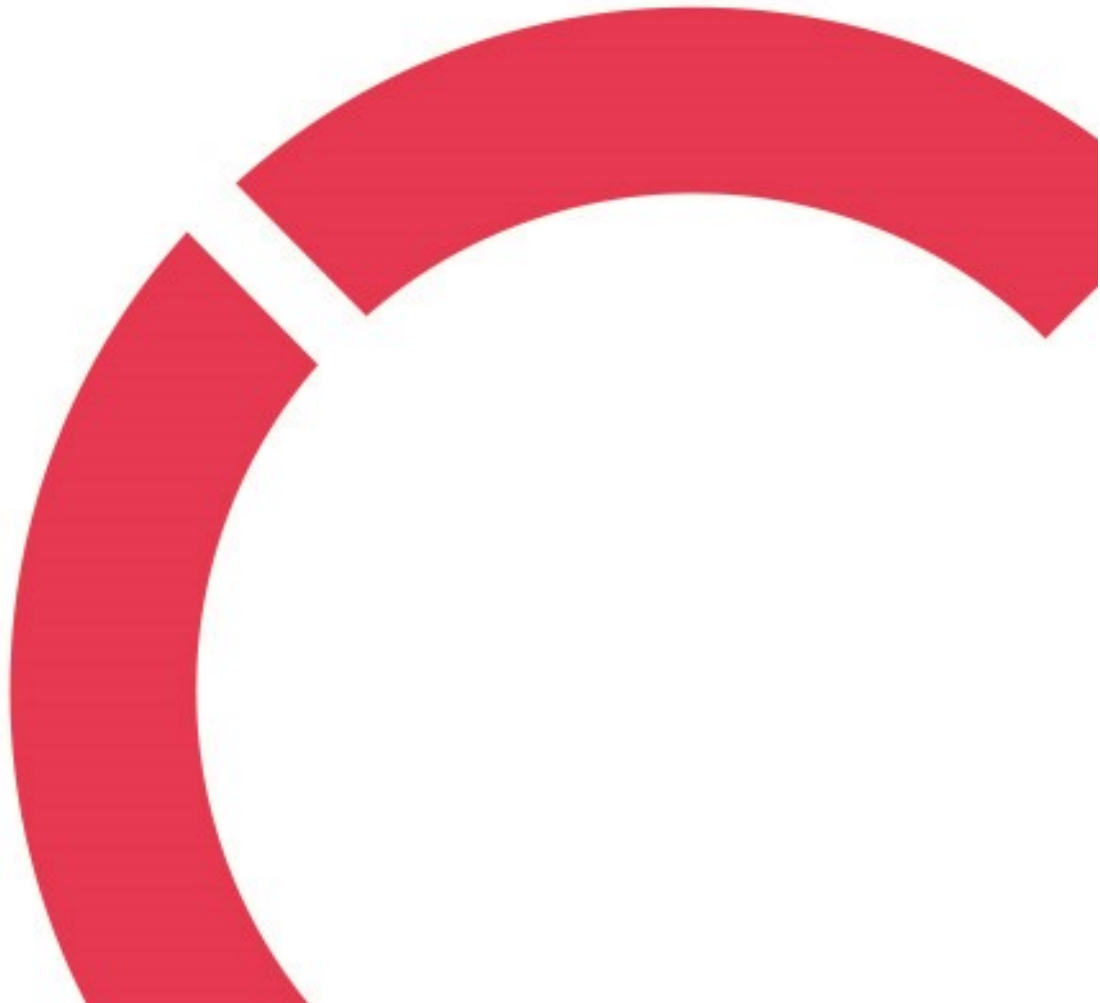


**Joni Kaikkonen**

**M-TRACE-LIUOTUSPROSESSIN VAAHDONMUODOSTUMINEN  
JA SEN HALLINTA**

**Opinnäytetyö  
CENTRIA-AMMATTIKORKEAKOULU  
Kemiantekniikan koulutus  
Marraskuu 2024**



# TIIVISTELMÄ OPINNÄYTETYÖSTÄ

<b>Centria-ammattikorkeakoulu</b>	<b>Aika</b> Marraskuu 2024	<b>Tekijä/tekijät</b> Joni Kaikkonen
<b>Koulutus</b> Kemiantekniikan koulutus	<input checked="" type="checkbox"/> AMK <input type="checkbox"/> YAMK	
<b>Työn nimi</b> M-TRACE-LIUOTUSPROSESSIN VAAHDONMUODOSTUMINEN JA SEN HALLINTA		
<b>Työn ohjaaja</b> Staffan Borg	<b>Sivumäärä</b> 28	
<b>Työelämäohjaaja</b> Joni Rahunen		
<p>Tämä opinnäytetyö tehtiin Tracegrow Oy:lle. M-TRACE-liuotuksessa esiintyi voimakasta vaahtoamista liuotusvaiheessa silloin kun vetyperoksidia syötettiin reaktoriin. Vetyperoksidin reagoidessa vapautui kaa-sumaista hapetta, joka sitten pakeni liuksesta ja liuksen pinnalle syntyi vaahtoa.</p> <p>Tämä prosessivaihe vei aiemmin paljon aikaa, koska vetyperoksidin syöttäminen reaktoriin jouduttiin keskeyttämään monta kertaa liiallisen vaahton vuoksi. Tässä opinnäytetyössä lähdettiin selvittämään, voiko vaahtoamisen saada hallintaan uuden vaahtonestokemikaalin sekä ajoparametrien muutosten avulla ja saataisiinko liuotusvaihetta nopeammaksi.</p> <p>Tuloksien myötä prosessin liuotusvaihetta onnistuttiin nopeuttamaan lähtötilanteeseen verraten ja todennäköisesti saadaan tulevaisuudessa nopeutettua vielä entisestään.</p>		
<b>Asiasanat</b> Liuotus, vaahtonesto		

## ABSTRACT

<b>Centria University of Applied Sciences</b>	<b>Date</b> November 2024	<b>Author</b> Joni Kaikkonen
<b>Degree programme</b> Chemical engineering		
<b>Name of thesis</b> CONTROLLING THE FOAMING IN M-TRACE LEACHING PROCESS		
<b>Centria supervisor</b> Staffan Borg	<b>Pages</b> 28	
<b>Instructor representing commissioning institution or company</b> Joni Rahunen		
<p>This Thesis work was commissioned by Tracegrow Oy. In M-TRACE Process's dissolution phase powerful foaming occurred when hydrogen peroxide was fed into the reactor. When hydrogen peroxide reacted, gaseous oxygen released, which then escaped from the solution and formed a foam in the surface of the solution.</p> <p>This phase of the process was taking too much time because feeding the hydroxene peroxide had to be interrupted many times. This thesis work tested if the foaming could be controlled with the new anti-foaming agent and changing parameters of the process and whether the dissolution phase can be made faster.</p> <p>According to results the dissolution phase of the M-TRACE process did become faster and probably will become even faster in the future.</p>		
<b>Key words</b> Foaming, leaching		

**TIIVISTELMÄ**  
**ABSTRACT**  
**SISÄLLYS**

<b>1 JOHDANTO</b> .....	<b>1</b>
<b>2 TRACEGROW OY</b> .....	<b>2</b>
<b>3 LIUOTUS</b> .....	<b>3-4</b>
<b>3.1 Rikkihappo</b> .....	<b>4</b>
<b>3.2 Vetyperoksidi</b> .....	<b>5</b>
<b>3.3 Vaahtoaminen</b> .....	<b>5-6</b>
<b>3.4 Vaahdonesto</b> .....	<b>6</b>
<b>4 M-TRACE LIUOTUSPROSESSI</b> .....	<b>7-9</b>
<b>5 KOEAJOT</b> .....	<b>10-11</b>
<b>5.1 Koeajo 1</b> .....	<b>11-12</b>
<b>5.2 Koeajo 2</b> .....	<b>12-13</b>
<b>5.3 Koeajo 3</b> .....	<b>13</b>
<b>5.4 Koeajo 4</b> .....	<b>14</b>
<b>5.5 Koeajo 5</b> .....	<b>15</b>
<b>5.6 Koeajo 6</b> .....	<b>16-17</b>
<b>5.7 Koeajo 7</b> .....	<b>17-18</b>
<b>5.8 Koeajo 8</b> .....	<b>18-19</b>
<b>5.9 Koeajo 9</b> .....	<b>19-20</b>
<b>5.10 Koeajo 10</b> .....	<b>20-21</b>
<b>5.11 Koeajo 11</b> .....	<b>21-22</b>
<b>6 TULOKSET JA YHTEENVETO</b> .....	<b>23-24</b>
<b>7 POHDINTA</b> .....	<b>25-26</b>
<b>LÄHTEET</b> .....	<b>27-28</b>
<b>KUVIOT</b>	
KUVIO 1. Koeajo 1 .....	11
KUVIO 2. Koeajo 2 .....	11
KUVIO 3. Koeajo 3.....	12
KUVIO 4. Koeajo 4.....	12
KUVIO 5. Koeajo 5.....	13
KUVIO 6. Koeajo 6.....	13
KUVIO 7. Koeajo 7.....	14
KUVIO 8. Koeajo 8.....	14
KUVIO 9. Koeajo 9.....	15
KUVIO 10. Koeajo 10.....	15
KUVIO 11. Koeajo 11.....	16
<b>KUVAT</b>	
KUVA 1. Liuotusreaktori.....	8

KUVA 2. Mangaanisakka.....	9
KUVA 3. Vetyperoksidin syöttöventtiili.....	10
KUVA 4. Vaahtoa liuotuksen loppuvaiheilla.....	23
KUVA 5. Näkyvyys liuotuksen alkuvaiheessa.....	19

## 1 JOHDANTO

Tämä opinnäytetyö tehtiin Tracegrow Oy:lle. Tracegrow valmistaa M-TRACE-nimistä nestemäistä kiertotalouslannoitetta Boliden Kokkolan sinkkitehtaan elektrolyysiprosessissa syntyvästä mangaanisakasta. Mangaanisakka liuotetaan rikkihapon ja vetyperoksidin avulla. Rikkihappo syötetään ensin kokonaisuudessaan ja tämän jälkeen annostellaan vetyperoksidi.

Vetyperoksidia syötettäessä reaktiossa syntyy kaasumuodossa olevaa happea, joka nousee pintaan ja aiheuttaa vaahdon syntymistä. Tämä vaahtoaminen on ollut niin voimakasta, että se hidastaa koko liuotusvaihetta todella paljon. Vetyperoksidin syöttäminen on kestänyt huomattavasti suunniteltua pidempään yhtä panosta kohden.

Prosessiin on löydetty ainakin laboratorio-olosuhteissa suhteellisen hyvin toimiva vaahdonestoaine. Laboratoriossa on kokeiltu useita eri vaahdonestoaineita, joista yhden todettiin toimivan paremmin kuin muiden. Vaahdonestoaineen valintakriteereinä olivat biohajoavuus sekä happamien olosuhteiden kestäminen.

Tämän opinnäytetyön tarkoituksena on selvittää, saadaanko vaahtoaminen hallintaan muuttamalla ajo-parametrejä ja vaahdoneston annostelua. Työ toteutetaan koeajoina, joissa tutkitaan, minkälaisella vetyperoksidin syöttönopeudella ja vaahdonestokemikaalin annostelulla vaahtoamista saataisiin rajoitettua. Tavoitteena on saada liuotusprosessia nopeutettua ja näin ollen lisättyä tuotantoa.

## 2 TRACEGROW OY

Tracegrow Oy on suomalainen kiertotalousyhtiö, joka keskittyy kiertotalouden edistämiseen kierrättämällä jättemateriaaleista arvokkaita elementtejä. 2010-luvun alussa perustettu yhtiö on erikoistunut mikroravinteiden, kuten sinkin ja mangaanin, erottamiseen käytetyistä alkaliparistoista ja teollisuuden sivuvirroista. (Tracegrow 2024.)

Tracegrow Oy on nykyään itsenäinen toimija, mutta alun perin se oli Akkuser Oy:n tytäryhtiö. Akkuser hoitaa paristojen murskauksen ja raudan erottamisen magneettisesti, kun taas Tracegrow prosessoi murskauksesta ylijääneen sinkki- ja mangaanipitoisen mustan massan. (Anttila 2021).

Tracegrow:n Kärämäen tehdas pystyy täyden kapasiteetin saavutettuaan prosessoimaan kaiken Suomesta kerättävän alkaliparistojätteen (Suomen ympäristökeskus 2019). Tracegrow on maailman ensimmäinen yritys, joka on onnistunut valmistamaan hivenlannoitteita käytetyistä alkaliparistoista (Anttila 2021).

Yhtiön ensimmäinen tehdas valmistui Kärämäelle vuonna 2017. Tehtaan laitteistoja päivitettiin merkittävästi kesällä 2019, mikä mahdollisti huomattavan tuotantolisäyksen. Tehtaan laitekanta mahdollistaa myös muunlaisten jäte- ja sivuvirtojen prosessoinnin, eli tuoteperhettä voidaan laajentaa myös muunlaisiin tuotteisiin kuin sinkki-mangaaniliuoksiin. (Suomen ympäristökeskus 2019.) Marraskuussa vuonna 2022 Tracegrow ja Boliden Kokkola tekivät sopimuksen, minkä seurauksena Tracegrow alkoi valmistaa Bolidenin prosessin sivuvirrassa syntyvästä mangaanisakasta lannoitteita. (Kluukeri 2022.)

### 3 LIUOTUS

Liuotus on hydrometallurginen prosessi (Bhargava, Pownceby & Ram 2017). Liuotusprosessin avulla voidaan erottaa haluttuja aineita muista kiinteistä aineista. Tässä prosessissa halutun aineen annetaan liueta kiinteästä olomuodosta nesteeseen. (Vedantu 2024.) Kun liukenevaa ainetta viedään liuottimeen, liuotettavan aineen hiukkaset ovat vuorovaikutuksessa liuottimen hiukkasten kanssa (LibreTexts 2024).

Kiinteän tai nestemäisen liuenteen aineen tapauksessa liuenteiden hiukkasten ja liuotinhoikkasten väliset vuorovaikutukset ovat niin voimakkaita, että yksittäiset liukenevat hiukkaset erottuvat toisistaan ja liuotinmolekyylin ympäröimänä pääsevät liuokseen. Liukenemiseen vaikuttavia tekijöitä ovat esimerkiksi liukenevan aineen ja liuottimen olomuoto sekä kemiallinen luonne. (Hänninen, Karppinen, Leskelä & Pohjakallio 2018, 74.)

Liuotusta käytetään yleensä helposti liukenevien malmien käsittelyyn tai sellaisten malmien käsittelyssä, jotka ovat mineralogisesti vaikeammin rikastettavissa. Esimerkiksi vaahdottamalla rikastettavat malmit ovat tällaisia. Liuotuksessa arvometallit erotetaan malmista erilaisilla liuottimilla, esimerkiksi hapoilla tai syanidilla. Syanidia käytetään arvometallin saannin parantamiseen mm. kullan rikastusprosessissa, sillä syanidiliuotuksella saadaan erotettua suurin osa siitä kullasta, jota ei voida erottaa ominaispainoerotuksella tai vaahdotuksella. (Opasnet 2012.)

Metallimalmien liuotus tehdään joko kasa- tai tankkiliuotuksena. Kasaliuotuksessa malmi varastoidaan kasoiksi ja näiden kasojen päälle suihkutetaan liuotuskemikaaleja ja näin kasan sisältämät arvokkaat metallit liukenevat. Liuos, joka sisältää liuenteita arvokkaita metalleja, valuu kasan pohjalla olevaan keräysjärjestelmään. (Opasnet 2012.)

Tankkiliuotuksessa voidaan käyttää joko liuotusreaktoreita tai autoklaaveja. Liuotusreaktorit ovat sekoittimella varustettuja säiliöitä, joissa malmi liuotetaan kemikaalien avulla vesiliitteessä. Joskus liukenemista voidaan tehostaa lämmittämällä reaktoria. Autoklaaviliuotuksessa reaktionopeutta nostetaan lisäämällä liuoksen lämpötila sen kiehumispisteen yli. Autoklaaviin lisätään happea sulfidimineraalien hapettamiseksi. (Opasnet 2012.)

Metalleja ei aina voida liuottaa suoraan liuottimeen, vaan niiden liukenemisen pitää sisältää samanainen hapetusvaihe, jolloin metalli saadaan liukenemaan liuottimeen. Tavallisesti metallien liuotusmenetelmät ovat vesipohjaisia ja metalleja hapetetaan vesiliuoksessa. Metalleja voidaan hapettaa esimerkiksi vahvoilla mineraalihapoilla, kuten kloorivetyhapolla ja rikkihapolla. Tällaisilla hapettomilla mineraalihapoilla ei kuitenkaan pysty liuottamaan jalometalleja. (Li & Binnemans 2021.)

Metalleja voidaan liuottaa hapettimien avulla myös orgaanisiin liuottimiin. Metallien liuotus orgaanisiin liuottimiin sisältää monia etuja verrattuna vesipitoisiin liuottimiin ja tavallisesti orgaanisia liuottimia käyttävät liuotusprosessit tuottavat vähemmän vesipitoisia jätevirtoja ja ovat yleensä selektiivisempiä, kuin vesipitoiset prosessit. (Li & Binnemans 2021.)

### 3.1 Rikkihappo

Rikkihappoa käytetään yleisesti kemianteollisuudessa erilaisten yhdisteiden tuotannossa. Rikkihappo on erittäin syövyttävää ja sen kemiallinen kaava on  $H_2SO_4$ . Rikkihappo on viskoosi, väritön tai hieman kellertävä veteen liukeneva neste. (Chemwatch 2024.)

Rikkihappo reagoi helposti ja liuottaa useimpia metalleja. Se on väkevä happo, joka voi hapettaa, kuivattaa tai sulfonoida useimmat orgaaniset yhdisteet. Rikkihappo reagoi voimakkaasti alkoholin ja veden kanssa ja reaktio on eksoterminen eli siitä vapautuu lämpöä. Se reagoi useimpien metallien kanssa varsinkin veteen laimennettuna sillä tavalla, että voi syntyä vetykaasua ja räjähdysvaara. (Saeid & Chojnacka 2014, 424–426.)

Rikkihappo itsessään ei ole palava aine, mutta se on voimakkaasti hapettava aine, joten se voi edesauttaa muiden substanssien palamista. Tulipalon aikana vapautuu vaarallisia kaasuja. Rikkihappo voi hajota palaessaan rikkidioksidiksi ja rikkiatrioksidiksi. Myös happohöyryjä syntyy. (Saeid & Chojnacka 2014, 424–426.)

### 3.2 Vetyperoksidi

Vetyperoksidi on voimakkaasti hapettava aine. Vetyperoksidi on väritöntä nestettä ja sillä on pistävä haju. Vetyperoksidi hajoaa auringonvalon ja lämmön vaikutuksesta, jolloin vapautuu happea ja vettä. Myös monet metallit ja epäpuhtaudet katalysoivat hajoamista. (Työterveyslaitos 2024.)

Vetyperoksidille on monia erilaisia käyttökohteita teollisuudessa ja se on ympäristöystävällinen kemikaali. Vetyperoksidi on yksi maailman tärkeimmistä bulkkikemikaaleista. Sitä pidetään yhtenä ympäristöystävällisimmistä hapettimena toimivista kemikaaleista maailmassa, koska hajotessaan vetyperoksidi muuttuu hapeksi ja vedeksi. (Chanchal 2008.)

### 3.3 Vaahtoaminen

Vaahtoaminen kemianteollisuuden prosessissa on yksi yleisimmistä syistä prosessin häiriöihin. Vaahto aiheuttaa yleensä merkittäviä häiriöitä prosessin suorituskykyyn ja tehokkuuteen. Näin ollen vaahto voi aiheuttaa myös suuria kustannuksia esimerkiksi jos joudutaan pysäyttämään kokonainen tuotantoprosessi vaahton vuoksi. (Leuner, Gerstenberg, Lechner, Mchardy, Rauh & Repke 2020.)

Vaahto on metastabiili kaasukuplien seos nestefaasin sisällä, ja jotta vaahto voi muodostua, tarvitaan pinta-aktiivisten aineiden läsnäolo kaasun ja nesteen rajapinnassa sekä kuplien muodostuminen kaasun tunkeutuessa nesteen läpi. Pinta-aktiiviset aineet kerääntyvät nesteen ja kaasun rajapinnalle ja vähentävät nesteen pintajännitystä. (Leuner ym. 2020.) Vaahtoa syntyy liuoksen pinnalle silloin kun liuokseen lisätään kaasua esimerkiksi ilmaa, jolloin liuoksen sisältämät epäpuhtaudet sekä muut pinta-aktiiviset aineet pyrkivät nousemaan liuoksen pinnalle (Applied Material Solutions 2024).

Vaahton stabiilisuuteen ja muodollisiin ominaisuuksiin sekä vaahton muodostumisen dynamiikkaan vaikuttavat ulkoiset tekijät, kuten massan- ja lämmönsiirtonopeudet, paine, lämpötila sekä nesteen ominaisuuksien sisäiset tekijät. Nämä kaikki tekijät yhdessä voivat samanaikaisesti vaikuttaa toisiinsa vaahton ominaisuuksien suhteen. Muun muassa vaahton korkeus ja kuplan kokojakauma sekä vaahton muodostumisdynamiikka tekevät matemaattisesta mallintamisesta vaikeaa. (Leuner ym. 2020.)

Vaahdon käyttäytymistä kuvaavat mallit ovatkin yleensä joko täysin empiirisiä tutkimuksia, eikä niitä voi siirtää toisiin prosesseihin tai sitten ne ovat täysin fysikaalisia, ja niistä puuttuu sovelletuissa prosesseissa tarkkuus. (Leuner ym. 2020.)

### 3.4 Vaahdonesto

Vaahdonestoaineet ovat sellaisia kemiallisia yhdisteitä, joiden avulla pyritään tuhoamaan vaahdon rakenne tai estämään kokonaan vaahdon syntyminen (Applied Material Solutions 2024). Vaahdonestoaineet perustuvat yleensä erilaisiin öljyihin tai silikoneihin. Silikonipohjaiset vaahdonestoaineet ovat tehokkaita, mutta tietyissä prosesseissa ne eivät ole toivottuja. Vaahdonestoaineet, jotka ovat öljypohjaisia, tehdään esimerkiksi kasviöljyistä, valkoöljystä tai mineraaliöljystä. Vaahdonestoaineet voivat olla nestemäisiä, kiinteitä tuotteita tai emulsioita. (Flinkenberg 2024.)

Vaahdon hajottamiseen on löydetty kolme mekanismia, jotka ovat kosteudenpoisto, venyttäminen (silloittaminen) sekä epävakauttaminen. Kosteudenpoistossa hydrofobinen partikkeli ajautuu kosketukseen lamellin tai tasaisen reunan kanssa. Partikkelin kanssa kontaktissa oleva neste taipuu sisäänpäin, kunnes vaahdon kuplien välillä olevan kalvon molemmat puolet koskettavat ja murtuvat. (Sixin North America 2024.)

Venytyks (silloittaminen) on tunnetuin vaahdon hajottamisen mekanismi. Siinä matalan pintajännityksen omaava vaahdonestoaineen pisara onnistuu venyttämään lamellin poikki ja muodostamaan epävakaa sillan. Tietyssä pisteessä lamelli hajoaa kahtia ja vapauttaa sisälle jääneen ilman. (Sixin North America 2024.)

Epävakauttamisessa vaahdonestoaineen hydrofobinen partikkeli vetää puoleensa pinta-aktiivisen aineen häntää. Kuplaa stabiloiva pinta-aktiivinen aine adsorboituu hiukkaseen ja poksauttaa vaahdon kuplan rikki. (Sixin North America 2024.)

## 4 M-TRACE LIUOTUSPROSESSI

M-TRACE-liuotusprosessissa käytetään raaka-aineena Boliden Kokkolan sinkkitehtaan elektrolyysissä syntyvää jätettä, jota kutsutaan mangaanisakaksi. Liuotus tapahtuu reaktorissa (kuva 1) ja ennen liuotusvaihetta reaktoriin on syötetty puhdasta vettä, M-TRACE- prosessin myöhemmän vaiheen pesuvettä sekä Bolidenin mangaanisakkaa. Näiden jälkeen lisätään ensin kokonaisuudessaan rikkihappo ja sen jälkeen vetyperoksidi. Vesien ja rikkihapon määrät perustuvat mangaanisakan oletettuun mangaanipitoisuuteen ja mangaanin maksimiliukoisuuteen nestefaasissa. (Rautio 2024.)



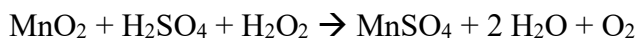
KUVA 1. Liuotusreaktori

Liuotuksessa halutaan saada jätteen sisältämä mangaani liukoiseen muotoon. Kun mangaanisakka liuotetaan rikkihapolla ja vetyperoksidilla, niin muodostuu mangaanisulfaattia, joka jää vesifaasiin. Massan seassa on myös muita aineita, kuten lyijyä ja kalsiumia. Lyijy on massan seassa sekä metallisena, että sulfaattimuodossa. Sulfaattimuotoiset lyijy ja kalsium jäävät liuotuksen jälkeen kiinteään muotoon, jolloin ne voidaan suodattaa pois liuksesta. Massan seassa on myös nestemäistä elektrolyyttiä

Bolidenin omasta elektrolyysiprosessista. Tämä elektrolyytti sisältää mm. rikkihappoa, sinkkiä ja magnesiumia, ja nämä jäävät mangaanin ohella myös vesiliuokseen. (Rautio 2024.)

Mangaanisakassa (kuva 2) mangaani on dioksidimuodossa ( $\text{MnO}_2$ ) ja sen hapetusluku on +IV. Tästä syystä rikkihappo ei yksin pysty liuottamaan mangaania, vaan tarvitaan vetyperoksidia. Kun yhdistetään mangaanioksidi, rikkihappo ja vetyperoksidi, niin vetyperoksidin avulla mangaani pelkistyy arvosta +IV arvoon +II. Tämän jälkeen mangaani pääsee reagoimaan rikkihapon kanssa ja muodostuu mangaanisulfaattia. Rikkihappoa pitää olla koko ajan ylimäärin vetyperoksidiin verrattaessa tai muuten vetyperoksidi hajoaa väärin reaktioihin. Vetyperoksidia syötetään siihen asti, kunnes liuoksen pH asettuu välille 3–4. (Rautio 2024.)

Liutusreaktorissa tapahtuu seuraava reaktio:



jossa  $\text{MnO}_2$  on mangaanidioksidi,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  rikkihappo,  $\text{H}_2\text{O}_2$  vetyperoksidi,  $\text{MnSO}_4$  mangaanisulfaatti,  $\text{H}_2\text{O}$  vesi ja  $\text{O}_2$  happi.



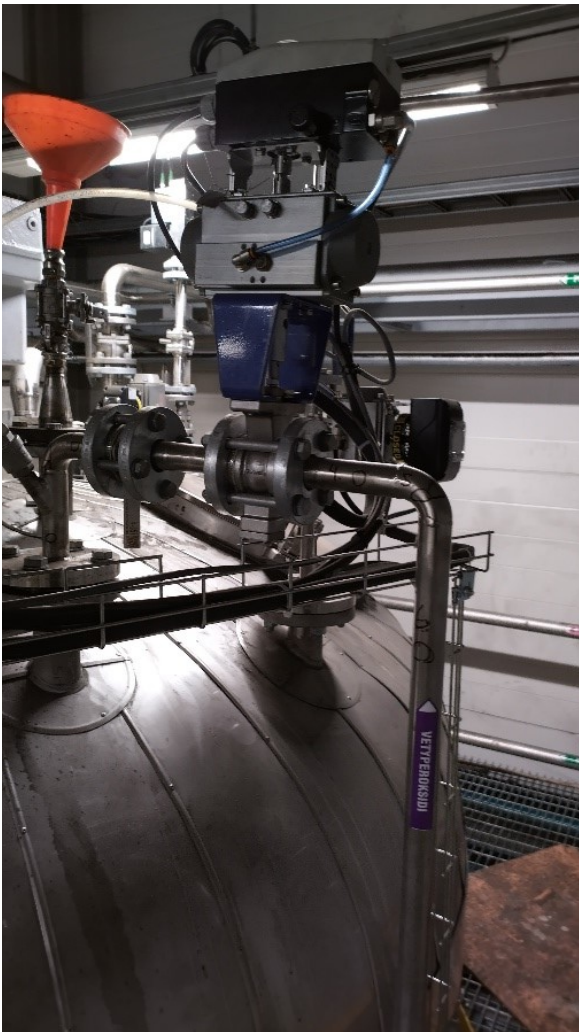
KUVA 2. Mangaanisakkaa.

Reaktio on eksoterminen, eli se tuottaa lämpöä. Tehtaalla on oma jäähdytysvesipiiri, jonka avulla estetään liiallinen lämpötilan nouseminen reaktorissa. Reaktiossa muodostuu kaasumaista happea, joka nousee reaktorissa kohti pintaa ja nostaa mukanaan liuoksen hienojakoista kiintoainetta. Tästä muodostuu liuoksen pinnalle vaahtoa. Liuotuksessa käytetään vaahdonestoainetta. Vaahdonestoaineen on tarkoitus muuttaa vaahdon pintajännitystä ja romahduttaa vaahtopinnan rakenne, jolloin kaasu vapautuu nopeammin. (Rautio 2024.)

## 5 KOEAJOT

Koeajoina toimivat eri panoksien liuotusvaiheet. Koeajoissa lähdettiin syöttämään vetyperoksidia reaktoriin. Tarkoituksena oli kokeilla, kuinka nopeasti vetyperoksidia voi syöttää reaktoriin ja minkälaisella annostelulla vaahdonestoaine pystyy rikkomaan vaahdon pinnan. Vetyperoksidin syöttömäärää säädetään annosteluventtiilillä (kuva 3).

Koeajoissa pyrittiin selvittämään, miten ajoparametrien muutokset vaikuttavat prosessiin. Muutettavia ajoparametrejä ovat mm. vetyperoksidin haluttu virtausnopeus reaktoriin ja vaahdoneston annostelu. Vaahdonestoainetta annostellaan omasta syöttölinjasta ruiskusuuttimien läpi. Vaahdoneston annostelu on annettu sekuntimäärä, minkä ajan vaahdonestoaineen syöttö on auki ja pumppu päällä. Reaktoriin on kuvayhteys kameran avulla ja sen avulla seurataan mm. vaahdon muodostumista liuoksen pinnalle.

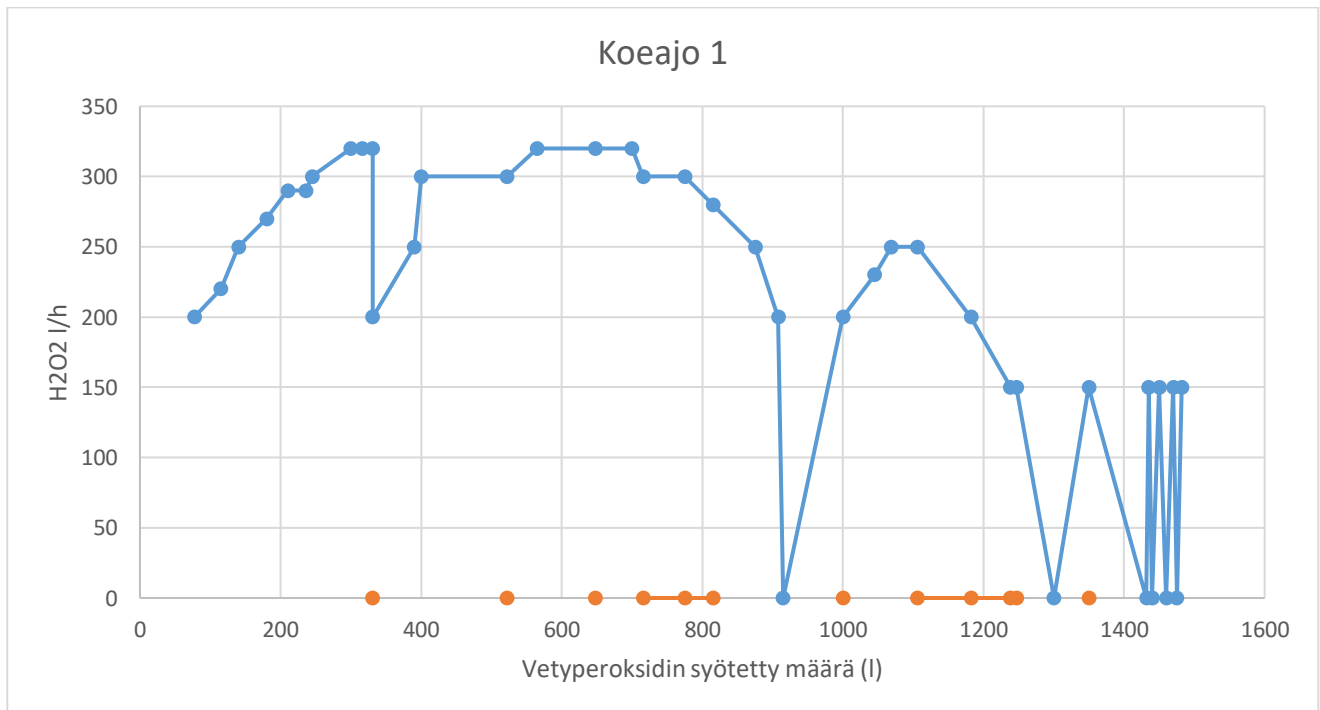


KUVA 3. Vetyperoksidin annosteluventtiili

Koeajokuvioihin on merkitty y-akselille vetyperoksidin virtausnopeus ja x-akselille on merkitty vetyperoksidin syötetty määrä litroina. Eli aina kun y-akselin arvo on käynyt nollassa niin vetyperoksidin syöttö on keskeytetty. Oranssit pisteet kuvaavat vaahdonestoaineen lisäyksiä. Reaktorissa olevalle vaahdolle on vain kameraseuranta, joten vaahdonestoainetta on lisätty käytännössä silloin kun silmämääräisesti pinta on ollut liian korkealla. Tarkoituksena on välttää reaktorin maksimikapasiteetin ylittyminen.

## 5.1 Koeajo 1

Koeajossa 1 (kuvio 1) reaktoriin oli syötetty ennen liuotusta 1 456 litraa vettä ja 1 916 litraa pesuvettä. Mangaanisakan määrä oli 7 372 kg. Rikkihappoa syötettiin 2 626 kg (1 427 litraa). Vetyperoksidin syöttö aloitettiin nopeudella 200 l/h ja sitä lähdettiin varovaisesti kasvattamaan ja tarkkailtiin samalla vaahdon muodostumista.



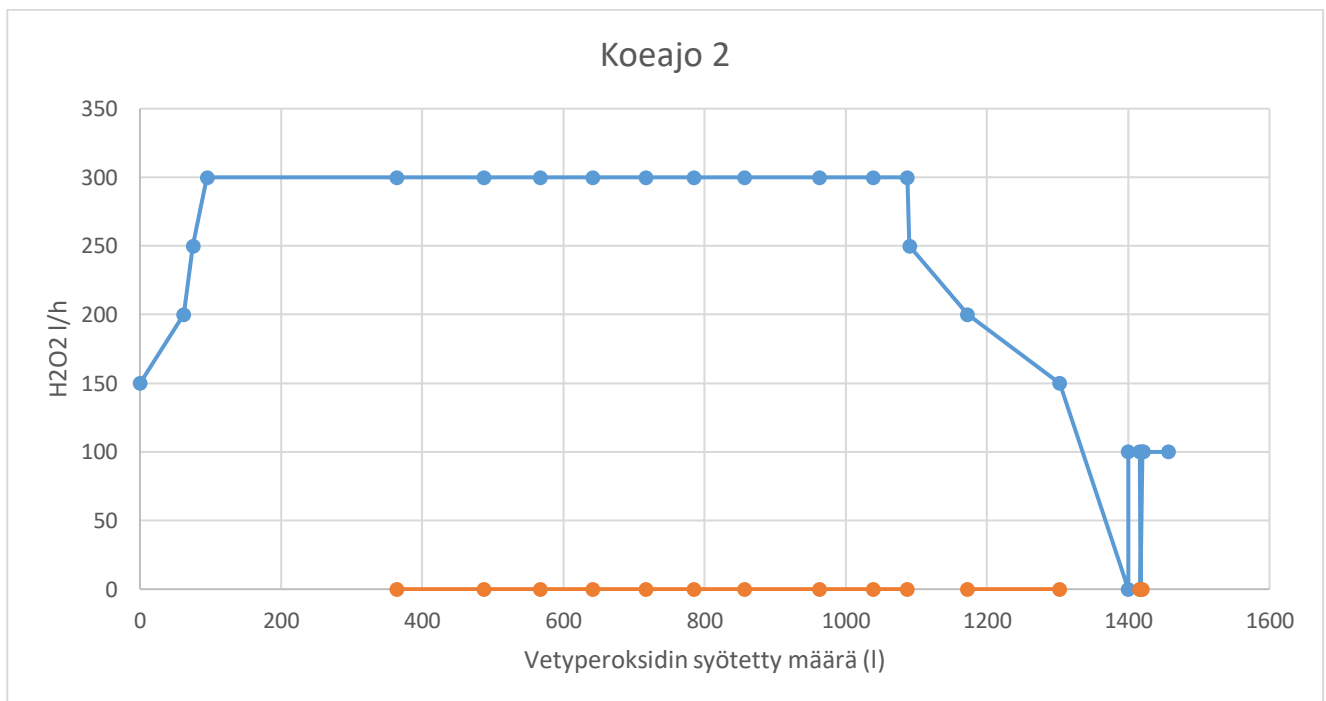
KUVIO 1. Koeajo 1

Vaahdonestoaineen annostelu-aika oli tässä koeajossa 5 sekuntia. 915 litran kohdalla oli keskeytys, koska reaktorista piti käydä hakemassa näyte. Tämän jälkeen syöttöä jatkettiin taas. Syötön käynnistyksessä nopeus oli 200 l/h. Pysäyksestä eteenpäin myös vaahdonestoaineen vaikutus oli heikompi. 1 300 litran

kohdalla keskeytys ja pH-anturi käytiin kiinnittämässä reaktoriin. Syöttöä jatkettiin nopeudella 150 l/h. 1 350 litran kohdalla oli keskeytys, koska vaahto ei enää hajonnut. Vaahdonestoaineella ei enää ollut vaikutusta vaahtoon. Liuotus tehtiin loppuun seuraavana aamuna ja vetyperoksidia syötettiin yhteensä 1 482 litraa. Vetyperoksidin syöttöön käytetty kokonaisaika oli yli 10 tuntia.

## 5.2 Koeajo 2

Koeajossa 2 (kuvio 2) reaktoriin oli syötetty ennen liuotusta 2 291 litraa vettä ja 1 210 litraa pesuvettä. Mangaanisakan määrä oli 7 301 kg. Rikkihappoa syötettiin 2 596 kg (1 410 litraa). Vetyperoksidin syöttö aloitettiin nopeudella 150 l/h ja sitä nostettiin 300 l/h asti.

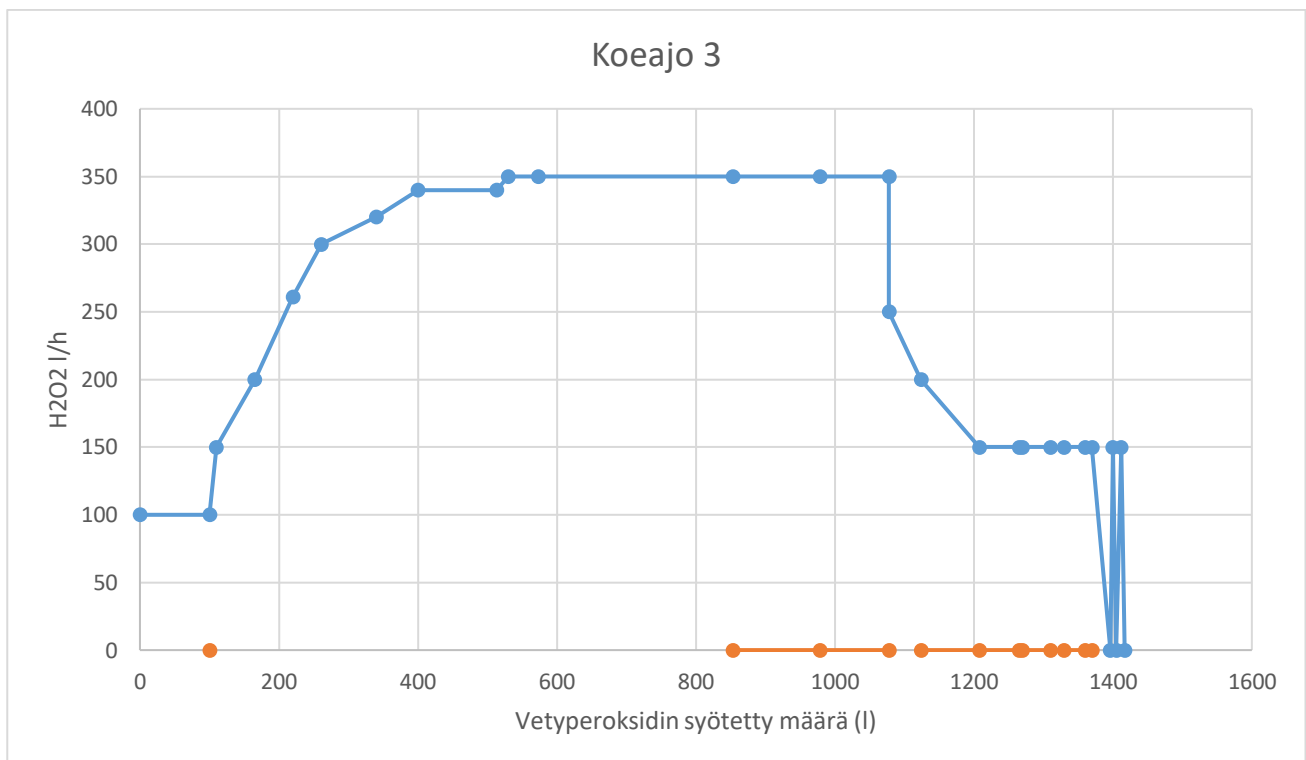


KUVIO 2. Koeajo 2

Vetyperoksidin syöttönopeutta pudotettiin, koska alkoi vaikuttaa siltä, että vaahdonestoaineella ei enää ollut niin selvää vaikutusta. 1 400 litran kohdalla keskeytys ja pH-anturin kytkeminen reaktoriin. Vetyperoksidin syöttöä jatkettiin nopeudella 100 l/h. Vaahdonestoaine ei enää toiminut ja loput vetyperoksidista piti syöttää jälleen vähän kerrallaan ja keskeyttämällä syöttö. Vetyperoksidia syötettiin yhteensä 1 457 litraa. Vetyperoksidin syöttöön käytetty kokonaisaika oli 8 tuntia ja 50 minuuttia.

### 5.3 Koeajo 3

Koeajossa 3 (kuvio 3) reaktoriin oli syötetty ennen liuotusta 1 955 litraa vettä ja 1 323 litraa pesuvettä. Mangaanisakan määrä oli 6 968 kg. Rikkihappoa syötettiin 2 596 kg (1 410 litraa). Vetyperoksidin syöttö aloitettiin nopeudella 100 l/h ja sitä nostettiin 300 l/h asti. Liuotuksen alkuvaiheessa näkyvyys reaktoriin oli todella huono ja siksi ensimmäiset 100 litraa syötettiin vain 100 l/h nopeudella. Syöttönopeutta nostettiin vaiheittain 350 l/h asti.

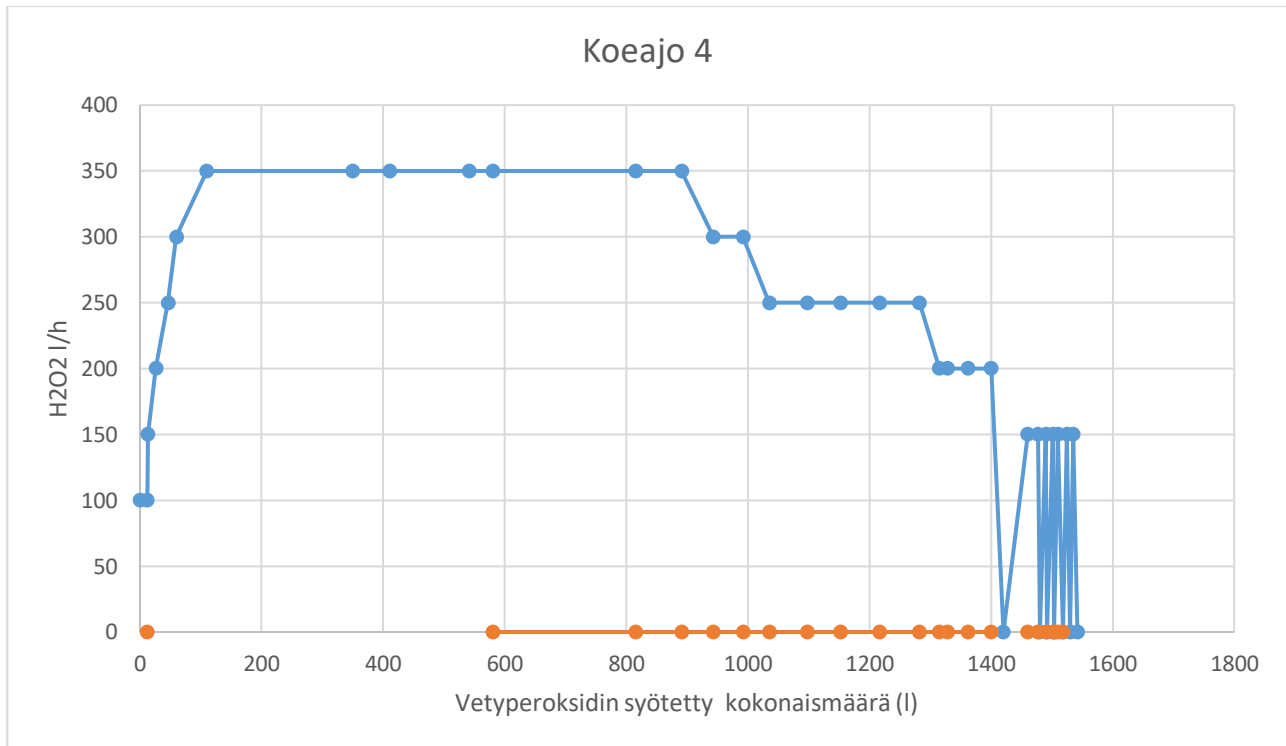


KUVIO 3. Koeajo 3

1 078 litran kohdalla todettiin, että vaahdonesto ei enää toimi niin hyvin, joten virtausta lähdettiin puuttamaan. 1 396 litran kohdalla pH-anturi kytkettiin reaktoriin. Tämän jälkeen vaahdonestosta ei enää ollut apua ja vetyperoksidin loppumäärä syötettiin keskeytyksillä reaktoriin. Vetyperoksidia syötettiin yhteensä 1 417 litraa. Vaahdonestoinetta kului yhteensä 5 litraa. Vetyperoksidin syöttöön käytetty kokonaisaika oli yli 10 tuntia.

## 5.4 Koeajo 4

Koeajossa 4 (kuvio 4) reaktoriin oli syötetty ennen liuotusta 1 935 litraa vettä ja 1 532 litraa pesuvettä. Mangaanisakan määrä oli 7 385 kg. Rikkihappoa syötettiin 2 626 kg (1 427 litraa). Reaktorin lämpötila aloittaessa oli 40 astetta celsiusta. Vetyperoksidin syöttö aloitettiin nopeudella 150 l/h ja sitä nostettiin 350 l/h asti.



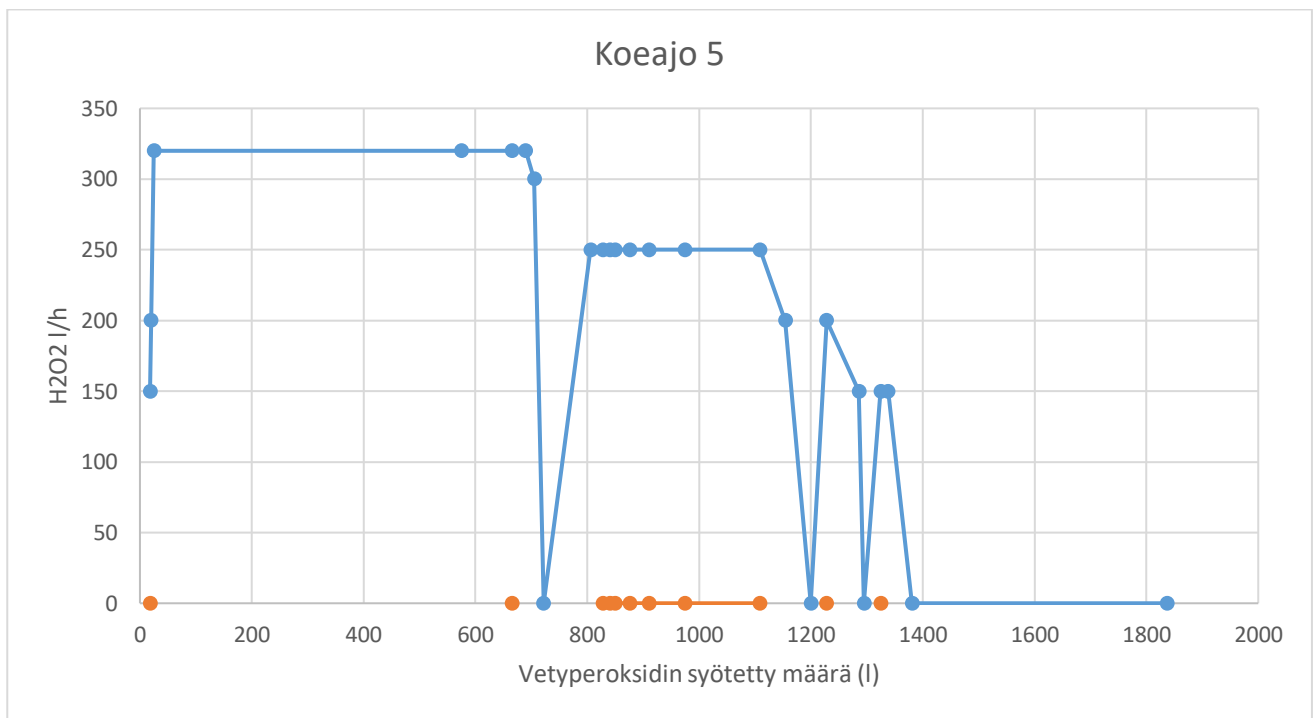
KUVIO 4. Koeajo 4

950 litran kohdalla virtausta pudotettiin ensimmäisen kerran ja tämän jälkeen vaiheittain, koska vaahdon muodot lisääntyivät. 1 000 litran kohdalla vaahdonestoaine toimi jo heikommin. 1 315 litran syötön jälkeen, virtaus laskettiin arvoon 200 l/h, koska vaahdonestoaineella oli jo huono vaikutus. 1 420 litran syötön jälkeen vetyperoksidin syöttö keskeytettiin ja pH-anturi kytkettiin kiinni reaktoriin.

Vetyperoksidin syöttöä jatkettiin nopeudella 150 l/h ja todettiin nopeasti, että vaahdonestoaine ei enää kykene hajottamaan vaahtoa. Vetyperoksidin syöttö tehtiin loppuun keskeyttämällä syöttö aina kun vaahdonpinta nousi liikaa ja vetyperoksidia syötettiin yhteensä 1 542 litraa. Vaahdonestoainetta kului litraa. Vetyperoksidin syöttöön käytetty kokonaisaika oli 9 tuntia ja 7 minuuttia.

## 5.5 Koeajo 5

Koeajossa 5 (kuvio 5) reaktoriin oli syötetty ennen liuotusta 2 213 litraa vettä ja 1 539 litraa pesuvettä. Mangaanisakan määrä oli 7 920 kg. Rikkihappoa syötettiin 3 116 kg (1 693 litraa). Reaktorin lämpötila aloittaessa oli 41 celsiusastetta. Vetyperoksidin syöttö aloitettiin nopeudella 150 l/h ja syöttönopeus nostettiin käytännössä heti arvoon 320 l/h.



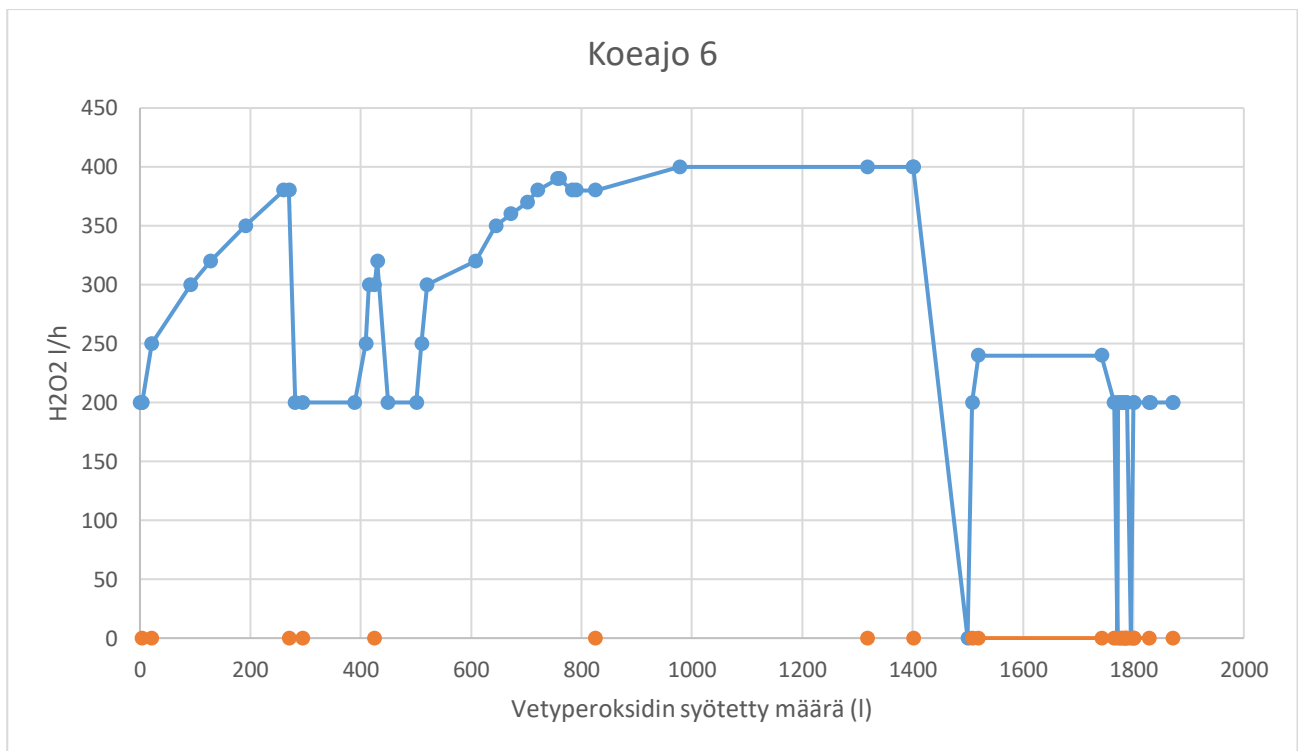
KUVIO 5. Koeajo 5

Koeajo piti keskeyttää ensimmäisen kerran kun vetyperoksidia oli syötetty 722 litraa. Tämä keskeytys johtui tehtaan muista asioista eikä liittynyt tähän koeajoon. Keskeytyksen jälkeen vetyperoksidin syöttöä jatkettiin nopeudella 250 l/h. Vaahdonestoaineen syöttönopeuksia muuteltiin viiden ja kymmenen sekunnin välillä. 1 200 litran syötön jälkeen syöttö keskeytettiin ja otettiin reaktorista näytettä. Tämän näytteen avulla testattiin laboratoriomittakaavassa, pitääkö meillä lisätä vielä rikkihappoa reaktoriin.

Kun vetyperoksidia oli syötetty reaktoriin 1 295 litraa, niin syöttö keskeytettiin ja kytkettiin pH-anturi kiinni reaktoriin. 1 381 litran kohdalla vetyperoksidin syöttö keskeytettiin ja reaktoriin lisättiin 300 kg (163 litraa) rikkihappoa lisää. Tämän jälkeen vetyperoksidin syöttö jatkui keskeytyksillä ja vetyperoksidia syötettiin yhteensä 1 837 litraa. Vaahdonestoainetta kului yhteensä 10 litraa.

## 5.6 Koeajo 6

Koeajossa 6 (kuvio 6) reaktoriin oli syötetty ennen liuotusta 3 613 litraa vettä ja 403 litraa pesuvettä. Mangaanisakan määrä oli 7 923 kg. Rikkihappoa syötettiin 3 116 kg (1 693 litraa). Reaktorin lämpötila aloittaessa oli 41 astetta celsiusista. Vetyperoksidin syöttö aloitettiin nopeudella 200 l/h ja sitä lähdettiin nostamaan. Alussa reaktoriin syntyi usvamaisesti kaasua ja näkyvyys reaktoriin meni huonoksi ja katosi kokonaan heti vaahdonestoaineen lisäämisen jälkeen. Tästä syystä virtausta tiputettiin alussa kahdesti arvoon 200 l/h.



KUVIO 6. Koeajo 6

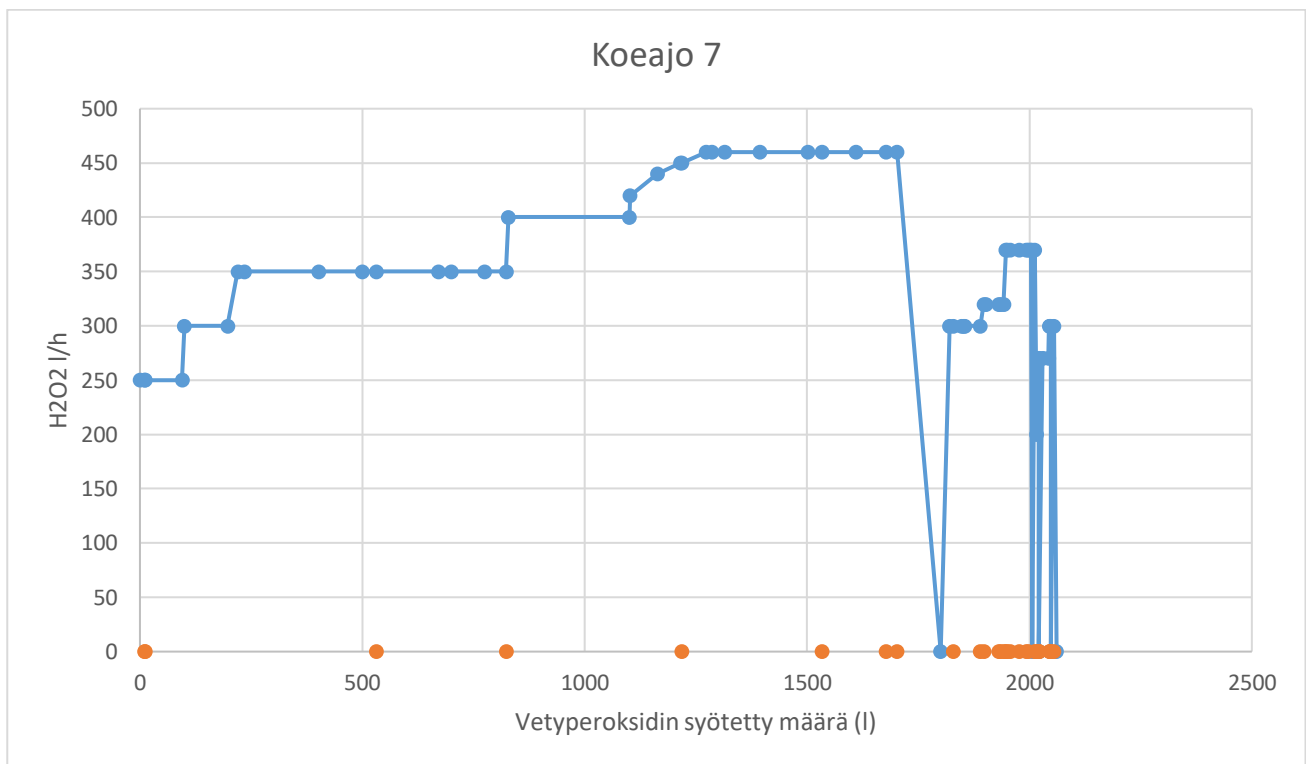
Kun näkyvyys reaktoriin oli jo parempi ja vahto näytti pysyvän maltillisena reaktorissa, niin vetyperoksidin virtausnopeutta nostettiin 400 l/h asti. 1 500 litran syötön jälkeen keskeytettiin vetyperoksidin syöttö ja pH-anturi kytkettiin reaktoriin.

Vetyperoksidin syöttöä jatkettiin nopeudella 240 l/h ja vaahdoneston annosteluajaksi asetettiin 15 sekuntia. 1 771 litran syötön jälkeen oli pakko keskeyttää, sillä vahto nousi liikaa. Tämän jälkeen ajoa jatkettiin ja seuraava keskeytys tehtiin 1 795 litran kohdalla. Vetyperoksidin syöttöä jatkettiin nopeudella 200 l/h ja vaahdonestoa syötettiin putkeen 11 kertaa 15 sekunnin sykleissä, kunnes piti jälleen keskeyttää

vaahdon nousun vuoksi. Vetyperoksidia syötettiin yhteensä tässä panoksessa 1 871 litraa. Vaahdonestoainetta kului yhteensä 18 litraa. Vetyperoksidin syöttöön käytetty kokonaisaika oli yli 10 tuntia.

### 5.7 Koeajo 7

Koeajossa 7 (kuvio 7) reaktoriin oli syötetty ennen liuotusta 3 613 litraa vettä ja 403 litraa pesuvettä. Mangaanisakan määrä oli 7 923 kg. Rikkihappoa syötettiin 3 166 kg (1 720 litraa). Reaktorin lämpötila aloittaessa oli 47 celsiusta. Vaahdoneston annostelu-aika oli 10 sekuntia. Vetyperoksidin syöttö aloitettiin nopeudella 250 l/h ja sitä lähdettiin nostamaan. Alussa reaktoriin syntyi jälleen usvaa ja näkyvyys reaktoriin meni huonoksi ja katosi kokonaan heti vaahdonestoaineen lisäämisen jälkeen.

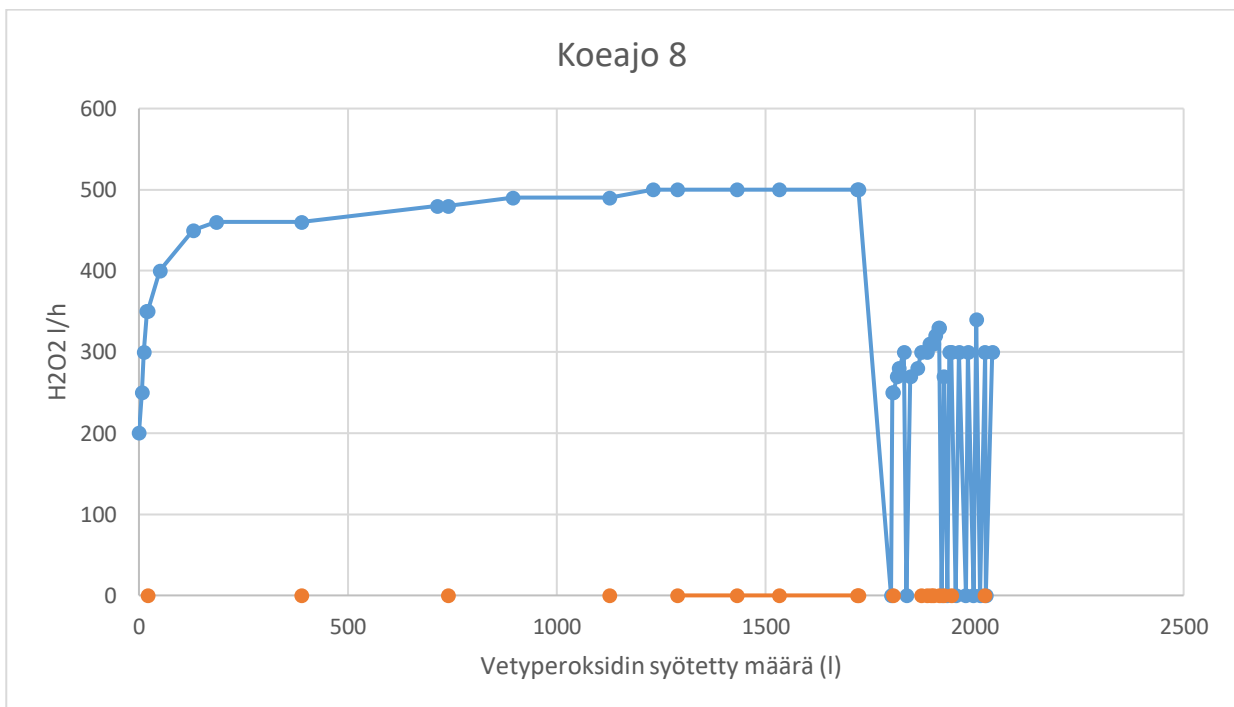


KUVIO 7. Koeajo 7

Vetyperoksidin haluttu virtausnopeus nostettiin 460 l/h asti. Vaikutti siltä, että korkeammalla virtauksella vaahdon kuplatkin hajosivat hieman paremmin. 1 800 litran syötön jälkeen tehtiin keskeytys ja pH-anturin kytkeminen reaktoriin. Syöttöä jatkettiin nopeudella 300 l/h ja sitä nostettiin vielä 370 l/h asti, kunnes 2 006 litran syötön jälkeen oli pakko keskeyttää jälleen liiallisen vaahtoamisen vuoksi. Vetyperoksidi syötettiin jälleen loppuun välillä keskeyttäen ja vetyperoksidia syötettiin yhteensä 2 055 litraa. Vaahdonestoainetta kului 15 litraa. Vetyperoksidin syöttöön käytetty kokonaisaika yli 10 tuntia.

## 5.8 Koeajo 8

Koeajossa 8 (kuvio 8) reaktoriin oli syötetty ennen liuotusta 3 413 litraa vettä ja 700 litraa pesuvettä. Mangaanisakan määrä oli 7 923 kg. Rikkihappoa syötettiin 3 116 kg (1 693 litraa). Reaktorin lämpötila aloittaessa oli 45,8 celsiusta. Vaahdoneston annosteluaika oli 10 sekuntia. Vetyperoksidin syöttö aloitettiin nopeudella 200 l/h ja sitä lähdettiin nostamaan. Näkyvyys katosi jälleen alussa heti vaahdoneston lisäämisen jälkeen. Tällä kertaa luotettiin kuitenkin siihen että vielä tässä vaiheessa pinta ei nouse liikaa reaktorissa, joten vetyperoksidin syöttönopeutta nostettiin lisää.



KUVIO 8. Koeajo 8

Virtausnopeus nostettiin 500 l/h asti. 1 800 litran kohdalla keskeytettiin ja käytiin kytkemässä pH-anturi reaktoriin. Syöttöä jatkettiin nopeudella 270 l/h, mutta paksu vaahdotatja alkoi heti muodostua liuoksen pinnalle. Kokeiltiin syöttää vetyperoksidia vielä nopeammallakin vauhdilla jos nopeampi syöttönopeus saisi rikottua vaahdon pintaa, mutta vaahdot ei hajonnut enää, vaan piti keskeyttää ja syöttää loppuvetyperoksidi jälleen keskeytyksien kanssa. Vetyperoksidia syötettiin yhteensä 2 042 litraa. Vaahdonestoainetta kului 10 litraa. Vetyperoksidin syöttöön käytetty kokonaisaika oli 5 tuntia ja 43 minuuttia.

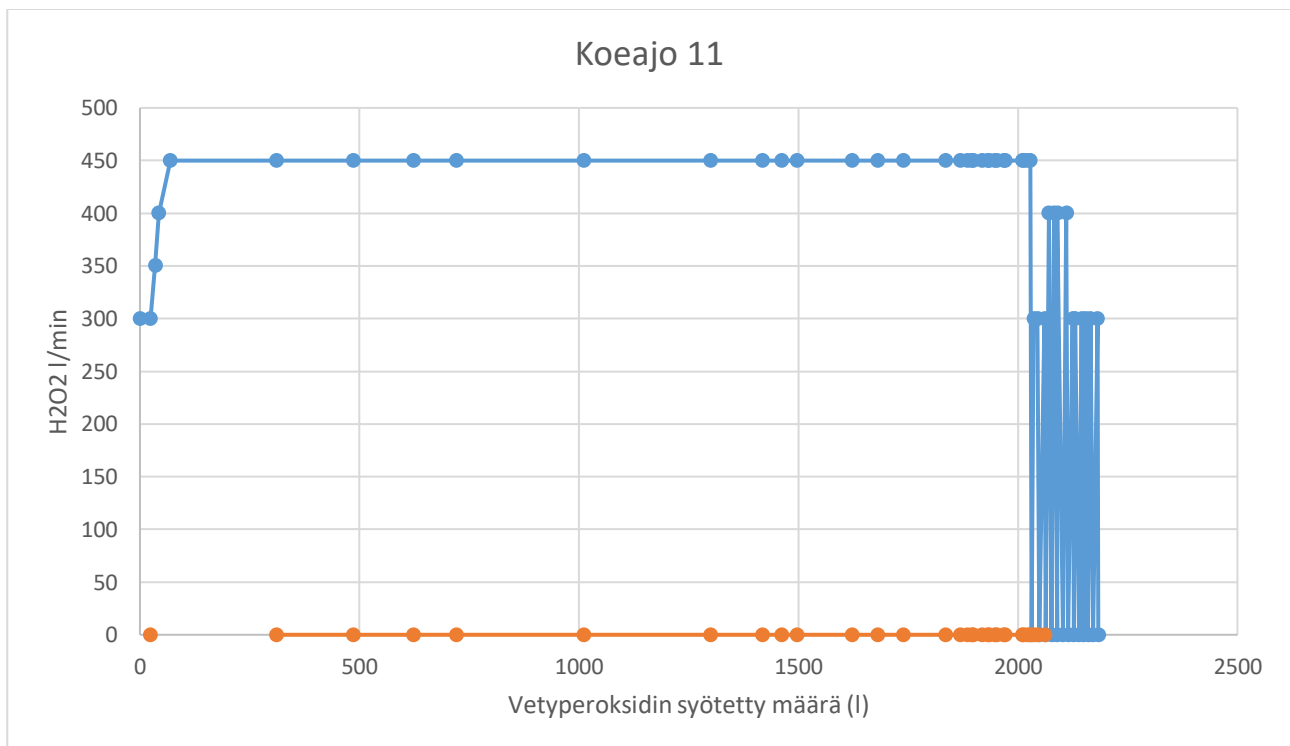




päivänä lisää. Loppuvaihe taas keskeytyksillä ja vetyperoksidia meni yhteensä 1 864 litraa. Vaahdonestoinetta kului 12,5 litraa. Vetyperoksidin syöttöön käytetty kokonaisaika oli 7 tuntia ja 55 minuuttia.

### 5.11 Koeajo 11

Koeajossa 11 (kuvio 11) reaktoriin oli syötetty ennen liuotusta 2 613 litraa vettä ja 1 700 litraa pesuvettä. Mangaanisakan määrä oli 7 923 kg. Rikkihappoa syötettiin 3 146 kg (1 702 litraa). Reaktorin lämpötila pudotettiin ennen aloitusta 35,7 celsius asteeseen. Tällä kokeiltiin sitä, vaikuttaako lämpötila siihen, että näkyvyys reaktoriin menee liuotuksen alussa huonoksi. Näkyvyys säilyikin hyvänä. Vaahdonestoa lisätessä tuli vain hieman sumua.



KUVIO 11. Koeajo 11

Vaahdoneston annostelu-aika oli 10 sekuntia. Vetyperoksidin syöttö aloitettiin nopeudella 300 l/h ja se nostettiin nopeasti 450 l/h nopeuteen. Ajatuksena tässä koeajossa oli ajaa koko vaihe läpi 450 l/h virtauksella. Hönkäputkea tarkkailtiin ja todettiin, että sieltä ei tule happamia höyryjä.

Reaktorin pH-anturi kytkettiin reaktoriin keskeyttämättä vetyperoksidin syöttöä ja syöttöä jatkettiin 2 031 litran kohdalle asti, kunnes oli pakko keskeyttää liiallisen vaahdon vuoksi. Vetyperoksidia syötettiin yhteensä tässä panoksessa 2 183 litraa. Vaahdonestoainetta kului 15 litraa. Vetyperoksidin syöttöön käytetty kokonaisaika oli 6 tuntia ja 8 minuuttia.

## 6 TULOKSET JA YHTEENVETO

Koeajojen 1–5 jälkeen panoskokoa on kasvatettu, ja tästä syystä myös vetyperoksidin syötetty kokonais määrä on huomattavasti suurempi koeajoissa 6–11. Tuloksien perusteella olisi paras syöttää vetyperoksidi korkealla virtausnopeudella eli vähintään 550 l/h. Vaikuttaa siltä että nopealla vetyperoksidin virtauksella reaktorin pinnalle ei pääse syntymään niin paksua vaahtopatjaa kuin kuvassa 4, vaan kuplat ehtivät hajota.



KUVA 4. Vaahtoa liuotuksen loppuvaiheilla

Vaahdonestoainetta lisätään annetun sekuntimäärän mukaan, ja tätä kokeiltiin erilaisilla nopeuksilla viidestä sekunnista 20 sekuntiin. Testien myötä 10 sekuntia on paras annostelu-aika vaahdonestolle, sillä tällä syöttömäärällä on selvästi havaittavissa vaikutus vaahdon rakenteen hajoamiseen. Sekuntimäärää kasvattaessa ei enää huomattu eroavaisuutta 10 sekunnin syöttöön. Vaahdonestoaine toimii selvästi tiettyyn pisteeseen asti. Jos liuotuksen loppuvaiheilla pääsee syntymään paksu vaahtokerros, niin vaahdonestoaine ei enää toimi vaahdon hajottamiseen, vaikka sitä syöttäisi paljonkin.

Keskeytyksiä tulisi välttää, joten kesken liuotuksen reaktoriin kiinnitettävä pH-anturi tulisi kiinnittää ilman että vetyperoksidin syöttö keskeytetään, tai sitten jo liuotuksen varhaisessa vaiheessa. Koeajoissa huomattiin, että aina pH-anturin kytkemisen jälkeen, kun vetyperoksidin syöttö keskeytettiin, vaahtoamisen kanssa ilmeni ongelmia.

pH-anturi on yleensä kytketty liuotuksen loppuvaiheilla. Esimerkiksi koeajossa 8 (kuvio 8) voidaan nähdä, että vaahtoaminen muuttui vaikeaksi heti sen jälkeen kun vetyperoksidin syöttö keskeytettiin ja käytiin kytkemässä pH-anturi reaktoriin. Tässä koeajossa vetyperoksidin syöttöön käytetty kokonaisaika oli kuitenkin enää 5 tuntia ja 43 minuuttia.

Koeajossa 9 (kuvio 9) kokeiltiin ensimmäistä kertaa pH-anturin kytkemistä ilman keskeytystä, jotta vetyperoksidin syöttöä ei tarvitsisi keskeyttää. Liuotus vaikuttikin menevän loppuvaiheillakin ilman vaahtoamisongelmaa, mutta jouduttiin kuitenkin keskeyttämään vetyperoksidin syöttö, koska tarvittiin reaktorista näyte minkä perusteella katsottiin laboratoriossa, onko liuoksessa enää liukenevaa mangaania.

Koeajoa jatkettiin seuraavana päivänä normaalisti loppuun asti, mutta jälleen ilmeni haastavaa vaahtoamista, joten loppuajo meni jälleen keskeytyksillä. Tässä koeajossa vetyperoksidin syöttöön käytetty kokonaisaika oli kuitenkin enää vain 4 tuntia ja 35 minuuttia. Vaahdonestoinetta kului vain 5 litraa.

Koeajossa 10 (kuvio 10) oli tarkoituksena ajaa vetyperoksidi vähintään 550 l/h virtauksella alusta loppuun asti ilman keskeytyksiä. Ensimmäinen keskeytys tuli jo alussa, kun vain 137 litraa oli syötetty. Tässä vaiheessa huomattiin että reaktorin hönkäputkesta tulee ulos huomattavia määriä happamia höyryjä, joten vetyperoksidi syötettiin loppuun pienemmällä nopeudella, jolloin happohöyryjen muodostuminen saatiin estettyä. Tässä ajossa vetyperoksidi loppui kesken. Ajo tehtiin loppuun seuraavana päivänä kun vetyperoksidia oli jälleen saatu lisää.

Koeajossa 11 (kuvio 11) vetyperoksidin virtaus pidettiin 450 l/h. Tästä ei pystytty enää nostamaan vetyperoksidin virtausnopeutta. Reaktorin hönkäputkea tarkkailtiin, ettei ala syntyä höyryjä. Piti keskeyttää liiallisen vaahtonmuodostumisen myötä liuotuksen loppuvaiheilla ja keskeytyksen jälkeen katkaisella ajolla jälleen loppuun. Tämän vetyperoksidin syötön kokonaisaika oli 6 tuntia ja 8 minuuttia. Vaahdonestoinetta kului 15 litraa.

## 7 POHDINTA

Koeajojen perusteella vaahdonestoaineesta ei enää ole hyötyä liuotuksen loppupuolella, jos paksu vaahtopatja pääsee muodostumaan. Vaikuttaisi siltä, että paksu vaahtopatja syntyy, kun vetyperoksidia syötetään liian hitaasti reaktoriin.

Koeajojen perusteella vetyperoksidi olisi hyvä syöttää nopealla, ainakin 550 l/h virtauksella reaktoriin ja tällä tavalla vetyperoksidin pystyy mahdollisesti syöttämään loppuun asti keskeyttämättä. Tätä varten tarvitaan kuitenkin joitakin toimenpiteitä, sillä kuten koeajossa 9 huomattiin, niin yli 450 l/h virtauksella alkaa tulemaan ulos huomattava määrä happamia höyryjä.

Reaktoriin olisi hyvä hankkia esimerkiksi kaasupesuri, jonka avulla saataisiin neutraloitua happamat höyryt, jolloin vetyperoksidia pystyisi annostelevaan korkealla syöttönopeudella reaktoriin. Vetyperoksidin syötön alkuvaiheessa näkyvyys reaktoriin menee usein huonoksi. Vetyperoksidi alkaa reagoida ja reaktoriin liuoksen pinnalle alkaa muodostua vaahtoa ja samalla reaktoriin tulee usvamaisesti kaasuja niin, että näkyvyys reaktoriin menee niin huonoksi, että kamerasta ei näe juuri mitään (kuva 5). Ylivirtauksella toimiva kaasupesuri saattaisi myös poistaa suurimman osan usvasta ja parantaa näkyvyyttä.



KUVA 5. Näkyvyys liuotuksen alkuvaiheessa.

Usvan synty voi myös olla yhteydessä reaktorin lämpötilaan, sillä esimerkiksi koeajossa 11 ennen vetyperoksidin syötön käynnistämistä reaktorin lämpötila laskettiin 35 asteeseen ja tällöin näkyvyys säilyi hyvänä heti käynnistyksessä. Reaktorin lämpötilaa ei kuitenkaan voida aina pudottaa 35 asteeseen, koska se vie liikaa aikaa. Rikkihapon ja vetyperoksidin reaktiot reaktorissa ovat molemmat eksotermisiä. Rikkihapo syötetään ensin, ja sen jälkeen vetyperoksidi Jäähdytyspiirin kapasiteetti ei kykene pitämään lämpötilaa 35 asteessa. Jäähdytysjärjestelmään on suunnitteilla laajempi päivitys, jolla sen kapasiteetti saadaan riittämään myös silloin, kun mangaani- ja alkaliprosessit ovat yhtä aikaa käynnissä.

Reaktoriin voisi mahdollisesti suunnitella jotain erilaista vaahdonseurantamenetelmää kuin kameran kuvayhteys. Esimerkiksi uimuri tai jokin muu mittaustekniikka, jolla pystyisi mittaamaan vaahtopatjan ja pinnan korkeutta. Tällöin pystyisi siirtämään vetyperoksidin syöttövaiheeseen enemmän automaation toiminnan alle. Tämä vähentäisi jatkuvan valvomisen tarvetta. Vetyperoksidin syöttönopeus ja vaahdoneston annostelu voitaisiin mahdollisesti säätää vaahdon pinnan perusteella. Tämä toki edellyttää lisää koeajoja ja sopivien parametrien etsimistä.

Vetyperoksidin sekä rikkihapon tarvittavat määrät vaihtelevat panoskohtaisesti raaka-aineena käytettävän mangaanisakan luonteen takia. Esimerkiksi mangaanisakan mangaanipitoisuus voi vaihdella suuriakin määriä. Tehtaan omien pesuvesien mangaanipitoisuus vaihtelee myös. Mangaanisakan seassa olevien muiden aineiden määrät, kuten rikkihapon määrät voivat vaihdella myös.

Boliden käyttää prosessissaan vaahdonmuodostajakemikaalia. Tulevaisuudessa olisi varmaan hyvä tutkia myös sitä, kulkeutuuko tätä vaahdonmuodostajaa myös Tracegrow:n prosessiin ja vaikuttaako se liuotusvaiheen vaahdonmuodostumiseen.

Näiden koeajojen jälkeen vetyperoksidin syöttö pystytään tekemään nykyisellä panoskoolla 6–7 tunnissa. Sen jälkeen kun reaktorin hönkäputkelle saadaan hankittua kaasupesuri, niin vetyperoksidi saadaan syötettyä vieläkin nopeammin. Alkutilanteessa ennen vaahdonestoaainetta vetyperoksidin syöttö kesti merkittävästi pidempään, joten liuotusvaihe on nopeutunut huomattavasti ja vastaa näin ollen alkuperäisen prosessisuunnitelman mukaista liuotusaikaa.

## LÄHTEET

- Anttila, A. 2021. Kärsämäellä toimiva lannoitetehtas onnistui ensimmäisenä maailmassa erottamaan käytetyistä paristoista lannoitteita pelloille – tuotteita myydään jo Australiassa ja Kanadassa. *Maaseudun tulevaisuus* 14.11.2021. Saatavissa: <https://www.maaseuduntulevaisuus.fi/maatalous/f561932b-1885-5714-bd3d-d6f549d32794>. Viitattu 5.7.2024.
- Applied Material Solutions. 2024. *Food-Grade Defoamers*. Saatavissa: <https://www.appliedmaterial-solutions.com/industries/food-grade-defoamers/>. Viitattu 1.10.2024
- Bhargava, S., Pownceby, M. & Ram, R. 2017. Editorial: Hydrometallurgy. *Metals* 6(122), ix–x. Saatavissa: <https://doi.org/10.3390/books978-3-03842-465-9>. Viitattu 5.7.2024.
- Chanchal, S. 2008. Direct synthesis of hydrogen peroxide from hydrogen and oxygen: An overview of recent developments in the Process. Sciencedirect. *Applied Catalysis A: General*, 350(2), 133–149. Saatavissa: <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2008.07.043>. Viitattu 2.10.2024
- Chemwatch. 2024. *Rikkihapo*. Saatavissa: <https://chemwatch.net/fi/resource-center/sulfuric-acid/>. Viitattu 5.7.2024
- Flinkenberg. 2024. *Vaahdonestoaineet*. Saatavissa: <https://www.flinkenberg.fi/chemicals/teollisuuden-raaka-aineet/vedenkasittely/vaahdonestoaineet/>. Viitattu 6.11.2024
- Hänninen H., Karppinen, M., Leskelä M. & Pohjakallio, M. 2018. *Tekniikan kemia*, 14., uudistettu painos. Helsinki: Edita.
- Kluukeri, I. 2022. Jätettä kertyy jatkossa vähemmän Kokkolan suurteollisuusalueelle, kun sinkkitehtas Boliden aloittaa uuden yhteistyön. Yle 10.11.2022. Saatavissa: <https://yle.fi/a/74-20004129>. Viitattu 5.7.2024
- Leuner, H, Gerstenberg, C., Lechner, K., Mchardy, C., Rauh, C. & Repke, J. 2020. Overcoming unwanted foam in industrial processes of the chemical and food industry – an ongoing survey. *Chemical Engineering Research and Design*, 163, 281–294. Saatavissa: <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2020.09.006>. Viitattu 3.11.2024
- Li X & Binnemans, K. 2021. Oxidative Dissolution of Metals in Organic Solvents. *Chemical Reviews*, 121(8), 4506–4530. Saatavissa: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.chemrev.0c00917>. Viitattu: 7.11.2024
- LibreTexts 2024. *The Dissolution Process*. Saatavissa: [https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Introductory\\_Chemistry/Basics\\_of\\_General\\_Organic\\_and\\_Biological\\_Chemistry\\_\(Ball\\_et\\_al.\)/09%3A\\_Solutions/9.03%3A\\_The\\_Dissolution\\_Process](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Introductory_Chemistry/Basics_of_General_Organic_and_Biological_Chemistry_(Ball_et_al.)/09%3A_Solutions/9.03%3A_The_Dissolution_Process). Viitattu 5.7.2024
- Opasnet. 2012. *Metallimalmikaivostoiminnan elinkaari*. Saatavissa: [https://fi.opasnet.org/fi/Metallimalmikaivostoiminnan\\_elinkaari#Liuotusmenetelm%C3%A4t](https://fi.opasnet.org/fi/Metallimalmikaivostoiminnan_elinkaari#Liuotusmenetelm%C3%A4t) Viitattu 30.9.2024
- Rautio, L. 2024. Tracegrow Oy:n päätutkija. Teoriaa opinnäytetyöhön. Yksityinen sähköposti 3.7.2024. Viestin saaja Joni Kaikkonen

Saeid, A. & Chojnacka, K. 2014. Sulfuric Acid. *Encyclopedia of Toxicology* (third edition), Academic Press. Saatavissa: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-386454-3.00990-8>. Viitattu 30.9.2024

Sixin North America, inc. 2024. *Basic Defoaming Principles and Mechanisms*. Saatavissa: <https://www.sixinusa.com/basic-defoaming-principles>. Viitattu 7.11.2024

Suomen ympäristökeskus. 2019. *Yritysesimerkki: Tracegrow Oy – vanhoista alkaliparistoista lannoitteita*. Saatavissa: <https://kestavyysloikka.ymparisto.fi/yritysesittely-tracegrow-oy-vanhoista-alkaliparistoista-lannoitetta/>. Viitattu 1.10.2024

Tracegrow Oy. *Tracegrow – kierrätysteknologian edelläkävijä*. Saatavissa: <https://www.tracegrow.com/fi/yritys>. Viitattu 2.10.2024

Työterveyslaitos 2024. *Vetyperoksidi*. Saatavissa: <https://ova.ttl.fi/vetyperoksidi>. Viitattu 6.7.2024

Vedantu. 2024. *Leaching Process*. Saatavissa: <https://www.vedantu.com/chemistry/leaching-process>. Viitattu 30.9.2024