



TEKNILLINEN TIEDEKUNTA

Ilmanpoiston vaikutus kipsin sakeutukseen neutraalinkäsittelyprosessissa

Jari Ruokamo

PROSESSI- JA YMPÄRISTÖTEKNIIKAN TUTKINTO-OHJELMA

PROESSITEKNIikka

Kandidaatintyö

Huhtikuu 2021

TIIVISTELMÄ

Ilmanpoiston vaikutus kipsin sakeutukseen neutraalinkäsittelyprosessissa

Jari Ruokamo

Oulun yliopisto, Prosessitekniikan tutkinto-ohjelma

Kandidaatintyö 2021, 21 s. + 2 liitettä

Työn ohjaajat yliopistolla: Eetu-Pekka Heikkinen TkT & Tuomas Vielma TkT

Tässä kandidaatintyössä tavoitteena oli tutkia ilmanpoistoreaktorin vaikutusta kipsin sedimentaatioon sakeuttimella kirjallisuuskatsauksen sekä tilastollisten analyysimenetelmien avulla mittausdatasta. Työn kirjallisessa osassa perehdyttiin Boliden Kokkolan elektrolyysiosaston neutraalinkäsittelyprosessin yksikköprosesseihin, prosessilaitteiden toimintaan sekä kalsiumin kemiallisiin ominaisuuksiin. Työn toisessa osiossa esiteltiin tarkasteltava aineisto sekä analysoitiin näytteen keskiarvojen tilastollista merkittävyyttä varianssitestin sekä Studentin t-testin avulla.

Tilastollisten testien sekä annetun mittausdatan perusteella tulokseksi saatiin, että ilmanpoistoreaktorilla ei ole vaikutusta kipsin laskeutumiseen kipsisakeuttimella. Tämä työ antaa perusteet ilmanpoistoreaktorin näytedatan analyysipohjaiseen tarkasteluun sekä saatuja tuloksia voidaan hyödyntää aihetta jatkavissa tutkimuksissa.

Asiasanat: Kipsinpoistoprosessi, ilmanpoistoreaktori, mittausdatan analysointi, tilastomenetelmät

ABSTRACT

The effect of deaeration on gypsum removal

Jari Ruokamo

University of Oulu, Degree Programme of Process Engineering

Bachelor's thesis, 21 pp. + 2 Appendixes

Supervisor(s) at the university: Eetu-Pekka Heikkinen D.Sc. & Tuomas Vielma D.Sc.

The aim of this bachelor's thesis was to study the effect of deaeration reactor on the gypsum sedimentation in thickeners via literature review and statistical analysis methods from measurement data. In the written part of the thesis, the unit processes of the neutral treatment process of Boliden Kokkola's electrowinning cellhouse, the operation of process equipment and the chemical properties of calcium were introduced. In the second part of the work, the measurement data was presented, and the statistical significance of the sample means was analyzed using variance test and the Student's t-test.

Based on the statistical tests and the given measurement data, it was found that the deaeration reactor has no effect on the deposition of gypsum. This work provides the basis for the analysis-based examination of the sample data from the deaeration reactor, and the obtained results can be utilized in further research on the subject.

Keywords: Gypsum removal process, deaeration reactor, analysis of measurement data, statistical methods

SISÄLLYSLUETTELO

TIIVISTELMÄ	2
ABSTRACT	3
SISÄLLYSLUETTELO	4
MERKINNÄT JA LYHENTEET	5
1 JOHDANTO	5
2 PROSESSIKUVAUS JA TOIMINTAPERIAATTEET	6
2.1 Sinkkisulfaatin neutraaliliuoksen käsittelyprosessi.....	6
2.2 Kipsin poisto laskeuttamalla	8
2.2.1 Kipsin muodostuminen	8
2.2.2 Laskeutus	8
2.2.3 Sakeutin	9
2.2.4 Flokkulaatio	10
2.3 Ilmanpoistoreaktori	11
3 MITTAUSDATA JA SEN ANALYSOINTI.....	13
3.1 Aineiston esittely.....	13
3.2 Aineiston käsittelymenetelmät	13
3.2.1 Tilastollinen keskiarvojen vertailu	14
4 TULOSTEN TARKASTELU JA POHDINTA	17
4.1 Tulosten analysointi ja johtopäätökset	17
5 YHTEENVETO	20
LÄHDELUETTELO	21

LIITTEET:

Liite 1: Kalsiumin syötteen ja ylitteen mittausdata-aineisto

Liite 2: Ylitteen aineiston varianssitestin tulokset.

MERKINNÄT JA LYHENTEET

F	F-testin testisuure
H_0	Nollahypoteesi
H_1	Vastahypoteesi
IPR	Ilmanpoistoreaktori
m	Otoskoko
n	Otoskoko
s^2	Otosvarianssi
$t_{a,b}$	T-testin testisuure
v	Vapausaste
\bar{x}	Otoskeskiarvo
\bar{y}	Otoskeskiarvo
α	Merkitsevyystaso

1 JOHDANTO

Boliden AB on ruotsalainen monimetalliyhtiö, jonka erikoisosaaminen sijoittuu kaivostoimintaan, malminetsintään, sulattotoimintaan sekä metallien uusiokäyttöön. Suomessa yhtiön toiminta keskittyy sinkin ja kuparin valmistukseen Kokkolan ja Harjavallan alueilla sekä kaivostoimintaan Sodankylässä.

Metallista sinkkiä valmistetaan Suomessa Bolidenin sinkkitehtaalla hydrometallurgisesti, jolloin sinkkiä sisältävä rikaste liuotetaan ja liuospuhdistuksen jälkeen puhdas sinkki saostetaan elektrolyytisesti liuoksesta. (Fugleberg, 1999, s.10)

Liuospuhdistuksesta elektrolyysiin saapuva sinkkisulfaattiliuos sisältää kalsiumia, joka esiintyy liuoksessa liunneina $\text{Ca}^{2+}(\text{aq})$ -ioneina. Kiinteässä olomuodossa kalsium esiintyy yleisimmin kipsinä eli kalsiumsulfaatin dihydraattina $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}(\text{s})$ sekä kidevedettömässä muodossa anhydriittina $\text{CaSO}_4(\text{s})$. Prosessissa kalsiumilla on taipumus saostua muodostaen kipsiä, joka tukkii putkistoja sekä muuta prosessilaitteistoa aiheuttaen huoltotarvetta. Ilmanpoistoreaktori on neutraalinkäsittelyprosessissa käytettävä prosessilaitteisto, jonka tarkoituksena on poistaa jäähdystorneilta saapuvasta liuoksesta ilmaa ennen liuoksen syöttämistä kipsisakeuttimiin.

Tämän työn tarkoituksena on selvittää ilmanpoistoreaktorin vaikutusta saostuneen kipsin sakeutumiseen sinkkisulfaattiliuoksen kipsinpoistoprosessissa. Työ voidaan jakaa karkeasti kahteen osaan. Ensimmäisessä osassa pyritään kirjallisuuskatsauksen avulla luomaan yleiskuva neutraalinkäsittelyprosessista sekä ilmanpoistoreaktorin toiminnasta. Lisäksi tarkastellaan kipsin flokkuloitumista ja laskeutumista kipsisakeuttimissa. Työn toisessa osassa pyritään mittausdata-analyysin avulla selvittämään, miten ilmanpoistoreaktori vaikuttaa kipsinpoistoon. Tarkoituksena on myös kuvata ilmanpoistoreaktorin ja kipsisakeuttimen toiminta sekä siihen vaikuttavat tekijät. Työ on tehty yhteistyössä Boliden Kokkolan elektrolyysiosaston kanssa.

2 PROSESSIKUVAUS JA TOIMINTAPERIAATTEET

2.1 Sinkkisulfaatin neutraaliliuoksen käsittelyprosessi

Hydrometallurgisissa prosesseissa liuoksissa esiintyvä kalsium on peräisin raaka-aineena syötettävästä rikasteesta tai malmista sekä prosessiliuosten neutraloinnissa käytettävästä kalkista, joka liukenee prosessiliuokseen. Kipsin liukoisuus sinkkisulfaattiliuoksessa vaihtelee lämpötilan mukaan ja se kasvaa lämpötilan noustessa. Kipsillä on korkein liukoisuus noin 40 °C:ssa. Joissain tilanteissa liuoksesta tulee ylikylläinen kipsin suhteen, mikä voi johtaa sen muodostumiseen eri yksikköprosesseissa. (Sinclair, 2005, s. 103)

Sinkkirikasteesta tai malmissa esiintyvän kalsiumin sekä prosessiliuosten neutraloinnissa käytettävän kalkin myötä sulfaattiliuoksesta saostettava kipsi on sinkin valmistuksen toiseksi suurin sivutuotevirta heti jarosiitin jälkeen. (Vielma, 2019, s. 57) Boliden Kokkolassa liuoksen sisältämä kipsi poistetaan erillisellä prosessilla ennen liuoksen syöttämistä elektrolyysiin. Prosessi perustuu kipsin erilaisiin liukoisuuteen eri lämpötiloissa sekä laskeutukseen painovoiman avulla. Liuoksen pH-arvo pidetään viidessä tai alle viiden. (Sinclair, 2005, s. 103)

Puhdistamolta liuospuhdistuksesta saapuva neutraaliliuos varastoidaan varastosäiliöön, josta se pumpataan jäähdytystorneille. Liuosta jäähdytetään noin 65 asteesta alle 30 asteeseen mahdollisimman tehokkaan kalsiumin saostumisen aikaansaamiseksi. Jäähdytystornit koostuvat kahdesta rinnan ajettavasta tornilinjasta, joista kumpikin koostuu kahdesta sarjassa ajettavasta tornista. Jäähdytystorneja on yhteensä neljä kappaletta.

Jäähdytystorneilta neutraaliliuos ohjataan ilmanpoistoreaktoriin, jonka tarkoituksena on poistaa liuokseen jäähdytyksen myötä syntyneitä kaasukuplia.

Ilmanpoistoreaktorilta liuos ohjataan kahteen kipsisakeuttimeen. Kipsisakeuttimissa jäähdytyksen myötä kalsiumionit $\text{Ca}^{2+}(\text{aq})$ saostuvat kipsipartikkeleina, jotka flokkuloituvat muodostaen raskaampia flokkeja ja laskeutuvat painovoiman avulla sakeuttimen pohjalle. Osa sakeuttimien hienojakoisesta alitteesta palautetaan ns. ”siemenkiertona” jäähdytystorneille menevään linjaan ja karkeampi alite poistetaan prosessista sivutuotteena.

Kipsisakeuttimien ylite ohjataan kahteen neutraaliliuossäiliöön, joista se pumpataan molempiin liuospiireihin korvaamaan elektrolyysissä poistunutta sinkkiä.

Kuvassa 1 on esitetty yksinkertaistettu prosessikaavio kipsinpoistoprosessista.

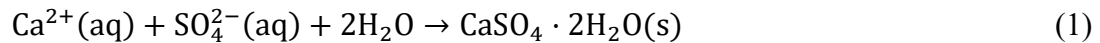


Kuva 1. Yksinkertaistettu prosessikaavio kipsinpoistoprosessista.

2.2 Kipsin poisto laskeuttamalla

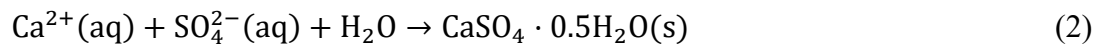
2.2.1 Kipsin muodostuminen

Kalsium esiintyy prosessiliuoksessa liuenneina Ca^{2+} -ioneina. Sulfaattiliuoksissa sulfaatti-ionin SO_4^{2-} ja veden läsnäollessa muodostuu kidevedellistä kalsiumsulfaattia eli kipsiä yhtälössä (1) reaktioyhtälön mukaisesti:



Kalsiumsulfaatilla esiintyy kipsin lisäksi kaksi muuta olomuotoa, joissa kideveden määrä on poikkeava: hemihydraatti $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O}(\text{s})$ sekä anhydriitti CaSO_4 , jolla ei ole kidevettä lainkaan. Anhydriittisellä kalsiumsulfaatilla konversiolämpötila vaihtelee $42 \text{ }^\circ\text{C}$ ja $60 \text{ }^\circ\text{C}$ välillä. Tarkkaa konversiolämpötilaa kalsiumsulfaatin anhydriittiselle muodolle ei ole voitu selvittää, koska se omaa erittäin hitaan kiteytymisen vesiliuoksessa alle $70 \text{ }^\circ\text{C}$ lämpötiloissa. Hemihydraattisen kalsiumsulfaatin konversiolämpötila on arvioitu olevan $80 \text{ }^\circ\text{C}$ ja $110 \text{ }^\circ\text{C}$ välillä. (Freyer & Voigt, 2003)

Hemihydraattia voi muodostua lämpötilan ollessa $80 \text{ }^\circ\text{C}$ ja $110 \text{ }^\circ\text{C}$ välillä yhtälössä (2) esitetyn reaktioyhtälön mukaisesti:



2.2.2 Laskeutus

Laskeutus on kiintoaine-neste-systeemien erotusmenetelmä, joka perustuu painovoiman vaikutukseen sekä eri faasien tiheyseroihin. Kiintoaine laskeutuu sitä paremmin nesteessä mitä suurempi tiheysero kiintoaineen ja nesteen välillä vallitsee. Laskeutus toteutetaan kipsin käsittelyprosessissa kahdella erillisellä sakeuttimella, joiden tavoitteena on tuottaa mahdollisimman suuren kiintoainepitoisuuden omaava alite. Sakeuttimen ylitteen tulee sisältää mahdollisimman vähän kiintoainetta.

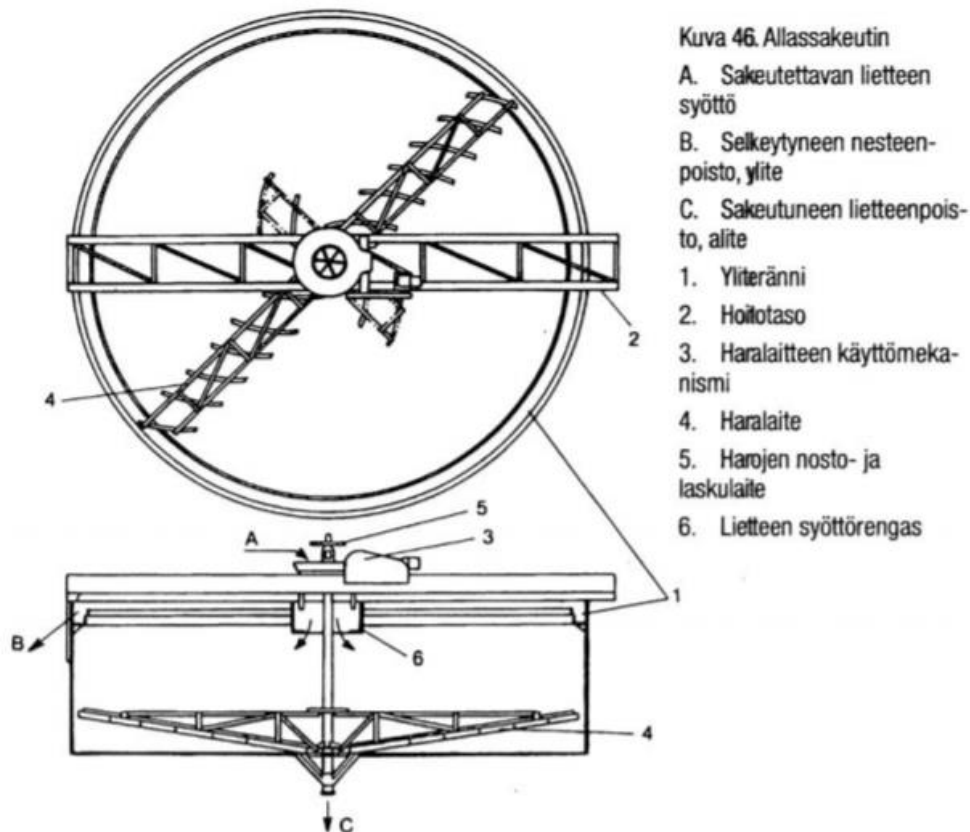
Kiintoaineen laskeutusta pyritään tehostamaan flokkulanttien avulla, joiden tehtävänä on flokkuloida eli kasata yhteen liuoksessa esiintyviä pieniä kiintoainepartikkeleita suuremmiksi. (Aaltonen, 2013, s. 10)

2.2.3 Sakeutin

Ilmanpoistoreaktorin jälkeen prosessiliuos ohjataan avonaisia kouruja pitkin kahteen erilliseen kipsisakeuttimeen. On yleistä käyttää kahta sakeutinta rinnan, jotta huoltotilanteissa pystytään operoimaan toisella sakeuttimella toisen ollessa huollon aikana poissa käytöstä. Näin ollen vältytään tuotannon pysäyttämiseltä. (Sinclair, 2005, s. 73) Sakeutin on jatkuvatoiminen suuri teräksestä tai betonista valmistettu lieriömäinen astia, jonka pohja on kartionmuotoinen. Sen keskelle on asennettu hitaasti tietyllä momentilla pyörivä hara. Haran tehtävänä on yhdistää kiintoainetta tiiviiksi kerrokseksi sekä auttaa kiintoainepitoisen lietteen poistoa sakeuttimen pohjalta. Sakeuttimen rakenne näkyy kuvasta 2.

Sakeuttimen toimintaperiaate perustuu sedimentin laskeutumiseen väliaineessa altaan pohjalle sekä sen poistamiseen jatkuvatoimisesti. Sakeuttimen pinnalta tapahtuu samanaikainen selkeytyneen prosessiliuoksen ylikaato. Sedimentaationopeus on riippuvainen kiintoaineen partikkelikoosta sekä flokkulointikemikaalien annostelusta.

Flokkulanttikemikaali annostellaan sakeuttimelle saapuvaan prosessiliuoksen syöttökouruun, jonka jälkeen syöttövirta ohjautuu sakeuttimen keskellä olevaan syöttökaivoon, josta se leviää koko sakeuttimeen. Sakeutunut, kiintoainetta sisältävä liete kerääntyy painovoiman vaikutuksesta alas kartionmuotoiselle pohjalle ja pyörivä hara kuljettaa sitä kaltevalla pohjalla alitteenpoistokohtaan, joka sijaitsee keskellä sakeuttimen pohjassa. Selkeytynyt prosessiliuos liikkuu sakeuttimessa ylöspäin, josta se menee sakeuttimen ulkokehällä sijaitsevaan ylitekouruun. Ylitekourusta selkiytetty sinkkisulfaatti ohjataan neutraaliliuossäiliöihin. (Aaltonen, 2013, s. 11-12)



Kuva 2. Sakeuttimen yleisrakenne (Pihkala, 2003).

2.2.4 Flokkulaatio

Prosessia, jossa suspension epästabiloituista pienemmistä partikkeleista muodostetaan suurempia agglomeraatteja flokkulanttikemikaalin avulla kutsutaan flokkulaatioksi. Sen avulla pyritään parantamaan laskeutumisnopeutta sakeuttimessa. Flokkulaatiossa lietteen pienten hiukkasten pintavaraukset neutraloituvat ja niiden väliset poistovoimat pienenevät. Optimaalinen flokkulointitulos saavutetaan suhteellisen pienellä annostusmäärällä flokkulanttikemikaalia suhteessa kiintoainefaasin tasapainoon. (Aaltonen, 2013, s. 13)

Flokkulaatiomekanismi voidaan jakaa kahteen osaan, joita ovat kuljetus ja kiinnittyminen. Kuljetusvaihe voidaan jakaa edelleen kahteen eri osaan, joita ovat ortokineettinen- sekä perikineettinen flokkulaatio. Kiinnittymisvaihe on riippuvainen partikkelien ominaisuuksista. (Thomas, Judd, Fawcett, 1999)

Perikineettistä flokkulaatiota kutsutaan myös mikroflokkulaatioksi, koska se sopeutuu ainoastaan pienille partikkeleille. Sen toiminta perustuu Brownin liikkeeseen eli molekyylien lämmöstä aiheutuvaan satunnaiseen liikkeeseen ja se on kestoaltaan muutamia sekunteja, koska flokkien koko rajoittaa Brownin liikkeen vaikutusta. (Leppisaari, 2017, s. 29-30)

Ortokineettistä flokkulaatiota kutsutaan makroflotaatioksi eroten perikineettisestä flokkulaatiosta, koska sen tarkoituksena on suurempien partikkelikertymien muodostaminen. (Leppisaari, 2017, s. 29-30)

Flokkulantteja käytetään tehostamaan sedimentaationopeutta ja yleisimmin tähän käyttötarkoitukseen soveltuvat synteettiset polymeeriflokkulantit. Ne ovat kemiallisia apuaineita, jotka molekyyllitasolla lisäävät puoleensavetäviä voimia ja vähentävät poistovoimia partikkeleiden pinnalla. Flokkulaatiomekanismissa kolloidisessa suspensiossa olevat mikrohiukkaset kiinnittyvät polymeerihiukkasen kanssa pikasekoituksessa ja sen jälkeen flokkihiukkanen syntyy joko peri- tai ortokineettisen kuljetusmekanismin avulla. (Aaltonen, 2013, s. 13)

2.3 Ilmanpoistoreaktori

Jäähdytetty neutraaliliuos ohjataan avorännejä pitkin ilmanpoistoreaktoriin. Ilmanpoistoreaktorilla pyritään poistamaan jäähdytysprosessin aikana liuokseen joutunutta ilmaa paremman laskeutumisen aikaansaamiseksi.

Ilmanpoistoreaktori on jatkuvatoiminen lieriömäinen säiliö, jonka sisäosissa on metallisia ulokkeita tehostamaan prosessiliuoksen ilmanpoistovaikutusta sekä siinä on hitaasti pyörivä sekoitin. Sen pohjassa on sulkuventtiili reaktorin tyhjennystä sekä huoltoa varten. Ilmanpoistoreaktorin toimintaperiaate perustuu prosessiliuoksen viivyttämiseen, jotta liuoksen sisältämä kaasu ehtii poistua ennen prosessiliuoksen syöttämistä kipsisakeuttimiin.

Ilmanpoistoreaktorin kapasiteetin riittävyttä sekä vaikutusta kipsin laskeutumiseen sakeuttimissa on alettu tutkimaan ajan mittaan muuttuneiden tuotantomittakaavan

muutoksien takia. Ilmanpoistoreaktori aiheuttaa myös huoltotarvetta, jonka myötä sen hyödyllisyyttä neutraalinkäsittelyprosessissa täytyy arvioida tutkimusten perusteella.

3 MITTAUSDATA JA SEN ANALYSOINTI

Tässä luvussa esitellään tutkittavana oleva aineisto sekä miten aineistoa käsitellään.

3.1 Aineiston esittely

Tässä työssä tutkittavana aineistona on Bolidenin Kokkolan tehtaalla otetuista näytteistä analysoidut mittaustulokset kalsiumin konsentraatioista neutraaliliuoksessa. Mittaukset suoritettiin 11.5.2020-12.6.2020 välillä ilmanpoistoreaktorin ollessa ajossa sekä silloin kun se oli poistettu ajosta huollon ajaksi. Yhdellä mittauskerralla mitattiin neutraaliliuoksen liukoisen kalsiumin konsentraatio sekä liuoksen sisältämä kokonaiskalsiumin määrä yksikössä grammaa per litra (g/l). Näytteitä otettiin yhteensä 39 kappaletta.

Näytteenottoa oli kaksi kappaletta. Ensimmäinen näyte otettiin sakeuttimen syötteestä ja toinen näyte otettiin sakeuttimen ylitteestä. Yhdellä näytteenottokerralla näytteitä otettiin pareittain yhteensä neljä kappaletta, kaksi syötteestä sekä kaksi ylitteestä. Ylitteen mittaustulokset ovat enemmän relevantteja syötteen mittaustuloksiin verrattuna, koska niistä tulee ilmi vaikuttaako ilmanpoistoreaktori kipsin laskeutumiseen. Tarkemmin asiaa käsitellään luvuissa 3.2 sekä 4.1.

Saatu data koottiin Excel-taulukoon, joka toimi myös datan käsittelyn työkaluna. Näytteenoton sekä mittausdatan koonnin suoritti Boliden Kokkolan elektrolyysiosasto. Mittausdata esitetään työn lopussa liitteenä (Liite 1).

3.2 Aineiston käsittelymenetelmät

Aineiston käsittely aloitettiin selvittämällä kiinteän kalsiumin määrä prosessiliuoksessa. Kiinteän kalsiumin konsentraatio saatiin liuoksen kokonaiskalsiumin ja liukoisen kalsiumin konsentraatioiden erotuksena (Liite 1).

Kiinteän kalsiumin datapisteet jaoteltiin neljään osioon näytteenottokohdan sekä ilmanpoistoreaktorin toiminnan mukaan. Ylitteen sekä syötteen aineisto jaoteltiin kahteen omaan ryhmäänsä ja nämä ryhmät jaoteltiin ilmanpoistoreaktorin toiminnan avulla taulukon 1 mukaisesti.

Taulukko 1. Kiinteän kalsiumin pitoisuudet ryhmiteltynä näytteenottokohtan ja ilmanpoistoreaktorin toiminnan perusteella (yksikkönä g/l).

Näytteenottokohta	Ylitte		Syöttö	
	KYLLÄ	EI	KYLLÄ	EI
IPR toiminnassa	0,11	0,13	5,19	4,06
	0,07	0,14	4,79	5,46
	0,03	3,87	8,7	6,46
	0,02	4,47	8,4	5,37
	0,11	0,15	12,25	4,53
	0,06	0,14	5,45	5,84
	0,29	0,13	3,72	5,01
	0,13	0,09	3,82	4,4
		0,14		6,9
		0,13		4,9
		0,15		8,45
		0,14		7,15

Aineiston jaottelun jälkeen jokaiselle ryhmälle laskettiin keskiarvo sekä otoskeskihajonta, joita vertailemalla voitiin karkeasti arvioida aineistosta ilmanpoistoreaktorin vaikutusta kiinteän kalsiumin konsentraatioon ylitteessä sekä syötteessä. Ylitteen sekä syötteen luokitelluista aineistoista piirrettiin graafiset kuvaajat auttamaan aineiston tulkintaa sekä analysointia.

3.2.1 Tilastollinen keskiarvojen vertailu

Lopullisena tilastollisena analyysimenetelmänä käytettiin kahden otoksen Studentin t-testiä, jonka avulla voitiin testata aineiston kahden otoksen keskiarvojen tilastollista merkittävyyttä. Testin otoksina toimivat ylitteen kiinteän kalsiumin konsentraatioiden arvot ilmanpoistoreaktorin ollessa toiminnassa sekä sen ollessa poissa toiminnasta. T-testin perusteella voimme todeta, onko kalsiumin konsentraatioiden keskiarvoissa tilastollisesti merkittävää eroa eli vaikuttaako ilmanpoistoreaktori kipsin laskeutumiseen.

Ennen Studentin t-testiä aineistolle tehtiin kahden riippumattoman otoksen F-testi eli varianssitestti. Testi täytyy tehdä, jotta voidaan määritellä, käytetäänkö yleisen tapauksen t-testiä, jossa varianssit ovat yhtä suuret vai tuleeko käyttää t-testin toista muotoa, jossa otosten varianssit ovat erisuuret. F-testi perustuu Fisherin F-jakaumaan. F-testissä hypoteesit ovat nollahypoteesi (H_0), jossa kahden otoksen varianssit ovat yhtä suuret sekä vastahypoteesi (H_1), jossa kahden otoksen varianssit ovat erisuuret eli kyseessä on

kaksisuuntainen vaihtoehtoinen hypoteesi. Testiä varten tarvitsee määritellä testisuure F , joka voidaan määritellä yhtälön (3) mukaisesti:

$$F = \frac{s_1^2}{s_2^2} \quad (3)$$

missä s_1^2 sekä s_2^2 ovat otoksien 1 ja 2 otosvariانسsit. Nollahypoteesi hyväksytään, jos testisuure on kriittisten rajojen sisällä, $F_{\frac{\alpha}{2}, n-1, m-1} \leq F \leq F_{\frac{1-\alpha}{2}, n-1, m-1}$, missä α on merkitsevyytaso, n on otoksen 1 koko ja m on otoksen 2 koko. Kriittiset rajat määritellään F-jakaumataulukon avulla. Tässä testissä käytettiin merkitsevyytason α arvoa 0,05, joka tarkoittaa todennäköisyyttä tehdä virheellinen päätelmä.

Mikäli F-testi antaa tuloksen, jossa nollahypoteesi hylätään, voidaan valita t-testin muoto, jossa variانسsit ovat erisuuret. Erisuurten varianssien t-testissä nollahypoteesina (H_0) toimii se, että kahden otoksen keskiarvojen välillä ei ole tilastollisesti merkittävää eroa. Vastahypoteesissa (H_1) otosten keskiarvot ovat erisuuret. Jos nollahypoteesi hyväksytään, ryhmien keskiarvojen välillä ei ole tilastollisesti merkittävää eroa. Mikäli nollahypoteesi hylätään, toisen ryhmän keskiarvo on suurempi kuin toisen ja vastahypoteesi (H_1) astuu voimaan. Erisuurten varianssien t-testissä testisuure t_a voidaan laskea yhtälön (4) mukaisesti:

$$t_a = \frac{\bar{x} - \bar{y}}{\sqrt{\frac{s_1^2}{n} + \frac{s_2^2}{m}}} \quad (4)$$

missä \bar{x} on ensimmäisen ryhmän otoskeskiarvo, \bar{y} on toisen ryhmän otoskeskiarvo, s_1^2 ja s_2^2 ovat ryhmien otosvariانسsit sekä n on ryhmän 1 otoksen koko ja m on otoksen 2 koko. Nollahypoteesi hyväksytään, mikäli ehto $|t_a| \leq t_{\frac{\alpha}{2}, v}$ täyttyy. Termi $t_{\frac{\alpha}{2}, v}$ on testin kriittinen arvo, missä v on vapausaste.

Jos F-testin nollahypoteesi hyväksytään, voidaan t-testiksi valita standardoitu t-testi, jossa variانسsit ovat yhtäsuuret. Hypoteesit tämän testin osalta ovat samat kuin erisuurten varianssien t-testissä. Testisuure t_b määrätään yhtälön (5) mukaisesti:

$$t_b = \frac{\bar{x} - \bar{y}}{s_p \sqrt{\frac{1}{n} + \frac{1}{m}}} \quad (5)$$

jossa s_p on ryhmien ns. yhdistetty (engl. pooled) varianssi. Testi hyväksyy nollahypoteesin, jos ehto $|t_b| \leq t_{\frac{\alpha}{2},v}$ täyttyy. Tässä työssä kummassakin t-testissä käytetään merkitsevyystasoa $\alpha = 0,05$ sekä kriittiset arvot voidaan määritellä t-jakauman tilastollisen taulukon avulla.

Tässä työssä käytettiin Exceliä datan analyysityökaluna, jonka avulla saamme myös laskettua testisuureet sekä kriteerit. Excelillä laskettiin vain suureille numeroarvoja, joiden avulla tehtiin edellä annettujen teorian tietojen myötä johtopäätökset.

4 TULOSTEN TARKASTELU JA POHDINTA

Tässä luvussa perehdytään aineiston tarkasteluun sekä tulosten analysointiin ja pohdintaan.

4.1 Tulosten analysointi ja johtopäätökset

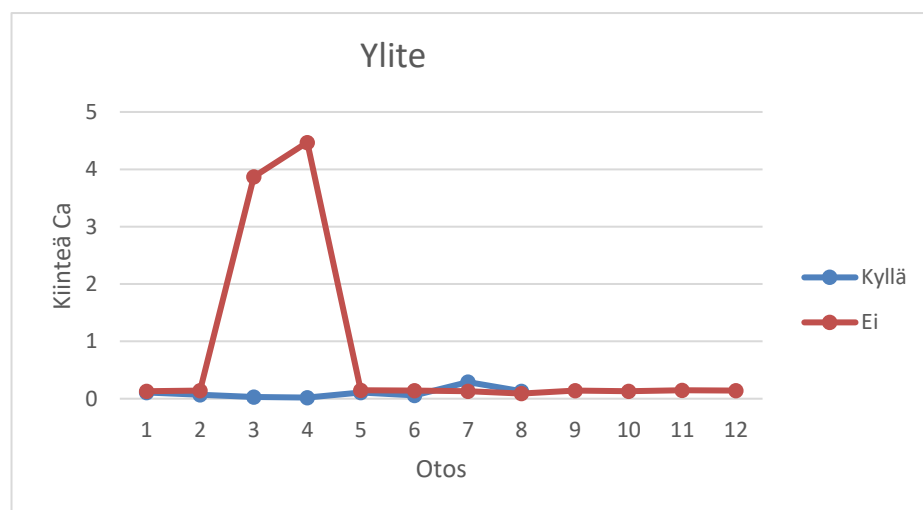
Ylitteen mittausdataa tarkastelemalla saadaan selville vaikuttaako ilmanpoistoreaktori aineiston perusteella kipsin sedimentaatioon sakeuttimella.

Laskemalla taulukon 1 ylitteen aineistosta keskiarvon sekä otoskeskihajonnan saadaan seuraavanlaiset tulokset:

Taulukko 2. Ylitteen aineiston keskiarvot sekä otoskeskihajonnat.

Kiinteä Ca (g/l)	Ylite	
IPR toiminnassa	KYLLÄ	EI
Keskiarvo	0,1025	0,8067
Otoskeskihajonta	0,0853	1,5763

Lukuarvoja tarkastelemalla huomaamme, että otoksien keskiarvot sekä keskihajonnat eroavat huomattavasti toisistaan. Piirretään taulukon 1 avulla kuvaaja datan tarkastelun tueksi:



Kuva 3. Ylitteen aineiston kuvaaja.

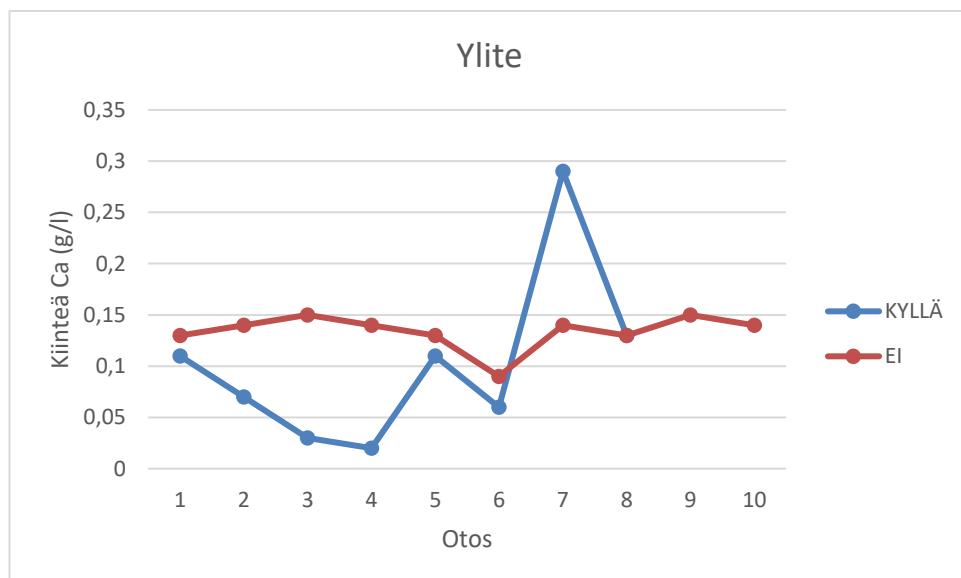
Huomataan, että kolmannen sekä neljännen otoksen kohdalla ilmanpoistoreaktorin ollessa poissa toiminnasta kiinteän kalsiumin konsentraatio saa huomattavasti korkeammat arvot verrattuna muun aineiston otoksien lukuarvoihin sekä aiheuttaa aineistoon suurta hajontaa. Tämä voi johtua näytteiden mittausvirheistä tai sekaannuksesta näytteenotossa.

Poistamalla virheelliset lukuarvot aineistosta, saadaan keskiarvoksi sekä otoskeskihajonnaksi taulukon 3 mukaiset tulokset:

Taulukko 3. Ylitteen keskiarvot sekä otoskeskihajonnat virheelliset lukuarvot poistettuina.

Kiinteä Ca (g/l)	Ylite	
	KYLLÄ	EI
IPR ajossa		
Keskiarvo	0,1025	0,134
Otoskeskihajonta	0,0853	0,0171

Piirtämällä uuden kuvaajan korjatun aineiston avulla, saadaan seuraavanlainen kuvaaja:



Kuva 4. Ylitteen aineisto virheelliset lukuarvot poistettuina.

Kuvaajaa tarkastelemalla huomataan, että aineiston hajonta pieneni huomattavasti sekä datapisteet osuvat samalle välille, mikä kertoo sen, että aineisto on luotettavampi.

Kuvaajasta ei pystytä analysoimaan aineiston tilastollista merkittävyyttä, joten suoritettiin aineistolle F-testi varianssin testaamiseksi sekä Studentin t-testi aineiston keskiarvojen tilastollisen merkittävyyden testaamiseksi.

Varianssitestin tulokseksi saatiin, että nollahypoteesi hylätään eli aineiston varianssit ovat erisuuret. Tulostaulukko on esitetty liitteellä 2. F-testin perusteella voidaan valita erisuurten varianssien Studentin t-testi. T-testin tulokset ovat esitetty seuraavassa taulukossa:

Taulukko 4. Studentin t-testin tulokset.

	Ylite
Testisuure (t_a)	-1,0279
$t_{\alpha/2,v}$	2,3646
p-arvo	0,3362
Tulos	H0 hyv.

Nollahypoteesin hyväksymisen perusteella voidaan todeta, että ylitteen aineiston keskiarvoilla ei ole tilastollista merkittävyyttä. Johtopäätöksenä testin sekä aineiston perusteella voimme todeta, että ilmanpoistoreaktorilla ei ole vaikutusta kalsiumin sedimentaatioon kipsisakeuttimella.

5 YHTEENVETO

Kandidaatintyön tavoitteena oli selvittää ilmanpoistoreaktorin vaikutusta kipsin laskeutumiseen sakeuttimella tilastollisten analyysimenetelmien avulla annetusta mittausdatasta. Työssä perehdyttiin Boliden Kokkolan elektrolyysiosaston kipsinpoistoprosessiin sekä sen prosessilaitteisiin. Mittausdatan analysoinnin osiossa näytedatalle tehtiin ryhmittely, jonka jälkeen varianssitestin avulla voitiin testata ylitteen kiinteän kalsiumin näytearvojen varianssien eroavaisuutta sekä tulosten avulla määrittää oikean t-testin käyttö. Studentin t-testin avulla analysoitiin keskiarvojen tilastollista merkittävyyttä ja testin tulosten avulla tehtiin johtopäätökset ilmanpoistoreaktorin vaikutukselle kipsin laskeutumiseen sakeuttimella.

Annetun aineiston sekä t-testin perusteella johtopäätökseksi saatiin, että ilmanpoistoreaktorilla ei ole vaikutusta kipsin laskeutumiseen sakeuttimella. Tämän päätelmän myötä nykyisellä elektrolyysin tuotantomittakaavalla ilmanpoistoreaktori on jäänyt tarpeettomaksi tai sen kapasiteetti on käynyt liian pieneksi neutraalinkäsittelyprosessissa.

Aineiston sisältämien mahdollisten virheellisten datapisteiden sekä laajuuden perusteella tuloksien luotettavuus jäi kyseenalaiseksi. Luotettavien tuloksien takaamiseksi koejärjestelyt tulisi uusia sekä ylitteen näytedatan kokoa tulisi kasvattaa. Tämä kandidaatintyö antaa suuntaa ilmanpoistoreaktorin merkittävyyden tutkimiseen kipsinpoistoprosessissa sekä perusteet ilmanpoistoreaktorin näytedatan tilastolliselle analysoinnille.

LÄHDELUETTELO

Aaltonen, H (2013) Flokkulantin käyttö sakeuttimella (opinnäytetyö)

Freyer, D & Voigt, W (2003) Crystallization and Phase Stability of CaSO₄ and CaSO₄ – Based Salts

Fugleberg, S. (1999) Finnish expert report on best available techniques in zinc production. The Finnish Environment, 315, 5

Leppisaari, J (2017) Koagulaation ja flokkulaation optimointi teollisuuden pesujäteveden käsittelyssä (diplomityö)

Pihkala, J (2003) Prosessitekniiikan yksikköprosessit

Sinclair, R.J. (2005) The extractive metallurgy of zinc

Thomas, D.N & Judd S.J & Fawcett, N (1999) Flocculation modelling: a review

Vielma, T. (2019) Thermodynamic properties of concentrated zinc bearing solutions

LIITTEET

Liite 1: Kalsiumin syötteen ja ylitteen mittausdata-aineisto.

Pvm. -aika	Näyte/koe	Lisätieto	Ca liuk.	Ca	IPR Ajossa?		
			g/l	g/l	Kyllä/ei	kiinteä Ca	
20200612-1334	Kipsin poisto -koe 12.6.2020	KS1 Syöttö	0,31	5,5	KYLLÄ		5,19
20200612-1334	Kipsin poisto -koe 12.6.2020	KS2 Syöttö	0,31	5,1	KYLLÄ		4,79
20200612-1334	Kipsin poisto -koe 12.6.2020	KS1 Ylite	0,32	0,43	KYLLÄ		0,11
20200612-1334	Kipsin poisto -koe 12.6.2020	KS2 Ylite	0,31	0,38	KYLLÄ		0,07
20200610-134E	Kipsin poisto -koe 10.6.2020	KS1 Syöttö	0,30	9,0	KYLLÄ		8,70
20200610-134E	Kipsin poisto -koe 10.6.2020	KS2 Syöttö	0,30	8,7	KYLLÄ		8,40
20200610-134E	Kipsin poisto -koe 10.6.2020	KS1 Ylite	0,32	0,35	KYLLÄ		0,03
20200610-134E	Kipsin poisto -koe 10.6.2020	KS2 Ylite	0,32	0,34	KYLLÄ		0,02
20200604-073	Kipsin poisto -koe 4.6.2020	KS1 Syöttö	0,35	12,6	KYLLÄ		12,25
20200604-073	Kipsin poisto -koe 4.6.2020	KS2 Syöttö	0,35	5,8	KYLLÄ		5,45
20200604-073	Kipsin poisto -koe 4.6.2020	KS1 Ylite	0,32	0,43	KYLLÄ		0,11
20200604-073	Kipsin poisto -koe 4.6.2020	KS2 Ylite	0,33	0,39	KYLLÄ		0,06
20200525-094	Kipsin poisto -koe 25.5.2020	KS1 Syöttö	0,34	4,4	EI		4,06
20200525-094	Kipsin poisto -koe 25.5.2020	KS2 Syöttö	0,34	5,8	EI		5,46
20200525-094	Kipsin poisto -koe 25.5.2020	KS1 Ylite	0,32	0,45	EI		0,13
20200525-094	Kipsin poisto -koe 25.5.2020	KS2 Ylite	0,32	0,46	EI		0,14
20200522-101E	Kipsin poisto -koe 22.5.2020	KS1 syöttö	0,34	6,8	EI		6,46
20200522-101E	Kipsin poisto -koe 22.5.2020	KS2 syöttö	0,33	5,7	EI		5,37
20200522-101E	Kipsin poisto -koe 22.5.2020	KS1 ylite	0,33	4,2	EI		3,87
20200522-101E	Kipsin poisto -koe 22.5.2020	KS2 ylite	0,33	4,8	EI		4,47
20200519-1157	Kipsin poisto -koe 19.5.2020	KS1 syöttö	0,37	4,9	EI		4,53
20200519-1157	Kipsin poisto -koe 19.5.2020	KS2 syöttö	0,36	6,2	EI		5,84
20200519-1157	Kipsin poisto -koe 19.5.2020	KS1 ylite	0,34	0,49	EI		0,15
20200519-1157	Kipsin poisto -koe 19.5.2020	KS2 ylite	0,34	0,48	EI		0,14
20200515-095E	Kipsin poisto -koe 15.5.2020	KS1 Syöttö	0,39	5,4	EI		5,01
20200515-095E	Kipsin poisto -koe 15.5.2020	KS2 Syöttö	0,40	4,8	EI		4,40
20200515-095E	Kipsin poisto -koe 15.5.2020	KS1 Ylite	0,37	0,50	EI		0,13
20200515-095E	Kipsin poisto -koe 15.5.2020	KS2 Ylite	0,37	0,46	EI		0,09
20200514-081E	Kipsin poisto -koe 14.5.2020	KS1 Syöttö	0,4	7,3	EI		6,90
20200514-081E	Kipsin poisto -koe 14.5.2020	KS2 Syöttö	0,4	5,3	EI		4,90
20200514-081E	Kipsin poisto -koe 14.5.2020	KS1 Ylite	0,39	0,53	EI		0,14
20200514-081E	Kipsin poisto -koe 14.5.2020	KS2 Ylite	0,39	0,52	EI		0,13
20200513-095E	Kipsin poisto -koe 13.5.2020	KS1 Syöttö	0,35	8,8	EI		8,45
20200513-095E	Kipsin poisto -koe 13.5.2020	KS2 Syöttö	0,35	7,5	EI		7,15
20200513-095E	Kipsin poisto -koe 13.5.2020	KS1 Ylite	0,37	0,52	EI		0,15
20200513-095E	Kipsin poisto -koe 13.5.2020	KS2 Ylite	0,37	0,51	EI		0,14
20200511-1113	Kipsin poisto -koe 11.5.2020	KS1 Syöttö	0,38	4,1	KYLLÄ		3,72
20200511-1113	Kipsin poisto -koe 11.5.2020	KS2 Syöttö	0,38	4,2	KYLLÄ		3,82
20200511-1113	Kipsin poisto -koe 11.5.2020	KS1 Ylite	0,35	0,64	KYLLÄ		0,29
20200511-1113	Kipsin poisto -koe 11.5.2020	KS2 Ylite	0,36	0,49	KYLLÄ		0,13

Liite 2: Ylitteen aineiston varianssitestin tulokset.

	Ylite
Testisuure (F)	24,8133
$F_{\frac{\alpha}{2}, n-1, m-1}$	3,293
$F_{\frac{1-\alpha}{2}, n-1, m-1}$	0,303674461
P-arvo	0,00003417
Tulos	H0 hyl.