

**Antti Jaukkuri**

# **METALLIEN ONLINE-MITTAUS RIKASTAMON JÄTEVEDESTÄ**

**Online-mittalaitteiden vertailu**

**Opinnäytetyö  
CENTRIA-AMMATTIKORKEAKOULU  
Kemiantekniikan koulutusohjelma  
Joulukuu 2019**

**TIIVISTELMÄ OPINNÄYTETYÖSTÄ**

<b>Centria-ammattikorkeakoulu</b>	<b>Aika</b> Joulukuu 2019	<b>Tekijä/tekijät</b> Antti Jaukkuri
<b>Koulutusohjelma</b> Kemiantekniikka		
<b>Työn nimi</b> METALLIEN ONLINE-MITTAUS RIKASTAMON JÄTEVEDESTÄ. Online mittalaitteiden vertailu		
<b>Työn ohjaaja</b> Laura Rahikka	<b>Sivumäärä</b> 19 + 0	
<b>Työelämäohjaaja</b> Rina Leppänen		
<p>Työn tarkoituksena oli kartoittaa laitteita, joilla voidaan seurata reaaliajassa rikastamon jäteveden sisältämiä metalleja. Agnico Eaglen ympäristöluvassa on määritetty metallien osalta seurattavaksi anti-moni, arseeni, elohopea, kadmium, mangaani ja nikkeli. Työhön päätyi tarkastelun alle kolme eri laitetta ja toimittajaa. Toimittajina olivat kolme oululaista yritystä. Ensimmäisenä Sensmet Oy, jonka Sensmet <math>\mu</math>DOES laitteiston perustana oli Micro-discharge optical emission spectroscopy. Seuraava toimittaja oli EHP Environment Oy, jonka laitteisto pohjautui sähkökemialliseen voltammetriaan. Kolmas ja viimeinen laitetoimittaja oli Timegate Instrument Oy, jonka tekniikka perustui aikaerotteiseen Raman spektroskopiaan.</p> <p>Tärkeimmät vertailukohdat laitteista olivat niiden kyky havaita tarvittavia alkuaineita, helppokäyttöisyys ja niiden havaitsemien pitoisuusrajat. Oltuani yhteydessä laitetoimittajiin, kävi selväksi heti, että aikaerotteinen Raman spektroskopia laite ei sovi tähän käyttöön. Alkuaineet fluoresoivat voimakkaasti, joka häiritsee laitteen mittaamaa Raman signaalia. Meoline MEO+ -laitteen huonona puolena oli, että se pystyi havaitsemaan vain yhden alkuaineen kuudesta työhön valitusta alkuaineesta. Sensmet Oy:n laite oli lupaavin näistä kolmesta vaihtoehdosta. Se pystyi havaitsemaan neljä alkuainetta kuudesta.</p>		

<b>Asiasanat</b> Aikaerotteinen Raman spektroskopia, Micro-discharge optical emission spectroscopy, Voltammetria
---

## ABSTRACT

<b>Centria University of Applied Sciences</b>	<b>Date</b> December 2019	<b>Author</b> Antti Jaukkuri
<b>Degree programme</b> Chemical engineering		
<b>Name of thesis</b> ONLINE MEASUREMENT OF METALS IN REFINERY WASTE WATER. Comparison of online measurement devices		
<b>Instructor</b> Laura Rahikka	<b>Pages</b> 19 + 0	
<b>Supervisor</b> Rina Leppänen		
<p>The purpose of this thesis was to survey the devices that can monitor metals from refinery waste water in real time. Agnico Eagle`s environmental permit identifies antimony, arsenic, mercury, cadmium, manganese and nickel as the metals to be monitored. Three different devices and suppliers were reviewed. All the suppliers are located in Oulu. The first supplier was Sensmet Oy, whose <math>\mu</math>DOES equipment was based on micro-discharge optical emission spectroscopy. The next supplier was EHP Environment Oy, whose equipment is based on electrochemical voltammetry. The third and final supplier was Timegate Instruments Oy, whose technology is based on timegated Raman spectroscopy.</p> <p>The main baselines of the devices were their ability to detect the required elements, ease of use and their concentration limits. After contacting the device suppliers, it became clear immediately that the timegated Raman spectroscopy device is not suitable for this use. The elements fluorescent strongly, which interferes with the Raman signal measured by the device. The downside of the Meoline MEO+ device was that it was able to detect only one of the six elements selected for the work. Sensmet Oy`s was the most promising of the three options. It was able to detect four out of the six elements.</p>		

### Key words

Micro-discharge optical emission spectroscopy, Timegated Raman spectroscopy, Voltammetry

## **KÄSITTEIDEN MÄÄRITTELY**

**PAT**

Process analytical technology

**PUOLIMETALLI**

Alkuaine, jolla on sekä metallien että epämetallien ominaisuuksia

**RASKASMETALLI**

Yleisnimitys metalleille, jotka ovat tiheitä ja myrkyllisiä pieninä pitoisuuksina

**T&K**

Tutkimus ja kehitys

**TIIVISTELMÄ**  
**ABSTRACT**  
**KÄSITTEIDEN MÄÄRITTELY**  
**SISÄLLYS**

<b>1 JOHDANTO .....</b>	<b>1</b>
<b>2 AGNICO EAGLE MINES LIMITED .....</b>	<b>2</b>
2.1 Agnico Eagle Finland Oy.....	2
<b>3 METALLIT .....</b>	<b>3</b>
3.1 Antimoni (Sb) .....	3
3.2 Arseeni (As) .....	4
3.3 Elohopea (Hg).....	5
3.4 Kadmium (Cd) .....	7
3.5 Mangaani (Mn).....	8
3.6 Nikkeli (Ni) .....	9
<b>4 ONLINE MITTALAITTEET JA TOIMITTAJAT .....</b>	<b>10</b>
4.1 Sensmet Oy, Sensmet $\mu$ DOES (Micro-discharge optical emission spectroscopy).....	10
4.2 EHP Environment Oy, Meoline MEO+ (Voltammetria) .....	12
4.3 Timegate instrument Oy, Aikaerotteinen Raman spektroskopia.....	14
<b>5 LAITTEIDEN VERTAILU JA YHTEENVETO .....</b>	<b>15</b>
5.1 Sensmet $\mu$ DOES, micro-discharge optical emission spectroscopy .....	15
5.2 Meoline MEO+, voltammetria .....	15
5.3 Aikaerotteinen Raman spektroskopia.....	16
5.4 Yhteenveto .....	16
<b>LÄHTEET .....</b>	<b>18</b>
<b>KUVAT</b>	
KUVA 1. Kittilän kaivosalue.....	2
KUVA 2. Antimoni.....	4
KUVA 3. Arseeni.....	5
KUVA 4. Nestemäinen elohopea.....	6
KUVA 5. Kadmium .....	7
KUVA 6. Mangaani .....	8
KUVA 7. Nikkeli .....	9
KUVA 8. Tällä hetkellä laitteella havaittavat alkuaineet .....	11
KUVA 9. Laite ja laitteen analysointi dataa .....	12
KUVA 10. Meoline MEO+ laite.....	14

## 1 JOHDANTO

Opinnäytetyön aihe on metallien online-mittaus rikastamon jätevesistä. Sain Agnico Eagle Finland Oy:ltä useamman aiheen, josta valitsin itselleni mieluisimman. Työn tarkoituksena on löytää sopiva jatkuvatoiminen mittalaitteisto kaivokselle, jolla he voivat seurata reaaliaikaisesti metallien määrää jätevedessä. Tutkittavina metalleina ovat antimoni, arseeni, elohopea, kadmium, mangaani ja nikkeli. Nämä metallit ovat mainittu ympäristöluvassa, joita heidän täytyy seurata. Raskasmetallit ja metallit aiheuttavat huomattavia haittoja terveydelle ja ympäristölle. Tämän takia on erittäin tärkeää seurata jätevesissä olevien metallien määriä. Tällä hetkellä metallien seuranta tehdään käsin laboratorio analyysillä. Tämä on työläs ja hidas prosessi, joka vie jopa tunteja. Jatkuvatoimisilla online-mittauksilla pystytään reagoimaan nopeasti mahdollisiin häiriötilanteisiin, jotta vahinkoa ei ehdi tapahtua. Jatkuvatoiminen mittaus ei vielä tänä päivänä riitä yksistään viranomaisille, joten laboratoriokokeita joudutaan tekemään sen rinnalla.

Työhön valittu kolme eri yritystä ja mittalaitetta. Ensimmäinen yritys on Sensmet Oy Oulusta, jonka Sensmet  $\mu$ DOES -laitteisto pohjautuu micro-discharge optical emission spectroscopyyn. Seuraava yritys tulee myös Oulusta ja on EHP Environment Oy. Heidän toimittamansa Meoline MEO+ pohjautuu sähkökemialliseen voltammetriaan. Kolmas ja viimeinen yritys on oululainen Timegate Instruments Oy. Heidän laitteensa pohjautuu aikaerotteiseen Raman spektroskopiaan.

Työn ensimmäisessä luvussa kerrotaan perustietoja Agnico Eaglesta, jonka jälkeen luvussa kolme kerrotaan yleistä tietoa metalleista, joihin tässä työssä oli tarkoitus keskittyä. Perustietoja ovat esimerkiksi historia, nykyajan käyttökohteet sekä sulamis- ja kiehumispisteet. Neljännessä kappaleessa keskitytään esittämään perustietoja työhön valikoiduista yrityksistä ja heidän laitteistaan. Viidennessä ja viimeisessä kappaleessa tehdään yhteenveto laitteista ja johtopäätökset. Työssä on käytetty useampaa kirjallisuuslähdettä, jotka ovat olleet pääsääntöisesti fyysisiä kirjoja. Tärkeimpänä kirjallisuus lähteenä voidaan pitää Albert Stwertka:n kirjoittamaa a guide to the elements -kirjaa. Tietoa on kerätty paljon myös toimittajien internetsivuilta.

## 2 AGNICO EAGLE MINES LIMITED

Agnico Eagle Mines Limited on kanadalainen kullan kaivamiseen erikoistunut yhtiö, joka on tuottanut metalleja vuodesta 1957. Yhtiö omistaa kahdeksan kaivosta, jotka sijaitsevat Kanadassa, Meksikossa ja Suomessa. Sillä on myös tutkimus- ja kehitystyötä kyseisissä maissa, mutta niiden lisäksi myös Ruotsissa ja Yhdysvalloissa. Yhtiö on jakanut osinkoja vuosittain 1983 lähtien. Yhtiön toimitusjohtajana toimii Sean Boyd. Yhtiössä työskentelee noin 9200 henkilöä maailmanlaajuisesti. Vuonna 2017 yhtiö tuotti maailmanlaajuisesti 1.71miljoonaa unssia kultaa, 5miljoonaa unssia hopeaa ja 6510tonnia sinkkiä. Tuotannon arvo oli 2.24miljardia dollaria. (Agnico Eagle Mines Limited 2019, About Agnico.)

### 2.1 Agnico Eagle Finland Oy

Agnico Eagle Finland Oy on Agnico Eagle Mines Limitedin tytäryhtiö, jonka toiminnan keskipiste on Kittilän Kiistalassa sijaitseva Euroopan suurin kultakaivos. Agnico Eagle osti kaivoksen ruotsalaiselta kaivosyhtiöltä. Suomalainen geologian tutkimuskeskus löysi varannon vuonna 1986. Kaivos on avattu 2008, sen arvioidut varannot riittävät nykyisillä rikastusmäärillä vuoteen 2035 asti. Yhtiö harjoittaa aktiivista malminetsintää Lapissa. Kaivoksen rikastamo rikastaa 5000 tonnia malmia päivässä. Yhtiö työllistää noin 460 omaa työntekijää ja 300–400 urakoitsijaa. Kaivos tuotti kultaa vuonna 2018 188979 unssia. Luvun lopussa löytyy kuva kaivosalueesta, ilmasta käsin kuvattuna. (Kuva 1) (Agnico Eagle Finland Oy 2019, Tietoa meistä.)



KUVA 1. Kittilän kaivosalue (Agnico Eagle Finland Oy 2019, Materiaalit)

### 3 METALLIT

Tässä kappaleessa kerrotaan perustietoja Agnico Eaglen jätevesiä koskevassa ympäristöluvassa mainittuihin metalleihin. Metalleina ovat antimoni, arseeni, elohopea, kadmium, mangaani ja nikkeli. Kappaleessa käsitellään muun muassa metallien lämmön- ja sähkönjohtokyvyt, koska ja kuka metallit ovat löytäneet ja metallien muita kemiallisia ominaisuuksia.

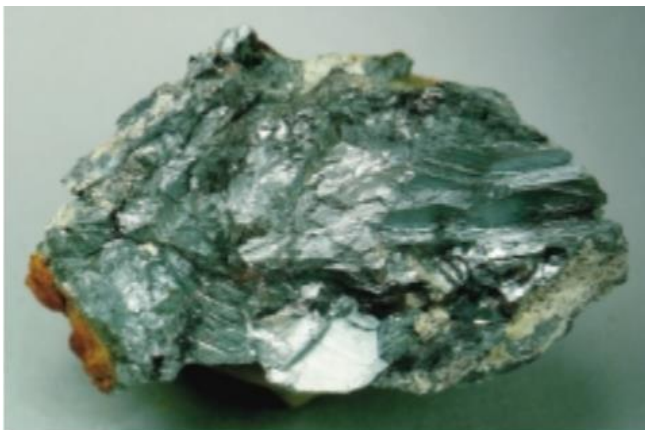
#### 3.1 Antimoni (Sb)

Antimoni on puhtaassa muodossaan kova ja hauras puolimetalli. Väriltään se on harmahtava, muodoltaan kiteinen ja huoneenlämmössä kiinteä. Antimonin järjestysnumero on jaksollisessa järjestelmässä 51 ja se kuuluu puolimetalleihin. Sen kemiallinen merkki on Sb. Antimonin sulamispiste on  $630,63^{\circ}\text{C}$  ja kiehumispiste  $1635^{\circ}\text{C}$ . Vaikka antimoni on metalli, se on huono johtamaan sähköä, kuten puolimetallit yleensä ovat. Sen sähkönjohtavuus on  $2,5 \times 10^6 \text{ S/m}$  ja tiheys  $6,697 \cdot 10^3 \text{ kg/m}^3$ . Antimonilla on erikoinen taipumus laajentua jäähtyessään. (Stwerka 2012, 135.)

Luonnossa antimoni esiintyy yleensä antimonihosteena ( $\text{Sb}_2\text{S}_3$ ) eli antimoniittina, se on antimonimalmin pääasiallinen lähde. Kuvassa (KUVA 2) on esitetty kiteytyynyttä antimonia. Se on tunnettu tuhansien vuosien ajan ja sitä on käytetty muinaisina aikoina muun muassa naisten kulmakarvojen tummentamiseen. Antimonin kemiallinen merkki Sb tulee sen alkuperäisestä nimestä stibium, joka taas on johdettu sanasta stibniitti. (Stwerka 2012, 135.)

Antimonin yleisin käyttötarkoitus on elektroniikkateollisuudessa puolijohdelaitteissa, kuten infrapunaimaisimissa ja diodeissa. Antimonia käytetään muissakin kaupallisissa sovelluksissa, kuten seosmetalleissa koventamaan niitä. Antimonioksidia taas käytetään PVC muovissa palonestoaineena. Antimoni ja sen yhdisteet ovat myrkyllisiä. (Stwerka 2012, 135.)





KUVA 2. Antimoni (Hytönen 1999, 53.)

### 3.2 Arseeni (As)

Arseeni on hauras ja kiteinen puolimetalli, joka on huoneenlämmössä kiinteää. Sen kemiallinen merkki on As. Arseenin järjestysnumero on jaksollisessa järjestelmässä 33. Kiinteässä muodossaan arseeni on metallisen harmaata. Arseeni on huono johtamaan sähköä, sen sähkönjohtavuus on  $3.3 \times 10^6$  S/m, joka on hieman parempi kuin antimonilla. Sen tiheys on  $5,727 \cdot 10^3$  kg/m<sup>3</sup>. Arseeni sulaa 817°C:ssa ja sen kiehumispiste yllättäen alhaisempi kuin sulamispiste, arseeni kiehuu 613°C:ssa. Ollessaan kosketuksessa ilman kanssa, arseenin väri muuttuu keltaiseksi, jonka jälkeen väri alkaa tummua mustaksi. Arseenia esiintyy luonnossa niukasti sen luonnollisessa muodossa. Yleensä arseeni esiintyy mineraaliyhdisteissä kuten realgaarissa tai auripigmenttinä. Niistä molemmat ovat arseeni ja rikkiyhdisteitä. Luvun lopussa on kuva arseenista. (KUVA 3). Uskotaan että ensimmäisenä arseenin osasi eristää Albert mag-nus vuonna 1250. (Stwerka 2012, 104–105.)

Arseenin nimi tulee todennäköisesti auripigmentin latinankielisestä nimestä arsenicum, jota käytettiin yleisesti tuottamaan keltaista väriä. Arseeni otetaan talteen esimerkiksi auripigmentistä polttamalla se arseenioksidiksi, jonka jälkeen se lämmitetään hiilellä, jolloin happi poistuu. Arseenioksidi on valkoinen ja kiteinen, jota kutsutaan nimillä valkoinen arseeni tai arseenitrioksidi. Tässä muodossaan se on erittäin myrkyllinen. Sitä käytetään hävittämään rikkakasveja ja tuhoamaan hyönteisiä pelloilta. Arseenia on käytetty ennen aikaan myös murhavälineenä. Se on erittäin myrkyllistä ja sitä ei ole pystytty havaitsemaan ruumiista. Arseeni on vaarallinen metalli ja sen johdosta arseeni päästöjä seurataan, jonka takia se

myös on osa tätä opinnäytetyötä. Vain 0,1 grammaa arseenia voi jo tappaa ihmisen. (Stwerka 2012, 104-105.)

Arseenista on nykypäivänä tullut merkittävä materiaali puolijohde-elektroniikka teollisuudessa. Pii ja germanium seoksiin lisätään pieniä määriä arseenia, josta voidaan tehdä transistoreja. Arseeni voidaan yhdistää galliumin kanssa, jolloin saadaan galliumarsenidia (GaAs), jota käytetään muuttamaan sähkö suoraan valoksi. Sitä käytetään yleisesti valoa emittoivissa ledeissä ja diodeissa. (Stwerka 2012, 105.)



KUVA 3. Arseeni (Taylor 2015.)

### 3.3 Elohopea (Hg)

Elohopea on ainoa metalli, joka on nestemäinen huoneenlämmössä (KUVA 4). Sen sulamispiste on  $-38,9\text{ °C}$  ja kiehumispiste  $357\text{ °C}$ . Elohopea on erittäin raskas metalli. Sen tiheys on  $13,534 \cdot 10^3\text{ kg/m}^3$  ja sähkönjohtokyky  $1 \times 10^6\text{ S/m}$ . Se on väriltään hopeanvalkoinen, josta sille annettu nimi quicksilver tulee. Sen kemiallinen merkki on Hg ja järjestysluku jaksollisessa järjestelmässä on 80. Elohopea toimii hyvin sähkönjohtimena, mutta toisin kuin useimmat muut metallit, se ei ole hyvä johtamaan lämpöä. (Stwerka 2012, 181.)

Elohopeaa esiintyy harvoin puhtaana metallina luonnossa. Pääasiallinen malmi, josta elohopea otetaan talteen, on sinooperi eli elohopeasulfidi (HgS). Sitä esiintyy pääasiallisesti Espanjassa ja Italiassa. Elohopea otetaan talteen sinooperista pasuttamalla malmia ja kondensoimalla malmista irtoava elohopea-

höyry. Elohopea on erittäin myrkyllinen metalli ja sen käyttöä pyritään koko ajan vähentämään. Kotitaloudesta elohopeaa on löytynyt muun muassa lämpömittareista, barometreistä, termostaateista ja loisteputkista. Elohopeamillimetriä (mmHg) käytetään paineen yksikkönä. Teollisuudessa taas elohopeaa on löytynyt muun muassa diffuusiopumpuista ja elohopeahöyrylampuista. Elohopeaa käytetään myös kullan rikastamisessa. Kulta liuotetaan elohopeaan, josta muodostuu amalgaamia. Amalgaamia kuumennetaan, jolloin elohopea höyrystyy ja jäljelle jää puhdas kulta. Elohopea otetaan talteen ja sitä voidaan käyttää uudelleen. Tätä menetelmää tosin ei käytetä yleisesti sen haitallisuuden vuoksi. (Stwerka 2012, 181.)

Kuten edellä on mainittukin niin elohopea ja sen yhdisteet ovat erittäin myrkyllisiä. Sen takia monet elohopeaa sisältävät yhdisteet ovatkin kielletty teollisuudessa ja maataloudessa. Kuten monet raskasmetallit, elohopea yhdistyy kemiallisesti kehon entsyymeihin, jolloin ne menettävät kyvyn toimia katalyyttina kehon elintoiminnoille. Se imeytyy kehoon helposti maha- ja suolistokanavista ja jopa ihon kautta. Elohopea myös höyrystyy helposti, jolloin on pidettävä huolta, ettei höyryjä hengitä. Höyrystyneenä se on, jopa vielä myrkyllisempää kuin metallisena. Elohopea toimii kumulatiivisena myrkkynä, mikä tarkoittaa, että pitkään imeytyneet pienet määrät kerääntyvät kehossa ja voivat lopulta muuttua vaaralliseksi. (Stwerka 2012, 182–183.)



KUVA 4. Nestemäinen elohopea (Rowlatt 2013.)

### 3.4 Kadmium (Cd)

Kadmium on hopean värinen ja erittäin pehmeä metalli. Sitä pystyy leikkaamaan veitsellä. Sen kemiallinen merkki on Cd ja järjestysluku jaksollisessa järjestelmässä on 48. Sen kemialliset ominaisuudet vastaava melko hyvin sinkkiä (Zn) Sen sähkönjohtokyky on  $1,4 \cdot 10^7$  S/m ja tiheys  $8,65 \cdot 10^3$  kg/m<sup>3</sup>. Kadmiumin melko harvinainen metalli. Se on hyvä johtamaan sähköä. Kadmiumin sulamispiste on 321°C:ssa ja kiehumispiste 767°C:ssa. Pääasiallinen malmi, josta kadmium saadaan, on kadmiumsulfidi. Sinkkimalmit sisältävät runsaasti kadmiumia, joten sitä otetaan talteen sinkinjalostusprosessin sivutuotteena. Kadmiumin löysi Friedrich Stromeyer vuonna 1817. (Stwerka 2012, 130.)

Kadmiumia on ennen käytetty muun muassa teräksen galvanoinnissa estämään sen ruostuminen. Teräksen galvanointiin käytetään nykyään sinkkiä, koska se on vähemmän haitallista ympäristölle ja ihmisille ja se on paljon halvempi metalli. Teräksen galvanointi kadmiumilla on aiheuttanut monien järvien ja jokien pilaantumisen. Tupakanlehdet sisältävät myös pieniä määriä kadmiumia. Kadmiumia käytetään paljon akkuteollisuudessa. Tosin nikkelikadmiumakut ovat nykyään kielletty kuluttajatuotteissa sen ollessa haitallista terveydelle ja ympäristölle. Kadmiumia käytetään myös keltaisena tai punaisena värinä maaleissa. Kuvassa viisi on esitetty metallista kadmiumia (KUVA 5). (Stwerka 2012, 130.)



KUVA 5. Kadmium (Images of elements 2016.)

### 3.5 Mangaani (Mn)

Mangaani on väriltään harmaanvalkoinen ja kova metalli. Sen kemiallinen merkki on Mn ja sen järjestysluku on jaksollisessa järjestelmässä 25. Sen sähkönjohtokyky on  $6,2 \cdot 10^5$  S/m ja tiheys  $7,21 \cdot 10^3$  kg/m<sup>3</sup>. Sen ominaisuudet vastaavat hyvin pitkälti raudan ominaisuuksia. Se syöpyy samalla tavalla kuin rautakin kosteassa ilmassa. Mangaania ei esiinny puhtaana metallina luonnossa. Se esiintyy yleensä hapen kanssa pyrolusiittina eli mangaanioksidina (MnO<sub>2</sub>) (KUVA 6). Mangaanin löysi Carl Wilhelm Scheele vuonna 1744 ja se sai nimensä latinalaisesta sanasta magnes, joka tarkoittaa magneettia, koska pyrolusiitilla on magneettisia ominaisuuksia. Mangaania louhitaan muun muassa Etelä-Afrikassa ja Intiassa. (Stwerka 2012, 87.)

Teräksen valmistuksessa mangaania käytetään tekemään teräksestä kovempaa, jolloin se kestää paremmin iskuja. Ominaisuuksiensa johdosta sitä käytetään pankkiholveissa, aseiden piipuissa, junaradan kiskoissa ja maansiirtolaitteissa. Mangaania sekoitetaan myös alumiiniin ja magnesiumiin lisäämään niiden korroosionkestävyyttä, lujuutta ja kovuutta. Yksi yleisimmistä mangaaniyhdisteistä on kaliumpermanganaatti (KMnO<sub>4</sub>), jota käytetään muun muassa indikaattorina happoliuoksille ja hapettimena elektrolyysissä piirilevyjen valmistuksessa. Kaliumpermanganaatin liuetessa veteen muuttuu se violetin väriiseksi. Kun liuokseen lisätään happoa, sen väri muuttuu vaaleanpunaiseksi. Tätä ilmiötä käytetään indikoimaan hapon tila. Sitä käytetään myös vesien puhdistuksessa ja myrkyllisten kaasujen absorbointiin. (Stwerka 2012, 88.)



KUVA 6. Mangaani (Crypto News Plus 2019.)

### 3.6 Nikkeli (Ni)

Nikkeli on hopeinen metalli, joka on melko hyvä johtamaan sähköä ja lämpöä. Sen kemiallinen merkki on Ni ja sen järjestysluku jaksollisessa järjestelmässä on 28. Nikkelin sähkönjohtokyky on  $1,4 \times 10^7$  S/m ja tiheys  $8,908 \cdot 10^3$  kg/m<sup>3</sup>. Nikkelin sulamispiste ja kiehumispiste ovat erittäin korkeat. Nikkeli sulaa 1455°C:ssa ja kiehuu 2913°C:ssa. Nikkeli on huoneenlämmössä ferromagneettinen metalli. Nikkeliä löytyy pääasiallisesti malmista nimeltä milleriitti (NiS), joka on nikkelisulfidi mineraali. Nikkeliä pidetään melko harvinaisena metallina, vaikka maapallon keskustan uskotaan olevan suurimmaksi osaksi nikkeliä ja rautaa. Tämä voi selittääkin miksi meteoriiteista löytyy usein nikkeliä. Ne uskotaan olevan muodostunut yhtä aikaa maapallon kanssa. Kuvassa seitsemän on esitetty nikkeliä (KUVA 7). (Stwerka 2012, 94.)

Nikkeliyhdisteet ovat olleet tiedossa jo muinaisista ajoista asti, mutta ensimmäisenä nikkelin puhtaana metallina eristi ruotsalainen kemisti nimeltä Axel Fredrik Cronstedt vuonna 1751. Nikkeli on saksalainen sana saatanalle ja sitä on kutsuttu kupfernickeliksi tai saatanan kupariksi. Nikkeli on hyvä kestämaan korroosiota ja sitä käytetäänkin seosaineena muihin metalleihin tuomaan korroosion kestävyttä. Nikkelikromi on tuttu metalliseos, jota käytetään leivänpaahdimien ja sähköuunien lämmityselementtien valmistukseen. Nikkelikromin korkea sähkövastus yhdistettynä sen korkeaan sulamispisteeseen tekevät siitä erittäin tehokkaan seoksen muuttamaan sähköenergia lämpöenergiaksi. Yhdysvaltain viiden sentin kolikkoa kutsutaan nikkeliiksi, vaikka se sisältääkin sitä vain noin 25%. Se on pääasiallisesti kuparia. Nikkeliä käytetään esimerkiksi nikkelimetallihydridiakuissa (NiMH). (Stwerka 2012, 95.)



KUVA 7. Nikkeli (Mining technology 2019.)

## 4 ONLINE MITTALAITTEET JA TOIMITTAJAT

Tässä luvussa käsitellään mittalaitetoimittajia ja niiden laitteistoja. Luvussa kerrotaan yleistä tietoa toimittajista ja perehdytään tarkemmin niiden tuottamiin laitteistoihin ja toimintaan. Tässä työssä tarkastellaan kolmea eri toimittajaa. Toimittajat ovat Sensmet Oy Oulusta, EHP Enviroment Oy, joka toimii myös Oulusta käsin ja Timegate Instruments Oy, joka toimii edellä mainittujen lisäksi myös Oulussa.

### 4.1 Sensmet Oy, Sensmet $\mu$ DOES (Micro-discharge optical emission spectroscopy)

Sensmet Oy on perustettu vuonna 2017 ja sen pääkonttori sijaitsee Oulussa. Yritys on keskittynyt mikropurkausanalyysiteknologiaan ja sen sovelluskehitykseen, jota se on tutkinut useampien vuosien ajan. Sensmetin tiimillä on laaja kokemus teollisuuden mittauksista ja tuotekehityksestä. Yritys rakentaa parhaillaan strategisia kumppanuussuhteita, jotta he voivat edetä vesiprosessien optimoinnissa valituilla teollisuuden aloilla. Heidän tuoterepertuaaristaan löytyy jatkuvatoiminen monimetallivesianalyysilaitteisto, jossa käytetään vallankumouksellista Sensmetin  $\mu$ DOES- Micro-discharge optical emission spectroscopy. (Sensmet Oy 2019, About us.)

Sensmet on tehnyt analyttisen läpimurron kehittämällä uutta micro-discharge optical emission spectroscopy  $\mu$ DOES-teknologiaa, joka mahdollistaa monimetallien reaaliaikaisen analyysin vesipitoisista näytteistä.  $\mu$ DOES monimetallianalyysilaitteiston ytimessä on patentoitu mittauskenno, joka käyttää suoraan vesipitoiseen näytteeseen muodostunutta mikropurkausta. Mittauksen aikana näytteen molekyyli analyysit erotetaan ensin atomeiksi, joka mahdollistaa atomien virittymisen niiden korkeammalle elektronitasolle. Palattuaan perustilaansa atomit vapauttavat ylimääräisen energiansa säteilemällä optista säteilyä, josta emissiospektrin analyysi paljastaa kunkin näytteen alkuainekoostumuksen ja pitoisuuden reaaliajassa. (Sensmet Oy 2019, Products and Services.)

Laitteella pystytään havaitsemaan 29 erilaista alkuainetta (KUVA 8), joista esimerkkinä voidaan ottaa tässä työssä tarvittavat alkuaineet, kuten kadmium, elohopea, nikkeli ja mangaani. Laitteella ei pystytä havaitsemaan arseenia ja antimonia.







KUVA 9. Laite ja laitteen analysointi dataa (Sensmet Oy 2019, Products and Services)

#### 4.2 EHP Environment Oy, Meoline MEO+ (Voltammetria)

EHP Environmentin toiminta on aloitettu jo 1990-luvun alussa, kun se alkoi kehittämään langattomia mittaus asemia jatkuvalla veden laadun ja määrän mittaamiselle ja he myös julkaisivat ensimmäisen version pilvipalvelustaan. Yritys toimittaa asiakkaille luotettavia jatkuvatoimisia ympäristömittausratkaisuja ja korkealaatuista palvelua. Jatkuvatoimisella ympäristömittausteknologialla on tärkeä ja kasvava rooli tulevaisuudessa, ja se on tämän teknologian edelläkävijöitä. Yrityksen tavoitteenaan on olla ensimmäinen akkreditoitu jatkuvatoimisten ympäristömittauspalvelujen toimittaja Suomessa. (EHP Environment Oy 2019, Yritys.)

1990-luvun alussa EHP sai hyödyllisyyspatentin lämpöeristetylle tarkkailukammion, joka oli kehitetty nimenomaan kaatopaikkojen päästöjen ja turpeen tuotannon seuraamiseksi. Yritys on vuosien mittaan kasvanut ja ne ovat kehittäneet erilaisia jatkuvatoimisia mittausratkaisuja ja levinneet useille eri teollisuuden aloille. Tällä hetkellä yritys on tunnetuin jatkuvatoimisten mittalaitteiden toimittaja turve- ja kaivosteollisuudessa Suomessa. (EHP Environment Oy 2019, Yritys.)

Meoline MEO+ on ensimmäinen automattinen online-mittauslaite (KUVA 10), joka on myös nopea, luotettava ja melko autonominen. Laite käyttää alkuaineiden havaitsemiseen sähkökemiallista voltammetriaa. Perinteiset laboratoriomittaukset ovat hitaita ja tulokset ovat valmiita yli 48 tunnin kuluttua.

Tuntien tai päivien viivästyminen nousseiden päästöjen havaitsemisesta ympäristöön voi aiheuttaa merkittäviä ja jopa korjaamattomia ongelmia luontoon tai terveydelle. Sen lisäksi ne aiheuttavat kalliita korjausoperaatioita ja imagon menetyksiä. (Meoline Oy 2016, Meoline brochure.)

MEO+ laitteen mittausperiaate on sähkökemiallinen voltammetria. Mittausanturivirhe johtuu yleensä anturin likaantumisesta, mutta tämä laite on suunniteltu siten, että se pitää anturin puhtaana ja estää anturi likaantumisen. Anturi on helppo asentaa, koska se ei tarvitse erillistä kaapelointia, kotelointia tai suojausta. Laite voi kellua mitattavassa nesteessä tai näyte voidaan ottaa suoraan linjasta. Laite toimii akun voimalla, jota voidaan ladata vihreällä energialla, kuten tuuli tai aurinkovoimalla. Laitteella on mahdollista lähettää mittausdata langattomasti ja laitetta voi käyttää verkkopohjaisella käyttöliittymällä. Laitteen tuloksia, diagnooseja ja mittausparametrejä voidaan käyttää ja muuttaa etänä. (Meoline Oy 2016, Meoline brochure.)

Laite ei vaadi erillisiä kaasuja tai kemikaaleja, jotta se voi analysoida näytteitä. Tämä yhdistettynä pitkään huoltoväliin, joka on noin kuukausi, saa aikaan sen, että se on halpa käyttökustannuksiltaan. Laitteella pystytään esitteen mukaan havaitsemaan monia alkuaineita, jotka ovat kupari, lyijy, sinkki, nikkeli ja elohopea. Todellisuudessa laitteella pystytään pitkäkestoisesti havaitsemaan vain sinkkiä, kuparia ja nikkeliä. Tätä työtä ajatellen laite pystyisi havaitsemaan vain yhden alkuaineen, joka on tälle työlle merkityksellinen, joka on nikkeli. Laite on nopea hoitamaan analysoinnin, sen kestäessä viidestä kahteenkymmeneen minuuttiin. Laite pystyy havaitsemaan alkuainepitoisuuksia 1 µg/l aina 500 µg/l asti. Sovelluksia, jossa laitetta voidaan käyttää, on useita, kuten järvien ja jokien seuranta, juomaveden laadun seuranta tai kaivostoiminta, joka on tärkein kohta ajatellen tätä työtä. (Meoline Oy 2016, Meoline brochure.)



KUVA 10. Meoline MEO+ laite (Meoline Oy 2016, Meoline brochure)

### 4.3 Timegate instrument Oy, Aikaerotteinen Raman spektroskopia

Timegate instrument Oy:lla on vahva tieteellinen tausta ja tuntemus t&k:sta ja innovaatioista. Yritys on perustettu vuonna 2014. Perustajajäsenet ovat kehittäneet ja patentoineet aikaerotteisen Raman innovaation, jonka he ovat myös kaupallistaneet. Yrityksen henkilöstöllä on paljon kokemusta spektroskopiasta, tutkimuksesta, lääkealasta, kaivosteollisuudesta, PAT ja datasovelluksista. He haluavat levittää aikaerotuksen iloa ja varmistaa, että se on käytettävissä kaikille, jotka haluavat saada enemmän hyötyä heidän materiaalianalyseistään. (Timegate Instruments Oy 2019, Who we are.)

Aikaerotteinen Raman spektroskopia mahdollistaa jatkuvat, tukevat, tuhoutumattomat ja koskemattomat mittaukset kiinteistä aineista, lietteistä sekä nesteistä. Sitä käytetään yhä useampiin PAT-sovelluksiin. Laitteen tiedot kerätään valaisemalla näytettä laserilla ja keräämällä hajaantuneet fotonit. Raman Fotonit, jotka ovat hajaantuneet tarjoavat polymorfisia, mineralogisia ja koostumuksellista tietoa.

Aikaerotteinen Raman mahdollistaa kvantitatiiviset sekä kvalitatiiviset mittaukset. Kynämäinen anturi, jota käytetään näytteen valaisemiseen sekä tiedonkeruuseen voidaan asentaa useimpiin prosessivaiheisiin. (Timegate Instruments Oy 2019, On-line Monitoring for Mineral Processes.)

## 5 LAITTEIDEN VERTAILU JA YHTEENVETO

Tässä luvussa kerrotaan kootusti jokaisen laitteen ja menetelmän hyvät ja huonot puolet. Viimeisessä osiossa tätä kappaletta tehdään yhteenveto.

### 5.1 Sensmet $\mu$ DOES, micro-discharge optical emission spectroscopy

Tällä laitteella on suurin määrä eri alkuaineita, joita sillä pystytään analysoimaan. Eri alkuaineita oli jopa 29 kappaletta. Tässä työssä keskityttiin kuuteen alkuaineeseen, jotka olivat antimoni, arseeni, elohopea, kadmium, mangaani ja nikkeli. Sensmetin laitteella pystytään näistä kuudesta alkuaineesta analysoimaan elohopea, kadmium, mangaani ja nikkeli, joten antimonia tai arseenia se ei pysty analysoimaan. Laitteella päästään niinkin pieniin pitoisuuksiin kuin alle 0,1 ppm. Laitteen hyviä puolia on myös sen nopeus analysoida näytteet. Tavallinen analysointisykli on tällä laitteella vain 5 minuutista 30 minuuttiin. Tässä ajassa laite ottaa näytteen ja analysoi sen, jonka jälkeen se lähettää tiedot eteenpäin.

Laite on myös täysin automaattinen, joten ainoaksi työksi laitteelle jää huoltotoimet, jotka ovat harvassa. Laite hoitaa itsenäisesti jopa kalibroinnin ja anturin puhdistamisen. Laite on todella halpa käyttökustannuksiltaan, johtuen sen harvoin tapahtuvista huoltotoimista ja laite ei vaadi näytteen lisäksi mitään muita kalliita kemikaaleja tai kaasuja, kuten argonia. Laite on myös ympäristöystävällinen, koska se kuluttaa keskimäärin vain 200 wattia sähköä. Laitteella voidaan lähettää sen tuottama mittausdata langattomasti eteenpäin.

### 5.2 Meoline MEO+, voltammetria

Meoline MEO+ laitteen hyviä puolia ovat sen nopeus ja luotettavuus. Se on myös melko autonominen. Kuten edellisen osion Sensmetin laite, niin myös tämä osaa puhdistaa anturin itsekseen. Tämän laitteen yksi parhaista puolista on sen yksinkertainen asennustapa. Laite ei vaadi mitään erillisiä kaapelointeja, kotelointeja tai suojauksia. Laitteen saa tarvittaessa kellumaan näytteeseen tai näyte voidaan ottaa suoraan linjasta. Laite ei vaadi erillisiä kaapelointeja, joten se tarvitsee toimintaansa varten sähköä muuta

kautta kuin kaapelia pitkin. Laitteeseen on integroitu akku, jota ladataan joko aurinko- tai tuulivoimalla. Tämä tekee laitteesta erittäin ympäristöystävällisen.

Laitteella pystytään lähettämään sen analysoima mittausdata langattomasti eteenpäin. Laitteen mittausparametrejä, diagnooseja ja tuloksia voidaan muuttaa ja käyttää etänä. Kuten edellisen osion laite, tämäkään ei vaadi analyysiin mitään erillisiä kemikaaleja tai kaasuja, joten yhdistettynä pitkään huoltoväliin myös tämän käyttökustannukset ovat edulliset. Tällä laitteella voidaan havaita useita eri alkuaineita pitkäkestoisesti, jotka ovat kupari, sinkki ja nikkeli. Näistä on oleellinen vain nikkeli, jos ajatellaan tätä työtä. Kuten alussa mainittiinkin, niin laite on nopea hoitamaan analyysin alusta loppuun. Koko analyysiin syklillä menee 5 minuutista vain noin 20 minuuttia. Laitteella pystyy havaitsemaan alkuainepitoisuuksia 1 µg/l aina 500 µg/l saakka.

### **5.3 Aikaerotteinen Raman spektroskopia**

Olin yhteydessä laitevalmistajaan ja tämä laite todettiin sopimattomaksi tähän työhön. Laite käyttää havaitsemiseen Raman signaalia, joka on heikko signaali. Alkuaineet, kuten työssä esiintyvät metallit, fluoresoivat vahvasti, joka peittää laitteen tarvitsemaa Raman signaalia. Laitteella pystytään havaitsemaan kyllä metallien yhdisteitä, muttei puhtaita metalleja.

### **5.4 Yhteenveto**

Ensimmäisen laitteen, joka on Sensmetin valmistama, hyvänä ja huonona puolena on se, että se pystyy havaitsemaan neljä alkuainetta, joilla oli merkitystä tämän työn suhteen. Ne ovat elohopea, kadmium, mangaani ja nikkeli. Hyvää tässä on se, että se pystyy vertailluista laitteista havaitsemaan eniten tarvittavia alkuaineita, mutta huonona puolena että kaksi alkuainetta, antimoni ja arseeni jäävät havaitsematta. Laitteella voidaan analysoida 0.1 ppm pitoisuuksia näitä alkuaineita.

Sensmetin laitteella on suurin määrä eri alkuaineita, joita sillä pystytään analysoimaan. Eri alkuaineita oli jopa 29 kappaletta. Tässä työssä keskityttiin kuuteen alkuaineeseen, jotka olivat antimoni, arseeni, elohopea, kadmium, mangaani ja nikkeli. Laitteella pystytään näistä kuudesta alkuaineesta analysoimaan

elohopea, kadmium, mangaani ja nikkeli, joten antimonia tai arseenia se ei pysty analysoimaan. Laitteella päästään niinkin pieniin pitoisuuksiin kuin alle 0,1 ppm. Laitteen hyviä puolia on myös sen nopeus analysoida näytteet. Tavallinen analysointisykli on tällä laitteella vain 5 minuutista 30 minuuttiin. Tässä ajassa laite ottaa näytteen ja analysoi sen, jonka jälkeen se lähettää tiedot eteenpäin.

Laite on myös täysin automaattinen, joten ainoaksi työksi laitteelle jää huoltotoimet, jotka ovat harvassa. Laite hoitaa itsenäisesti jopa kalibroinnin ja anturin puhdistamisen. Laite on todella halpa käyttökustannuksiltaan, johtuen sen harvoin tapahtuvista huoltotoimista ja laite ei vaadi näytteen lisäksi mitään muita kalliita kemikaaleja tai kaasuja, kuten argonia. Laite on myös ympäristöystävällinen, koska se kuluttaa keskimäärin vain 200wattia sähköä. Laitteella voidaan lähettää sen tuottama mittausdata langattomasti eteenpäin.

Seuraavassa laitteessa, joka on Meoline MEO+ oli myös monia hyviä puolia. Laitteen yksi parhaista puolista on sen omavaraisuus, kun se ei tarvitse erillisiä kaapelointeja, kotelointeja tai suoja. Laite toimii akunvoimalla, joka ladataan aurinko tai tuulivoimalla. Laitteesta saatu mittausdata voidaan lähettää langattomasti eteenpäin. Laite on myös hyvin autonominen, koska se puhdistaa anturinsa itse ja ei vaadi huoltotoimien lisäksi muita toimenpiteitä. Laite on ympäristöystävällinen vihreän energiansa vuoksi ja koska se ei tarvitse analysointiin näytteen lisäksi muita kemikaaleja tai kaasuja. Laite on myös tämän takia edullinen käyttökustannuksiltaan. Laite on nopea ja luotettava. Näytteen ottoon, analysointiin ja lähettämiseen menee aikaa 5 minuutista 20 minuuttiin. Laitteella pystytään havaitsemaan vain kolme eri metallia, jotka ovat kupari, sinkki ja nikkeli, joista nikkeli on ainoa tässä työssä seurattava metalli. Laitteella pystytään havaitsemaan alkuainepitoisuuksia 1 µg/l lähtien ja 500 µg/l asti.

Kolmas ja viimeinen laitteisto, joka on Timegate Instruments Oy:n Raman spektroskopia. Se ei valmistajan mukaan soveltunut tähän käyttöön, joten sen hyviä ja huonoja puolia on hankala luetella. Laite ei soveltunut tähän työhön, koska se ei pysty mittaamaan puhtaita alkuaineita. Se pystyy mittaamaan vain alkuaineiden yhdisteitä. Alkuaineet fluoresoivat paljon, joka häiritsee laitteen käyttämää Raman signaalia.

Näistä kolmesta laitteistosta, jotka työssä olivat mukana, lupaavimmalta näyttää Sensmetin Micro-discharge optical emission spectroscopy. Se pystyy mittaamaan melkein jokaista tarvittavaa metallia ja havaitsemaan tarpeeksi pieniä pitoisuuksia. Laitteen helppokäyttöisyys on myös sen yksi parhaista puolista.

## LÄHTEET

- Agnico Eagle Finland Oy. Tietoa meistä. Julkaistu 2019. Saatavissa: <http://agnicoeagle.fi/about-us/>. Viitattu 15.12.2019.
- Agnico Eagle Limited. About Agnico. Julkaistu 2019. Saatavissa: <https://www.agnicoeagle.com/English/about-agnico/default.aspx>. Viitattu 15.12.2019.
- Ahuja, S. 2013. Monitoring water quality. Oxford: Elsevier.
- Crypto News Plus. Manganese Market SWOT Analysis including key players CAP, Meridian Mining, Umicore, Anglo American, Tronox, South32. Julkaistu 2019. Saatavissa: <https://crypto-newsplus.com/2019/11/05/manganese-market-swot-analysis-including-key-players-cap-meridian-mining-umicore-anglo-american-tronox-south32/>. Viitattu 16.12.2019.
- EHP Environment Oy. Yritys. Julkaistu 2019. Saatavissa: <https://www.ehpenvironment.com/yritys/>. Viitattu 12.12.2019.
- Hytönen, K. 1999. Suomen mineraalit. Jyväskylä: Gummerus Kirjapaino Oy. Saatavissa: [http://tupa.gtk.fi/julkaisu/erikoisjulkaisu/ej\\_031.pdf](http://tupa.gtk.fi/julkaisu/erikoisjulkaisu/ej_031.pdf). Viitattu 15.12.2019.
- Images of elements. 48 Cd Cadmium. Julkaistu 2016. Saatavissa: <https://images-of-elements.com/cadmium.php>. Viitattu 01.12.2019.
- Meoline Oy. Meoline brochure. Julkaistu 2016. Saatavissa: <http://www.meoline.fi/>. Viitattu 18.12.2019.
- Mining technology. Philippines' beleaguered nickel sector boosted by Indonesia's upcoming nickel export ban. Julkaistu 2019. Saatavissa: <https://www.mining-technology.com/comment/philippines-beleaguered-nickel-sector-boosted-by-indonesias-upcoming-nickel-export-ban/>. Viitattu 15.12.2019.
- Rowlatt, J. Mercury: A beautiful but poisonous metal. Julkaistu 2013. Saatavissa: <https://www.bbc.com/news/magazine-25130770>. Viitattu 10.11.2019.
- Sensmet Oy. Products and Services, About us. Julkaistu 2019. Saatavissa: <https://www.sensmet.com/services-2/>. Viitattu 17.12.2019.
- Stwertka, A. 2012. A guide to the elements. 3 painos. New York: Oxford University Press, Inc.
- Taylor, A. Adapting to arsenic. Julkaistu 2015. Saatavissa: <https://www.the-scientist.com/no-tebook/adapting-to-arsenic-35391>. Viitattu 01.12.2019.
- Timegate Instruments Oy. Who we are, Applications. Julkaistu 2019. Saatavissa: <https://www.timegate.com/company>. Viitattu 18.12.2019.

Timegate Instruments Oy. On-line Monitoring for Mineral Processes. Julkaistu 2019. Saatavissa: [https://cdn2.hubspot.net/hubfs/3455079/Downloaded%20Material/Case\\_Study\\_Online\\_Mineral\\_Processes.pdf?utm\\_campaign=Download%20On-line%20Monitoring%20for%20Mineral%20Processes&utm\\_source=hs\\_automation&utm\\_medium=email&utm\\_content=67297957&hsenc=p2ANqtz--ctyFEW3498EG7GVmk3U7wQfvAFJ22o5enYR8LXs3m1X326wKWPTQQW5F8Rglbz892GGu-Keyz4ATtxoqIHmf-lbpjIhLmsOMO03cZuSbgM5hGcPXo&\\_hsmi=67297957](https://cdn2.hubspot.net/hubfs/3455079/Downloaded%20Material/Case_Study_Online_Mineral_Processes.pdf?utm_campaign=Download%20On-line%20Monitoring%20for%20Mineral%20Processes&utm_source=hs_automation&utm_medium=email&utm_content=67297957&hsenc=p2ANqtz--ctyFEW3498EG7GVmk3U7wQfvAFJ22o5enYR8LXs3m1X326wKWPTQQW5F8Rglbz892GGu-Keyz4ATtxoqIHmf-lbpjIhLmsOMO03cZuSbgM5hGcPXo&_hsmi=67297957). Viitattu 18.12.2019.

Van der Perk, M. 2014. Soil and water contamination. 2.painos. Lontoo: IWA Publishing.

vanLoon, G. & Duffy, S. 2005. Environmental chemistry. 2.painos. New York: Oxford University Press Inc.