

Marianne Takala

ANODILIEJUN KÄSITTELYN TASETARKASTELU

Kemiantekniikan koulutusohjelma  
Kemiantekniikan suuntautumisvaihtoehto  
2009



## ANODILIEJUN KÄSITTELYN TASETARKASTELU

Takala, Marianne  
Satakunnan ammattikorkeakoulu  
Kemiantekniikan koulutusohjelma  
Toukokuu 2009  
Heikkilä, Jorma  
UDK: 66.02, 661.691  
Sivumäärä: 52

Asiasanat: elektrolyysi, alkuaineanalyysi, jalometallit, seleeni

---

*Tämä opinnäytetyö käsittelee kuparielektrolyysissä muodostuvan anodiliejun prosessin eri vaiheita, alkuainepitoisuuksien ja ajoparametrien muuttumista ajon aikana sekä tasetarkastelua. Aiheena oli myös tutkia, millaiset tekijät vaikuttavat seleenin pasutustulokseen ja onko mahdollista ennalta arvioida seleenin pasutustulosta. Myös anodianalyysien tuloksia tarkasteltiin ja niiden seuraavuutta anodiliejun analyysihin.*

*Opinnäytetyön kokeellisessa osuudessa suunniteltiin jalometallin prosessinhoitajille näytteenotto-ohjeet. Näytteitä otettiin yhteensä kolmesta eri jalometallin prosessivaiheesta, joita olivat paineliuotus, sementointi ja pasutusuuni, yhteensä seitsemän eri näytettä per näytesarja. Näytteenottopaikkoja olivat paineliuotus, ennen ja jälkeen sementoinnin, ennen ja jälkeen Se- pasutusuunin sekä kiertoliuoksesta ennen ja jälkeen Se- sementoinnin. Näytesarjoja otettiin 6 kappaletta.*

*Näytteistä tutkittiin alkuainepitoisuuksia, rikkihappopitoisuuksia, röntgen-diffraktioita, partikkelikokoa ja voidaanko visuaalisesti arvioida seleenin määrää pasuttuneesta materiaalista värin perusteella.*

*Anodianalyysien keskiarvoista oli selvästi nähtävissä, että Näytesarja 6 erosi eniten muista näytesarjoista olemalla erityisen epäpuhdasta anodia.*

*Näytesarjojen pasutustuloksissa ei ollut merkittäviä eroja ja ne onnistuivat melko hyvin. Tämän vuoksi päätelmiä oli vaikea tehdä. Seuratuilla parametreilla ei kuitenkaan näyttänyt olevan vaikutusta tai muutokset niissä eivät olleet riittävän suuria, että vaikutukset olisivat tulleet näkyviin. Samoin visuaalinen arviointi oli vaikeaa, koska pasutukset onnistuivat hyvin ja tulokset olivat melko samanlaisia.*

## MATERIAL BALANCE OF PROCESSING ANODE SLIME

Takala, Marianne

Satakunnan ammattikorkeakoulu, Satakunta University of Applied Sciences

Degree Programme in Chemical Engineering

May 2009

Heikkilä, Jorma

UDC: 66.02, 661.691

Number of pages: 52

Key words: electrolysis, element analysis, precious metals, selenium

---

*The purpose of this thesis was to examine and compare the different stages of processing anode slimes, changes of element contents in slimes, processing parameters and to study material balances. The purpose was also to study, what kind of parameters can influence the results of selenium roasting and if it is possible to estimate the results in the roasting process. Also the influence of anode assay on the analysis of anode slimes was taken into account.*

*In the experimental part of this thesis sampling instructions for the process operators of the Precious Metals plant were made. Samples were collected from the three stages of the process, which are pressure leaching, cementation process for selenium and silver and selenium roasting. Altogether seven different samples were collected per one sampling set. Sampling points were before the pressure leaching, before and after the selenium and silver cementation and before and after the selenium roasting. Samples were also collected from the circulation solution of the selenium-roasting furnace before and after the selenium cementation. Totally six sampling sets were taken.*

*Element contents, sulphuric acid concentrations, X-ray diffractions and particle sizes were analysed. The possibility to estimate the amount of selenium in the roasted product was studied.*

*It was clearly seen from the average anode assays that sampling set 6 differs most from the other sampling sets. In this set the anode material was extraordinarily impure.*

*There were no significant differences in the selenium roasting results and the roastings succeeded quite well. Therefore it was difficult to make conclusions about factors influencing the roasting. Followed parameters did not seem to have effects on the process or the changes were not big enough, so that the effects could be seen. Also visual estimation was difficult, because the roastings were successful and the results were quite similar.*

## SISÄLLYS

1	JOHDANTO.....	6
2	NEW BOLIDEN .....	6
2.1	Harjavallan sulatto .....	7
2.2	Porin kuparielektrolyysi.....	8
3	PORIN JALOMETALLIPROSESSI .....	10
4	LIEJUN KÄSITTELYN PÄÄKOMPONENTIT JA –REAKTIOT.....	11
4.1	Autoklaaviliuotuksen pääkomponentit ja –reaktiot.....	11
4.1.1	Kupari .....	11
4.1.2	Arseeni.....	12
4.1.3	Antimoni.....	13
4.1.4	Vismutti .....	13
4.1.5	Nikkeli .....	14
4.1.6	Telluuri .....	15
4.1.7	Seeleni .....	16
4.1.8	Hopea .....	17
4.2	Seleenin pasutuksen pääreaktiot.....	17
5	TYÖN SUORITUS .....	19
5.1	Näytteenotto- ja valmisteluohjeet.....	19
5.1.1	Paineliuotusnäytteet.....	20
5.1.2	Näytteet ennen ja jälkeen sementoinnin .....	21
5.1.3	Näytteet ennen ja jälkeen Se- pasutusuunin .....	21
5.1.4	Kiertoliuosnäytteet.....	22
5.2	Näytteiden käsittely ennen analysointia .....	22
5.2.1	Liuosnäytteet.....	22
5.2.2	Sakkanäytteet.....	23
5.3	Liuosnäytteiden analysointi.....	24
5.4	Sakkanäytteiden analysointi .....	24
6	TULOKSET .....	25
6.1	Anodianalyysitulokset .....	25
6.2	Näytteiden analyysitulokset .....	26
6.2.1	Seleenipitoisuudet.....	26
6.2.2	Kuparipitoisuudet .....	27
6.2.3	Hopeapitoisuudet .....	28
6.2.4	Arseenipitoisuudet .....	29

6.2.5 Vismuttipitoisuudet .....	30
6.2.6 Antimonipitoisuudet .....	31
6.3 Rikkihappopitoisuudet paineliuotuksessa .....	32
6.4 Eri näytesarjojen prosessimuuttajat.....	33
6.5 Massataseet.....	35
6.6 Röntgendiffraktiot .....	38
6.7 Partikkelikokoanalyysit .....	39
6.8 Pasutetun tavaran kuvat.....	42
7 TULOSTEN TARKASTELUA JA VIRHEARVIOINTIA.....	44
8 LASKUESIMERKIT .....	49
8.1 Näytesarjojen rikkihappopitoisuudet.....	49
8.2 Redox-potentiaalin muutos.....	50
8.3 Massataseet.....	50
8.4 Liukoisuusprosentit paineliuotuksessa .....	50
8.5 Seleenin poistoprosentti pasutuksessa.....	51
LÄHTEET .....	52
LIITTEET	

## 1 JOHDANTO

Tämä opinnäytetyö käsitteli anodiliejun käsittelyn eri vaiheita, alkuainepitoisuuksien ja ajoparametrien muuttumista ajon aikana sekä tasetarkastelua. Työssä tutkittiin erilaisten analyysimenetelmien sopivuutta Boliden Harjavalta Oy:n Porin kuparielektrolyysin jalometalliprosessiin ja vertailtiin niitä toisiinsa. Samalla luotiin selkeä systeemi, jonka mukaan näytteet voidaan tulevaisuudessakin ottaa ja analysoida.

Tarkoituksena oli myös pyrkiä selvittämään, millaiset tekijät vaikuttavat seleenin pasutustulokseen. Tarkoituksena oli selvittää, onko mahdollista ennalta arvioida seleenin pasutustulosta ja voiko visuaalisesti arvioida seleenin määrää pasuttuneesta tavarasta värin perusteella.

Myös analysoitujen anodien alkuainepitoisuuksiin tutustuttiin ja pyrittiin löytämään yhdenmukaisuuksia anodiliejun käyttäytymiseen jalometalliprosessissa.

## 2 NEW BOLIDEN

New Boliden syntyi vuonna 2004, kun suomalaisen Outokummun ja ruotsalaisen Bolidenin sinkin ja kuparin kaivos- ja sulattotoiminnot yhdistettiin. Yhtiöllä on toimintaa Ruotsissa, Suomessa, Norjassa ja Irlannissa ja se on yksi maailman johtavista kaivos- ja sulattoyrityksistä. Markkinointi, sulatot ja kaivokset ovat kolme yhtiön liiketoiminta-

aluetta. New Boliden keskittyy pääasiassa kuparin, sinkin, lyijyn, hopean ja kullan tuotantoon. /1/

Työntekijöitä New Bolidenilla on noin 4500 ja konsernin liikevaihto on vuosittain n. 3,6 miljardia euroa. Suomessa konserniin kuuluvat Boliden Kokkola Oy ja Boliden Harjavalta Oy. /1/

Boliden Harjavalta Oy:llä on kaksi tuotantolaitosta – Harjavallan sulatto, jossa valmistetaan kuparianodeja, ja Porin kuparielektrolyysi, jossa kuparianodit jatkojalostetaan kuparikatodeiksi. Harjavallassa sulatetaan myös nikkelikasteita tollausperiaatteella. /1/ Yhtiön henkilöstömäärä on noin 400 (joulukuussa 2008).

Yhtiön pitkä ja ansiokas historia alkaa ensimmäisen kuparisulaton perustamisesta Itä-Suomeen Imatralle vuonna 1936. Sulatto siirrettiin sieltä Harjavaltaan toisen maailmansodan loppuvaiheessa. Nykypäivän käytetyin metallien talteensaantimenetelmä, liekkisulatus, kehitettiin ja otettiin käyttöön Harjavallassa vuonna 1949. Porin kuparielektrolyysi on aloittanut toimintansa vuonna 1941. /1/

## 2.1 Harjavallan sulatto

Tehtaan nimelliskapasiteetti on 210 000 tonnia kuparia vuodessa. Suurin osa tuotetusta kuparista valetaan kuparianodeiksi, jotka jatkojalostetaan puhtaiksi kuparikatodeiksi. Poistokaasujen sisältämä rikki otetaan talteen ja valmistetaan rikkituotteiksi. Boliden Harjavallan tollausperiaatteella toimiva nikkelisulatto tuottaa asiakastarpeiden mukaista nikkelikiveä.

## 2.2 Porin kuparielektrolyysi

Kuparianodit kuljetetaan rautateitse Harjavallasta Poriin kuparielektrolyysiin, jossa ne jatkojalostetaan katodeiksi. Kuparielektrolyysin vuotuinen nimelliskapasiteetti on 155 000 tonnia. Katodikuparin lisäksi kuparielektrolyysi tuottaa mm. kultaa ja hopeaa. /1/

Elektrolyysihalli koostuu 28 tuotantoallasryhmästä. Elektrolyysissä tapahtui suuri muutos vuonna 2007, kun kuparisten siemenlevykatodien käytöstä siirryttiin haponkestävästä teräksestä valmistettujen kestokatodien käyttöön. Uudistusprojektin myötä myös joidenkin allasryhmien tuotantoaltaita uusittiin. Tämän lisäksi siemenlevyjä tuottaneet ryhmät sulautettiin mukaan tuotantoon, jolloin tuotantoaltaiden määrä nousi 692 altaasta 776:een. Laajennuksen jälkeen Porin kuparielektrolyysin katodituotanto nousi 127 000 tonnista 155 000 tonniin. /2/

Aikaisemmin jokainen tuotantoallas sisälsi 30 anodia ja 31 katodia. Elektrodit olivat jaoteltu altaisiin 112 mm:n välein. Kun siirryttiin käyttämään kestokatodeja, elektrodien jaotteluväli pieneni 98 mm:iin. Jaotteluvälin pienentyminen mahdollisti useamman anodin ja katodin sijoittamisen tuotantoaltaaseen. Uutta jaottelua käytettäessä altaisiin sijoitetaan 35 anodia ja 34 katodia. /2/

Kestokatodien käyttöönoton yhteydessä katodien pesukone, siemenlevykone ja siemenlevyjen irrotuskone poistuivat käytöstä ja tilalle tuli kestokatodien käsittelyyn tarkoitettu irrotuskone eli strippauskone. Irrotuskoneelle tulevat katodit pestään huolellisesti puhtaalla lauhteella, jonka jälkeen kestokatodin pinnalle muodostunut katodikupari erotetaan emälevyistä irti. Irrotetun katodikuparilevyn puoliskojen yläosat ovat irti toisistaan, mutta alaosastaan ne ovat kasvaneet yhteen. Katodien irrotuskoneella kuparilevyjen yläosat voidaan niitata kupariniiteillä yhteen, jolloin muodostuu yhtenevä kuparilevy. Tästä käytetään nimitystä TACO- katodi. /2/

Katodien kemiallinen puhtausaste todennetaan ennen nostoa otetuista



katodinäytteistä ja niiden fyysinen laatu silmämääräisesti niputtamisen yhteydessä. Näiden toimenpiteiden jälkeen puhdas katodikupari on valmis myyntiin. /2/

Anodien tärkein muuttuva tekijä on laatu. Uuden jaotteluvälin vuoksi anodien pintojen tasaisuus on erittäin tärkeää. Tämä varmistetaan anodien käsittelykoneella, jolla anodien korvakkeet tarvittaessa suoristetaan ja niitä jyrsitään korvakkeiden alapinnalta hyvän kontaktipinnan aikaansaamiseksi. Lisäksi anodit punnitaan ja paksuus mitataan useista eri kohdista. Anodeille on määritelty tietyt paksuusparametrit, jotka tulee täyttää. /2/. Mikäli anodi ei täytä näitä parametreja, se toimitetaan uudelleen sulatettavaksi. Anodien kemiallisen laadun valvontaan on laadittu oma spesifikaatio tärkeimpien epäpuhtauksien osalta.

Uudistuksen jälkeen anodien fyysiset ominaisuudet ovat samat kuin konsernin toisessa elektrolyysissä (Rönnskär, Ruotsi). Samat fyysiset ominaisuudet mahdollistavat sekä Rönnskärissä, että Harjavallassa valettujen anodien käytön konsernin molemmissa elektrolyyseissä. /2/

Merkittävimmät epäpuhtaudet anodeissa ovat hopea (Ag), arseeni (As), kulta (Au), vismutti (Bi), nikkeli (Ni), lyijy (Pb), antimoni (Sb), seleeni (Se) ja telluuri (Te). /3/ Niiden pääsy katodikupariin pyritään estämään mahdollisimman hyvin ja toisaalta ne pyritään ottamaan mahdollisimman hyvin talteen.

Seleeni ja telluuri esiintyvät anodeissa kupariyhdisteinä; kupariselenidinä ( $\text{Cu}_2\text{Se}$ ) ja kuparitelluridina ( $\text{Cu}_2\text{Te}$ ). Lyijy esiintyy anodeissa metallisena lyijynä ja lyijyoksidina ( $\text{PbO}$ ). /3/ Nämä yhdisteet reagoivat edelleen elektrolyysin aikana, jolloin anodiliejusta löytyy lyijysulfaattia sekä kuparihopeaselenidejä.

Lähinnä arseenia ja nikkeliä liukenee runsaasti elektrolyyttiin. Liiallinen esiintyminen elektrolyytissä ja epäpuhtauksina katodeissa pyritään ehkäisemään poistamalla elektrolyyttiä liuospuhdistukseen. /3/

### 3 PORIN JALOMETALLIPROSESSI

Elektrolyysialtaiden pohjalle laskeutuvaa anodiliejua käsitellään jalometallien suhteen eri prosessivaiheissa. Ensimmäiseksi poistetaan suurin osa liejussa olevasta kuparista ja nikkelistä paineliuotuksella. Hapen virtaus autoklaaviin on n. 50kg/h. Paineliuotuksen jälkeen seleeni poistetaan pasuttamalla kiertoilmaunissa, jonka jälkeen seleenivapaa lieju syötetään Trof-konvertterille (trof = tilting rotating oxy-fuel furnace). Trof-konvertterilla lieju sulatetaan ja siihen lisätään kuonaa muodostavia kemikaaleja. Kuonanpoiston jälkeen Doré-metalli valetaan Doré-anodeiksi. /4/

Doré-anodit liuotetaan hopeaelektrolyysissä sähkövirran avulla. Hopea pelkistyy katodille kidehopeana, joka pestään, sulatetaan ja rakeistetaan hopearakeiksi. Osasta kidehopeaa valmistetaan hopeanitraattia. Kulta- ja platinametallit eivät liukene hopeaelektrolyysissä, jolloin ne muodostavat anodiliejua. Lieju kerätään anodipusseihin, ja liuotetaan suolahappoon vetyperoksidilla hapettaen. Kulta pelkistetään liuoksesta kulta-pulverina, joka sulatetaan ja valetaan harkoiksi. Kullanpelkistyksen jälkeen platinametallit pelkistetään epäpuhtaana PGM-rikasteena. /4/

Porin kuparielektrolyysin jalometalliosasto tuotti vuonna 2007 33,2 t hopeaa, 2800 kg kultaa sekä 70,5 t seleeniä(2006). /1/

## 4 LIEJUN KÄSITTELYN PÄÄKOMONENTIT JA –REAKTIOT

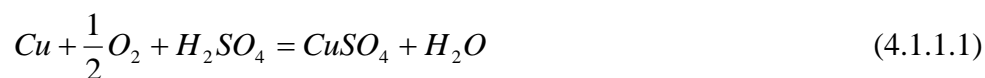
### 4.1 Autoklaaviliuotuksen pääkomponentit ja –reaktiot

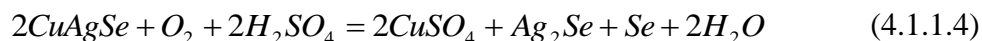
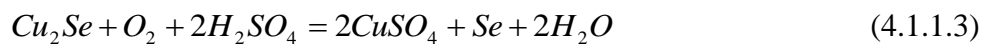
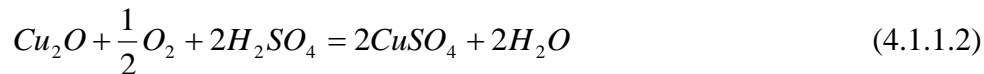
#### 4.1.1 Kupari

Kupari (lat. cuprum) on alkuaine, jonka kemiallinen merkki on Cu. Sen järjestysluku on 29. Kupari kuuluu metallien ryhmään ja kemiallisen määritelmän mukaan se on jalometalli. Kupari on punaruskeaa, venyvä, pehmeätä ja sitkeätä metallia. Suurin kuparin käyttäjä on nykyisin rakennusteollisuus. Kupari on kemiallisesti varsin passiivinen metalli. Se ei reagoi veden eikä useimpien happojenkaan kanssa. Yleisin kuparilaatu on happikupari, jota käytetään esimerkiksi kuparijohdoissa ja kuparikatoissa. Kuparia seostettaessa tehdään aina kompromissi eri ominaisuuksien välillä. Kuparin sähkön- ja lämmönjohtavuus laskevat aina seostettaessa. /5/

Kuparia esiintyy anodiliejussa kuparioksidina, vaihtelevina kuparihopeaselenideinä ja pieninä määrinä alkuainekuparina. Vallitsevat yhdisteet ovat yleensä kuparioksidi ja -selenidi. Anodiliejun kupariyhdisteiden liuotus voidaan tehdä pitkälti atmosfääriliuotuksena. Nikkelioksidin liuotus autoklaavissa pitää kuitenkin tehdä korkeammassa lämpötilassa. /6/

Kupariyhdisteiden perusreaktiot ovat (kaikki reaktiot ovat eksotermisiä) /6/:





#### 4.1.2 Arseeni

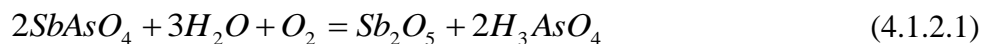
Arseeni (lat. arsenicum) on kemiallinen alkuaine, jonka kemiallinen merkki on As ja järjestysluku 33. Arseeni on myrkyllinen, typpiryhmään kuuluva puolimetalli. Kemiallisesti arseeni muistuttaa edeltäjänsä fosforia niin paljon, että usein korvaa sen biokemiallisissa reaktioissa, ollen siten myrkyllinen. Arseenia esiintyy luonnossa yleisesti. Arseeni ja sen yhdisteet luokitellaan EU direktiivin 67/548/EEC mukaan myrkyiksi ja ympäristölle vaarallisiksi aineiksi. IARC (International Agency for Research on Cancer) määrittelee arseenin ja sen yhdisteet 1. luokan karsinogeeneiksi. EU listaa arseenitrioksidin, arseenipentoksidin ja arseenisuolat 1. luokan karsinogeeneiksi. /7/

Arseeni liukenee pääosin elektrolyyttiin raffinoinnin aikana. Hapetuttuaan elektrolyytissä viisiarvoiseksi, arseeni reagoi antimonin ja vismutin kanssa. Se muodostaa niukka-liukoiset yhdisteet, jotka saostuvat liuoksesta. Nämä yhdisteet ovat antimoniarsenaatti,  $\text{SbAsO}_4$  ja vismuttiarsenaatti  $\text{BiAsO}_4$ . /6/

### 4.1.3 Antimoni

Antimoni (lat. stibium) on alkuaine, jonka kemiallinen merkki on Sb ja järjestysluku 51. Antimoni esiintyy sekä metallisena että epämetallina. Metallinen muoto on hopeanhoh-  
toinen kova ja hauras aine, joka johtaa huonosti sähköä ja lämpöä. Antimoni on käytössä  
lyijy- ja tinametalliseoksissa kovuuden lisäämiseen. Puhtaana antimonia käytetään infra-  
punailmaisimissa ja diodeissa. Antimoni ja sen yhdisteet ovat toisen luokan myrkkyyjä.  
Myrkytys muistuttaa arseenimyrkytystä. /8/

Antimonia saattaa esiintyä anodiliejussa kolmi- ja viisiarvoisina oksideina ja antimoniar-  
senaattina. Olosuhteet autoklaavissa ovat tarpeeksi hapettavat muuttamaan kolmiarvoi-  
nen antimoni viisiarvoiseksi, eli hajottamaan yhdisteen. Tuloksena on niukkaliukoista  
viisiarvoista antimonipentoksidia ja liukoista arseenihappoa. /6/



### 4.1.4 Vismutti

Vismutti (lat. bisemutum) on metallinen alkuaine, jonka järjestysluku on 83 ja kemialli-  
nen merkki Bi. Vismutilla ei ole pysyviä isotooppeja. Luonnon vismutti (Bi-209) on lie-  
västi radioaktiivinen. Vismutti on näöltään tinan tapaista, hieman punertavaa metallin-  
kiiltoista suurina lehtinä kiteytyvää metallia, jota voidaan jauhaa. Olomuodoltaan vis-  
mutti muistuttaa arseenia ja antimonia, mutta on metallinluonteisempi kuin antimoni.

Puhtaana alkuaineena vismutti on melko haurasta. Vismutilla on suuri sähkönvastus ja metalleista elohopean jälkeen alhaisin lämmönjohtavuus. Diamagneettisuus on metalleista vahvin kuten myös Hallin ilmiö. /9/

Kuten antimoni, myös vismutti muodostaa arsenaattia,  $\text{BiAsO}_4$ . Kuitenkaan vismutin olomuodossa ei tapahdu merkittävää muutosta paineliuotuksen aikana, koska kolmiarvoinen vismutti ei hapetu liuotuksen aikana ja liukoisen arseenin pitoisuus kasvaa anti-moniarsenaatin hajoamisen vuoksi. Arseenin puutteen vuoksi vismutti saattaa esiintyä liejussa joko vismuttisulfaattina tai – oksisulfaattina, riippuen liuoksen happamuudesta. Tällöin vismutin pitoisuus kasvaa liuoksessa paineliuotuksen aikana. Autoklaaviliuoksen jäähdytyksen aikana vismuttisulfaatti ja – oksisulfaatti saostuvat liuoksesta. /6/

#### 4.1.5 Nikkeli

Nikkeli (lat. *niccolum*) on rautaryhmään kuuluva ferromagneettinen metallinen alkuaine. Nikkelin kemiallinen merkki on Ni ja sen järjestysluku on 28. Nikkelillä on viisi pysyvää isotooppia. Sitä löydetään luonnosta yleensä sulfidimineraaleista. Nikkeli kestää hyvin syövyttäviä aineita, mutta on terveyden kannalta haitallinen. Sen pölyn hengittäminen saattaa aiheuttaa hengitysteiden syöpää. Höyrynä eli nikkelikarbonsyynä se on tappavaa pieninäkin annoksina. /10/

Nikkelin olomuotoon anodiliejussa vaikuttaa nikkelin, hapen ja antimonin pitoisuus anodissa. Nikkelin olomuoto anodiliejussa määrittelee sen käyttäytymisen liuotuksen aikana. /6/

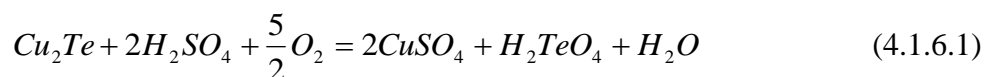
Nikkelioksidia, NiO, muodostuu korkeassa lämpötilassa anodiunissa ja se on erittäin vaikeasti sulava yhdiste. Korkeassa lämpötilassa paineliuotuksen aikana nikkelioksidi liukenee riippuen saavutetusta lämpötilasta autoklaavihapetuksen aikana. /6/

Nikkeli voi reagoida hapen, antimonin ja kuparin kanssa anodiunissa, muodostaen yhdisteen ”Kupferglimmer”, eli  $3\text{Cu}_2\text{O}\cdot 4\text{NiO}\cdot \text{Sb}_2\text{O}_5$ . Tämä yhdiste hajoo hyvin hitaasti liuotuksen aikana. Riippuen prosessin olosuhteista, tämä yhdiste saattaa vaikuttaa merkittävästi kuparin määrään autoklaaviajon jälkeisessä liuoksessa. /6/

#### 4.1.6 Telluuri

Telluuri (lat. tellurium) on alkuaine, jonka kemiallinen merkki Te, järjestysluku 52. Se näyttää tinalta ja muistuttaa kemiallisilta ominaisuuksiltaan seleeniä ja rikkiä. Sitä käytetään pääasiassa metalliseoksissa ja puolijohteissa. Luonnossa telluuri on suhteellisen harvinainen. Kiteisenä telluuri on hopeanvalkoista ja paljaassa muodossaan metallinhoh-toista. Se on haurasta ja helposti murenevaa. Telluuria löytyy joskus puhtaana, mutta useimmin se esiintyy kullan telluridina (kalaveriitti) ja muiden metallien joukossa. Sen pääasiallinen lähde on raakakuparin elektrolyytisessä puhdistuksessa anodiliejuun ker-tyvä telluuri. /11/

Telluuria saattaa esiintyä anodiliejussa alkuainetelluurina, ja kupari- tai hopeaseleeni/telluuri yhdisteinä. Yleensä 10–30% telluurista on niukkaliukoisina hopeayhdisteinä liejussa. Tämä rajoittaa telluurin erottumista liuotuksen aikana. Normaalisti telluuri ha- pettuu kuusiarvoiseksi, jolloin se on liukoinen kuparisulfaatti-rikkihappo- liuotusaineeseen. /6/



Telluuria ei saa jäädä yhtään liuotussuodokseen, jos sitä palautetaan elektrolyyttiseen puhdistukseen, koska telluuri pelkistyy helposti katodin alkuainekuparin kanssa ja aiheuttaa katodituotteen kontaminoitumisen. Koska alle 1ppm telluuria katodissa on haitallista kuparin mekaanisille ominaisuuksille, täytyy palautettavan liuotussuodoksen olla täysin telluurivapaata. Tämä pätee myös seleenille. /6/

#### 4.1.7 Seleen

Seleen (lat. selenium) on alkuaine, jonka kemiallinen merkki on Se ja järjestysluku 34. Seleenillä on kaksi päämuotoa. Rengasrakenteinen allotrooppi on myrkyllinen epämetalli, joka muistuttaa kemiallisesti rikkiä ja telluuria. Seleenin ketjurakenteinen allotrooppi on metallinen ja sitä kutsutaan myös harmaaksi seleeniksi. Seleenin harmaa metallinen muoto johtaa sähköä paremmin valoisassa kuin pimeässä. Seleenä voidaan siis käyttää valonhavainnointidiodeissa. Seleenä löytyy sulfidimalmeista, kuten pyriitistä. /12/

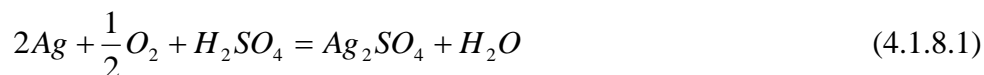
Seleenä esiintyy liejussa kupari- ja hopeaselenideinä, riippuen seleenin määrästä suhteessa hopean määrään liejussa. Liejun liuotuksen olosuhteiden vuoksi vain vähän seleeniä hapettuu ja liukenee. Hapetusolosuhteet eivät ole riittävät seleenin hapettamiseksi kuusiarvoiseksi, joten kaikki liukoisa seleeni on läsnä neliarvoisina yhdisteinä. Yleensä seleenin esiintyminen liuotussuodoksessa on merkki siitä, että hapetusta on jatkettu liian kauan. /6/



#### 4.1.8 Hopea

Hopea (lat. argentum) on siirtymäalkuaineisiin kuuluva metallimainen alkuaine. Hopean kemiallinen merkki on Ag, sen järjestysluku on 47 ja se on jalometalli. Puhdas hopea on valkoinen, kauniisti kiiltävä metalli, joka on kultaa kovempaa, mutta kuparia pehmeämpää. Hopealla on metalleista paras sähkön- ja lämmönjohtokyky. Hopeaa käytetään valokuvauksessa, kolikoissa, aterimissa, peileissä ja elektronisten laitteiden komponenteissa. Hopea on myös yksi yleisimmistä korumetalleista. /13/

Hopeaa esiintyy anodiliejussa selenidiyhdisteinä tai alkuainehopeana, riippuen seleenin ja telluurin määrästä liejussa. Hopean esiintyminen liuoksessa on merkki siitä, että hapetus on jatkunut liian kauan. /6/



#### 4.2 Seleenin pasutuksen pääreaktiot

Seleenin pasutuksessa liejun seleeniyhdisteiden seleeni hapetetaan seleenioksidiksi, joka höyrystyy pasutuslämpötilassa. Perinteisessä sulfatoivassa pasutuksessa käytetään hapetusreagenssina rikkihappoa,  $H_2SO_4$ . Tyypillisiä hapetusreaktioita sulfatoivassa pasutuksessa ovat:

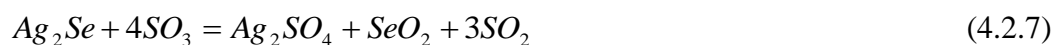
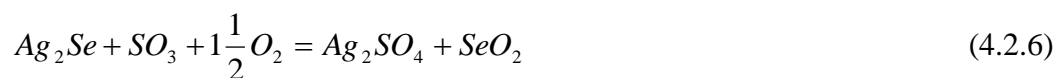




Prosessissa syntyy merkittäviä määriä rikkidioksidia, mutta vain osa tästä rikkidioksidista voidaan käyttää seleenin pelkistysvaiheessa. (Reaktio 4.2.3)

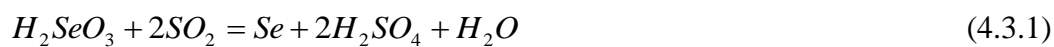


Outokumpu on patentoinut menetelmän, jossa käytetään rikkihapon sijaan hapetusreagenssina happea ja rikkidioksidia. Pasutuksessa tapahtuvat reaktiot:



Etuna tässä prosessissa on mm. pienempi syntyvä rikkidioksidimäärä. /6, 14/

Seleeni on helposti erotettavissa seleenipitoisesta happoliuoksesta rikkidioksidin avulla:

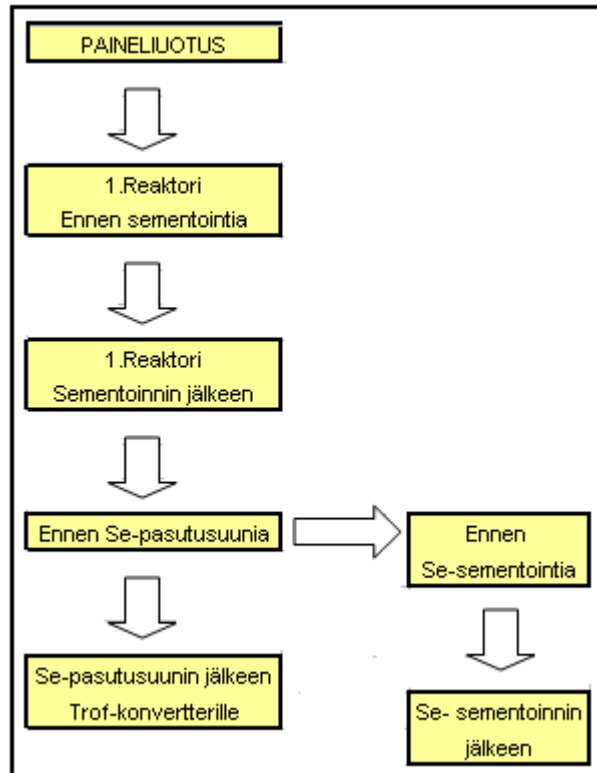


Porin Boliden Harjavalta Oy:n jalometallissa liejun pasutus tapahtuu sähkölämmitteisessä kiertoilmauunissa. Uuniin syötetään ajon aikana happea ja rikkidioksidia. Prosessissa vapautuva kaasu ja vesihöyry imetään ejektorin avulla kiertoliuokseen. Kiertoliuoksena on rikkihappoliuos, joka pumpataan ejektoriin. Seleenin sementointi tehdään raakasementointireaktorissa syöttämällä liuokseen rikkidioksidia. Rikkidioksidin syöttöä jatketaan kiertoliuossäiliöön niin kauan kun seleeniä on liuoksessa.

## 5 TYÖN SUORITUS

### 5.1 Näytteenotto- ja valmisteluohjeet

Työn ensimmäisessä vaiheessa suunniteltiin jalometallin prosessinhoitajille näytteenotto-ohjeet (LIITE 1). Näytteidenottopaikkojen selventämiseksi piirrettiin myös yksinkertainen lohkokaavio (LIITE 4). Näytteitä otettiin yhteensä kolmesta jalometallin prosessivaiheesta, joita olivat paineliuotus, sementointi ja pasutusuuni. Näytteitä otettiin yhteensä seitsemän kappaletta per näytesarja (Kuva 1). Näytteenottopaikkoja olivat paineliuotus, ennen ja jälkeen sementoinnin (sementoinnissa liejusta poistetaan liukoinen hopea ja seleeni), ennen ja jälkeen Se- pasutusuunin sekä kiertoliuos ennen ja jälkeen Se-sementoinnin (edellisestä pasutuksesta aina puolet kiertoliuosta jäljellä). Mitään liuosnäytteitä ei laimennettu näytteenoton yhteydessä, vaan vasta myöhemmässä vaiheessa ennen analysointia. Näytteiden ottaja merkitsi näyteastioihin tarkat näytteenottoajat.



Kuva 1. Näytteidenottovaiheet

### 5.1.1 Paineliuotusnäytteet

Näytteet numero 1 otettiin suoraan autoklaavista, kun lietettä oli sekoitettu muutama tunti, paineen ollessa 1-2 bar:ia. Lietettä kerättiin kahden litran muoviasia lähes täyteen, jonka jälkeen lietteen annettiin laskeutua. Laskeutumisen tapahtuttua kirkkaasta ylitteestä otettiin liuosnäyte 100 millilitran näytepulloon. Liuosnäytettä ei laimennettu tässä vaiheessa. Loput kirkkaasta ylitteestä kaadettiin takaisin autoklaaviin. Astian pohjalle laskeutuneeseen lietteeseen lisättiin runsaasti vettä kiteytymisen ehkäisemiseksi.

### 5.1.2 Näytteet ennen ja jälkeen sementoinnin

Näytteet numero 2 otettiin suoraan sementointisäiliöstä (1. Reaktori) ennen sementointia. Lietettä kerättiin kahden litran muoviasia lähes täyteen, jonka jälkeen lietteen annettiin laskeutua. Kirkkaasta ylitteestä otettiin 100 millilitran näytepulloon liuosnäyte. Loput kirkkaasta osasta kaadettiin takaisin sementointisäiliöön ja astian pohjalle jääneeseen lietteeseen lisättiin runsaasti vettä kiteytymisen ehkäisemiseksi.

Näytteet numero 3 otettiin samaan tapaan kuin näytteet numero 2, mutta vain kirkkaasta ylitteestä kerättiin liuosnäyte 100 millilitran näytepulloon. Tämän jälkeen loppuliete voitiin kaataa takaisin säiliöön.

### 5.1.3 Näytteet ennen ja jälkeen Se- pasutusuunin

Näytteet numero 4 otettiin sementoinnin jälkeen suodattimelta saadusta sakasta metallivuoalta. Näytteenottoalue merkittiin metallisella kehikolla, jotta saatiin seurattua näytealueen lämpötilaa uunissa. Näytesakkaa otettiin pari ”kourallista” muoviasiaan ja siihen lisättiin runsaasti vettä sekä sekoitettiin (kiteytymisen ehkäisemiseksi). Näytteenotto- paikka valittiin niin, että pasutusuunissa oleva lämpötila-anturi saatiin sijoitettua kehikon sisälle, mutta ei kuitenkaan aivan vuoan reunalle.

Näytteet nro 5 otettiin seleeniuunista tulevalta (TROF- konvertterille jatkavalta) vuoalta pasuttuneesta sakasta näytekehikon sisältä. Näytettä otettiin 250 millilitran näytepurkki täyteen.

#### 5.1.4 Kiertoliuosnäytteet

Näytteet numero 6 otettiin Se- sementointisäiliöstä ennen kuin rikkidioksidi ja vesi ajettiin säiliöön. Näyte suodatettiin näytteenoton yhteydessä suodatinpaperin läpi ja laitettiin 100 millilitran näytepulloon.

Näytteet nro 7 otettiin sementoinnin jälkeen ja käsiteltiin samalla tavalla kuin näytteet numero 6.

#### 5.2 Näytteiden käsittely ennen analysointia

Jokainen näyte pyrittiin valmistamaan mahdollisimman nopeasti analysoitavaksi. Sakkanäytteet kuivattiin uunissa, jonka lämpötila oli noin 50 °C.

##### 5.2.1 Liuosnäytteet

Liuosnäytteitä olivat näytteet numero 1, 2, 3, 6 ja 7.

Liuosnäytteet laimennettiin 10 %:sella suolahapolla (HCl) suhteessa 1 osa näytettä ja 1 osa suolahappoa. Laimentamisen tarkoituksena oli pitää antimoni ja vismutti liukoisina. Laimentamisen haittapuolina olivat hopeakloridin saostuminen ja rikkihappoanalyysiin aiheutuva virhe.

Mikäli kiteytymistä näytepullon pohjalle oli ehtinyt tapahtua ennen näytteen käsittelyä, näytettä lämmitettiin ja sekoitettiin voimakkaasti ennen laimennusta, jotta kiteytymät saatiin liukeamaan takaisin liuokseen.

Näytettä tarkkailtiin noin 1 vuorokauden ajan mahdollisen saostuman muodostumisen vuoksi, ja mikäli saostumaa laimennettuun näytteeseen muodostui, se suodatettiin pois ennen analysointia.

Näytteistä analysoitiin alkuainepitoisuuksia (riippuen prosessin vaiheesta, josta näyte oli otettu ja kiinnostuksen kohteista) sekä rikkihappopitoisuus ( $H_2SO_4$ ) näytteistä 1 ja 2.

Näytteistä 6 ja 7 otettiin ennen laimennusta erillisiin näytepulloihin n. 20 millilitraa näytettä kloridianalyysiä varten.

### 5.2.2 Sakkanäytteet

Sakkanäytteitä olivat näytteet numero 1, 2, 4 ja 5.

Sakkanäytteet numero 1, 2 ja 4 suodatettiin buchner- suppilolla (halkaisija ~130mm) suodatinpaperin läpi imupulloon, jonka jälkeen sakka pestiin vielä runsaalla määrällä ionivaihdettua vettä. Näytesakat kuivattiin 50 °C:ssa lämpökaapissa. Näytteen 5 sakkaa ei tarvinnut pestä tai kuivata, koska näyte oli valmiiksi pasutusuunista tulevaa, kuivaa pasuttunutta tavaraa.

Näytteiden 1 ja 2 pesty ja kuivattu sakka jaettiin 3 osaan; 1 osa jauhettiin huumareessa hienoksi alkuaineanalyysijä varten, 1 osa toimitettiin jauhamattomana Laser- analyysiin ja 1 osa varastoitiin mahdollisia jatkotutkimuksia varten.

Näytteiden 4 ja 5 sakka jaettiin 2 osaan; puolet sakasta jauhettiin huumareessa alkuaine-analyysiä varten ja puolet varastoitettiin jatkotutkimuksia silmällä pitäen.

### 5.3 Liuosnäytteiden analysointi

Alkuainepitoisuudet määritettiin käyttämällä Inductively Coupled Argon Plasma-teknikkaa (ICP) ja Thermo Jarrell Ash Iris/Ap-analysaattoria.

Rikkihappopitoisuus määritettiin suolahapolla laimennetusta näytteestä. Aluksi näyte titrattiin natriumhydroksidilla (NaOH) ja tämän jälkeen laskettiin suolahapon osuus, joka vähennettiin saadusta titraustuloksesta. Näin saatiin todellinen rikkihappopitoisuus.

### 5.4 Sakkanäytteiden analysointi

Sakkanäytteiden alkuainepitoisuudet (lukuun ottamatta hopea) saatiin tekemällä näytteestä natriumperoksidisulfaatti ( $\text{Na}_2\text{O}_2$ ) 750 °C:ssa uunissa. Tämän jälkeen näytteeseen lisättiin pesuvaiheessa väkevää suolahappoa ja keittämisen sekä kirkastamisen jälkeen alkuainepitoisuudet analysoitiin ICP:llä.

Hopeapitoisuuden tutkimista varten sakkanäytteestä valmistettiin erillinen näyte tekemällä typpihappoliuotus. Tämän jälkeen näyte keitettiin ja ajettiin ICP:llä.

Osasta näytteitä tutkittiin partikkelikokoanalyysointilaiteella raekokojakaumaa näytteessä.



## 6 TULOKSET

### 6.1 Anodianalyysitulokset

Valuarviot ovat tehty sen perusteella, että maanantaina altaisiin laitettavat anodit on valettu todennäköisesti perjantaina. Kuitenkin usein mukana voi olla torstain valusta jääneitä tai lauantaina valussa valettuja, joka on myös otettu analyysituloksien keskiarvossa huomioon. Tiistaina altaaseen laitettujen valu todennäköisesti lauantaina, mutta mukana myös perjantain ja sunnuntain valun anodeita. Anodianalyysit ovat laskettu arvioitujen anodijaksoanalyysien keskiarvona (LIITE 3). Yhdessä autoklaavipanoksessa käsitellään pääsääntöisesti yhden päivän anodilieju ja liejua tulee normaalisti kahdesta allasryhmästä. Yhteen allasryhmään tulee anodeita yleensä 2-3 eri anodivalusta.

Taulukko 1. Anodijaksojen alkamispäivämäärät ja valuarviot.

Näyte 1	Anodijakso alkanut	Valuarvio
26.tammi	ma 5.1 ja ti 6.1	to 1.- su 4.1
2.helmi	ma 12.1	to 8.- la 10.1
10.helmi	ma 19.1 ja ti 20.1	to 15.-su 18.1
17.helmi	ti 27.1	la 24. - ma 26.1
24.helmi	ma 2.2. ja ti 3.2.	to 29.1-su 1.2

Taulukko 2. Anodianalyysien keskiarvot.

	Ag	Pb	As	Sb	Bi	Se	Te	Ni	O2
	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	%	%
Näytesarja 1	928	476	1945	241	367	516	214	0,32	0,24
Näytesarja 2	592	387	1776	177	313	564	207	0,31	0,15
Näytesarja 3	769	646	1846	200	351	597	143	0,31	0,17
Näytesarja 4	704	433	2552	188	331	491	153	0,50	0,19
Näytesarja 5	768	447	2002	161	295	519	152	0,40	0,19
Näytesarja 6	1172	405	5016	3530	330	475	153	0,36	0,08

Anodianalyysien keskiarvoista on selvästi nähtävissä, että Näytesarja 6 eroaa eniten muista näytesarjoista olemalla erityisen epäpuhdasta anodia. Erityisesti hopea-, arseeni- ja antimonipitoisuudet ovat selvästi korkeammat kuin muissa näytesarjoissa.

Näytesarjassa 1 anodien hopeapitoisuus on Näytesarjoja 1-5 korkeampi. Näytesarjoissa 4 ja 5 nikkelpitoisuus on muihin näytesarjoihin verrattuna korkeampi.

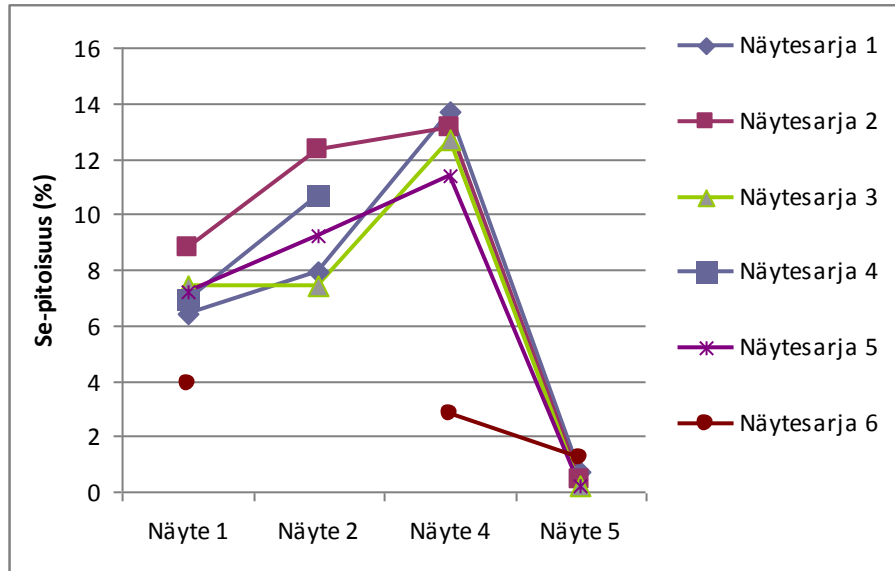
## 6.2 Näytteiden analyysitulokset

Sakkanäytteiden analyysitulokset on jaettu alkuaineittain omien otsakkeiden alle. Kaikki analyysitulokset löytyvät liitteestä 6.

### 6.2.1 Seleenipitoisuudet

Taulukko 3. Sakkanäytteiden seleenipitoisuudet.

	<i>Näytesarja 1</i>	<i>Näytesarja 2</i>	<i>Näytesarja 3</i>	<i>Näytesarja 4</i>	<i>Näytesarja 5</i>	<i>Näytesarja 6</i>
	Se/%	Se/%	Se/%	Se/%	Se/%	Se/%
<i>Näyte 1</i>	6,4	8,8	7,4	6,9	7,2	3,9
<i>Näyte 2</i>	7,9	12,3	7,4	10,7	9,2	
<i>Näyte 4</i>	13,7	13,1	12,7		11,4	2,8
<i>Näyte 5</i>	0,7	0,4	0,3		0,2	1,2



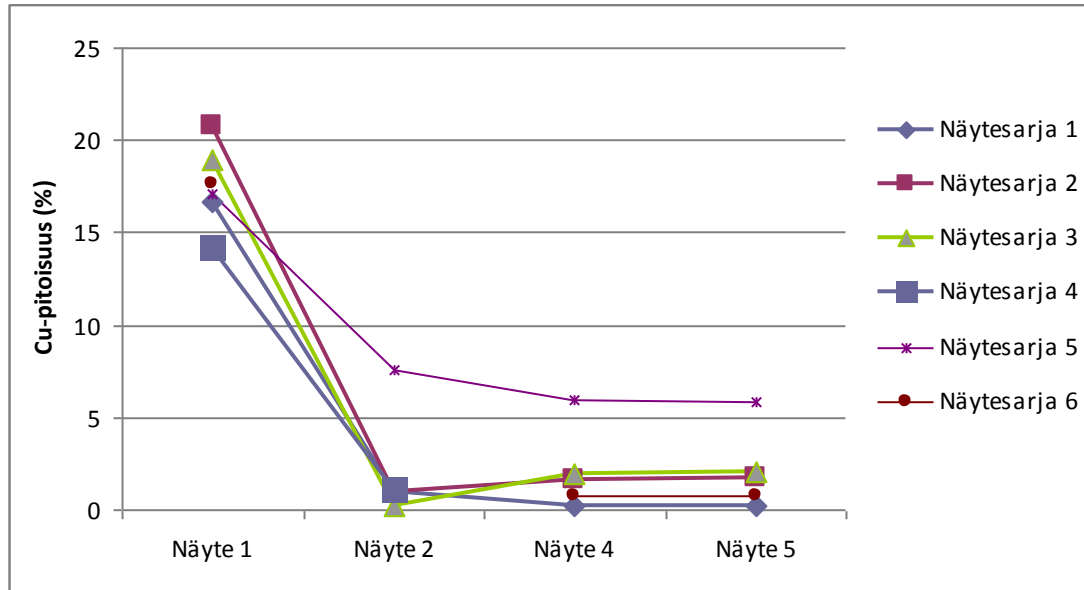
Kuvio 1. Sakkanäytteiden seleenipitoisuudet.

Sakkanäytteiden seleenipitoisuudet ovat Näytesarjoilla 1-5 samaa kokoluokkaa. Näytesarjan 6 seleenipitoisuus anodiliejussa on ollut verrattain matala.

#### 6.2.2 Kuparipitoisuudet

Taulukko 4. Sakkanäytteiden kuparipitoisuudet.

	<i>Näytesarja</i> 1	<i>Näytesarja</i> 2	<i>Näytesarja</i> 3	<i>Näytesarja</i> 4	<i>Näytesarja</i> 5	<i>Näytesarja</i> 6
	Cu/%	Cu/%	Cu/%	Cu/%	Cu/%	Cu/%
<i>Näyte 1</i>	16,7	20,8	18,9	14,2	17,1	17,6
<i>Näyte 2</i>	0,9	1,0	0,3	1,1	7,6	
<i>Näyte 4</i>	0,3	1,6	2,0		5,9	0,8
<i>Näyte 5</i>	0,3	1,7	2,1		5,8	0,8



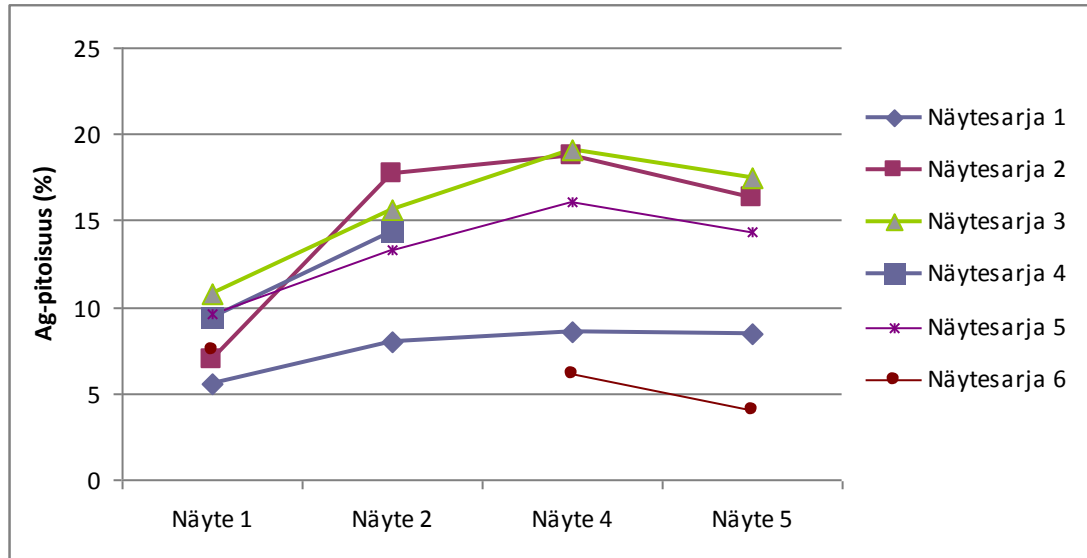
Kuvio 2. Sakkanäytteiden kuparipitoisuudet.

Sakkanäytteiden kuparipitoisuudet ovat olleet samaa kokoluokkaa kaikissa prosessin vaiheissa, lukuun ottamatta Näytesarjaa 5, jonka kuparipitoisuus on ollut muita näytesarjoja korkeampi paineliuotuksen jälkeisissä vaiheissa.

### 6.2.3 Hopeapitoisuudet

Taulukko 5. Sakkanäytteiden hopeapitoisuudet.

	Näytesarja 1	Näytesarja 2	Näytesarja 3	Näytesarja 4	Näytesarja 5	Näytesarja 6
	Ag/%	Ag/%	Ag/%	Ag/%	Ag/%	Ag/%
Näyte 1	5,6	6,9	10,8	9,4	9,6	7,5
Näyte 2	8,0	17,7	15,6	14,4	13,3	
Näyte 4	8,6	18,7	19,1		16,1	6,1
Näyte 5	8,5	16,3	17,5		14,3	4,0



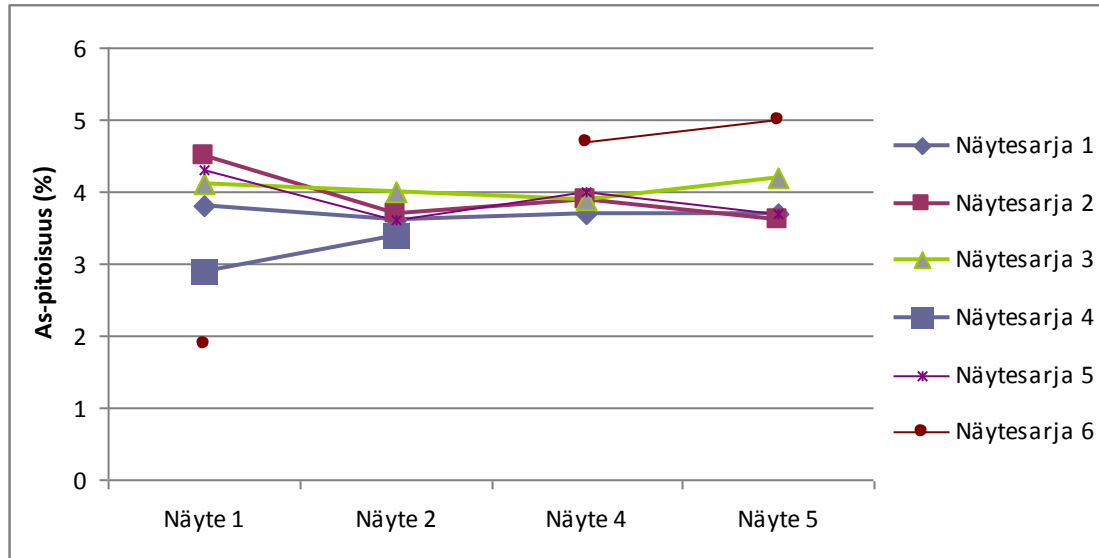
Kuvio 3. Sakkanäytteiden hopeapitoisuudet.

Hopeapitoisuudet ovat kaikissa paineliuotuksen sakkanäytteissä samaa kokoluokkaa Näytesarjoilla 2,3,4 ja 5. Suurimmat poikkeamat verrattuna muihin näytesarjoihin ovat Näytesarjoilla 1 ja 6 kaikissa prosessin vaiheissa.

#### 6.2.4 Arseenipitoisuudet

Taulukko 6. Sakkanäytteiden arseenipitoisuudet.

	Näytesarja 1	Näytesarja 2	Näytesarja 3	Näytesarja 4	Näytesarja 5	Näytesarja 6
	As/%	As/%	As/%	As/%	As/%	As/%
Näyte 1	3,8	4,5	4,1	2,9	4,3	1,9
Näyte 2	3,6	3,7	4,0	3,4	3,6	
Näyte 4	3,7	3,9	3,9		4,0	4,7
Näyte 5	3,7	3,6	4,2		3,7	5



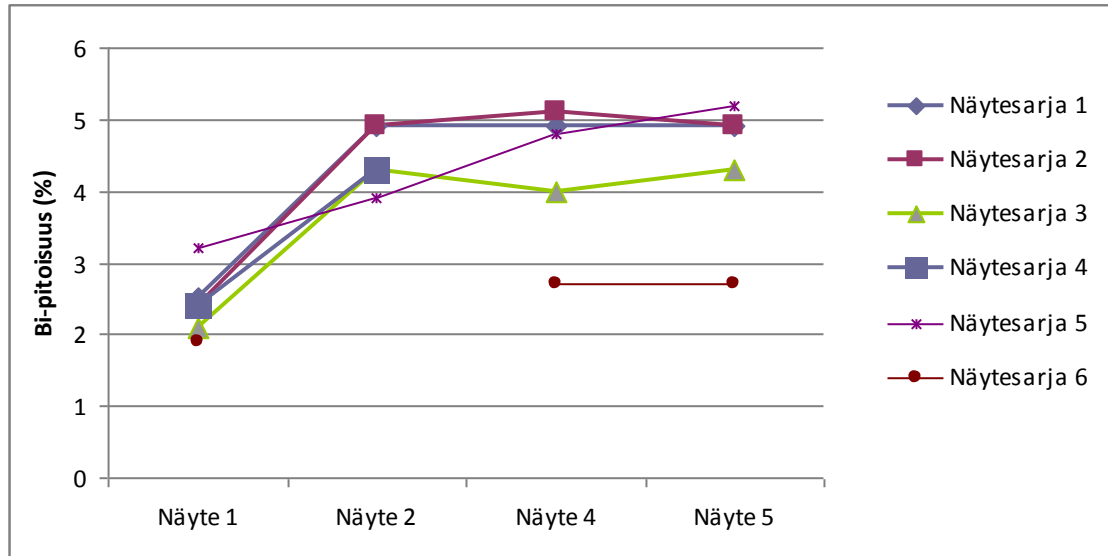
Kuvio 4. Sakkanäytteiden arseenipitoisuudet.

Arseenipitoisuudet ovat samaa kokoluokkaa näytesarjoilla 1-5. Näytesarjan 6 Arseenipitoisuus on hieman muita korkeampi sementoinnin ja pasutuksen jälkeen.

#### 6.2.5 Vismuttipitoisuudet

Taulukko 7. Sakkanäytteiden vismuttipitoisuudet.

	Näytesarja 1	Näytesarja 2	Näytesarja 3	Näytesarja 4	Näytesarja 5	Näytesarja 6
	Bi/%	Bi/%	Bi/%	Bi/%	Bi/%	Bi/%
Näyte 1	2,5	2,4	2,1	2,4	3,2	1,9
Näyte 2	4,9	4,9	4,3	4,3	3,9	
Näyte 4	4,9	5,1	4,0		4,8	2,7
Näyte 5	4,9	4,9	4,3		5,2	2,7



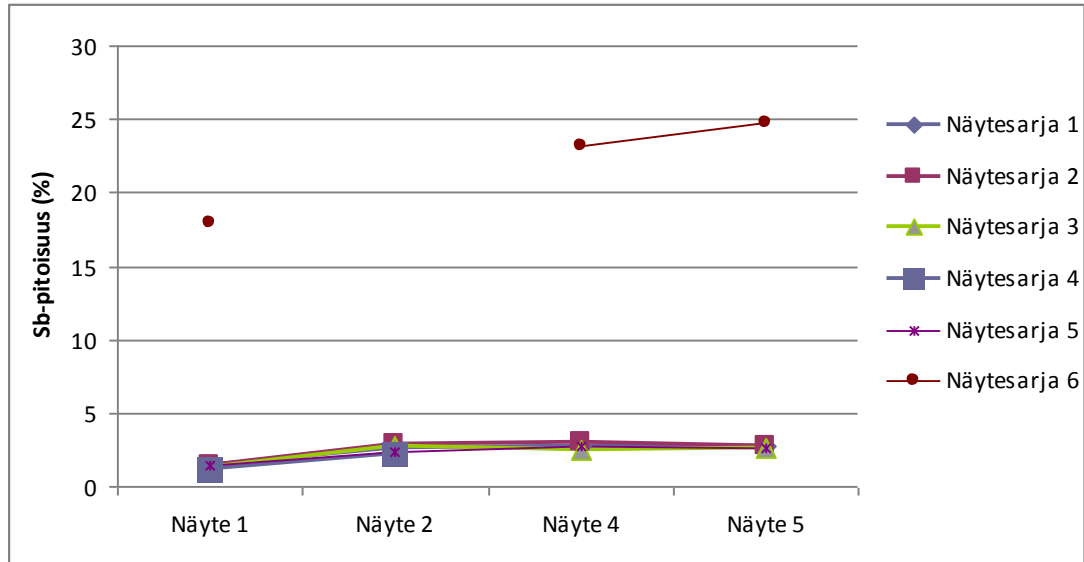
Kuvio 5. Sakkanäytteiden vismuttipitoisuudet.

Vismutti pitoisuudet ovat samaa kokoluokkaa kaikilla näytesarjoilla, lukuun ottamatta Näytesarjaa 6, jossa Bi- pitoisuus on hieman muita näytesarjoja matalampi.

#### 6.2.6 Antimonipitoisuudet

Taulukko 8. Sakkanäytteiden antimonipitoisuudet.

	Näytesarja 1	Näytesarja 2	Näytesarja 3	Näytesarja 4	Näytesarja 5	Näytesarja 6
	Sb/%	Sb/%	Sb/%	Sb/%	Sb/%	Sb/%
Näyte 1	1,4	1,5	1,3	1,2	1,5	18
Näyte 2	2,6	2,9	2,7	2,2	2,3	
Näyte 4	2,8	3	2,5		2,8	23,2
Näyte 5	2,7	2,8	2,6		2,6	24,8



Kuvio 6. Sakkanäytteiden antimonipitoisuudet.

Näytesarjojen 1-5 antimonipitoisuudet ovat lähes identtiset kaikissa prosessin vaiheissa. Näytesarjan 6 Sb- pitoisuus on taas selvästi korkeampi.

### 6.3 Rikkihappopitoisuudet paineliuotuksessa

Rikkihaponäytteet laimennettiin 10 %:lla suolahapolla. Analysoidusta tuloksesta saatiin laskemalla oikea rikkihappopitoisuus. Näytesarjan 6 rikkihaponäytteet laimennettiin vedellä, joten analysoidut tulokset ovat suoraan verrattavissa muiden näytesarjojen laskettuihin pitoisuuksiin.  $\Delta H_2SO_4$  on lähtö- ja loppupitoisuuden ero, eli se rikkihappomäärä, joka on kulunut reaktiossa.



Taulukko 9. Näytesarjojen rikkihappopitoisuudet.

Näytesarja	Näyte	Analysoitu	Laskettu	$\Delta\text{H}_2\text{SO}_4$
		pitoisuus	pitoisuus	
		g/l	g/l	g/l
1	1	368	298	
	2	300	230	68
2	1	412	342	
	2	358	288	54
3	1	365	295	
	2	250	180	115
4	1	388	318	
	2			
5	1	382	312	
	2	258	188	124
6	1	236		
	2	177		

Näytteiden 1 ja 2 rikkihappopitoisuudet olivat samaa kokoluokkaa kaikilla näytesarjoilla.

#### 6.4 Eri näytesarjojen prosessimuuttujat

Taulukko 10. Paineliuotuksen prosessimuuttujat.

PAINELIUOTUS	O <sub>2</sub> virtausaika paineliuotukseen	Lämpötila	Paine
	t/h	T/°C	p/bar
Näytesarja 1	9	165	7,3
Näytesarja 2	8,5	164	7,0
Näytesarja 3	10	167	7,3
Näytesarja 4	11	175	7,5
Näytesarja 5	8,5	170	7,0
Näytesarja 6	2,7	125	7,5

Paineliuotuksen hapen kokonaisvirtausaika vaihteli Näytesarjojen 1-5 välillä 8,5 tunnista 11 tuntiin. Näytesarjan 6 hapen kokonaisvirtausaika oli vain 2,7 tuntia.

Lämpötilat autoklaavissa näytteenottohetkillä olivat n. 110 °C:tta. Lämpötilat paineliuotuksien aikana olivat 165–175 °C:n välillä Näytesarjoissa 1-5. Näytesarjassa 6 lämpötila oli vain 125 °C:tta. Paineet vaihtelivat 7-7,5 bar:in välillä.

Taulukko 11. 1. Reaktorin Redox-potentiaalit ennen sementointia ja sementoinnin jälkeen näytteenottohetkellä.

Näytesarja	1.REAKTORI ENNEN SEMENTOINTIA Redox mV	1.REAKTORI SEMENTOINNIN JÄLKEEN Redox mV	Redox-muutos mV
1	347,5	271,4	76,1
2	244,6	206,5	38,1
3	363,1	161,3	201,8
4	284,4	269,4	15,0
5	236,5	229,0	7,5
6	406,8	317,1	89,7

Suurin muutos Redox- potentiaalissa ennen ja jälkeen sementoinnin oli Näytesarjalla 3, jonka Redox- muutos oli 201,8 mV. Pienin Redox- muutos oli Näytesarjalla 5, joka oli vain 7,5 mV. Suurin Redox- potentiaali ennen ja jälkeen oli Näytesarjalla 6.

Taulukko 12. Sleenin pasutuksen prosessimuuttajat.

SELEENIN PASUTUS	SO <sub>2</sub> kokonaisvirtausaika	O <sub>2</sub> virtausaika Se- uuniin	Tuotteen lämpötila(max)
	t/h	t/h	T/°C
Näytesarja 1	15,0	20,0	568,6
Näytesarja 2	10,8	21,3	519,0
Näytesarja 3	8,3	12,8	536,0
Näytesarja 4	14,5	19,0	Ei tiedossa.
Näytesarja 5	9,7	13,7	695,5
Näytesarja 6	18,0	23,0	451,0



<b>PAINELIUOTUS</b>	18,9	1,9	10,8	4,1	1,3	2,1	7,4	2,3	8,8	100,0
<b>ENNEN SEMENTOINTIA</b>	0,2	0,02	9,7	2,5	1,7	2,7	4,6	0,7	8,8	62,4
<b>ENNEN SE-PASUTUSUUNIA</b>	1,5	0,04	13,9	2,8	1,8	2,9	9,2	0,8	8,8	72,7
<b>SE-PASUTUSUUNIN JÄLKEEN</b>	1,4	0,02	11,9	2,9	1,8	2,9	0,2	0,8	8,8	68,2

Taulukko 16. Näytesarjan 4 massataseet.

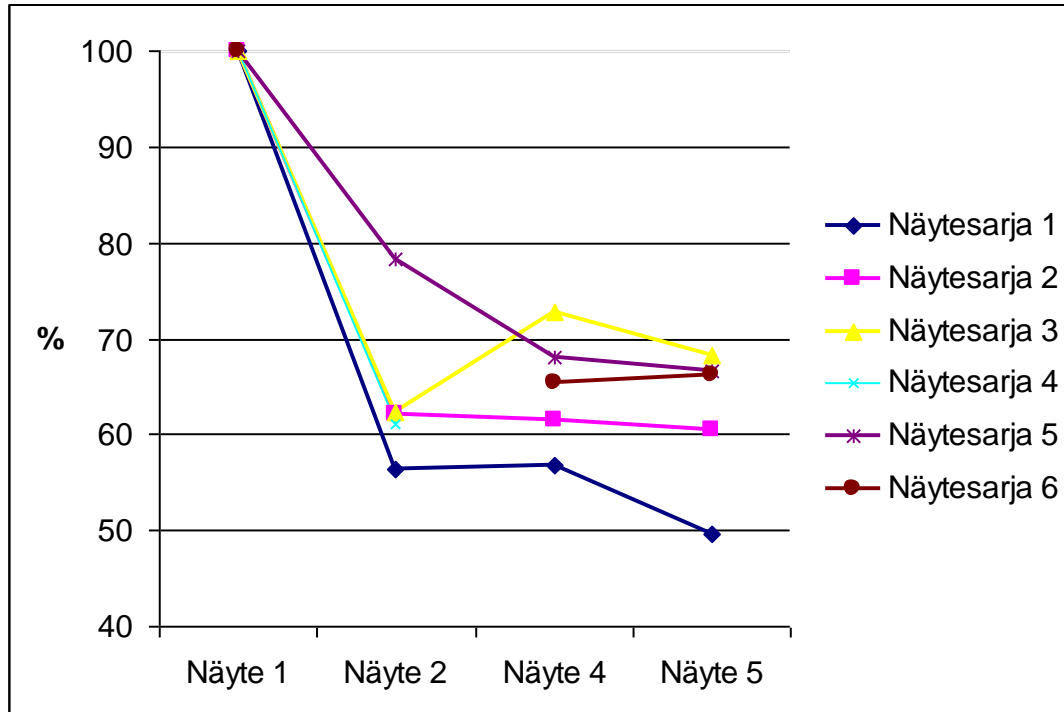
<b>Näytesarja 4</b>	<i>Cu</i>	<i>Ni</i>	<i>Ag</i>	<i>As</i>	<i>Sb</i>	<i>Bi</i>	<i>Se</i>	<i>Te</i>	<i>Pb</i>	<i>Total</i>
<b>PAINELIUOTUS</b>	14,2	20,3	9,4	2,9	1,2	2,4	6,9	2,0	7,2	100,0
<b>ENNEN SEMENTOINTIA</b>	0,7	0,9	8,8	2,0	1,3	2,6	6,5	0,7	7,2	61,0
<b>ENNEN SE-PASUTUSUUNIA</b>										
<b>SE-PASUTUSUUNIN JÄLKEEN</b>										

Taulukko 17. Näytesarjan 5 massataseet.

<b>Näytesarja 5</b>	<i>Cu</i>	<i>Ni</i>	<i>Ag</i>	<i>As</i>	<i>Sb</i>	<i>Bi</i>	<i>Se</i>	<i>Te</i>	<i>Pb</i>	<i>Total</i>
<b>PAINELIUOTUS</b>	17,1	13,1	9,6	4,3	1,5	3,2	7,2	2,6	6,8	100,0
<b>ENNEN SEMENTOINTIA</b>	5,9	0,9	10,4	2,8	1,8	3,0	7,2	1,0	6,8	78,2
<b>ENNEN SE-PASUTUSUUNIA</b>	4,0	0,2	10,9	2,7	1,9	3,3	7,8	1,0	6,8	68,0
<b>SE-PASUTUSUUNIN JÄLKEEN</b>	3,9	0,2	9,5	2,5	1,7	3,5	0,1	0,9	6,8	66,7

Taulukko 18. Näytesarjan 6 massataseet.

<b>Näytesarja 6</b>	<i>Cu</i>	<i>Ni</i>	<i>Ag</i>	<i>As</i>	<i>Sb</i>	<i>Bi</i>	<i>Se</i>	<i>Te</i>	<i>Pb</i>	<i>Total</i>
<b>PAINELIUOTUS</b>	17,6	9,0	7,5	1,9	18,0	1,9	0,09	1,0	3,23	100,0
<b>ENNEN SEMENTOINTIA</b>										
<b>ENNEN SE-PASUTUSUUNIA</b>	0,5	0,2	4,0	3,1	15,2	1,7	1,9	1,0	3,23	65,4
<b>SE-PASUTUSUUNIN JÄLKEEN</b>	0,5	0,2	2,7	3,3	16,4	1,8	0,8	1,1	3,23	66,2



Kuvio 7. Kokonaismassataseet.

Taseiden mukaan ainemäärä putosi n. 60–70 %:in pasutuksessa Näytesarjoilla 2-6 ja Näytesarjalla 1 alle 50 %:in.

Taulukko 19. Liukoisuusprosentit paineliuotuksessa.

Näytesarja	Cu	Ni	Ag	As	Sb	Bi	Se	Te
	%	%	%	%	%	%	%	%
1	96,9	98,4	19,6	47,4	-7,1	-12,0	31,3	70,4
2	97,1	99,3	-59,4	48,9	-20,0	-25,0	12,5	83,9
3	98,9	98,9	10,2	39,0	-30,8	-28,6	37,8	69,6
4	95,1	95,6	6,4	31,0	-8,3	-8,3	5,8	65,0
5	65,5	92,9	-8,3	34,9	-19,3	5,0	0,1	58,1

Liukoisuusprosentit olivat samaa kokoluokkaa Näytesarjoilla 1-4. Näytesarjan 5 liukoisuusprosentit olivat muita näytesarjoja pienemmät. Liukoisuusprosentteja laskettaessa osa alkuaineiden liukoisuusprosentteista menee miinusmerkkiseksi. Käytännössä tämä tarkoittaa ks. alkuaineen liukenemisen sijaan saostuneen. Näytesarjan 2 hopean liukoisuusprosentti on selvästi muista eroava, joka voi johtua näytteen kontaminoitumisesta tai analyysivirheestä.

Taulukko 20. Seleenin poistoprosentti pasutuksessa

Näytesarja	Se
	%
1	95,5
2	97,5
3	97,8
4	Ei näytettä.
5	98,4
6	56,2

Paras Se- poistoprosentti pasutuksessa oli Näytesarjalla 5. Huonoin poistoprosentti oli Näytesarjalla 6. Näytesarjojen 1-5 Se- poistoprosentit olivat keskenään samaa kokoluokkaa, kun taas Näytesarjan 6 arvo on selvästi pienempi.

## 6.6 Röntgendiffraktiot

Näytteistä 4 analysoitiin kemiallisia yhdisteitä XRD- analyysillä (LIITE 5). Näytesarjat 1, 2, 3 ja 5 olivat keskenään melko samanlaisia, väreiltään tummanharmaita. Näissä neljässä näytteessä varmoja kemiallisia yhdisteitä olivat  $\text{PbSO}_4$ ,  $\text{Ag}_2\text{Se}$  ja  $\text{BaSO}_4$ .

$\text{PbBi}_3\text{AsO}_8$ ,  $\text{Cu}_2\text{SO}_4$  ja  $\text{PbBi}_6\text{TeO}_{12}$  ovat analyysin mukaan samassa heijastuksessa. Pie-nimmät heijastukset olivat epävarmoja, usein vain yhden piikin varassa.

Taulukko 19. Näytesarjoista 1,2,3 ja 5, näytteistä 4 löytyneitä yhdisteitä.

	Löytyneitä yhdisteitä
Näytesarja 1/ Näyte 4	$\text{PbSO}_4$ , $\text{Ag}_2\text{Se}$ , $\text{BaSO}_4$ , $\text{PbBi}_3\text{AsO}_8$ , $\text{PbBi}_6\text{TeO}_{12}$ / $\text{PbO}(\text{Bi}_2\text{O}_3)_3\text{TeO}_2$ , $\text{As}_2\text{O}_5$
Näytesarja 2/ Näyte 4	$\text{PbSO}_4$ , $\text{Ag}_2\text{Se}$ , $\text{BaSO}_4$ , $\text{PbBi}_3\text{AsO}_8$ , $\text{Cu}_2\text{SO}_4$ , $\text{H}_5\text{As}_3\text{O}_{10}$
Näytesarja 3/ Näyte 4	$\text{PbSO}_4$ , $\text{Ag}_2\text{Se}$ , $\text{BaSO}_4$ , $\text{PbBi}_3\text{AsO}_8$ , $\text{CuSe}_2$ , $\text{Bi}_2\text{O}_3$
Näytesarja 5/ Näyte 4	$\text{PbSO}_4$ , $\text{Ag}_2\text{Se}$ , $\text{BaSO}_4$ , $\text{Cu}_2\text{SO}_4$

Näytesarjasta 6 analysoitiin Näytteen 4 lisäksi myös Näyte 5 XRD- analyysillä. Nämä kaksi näytettä olivat keskenään samanlaisia, väriltään vaaleamman harmaita.  $\text{Sb}_6\text{O}_{13}$ ,  $\text{BaSO}_4$  ja  $\text{PbAs}_2\text{O}_6$  vievät ison osan piikeistä, mutta esimerkiksi  $\text{Pb}_2(\text{SO}_4)$  menee osittain  $\text{PbAs}_2\text{O}_6$ : n kanssa päällekkäin.

Taulukko 20. Näytesarjasta 6, näytteistä 4 ja 5 löytyneitä yhdisteitä.

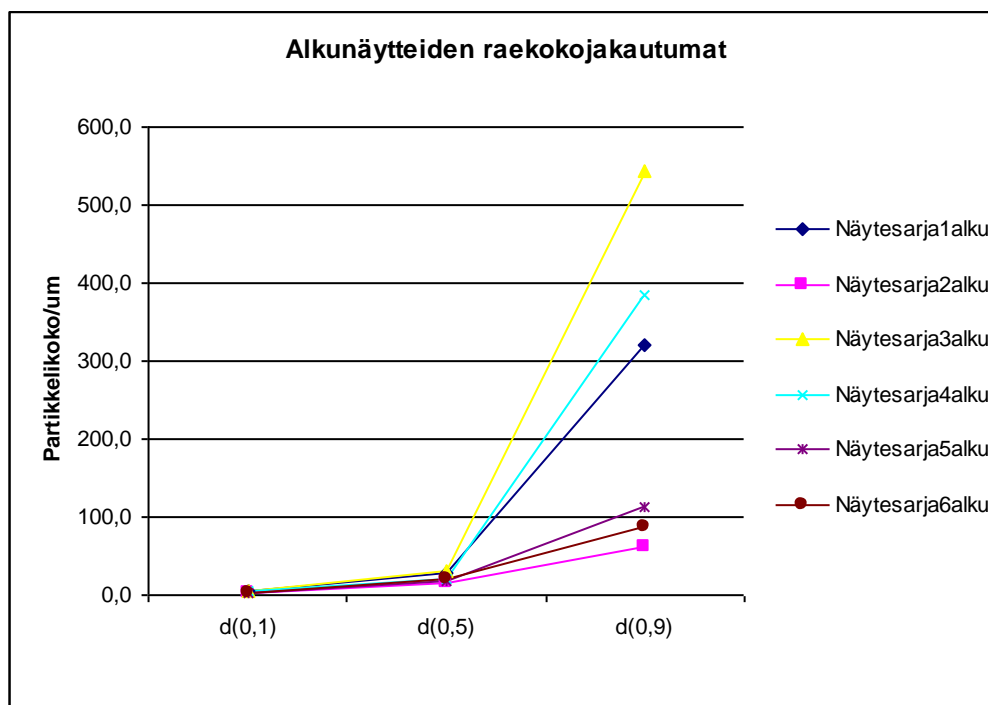
	Löytyneitä yhdisteitä
Näytesarja 6/ Näyte 4	$\text{Sb}_6\text{O}_{13}$ , $\text{BaSO}_4$ , $\text{PbAs}_2\text{O}_6$ , $\text{Pb}_2(\text{SO}_4)\text{O}$ , $\text{Ag}_3\text{SbS}_3$
Näytesarja 6/ Näyte 5	$\text{Sb}_6\text{O}_{13}$ , $\text{BaSO}_4$ , $\text{PbAs}_2\text{O}_6$ , $\text{PbSO}_4$ , $\text{Ag}_3\text{SbS}_3$

## 6.7 Partikkelikokoanalyysit

Näytteistä 1 ja 2 analysoitiin partikkelikokojakauma. Analysaattorina oli Malvern Instrumentsin Mastersizer 2000. Dispergoivana aineena oli vesi.

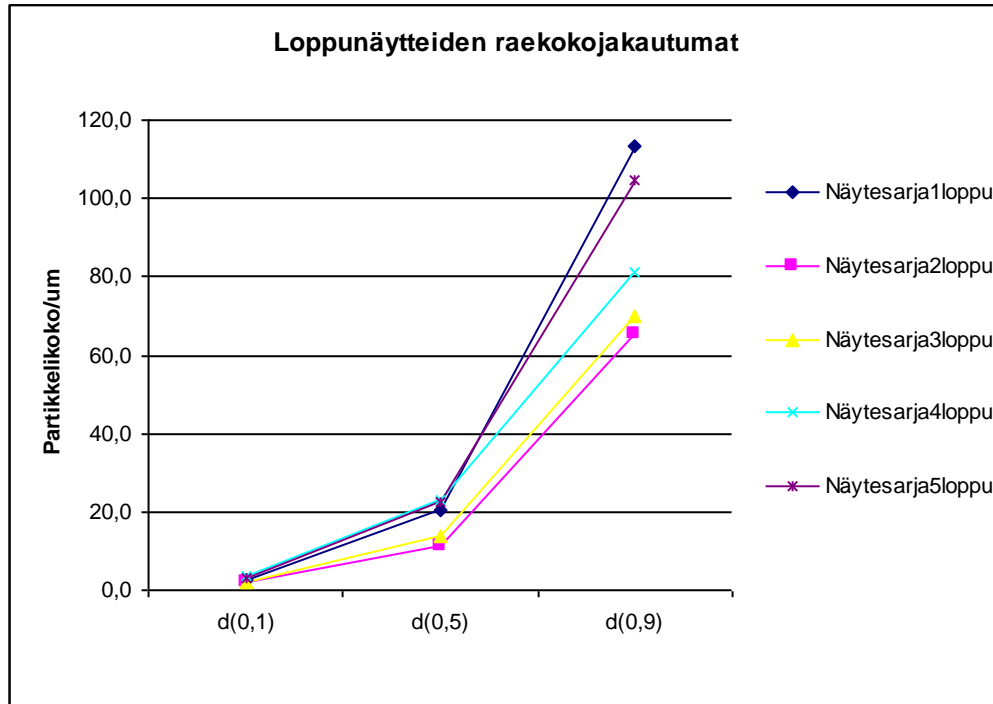
Taulukko 21. Partikkelikokoanalyysit.

Näytesarja	Näyte	d(0,1)	d(0,5)	d(0,9)
		d/ $\mu\text{m}$	d/ $\mu\text{m}$	d/ $\mu\text{m}$
1	1	4,7	28,9	321
	2	2,7	20,3	113
2	1	2,7	16,3	61
	2	2,1	11,4	65
3	1	4,4	31,7	544
	2	2,0	13,7	70
4	1	3,9	20,7	385
	2	3,7	23,1	81
5	1	3,3	19,0	114
	2	3,1	22,6	105
6	1	3,3	20,6	87
	2			



Kuvio 8. Näytteiden 1 partikkelikokojakaumat.





Kuvio 9. Näytteiden 2 partikkelikokojakaumat.

Kaikki näytteet olivat pienten fraktioiden osalta samankaltaisia. Ennen paineliuotusta otettujen alkunäytteiden Näytesarjojen 1,3 ja 4 näytteissä oli enemmän hajontaa. Paineliuotuksen jälkeen isot fraktiot olivat lienneet. Esimerkiksi Näytesarjan 3 alkunäytteen d(0,9) oli 544 $\mu\text{m}$ :ä, eli ts. 90 %:sti näyte sisälsi halkaisijaltaan 544 $\mu\text{m}$ :ä tai sitä pienempiä partikkeleita. Näytesarjan 3 paineliuotuksen jälkeinen loppunäyte sisälsi enää 90 %:sti halkaisijaltaan 70  $\mu\text{m}$ :ä tai sitä pienempiä partikkeleita.

Partikkelikokoanalyysit liitteenä (LIITE 2).

## 6.8 Pasutetun tavaran kuvat



Kuva 2. Näytesarja 1, Näyte 5. Se- pitoisuus 0,71 %.



Kuva 3. Näytesarja 2, Näyte 5. Se- pitoisuus 0,40 %.



Kuva 4. Näytesarja 3, Näyte 5. Se- pitoisuus 0,25 %.



Kuva 5. Näytesarja 5, Näyte 5. Se- pitoisuus 0,19 %.



Kuva 6. Näytesarja 6, Näyte 5. Se- pitoisuus 1,22 %.

Näytesarjojen 1, 2, 3 ja 5 Näytteet 5 olivat keskenään melko samanlaisia, väriltään tummanharmaita. Näytesarjan 6 Näyte 5 oli selvästi väriltään muiden näytesarjojen näytteitä vaaleampi. Kuitenkin Näytesarjan 6 Näytteen 5 seleenipitoisuus oli muita näytesarjoja korkeampi.

Kun verrataan keskenään Näytesarjoja 1,2,3 ja 5, korkein Se- pitoisuus näytteessä pasutuksen jälkeen oli Näytesarjalla 1, jonka väritys on myös aavistuksen muita näytesarjoja tummempi.

## 7 TULOSTEN TARKASTELUA JA VIRHEARVIOINTIA

Tämän opinnäytetyön tarkoituksena oli tutkia anodiliejun käsittelyn eri vaiheita sekä alkuainepitoisuuksien ja ajoparametrien muuttumista ajon aikana. Työssä tutustuttiin myös erilaisiin analysointimenetelmiin ja samalla luotiin selkeä systeemi, jonka mukaan näytesarjoja voidaan tulevaisuudessakin tarvittaessa tehdä.

Työn ensimmäisessä vaiheessa suunniteltiin jalometallin prosessinhoitajille näytteenotto-ohjeet. Näytteidenottopaikkojen selventämiseksi piirrettiin myös yksinkertainen lohkokkaavio näytteenottopaikoista.

Työssä tutustuttiin myös analysoitujen anodien alkuainepitoisuuksiin ja pyrittiin löytämään yhdenmukaisuuksia anodiliejun käyttäytymiseen jalometalliprosessissa. Anodianaalyysien keskiarvoista oli selvästi nähtävissä, että Näytesarja 6 erosi eniten muista näytesarjoista anodien epäpuhtauksien suhteen. Erityisesti hopea-, arseeni- ja antimoni- pitoisuudet olivat selvästi korkeammat kuin muissa näytesarjoissa. Näytesarjassa 1 anodien hopeapitoisuus oli Näytesarjoja 1-5 korkeampi. Näytesarjoissa 4 ja 5 nikkelpitoisuus oli muihin näytesarjoihin verrattuna korkeampi

Työssä tutkittiin erilaisten analyysimenetelmien sopivuutta Boliden Harjavalta Oy:n Porin kuparielektrolyysin jalometalliprosessiin. Näytteistä analysoitiin alkuainepitoisuuksia, rikkihappopitoisuuksia, kemiallisia yhdisteitä ja partikkelikokoja.

Sakkanäytteiden seleenipitoisuudet olivat Näytesarjoilla 1-5 samaa kokoluokkaa. Näytesarjan 6 seleenipitoisuus anodiliejussa oli muihin näytesarjoihin verrattuna matala. Näytteiden 2 kohdalla näytesarjojen välisten erojen kasvun syy löytyy liuosanalyyseistä. Näytesarjoissa 1 ja 3 autoklaavissa seleeniä liukeni, eli määrä sakassa pieneni. Sementoinnissa tämä seleeni otettiin talteen ja näytteiden 3 kohdalla näytesarjojen pitoisuuksissa oli likimain sama hajonta kuin näytteiden 1 kohdalla.

Kuparipitoisuudet olivat samaa kokoluokkaa kaikissa prosessin vaiheissa, lukuun ottamatta Näytesarjaa 5, jonka kuparipitoisuus oli muita näytesarjoja korkeampi paineliuoksen jälkeisissä vaiheissa, eli Näytesarjassa 5 autoklaavikäsittely oli jäänyt kuparin kohdalla vajaaksi. Kuitenkin hapon kulutus autoklaavissa oli suurin (Taulukko 9). Näytesarjassa 5 nikkelin pitoisuus näytteessä 1 on ollut suurin (kts. Liite 6). Se on kuluttanut rikkihappoa ja tämän tuloksen perusteella nikkeli liukenee autoklaavissa ennen kuparia. Näytesarjassa 4 nikkelpitoisuus oli Näytesarjaa 5:kin korkeammalla, mutta autoklaavi

käsittely kestänyt 2,5 tuntia pidempään. Tällöin saatiin lähes kaikki nikkeli ja kupari liuotettua.

Hopeapitoisuudet olivat kaikissa paineliuotuksen sakkanäytteissä samaa kokoluokkaa. Huomionarvoinen seikka hopeapitoisuuksissa kuitenkin oli, että näytesarjassa jossa anodin hopeapitoisuuden perusteella pitäisi olla korkein hopea, olikin matalin hopeapitoisuus. Samoin näytesarjan 6 anodeissa oli korkea hopeapitoisuus, mutta liejussa matala hopeapitoisuus.

Arseeni- ja antimonipitoisuudet olivat samaa kokoluokkaa näytesarjoissa 1-5, mutta Näytesarjan 6 As- ja Sb- pitoisuudet olivat hieman muita näytesarjoja korkeammat sementoinnin ja pasutuksen jälkeen. Vismutti pitoisuudet olivat seleenin tapaan samaa kokoluokkaa kaikilla näytesarjoilla, lukuun ottamatta Näytesarjaa 6, jossa Bi- pitoisuus oli hieman muita näytesarjoja matalampi.

Rikkihaponäytteet laimennettiin 10 %:lla suolahapolla. Analysoidusta tuloksesta saatiin laskemalla oikea rikkihappopitoisuus. Näytesarjan 6 rikkihaponäytteet laimennettiin suolahapon sijasta vedellä, joten analysoidut tulokset ovat suoraan verrattavissa muiden näytesarjojen laskettuihin pitoisuuksiin.

Näytteistä 4 analysoitiin kemiallisia yhdisteitä XRD- analyysillä. Näytesarjat 1, 2, 3 ja 5 olivat keskenään melko samanlaisia, väriltään tummanharmaita. Näissä neljässä näytteessä varmoja kemiallisia yhdisteitä olivat  $\text{PbSO}_4$ ,  $\text{Ag}_2\text{Se}$  ja  $\text{BaSO}_4$ . Näytesarjasta 6 analysoitiin Näytteen 4 lisäksi myös Näyte 5 XRD- analyysillä. Nämä kaksi näytettä olivat keskenään samanlaisia, väriltään vaaleamman harmaita.  $\text{Sb}_6\text{O}_{13}$ ,  $\text{BaSO}_4$  ja  $\text{PbAs}_2\text{O}_6$  veivät ison osan piikeistä, mutta esimerkiksi  $\text{Pb}_2(\text{SO}_4)$  meni osittain  $\text{PbAs}_2\text{O}_6$ :n kanssa päällekkäin. Näytteistä löytynyt  $\text{BaSO}_4$  on peräisin anodien valun muottimaalista.

Näytteistä 1 ja 2 analysoitiin partikkelikokoja Laser-partikkelikokoanalysaattorilla. Kaikki näytteet olivat pienten fraktioiden osalta samankaltaisia. Ennen paineliuotusta otettujen alkunäytteiden Näytesarjojen 1, 3 ja 4 näytteissä oli enemmän hajontaa. Paine-

liuotuksen jälkeen isot fraktiot olivat liuenneet. Esimerkiksi Näytesarjan 3 alkunäytteen  $d(0,9)$  oli  $544\mu\text{m}$ :ä, eli ts. 90 %:sti näyte sisälsi halkaisijaltaan  $544\mu\text{m}$ :ä tai sitä pienempiä partikkeleita. Näytesarjan 3 paineliuotuksen jälkeinen loppunäyte sisälsi enää 90 %:sti halkaisijaltaan  $70\mu\text{m}$ :ä tai sitä pienempiä partikkeleita.

Paineliuotuksen jälkeisissä näytteissä kaikki fraktiot kaikissa näytesarjoissa olivat alle  $120\mu\text{m}$ . Tämä saattoi johtua myös näytteenottotavasta; alkupään näytteet (Näyte 1) otettiin läheltä autoklaavin pohjaa ja loppupään näytteet 1. Reaktorin pinnalta. Raekokoja-kaumiin analysoinnista voitiin todeta, että toistettavuus oli todella hyvä. Näytteet ajettiin analysaattorilla kolmeen kertaan, ja tulokset olivat hyvin samanlaisia.

Osasta näytteitä olisi vielä ollut mahdollista teettää SEM- analyysit (SEM= Scanning Electron Microscope). Ne päätettiin kuitenkin jättää tästä opinnäytetyöstä pois, jotta työ ei paisuisi liian suureksi.

Työssä tutustuttiin myös ajoparametreihin ja niiden muutoksiin ajon aikana. Paineliuotuksen hapen kokonaisvirtausaika vaihteli Näytesarjojen 1-5 välillä 8,5 tunnista 11 tuntiin. Näytesarjan 6 hapen kokonaisvirtausaika oli vain 2,7 tuntia. Lämpötilat autoklaavissa näytteenottohetkillä olivat n.  $110\text{ }^\circ\text{C}$ . Lämpötilat paineliuotuksien aikana olivat  $165\text{--}175\text{ }^\circ\text{C}$ :n välillä Näytesarjoissa 1-5. Näytesarjassa 6 lämpötila oli vain  $125\text{ }^\circ\text{C}$ . Paineet vaihtelivat  $7\text{--}7,5\text{ bar}$ :in välillä.

Redox- potentiaalın suurin muutos 1. Reaktorissa ennen ja jälkeen sementoinnin oli Näytesarjalla 3, jonka Redox- muutos oli  $201,8\text{ mV}$ . Pienin Redox- muutos oli Näytesarjalla 5, joka oli vain  $7,5\text{ mV}$ . Suurin Redox- potentiaali ennen ja jälkeen oli Näytesarjalla 6. Pienimmät Redox-muutokset olivat näytesarjoissa, joissa seleeniä ei autoklaavissa ollut liuennut.

Rikkihapon kokonaisvirtausaika seleenin pasutuksessa oli pienin Näytesarjalla 3 (8,3h) ja suurin Näytesarjalla 6 (18h). Myös hapen virtausaika Se- uuniin oli pienin Näytesarjalla 3 (12,8h) ja suurin Näytesarjalla 6 (23h). Tuotteen maksimilämpötila oli pienin

Näytesarjalla 6 (451 °C) ja suurin Näytesarjalla 5 (695,5 °C). Huomion arvoista oli, että Näytesarjan 5 pasutustulos oli paras ja Näytesarjan 6 pasutustulos oli huonoin.

Tässä työssä oli tarkoitus suorittaa myös tasetarkastelua. Taseiden mukaan ainemäärä putosi n. 60–70 %:in pasutuksessa Näytesarjoilla 2-6 ja Näytesarjalla 1 alle 50 %:in. Yksittäisten alkuaineiden liukoisuusprosentit paineliuotuksessa olivat samaa kokoluokkaa Näytesarjoilla 1-4. Näytesarjan 5 liukoisuusprosentit olivat muita näytesarjoja pienemmät. Näytesarjan 2 hopean liukoisuusprosentti on selvästi muista eroava, joka voi johtua näytteen kontaminoitumisesta tai analyysivirheestä.

Paras Se- poistoprosentti, 98,4 %, pasutuksessa oli Näytesarjalla 5. Huonoin poistoprosentti, 56,2 %, oli Näytesarjalla 6. Näytesarjojen 1-5 Se- poistoprosentit olivat keskenään samaa kokoluokkaa, kun taas Näytesarjan 6 poistoprosentti on selvästi pienempi.

Työssä oli tarkoituksena myös pyrkiä selvittämään, mitkä tekijät vaikuttavat seleenin pasutustulokseen ja onko mahdollista ennalta arvioida pasutustulosta. Näytesarjojen pasutustuloksissa ei kuitenkaan ollut merkittäviä eroja ja ne onnistuivat melko hyvin. Tämän vuoksi päätelmiä oli vaikea tehdä. Seuratuilla parametreilla ei kuitenkaan näyttäisi olevan vaikutusta tai muutokset niissä eivät olleet riittävän suuria, että vaikutukset tulisivat näkyviin.

Tarkoituksena oli myös arvioida, voitaisiinko pasutustulosta visuaalisesti arvioida pasutuneesta tavarasta. Myös tässä tapauksessa oli vaikea tehdä päätelmiä, koska pasutukset onnistuivat hyvin ja tulokset olivat melko samanlaisia. Kuitenkin esimerkiksi Näytesarjan 1 pasuttunut materiaali oli tummahkoa verrattuna näytesarjoihin 2-5 joissa oli vähemmän seleeniä.

Virhettä analyysituloksiin saattoi aiheutua inhimillisistä tekijöistä jo näytteenottovaiheessa. Tästä syystä myös osa näytteistä jäi ottamatta. Prosessissa käsiteltävän liejumää-



rän suuruuden vuoksi oli vaikeaa saada mahdollisimman homogeenisiä ja edustavia näytteitä. Laitteiden analysointitarkkuudella ei niin merkittävää roolia tuloksiin. Pasutuneen tavaran visuaalinen arviointi jälkeenpäin kuvista oli vaikeaa, koska esimerkiksi valon määrä kuvaustilanteessa vaikutti kuvaustulokseen.

## 8 LASKUESIMERKIT

### 8.1 Näytesarjojen rikkihappopitoisuudet

Esimerkkilasku Näytesarjan 1 Näyte 1.

$$n(H_2SO_4) = \frac{V * m(H_2SO_4) / l}{M(H_2SO_4)} = \frac{0,1l * 368g / l}{98,08g / mol} = 0,375mol$$

$$NaOH - kulutus = 2 * 0,375mol = 0,750mol$$

$$n(HCl) = \frac{V * m(HCl) / l}{M(HCl)} = \frac{0,05l * 104,7g / l}{35,45g / mol} = 0,143mol$$

$$NaOH - kulutus = 0,143mol$$

$$n(NaOH)_{kok} = 0,750mol - 0,143mol = 0,607mol$$

$$n(H_2SO_4) = \frac{n(NaOH)}{2} = \frac{0,607mol}{2} = 0,304mol$$

$$H_2SO_4 - \text{pitoisuus} = \frac{n(H_2SO_4) * M(H_2SO_4)}{V} = \frac{0,304 \text{ mol} * 98,08 \text{ g/mol}}{0,1 \text{ l}} = 298,2 \text{ g/l}$$

$$\begin{aligned} \Delta H_2SO_4 &= [H_2SO_4 - \text{pitoisuus}(\text{Näyte1})] - [H_2SO_4 - \text{pitoisuus}(\text{Näyte2})] \\ &= 298 \text{ g/l} - 230 \text{ g/l} = 68 \text{ g/l} \end{aligned}$$

## 8.2 Redox-potentiaalinen muutos

Näytesarjan 1 esimerkkilasku.

$$\begin{aligned} \Delta \text{Redox} &= \text{Redox}(\text{Ennen sementointia}) - \text{Redox}(\text{Sementoinnin jälkeen}) \\ &= 347,5 \text{ mV} - 271,4 \text{ mV} = 76,1 \text{ mV} \end{aligned}$$

## 8.3 Massataseet

Massataseet ovat laskettu lyijyn avulla. Aluksi päätettiin lyijyn määrän pysyvän vakiona liejussa koko prosessin ajan. Lyijyn pitoisuus Näytesarjassa 1 Näytteessä 1 oli 7,2 %. Päätettiin kuvitteellisesti, että lyijyn pitoisuus on siis 7,2 massayksikköä koko prosessin ajan.

$$m(\text{kok}) = \frac{m(\text{lyijy}, \text{Näyte1})}{m(\text{lyijy}, \text{Näyte2})} * 100 = \frac{7,2}{12,8} * 100 = 56,25 \text{ yks.}$$

Esimerkkilaskuna kuparin massatase.

$$m(\text{Cu}) = \frac{m(\text{kok}) * m(\text{Cu})}{100} = \frac{56,25 \text{ yks} * 0,92\%}{100\%} = 0,52\%$$

## 8.4 Liukoisuusprosentit paineliuotuksessa

Esimerkkilaskuna Näytesarjan 1 kuparin liukoisuusprosentti paineliuotuksessa.

$$\begin{aligned}
 \text{Liukoisuus} - \% &= \frac{[\text{Cu} - \text{pitoisuus}(\text{Näyte1})] - [\text{Cu} - \text{pitoisuus}(\text{Näyte2})]}{\text{Cu} - \text{pitoisuus}(\text{Näyte1})} * 100\% \\
 &= \frac{16,7 - 0,52}{16,7} * 100\% = 96,89\%
 \end{aligned}$$

### 8.5 Seleenin poistoprosentti pasutuksessa

Esimerkkilaskuna Näytesarjan 1 seleenin poistoprosentti pasutuksessa.

$$\begin{aligned}
 \text{Poisto} - \% &= \frac{[\text{Se} - \text{pitoisuus}(\text{Näyte4})] - [\text{Se} - \text{pitoisuus}(\text{Näyte5})]}{\text{Se} - \text{pitoisuus}(\text{Näyte4})} * 100\% \\
 &= \frac{7,8 - 0,35}{7,8} * 100\% = 95,51\%
 \end{aligned}$$

## LÄHTEET

- 1: New Bolidenin WWW-sivut. Boliden Harjavalta Oy- yleistä. Tietoja 2008. [verkkodokumentti]. Viitattu [2.3.2009]. Saatavissa:  
[http://www.boliden.se/www/BolidenSE.nsf/dcf92b4a139e3756c1256d9600213f86/F943E5CF096E854DC125725900542ECE/\\$file/Harjavalta\\_fi.pdf](http://www.boliden.se/www/BolidenSE.nsf/dcf92b4a139e3756c1256d9600213f86/F943E5CF096E854DC125725900542ECE/$file/Harjavalta_fi.pdf).
- 2: Vilpas, K: Kuparielektrolyysin vesien käyttö [verkkodokumentti]. Pori: 2007 [viitattu 2.3.2009]. Opinnäytetyö. Satakunnan Ammattikorkeakoulu, kemiantekniikan suuntautumisvaihtoehto, prosessitekniikan koulutusohjelma. 70 s. Saatavissa:  
[https://publications.theseus.fi/bitstream/handle/10024/999/Vilpas\\_Kalle.pdf?sequence=1](https://publications.theseus.fi/bitstream/handle/10024/999/Vilpas_Kalle.pdf?sequence=1)
- 3: Davenport, W.G., King, M., Schlesinger, M., Biswas, A.K. Extractive Metallurgy of Copper. 4<sup>th</sup> ed. Oxford: Elsevier Science Ltd, 2002. s. 269-270.
- 4: Stenroos, R. Jalometallin työohje 1. Pori: Boliden Harjavalta Oy, 2005.
- 5: Wikipedia, vapaa tietosanakirja. Kupari. [verkkodokumentti]. Viitattu [2.4.2009]. Saatavissa: <http://fi.wikipedia.org/wiki/Kupari>
- 6: Hoffmann, J.E. Process and engineering considerations in the pressure leaching of copper refinery slimes. Houston: The Minerals, Metals & Materials Society, 2000. s.398-400.
- 7: Wikipedia, vapaa tietosanakirja. Arseeni. [verkkodokumentti]. Viitattu [2.4.2009]. Saatavissa: <http://fi.wikipedia.org/wiki/Arseeni>

8: Wikipedia, vapaa tietosanakirja. Arseeni. [verkkodokumentti]. Viitattu [2.4.2009].  
Saatavissa: <http://fi.wikipedia.org/wiki/Antimoni>

9: Wikipedia, vapaa tietosanakirja. Vismutti. [verkkodokumentti]. Viitattu [2.4.2009].  
Saatavissa: <http://fi.wikipedia.org/wiki/Vismutti>

10: Wikipedia, vapaa tietosanakirja. Nikkeli. [verkkodokumentti]. Viitattu [2.4.2009].  
Saatavissa: <http://fi.wikipedia.org/wiki/Nikkeli>

11: Wikipedia, vapaa tietosanakirja. Telluuri. [verkkodokumentti]. Viitattu [2.4.2009].  
Saatavissa: (<http://fi.wikipedia.org/wiki/Telluuri>)

12: Wikipedia, vapaa tietosanakirja. Seleeni. [verkkodokumentti]. Viitattu [2.4.2009].  
Saatavissa: (<http://fi.wikipedia.org/wiki/Seleeni>)

13: Wikipedia, vapaa tietosanakirja. Seleeni. [verkkodokumentti]. Viitattu [2.4.2009].  
Saatavissa: <http://fi.wikipedia.org/wiki/Hopea>

14: Pat. United States Patent, Patent number: 4,473,396. Procedure of roasting seleniferous material. Outokumpu Oy Helsinki Finland. (Hyvärinen, O.V.J., Lindroos, L.E., Rosenber, E.A.). 25.9.1984

## Liite 1

## Näytteenotto-ohjeistus

## NÄYTE 1

Otetaan lietettä 2 litran ämpäri lähes täyteen suoraan autoklaavista (Kuva L1.1) muutama tunnin sekoituksen jälkeen, kun paine n. 1.5bar. Annetaan laskeutua ja otetaan kirkkaasta osasta liuosnäyte 100mL näytepulloon. EI LAIMENNETA. Loput kirkkaasta osasta voi kaataa takaisin autoklaaviin. Merkitään näytepulloon päivämäärä ja tarkka kellonaika.

Ämpäriin jääneeseen lietteeseen lisätään runsaasti vettä (ämpäri lähes täyteen) ja sekoitetaan (kiteytymisen ehkäisemiseksi). Kirjoitetaan ämpärin kyljessä olevaan tarralappuun kellonaika ja päivämäärä. Kansi päälle.



Kuva L1.1 Näytteen 1 näytteenottopaikka.

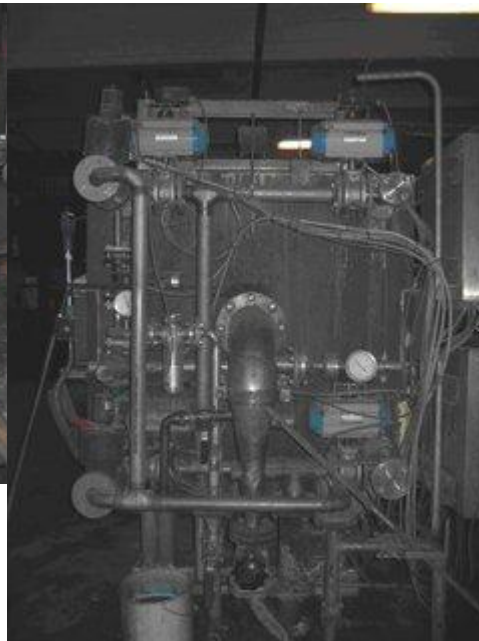
## NÄYTE 2

Otetaan lietettä 2 litran ämpäri lähes täyteen suoraan 1. reaktorista (Kuva L1.2) ennen sementointia. Annetaan laskeutua ja otetaan kirkkaasta osasta liuosnäyte 100mL näytepulloon. EI LAIMENNETA. Loput kirkkaasta osasta voi kaataa takaisin pumppusäiliöön. Merkitään näytepulloon päivämäärä ja tarkka kellonaika. Mikäli liete ajetaan pumppusäiliöstä ensin prässille, otetaan liete suoraan suotimelta (Kuva L1.3) ennen prässille ajoa.

Ämpäriin jääneeseen lietteeseen lisätään runsaasti vettä (ämpäri lähes täyteen) ja sekoitetaan (kiteytymisen ehkäisemiseksi). Kirjoitetaan ämpärin kyljessä olevaan tarralappuun kellonaika ja päivämäärä.



Kuva L1.2. Näytteen 2 näytteenottopaikka.



Kuva L1.3. Näytteen 2 näytteenottopaikka.

#### 4 NÄYTE 3

Otetaan lietettä suoraan 1. reaktorista (Kuva L1.4) sementoinnin jälkeen, kun liete vielä lämmintä. Annetaan laskeutua hetken ja otetaan kirkkaasta osasta liuosnäyte 100mL näytepulloon. EI LAIMENNETA. Merkitään näytepulloon päivämäärä ja tarkka kellonaika. Loppuliete voidaan kaataa takaisin säiliöön.



Kuva L1.4. Näytteen 3 näytteenottoaika.

#### 5 NÄYTE 4

Otetaan prässiltä tulevalta tarjottimelta (Kuva L1.5) ennen Se- pasutusuniin menoa pari ”kourallista” sakkaa 2 litran ämpäriin, lisätään runsaasti vettä (ämpäri täyteen) ja sekoitetaan. Kirjoitetaan ämpärin kyljessä olevaan tarralappuun tarkka kellonaika ja päivämäärä. Merkitään näytteenottoaika ABB:n metallikehikolla (Kuva L1.6).



Metallikehikko asetetaan sellaiselle tarjottimelle ja sellaiseen kohtaan, että Se- uunissa oleva lämpötila-anturi ylettyy kehikon sisälle, ei kuitenkaan ihan tarjottimen reunalle.



Kuva L1.5. Tarjottimet.



Kuva L1.6. Kehikko tarjottimella.

## 6 NÄYTE 5

Otetaan Se-uunista tulevalta tarjottimelta (Kuva L1.7) ABB:n kehikon sisältä ennen TROF- konvertterille menoa näytepurkkiin sakkanäyte. Kirjoitetaan näytepurkin kyljessä olevaan tarralappuun tarkka kellonaika ja päivämäärä.



Kuva L1.7. Näytteen 5 näytteenottoaika.

## 7 NÄYTE 6

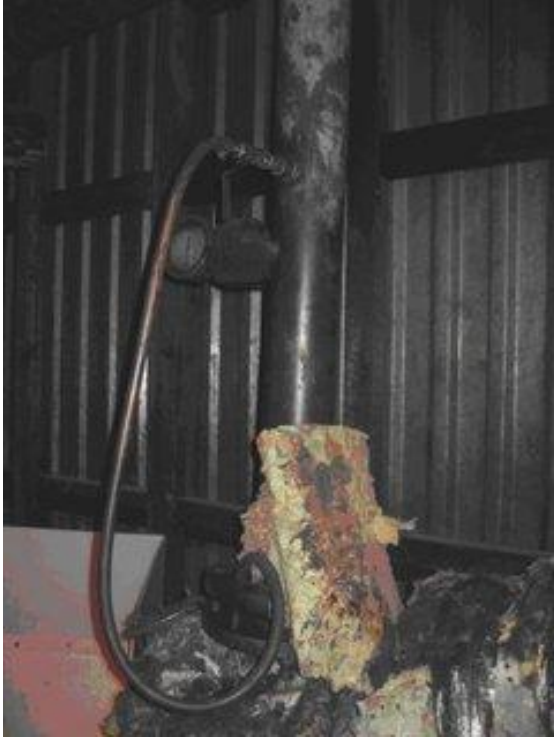
Otetaan Se- sementointisäiliöstä (Kuva L1.8) liuosnäyte ennen kuin Se- kaasu ja vesi ajetaan säiliöön. Suodatetaan paperin läpi ja kaadetaan 100mL näytepulloon. EI LAIMENNETA. Merkitään näytepulloon päivämäärä ja tarkka kellonaika.



Kuva L1.8. Näytteen 6 näytteenottoaikka.

## 8 NÄYTE 7

Otetaan Se- sementointisäiliöstä sementoinnin jälkeen liuosnäyte 100mL näytepulloon ennen tyhjennystä (Kuva L1.9). Suodatetaan paperin läpi. EI LAIMENNETA. Merkitään näytepulloon päivämäärä ja tarkka kellonaika.



Kuva L1.9. Näytteen 7 näytteenottoaikka.

## Liite 2

## Partikkelikokojakauma-analyysit

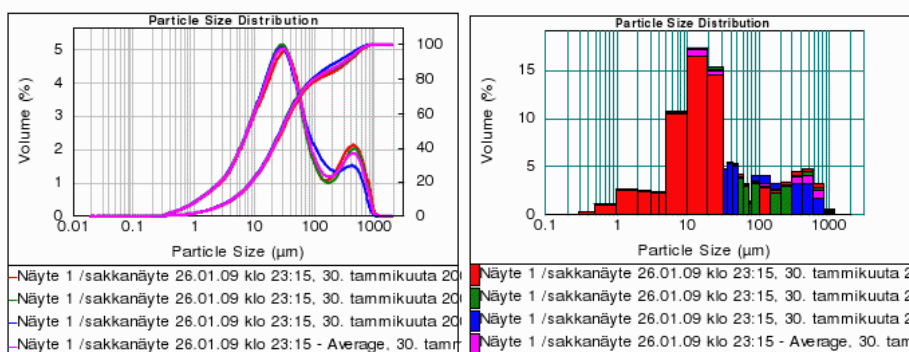
## Näytesarja 1. Näyte 1.

Concentration: 0.0184 %Vol	Span : 10.937	Uniformity: 2.78	Result units: Volume
Specific Surface Area: 0.582 m <sup>2</sup> /g	Surface Weighted Mean D[3,2]: 10.317 um	Vol. Weighted Mean D[4,3]: 93.081 um	
d(0.1): 4.678 um	d(0.5): 28.917 um	d(0.9): 320.945 um	

Ultrasonic level : 100

Pump speed : 2500

Stirrer speed : 1000



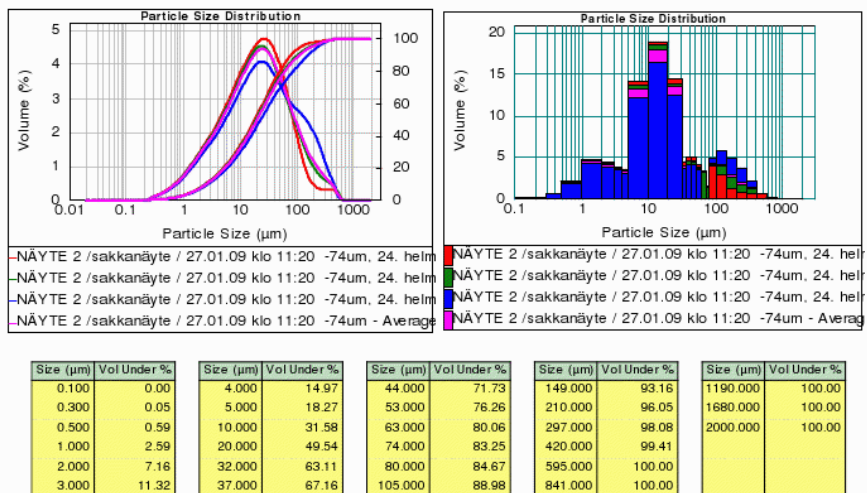
## Näytesarja 1. Näyte 2.

Concentration: 0.0118 %Vol	Span : 5.437	Uniformity: 1.81	Result units: Volume
Specific Surface Area: 0.911 m <sup>2</sup> /g	Surface Weighted Mean D[3,2]: 6.586 um	Vol. Weighted Mean D[4,3]: 45.209 um	
d(0.1): 2.667 um	d(0.5): 20.324 um	d(0.9): 113.158 um	

Ultrasonic level : 100

Pump speed : 2500

Stirrer speed : 1000



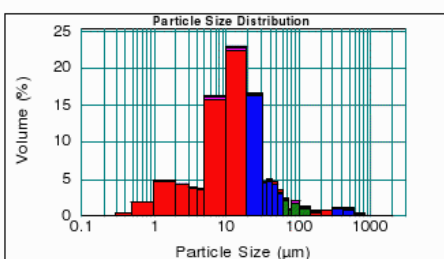
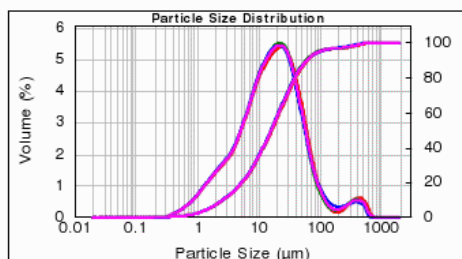
## Näytesarja 2. Näyte 1.

Concentration: 0.0097 %Vol	Span : 3.584	Uniformity: 1.65	Result units: Volume
Specific Surface Area: 0.894 m <sup>2</sup> /g	Surface Weighted Mean D[3,2]: 6.708 µm	Vol. Weighted Mean D[4,3]: 34.176 µm	
d(0.1): 2.727 µm	d(0.5): 16.280 µm	d(0.9): 61.077 µm	

Ultrasonic level : 100

Pump speed : 2500

Stirrer speed : 1000



-NÄYTE 1/ sakkanäyte/ 02.02.2009 klo 18.00, 10. helmikuuta  
 -NÄYTE 1/ sakkanäyte/ 02.02.2009 klo 18.00, 10. helmikuuta  
 -NÄYTE 1/ sakkanäyte/ 02.02.2009 klo 18.00, 10. helmikuuta  
 -NÄYTE 1/ sakkanäyte/ 02.02.2009 klo 18.00 - Average, 10.

Size (µm)	Vol Under %
0.100	0.00
0.300	0.00
0.500	0.24
1.000	2.05
2.000	6.82
3.000	11.10

Size (µm)	Vol Under %
4.000	14.85
5.000	18.37
10.000	34.43
20.000	57.19
32.000	73.59
37.000	78.19

Size (µm)	Vol Under %
44.000	83.07
53.000	87.39
63.000	90.49
74.000	92.65
80.000	93.46
105.000	95.40

Size (µm)	Vol Under %
149.000	96.53
210.000	97.07
297.000	97.78
420.000	98.90
595.000	99.90
841.000	100.00

Size (µm)	Vol Under %
1190.000	100.00
1680.000	100.00
2000.000	100.00

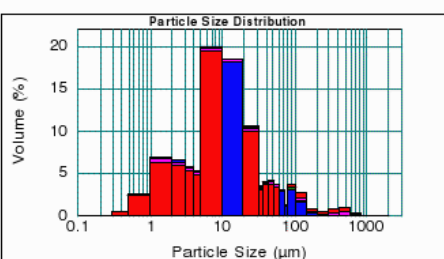
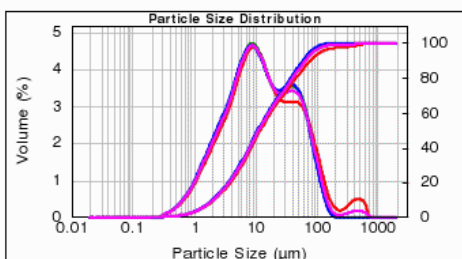
## Näytesarja 2. Näyte 2.

Concentration: 0.0116 %Vol	Span : 5.529	Uniformity: 1.89	Result units: Volume
Specific Surface Area: 1.15 m <sup>2</sup> /g	Surface Weighted Mean D[3,2]: 5.229 µm	Vol. Weighted Mean D[4,3]: 26.803 µm	
d(0.1): 2.083 µm	d(0.5): 11.445 µm	d(0.9): 65.361 µm	

Ultrasonic level : 100

Pump speed : 2500

Stirrer speed : 1000



-NÄYTE 2 /sakkanäyte /03.02.09 klo 12:00, 23. helmikuuta 2  
 -NÄYTE 2 /sakkanäyte /03.02.09 klo 12:00, 23. helmikuuta 2  
 -NÄYTE 2 /sakkanäyte /03.02.09 klo 12:00, 23. helmikuuta 2  
 -NÄYTE 2 /sakkanäyte /03.02.09 klo 12:00, 23. helmikuuta 2  
 -NÄYTE 2 /sakkanäyte /03.02.09 klo 12:00 - Average, 23. he

Size (µm)	Vol Under %
0.100	0.00
0.300	0.00
0.500	0.43
1.000	2.85
2.000	9.45
3.000	15.64

Size (µm)	Vol Under %
4.000	21.15
5.000	26.22
10.000	46.00
20.000	64.37
32.000	74.66
37.000	77.86

Size (µm)	Vol Under %
44.000	81.72
53.000	85.78
63.000	89.30
74.000	92.20
80.000	93.44
105.000	96.74

Size (µm)	Vol Under %
149.000	98.73
210.000	99.13
297.000	99.28
420.000	99.55
595.000	99.90
841.000	100.00

Size (µm)	Vol Under %
1190.000	100.00
1680.000	100.00
2000.000	100.00

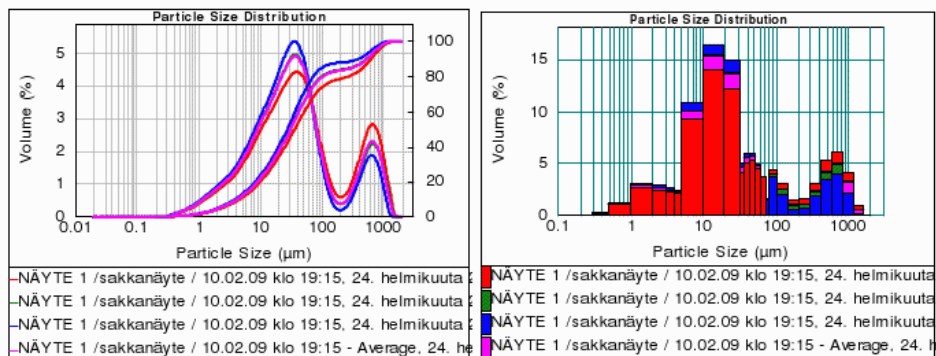
## Näytesarja 3. Näyte 1.

Concentration: 0.0232 %Vol	Span : 17.031	Uniformity: 3.84	Result units: Volume
Specific Surface Area: 0.585 m <sup>2</sup> /g	Surface Weighted Mean D[3,2]: 10.250 µm	Vol. Weighted Mean D[4,3]: 135.077 µm	
d(0.1): 4.416 µm	d(0.5): 31.679 µm	d(0.9): 543.946 µm	

Ultrasonic level : 100

Pump speed : 2500

Stirrer speed : 1000



Size (µm)	Vol Under %	Size (µm)	Vol Under %	Size (µm)	Vol Under %	Size (µm)	Vol Under %	Size (µm)	Vol Under %
0.100	0.00	4.000	9.06	44.000	60.43	149.000	82.46	1190.000	99.47
0.300	0.00	5.000	11.28	53.000	66.07	210.000	83.48	1680.000	100.00
0.500	0.16	10.000	21.32	63.000	70.76	297.000	84.60	2000.000	100.00
1.000	1.29	20.000	36.68	74.000	74.47	420.000	86.97		
2.000	4.10	32.000	50.32	80.000	76.00	595.000	91.27		
3.000	6.71	37.000	54.93	105.000	79.98	841.000	96.31		

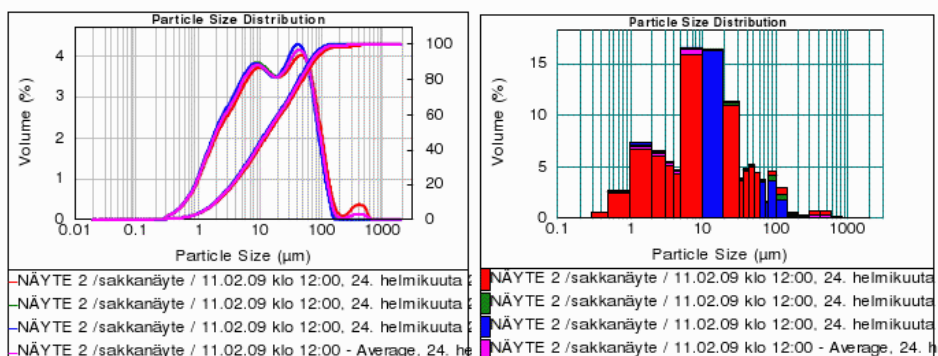
## Näytesarja 3. Näyte 2.

Concentration: 0.0104 %Vol	Span : 4.932	Uniformity: 1.63	Result units: Volume
Specific Surface Area: 1.13 m <sup>2</sup> /g	Surface Weighted Mean D[3,2]: 5.304 µm	Vol. Weighted Mean D[4,3]: 27.872 µm	
d(0.1): 2.011 µm	d(0.5): 13.726 µm	d(0.9): 69.713 µm	

Ultrasonic level : 100

Pump speed : 2500

Stirrer speed : 1000



Size (µm)	Vol Under %	Size (µm)	Vol Under %	Size (µm)	Vol Under %	Size (µm)	Vol Under %	Size (µm)	Vol Under %
0.100	0.00	4.000	21.49	44.000	78.22	149.000	99.22	1190.000	100.00
0.300	0.00	5.000	26.02	53.000	83.22	210.000	99.48	1680.000	100.00
0.500	0.44	10.000	42.34	63.000	87.63	297.000	99.56	2000.000	100.00
1.000	2.94	20.000	58.64	74.000	91.29	420.000	99.79		
2.000	9.93	32.000	69.81	80.000	92.85	595.000	100.00		
3.000	16.25	37.000	73.58	105.000	96.97	841.000	100.00		

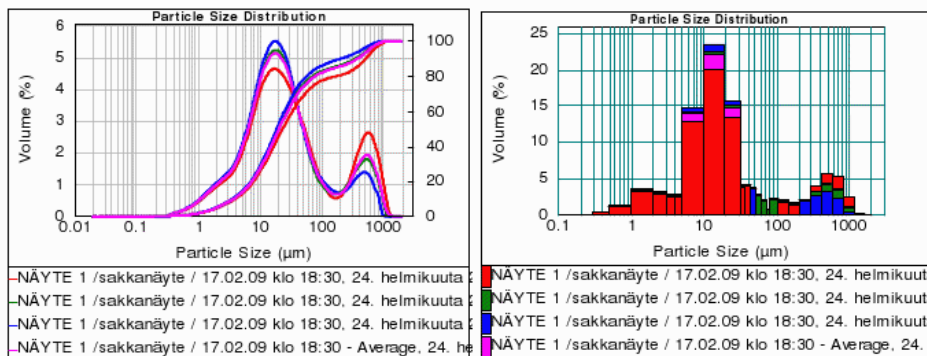
## Näytesarja 4. Näyte 1.

Concentration: 0.0192 %Vol	Span : 18.398	Uniformity: 4.28	Result units: Volume
Specific Surface Area: 0.687 m <sup>2</sup> /g	Surface Weighted Mean D[3,2]: 8.731 µm	Vol. Weighted Mean D[4,3]: 98.464 µm	
d(0.1): 3.868 µm	d(0.5): 20.728 µm	d(0.9): 385.235 µm	

Ultrasonic level : 0

Pump speed : 2500

Stirrer speed : 1000



Size (µm)	Vol Under %	Size (µm)	Vol Under %	Size (µm)	Vol Under %	Size (µm)	Vol Under %	Size (µm)	Vol Under %
0.100	0.00	4.000	10.34	44.000	71.21	149.000	84.22	1190.000	99.97
0.300	0.00	5.000	12.96	53.000	74.74	210.000	85.74	1680.000	100.00
0.500	0.19	10.000	26.84	63.000	77.37	297.000	87.74	2000.000	100.00
1.000	1.42	20.000	48.81	74.000	79.33	420.000	90.92		
2.000	4.69	32.000	63.41	80.000	80.13	595.000	95.16		
3.000	7.67	37.000	67.23	105.000	82.32	841.000	98.75		

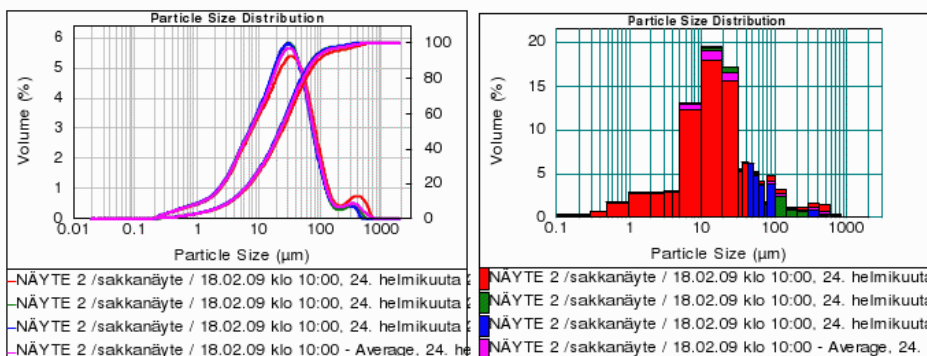
## Näytesarja 4. Näyte 2.

Concentration: 0.0139 %Vol	Span : 3.353	Uniformity: 1.3	Result units: Volume
Specific Surface Area: 0.807 m <sup>2</sup> /g	Surface Weighted Mean D[3,2]: 7.438 µm	Vol. Weighted Mean D[4,3]: 40.250 µm	
d(0.1): 3.740 µm	d(0.5): 23.054 µm	d(0.9): 81.033 µm	

Ultrasonic level : 100

Pump speed : 2500

Stirrer speed : 1000



Size (µm)	Vol Under %	Size (µm)	Vol Under %	Size (µm)	Vol Under %	Size (µm)	Vol Under %	Size (µm)	Vol Under %
0.100	0.00	4.000	10.74	44.000	73.31	149.000	96.40	1190.000	100.00
0.300	0.13	5.000	13.59	53.000	79.40	210.000	97.38	1680.000	100.00
0.500	0.79	10.000	26.32	63.000	84.33	297.000	98.27	2000.000	100.00
1.000	2.48	20.000	45.24	74.000	88.17	420.000	99.34		
2.000	5.23	32.000	61.82	80.000	89.76	595.000	99.91		
3.000	7.92	37.000	67.15	105.000	93.85	841.000	100.00		



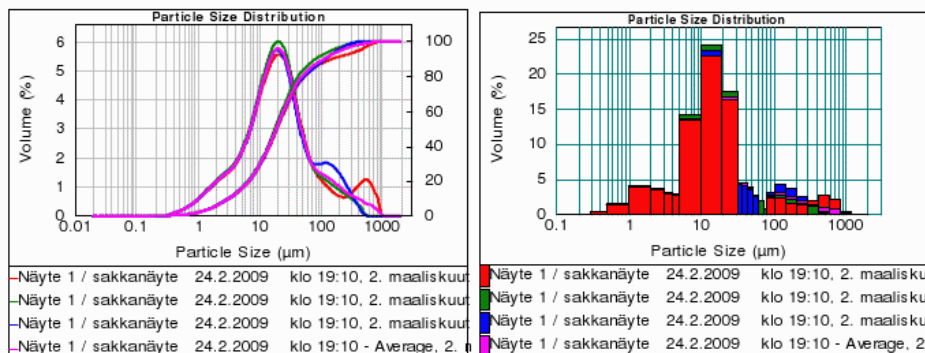
## Näytesarja 5. Näyte 1.

<b>Concentration:</b> 0.0125 %Vol	<b>Span :</b> 5.841	<b>Uniformity:</b> 2.13	<b>Result units:</b> Volume
<b>Specific Surface Area:</b> 0.77 m <sup>2</sup> /g	<b>Surface Weighted Mean D[3,2]:</b> 7.797 µm	<b>Vol. Weighted Mean D[4,3]:</b> 49.257 µm	
<b>d(0.1):</b> 3.273 µm	<b>d(0.5):</b> 18.966 µm	<b>d(0.9):</b> 114.048 µm	

Ultrasonic level : 100

Pump speed : 2500

Stirrer speed : 1000



Size (µm)	Vol Under %	Size (µm)	Vol Under %	Size (µm)	Vol Under %	Size (µm)	Vol Under %	Size (µm)	Vol Under %
0.100	0.00	4.000	12.18	44.000	77.44	149.000	92.30	1190.000	100.00
0.300	0.00	5.000	14.99	53.000	81.09	210.000	94.78	1680.000	100.00
0.500	0.21	10.000	28.67	63.000	83.71	297.000	96.66	2000.000	100.00
1.000	1.68	20.000	52.00	74.000	85.69	420.000	98.13		
2.000	5.59	32.000	68.83	80.000	86.55	595.000	99.19		
3.000	9.13	37.000	73.13	105.000	89.24	841.000	99.90		

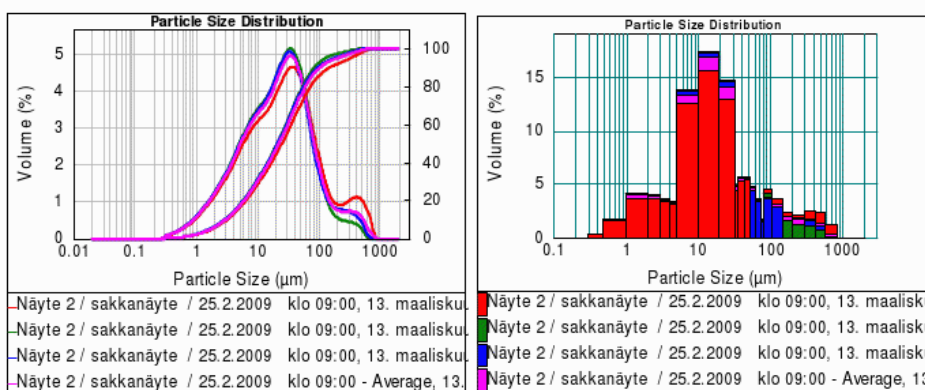
## Näytesarja 5. Näyte 2.

<b>Concentration:</b> 0.0161 %Vol	<b>Span :</b> 4.507	<b>Uniformity:</b> 1.81	<b>Result units:</b> Volume
<b>Specific Surface Area:</b> 0.803 m <sup>2</sup> /g	<b>Surface Weighted Mean D[3,2]:</b> 7.473 µm	<b>Vol. Weighted Mean D[4,3]:</b> 49.991 µm	
<b>d(0.1):</b> 3.084 µm	<b>d(0.5):</b> 22.593 µm	<b>d(0.9):</b> 104.914 µm	

Ultrasonic level :  
100

Pump speed : 2500

Stirrer speed : 1000



Size (µm)	Vol Under %	Size (µm)	Vol Under %	Size (µm)	Vol Under %	Size (µm)	Vol Under %	Size (µm)	Vol Under %
0.100	0.00	4.000	13.21	44.000	70.83	149.000	93.16	1190.000	100.00
0.300	0.00	5.000	16.51	53.000	76.35	210.000	95.05	1680.000	100.00
0.500	0.37	10.000	29.82	63.000	80.87	297.000	96.69	2000.000	100.00
1.000	1.98	20.000	46.58	74.000	84.44	420.000	98.33		
2.000	5.91	32.000	60.66	80.000	85.94	595.000	99.62		
3.000	9.70	37.000	65.34	105.000	90.01	841.000	100.00		

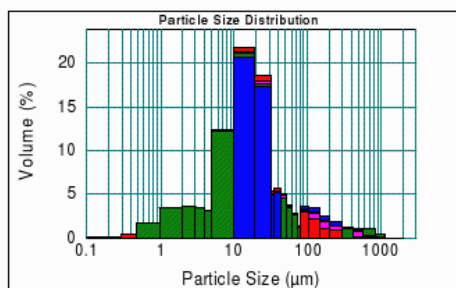
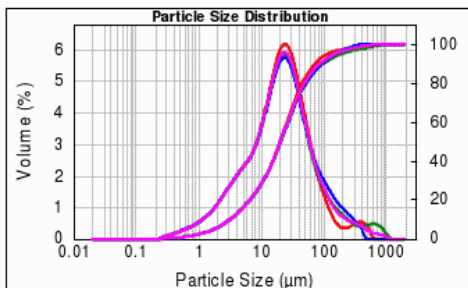
## Näytesarja 6. Näyte 1.

<b>Concentration:</b> 0.0146 %Vol	<b>Span :</b> 4.069	<b>Uniformity:</b> 1.61	<b>Result units:</b> Volume
<b>Specific Surface Area:</b> 0.806 m <sup>2</sup> /g	<b>Surface Weighted Mean D[3,2]:</b> 7.442 um	<b>Vol. Weighted Mean D[4,3]:</b> 42.674 um	
<b>d(0.1):</b> 3.276 um	<b>d(0.5):</b> 20.628 um	<b>d(0.9):</b> 87.203 um	

Ultrasonic level :  
1.00

Pump speed : 2500

Stirrer speed : 1000



Näyte 1 / sakkanäyte	9.3.2009	klo 18:00,	16. maaliskuut	Näyte 1 / sakkanäyte	9.3.2009	klo 18:00,	16. maaliskuut
Näyte 1 / sakkanäyte	9.3.2009	klo 18:00,	16. maaliskuut	Näyte 1 / sakkanäyte	9.3.2009	klo 18:00,	16. maaliskuut
Näyte 1 / sakkanäyte	9.3.2009	klo 18:00,	16. maaliskuut	Näyte 1 / sakkanäyte	9.3.2009	klo 18:00,	16. maaliskuut
Näyte 1 / sakkanäyte	9.3.2009	klo 18:00 - Average,	16. m	Näyte 1 / sakkanäyte	9.3.2009	klo 18:00 - Average,	16. m

Size (µm)	Vol Under %	Size (µm)	Vol Under %	Size (µm)	Vol Under %	Size (µm)	Vol Under %	Size (µm)	Vol Under %
0.100	0.00	4.000	12.39	44.000	76.78	149.000	94.85	1190.000	100.00
0.300	0.05	5.000	15.43	53.000	81.48	210.000	96.61	1680.000	100.00
0.500	0.52	10.000	27.71	63.000	85.03	297.000	97.91	2000.000	100.00
1.000	2.09	20.000	48.84	74.000	87.74	420.000	98.93		
2.000	5.52	32.000	66.60	80.000	88.87	595.000	99.55		
3.000	9.05	37.000	71.55	105.000	92.07	841.000	99.88		

## Liite 3

## Anodiantalyysitulokset

## Näytesarjan 1 anodiantalyysi.

	Ag	Pb	As	Sb	Bi	Se	Te	Ni	O2
	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	%	%
1.1.2009	881	337	2282	180	385	584	259	0,29	0,17
1.1.2009	923	699	1715	116	342	513	239	0,40	0,23
1.1.2009	909	404	2075	151	304	545	235	0,32	0,20
2.1.2009	910	422	2081	155	320	533	228	0,33	0,18
2.1.2009	924	406	1649	120	312	513	225	0,30	0,43
3.1.2009	974	550	2048	384	400	544	205	0,37	0,11
3.1.2009	901	352	2250	569	518	486	189	0,32	0,46
3.1.2009	918	591	1762	287	303	520	184	0,36	0,19
4.1.2009	906	470	1562	235	314	457	158	0,31	0,22
4.1.2009	1029	531	2024	213	468	467	213	0,23	0,24
<b>KESKIARVO</b>	<b>928</b>	<b>476</b>	<b>1945</b>	<b>241</b>	<b>367</b>	<b>516</b>	<b>214</b>	<b>0,32</b>	<b>0,24</b>

## Näytesarjan 2 anodiantalyysi.

	Ag	Pb	As	Sb	Bi	Se	Te	Ni	O2
	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	%	%
8.1.2009	616	374	1816	251	374	573	151	0,3	0,16
8.1.2009	558	426	1357	133	235	446	125	0,32	0,23
9.1.2009	589	325	1793	145	298	572	205	0,21	0,09
9.1.2009	550	404	1941	195	315	510	211	0,31	0,16
9.1.2009	565	266	1838	168	323	544	214	0,29	0,1
10.1.2009	674	524	1913	171	331	737	336	0,4	0,13
<b>KESKIARVO</b>	<b>592</b>	<b>387</b>	<b>1776</b>	<b>177</b>	<b>313</b>	<b>564</b>	<b>207</b>	<b>0,31</b>	<b>0,15</b>

## Näytesarjan 3 anodiantalyysi.

	Ag	Pb	As	Sb	Bi	Se	Te	Ni	O2
	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	%	%
15.1.2009	763	511	1476	148	308	572	157	0,29	0,18
17.1.2009	798	950	2069	230	405	603	167	0,26	0,2
17.1.2009	673	943	1673	155	284	567	121	0,31	0,18
18.1.2009	750	521	1677	220	375	685	164	0,25	0,13
18.1.2009	788	647	1749	208	323	598	128	0,32	0,22
18.1.2009	836	491	2111	229	409	605	139	0,35	0,18
18.1.2009	773	458	2170	212	353	552	127	0,4	0,11
<b>KESKIARVO</b>	<b>769</b>	<b>646</b>	<b>1846</b>	<b>200</b>	<b>351</b>	<b>597</b>	<b>143</b>	<b>0,31</b>	<b>0,17</b>

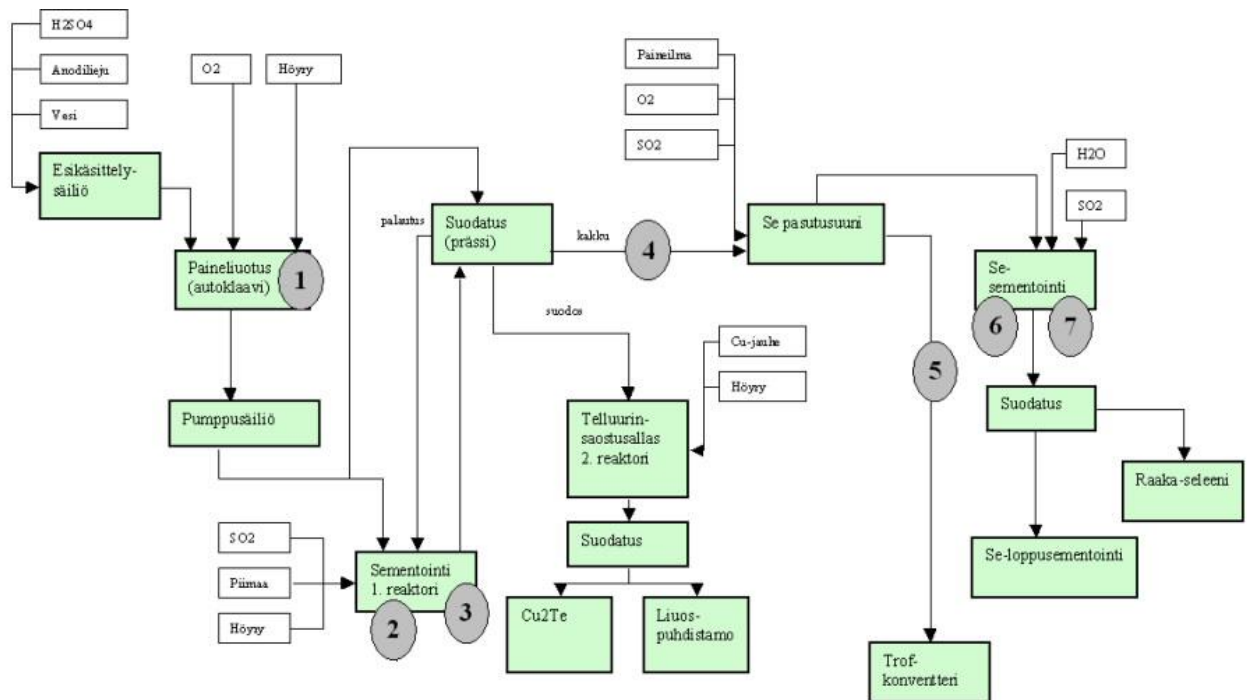
Näytesarjan 4 anodianalyysi.

	Ag	Pb	As	Sb	Bi	Se	Te	Ni	O2
	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	%	%
24.1.2009	756	428	2320	205	300	477	153	0,5	0,2
24.1.2009	745	482	2276	191	272	517	126	0,6	0,16
24.1.2009	714	328	2833	214	372	532	161	0,5	0,23
25.1.2009	666	411	2377	144	370	471	169	0,4	0,14
25.1.2009	648	307	2948	208	336	516	181	0,5	0,22
26.1.2009	619	505	2117	141	267	388	126	0,5	0,27
26.1.2009	780	570	2994	216	398	537	157	0,3	0,12
<b>KESKIARVO</b>	<b>704</b>	<b>433</b>	<b>2552</b>	<b>188</b>	<b>331</b>	<b>491</b>	<b>153</b>	<b>0,5</b>	<b>0,19</b>

Näytesarjan 5 anodianalyysi.

	Ag	Pb	As	Sb	Bi	Se	Te	Ni	O2
	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	%	%
29.1.2009	767	541	2359	179	347	503	146	0,4	
1.2.2009	769	352	1644	143	243	534	158	0,3	0,19
<b>KESKIARVO</b>	<b>768</b>	<b>447</b>	<b>2002</b>	<b>161</b>	<b>295</b>	<b>519</b>	<b>152</b>	<b>0,4</b>	<b>0,19</b>

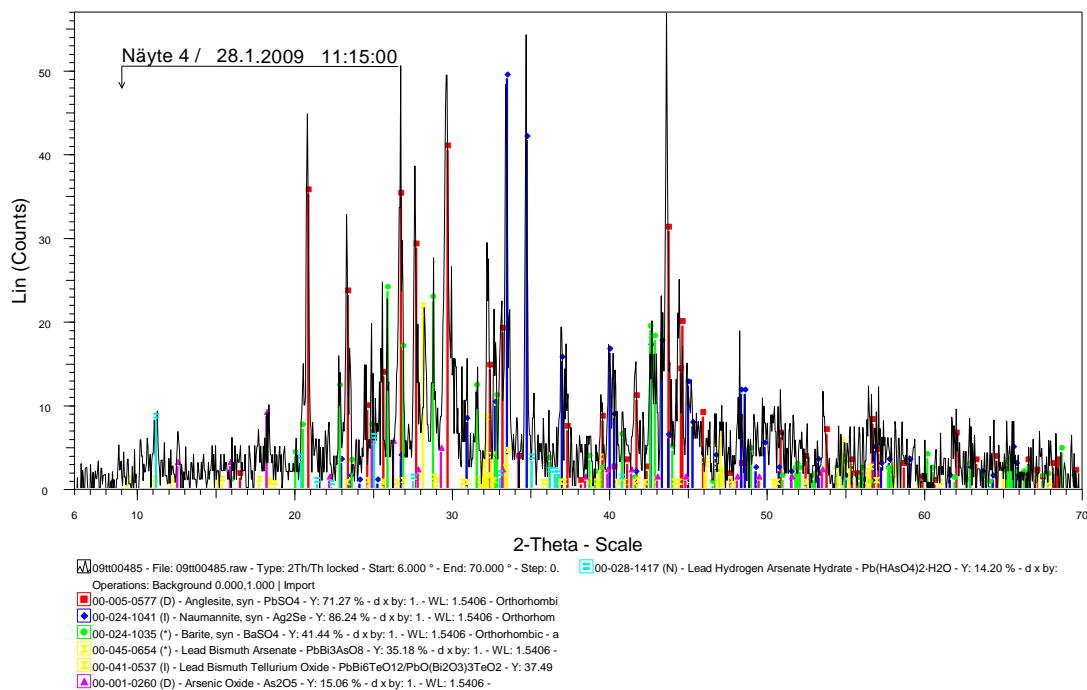
## PROSESSIKAAVIO



### 1-7 NÄYTTEENOTTOPAIKAT

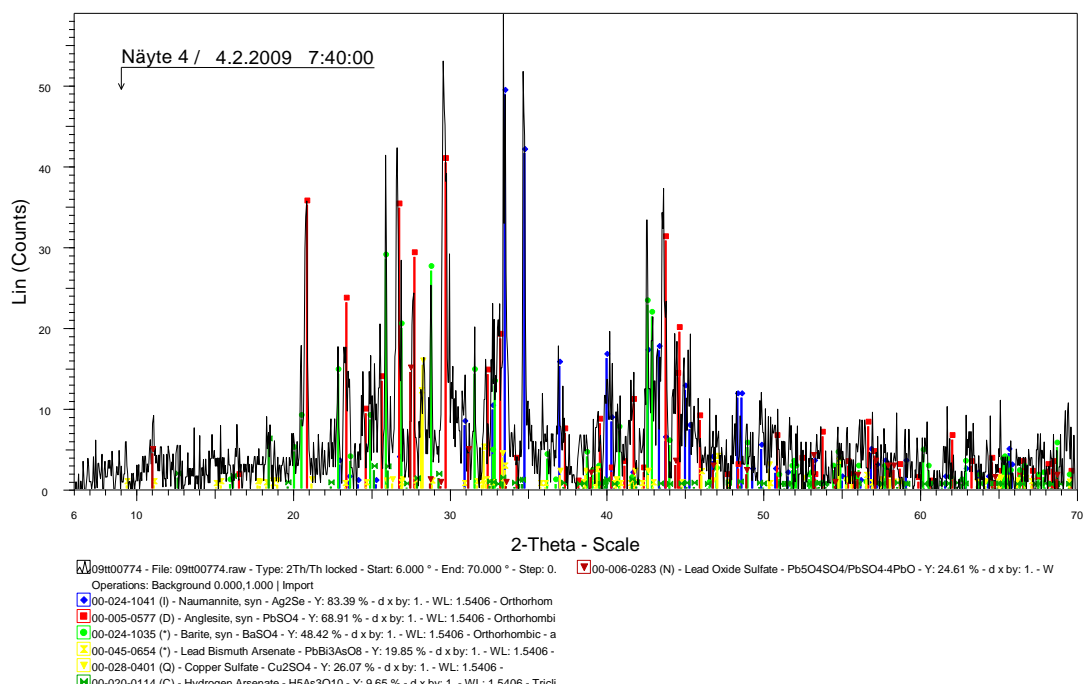
## XRD- analyysit

## Laboratorioraportti



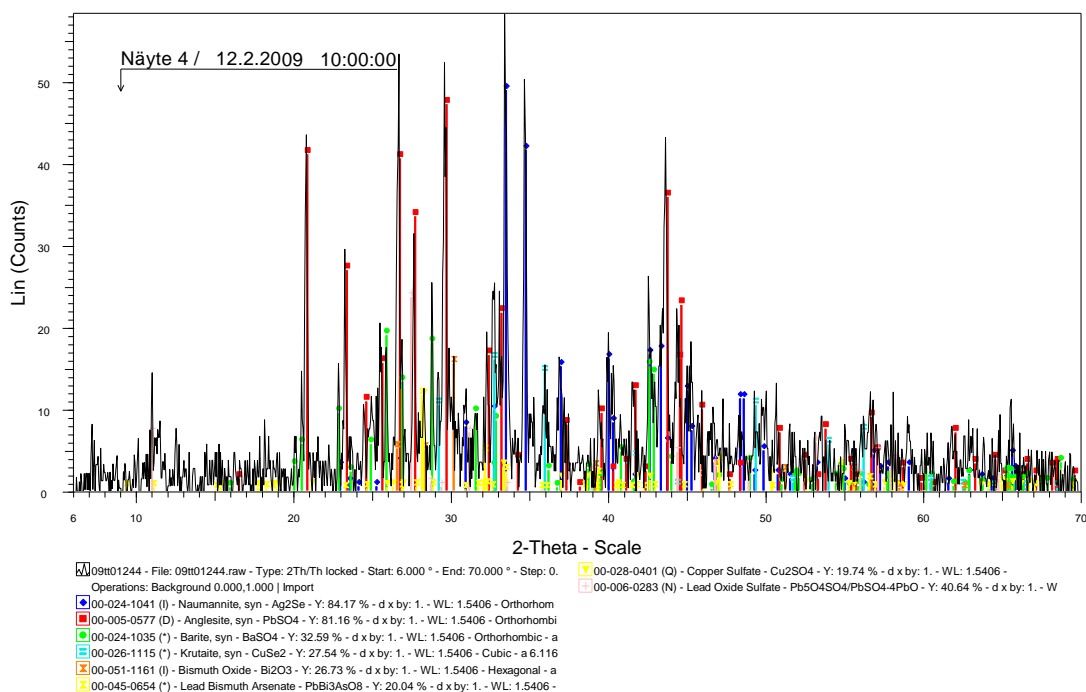
Kuvio 10. Näytesarja 1. Näyte 4.

## Laboratorioraportti



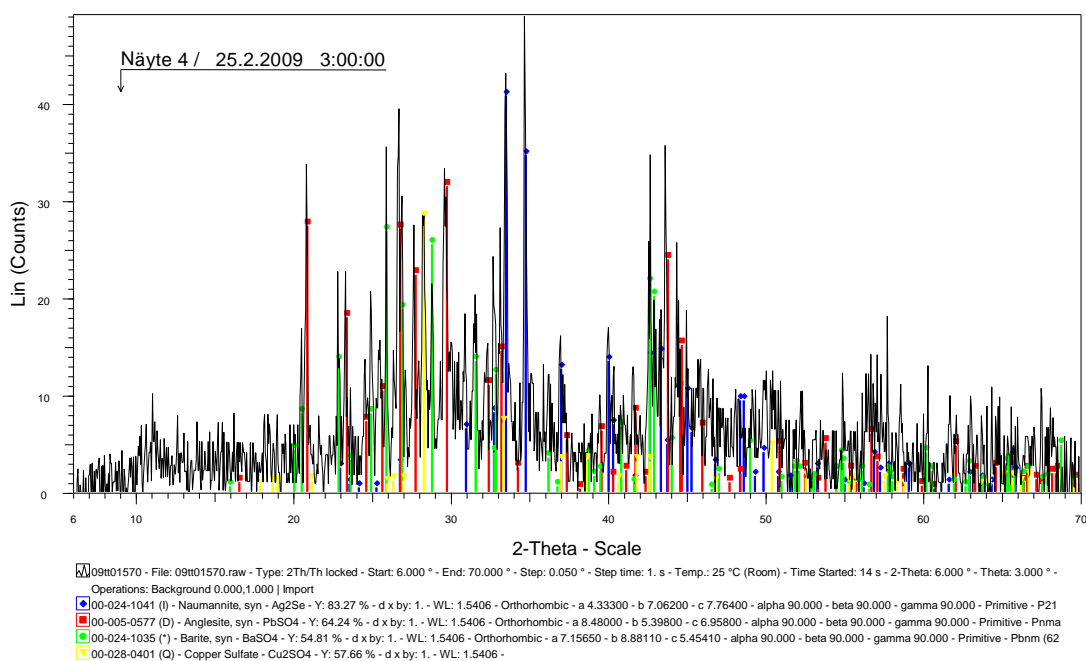
Kuvio 11. Näytesarja 2. Näyte 4.

## Laboratorioraportti



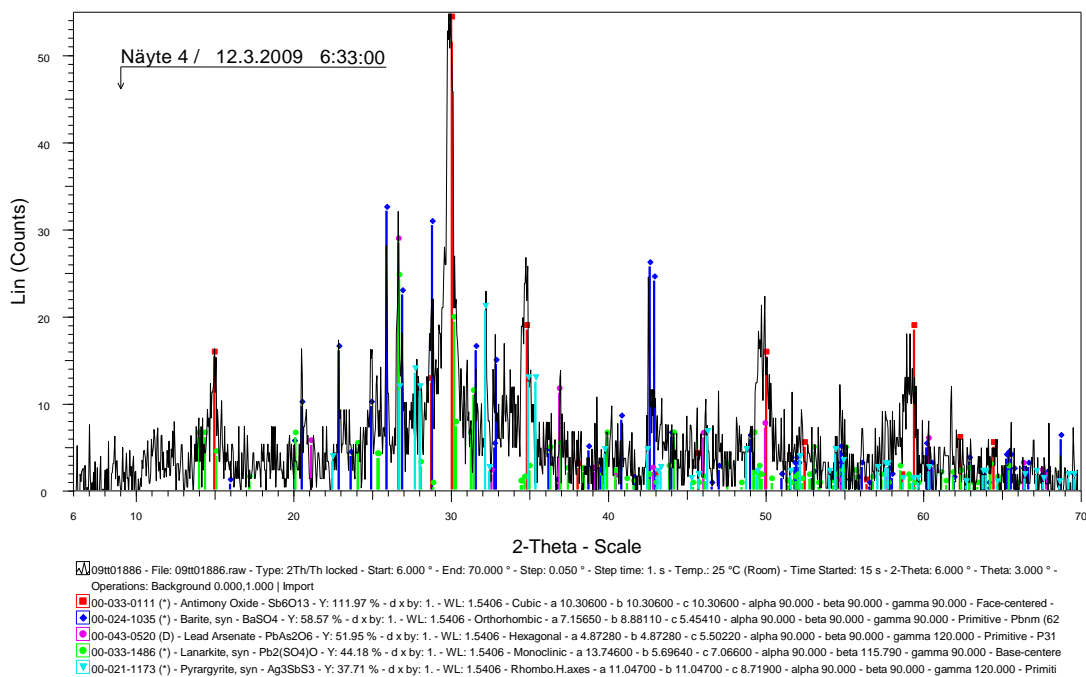
Kuvio 12. Näytesarja 3. Näyte 4.

## Laboratorioraportti



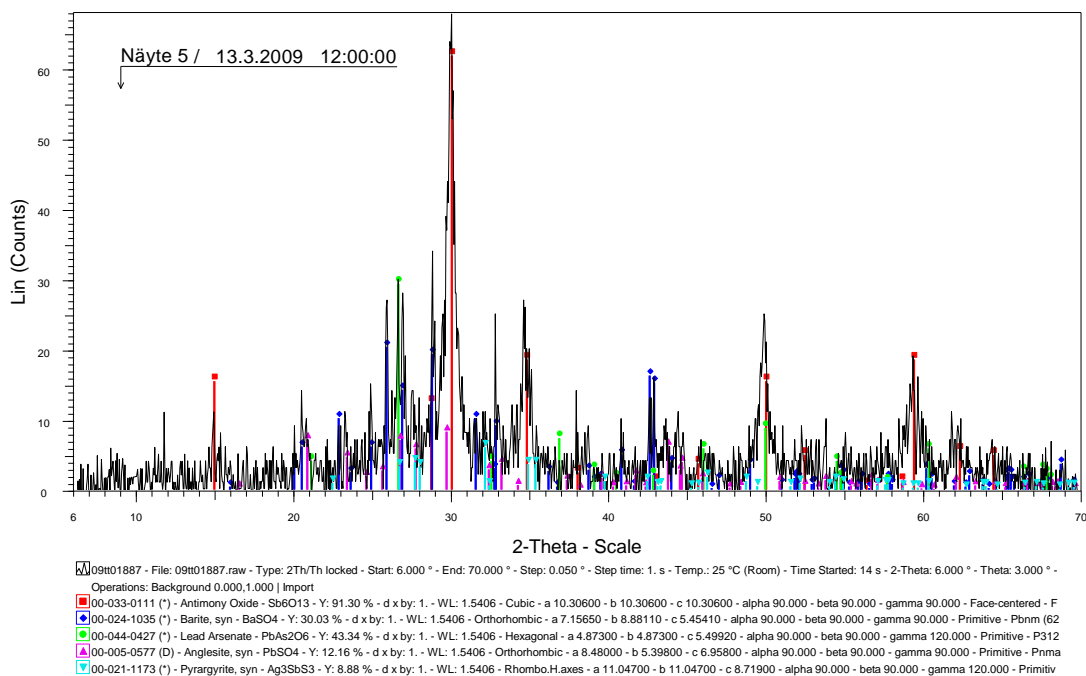
Kuvio 13. Näytesarja 5. Näyte 4.

## Laboratorioraportti



Kuvio 14. Näytesarja 6. Näyte 4.

## Laboratorioraportti



Kuvio 15. Näytesarja 6. Näyte 5.



