

Joni Järvinen

BARYYTTIVAAHDOTUKSEN KEMIA

**Opinnäytetyö
CENTRIA-AMMATTIKORKEAKOULU
Kemiantekniikan koulutusohjelma
Toukokuu 2016**

TIIVISTELMÄ OPINNÄYTETYÖSTÄ

Yksikkö Kokkola-Pietarsaari	Aika Toukokuu 2016	Tekijä/tekijät Joni Järvinen
Koulutusohjelma Kemiantekniikka		
Työn nimi BARYYTTIVAAHDOTUKSEN KEMIA		
Työn ohjaaja Laura Rahikka		Sivumäärä 32 + 1
Työelämäohjaaja Timo Pekkala		
<p>Opinnäytetyön tavoitteena oli löytää sopiva kokoojareagenssi baryytin vaahdottamiseksi Pyhäsalmen kaivoksen rikastamon rikkipiirin jätteestä. Kokoojareagensseja tiedusteltiin useilta eri kemikaalitoimittajilta. Työhön saatiin neljä eri kokoojareagenssia. Cytec industries toimitti Aero 827- ja Aero 845 -kokoojareagenssit, kun taas BASF toimitti Lupromin FP 199 - ja Lupromin FP E Granulate -kokoojareagenssit. Cyteciltä saatiin myös vaahdotekemikaali Aerofroth 88EU.</p> <p>Koevaahdotuksia suoritettiin yhteensä 17, joista 15 onnistui luotettavasti. BASF:n kemikaaleja kokeiltiin yksinään laimennettuina, kun taas Cytecin toimittamia kemikaaleja kokeiltiin sekä yksinään laimennettuina että yhdessä vesilasiliuoksen kanssa. Koevaahdotukset suoritettiin Pyhäsalmen kaivoksen vaahdotuslaboratoriossa talven 2015-2016 aikana.</p> <p>Kokeissa todettiin kahden kokoojareagenssin toimivan selvästi muita paremmin. Nämä kokoojareagenssit olivat Lupromin FP 199 ja Aero 845 yhdessä vesilasiliuoksen kanssa. Tämä opinnäytetyö tehtiin siltä varalta, että Pyhäsalmen kaivoksen malmin loppumisen jälkeen olisi mahdollista hyödyntää jo tällä hetkellä jätealueilla olevaa baryyttipitoista jätettä.</p>		
Asiasanat Baryytti, vaahdotus, kokoojareagenssi		

ABSTRACT

UNIT Kokkola-Pietarsaari	Date May 2016	Author Joni Järvinen
Degree programme Chemical engineering		
Name of thesis CHEMISTRY OF BARITE FLOTATION		
Instructor Laura Rahikka		Pages 32 + 1
Supervisor Timo Pekkala		
<p>The aim of this thesis was to find suitable collector reagents for the flotation of barite at the Pyhäsalmi Mine's concentration plant. The feed for the barite flotation were the tailings of sulphur flotation. Suitable collector reagents for the barite flotation were inquired from several chemical suppliers. Overall, four different collector reagents were used in the tests. Cytec industries supplied Aero 827 and Aero 845 collector reagents and BASF supplied Lupromin FP 199 and Lupromin FP E Granulate collector reagents. Cytec also supplied a frother called Aerofroth 88EU.</p> <p>Seventeen flotation tests were conducted of which fifteen succeeded reliably. Chemicals supplied by BASF were tested alone. Cytec's chemicals were also tested alone and with a water glass solution. Flotation tests were conducted in Pyhäsalmi Mine's flotation laboratory during the winter 2015-2016.</p> <p>Two collector reagents were most suitable for barite flotation compared to the other two ones. These collector reagents were Lupromin FP 199 and Aero 845 together with the water glass solution. This study was carried out in the event that Pyhäsalmi Mine's ore would run out and that it could be possible to take advantage of the barite which is already located in the tailings area.</p>		
Key words Barite, collector reagent, flotation		

TIIVISTELMÄ
ABSTRACT
SISÄLLYS

1 JOHDANTO	1
2 PYHÄSALMI MINE OY	2
3 VAAHDOTUS	4
3.1 Kokoojareagenssit	5
3.2 Säännöstelyreagenssit	5
3.3 Vaahdotereagenssit	6
4 BARYYTTI	7
5 KOKEELLINEN OSUUS	8
5.1 Koelaitteisto	8
5.2 Vaahdotuskokeissa käytettävät kemikaalit	9
5.3 Ensimmäinen koesarja	10
5.3.1 Vaahdotuskoe 1	10
5.3.2 Vaahdotuskoe 2	11
5.3.3 Vaahdotuskoe 3	12
5.3.4 Vaahdotuskoe 4	13
5.4 Toinen koesarja	15
5.4.1 Vaahdotuskoe 5	15
5.4.2 Vaahdotuskoe 6	16
5.4.3 Vaahdotuskoe 7	18
5.4.4 Vaahdotuskoe 8	18
5.4.5 Vaahdotuskoe 9	19
5.4.6 Vaahdotuskoe 10	20
5.4.7 Vaahdotuskoe 11	21
5.4.8 Vaahdotuskoe 12	22
5.4.9 Vaahdotuskoe 13	23
5.5 Kolmas koesarja	24
5.5.1 Vaahdotuskoe 14	24
5.5.2 Vaahdotuskoe 15	25
5.5.3 Vaahdotuskoe 16	26
5.5.4 Vaahdotuskoe 17	26
6 KOETULOSTEN YHTEENVETO	28
LÄHTEET	32
LIITTEET	
LIITE 1 Pyhäsalmi Mine Oy:n laboratorion suorittamat barium-määritykset	
KUVIOT	
KUVIO 1. Vaahdotuskaavio 1	11
KUVIO 2. Vaahdotuskaavio 2	11
KUVIO 3. Vaahdotuskaavio 3	13
KUVIO 4. Vaahdotuskaavio 4	15

KUVIO 5. Vaahdotuskaavio 5	16
KUVIO 6. Vaahdotuskaavio 6	17
KUVIO 7. Vaahdotuskaavio 7	18
KUVIO 8. Vaahdotuskaavio 8	18
KUVIO 9. Vaahdotuskaavio 9	19
KUVIO 10. Vaahdotuskaavio 10	21
KUVIO 11. Vaahdotuskaavio 11	21
KUVIO 12. Vaahdotuskaavio 12	23
KUVIO 13. Vaahdotuskaavio 13	24
KUVIO 14. Vaahdotuskaavio 14	25
KUVIO 15. Vaahdotuskaavio 15	26
KUVIO 16. Vaahdotuskaavio 16	26
KUVIO 17. Vaahdotuskaavio 17	27
KUVIO 18. Pylväsdiagrammi bariumin saannista.....	28

KUVAT

KUVA 1 Pyhäsalmen kaivoksen kaaviokuva	2
KUVA 2 Vaahdotuksen periaate.....	4
KUVA 3 Reagenssien vaikutus vaahdotuksessa.....	6
KUVA 4 Denver-vaahdotuskenno	9
KUVA 5 Aero 845 kokoojakemikaalilla aikaansaatu vaahto	12
KUVA 6 Lupromin FP 199 kokoojakemikaalilla aikaansaatu vaahto.....	13
KUVA 7 Lupromin FP E Granulate -kokoojakemikaalilla aikaansaatu vaahto	14
KUVA 8 Aero 827 (700 g/t) kokoojakemikaalilla aikaansaatu vaahto	16
KUVA 9 Aero 845 (500 g/t) kokoojakemikaalilla aikaansaatu vaahto	17
KUVA 10 Lupromin FP 199 kokoojakemikaalilla aikaansaatu vaahto.....	19
KUVA 11 Kolmen minuutin välein vaihdetut rikasteen keruustiat	20
KUVA 12 Aero 845 kokoojakemikaalilla ja natriumsilikaatilla aikaansaatu vaahto	22
KUVA 13 Vaahdotuskokeen 12 vaahto korkeammalla pH:lla	23

TAULUKOT

TAULUKKO 1. Vaahdotuskokeiden saantitaulukko	29
--	----

1 JOHDANTO

Tämän työn tarkoituksena oli löytää sopiva kokoojareagenssi ja vaahdotusresepti baryytin vaahdottamiseksi Pyhäsalmen kaivoksen rikastamon rikkipiirin jätteestä. Vaahdotuskokeet suoritettiin Pyhäsalmen kaivoksen rikastamolla vaahdotuslaboratoriossa talven 2016 aikana.

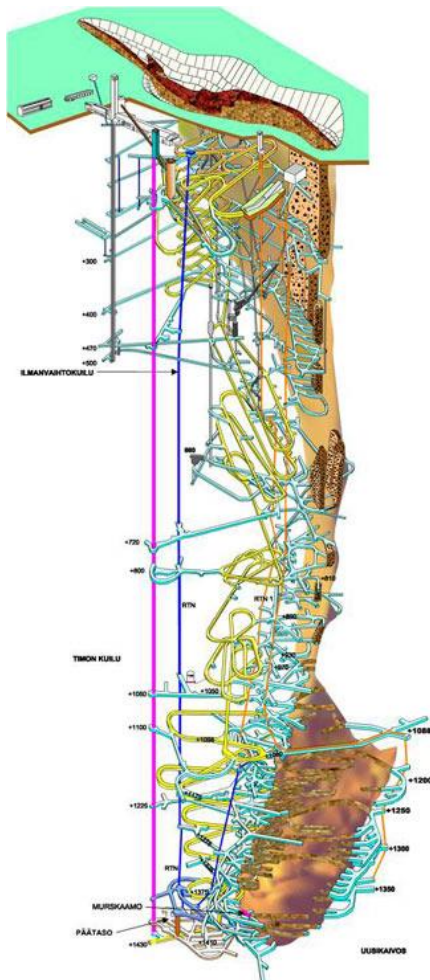
Pyhäsalmeilla on tutkittu baryytin vaahdotuskemikaaleja laajalti 1970-luvun puolivälistä lähtien aina baryyttituotannon loppuun saakka eli vuoteen 1989. Pyhäsalmen kaivoksella on tutkittu myös 2000-luvun alkupuolella useita eri vaahdotusreseptejä, mutta tutkimuksissa on todettu kannattavuuden baryytin rikastukselle olleen huono. Baryytin hinta on viime aikoina kuitenkin noussut, jonka vuoksi Pyhäsalmen kaivoksella halutaan tutkia asiaa lisää nykyisin saatavilla olevilla kemikaaleilla. Tässä opinnäytetyössä kustannuspuoleen ei keskitytty.

Koevaahdotuksia suoritettiin yhteensä 17, joista ensimmäiset kaksi koetta olivat tuntuman hakemista ja osittain epäonnistuivat. Luotettavimpina kokeina siis voidaan pitää kokeita 3-17, joissa suoritettiin ainoastaan esivaahdotus. Analysointi suoritettiin ensiksi käsikäyttöisellä XRF-analysointilaitteella, joka kuitenkin osoittautui epäluotettavaksi menetelmäksi pienillä pitoisuuksilla. Pyhäsalmen kaivoksen laboratoriossa vaahdotuskokeiden 3-17 näytteille suoritettiin analysointi atomiabsorptiospektrometrillä. Ennen analysointia rikasteet ja jätteet suodatettiin, kuivattiin ja jaettiin näytteenjakolaitteella pieniksi eriksi, jotta tulokset olisivat mahdollisimman luotettavia.

Työn teoriaosassa käsitellään vaahdotusta ja siinä käytettäviä reagensseja. Pohjana kokeellista osuutta varten käytettiin Pyhäsalmen kaivoksen aikaisempia tutkimuksia baryytin vaahdotukseen liittyen.

2 PYHÄSALMI MINE OY

Pyhäsalmi Mine Oy on Pyhäjärvellä sijaitseva kupari-, sinkki- ja rikkirikasteita tuottava kaivos. Paikallinen maanviljelijä löysi malmin vuonna 1958 tehdessään kaivoa pihalleen. Löydetty kivinäyte tutkittiin Outokumpu Oy:n toimesta ja todettiin rikkaaksi rikkikiisuksi. Kaivoksen toiminta pääsi alkamaan vuonna 1962 ympäristön geologisten tutkimusten jälkeen. Aluksi louhinta tapahtui avolouhoksessa, ja täysin maanalaiseksi kaivokseksi siirryttiin vuonna 1975. Pyhäsalmen kaivos on Suomen suurin ja Euroopan syvin toimiva perusmetallikaivos 1450 metrin syvyydellään. Kuvassa 1 on nähtävissä Pyhäsalmen kaivoksen maanalaisen toiminnan tietokonemallinnus. Malmivarantojen on tällä hetkellä arvioitu riittävän vuoteen 2019 asti, jonka jälkeen aiotaan hyödyntää jätealueille pyriitin huonon kysynnän aikoihin johdettua pyriittipitoista jätettä. (Huuskonen, Karjalainen & Pekkala 2008, 5.)



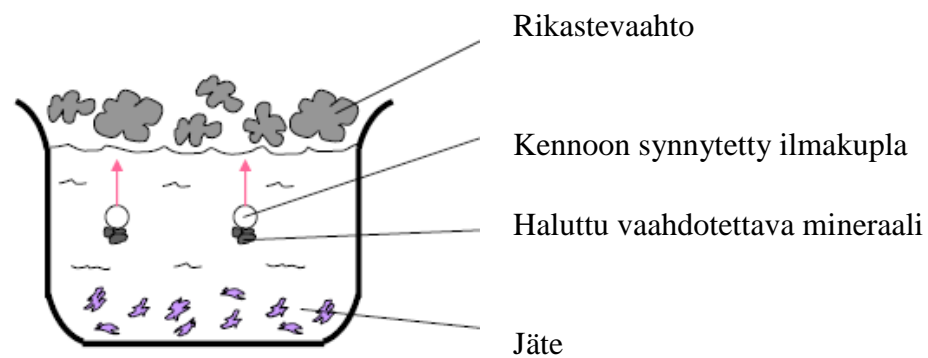
KUVA 1. Pyhäsalmen kaivoksen kaaviokuva (First Quantum Minerals Ltd, 2016)

Kaivos toimi Outokumpu Oy:n omistuksessa aina vuoteen 2002 asti, jolloin kaivoksen omistajaksi vaihtui kanadalainen Inmet Mining Corporation. Vuodesta 2013 asti kaivoksen on omistanut toinen kanadalainen kaivosyhtiö First Quantum Minerals Ltd, joka omistaa myös Kevitsan kaivoksen Sodankylässä. (Huuskonen ym. 2008, 5.)

Pyhäsalmen malmi on karkearakeinen sulfidimalmi, joka sisältää 75 % sulfideja. Päämineeraaleja malmissa ovat rikkikiisu 66 %, sinkkivälke 4 %, kuparikiisu 3 % ja magneettikiisu 2 %. Malmissa on lisäksi pieniä määriä lyijyhohdetta ja sulfosuoloja. Harmemineraaleista yleisimpiä ovat baryytti ja karbonaatit. (Huuskonen ym. 2008, 5.)

3 VAAHDOTUS

Vaahdotus on malmin louhinnan ja hienonnuksen jälkeinen kemiallinen rikastusmenetelmä, jossa tietyn mineraalin rakeet saatetaan kiinnittymään lietteessä synnytettyihin ilmakupliin muiden rakeiden jäädessä lietteeseen. Tarkoituksena on saada rikasteen ei-toivottujen alkuaineiden ja mineraalien pitoisuus riittävän alhaiseksi ja samalla arvomineraalien pitoisuus mahdollisimman korkeaksi ja taloudellisesti merkittäväksi jatkoprosessointia varten. Ilmakupliin tarttuneet rakeet nousevat kuplien mukana ylöspäin keräytyen rikastevaahdoksi lietteen pinnalle. Vaahdotuslietteen lietetiheys on 10-40 %. Esivaahdotettaessa malmia lietetiheys on suurempi, kun taas rikasteiden kertausvaahdotuksissa lietetiheys on pienempi. Yksinkertaistettu vaahdotusilmiö on esitetty kuvassa 2. (Karjalahti 1976, 162-163.)



KUVA 2. Vaahdotuksen periaate (mukaillen Rahikka 2014)

Vaahdotettavat mineraalit täytyvät olla hydrofobisia eli vettä hylkiviä, jolloin ne saadaan tarttumaan ilmakupliin. Tämä tilanne voi olla joko luonnostaan, tai se voidaan aikaansaada erilaisten kemikaalien avulla. Vaahdotuskemikaalit vaikuttavat joko mineraalipintoihin tai edistävät oikeanlaisen vaahdon muodostumista. Vaahdotuskemikaalit voidaan jakaa kolmeen pääryhmään, joita ovat kokoojareagenssit, säännöstelyreagenssit ja vaahdotereagenssit. (Wills 2006, 268-269.)

3.1 Kokoojareagenssit

Kokoojareagenssit ovat orgaanisia komponentteja, joiden avulla haluttu mineraali saadaan hydrofobiseksi kokoojareagenssin adsorboituessa halutun mineraalin pinnalle. Hydrofobisuuden ansiosta kyseisen mineraalin tarttuminen ilmakehään on mahdollista. Kokoojareagenssia lisätään lietteeseen ennen vaahdotusta tarvittava määrä ja lietettä valmistetaan sekoittamalla ensin ilman ilmakehien synnyttämistä. Valmennuksella varmistetaan kokoojareagenssin tarttuminen mineraalin pinnalle. (Wills 2006, 270-274.)

Kokoojareagenssit sisältävät kovalenttisen, ei-polaarisen hiilivetyseoksen ja elektrovalenttisen polaarisen osan. Kokoojareagenssin kiinnittyminen mineraalirakeen pinnalle tapahtuu kokoojaionin polaarisen osan avulla. Anioninen kokooja kiinnittyy negatiivisen varauksen omaavalla polaarilla päällään mineraalipinnalla olevaan positiiviseen vastaioniin, kun taas kationisen kokoojan tapauksessa kiinnittyminen tapahtuu kokoojan positiivisen varauksen omaavalla polaarilla päällä mineraalipinnalla olevaan negatiiviseen vastaioniin. Kokoojaionien ei-polaariset hiilivetytyypit suuntautuvat tällöin ulospäin mineraalipinnalta ja aikaansaavat hydrofobisen ja aerofiilisen eli ilmaa suosivan pintapeitteen. Näin ollen mineraalirakeella on taipumus kiinnittyä synnytettyihin ilmakehiin ja nousta rikastevaahdoksi lietteen pinnalle, josta se saadaan talteen otettua. (Karjalahti 1976, 166.)

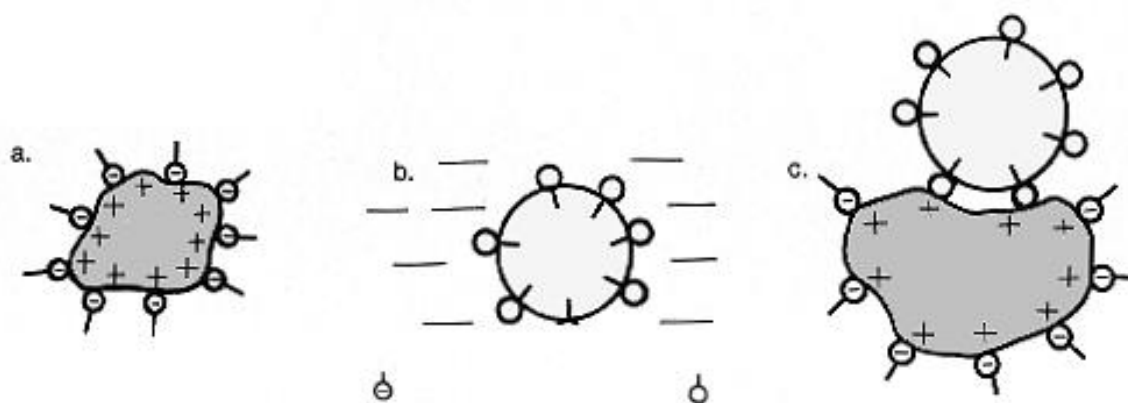
3.2 Säännöstelyreagenssit

Säännöstelyreagensseihin lukeutuvat aktivoijat, painajat ja pH:n säätökemikaalit. Aktivointikemikaalien tarkoituksena on ohjata kokoojakemikaalien tarttuminen haluttuihin mineraalipintoihin, kun taas painajakemikaalien tarkoituksena on aikaansaada tietyt mineraalit hydrofiiliseksi estäen niiden vaahdotumisen. Vaahdotuksessa tärkeässä roolissa on myös pH ja sen säätö, sillä tietyt kokoojakemikaalit toimivat vain määrättyillä pH-alueilla. Tämä kriittinen pH-arvo on riippuvainen mineraalien ominaisuuksista, käytetyistä kokoojakemikaaleista ja niiden pitoisuuksista sekä lietteen lämpötilasta. Näiden eri säännöstelyreagenssien avulla on mahdollista saavuttaa korkeampi rikastepitoisuus vaahdotuksessa. (Wills 2006, 278-282.)

3.3 Vaahdotereagenssit

Vaahdotuksessa synnyttävät ilmakuplat, jotka aikaansaadaan pelkästään puhaltamalla lietteeseen ilmaa, särkyvät helposti lietteen pinnalle saapuessaan ja näin ollen pudottavat kuormansa liian aikaisin. Ne eivät siis ole vaahdotuksen kannalta käyttökelpoisia, vaan lietteeseen on lisättävä pinta-aktiivisia orgaanisia yhdisteitä, vaahdotteita. Vaahdotteen avulla saadaan aikaiseksi runsaasti pieniä ilmakuplia, jotka lisäksi muodostavat kestävästä vaahdotteesta lietteen pinnalle. Vaahdotteet alentavat lietteen pintajännitystä ja tekevät vaahdon elastiseksi, jolloin mineraalit pysyvät lietteen pinnalla. Kuplien nousunopeus pinnalle putoaa noin 30 % ja kuplien sisäinen kaasupyörteily estyy vaahdotteita käyttämällä. Vaahdon on oltava niin sitkeää, että se ei hajoa, mutta samalla niin haurasta, että se hajoaa vaahdotuslaitteesta poistuttuaan. Vaahdotteina voidaan käyttää esimerkiksi alkoholeja, hydroksyloituja polyeettereitä tai alkoksiryhmällä korvattuja parafiineja. (Karjalahti 1976, 167-168.)

Kuvassa 3 on esitetty reagenssien vaikutus vaahdotustapahtumassa. Ensiksi halutun mineraalin on peityttävä orgaaniseen kokoojareagenssiin. Tässä tapauksessa anioninen kokoojareagenssi kiinnittyy negatiivisen varauksen omaavalla polaarilla päällään kationisen rakkeen positiiviseen vastaioniin. Sen jälkeen lietteeseen synnytetään ilmakuplia, joiden pintaa suojaa vaahdotukseen lisätty vaahdotereagenssi eli pinta-aktiivinen vaahdotemolekyylikerros. Viimeiseksi lietteeseen synnytetty ilmakupla tarttuu kokoojareagenssin peittämään mineraalirakeeseen ja kuljettaa sen pintaan rikastevaahtona. (Rahikka 2014.)



KUVA 3. Reagenssien vaikutus vaahdotuksessa (mukaiillen Pihkala 2013)

4 BARYYTTI

Baryytti, eli bariumsulfaatti (BaSO_4), on bariumia sisältävä raskas mineraali, jonka tiheys on $4,5 \text{ g/cm}^3$ sekä kovuus Mohsin asteikolla mitattuna 3,0–3,5. Maailmalla käytössä olevasta baryytistä suurinta osaa käytetään öljynporauksessa. Baryytin suuren tiheyden ansiosta se soveltuu erinomaisesti öljynporauksen täyteaineeksi kasvattamalla porauksen aikana porauslietteen hydrostaattista painetta, joka taas tasapainottaa korkeita paineita syvällä porattaessa ja estää näin mahdollisia räjähdyksiä. (Mäki 2015.)

Baryytillä on myös lukuisia muita käyttökohteita. Sen kykyä estää radioaktiivista säteilyä käytetään hyödyksi esimerkiksi lentokoneiden rungon rakenteissa ja ydinvoimaloiden ydinjätteen käsittelyssä. Ydinjätettä ympäröivät raskasbetonitiilet sisältävät noin 17 % baryyttiä (Mäki 2015). Röntgenkuvauksissa varjoaineena käytetään tietyissä tapauksissa nimenomaan bariumsulfaattia. Baryyttiä käytetään myös pigmentteinä maaleissa ja yhtenä täyteaineena paperissa, kankaassa ja kumissa. Paperin kuitujen välissä pakkautuneena baryytti antaa paperille hyviä lujuusominaisuuksia korkealla tiheydellään. Tätä hyödynnetään esimerkiksi kovalle kulutukselle altistuvissa pelikorteissa. (Geology.com, 2016.)

Baryytin hinta on noussut suuresti viime vuosikymmeninä. Pyhäsalmen kaivoksella baryyttiä on vaahdotettu 80-luvun lopulla, jolloin se ei kuitenkaan ollut taloudellisesti kannattavaa. 2000-luvun alkupuolella Pyhäsalmen kaivoksella tehtiin tutkimuksia baryytin vaahdotuksista sen aikaisilla vaahdotuskemikaaleilla. Tutkimuksissa löydettiin oikeanlaiset vaahdotuskemikaalit, mutta tuotanto ei olisi ollut silloinkaan taloudellisesti kannattavaa. 2000-luvun alkupuolella baryyttirikasteen hinta oli noin 50 €/t. Tällä hetkellä vuonna 2016 baryyttirikasteen hinta liikkuu noin 250–350 euron välillä rikastetonna kohden. Baryyttirikasteen laatuvaatimusten mukaan rikasteen on sisällettävä vähintään 94 % baryyttiä. (Mäki 2015.)

5 KOKEELLINEN OSUUS

Työn kokeellinen osuus suoritettiin Pyhäsalmen kaivoksen rikastamalla kolmessa osassa, joista ensimmäinen osa suoritettiin joulukuussa 2015, toinen osa tammikuussa 2016 ja viimeinen eli kolmas osa helmikuussa 2016. Kokeelliseen osuuteen kuuluivat laboratoriomittakaavaiset vaahdotuskokeet baryytin vaahdottamiseksi Pyhäsalmen rikastamon vaahdotusprosessin rikkipiirin jätteestä.

Kokeiden 1-4 näytteet analysoitiin käsikäyttöisellä XRF-analysaattorilla, joka kuitenkin osoittautui epäluotettavaksi varsinkin alhaisilla bariumpitoisuuksilla. Kokeiden 3 ja 4 näytteet analysoitiin vielä uudelleen luotettavalla atomiabsorptiospektrometrillä Pyhäsalmen kaivoksen laboratoriossa, niin kuin myös kokeet 5-17. Kokeiden 1 ja 2 näytteitä ei analysoitu enää uudelleen suuntaa antavan XRF-analysoinnin jälkeen, koska todettiin kyseisten vaahdotusten joka tapauksessa epäonnistuneen. Kokeiden 3-17 esivaahdotusten kaaviokuvissa on esitetty yksinkertaisuudessaan vaahdotusten tärkeimmät yksityiskohdat sisältäen syötteen, rikasteen ja jätteen pitoisuudet bariumin osalta sekä punnitustulokset.

5.1 Koelaitteisto

Koelaitteistona käytettiin kuvan 4 laboratoriomittakaavaista Denver-vaahdotuskennoa. Esi-vaahdotuksissa kennotilavuus oli neljä litraa ja kertausvaahdotuksissa yksi litra. Kokeissa tähdättiin 1,5 kg:n kiintoainemäärään syötteessä.



KUVA 4. Denver-vaahdotuskkenno

5.2 Vaahdotuskokeissa käytettävät kemikaalit

Kokeita varten oltiin yhteydessä useisiin eri kemikaalitoimittajiin ja pyrittiin löytämään potentiaalisia kokoojakemikaaleja baryytin vaahdotukseen liittyen. Näytteitä saatiin lopulta Cytec Industriesilta ja BASF:lta. Cytec toimitti kaksi eri kokoojakemikaalia, joita ovat Aero 827 ja Aero 845. Cyteciltä saatiin myös vaahdotekemikaali nimeltään Aerofroth 88. BASF toimitti kaksi baryytin kokoojakemikaalia, joita ovat Lupromin FP 199 ja Lupromin FP E Granulate. Aikaisempien tutkimusten ja kemikaalitoimittajilta saamien ohjeiden perusteella vaahdotuksia lähdettiin kokeilemaan 8,5 pH:ssa.

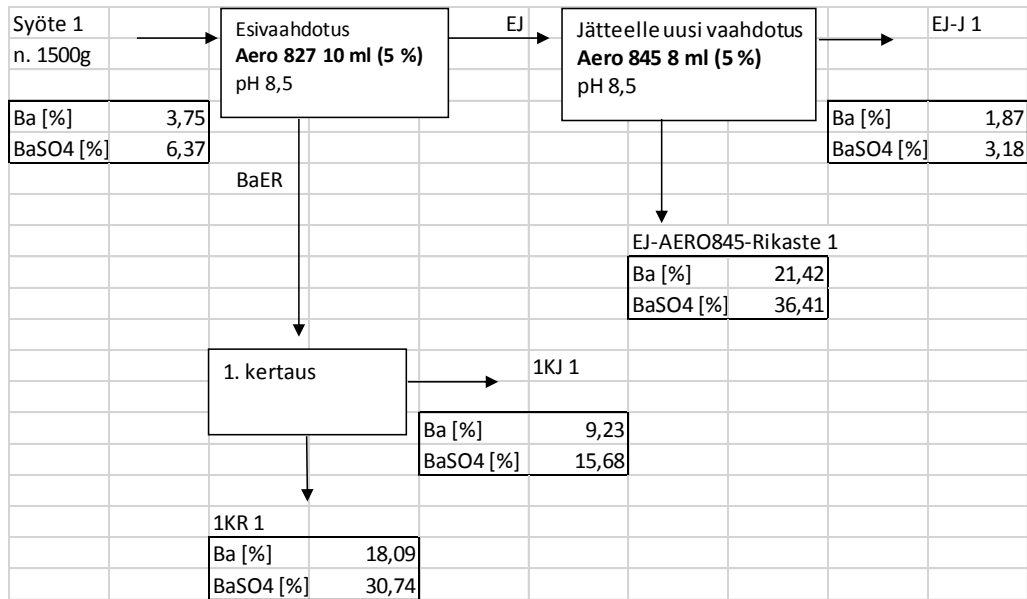
Kaikki toimitetut kemikaalit laimennettiin erikseen vaahdotuksia varten. Jokainen kemikaali oli vesiliukoinen, mutta haasteita aiheutti BASF:n toimittamat kemikaalit eli Lupromin FP 199 ja Lupromin FP E Granulate. Näitä liuoksia oli lämmitettävä lämpölevyllä sekoittajan avustuksella. Lupromin FP E Granulate kokoojakemikaalista tehtiin väkevimmillään 1-prosenttinen liuos, sillä väkevämpänä liuoksen jäähtyessä se jähmettyi ja hankaloitti käsittelyä. Lupromin FP 199 kokoojakemikaalista tehtiin 2-prosenttinen liuos. Cytecin toimittamista kemikaaleista tehtiin kaikista onnistuneesti 5-prosenttiset liuokset, mutta Aero 827 kokoojakemikaali vaati lämpölevyllä lämmittämisen ja sekoittamisen liuetakseen.

5.3 Ensimmäinen koesarja

Vaahdotuksessa käytettävä syöte haettiin analysaattorilta rikkipiirin jätteestä. Kokeissa käytettävä rikkipiirin jäte suodatettiin ylimääräisen veden poistamiseksi ja suodosvesi kerättiin talteen, jotta sitä voitiin käyttää itse vaahdotuksessa. Ensimmäisen koesarjan kaikissa vaahdotuksissa syötteenä käytettiin 16.12. otettua rikkipiirin jätettä. Kaikissa kokeissa syötteelle suoritettiin ensin rikin poistovaahdotus ennen baryytin vaahdotusta. Vaahdotuksen syötteessä pyrittiin aina 1,5 kg kiintoainemäärään, jonka mukaan myös kokoojakemikaalien kulutukset ovat laskettu. Kokeissa haettiin samalla vielä tuntumaa itse vaahdotukseen käytännössä.

5.3.1 Vaahdotuskoe 1

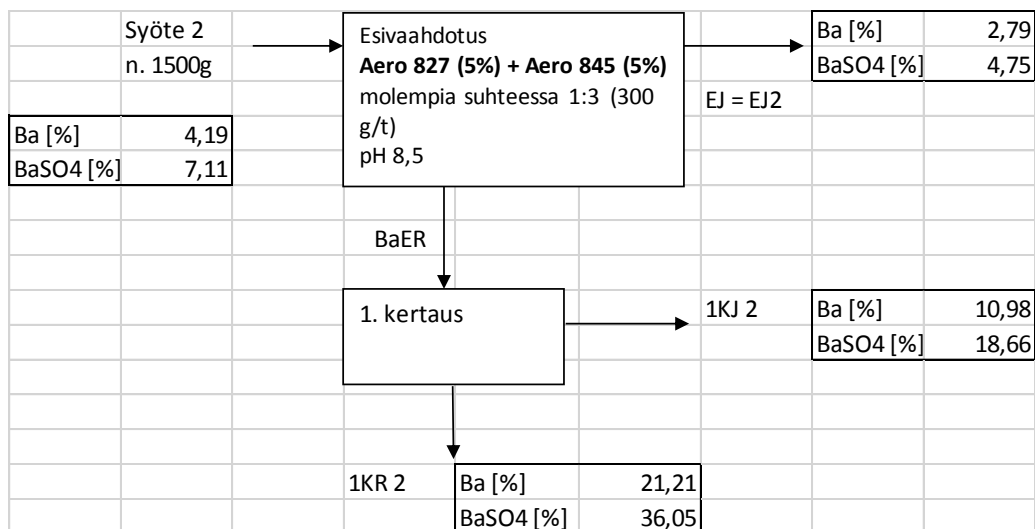
Ensimmäisessä vaahdotuskokeessa kokeiltiin Cytecin vaahdotuskemikaaleja, joita olivat kokoojakemikaalit Aero 827 ja Aero 845 sekä vaahdotekemikaali Aerofroth 88EU. Kokoojakemikaalien kulutuksena käytettiin 300 g kokoojakemikaalia per kiintoainetonni. Ensin vaahdotettiin pyriitti, jonka jälkeen pH nostettiin 8,5:n NaOH:lla ja lisättiin Aero 827:ää 10 ml ja suoritettiin kuuden minuutin valmennus. Rikasteelle suoritettiin yksi kertaus ja esi-vaahdotuksen jätteelle tuntuman hakemiseksi uusi vaahdotus lisäten Aero 845 -kokoojakemikaalia 8 ml. Näin saatiin siis kaksi rikastetta, joista toisesta on käytetty nimeä EJ-AERO845-Rikaste 1. Rikasteita syntyi ainoastaan noin 60 g, vaikka syötemäärä oli noin 1500 g. Tätä vaahdotuskoetta ei voida pitää luotettavana, sillä se oli täysin vielä tuntuman hakemista itse vaahdotukseen käytännössä. Kuviossa 1 on nähtävissä kuitenkin tarkempi vaahdotuskaavio ensimmäisestä vaahdotuskokeesta.



KUVIO 1. Vaahdotuskaavio 1

5.3.2 Vaahdotuskoe 2

Toisessa vaahdotuskokeessa kokeiltiin Cytecin vaahdotuskemikaaleja yhdessä niin, että Aero 827:ää ja Aero 845:tä lisättiin suhteessa 1:3. Kokoojakemikaalien kulutuksena käytettiin jälleen 300 g/t. Pyriitin vaahdotuksen jälkeen pH nostettiin 8,5:n NaOH:lla ja lisättiin Aero 827:ää 2,5 ml ja Aero 845:tä 4 ml. Aerofroth 88EU vaahdotetta lisättiin kolme tippaa. Valmennusaika oli kuusi minuuttia, jonka jälkeen saadulle rikasteelle suoritettiin yksi kertaus. Kuviossa 2 on nähtävissä tarkempi vaahdotuskaavio toisesta vaahdotuskokeesta.



KUVIO 2. Vaahdotuskaavio 2

Analyysien perusteella huomattiin, että jätteeseen jäi Cytec'in kemikaaleilla merkittävä osa baryyttiä. Näin ollen päätettiin, että kertausvaahdotus jätetään jatkossa suorittamatta ja keskitytään ainoastaan esivaahdotuksiin. Baryyttivaahdotuksessa vaahdon kuuluisi olla vaaleanharmaata, kun se näissä ensimmäisissä kokeissa oli lähes mustaa. Kuvassa 1 on nähtävissä ensimmäisen vaahdotuskokeen lähes musta rikaste.



KUVA 5. Aero 845 kokoojakemikaalilla aikaansaatua vaahtoa

5.3.3 Vaahdotuskoe 3

Kolmannessa vaahdotuskokeessa kokeiltiin BASF:n Lupromin FP 199 kokoojakemikaalia jälleen kulutuksella 300 g/t. Pyrittiin vaahdotuksen jälkeen pH nostettiin NaOH:lla 8,5:n ja lisättiin kokoojakemikaalia 9 ml. Valmennusta suoritettiin 6 min ajan ja vaahdotteena käytettiin kolme tippaa DowFroth 400 vaahdotetta. Kuvasta 6 nähdään, kuinka rikastevaahdotus oli vaaleampaa, kuin Cytec'in kemikaalilla kuvassa 5.



KUVA 6. Lupromin FP 199 kokoojakemikaalilla aikaansaatu vahto

Edelleen nähdään analyyseistä, että jätteeseen jäi suuri osa baryytistä. Tämä selittynee todennäköisesti liian vähäisellä kokoojakemikaalin kulutuksella vaahdotuksessa. Kuviosta 3 selviää tarkempi vaahdotuskaavio kolmannesta vaahdotuskokeesta.

3			18.12.2015 aamu					m(Ba)
	Syöte 3		Lupromin FP 199 (300 g/t)	J 3		R	196 g	38,89 g
	Ba [%]	5,80 %	pH 8,5 (NaOH)	Ba [%]	3,51 %	J	1199 g	42,08 g
			Valmennus 6 min			S	1395 g	80,97 g
	(16.12. otettu syöte)		Vaahdote DF 400					
				R =	48 %			
			R 3					
			Ba [%]	19,84 %				

KUVIO 3. Vaahdotuskaavio 3

5.3.4 Vaahdotuskoe 4

Ensimmäisen koesarjan viimeisessä vaahdotuksessa kokeiltiin BASF:n Lupromin FP E Granulate nimistä kokoojakemikaalia. Haasteeksi osoittautui kemikaalin laimennus, sillä 5-prosenttinen liuos oli vielä niin tahmeaa, että se vaikeutti kemikaalin käsittelyä. Näin ollen kemikaalista oli tarkoitus valmistaa 1-prosenttinen liuos, mutta epähuomiolla valmistettiin

1,67-prosenttinen liuos, mitä lisättiin 75 ml vaahdotukseen, josta kemikaalikulutukseksi laskettiin 500 g/t.

Pyrittiin vaahdotuksen jälkeen Lupromin FP E Granulatea (1,67%) lisättiin siis 75 ml valmistusvaiheeseen, joka oli jälleen kuusi minuuttia. Vaahdotteena käytettiin DowFroth 400:ä, jota lisättiin kolme tippaa. NaOH:lla säädettiin pH jälleen arvoon 8,5. Kuvassa 7 nähdään, että rikastevaahto oli vielä astetta vaaleampaa, kuin kuvassa 6.



KUVA 7. Lupromin FP E Granulate -kokoojakemikaalilla aikaansaatu vaahto

Analyysitulokset osoittavat, että näistä neljästä kokoojakemikaalista Lupromin FP E Granulate olisi lupaavin. Esivaahdotuksen jätteeseen jäi tässä tapauksessa bariumia 1,37 %, joka selittyy osittain myös sillä, että kokoojakemikaalia käytettiin enemmän kuin kokeissa 1-3. Alustavasti voidaan väittää, että BASF:n kemikaalit ovat Cytecin kemikaaleja parempia, mutta tietenkin vaativat useampia tehtyjä kokeita, jotta väite voidaan todistaa oikeaksi. Kokeissa 1-4 ei myöskään käytetty painajakemikaaleja, joten sekin on otettava huomioon tuloksia tarkasteltaessa. Kuviossa 4 on nähtävissä tarkempi vaahdotuskaavio neljännessä vaahdotuskokeesta.

4			18.12.2015 iltapäivä					m(Ba)
	Syöte 4		Lupromin FP E Granu (500 g/t)	J 4		R	258 g	60,84 g
	Ba [%]	5,37 %	pH 8,5 (NaOH)	Ba [%]	1,37 %	J	1174 g	16,08 g
			Valmennus 6 min			S	1432 g	76,92 g
	(16.12. otettu syöte)		Vaahdote DF 400					
				R =	79 %			
			R 4					
			Ba [%]	23,58 %				

KUVIO 4. Vaahdotuskaavio 4

5.4 Toinen koesarja

Toinen koesarja suoritettiin tammikuussa 2016. Viikon aikana suoritettiin vaahdotuskokeet 5–13. Vaahdotuksessa käytettävä syöte haettiin analysoijalta rikkipiirin jätteestä. Vaahdotuskokeissa 10 ja 13 on käytetty 28.1. otettua rikkipiirin jätettä syötteenä, kun taas muissa kokeissa syötteenä käytettiin 25.1. otettua rikkipiirin jätettä. Kokeissa käytettävä rikkipiirin jäte suodatettiin ylimääräisen veden poistamiseksi ja suodosvesi kerättiin talteen, jotta sitä voitiin käyttää itse vaahdotuksessa. Kaikissa kokeissa syöttelelle suoritettiin ensin rikin poistovaahdotus ennen baryytin vaahdotusta. Vaahdotuksen syötteenä pyrittiin aina 1,5 kg kiintoainemäärään, jonka mukaan myös kokoojakemikaalien kulutukset ovat laskettu. Tässä koesarjassa kokeiltiin vaahdotusta suuremmilla kokoojakemikaalien kulutuksilla. Cytecin kemikaalien kanssa kokeiltiin painajakemikaalina kaivoksesta saatua vesilasiliuosta, koska Cyteciltä saatujen ohjeiden mukaan se voisi toimia hyvin.

5.4.1 Vaahdotuskoe 5

Vaahdotus suoritettiin Cytec Aero 827 kokoojakemikaalilla kulutuksella 700 g/t. Pyrittiin vaahdotuksen jälkeen pH nostettiin arvoon 8,5 NaOH:lla. 5-prosentista Aero 827 kokoojakemikaalia lisättiin 23,3 ml, jonka jälkeen suoritettiin seitsemän minuutin valmennus. Vaahdotus suoritettiin jälleen loppuun asti. Vaahtoa syntyi alussa hyvin paljon ja se nousi pinnalle voimakkaasti pieninä kuplina, mutta muutamien minuuttien jälkeen kuplinta muuttui isoksi ja vähän kiintoainetta sisältäväksi, niin kuin kuvassa 8 on nähtävissä.



KUVA 8. Aero 827 (700 g/t) kokoojakemikaalilla aikaansaatu vaahto

Rikasteen bariumpitoisuudeksi saatiin 9,38 % saannin ollessa 60 %. Jätteesen bariumia jäi 0,92 %. Syötteen bariumpitoisuus 25.1. otetussa syötteenä on myös selvästi pienempi, kuin mitä muissa kokeissa käytetyssä syötteenä. Kuviossa 5 on nähtävissä tarkempi vaahdotuskaavio viidennestä vaahdotuskokeesta.

5		25.1.2016 iltapäivä							m(Ba)
	Syöte 5	Aero 827 (700 g/t)	J 5			R	186,1 g		17,46 g
	Ba [%]	2,00 %	pH 9 (NaOH)	Ba [%]	0,92 %	J	1269,8 g		11,68 g
		Valmennus 7 min				S	1455,9 g		29,14 g
	(25.1. otettu syöte)	Vaahdotte AeroFroth 88EU							
				R =	60 %				
		R 5							
		Ba [%]	9,38 %						

KUVIO 5. Vaahdotuskaavio 5

5.4.2 Vaahdotuskoe 6

Vaahdotuskokeessa kokeiltiin Cytec Aero 845 kokoojakemikaalia suuremmalla kulutuksella eli 500 g kokoojakemikaalia yhtä tonnia kiintoainetta kohti. Pyrittiin vaahdotuksen jälkeen pH nostettiin ensiksi yhdeksään NaOH:lla, jonka jälkeen kolmella nopealla lisäyksellä lisättiin 5-prosenttista kokoojakemikaalia yhteensä 13,39 ml seitsemän minuutin valmennukseen. Vaahdotus suoritettiin loppuun asti. Rikastevaahto hyökkäsi jälleen voimakkaasti pieninä kuplina pinnalle ensimmäisien minuuttien aikana, jonka jälkeen vaahtoaminen rau-

hoittui ja kuplien koko suureni. Kuvassa 9 on nähtävissä, kuinka vaahto on paljon vaaleampaa verrattuna samalla kemikaalilla pienemmällä kulutuksella vaahdotuskokeissa 1 ja 2 saatuun rikastevaahtoon.



KUVA 9. Aero 845 (500 g/t) kokoojakemikaalilla aikaansaatu vaahto

Rikastetta saatiin yhteensä 226,6 g bariumpitoisuudella 14,26 % ja 87 % saannilla. Jätteen bariumia jäi 0,40 % verran. Kuviossa 6 on nähtävissä tarkempi vaahdotuskaavio kuudennesta vaahdotuskokeesta.

6			26.1.2016 aamupäivä					m(Ba)
	Syöte 6		Aero 845 (500 g/t)	J 6		R	226,6 g	32,31 g
	Ba [%]	2,65 %	[3 nopeaa lisäystä]	Ba [%]	0,40 %	J	1170,8 g	4,68 g
			pH 9 (NaOH)			S	1397,4 g	37,00 g
	(25.1. otettu syöte)		Valmennus 7 min					
			Vaahdote AeroFroth 88EU					
				R =	87 %			
			R 6					
			Ba [%]		14,26 %			

KUVIO 6. Vaahdotuskaavio 6

5.4.3 Vaahdotuskoe 7

Vaahdotuskokeessa kokeiltiin vielä kertaalleen Cytecin kokoojakemikaaleja yhdessä niin, että Aero 827 kemikaalia lisättiin yksi osa ja Aero 845 kemikaalia kolme osaa. Kemikaalikulutuksena yhteensä oli 400 g kokoojakemikaalia yhtä kiintoainetonna kohden. Vaahdotus ei tuonut toivottuja tuloksia, ja se nähdään myös kuvion 7 analyysituloksista.

7			26.1.2016 iltapäivä					m(Ba)
	Syöte 7		Aero 827 + Aero 845	J 7		R	70,6 g	7,27 g
	Ba [%]	3,22 %	1 : 3	Ba [%]	2,84 %	J	1333,2 g	37,86 g
			(400 g/t, 1:3 suhteessa lisäys)			S	1403,8 g	45,13 g
	(25.1. otettu syöte)		pH 9 (NaOH)					
			Valmennus 7 min					
			Vaahdote AeroFroth 88EU	R =	16 %			
			R 7					
			Ba [%]		10,30 %			

KUVIO 7. Vaahdotuskaavio 7

5.4.4 Vaahdotuskoe 8

Vaahdotuskokeessa kokeiltiin BASF:n Lupromin FP 199 kokoojakemikaalia kaksi kertaa suuremmalla kulutuksella kuin vaahdotuskokeessa kolme. Rikastetta syntyi yhteensä 306 g ja se sisälsi bariumia 15,65 %, joten massaltaan bariumia rikasteeseen päätyi noin 48 g saannin ollessa 91 %. Jätteesen bariumia jäi 0,43 %. Kuviossa 8 on nähtävissä tarkempi vaahdotuskaavio kahdeksannesta vaahdotuskokeesta.

8			27.1.2016 aamupäivä					m(Ba)
	Syöte 8		Lupromin FP 199 (600 g/t)	J 8		R	306 g	47,89 g
	Ba [%]	3,68 %	pH 9 (NaOH)	Ba [%]	0,43 %	J	1126,3 g	4,84 g
			Valmennus 6 min			S	1432,3 g	52,73 g
	(25.1. otettu syöte)		Vaahdote NasFroth 250					
				R =	91 %			
			R 8					
			Ba [%]		15,65 %			

KUVIO 8. Vaahdotuskaavio 8

Kuvassa 10 on nähtävissä, kuinka rikastevaahdotus oli jälleen hyvin pienikuplaista ja saippuamaista. Muutamien minuuttien jälkeen kuplien koko suureni ja kiintoainepitoisuus pieneni, jolloin vaahdotus lopetettiin.



KUVA 10. Lupromin FP 199 kokoojakemikaalilla aikaansaatu vaahdotus

5.4.5 Vaahdotuskoe 9

Vaahdotuskokeessa kokeiltiin Lupromin FP E Granulate kokoojakemikaalia kulutuksella 600 g/t. Kemikaali laimennettiin 0,5-prosenttiseksi, koska väkevämpänä kemikaalia olisi ollut hankala käsitellä sen muuttuessa tahmeaksi. Tämä aiheutti sen, että kemikaalia oli lisättävä suuri määrä valmennukseen, jonka vuoksi lietettä tuli hieman yli kennosta valmennuksen aikana, joka voi osaltaan selittää huonomman rikasteen saannin. Kuviossa 9 on nähtävissä tarkempi vaahdotuskaavio yhdeksänstä vaahdotuskokeesta.

9			27.1.2016 iltapäivä					m(Ba)
	Syöte 9		Lupromin FP E Granulate (600 g/t)	J 9		R	204,7 g	24,28 g
	Ba [%]	3,14 %	0,50 %	Ba [%]	1,67 %	J	1215,2 g	20,29 g
			pH 9 (NaOH)			S	1419,9 g	44,57 g
	(25.1. otettu syöte)		Valmennus 6 min					
			Vaahdotus NasFroth 250					
				R =	54 %			
			R 9					
			Ba [%]	11,86 %				

KUVIO 9. Vaahdotuskaavio 9

5.4.6 Vaahdotuskoe 10

Vaahdotuskokeessa kokeiltiin samaa vaahdotuskemikaalia kuin edellisessä eli yhdeksännessä vaahdotuskokeessa. BASF:n Lupromin FP E Granulate kokoojakemikaalista tehtiin nyt 1-prosenttinen liuos, jolloin sitä tarvitsi lisätä puolet vähemmän vaahdotukseen kemikaalikulutuksen ollessa sama eli 600 g/t. Rikastetta kaavittiin yhteensä yhdeksän minuuttia niin, että aina kolmen minuutin kuluttua rikasteen keruuaastia vaihdettiin uuteen. Ensimmäisen kolmen minuutin aikana rikastetta tuli 211,2 g, toisen kolmen minuutin aikana 8,7 g ja viimeisen kolmen minuutin aikana vain 2,7 g. Tämä on nähtävissä myös selvästi kuvassa 11.



KUVA 11. Kolmen minuutin välein vaihdetut rikasteen keruuaastiat

Saanti tässä kokeessa oli 76 %. Jätteeseen bariumia jäi 1,21 % rikasteen pitoisuuden ollessa 17,17 %. Huomionarvoinen asia vaahdotuksessa on, että 28.1. otetussa syötteessä rikkipitoisuus oli 13,5 %, mikä on paljon korkeampi kuin esimerkiksi 25.1. otetussa syötteessä, jossa rikkipitoisuus oli 5,2 %. Näin ollen ennen varsinaista baryytin vaahdotusta suoritettu pyriitin vaahdotus on vähentänyt syötettä baryytin vaahdotukseen. Kuviossa 10 on nähtävissä tarkempi vaahdotuskaavio vaahdotuskokeesta 10.

10		28.1.2016 aamupäivä						m(Ba)
	Syöte 10		Lupromin FP E Granulate (600 g/t)	J 10		R	222 g	38,12 g
	Ba [%]	4,14 %	1,00 %	Ba [%]	1,21 %	J	985,2 g	11,92 g
			pH 9 (NaOH)			S	1207,2 g	50,04 g
	(28.1. otettu syöte)		Valmennus 6 min					
			Vaahdote NasFroth 250					
				R =	76 %	R 10.1	211,2 g (0-3 min)	
						R 10.2	8,1 g (3-6 min)	
			R 10.1			R 10.3	2,7 g (6-9 min)	
			Ba [%]		17,17 %			

KUVIO 10. Vaahdotuskaavio 10

5.4.7 Vaahdotuskoe 11

Vaahdotuskokeessa kokeiltiin Cytec Aero 827 –kokoojakemikaalia yhdessä vesilasin eli natriumsilikaatin kanssa. Natriumsilikaatin tarkoituksena tässä vaahdotuksessa oli toimia sekä pH:n nostajana että painajana ei halutuille mineraaleille. Vesilasiliuosta kokeeseen saatiin kaivoksesta.

Vaahdotus suoritettiin aikaisemmista kokeista tutulla kaavalla sillä poikkeuksella, että pH:n nostoon käytettiin ainoastaan vesilasia kulutuksella 1500 g/t. Tällä tavoin pH nousi noin arvoon 8,5. Aero 827 kokoojakemikaalia lisättiin valmennukseen kulutuksella 700 g/t. Rikastetta syntyi 292,8 bariumpitoisuudella 14,55 % jätteen pitoisuuden ollessa 0,93 %. Saanniksi laskettiin 80 %. Kuviossa 11 on nähtävissä tarkempi vaahdotuskaavio vaahdotuskokeesta 11.

11		28.1.2016 iltapäivä						m(Ba)
	Syöte 11		Aero 827 (700 g/t)	J 11		R	292,8 g	42,60 g
	Ba [%]	3,70 %	pH 8,5 (Vesilasi 1500 g/t)	Ba [%]	0,93 %	J	1145,8 g	10,66 g
			Valmennus 7 min			S	1438,6 g	53,26 g
	(25.1. otettu syöte)		Vaahdote NasFroth 250					
				R =	80 %			
			R 11					
			Ba [%]		14,55 %			

KUVIO 11. Vaahdotuskaavio 11

5.4.8 Vaahdotuskoe 12

Vaahdotuskokeessa kokeiltiin Cytecin toista kemikaalia eli Aero 845 -kokoojakemikaalia yhdessä vesilasin kanssa. Aero 845 kokoojakemikaalin kulutuksena oli 500 g/t ja se lisättiin nopeasti kolmessa erässä valmennukseen. Vesilasin kulutuksena oli tällä kertaa 2500 g/t, jonka avulla pH saatiin nostettua arvoon 8,7. Kuvassa 12 nähdään, että silmämääräisesti rikaste oli lupaavan näköistä eli vaaleanharmaata.



KUVA 12. Aero 845 kokoojakemikaalilla ja natriumsilikaatilla aikaansaatu vaahto

Rikastetta syntyi tähän mennessä suurin määrä eli yhteensä 387 g bariumpitoisuuden ollessa 11,51 %. Vaahdotustapahtuma eteni kuten aikaisemmin eli hyvin kiintoainepitoista vaahtoa tuli heti vaahdotuksen alussa muutaman minuutin ajan, jonka jälkeen kiintoainepitoisuus laski ja kuplien koko suureni. Jätteen pitoisuus bariumin osalta oli 0,81 %, joten saanniksi laskettiin 84 %. Kuviossa 12 on nähtävissä tarkempi vaahdotuskaavio vaahdotuskokeesta 12.

12		28.1.2016 iltapäivä					m(Ba)	
	Syöte 12	Aero 845 (500 g/t) 3 lisäystä	J 12		R	387 g	44,54 g	
	Ba [%]	3,73 %	pH 8,7 (Vesilasi 2500 g/t)	Ba [%]	0,81 %	J	1033,5 g	8,37 g
			Valmennus 7 min			S	1420,5 g	52,92 g
	(25.1. otettu syöte)	Vaahdote NasFroth 250						
				R =	84 %			
			R 12					
			Ba [%]	11,51 %				

KUVIO 12. Vaahdotuskaavio 12

5.4.9 Vaahdotuskoe 13

Tämä vaahdotuskoe oli toisen koesarjan viimeinen vaahdotuskoe. Kaikkiin kemikaaleihin oli jo haettu tuntumaa samalla pH:lla, jonka vuoksi kokeiltiin silmämääräisesti lupaavinta vaahdotusreseptiä korkeammalla pH:lla. Kokeeseen kokoojakemikaaliksi valikoitui Cytecin Aero 845 kemikaalikulutuksella 500 g/t. Tässä kokeessa pH nostettiin kymmeneen natrium-silikaatilla yhdessä natriumhydroksidin kanssa.

Rikasteelle suoritettiin reilun kuuden minuutin kaavinta. Alle kolmen minuutin kuluttua vaahto oli kuvan 13 mukaista. Rikaste pysyi hyvin kuplivana ja vaahtoavana vielä pitkään astiassa oltuaan, joten se aiheutti hankaluuksia suodatusvaiheessa pitkän suodatusajan takia.



KUVA 13. Vaahdotuskokeen 12 vaahto korkeammalla pH:lla

Kuvion 13 tuloksista nähdään, että pH:n nosto 10:een ei ole järkevää, sillä lähes samat tulokset saadaan jo pH:lla 8,5. Rikastetta syntyi sama määrä kuin vaahdotuskokeessa 12 eli hieman yli 380 g. Saanti oli sama 84 %. Vaahdotukseen otettu syöte oli korkeamman rikki-pitoisuuden omaavaa rikkipiirin jätettä, jonka vuoksi syötteen määrä vaahdotuksessa oli pienempi suuremman pois vaahdotettavan pyriitin määrän vuoksi.

13			29.1.2016 aamupäivä					m(Ba)
	Syöte 13		Aero 845 (500 g/t) 3 lisäystä	J 13		R	381,5 g	43,19 g
	Ba [%]	4,05 %	pH 10 (Vesilasi 2500 g/t)	Ba [%]	0,94 %	J	892,8 g	8,39 g
			+ NaOH			S	1274,3 g	51,58 g
	(28.1. otettu syöte)		Valmennus 7 min					
			Vaahdote NasFroth 250					
				R =	84 %			
			R 13					
			Ba [%]		11,32 %			

KUVIO 13. Vaahdotuskaavio 13

5.5 Kolmas koesarja

Kolmas koesarja suoritettiin helmikuussa 2016. Viikon aikana suoritettiin neljä vaahdotusta parhaimmiksi todetuilla vaahdotusresepteillä, jotta kokeisiin saatiin toistettavuutta ja luotettavuutta. Viimeisiin vaahdotuksiin valikoituivat Lupromin FP 199 (600 g/t), Lupromin FP E Granulate (600 g/t), Aero 827 (700 g/t) yhdessä vesilasin kanssa ja Aero 845 (500 g/t) yhdessä vesilasin kanssa. Vaahdotuksiin haettiin analysaattorilta rikkipiirin jätettä, joka suodattiin ylimääräisen veden poistamiseksi. Kaikissa vaahdotuskokeissa on käytetty samaa syötettä eli 8.2. otettua rikkipiirin jätettä. Syötteessä pyrittiin 1,5 kg:n kiintoainemäärään ja syötteelle suoritettiin rikin poistovaahdotus ennen jokaista baryytin vaahdotusta.

5.5.1 Vaahdotuskoe 14

Vaahdotuskokeessa käytettiin uudelleen vaahdotuskokeen kahdeksan reseptiä eli Lupromin FP 199 -kokoojakemikaalia kulutuksella 600 g/t. Syötteen bariumpitoisuus tässä kokeessa oli hieman suurempi, kuin vaahdotuskokeessa 8. Rikastetta syntyi massaltaan lähes sama määrä eli 358g pitoisuudella 21,37 %. Jätteesen bariumia jäi 0,77 %. Tämä antaa saanniksi

saman eli 91 %. Kuviossa 14 on nähtävissä tarkempi vaahdotuskaavio vaahdotuskokeesta 14.

14			8.2.2016 iltapäivä					m(Ba)
	Syöte 14		Lupromin FP 199 (600 g/t)	J 14		R	358 g	76,50 g
	Ba [%]	6,10 %	pH 8,5 (NaOH)	Ba [%]	0,77 %	J	1025,1 g	7,89 g
			Valmennus 7 min			S	1383,1 g	84,40 g
	(8.2. otettu syöte)		Vaahdote NasFroth 250					
				R =	91 %			
			R 14					
			Ba [%]	21,37 %				

KUVIO 14. Vaahdotuskaavio 14

5.5.2 Vaahdotuskoe 15

Vaahdotuskokeeseen valikoitui uudelleen Aero 827 -kokoojakemikaali yhdessä vesilasin kanssa. Vesilasin määrä oli tässä kokeessa suurempi kuin vaahdotuskokeessa 11, sillä 1500 g/t kulutuksella pH ei noussut tarpeeksi korkeaksi. Näin ollen vesilasia käytettiin kulutuksella 2500 g/t ja lopullinen pH:n nosto arvoon 8,5 suoritettiin natriumhydroksidilla. Rikastetta syntyi 291,6 g eli noin sama määrä kuin vaahdotuskokeessa 11, mutta rikasteen pitoisuus oli parempi. Jätteeseen bariumia jäi hieman enemmän kuin vaahdotuskokeessa 11. Saanniksi laskettiin 83 %. Huomionarvoista vaahdotuksessa oli, että rikasteen vaahto hajosi hyvin nopeasti astiassa, joten suodatus sujui helposti. Kuviossa 15 on nähtävissä tarkempi vaahdotuskaavio vaahdotuskokeesta 15.

15			9.2.2016 aamupäivä					m(Ba)
	Syöte 15		Aero 827 (700 g/t)	J 15		R	291,6 g	76,28 g
	Ba [%]	6,38 %	pH 8,5 (Vesilasi 2500 g/t) + NaOH	Ba [%]	1,34 %	J	1144,2 g	15,33 g
	(8.2. otettu syöte)		Valmennus 7 min Vaahdote NasFroth 250			S	1435,8 g	91,61 g
				R =	83 %			
			R 15					
			Ba [%]	26,16 %				

KUVIO 15. Vaahdotuskaavio 15

5.5.3 Vaahdotuskoe 16

Vaahdotuskokeeseen valikoitui Cytecin toinen kokoojakemikaali eli Aero 845 yhdessä vesilasin kanssa. Rikastetta syntyi 366 g, kun samalla reseptillä suoritettussa vaahdotuskokeessa 12 rikastetta kertyi 387 g, eli massaltaan tulokset ovat hyvin samanlaisia. Rikasteen pitoisuus oli tässä vaahdotuskokeessa korkeampi kuin aikaisemmin saatu 11,5 %:n pitoisuus, mutta myös syötteessä bariumia oli enemmän. Saanniksi vaahdotukselle laskettiin 88 %. Kuviossa 16 on nähtävissä tarkempi vaahdotuskaavio vaahdotuskokeesta 16.

16			9.2.2016 iltapäivä					m(Ba)
	Syöte 16		Aero 845 (500 g/t)	J 16		R	366 g	79,35 g
	Ba [%]	6,33 %	[3 nopeaa lisäystä]	Ba [%]	1,04 %	J	1060,7 g	11,03 g
			pH 8,5 (Vesilasi 2500 g/t)			S	1426,7 g	90,38 g
	(8.2. otettu syöte)		Valmennus 7 min Vaahdote NasFroth 250					
				R =	88 %			
			R 16					
			Ba [%]	21,68 %				

KUVIO 16. Vaahdotuskaavio 16

5.5.4 Vaahdotuskoe 17

Viimeisessä vaahdotuskokeessa suoritettiin vaahdotuskokeen 10 reseptillä uusintavaahdotus. Lupromin FP E Granulate -kokoojakemikaalia lisättiin vaahdotukseen kulutuksella 600

g/t ja pH säädettiin noin yhdeksään. Rikastetta syntyi 229,1 g, eli jälleen lähes sama määrä kuin aikaisemmin. Syötteen bariumpitoisuus oli hieman eri, koska syöte vaahdotukseen otettiin eri päivinä. Jätteeseen jäi bariumia iso osa, jonka vuoksi saantikin oli vain 51 %. Kuviossa 17 on nähtävissä tarkempi vaahdotuskaavio vaahdotuskokeesta 17.

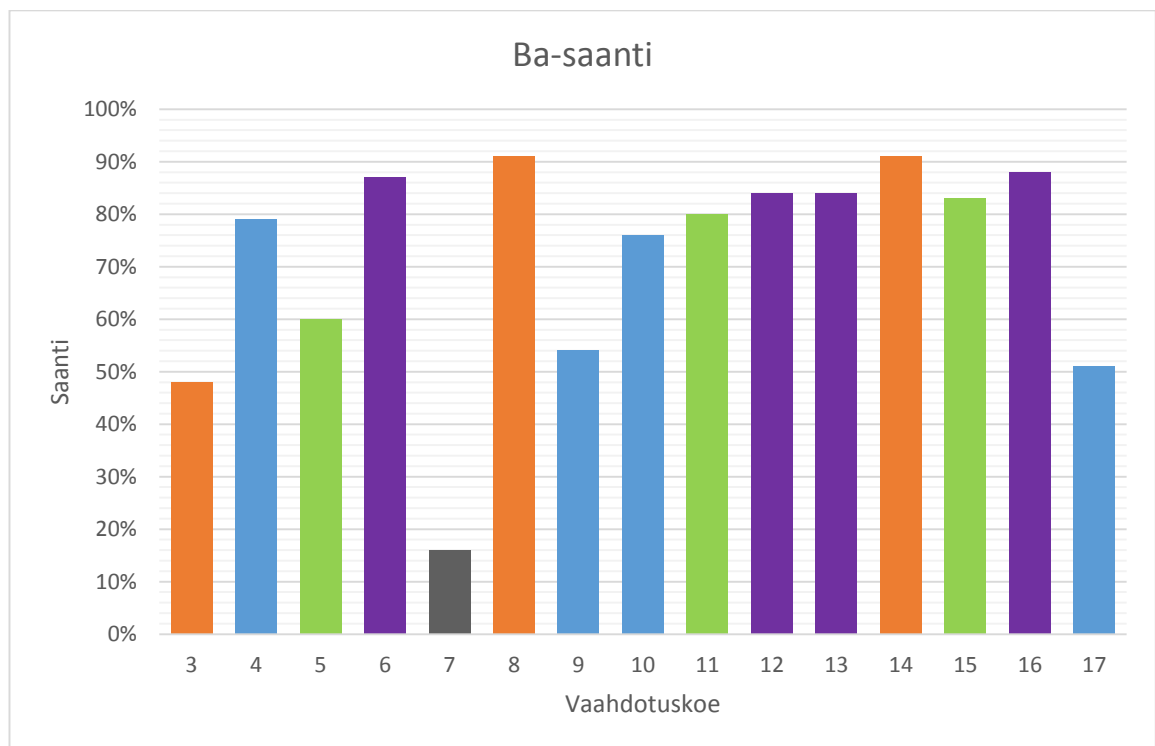
17			9.2.2016 ilta					m(Ba)
	Syöte 17		Lupromin FP E Granu (600 g/t)	J 17		R	229,1 g	48,43 g
	Ba [%]	6,54 %	1,00 %	Ba [%]	3,79 %	J	1218,8 g	46,19 g
			pH 9 (NaOH)			S	1447,9 g	94,62 g
	(8.2. otettu syöte)		Valmennus 7 min					
			Vaahdote NasFroth 250					
				R =	51 %			
			R 17					
			Ba [%]	21,14 %				

KUVIO 17. Vaahdotuskaavio 17

BASF:n Lupromin FP E Granulate -kokoojakemikaalilla tehdyissä vaahdotuskokeissa tuloksiin varmasti vaikuttaa myös kemikaalin hankala käsiteltävyys. Kemikaali on vesiliukoinen, mutta vaatii lämmityksen ja kovan sekoituksen, jotta liukeneminen tapahtuu. Näin ollen helpomman käsiteltävyyden vuoksi kemikaaleista tehtiin hyvin laimeita, jonka vuoksi lisäsmäärät vaahdotuksiin olivat suuria ja kemikaaliliuos ei välttämättä ollut täysin homogeeninen sitä vaahdotukseen lisättäessä.

6 KOETULOSTEN YHTEENVETO
















Kuvion 18 pylväsdiagrammista voidaan helposti nähdä eri vaahdotuskokeiden saannit sekä niissä käytettävät kokoojakemikaalit. Pylväiden värit kuvaavat eri kokoojakemikaaleja eli sama väri tarkoittaa samaa kokoojakemikaalia. Ensimmäistä ja toista vaahdotuskoetta ei ole otettu mukaan tarkempiin tarkasteluihin, koska vaahdotuskokeet olivat täysin vielä tuntuman hakemista itse vaahdotukseen liittyen ja ne eivät onnistuneet. Kokeet 1-4 analysoitiin käsi-käyttöisellä XRF-analysointilaitteella, joka osoittautui projektin yhteydessä epäluotettavaksi analysointimenetelmäksi näin alhaisilla bariumpitoisuuksilla. Vaahdotuskokeiden 1 ja 2 näytteet hävitettiin XRF-analysoinnin jälkeen, mutta vaahdotuskokeiden 3 ja 4 näytteet säilytettiin yhdessä kokeiden 5-17 kanssa luotettavampaa analysointia varten.



KUVIO 18. Pylväsdiagrammi bariumin saannista

Taulukossa 1 on esitetty pylväsdiagrammin sisältö tarkemmin saantiprosentteineen. Lupromin FP 199 ja Aero 845 kokoojakemikaalit erottuivat muista kemikaaleista paremmilla saaneillaan. Tämän työn parhaat saantitulokset tulivat Aero 845 kokoojakemikaalin kulutuksella 500 g/t ja Lupromin PF 199 kokoojakemikaalin kulutuksella 600 g/t pH:n ollessa 8,5.

TAULUKKO 1. Vaahdotuskokeiden saantitaulukko

Vaahdotus- koe	Kokoojakemikaali	Vaahdote	Painaja	pH	Saanti [%]	Väri kuvi- ossa 18
3	Lupromin FP 199 (300 g/t)	DowFroth 400	-	8,5	48	
4	Lupromin FP E Granulate (500 g/t)	DowFroth 400	-	8,5	79	
5	Aero 827 (700 g/t)	AeroFroth 88EU	-	9	60	
6	Aero 845 (500 g/t)	AeroFroth 88EU	-	9	87	
7	Aero 827 + Aero 845 (400 g/t)	AeroFroth 88EU	-	9	16	
8	Lupromin FP 199 (600 g/t)	NasFroth 250	-	9	91	
9	Lupromin FP E Granulate (600 g/t)	NasFroth 250	-	9	54	
10	Lupromin FP E Granulate (600 g/t)	NasFroth 250	-	9	76	
11	Aero 827 (700 g/t)	NasFroth 250	Vesilasi (1500 g/t)	8,5	80	
12	Aero 845 (500 g/t)	NasFroth 250	Vesilasi (2500 g/t)	8,7	84	
13	Aero 845 (500 g/t)	NasFroth 250	Vesilasi (2500 g/t)	10	84	
14	Lupromin FP 199 (600 g/t)	NasFroth 250	-	8,5	91	
15	Aero 827 (700 g/t) + vesilasi	NasFroth 250	Vesilasi (2500 g/t)	8,5	83	
16	Aero 845 (500 g/t) + vesilasi	NasFroth 250	Vesilasi (2500 g/t)	8,5	88	
17	Lupromin FP E Granulate (600 g/t)	NasFroth 250	-	9	51	

Kaikille vaahdotuskokeiden 3-17 jätteille ja rikasteille suoritettiin näytteenjako, kunnes jokaista näytettä oli näytepurkissa alle 100 g. Tällä tavalla varmistettiin luotettavampi analysointi. Liitteestä 1 löytyvässä taulukossa on koottuna vaahdotuskokeiden 3-17 atomiabsorptiospektrometrillä Pyhäsalmen kaivoksen laboratoriossa analysoidut bariumpitoisuudet syötteen, jätteen ja rikasteen osalta. Jokaisen vaahdotuskokeen syöttestä on kaksi arvoa bariumpitoisuudelle. Ensimmäinen arvo on analysoitu ja toinen on rikasteen ja jätteen bariumpitoisuuksien avulla laskettu. Tämä on tehty siksi, koska ennen jokaista vaahdotusta on otettu noin kahden kilon erä suodatettua rikkipiirin jätettä, josta on neliöinnin avulla otettu noin 60-80 gramman syötenäyte. Näitä syötenäytteitä ei voida pitää yhtä luotettavina, kuin näytteenjakolaitteella jaettuja rikasteiden ja jätteiden näytteitä, jotka ovat tarkalleen sitä, mitä vaahdotuskennoihin on syötetty.

Kaikkien suoritettujen kokeiden perusteella näistä neljästä kokoojakemikaalista potentiaalisimmat ovat BASF:n Lupromin FP 199 sellaisenaan ja Cytec Aero 845 kokoojakemikaali yhdessä vesilasin kanssa. Aero 845 kokoojakemikaalilla suoritettut kaksi identtistä vaahdotusta eli vaahdotuskokeet 12 ja 16 antavat lähes saman saannin. Vaahdotuskokeen 13 saanti samalla Cytec Aero 845 kokoojakemikaalilla hieman korkeammalla pH:lla on myös hyvin lähellä samaa eli noin 84 %. Cytec Aero 845 kokoojakemikaalia kokeiltiin yhteensä neljässä eri vaahdotuksessa.

BASF:n Lupromin FP 199 -kokoojakemikaalia kokeiltiin yhteensä kolmessa eri vaahdotuksessa. Vaahdotuskokeet 8 ja 14 antavat saman saannin, mutta erona vaahdotuksissa on syötteen sisältämä bariumpitoisuus, sillä syötteen otettu rikkipiirin jätteestä eri päivinä. Näin ollen kaikista luotettavimmat tulokset saisi, jos syötettä otettaisiin kerralla niin suuri määrä, että se riittäisi jokaiseen koevaahdotukseen ja syöte jaettaisiin suurella näytteenjakolaitteella luotettaviksi syöte-eriksi.

Kokoojakemikaaleista näiden kokeiden perusteella selektiivisin oli Cytec Aero 827 yhdessä vesilasiluoksen kanssa, sillä vaahdotuskokeen 15 rikasteen pitoisuus bariumin osalta oli kaikista korkein eli 26,16 %. Jatkossa olisi järkevä kokeilla vaahdotuskokeen 15 reseptiä useamman kerran, jotta nähdään pitääkö väite paikkansa. Saantien perusteella parhaita kokoojakemikaaleja eli Lupromin FP 199 - ja Aero 845 -kokoojakemikaaleja olisi suositeltavaa

kokeilla kertausvaahdotuksissa ja katsoa, kuinka korkeisiin pitoisuuksiin kyseisillä kemiaaleilla voidaan päästä. Nämä koetulokset toimivat siis hyvänä pohjana jatkotutkimuksia varten.

LÄHTEET

First Quantum Minerals Ltd. 2016. Pyhäsalmi. Www-dokumentti. Saatavissa: <http://www.first-quantum.com/Our-Business/operating-mines/Pyhasalmi/default.aspx>. Viitattu 6.3.2016

Geology.com. 2016. Barite. Www-dokumentti. Saatavissa: <http://geology.com/minerals/barite.shtml>. Viitattu 9.3.2016

Huuskonen J, Karjalainen H, Pekkala T (2008) Pyhäsalmi Mine Oy Rikastusprosessi. Pyhäsalmi Mine Oy, s. 65.

Karjalahti, K. 1976. Yleinen prosessitekniikka 1. Teoksessa H. Holma (toim.) Mekaaniset prosessit. Helsinki: Helsingin Liikekirjapaino.

Mäki, T. 2015. Pyhäsalmen kaivoksen päägeologin henkilökohtainen tiedonanto, keskustelu. 16.12.2015.

Napier-Munn, T.J. & Wills, B.A. 2006. Will's mineral processing technology. An introduction to the practical aspects of ore treatment and mineral recovery. Great Britain: Elsevier Ltd.

Pihkala, J. 2013. Prosessitekniikka. Prosessiteollisuuden yksikkö- ja tuotantoprosessit. Tampere: Suomen yliopistopaino Oy.

Rahikka, L. 2014. Rikastustekniikan oppimateriaali.

Pyhäsalmi Mine Oy:n laboratorion suorittamat barium-määrittäykset

Koe	Syöte [Ba %] (analysoitu)	Syöte [Ba %] (laskennallinen)	Rikaste [Ba %]	Jäte [Ba %]
3	5,62	5,80	19,84	3,51
4	5,33	5,37	23,58	1,37
5	3,50	2,00	9,38	0,92
6	3,74	2,65	14,26	0,40
7	3,64	3,22	10,30	2,84
8	3,60	3,68	15,65	0,43
9	3,52	3,14	11,86	1,67
10	3,32	4,14	17,17	1,21
11	3,47	3,70	14,55	0,93
12	3,49	3,73	11,51	0,81
13	3,04	4,05	11,32	0,94
14	4,57	6,10	21,37	0,77
15	4,22	6,38	26,16	1,34
16	3,38	6,33	21,68	1,04
17	4,48	6,54	21,14	3,79