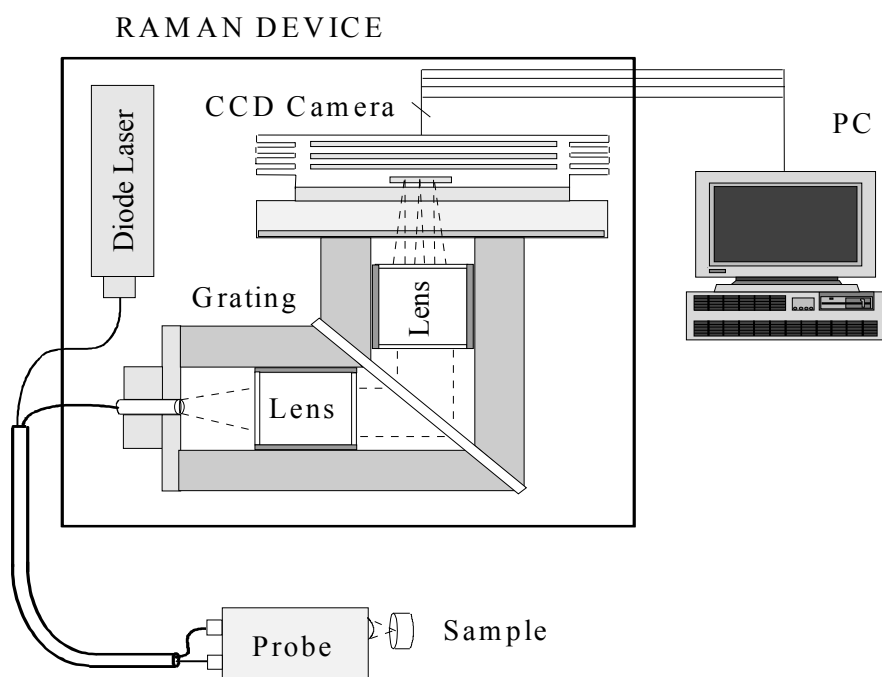
Tässä tutkimuksessa mielenkiinnon kohteena onkin osittain saostumisprosessissa syntyvien emäksisten suolojen muodostuminen. Muodostumisen mahdollistaa sinkkirakeiden liukenemisen seurauksena tapahtuva vedyn muodostus ja korkea paikallinen pH. Kun vedyn muodostus lakkaa, laskee pH ja emäksisten suolojen takaisinliukeneminen mahdollistuu (1).

### 3 KÄYTETTY LAITTEISTO

Esitutkimus toteutettiin VTT Optoelectronics:in Raman mittalaitteella (Kuva 1), joka käsittää puolijohdelaserin, spektrografin, CCD-kameran ja kuituoptysen mittapään (4). Konstruktio on pienikokoinen eikä se sisällä liikkuvia osia.

Liityntä prosessiin tapahtuu kuituoptysen mittapään avulla prosessiyhteeseen asennetun ikkunan läpi. Silmille vaarallisen säteilyn sironnan estämiseksi mittapää asennettiin näytelaatikon pohjaan, josta mittaussäde eteni kvartsikyvetin pohjan läpi näytteeseen ja sirosi takaisin detektoriin.

Kaikissa spektrikuvaajissa x-akselina on näytteestä takaisinsiroavan säteilyn aaltoluku. Y-akseli puolestaan kuvaa takaisinsiroavan säteilyn intensiteettivaihtelua. Asteikon skaalaus on kaikissa kuvissa sama. Kaikista spektreistä on vähennetty pimeävirta (spektri, joka saadaan vaikka signaalin kulku on estetty) ja instrumenttivasteen korjaus on tehty osaan kuvaajista.



**Kuva 1.** Kaaviokuva tutkimuksessa käytetystä Raman-mittalaitteesta.

## 4 TUTKIMUSKOHTEET

Jatkuvatoimisten koboltpoistoreaktorioiden toimintaolosuhteiden määrittäminen ja hallinta ovat perinteisillä liuos- ja sakka-analyysillä varsin vaikeasti hallittavia tapahtumia. Tavoitteena oli tutkia, toimisiko Raman näitä menetelmiä herkempänä ja spesifisempänä analysointimenetelmänä. Tutkimuksessa käytettiin prosessiliuoksia, joiden puskurireaktioiden tasapainoa muutettiin lisäämällä sinkkijauhetta kahdessa erässä. Lisäysten jälkeen analysoitiin sekä liuos- että sakkakomponenttien spektreissä näkyvät muutokset.

Pasutteen liuotusprosessissa tärkeänä mitattavana parametrina on pH, jonka mittaaminen noin 80°C prosessilämpötiloissa ja pH-alueella 1 – 2.5 on osoittautunut säädön kannalta varsin hitaaksi ja myös jonkin verran epäluotettavaksi. Oletuksena oli, että Raman-spektroskopiaa pystytään käyttämään epäsuorana mittausten menetelmänä selvittäessä prosessiliuokseen syötetyn *hapon tehollista konsentraatiota sulfaatti- ja vetysulfaatti-intensiteettien perusteella*. Tutkimuksessa oli tarkoitus selvittää, kuinka liuoksessa oleva sakka ja sakan laadun vaihtelut häiritsevät intensiteettien mittausta.

Analysoitavat näytteet tuotiin termospullolla laboratorioon, jossa niiden lämpötila pyrittiin pitämään vakiona mittausten ajan lämmittämällä niitä lämpölevyllä. Kaikki analysit tehtiin kvartsi kyvetin pohjan läpi näytteen alapuolelta. Näin estettiin lämpimän (noin 70°C) näytteen höyrystymisen aiheuttamat ongelmat.

Näytteet pyrittiin pitämään prosessilämpötilassa myös analysoinnin ajan lämmittämällä kyvetiä sekä kyvetin istukkaa lämpölevyllä näytteen valmistelun ja pipetoinnin ajan. Lämpötilan muutosten vaikutuksen selvittämiseksi eri liuoksilla mitattiin muutaman minuutin mittaisia aikasarjoja, jolloin lämpötila laski aloitustasosta noin huoneenlämpöön.

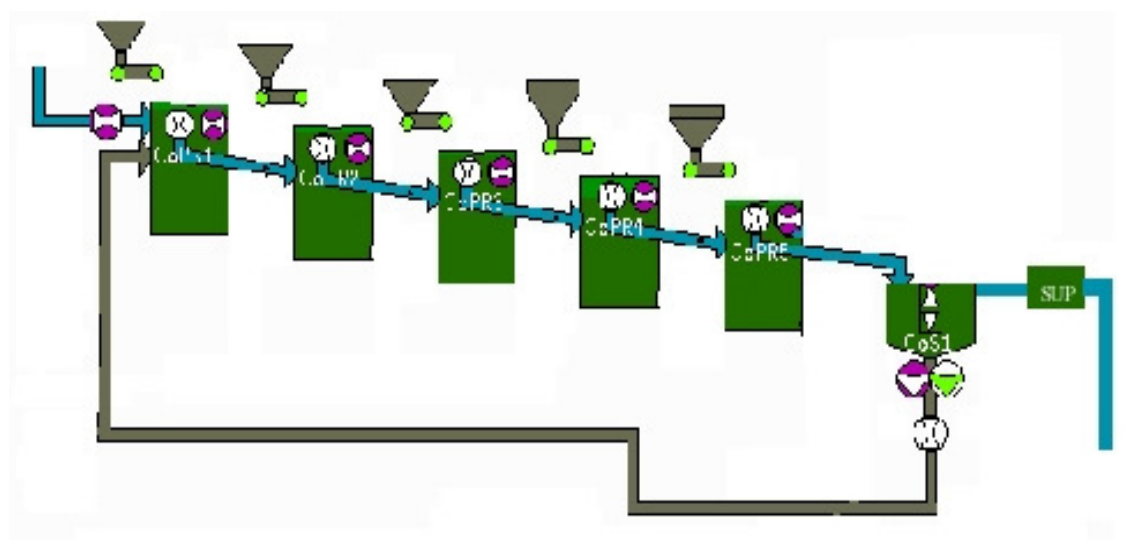
Analysoinnissa sakanäyte tehtiin ottamalla näyte homogeenisesta koko ajan sekoitetusta liuoksesta. Useimmissa tapauksissa sakka laskeutui välittömästi tasaiseksi kerrokseksi kyvetin pohjalle. Liuosnäytteen ottoa varten sekoitus keskeytettiin ja sakan annettiin laskeutua muutamia kymmeniä sekunteja, jonka jälkeen analysoitava näyte pipetoitiin astian yläosista. Suodatettu näyte tehtiin suodattamalla sekoitettua liuosta suodatinpaperin läpi kyvetiin.

## 5 KOBOLTIPOISTON ANALYYSIT

Liuospuhdistuksen tavoitteena on säilyttää haluttu liuoksen puhtaustaso kaikissa olosuhteissa. Liuospuhtaus ja puhdistuksen tehokkuus vaikuttavat tehtaan tehokkuuteen pienentämällä elektrolyyttisen saostusreaktion virrankulutusta. Lisäksi toimivan puhdistusprosessin tulokset näkyvät tehtaan omaan kiertoon menevien sinkkipölymäärien vähenemisen kautta.

### 5.1 Jatkuvatoiminen koboltpoistolaitteisto

Jatkuvatoimisen koboltpoiston laitteisto koostuu sarjasta sekoitusreaktoreja, sakeuttimista ja suodinpuristimista (Kuva 2). Ensimmäiseen reaktoriin syötetään kuparin poistosta tuleva puhdistettava liuos, paluuhappo, arseeniliuos sekä kierrätettävä sakka. Sakka ja tulevan liuoksen kupari ovat puhdistusprosessin tehokkuuden kannalta tärkeitä katalyyttejä, joita ilman tarpeeksi nopea reaktio ei olisi mahdollinen (5,6). Arseni alentaa saostumisenergiaa ja estää haitta-aineiden takaisinliukenemistä saostumisreaktion jälkeen (1,2).



**Kuva 2.** Jatkuvatoimisen koboltpoiston tehdasmittakaavan laitteisto

Koboltpoiston näytteissä reaktorin 1 näytteeseen lisättiin kaksi kertaa 15 grammaa sinkkijauhetta muutoksien aikaansaamiseksi. Reaktorin 5 näytteen osalta muutoksia pyrittiin tekemään hieman varovaisemmin lisäämällä ensin 5 grammaa ja myöhemmin 15 grammaa sinkkijauhetta.

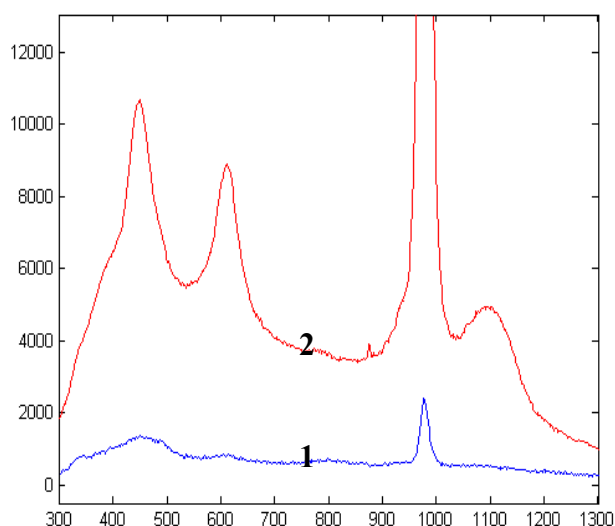


### Analysoinnilla pyrittiin tutkimaan:

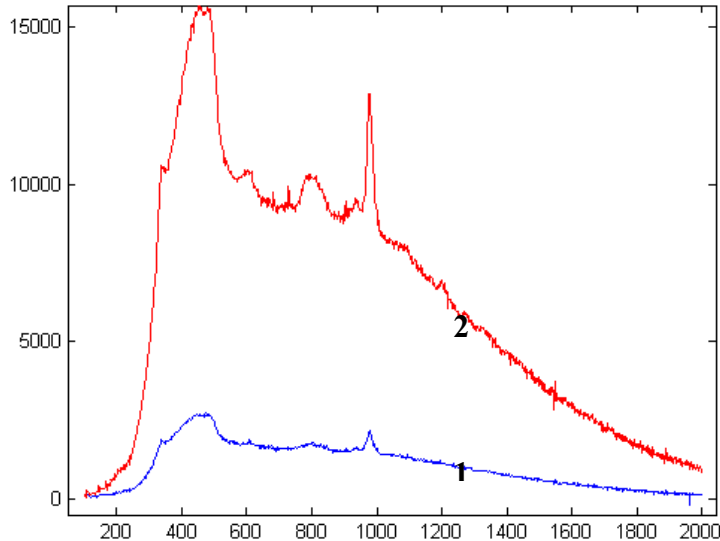
- mittausaikojen vaihtelun vaikutusta analysointitarkkuuteen (mittausajat 5-60 s),
- suodattamattoman ja suodatetun liuoksen spektrien eroja,
- liuoksen jäähtymisen vaikutusta tuloksiin,
- matriisin muutoksien vaikutusta sakan ja suodattamattoman liuoksen spektrien ominaisuuksiin,
- eri sakkojen ominaisuuksien eroavuuksia ja
- sinkkilisäyksen vaikutusta sekä sakan että liuoksen spektreihin.

## 5.2 Mittausajan vaikutukset

Mittausajan vaikutuksia tutkittiin liuos- ja sakanäytteillä. Nopeasti laskeutuvilla ja suhteellisen kirkkailla liuoksilla jo muutamien sekuntien mittausajat antavat selkeätä informaatiota (Kuva 3), kun taas musta kobolttisakka imee mittaussignaalin huomattavasti tehokkaammin ja pitkät mittausajat ovat tarpeen (Kuva 4).



**Kuva 3** CoR1 näytteen laskeutetusta ylitteestä 5 (1) ja 10 (2) sekunnin mittausaikojen spektrit. Kobolttiinpoiston liuoksilla kymmenen sekunnin mittausaikaa voidaan pitää täysin riittävänä.

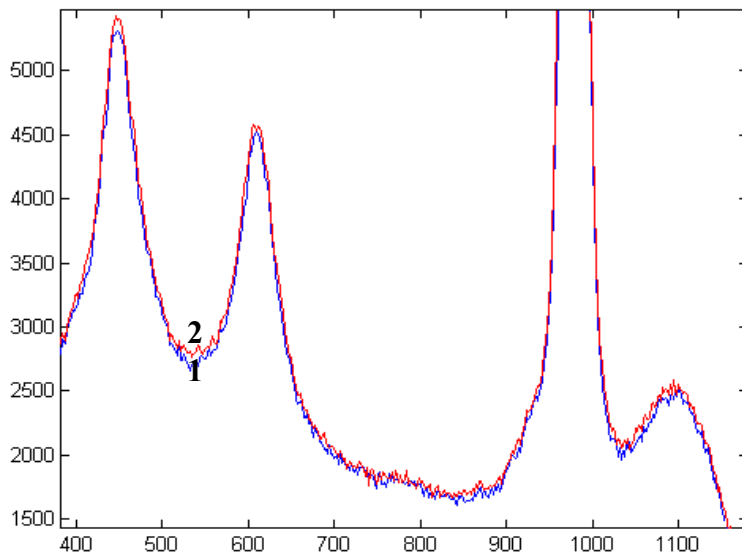


**Kuva 4** CoR1 sakan spektri mitattuna 10 (1) ja 60 (2) sekunnin mittausajoilla. Tummassa sakassa pidempi mittausaika tuo yksityiskohdat paremmin esiin.

### 5.3 Suodatuksen vaikutus

Koboltingoistossa olevia piikkien intensiteettien mahdollisia eroja vertailtiin suodattamalla liuos ja piirtämällä tulos samaan kuvaan suodattamattoman ylitteen kanssa (Kuva 5). Normaalitylanteessa erot suodatetun ja suodattamattoman liuoksen välillä ovat erittäin pieniä johtuen sakan hyvästä flokkiutuvuudesta ja siitä seuraavasta hyvästä laskeutuvuudesta. Tämän seurauksena liuos on kirkasta jo ennen suodatusta.

Kun näytteeseen lähdettiin tekemään voimakkaita sinkkijauheliäyksiä kuohui liuos voimakkaasti heikentäen samalla sakan laskeutuvuutta. Tällöin suodatus tuli jälleen tarpeelliseksi ja erot suodatetun ja suodattamattoman liuospektrin välillä kasvoivat.

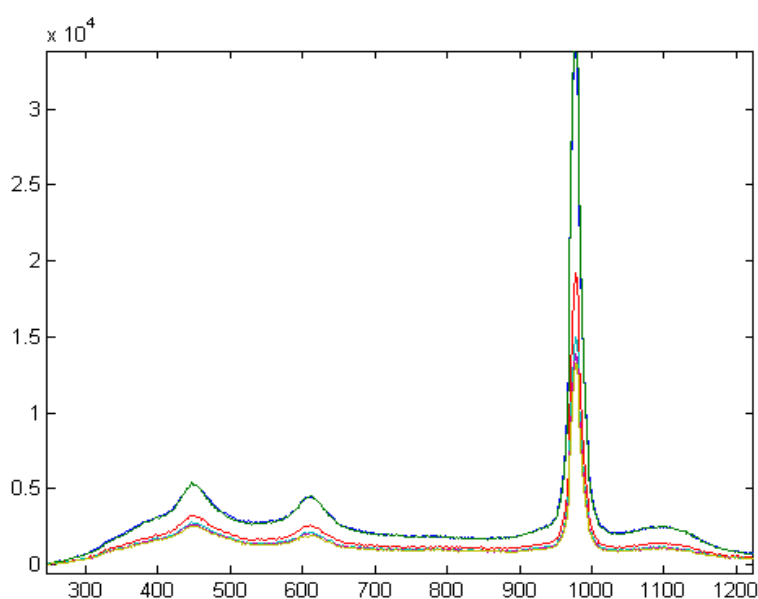


**Kuva 5** Viidennen koboltingoistoreaktorin hetken laskeutunut liuos (1) ja suodatettu liuos (2). Erot suodatetun ja suodattamattoman liuoksen välillä ovat erittäin pieniä johtuen sakan hyvästä flokkiutuvuudesta.

## 5.4 Liuoksen jäähtymisen aiheuttamat muutokset

Liuoksen jäähtymisen aiheuttamia muutoksia testattiin viidennen (viimeisen) koboltpoistoreaktorin näytteellä ottamalla laskeutuneesta ylitteestä kirkas näyte kyvetiin ja mittaamalla näytteen spektri 30 sekunnin välein.

Mittausta jatkettiin 3 minuuttia, jonka aikana näytteen lämpötila laski noin huoneenlämpöiseksi. (Kuva 6). Lämpötilan laskiessa liuksesta kiteytyi valkoista sakkaa, joka aiheutti signaalin intensiteetin laskun, mutta ei kuitenkaan näkynyt itse spektrien muodoissa. Kuvaajassa ensimmäiset kaksi mittausta erottuvat omaksi ryhmäksi ja loput viisi omaksi ryhmäkseen. Lämpötilaa, jossa sakan muodostuminen tapahtui ei lähdetty tarkemmin määrittämään, vaan tyydyttiin toteamaan spektrien muodon pysyvän samana, vaikka liuos analysoinnin aikana hieman jäähtyykin.



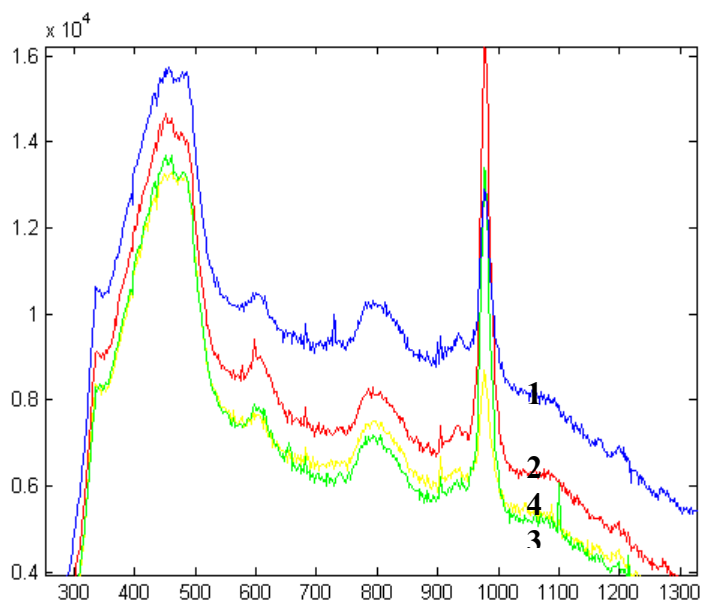
**Kuva 6** Kolmen minuutin aikasarja (7 mittausta) jäähtyvän liuoksen spektrin muutoksista. Signaalin intensiteetti laskee, kun toisen mittauksen jälkeen näytteen lämpötila laskee niin paljon, että kirkkaan liuoksen sekaan kiteytyy valkoista hienojakoista sakkaa. Koostumusmuutokset eivät ole havaittavissa spektrin muodoissa.

## 6 SINKIN LISÄYSKOKEET

Sinkin lisäyksen vaikutusta testattiin sekä ensimmäisen reaktorin (Co1PR) näytteeseen, että viidennen reaktorin (Co5PR) näytteeseen. Analyysit tehtiin suodattamattomille näytteille, suodatetuille näytteille ja sakkanäytteille. Sakkanäytteitä ei erotettu liuksesta, joten tapauksissa, jossa sinkin reagointi jatkuu yhä näytettä analysoidessa sakan pakkautuminen varmasti muuttuu aikaisempiin verrattuna ja liuosfaasin osuus sakkaspektrissä korostuu. Tällöin tulokset eivät ole keskenään täysin vertailukelpoisia.

### 6.1 Co1PR sinkin lisäyskokeet

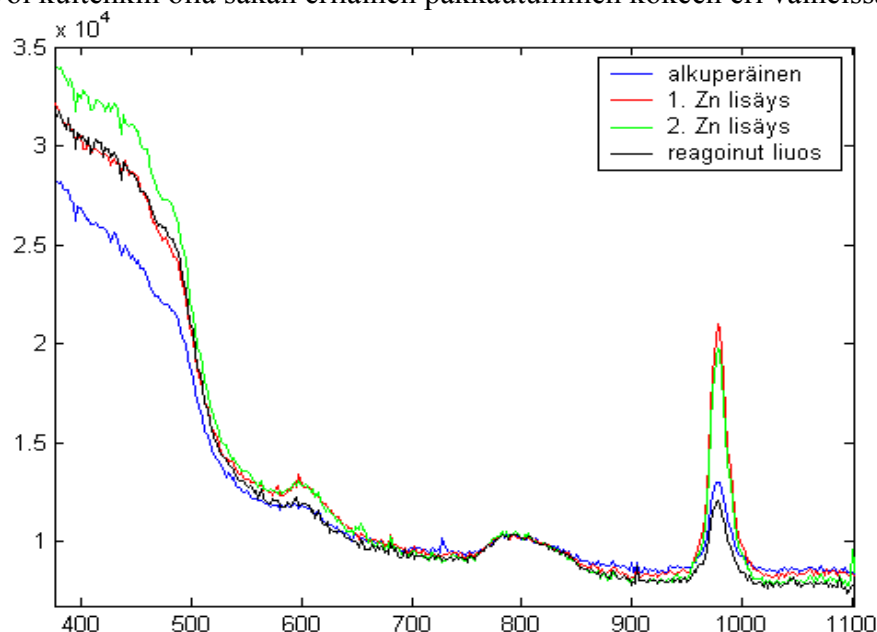
Reaktorin 1 näytteeseen lisättiin kaksi kertaa 15 grammaa sinkkijauhetta muutoksien aikaansaamiseksi ja tarkempaan vertailuun otettiin sakkaspektrit. (Kuva 7). Tässä vaiheessa vaikuttaa vielä, että spektrien välisiä eroja voisi löytyä useasta eri aaltolukukohdasta.



**Kuva 7** Co1PR sakan ominaisuuksien muuttuminen sinkkiä lisättäessä. Puhdas reaktoriliuos (1), 1. sinkinlisäys (2), 2. sinkin lisäys (3) ja 3. pöydällä rauhassa reagoanut liuos (4). Spektreille ei ole tehty instrumenttivasteen eikä pohjatason korjausta.

Korjattaessa sakkaspektrit instrumenttivasteella, joudutaan toteamaan, että tasomuutokset alueella 400-500 sijoittuvat jo rinnealueelle, jossa signaalin intensiteetti laskee voimakkaasti. Tämän seurauksena nämä muutokset ovat enemmän tulkinnalliset eikä niiden aiheuttajasta voi sanoa mitään varmaa (Kuva 8).

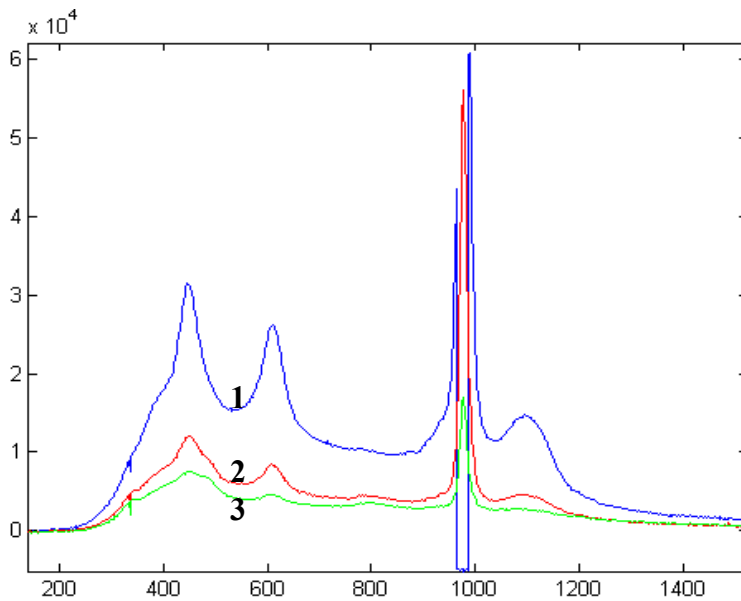
Realistisempaa vertailua varten matriisin muutoksista johtuva spektrien pohjan korkeuden vaihtelu poistettiin skaalaamalla spektrit aaltolukualueelta 800 toisiinsa (Kuva 8). Kuvaajasta nähdään, että sulfaatin intensiteetti kasvoi sinkkilisäysten jälkeen, mutta palautui takaisin alkuperäiselle tasolle reaktion loputtua. Osasy muutoksiin voi kuitenkin olla sakan erilainen pakkautuminen kokeen eri vaiheissa.



**Kuva 8** Tarkempaa analysointia varten instrumenttivaste poistettiin ja erot tasoitettiin skaalaamalla aaltolukualueen 800 piikki suurin piirtein samaksi. Sulfaatin intensiteetti (980) kasvoi sinkkilisäysten jälkeen, mutta palautui takaisin alkuperäiselle tasolle reaktion loputtua. Syy muutoksiin voi kuitenkin olla sakan erilaisessa pakkautumisessa.

## 6.2 Co5PR sinkin lisäykseet

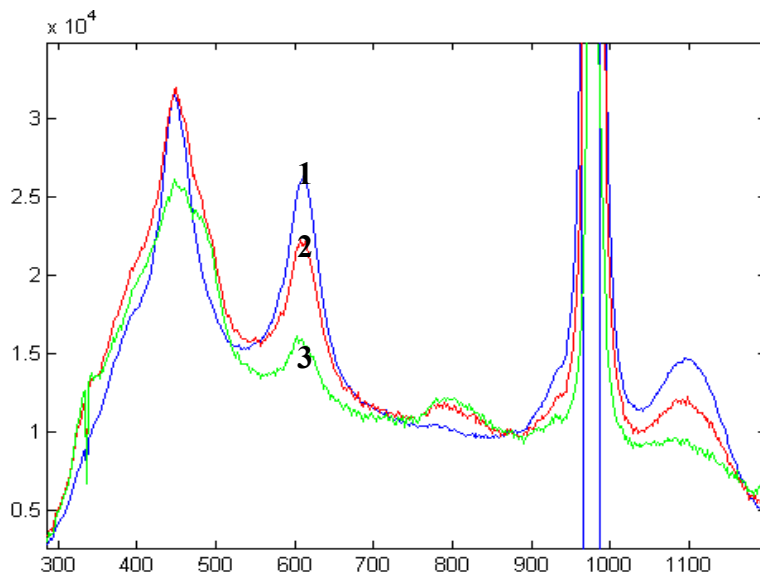
Edellisen kaltainen koesarja toistettiin viimeisen (viidennen) reaktorin näytteelle. Co5PR näytteiden analysointi suoritettiin useilla mittausajoilla, mutta tähän on valittu optimaalisen erottelun aikaansaamiseksi 30 sekunnin mittausaika (Kuva 9). Tällöin ensimmäisen näytteen analyysissä spektri “palaa osittain puhki”, mutta sinkkilisäysten jälkeen havaitaan vielä spektrien muutokset. Sinkin lisäyksen seurauksena tapahtunut näytteen kuohunta yhdessä sakan flokkiutumisen heikkenemisen kanssa näkyvät spektreissä intensiteettien tippumisena.



**Kuva 9** CoPR5 liuosanalyysit suodattamattomille näytteille 30 sekunnin mittausajoilla. Alkuperäinen (1), 5 gramman sinkkilisäys (2) ja 15 gramman sinkkilisäys (3).

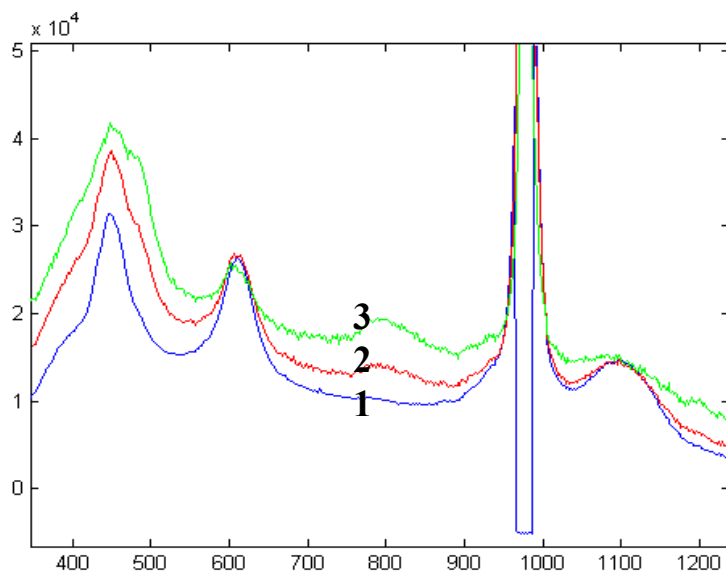
### 6.2.1 Skaalauskohtan valinta

Ongelmana on edelleenkin selkeän skaalauskohtan puuttuminen, joten ongelman ratkaisemiseksi testattiin useampia vaihtoehtoja. Skaalattaessa spektrit aaltolukualueen 880 kohdalta toisiinsa havaitaan sulfaatti- (980) ja vetysulfaatti- (1030) intensiteettien vaihteluiden lisäksi muita pienempiä muutoksia (Kuva 10).



**Kuva 10** CoPR5 liuosanalyysit 30 sekunnin mittausajoilla. Alkuperäinen (1), 5 gramman sinkkilisäys (2) ja 15 gramman sinkkilisäys (3). Spektrit on skaalattu aaltolukualueen 880 kohdalta toisiinsa.

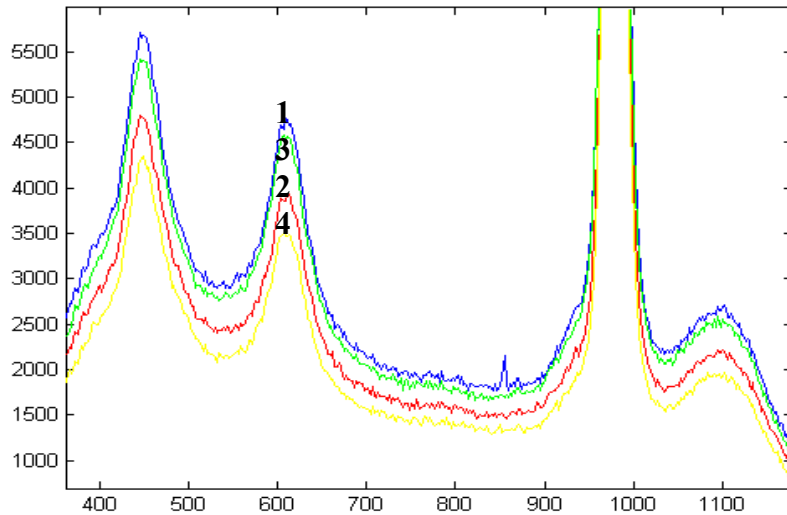
Tehtäessä skaalaus aaltolukualueen 1110 kohdalta muuttuu spektrien järjestys varsin erilaiseksi (Kuva 11). Ongelmaksi näyttääkin nyt muodostuvan erilaisen spektrin pohjan korkeuden lisäksi myös intensiteettien lasku. Vaikuttaa nimittäin, että spektrien luotettavan keskinäisen vertailun aikaansaamiseksi eroja ei pystytä korjaamaan pelkästään sillä, että spektrejä jaetaan/kerrotaan niin että ne saadaan tietyn aaltoluvun kohdalta vastaamaan toisiaan.



**Kuva 11** CoPR5 liuosanalyytit 30 sekunnin mittausajoilla. Alkuperäinen (1), 5 gramman sinkkilisäys (2) ja 15 gramman sinkkilisäys (3). Spektrit on skaalattu samalle tasolle piikin 1110 kohdalta.

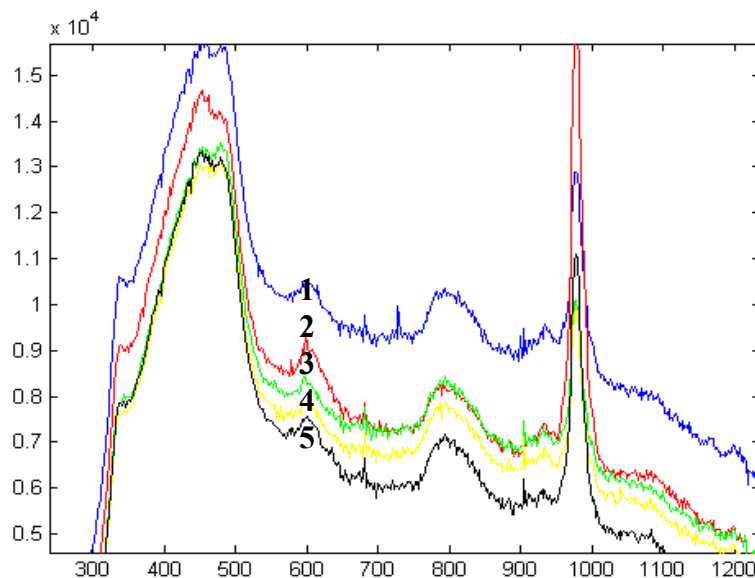
### 6.3 Vertailu reaktorien 1 ja 5 sinkin lisäyskokeiden välillä

Vertailun tarkoituksena oli selvittää käyttäytyykö jo puhdistuksen läpikäynyt prosessiliuos sinkinlisäyskokeessa samoin kuin vasta puhdistukseen tuleva prosessiliuos. Tarkasteltaessa sinkkilisäyksiä aiheuttamia muutoksia reaktorien 1 ja 5 välillä erotettiin omiksi osiksi suodatettujen liuosnäytteiden sekä sakanäytteiden vertailut. Suodatetut liokset säilyvät hyvin samanlaisina molemmissa reaktoreissa sinkin lisäyksiä aikana (Kuva 12).



**Kuva 12** Suodatetut liuokset molemmista sinkin lisäykseistä. Liuosten ominaisuudet eivät muutu sinkin lisäyksen aikana. Co1PR alkuperäinen (1), Co1PR 15 gramman sinkkilisäyksellä (2), Co5PR alkuperäinen (3) ja Co5PR 5 gramman sinkkilisäyksellä (4).

Sakan spektrien ja niiden välisten muutoksien vertailu on astetta vaikeampaa liuosanalyyseihin verrattuna. Tulkintamahdollisuudet riippuvat varsin pitkälle siitä, millä tavalla spektrien yhdistäminen suoritetaan (Kuva 13).



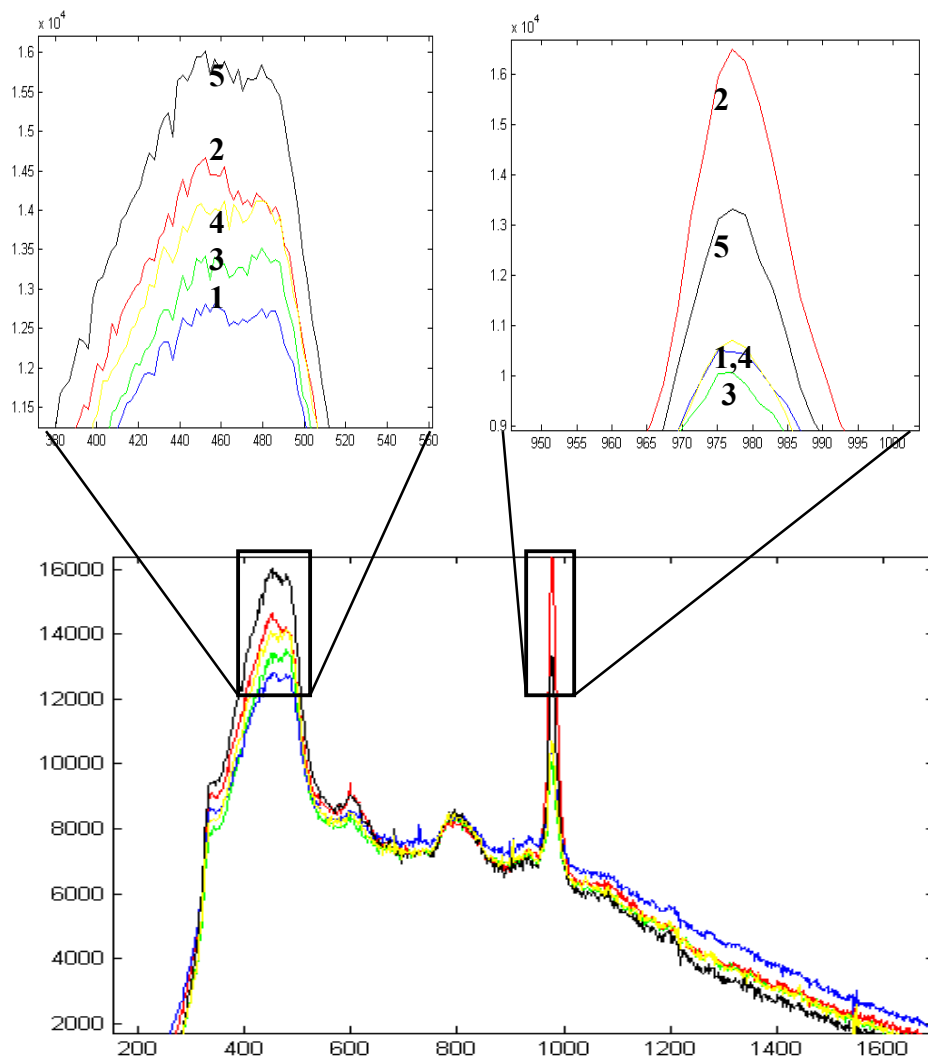
**Kuva 13** Kobolttinpoiston sakkaspektrien vertailu reaktorien 1 ja 5 välillä. CoPR1 alkuperäinen (1), CoPR1 15 gramman sinkkilisäyksellä (2), CoPR5 alkuperäinen (3), CoPR5 5 gramman sinkkilisäyksellä (4) ja CoPR5 15 gramman sinkkilisäyksellä (5).



Skaalattaessa spektrit aaltolukualueelta 800 asettuvat spektrien pohjat varsin hyvin samalle tasolle. Tällöin havaitaan eroja sulfaatin intensiteettien (980) lisäksi aaltolukualueella 450-500 (Kuva 14).

Huomattavaa tässä ovatkin intensiteettien välille syntyneet erot. Alueella 450-500 sinkin lisäys reaktoriin 5 aiheutti voimakkaamman muutoksen intensiteetteihin kuin sulfaatin piikissä alueella 980. Täällä nimittäin voimakkain muutos syntyi reaktorin 1 näytteellä (spektrien huiput ovat tarkennetuissa kuvissa eri järjestyksessä).

Nämä muutokset ovat kuitenkin jo erittäin tulkinnanvaraisia ja vaikeasti todennettavia ja edelleenkin on mahdollista että hieman monipuolisemmalla skaalauksella ja tasokorjauksella aaltolukualueen 450-500 muutokset häviävät kokonaan. Toinen tärkeä kohta edelleenkin on, että aaltolukualue 450-500 on jo rinnealueella, jossa signaalin intensiteetti laskee voimakkaasti. Tämän seurauksena nämä muutokset ovat enemmän tulkinnalliset, eikä niiden aiheuttajasta voi sanoa mitään varmaa.



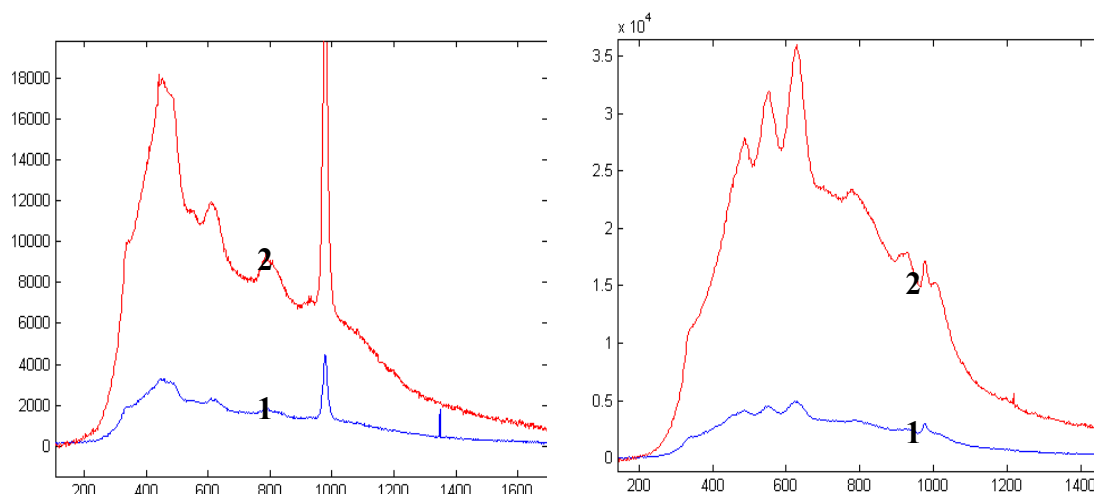
**Kuva 14** Kobolttinpoiston sakkaspektrien vertailu reaktorien 1 ja 5 välillä. Vertailukelpoisuuden parantamiseksi spektrit on skaalattu aaltolukualueelta 800. Mielenkiintoisimmat huiput on suurennettu omiksi kuviksi. CoPR1 alkuperäinen (1), CoPR1 15 gramman sinkkilisäyksellä (2), CoPR5 alkuperäinen (3), CoPR5 5 gramman sinkkilisäyksellä (4) ja CoPR5 15 g sinkkilisäyksellä (5).

## 7 NEUTRAALILIUOTUKSEN ANALYYSIT

Analysointia varten näytteitä otettiin neutraaliliuotuksen reaktoreista 1 ja 2 molemmista kaksi kappaletta. Prosessissa on vielä tässä vaiheessa mukana liuenneet rautayhdisteet, joten analysoitava liuos on koostumukseltaan varsin erilaista verrattuna koboltingoiston näytteisiin.

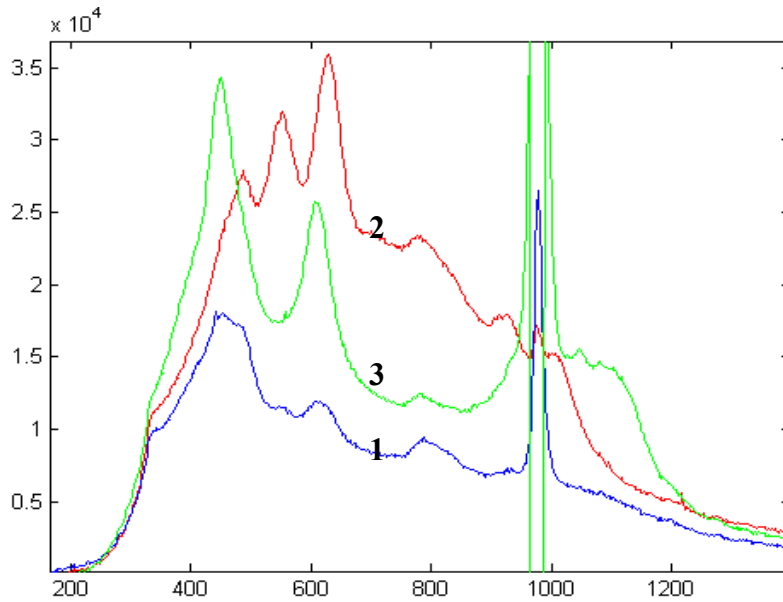
### 7.1 Mittausajan ja suodatuksen vaikutukset

Ensimmäiseksi analysoinnilla pyrittiin selvittämään havaittavuuden vaihtelut eri mittausajoilla (Kuva 15). Vertailu tehtiin suodattamattomalle liuosnäytteelle sekä laskeutuneelle sakanäytteelle Tuloksien mukaan molemmissa tapauksissa pidempi mittausaika on tarpeen..



**Kuva 15 Vasemmalla:** NR1:n hetken laskeutuneen, mutta hyvin samean liuosnäytteen 10 (1) ja 60 (2) sekunnin spektrit. **Oikealla:** NR2:n sakan 10 (1) ja 60 (2) sekunnin spektrit. Molemmissa tapauksissa pidempi mittausaika on varsin tarpeellinen.

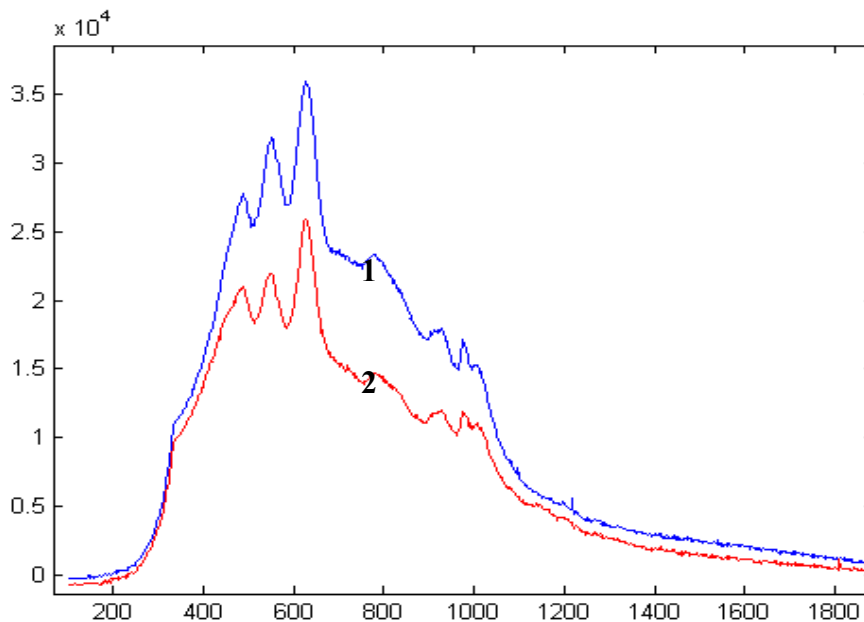
Seuraavaksi mitattiin samasta näytteestä 60 sekunnin mittausajalla spektrit koko liuksesta, suodatetusta liuksesta, sekä sakasta ja piirrettiin nämä samaan kuvaajaan (Kuva 16). Tutkimuksessa pyrittiin selvittämään, miten sulfaatin ja vetysulfaatin piikit erottuvat eri näytevaihtoehdoissa. Ainoastaan suodatetulla näytteellä sulfaatin piikki paloi puhki ja spektrin mittaamiseen olisi riittänyt jo lyhyempi ajanjakso.



Kuva 16 NR1:n liuosnäytteen (1), sakkanäytteen (2) ja suodatetun näytteen (3) spektrit. Kaikki kolme ovat 60 sekunnin mittauksia.

## 7.2 Erot reaktorien välillä

Verrattaessa toisiinsa reaktoreiden yksi ja kaksi sakkujen spektrejä voidaan todeta, että ne ovat käytännössä identtisiä, eikä eroja ainakaan tällä analyysimenetelmällä tule näkyviin (Kuva 17).

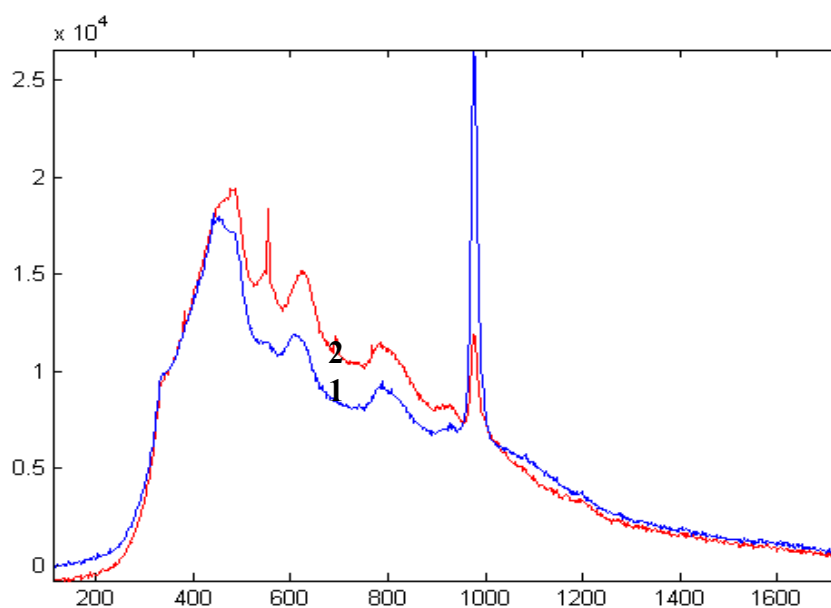


Kuva 17. NR1:n (1) ja NR2:n (2) sakkanäytteiden spektrit.

Verrattaessa toisiinsa reaktoreiden yksi ja kaksi suodattamattomien liuosten spektrejä, voitiin todeta niiden eroavan toisistaan jonkin verran (Kuva 18). Matriisin aiheuttamaa virhettä kokeiltiin korjata yhdistämällä spektrit aaltoluku kohdasta 920 toisiinsa.

Tällöin todettiin virhettä tuloksiin aiheuttavan edelleenkin nähtävästi erilaisesta fluoresenssipeitosta aiheutuva spektrin pohjatason muutos. Tämän takia spektrit eivät ole keskenään täysin vertailukelpoisia ja niiden väliset erot eivät välttämättä ole todellisia.

Epävarmuutta tuloksiin tuo hienojakoisen sakan saostuminen kyvetin pohjalle, jolloin suuri osa spektristä onkin sakan, eikä liuksen tuottamaa. Vertailukelpoisten liuospektrien tuottamiseksi olisikin näytteenotossa ja mittauksessa pyrittävä seisottamaan analysoitavaa liuosta tarpeeksi pitkään ennen näytteen pipetointia ja tämä jälkeen suorittamaan mittaus mahdollisimman ripeästi. Toinen mahdollisuus on mitata spektri kyvetin sivusta, jolloin sakan laskeutuminen ei sotkisi tuloksia.

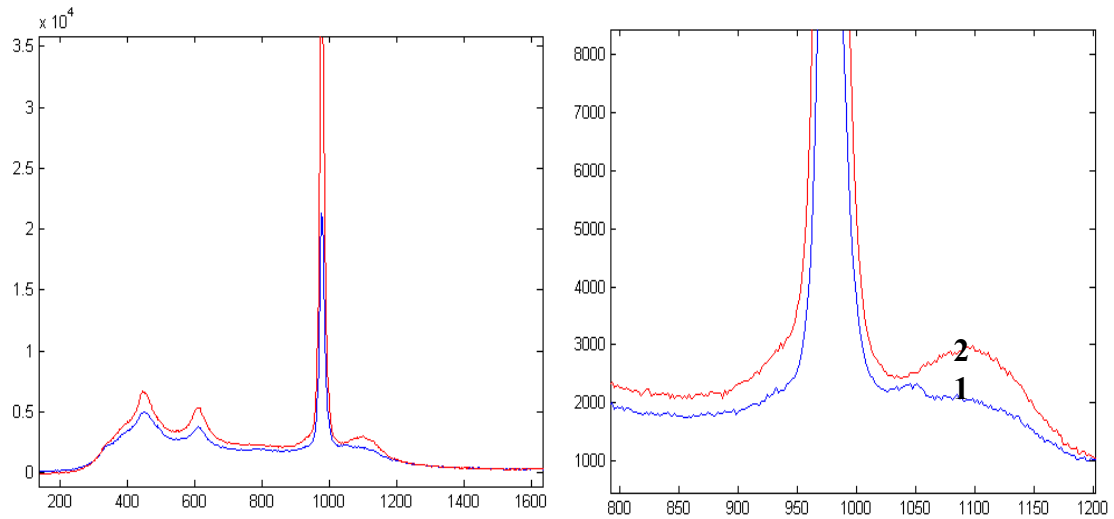


**Kuva 18** NR1:n (1) ja NR2:n liuosnäytteiden (2) spektrit. Sakan erilaisen laskeutumisnopeuden takia spektrit eivät ole välttämättä keskenään täysin vertailukelpoisia.

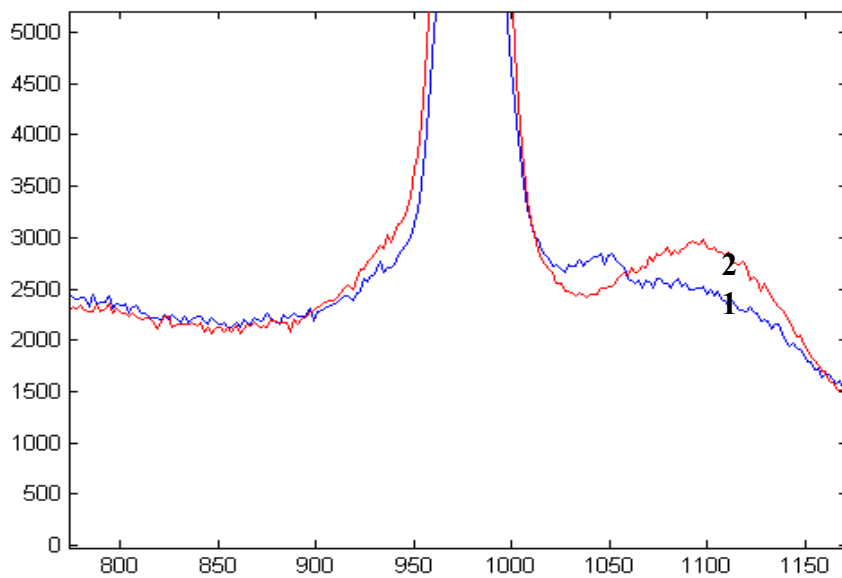
### 7.2.1 Liuospektrien erot

Spektrien väliset erot ovat kaikkein selvemmin ja luotettavimmin nähtävissä suodatetuilla liuksilla (Kuva 19). Nyt myöskin reaktorien välinen pH-ero tulee esiin varsin selkeästi sekä sulfaatti-, että vetysulfaattipiikeissä.

Vielä kun pohjan korkeus korjataan aaltoluvun 850 kohdalta saadaan spektreistä vertailukelpoiset (Kuva 20). Sulfaatin intensiteetti muutokset näkyvät aaltolukukohdassa 980 ja vetysulfaatin kohdassa 1052.



**Kuva 19** NR1:n suodatettu (1) ja NR2:n suodatettu (2) spektrit, sekä sama suurennettuna. pH:n muuttuminen tasosta 1,7 noin tasoon 4 näkyy jo sulfaattiipiikissä (980), mutta vetysulfaattiipiikin muutokset aaltolukualueella 1052 eivät ole vielä havaittavissa.



**Kuva 20** Korjattaessa tausta aaltoluvun 850 kohdalla saadaan vetysulfaatin muutokset näkymään oikealla tavalla. NR1:n (1) ja NR2:n (2) suodatetut näytteet.

## **8 SULFAATTI-VETYSULFAATTI-INTENSITEETTIEN MUUTOKSET RIKKIHAPPOLISÄYKSEN AVULLA**

Intensiteetimuutoksien tutkiminen toteutettiin laskemalla NR2:n pH-arvoa asteittain alemmas kohti NR1:n pH-arvoa (lisäämällä hapon tehollista konsentraatiota). Tarkoituksena oli saada aikaan malli sulfaatti- ja vetysulfaattikonsentraatioiden muutoksille.

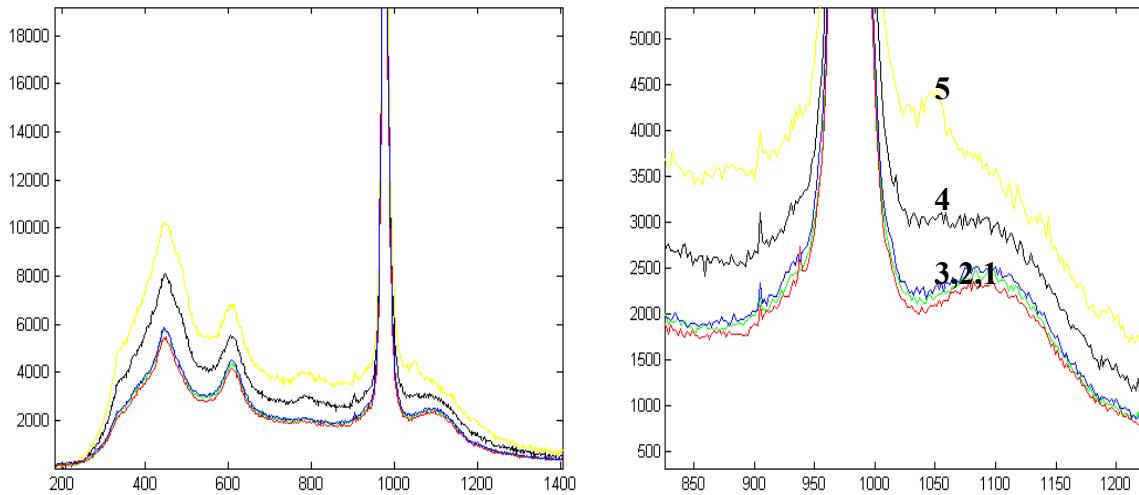
Kokeessa pH-arvo laskettiin lähtöarvosta 3.7 ensin tasoon 3.0 ja siitä edelleen puolen yksikön välein tasoon 1,5 asti (Kuva 21). Analysointi suoritettiin suodatetuille näytteille, sekä hetken laskeutuneille suodattamattomille näytteille. Mittausaikana analysoinnissa käytettiin sekä 10:tä että 60:tä sekuntia, jolloin pystyttiin varmistumaan tarpeeksi edustavista tuloksista. Toinen tavoite oli tutkia kuinka voimakkaasti hienojakoisen sakan läsnäolo häiritsee analyysejä.

### **8.1 Suodatetut näytteet 10 sekunnin mittausajalla**

Mitattaessa suodatettujen näytteiden spektrejä saatiin 10 sekunnin mittausajalla aikaan varsin havainnolliset spektrikuvaajat (Kuva 21). Tällä mittausajalla kuvan “palamista” ei vielä tapahtunut, kuten kävi jo 60 sekunnin mittausajalla.

Rikkihappolisäyksien aikana sakan laatu muuttui hieman ja sen laskeutuvuus heikkeni entisestään. Tämän seurauksena myöskin suodatetut näytteet värjäytyivät sarjan loppupäässä hieman punertaviksi ja aiheuttivat pieniä spektrien pohjatasojen muutoksia.

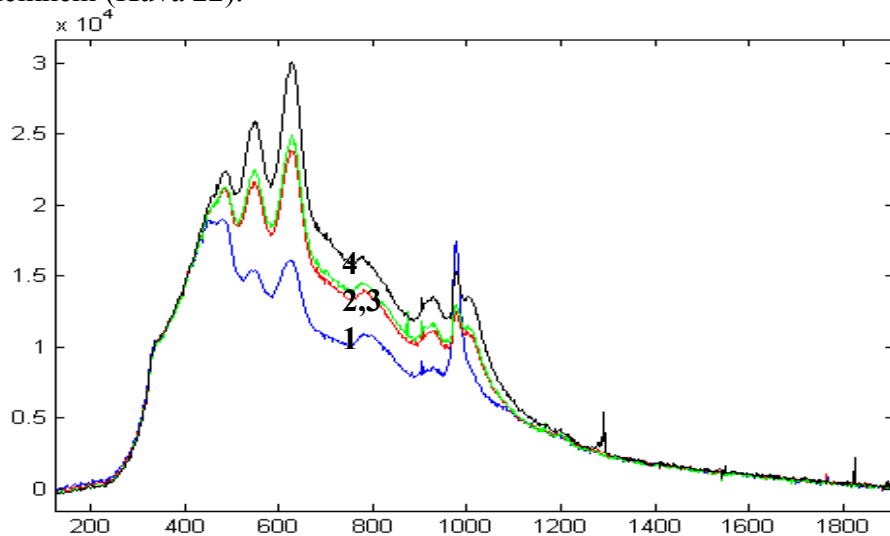
Tässä yhteydessä testattiin mahdollisuutta skaalata spektrit sulfaattiinkin huipun mukaan samalle tasolle ja näin luoda keinotekoiset, mutta selkeät erot vetysulfaattiinkin intensiteettiin. Aaltolukualueessa 1052 vetysulfaatissa huomataan erot vasta pH-arvoista 2.5 alaspäin, joten pH-tasosta 2.5 yli menevillä arvoilla ei sulfaatti- ja vetysulfaattiikkien korkeutta pystyttäisi säädössä käyttämään (Kuva 21).



**Kuva 21** pH-sarja suodatetulla NR2:n näytteillä. Mittausaika 10 sekuntia. Sarja on korreloitu sulfaattihiikin huipun mukaan. pH:n lasku tapahtuu sarjan 3.7 – 3 – 2.5 – 2.0 – 1.5 mukaisesti ja vastaavat merkinnät kuvaajassa ovat **1,2,3,4,5**.

## 8.2 Suodattamattomat näytteet

Tutkittaessa pH-muutoksien näkyvyyttä suodattamattomilla näytteillä jouduttiin käyttämään 60 sekunnin mittausaikoja tarpeeksi selkeän erottelun aikaansaamiseksi. Liuoksen voimakkaan punertava väri ja siinä oleva tasainen hienojakoinen sakka aiheuttivat spektrin pohjan voimakasta nousua, joten jopa sulfaattihiikkien havaittavuus heikkeni (Kuva 22).



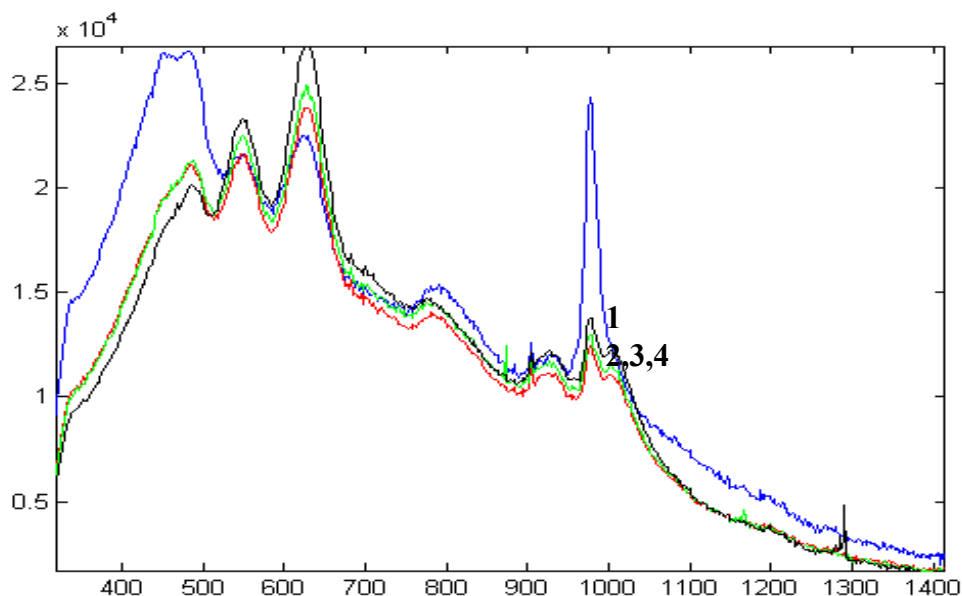
**Kuva 22** Hetken laskeutuneen, suodattamattoman liuoksen spektrit analysoidulle pH-sarjalle. Mittausaikana on käytetty 60 sekuntia. Spektrit ovat pH-arvoista 3 – 2.5 – 2.0 – 1.5 ja vastaavat merkinnät kuvaajassa ovat: **1,2,3,4**.

Kun spektrien vertailtavuutta parannetaan tekemällä vielä tasokorjaukset aaltolukualueen 850 kohdalta päästään vertaamaan intensiteettimuutoksien näkyvyyttä (Kuva 23). Selkeä sulfaattihiikki havaitaan ainoastaan pH-tason kolme spektrissä. Tätä



alemmassa pH:ssa sulfaattihiikki hukkuu taustaan. Vastaavasti aaltoluku kohdalla 1052, josta vetysulfaatin intensiteettierot pitäisi havaita, pH-tason kolme sulfaattihiikkiin levenemä peittää mittausalueen. Myöskin tätä alemmilla pH-tasoilla spektrien vetysulfaattihiikit menevät käytännössä päällekkäin, eikä analysointikelpoisia eroja muodostu.

Luultavimmin kyvetin pohjalle laskeutunut sakka häiritsee liikaa ja spektri koostuu tässä tapauksessa pääasiassa sakan aiheuttamasta takaisinsironnasta. Kokonaisuutena suodattamattoman liuoksen käsittely kaipaa vielä lisäanalysointia sekä tulkinnan varmistamisen.



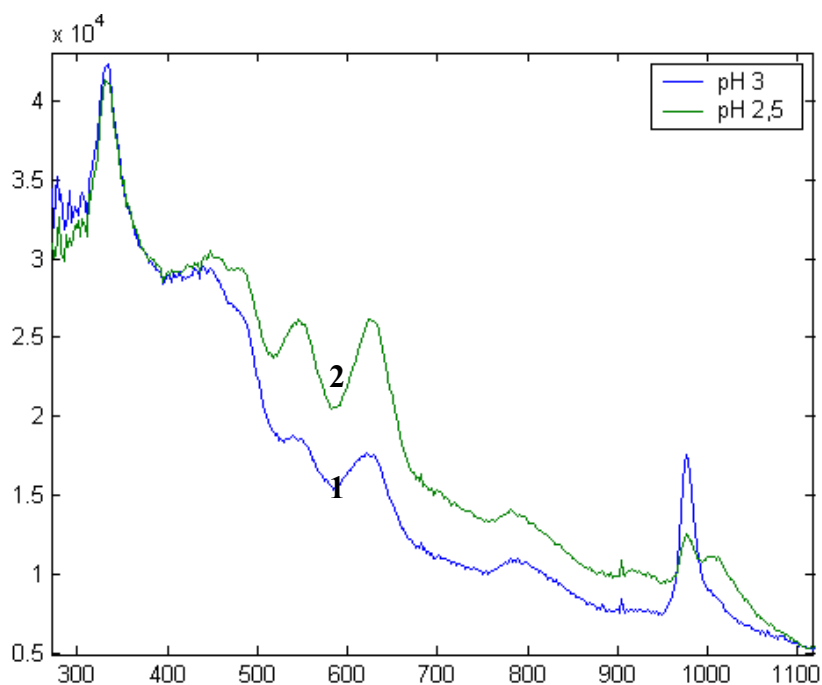
**Kuva 23** Hetken laskeutuneen, suodattamattoman liuoksen spektrit analysoidulle pH-sarjalle tasokorjauksen kanssa. Korjaus on pyritty tekemään aaltoluvun 850 kohdalta. Spektrit ovat pH-arvoista 3 – 2.5 – 2.0 – 1.5 ja vastaavat merkinnät kuvaajassa ovat: 1,2,3,4.

### 8.3 Spektrien pohjataso vaihtelujen korjaaminen laskennallisesti

Luotettavien ja vertailukelpoisten tulosten aikaansaamiseksi tärkeimmäksi tekijäksi näyttää muodostuvan spektrien skaalausongelmat toisiaan vastaaviksi. Edellisen kappaleen pH-analyyysien tekemisen aikana muuttuvat olosuhteet vaikuttavat varsin tyypillisiltä ongelmilta. Tällöin spektrin pohjataso nousee muodostaen vasemmalle huipukasta jakaumaa muistuttavan muodon, joka on ensin syytä poistaa. Vaihtoehtoja tämän tekemiseksi on useita.

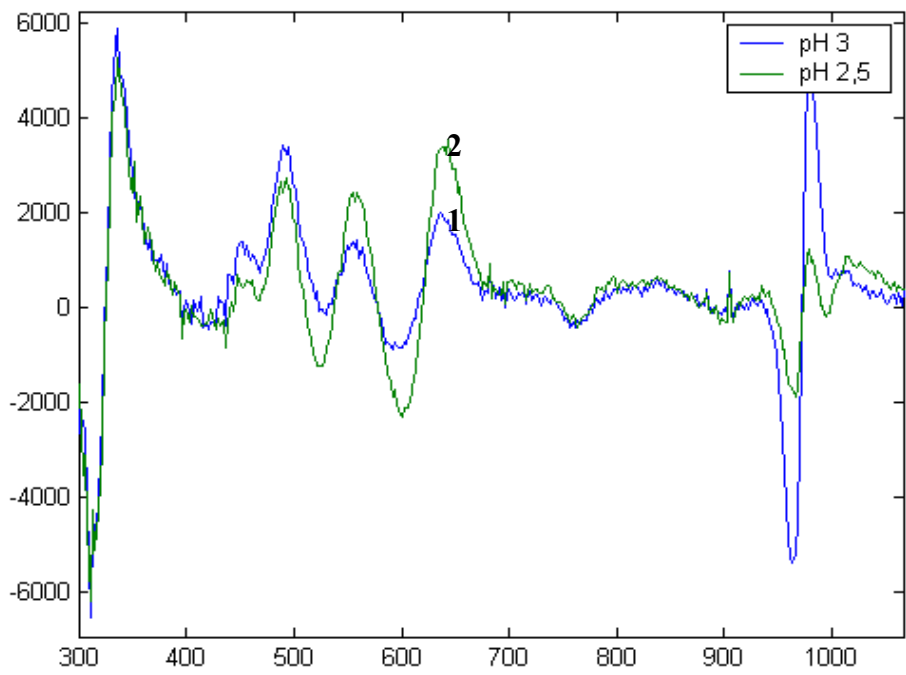
Instrumenttivasteella jaettaessa lyhyen aallonpituusalueen muutokset muuttuvat erittäin kohinaisiksi. Spektrin muoto muuttuu nyt samalla laskevaksi, mutta samat huiput erottuvat edelleen (Kuva 25).

Spektrin muotoa on helppo approksimoida polynomifunktiolla, joka vähennettäisiin varsinaisesta spektristä. Tällöin jäljelle jäisivät vain nopeat muutokset. Toinen tapa on jakaa spektri Wavelet- funktioilla eri taajuuskomponentteihin ja yhdistää korkeataajuiset komponentit takaisin tulkintaa varten. Molemmissa tapauksissa sovitusta pitäisi kuitenkin tehdä uudelleen, kun pohjan muoto jälleen muuttuu.



**Kuva 24** Suodattamaton liuos pH-arvoilla 3 (1) ja 2,5 (2). Spektreille tehty instrumenttivasteen poisto.

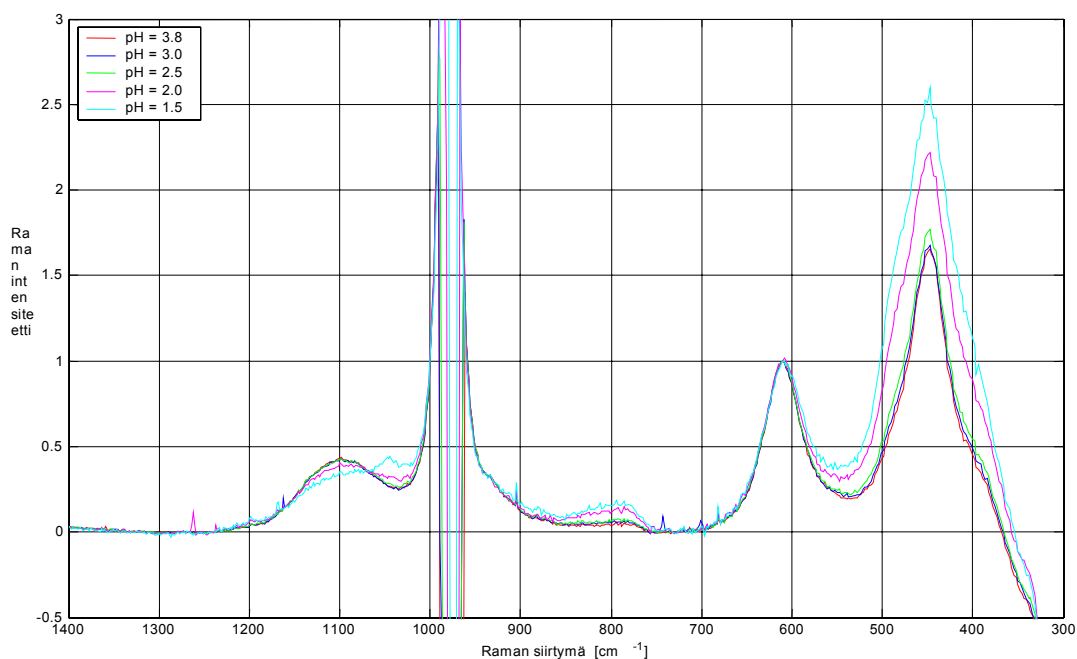
Tässä tapauksessa käytettiin vaihtoehtoa, jossa trendinpoisto suoritetaan laskemalla liukuva keskiarvo spektreille ja vähentämällä keskiarvostettu signaali alkuperäisestä. Tällöin ainoastaan nopeiden muutoksien pitäisi jäädä näkyviin. Vertailun kohteena ovat jo edellisessä kohdassa instrumenttivasteella korjatut pH-tasot 3 ja 2,5, joille testattiin 10 ja 30 luvun keskiarvojen vähentämistä (Kuva 25). Tulokset säilyvät edelleenkin tulkinnanvaraisina, mutta itse mittaustilanteessa tehtyjä virheitähän tälläkään tavalla ei toki pystytä poistamaan.



**Kuva 25** Suodattamaton liuos pH-arvoilla 3 (1) ja 2,5 (2). Spektreille on tehty instrumenttivasteen poisto ja trendinpoisto vähentämällä jokaisesta pisteestä edellisen 10 luvun keskiarvo.

## 9 INTENSITEETTI – pH VASTEET

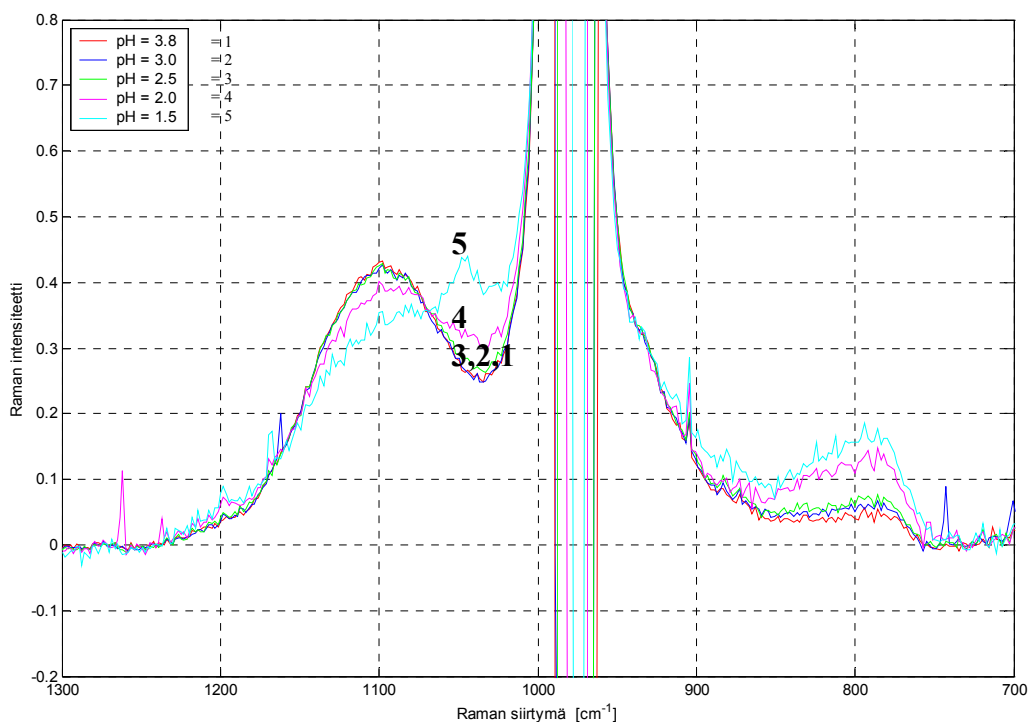
Jotta sulfaatti- ja vetysulfaattihiukkien intensiteettejä voidaan käyttää todellisessa tilanteessa pH:n määrittämiseen pitää pH-arvoltaan tunnettujen näytteiden perusteella piirtää ensin vastekuvaajat. Näiden vastekuvaajien avulla pystytään varsinaisessa analyysitilanteessa selvittämään, mikä tutkittavan näytteen pH-taso on. Kuvaajien piirtoa varten otettiin käyttöön suodatetuilla näytteillä 60 sekunnin analysointiajalla mitatut spektrit (Kuva 26).



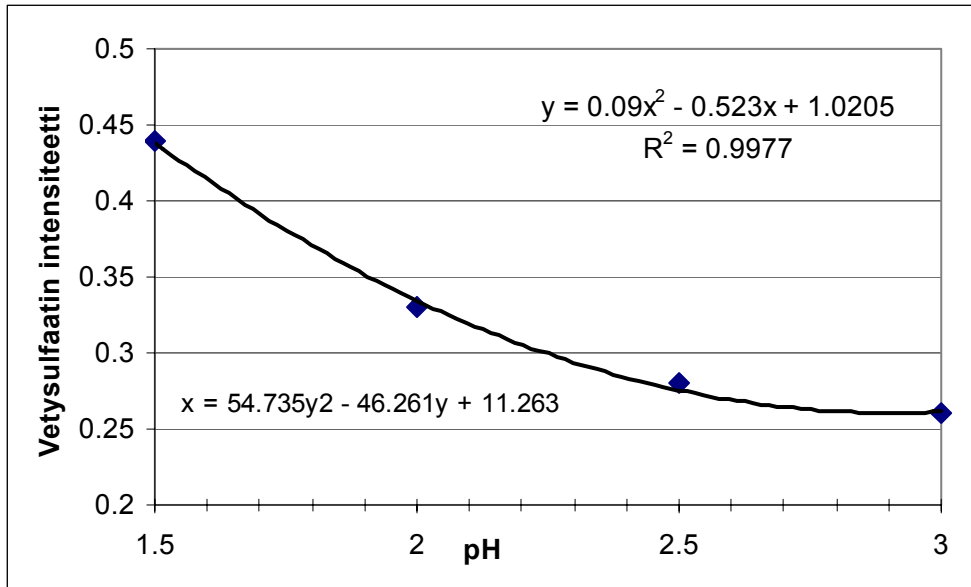
**Kuva 26** pH sarjan mittaus NR2 liuokselle. **Spektrin aaltoluku kasvaa oikealta vasemmalle toisin kuin muissa kuvaajissa.** Skaalauspiikin valinta on edelleen ongelmallinen, kun ei ole varmuutta, minkä piikeistä voi olettaa pysyvän vakiona. Tässä tapauksessa on käytetty piikkiä 610, joka tuottaa varsin havainnollisen kuvan.

## 9.1 Vetysulfaatti- pH vastekuvaajat

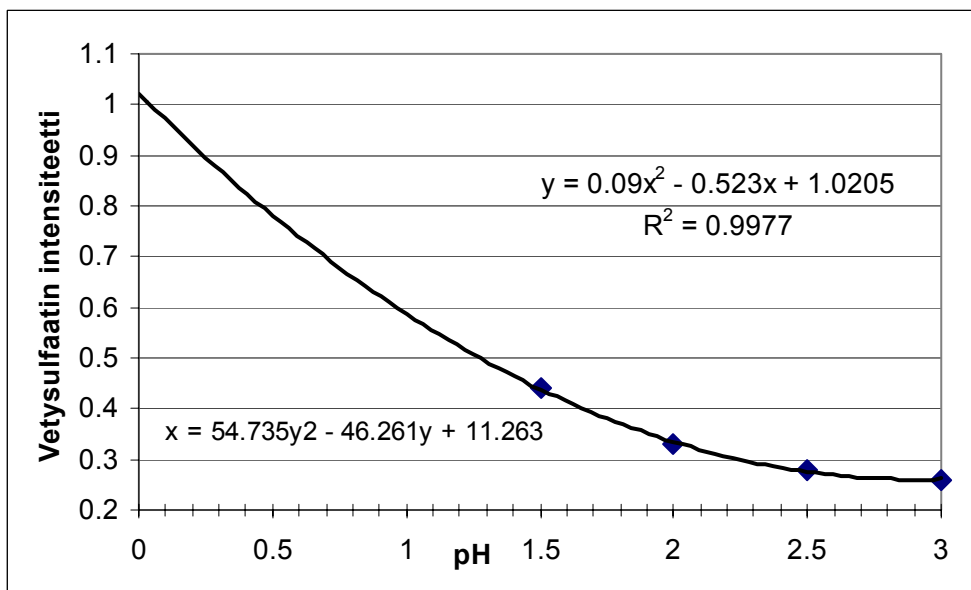
Vetysulfaatin piikin intensiteettivaihtelut mitattiin pH-sarjan spektreistä aaltolukualueelta 1030 (Kuva 27). Piikin intensiteetti muuttuu selkeästi välillä 1.5-2.5, mutta 2.5:ttä suurempia pH-arvoja tällä menetelmällä ei pystytä enää havaitsemaan. Toisaalta, mentäessä pH-arvosta 1.5 alaspäin intensiteetti muutokset käyvät selkeämmiksi ja niiden havaitseminen helpommaksi (Kuva 28). Tämän alueen pH-arvoja approksimoitiin jatkamalla käyräestimaattia aina pH arvoon nolla saakka (Kuva 29).



**Kuva 27** pH-sarja NR2 liukselle suurennettuna. Spektrin aaltoluku kasvaa oikealta vasemmalle toisin kuin muissa kuvaajissa.



**Kuva 28** Vetysulfaatti – pH korrelaatio alustavasti määritettynä. Kuvasta 49 on mitattu vetysulfaatti-piikin korkeus aaltolukukohdassa 1052. Piikin korkeus on edelleen piirretty vastaavan testissä olleen pH-arvon funktiona.

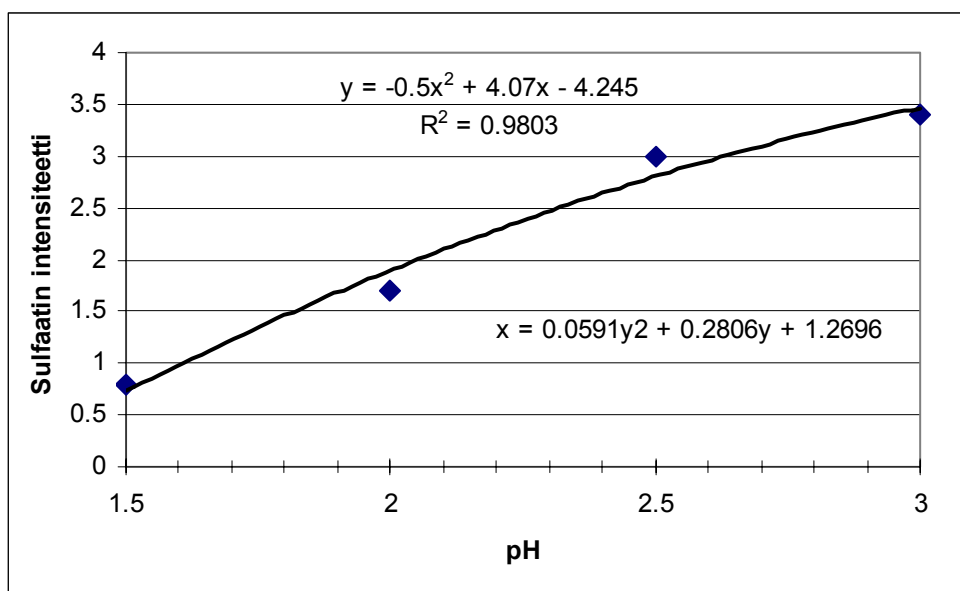


**Kuva 29** Vetysulfaatti – pH korrelaatio edellisen kuvan mukaan. Kuvaajassa on ennustettu pH-arvoa vastaavat vetysulfaatti-intensiteetit välille 0 → 1,5.

## 9.2 Sulfaatti - pH vastekuvaajat

Spektreille tehtävät skaalaukset aiheuttavat pieniä tulkintaeroja, joten vastekuvaajia piirrettäessä käytettiin tällä kertaa lähtökohtana sitä, kuinka leveältä matkalta sulfaattipiikki oli "polttanut kuvan puhki" (Kuva 27). Tällainen spektrien leveyksien käyttäminen ei ole mitenkään analyttisesti tarkka tapa, mutta soveltunee esikokeiden analysointiin.

Sulfaattipiikkien leveydet piirrettiin yhdessä vastaavien pH-arvojen kanssa. Pisteisiin pyrittiin sovittamaan toisen asteen yhtälö (Kuva 30). Tulos olisi ollut lähes yhtä hyvä käytettäessä ensimmäisen asteen yhtälöä, mutta vetysulfaatin mallin mukaan päädyttiin toisen asteen yhtälöön.



**Kuva 30** Sulfaatti – pH korrelaatio. Sulfaatin intensiteetti on laskettu siitä, kuinka suurelta matkalta kuva on palanut ”puhki” kuvan 27 sulfaattipiikin kohdalla. mutta käyrän yhtälöä voidaan käyttää suoraan pH arvojen ennustamiseen.

## 10 ESIKOKEIDEN TULOKSET

Raman-analyysien osalta tulokset pohjautuvat vain kahden päivän mittaisten esikokeiden tuloksiin, joten niiden vertailukelpoisuutta ei tässä tutkimuksessa pystytty arvioimaan. Hapon tehollisen konsentraation mittaamiseen Raman-analytiikka vaikuttaa mahdollisesti toteuttamiskelpoiselta vaihtoehdolta, vaikka tässä tutkimuksessa ei vielä pystytty tutkimaan kuinka paljon liuoksessa olevan sakan laatuvaihtelujen poistaminen hankaloittaa laskentaa. Myös tarvittavan mittausajan arviointi sekä pH-arvojen määrittämiseen käytettävien vastekuvaajien tarkkuus jäi tässä yhteydessä vielä määrittämättä.

Koboltingoiston osalta Raman tarjoaa hyvän vaihtoehdon ”kurkistaa” prosessin dynamiikkaan ja olosuhdevaihteluihin, mutta menetelmän herkkyys ei luultavimmin riitä määrittäessä toimintaolosuhteissa tapahtuvia pieniä vaihteluja. Ainakin reaktion ajavana voimana toimivan sakan koostumuksessa tapahtuvat suuret muutokset menetelmällä pystytään havaitsemaan, mutta välttämättä tässä tilanteessa ei enää analysointia tarvittaisi toteamaan puhdistusolosuhteiden heikkenemistä.



## 11 LÄHTEET

1. Bøckman, O. & Østvold, T. (2000) Products formed during cobalt cementation on zinc in zinc sulfate electrolytes. *Hydrometallurgy* 54, 65–78.
2. Bøckman, O., Østvold, T., Voyiatzis, G.A. & Papatheodorou, G.N. (2000) Raman spectroscopy of cemented cobalt on zinc substrates. *Hydrometallurgy* 55, 93–105.
3. Degen, I.A. & Newman, G.A. (1993) Raman spectra of inorganic ions. *Spectrochimica Acta*, Vol. 49A, No. 5/6, 859-887.
4. Niemelä, P. & Suhonen, J. (2001) Rugged fiber-optic Raman probe for process monitoring applications. *Applied Spectroscopy*, Vol. 55, No 10, 1377-1340.
5. Näsi, J. & Sorsa, A. (2002) Jatkuvatoimisen liuospuhdistuksen pilot-prosessin mallinnus ja prosessikehitys. Oulun yliopisto, Sääätötekniikan laboratorio-sarja B, No 36, 1-36.
6. Näsi, J. (2003) Efficiency of continuous cobalt removal in zinc and arsenic oxide process. *Hydrometallurgy. Esitarkastuksessa*
7. Pelletier, M.J (2003) Quantitative analysis using Raman spectrometry. *Focal point*. Vol. 57, No 1, 20-42.
8. Texier, F., Servant, L., Bruneel, J.L. & Argoul, F. (1998) In situ probing of interfacial processes in the electrodeposition of copper by confocal Raman microspectroscopy. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 446, 189-203.
9. Tornberg, J. (1995) Paperikoneen märkäosan häiriöaineiden mittaus IR- ja Raman-spektroskopian menetelmin. [www.tacnet.sci.fi/Opetus/autom95/mta/a.66/a95tornb.htm](http://www.tacnet.sci.fi/Opetus/autom95/mta/a.66/a95tornb.htm)
10. Vik, A.F., Dracopoulos, V., Papatheodorou, G.N. & Østvold, T. (2001) Solubility and Raman spectra of Nb(V) in LiF–NaF–KF–Na<sub>2</sub>O melts. *Journal of Alloys and Compounds* 321, 284–299.