



Satakunnan ammattikorkeakoulu
Satakunta University of Applied Sciences

LAURI HAKALA

Nikkelirikasteen ikääntyminen

ENERGIA- JA YMPÄRISTÖTEKNIikka

2020

Tekijä Hakala Lauri	Julkaisun laji Opinnäytetyö, AMK	Päivämäärä Kuukausi Vuosi 4/2020
	Sivumäärä 40 + 2	Julkaisun kieli Suomi
Julkaisun nimi NIKKELIRIKASTEEN IKÄÄNTYMINEN		
Tutkinto-ohjelma Energia- ja ympäristötekniikka		
<p>TIIVISTELMÄ</p> <p>Työssä tutkittiin nikkelikasteen ikääntymistä, koska rikasteen ominaisuuksien on huomattu muuttuvan varastoinnissa. Oletetaan, että rikaste menettää osan lämpöarvostaan, kun sulfidit muuttuvat sulfaateiksi ja rikaste kokkaroituu ajan kuluessa. Työn tavoitteena oli tutkia, pitääkö tämä oletamus paikkansa. Lisäksi pyrittiin selvittämään reaktiomekanismeja mm. sitä, miten nopeasti ja pitkälle reaktio tapahtuu.</p> <p>Työssä otettiin varastokasoista mineraalinäytteitä, joiden ei pitäisi vielä juurikaan olla hapettuneita. Näytteitä otettiin kahden viikon välein kolmesta eri rikasteesta. Näytteistä kaksi oli nikkelikastetta ja yksi kuparirikaste, joka toimi samalla vertailunäytteenä.</p> <p>Kaikista näytteistä määritettiin laboratoriossa raekoko, lämpöarvo ja kokonaisrikki/ sulfaatti -suhde. Pommikalorimetrikokeissa näytteet syttyivät huonosti tai eivät ollenkaan, joten lämpöarvo saatiin määritettyä vain yhdestä näytteestä. Tuloksien mukaan jokainen rikastenäyte oli kokkaroitunut, mutta kuparirikasteen raekoko oli tullut osittain pienemmäksi varastoinnin aikana. Nikkelirikasteen raekoko oli kasvanut huomattavasti yli 0,25 mm kokoiseksi. Kokonaisrikki/sulfaatti määrityksessä huomattiin hyvin, kuinka jokainen rikaste oli hapettunut ja sulfidit olivat muuttunut sulfaateiksi.</p> <p>Insinööri työ tuotti arvokasta tietoa mineraalinäytteiden käyttäytymisestä lyhyen varastoinnin aikana. Vielä tulisi selvittää, miten rikaste käyttäytyisi varastossa, jossa ilmasto on erilainen kuin tässä tutkimuksessa, siis todellisissa varastointiolosuhteissa. Tulosten mukaan on selvää, että mineraalirikaste menettää osan lämpöarvostaan varastoinnin aikana.</p>		
Rikki, Nikkeli, Rikasteet, Partikkeli, Sulfaatit, Spontaani palaminen		

Author(s) Hakala Lauri	Type of Publication Bachelor's thesis	Date Month Year 4/2020
	Number of pages 40 + 2	Language of publication: Finland
Title of publication NICKEL CONCENTRATE AGING		
Degree programme Energy- and Environmental technology		
<p>ABSTRACT</p> <p>The purpose of this Thesis was to study aging of nickel concentrate. This was done, because it is assumed that part of the heat value of the mineral concentrate is lost during storing because of turn of sulphides into sulphates. It is also expected that mineral becomes harder during time. This study was made in order to confirm above mentioned assumptions and notices and further on to study more precisely the mechanisms of the aging.</p> <p>The samples that have not yet been oxidized too much were taken from the storage. Test samples were separated at regular intervals and thus make the differences visible in the tests. Samples were collected after every two weeks from three different concentrates. Two nickel concentrates and one copper concentrate, thus serving as a reference.</p> <p>The following measurements were made for the test samples: grain size, calorific heat value and total sulfur / sulfate assay. It was noticed that difficulties occurred in ignition of the samples. Only one heat value could be measured. From the results, it was noted that each of the rich teas had noticeable clumping, but the particle size of the copper concentrate had become partially smaller during the study time period. The grain size of the nickel concentrate had grown to well over 0.25 mm. The total sulfur / sulfate assay noted well, how each concentrate had been oxidized and the sulfides had been converted to sulfates.</p> <p>The study succeeded well with the results obtained. It remains to be seen, how the concentrate would behave in a warehouse with a different climate than the one in the study.</p>		
Sulfur, Nickel, Concentrates, Particles, Sulphates, Spontaneous Combustion		

SISÄLLYSLUETTELO

1 JOHDANTO	6
2 BOLIDEN HARJAVALTA	7
3 KAIVOKSELTA TEHTAALLE	8
3.1 Malmista rikasteeksi	8
3.2 Rikasteen kuljetus	10
3.3 Rikasteen varastointi	11
4 NIKKELIRIKASTEEN SULATUS	13
4.1 Rikasteen kuivaus	13
4.2 Rikasteen sulatus	13
5 TEORIA	17
5.1 Pasuttaminen ja pasuttuminen	17
5.2 Spontaani palaminen	19
5.3 Spontaanin palamisen ennakointi	20
5.4 Termodynaamikka	22
5.4.1 Peruskäsitteitä	22
6 KOKEELLINEN OSA	24
6.1 Opinnäytetyön kokeellinen osa	24
6.1.1 Keräys	24
6.1.2 Säilytys	25
6.1.3 Suojaus kontaminaatioilta	26
6.1.4 Näytteenotto	27
6.2 Rikasteiden analyysit	29
6.2.1 Pommikalorimetri	30
6.2.2 Kokonaisrikki/ Sulfaatti määrittäminen	31
6.2.3 Boliden raekoko määrittäminen	31
7 TULOKSET	32
7.1 Pommikalorimetri	32
7.2 Rikasteiden kosteus	32
7.3 Kokonaisrikki/Sulfaatti tulokset	33
7.4 Raekoko	33
7.5 Virhelähteitä	35
8 TULOSTEN TARKASTELU	37
8.1 Pommikalorimetri	37
8.2 Kokonaisrikki/ sulfaatti	37

8.3 Raekoko.....	38
8.4 Jatkotutkimukset.....	38
8.5 Tapoja, joilla ikääntynyttä rikastetta voisi polttaa paremmin	39
9 YHTEENVETO	40

LÄHTEET

1 JOHDANTO

Tutkimus tehtiin Boliden Harjavallan toimeksiannosta. Työn tarkoitus oli tutkia nikkelikasteen ikääntymistä. Ikääntymistä tutkittiin kolmella analyysimenetelmällä pommikalorimetri, raekoko ja kokonaisriikki/sulfaatti- suhde. Pommikalorimetriä käytetään mittaamaan lämpöarvoa. Raekokoanalyysi mittaa rikasteen kokoa. Kokonaisriikki/sulfaattimittaus kertoo rikasteessa olevan sulfidin ja sulfaatin määrän.

Boliden Harjavallan hypoteesi rikasteen ikääntymisestä on, että nikkelikasteen sulfidit hapettuvat sulfaateiksi. Lisäksi rikaste agglomeroituu eli rikasteen partikkelit kasvavat ja menettävät ominaispinta-alaansa. Kun sulfidit hapettuvat sulfaateiksi menettävät ne osan lämpöarvostaan.

Työn alussa kerrotaan hieman nikkelikasteen matkasta kaivokselta aina liekkisulatusuuniin. Prosessista liekkisulatusuunin jälkeen ei kerrota, koska liekkisulatusuunin jälkeen lämpöarvo ei vaikuta jatkoprosesseihin. Rikasteen matkaa on myös kuvattu hieman rikasteen alkupäästä, jotta saadaan käsitys mistä lähtien rikaste alkaa pasuttumaan. Lisäksi on otettu näkökulma, kuinka kauan eri puolilta maailmaa rikasteen matka kestää.

Teoria käsittää hieman spontaania palamista eli pasuttumista, sekä mitkä asiat vaikuttavat spontaaniin palamiseen. Teoriassa on käyty läpi myös hieman spontaanin palamisen ennakkointia, koska pasuttuminen on todellinen ongelma metalliteollisuudessa.

Työssä käydään myös läpi mittausmenetelmiä ja laitteita, joilla analyysit on tehty. Lopussa on esitetty työssä saadut tulokset sekä pohdittu tulosten merkitystä.

2 BOLIDEN HARJAVALTA

Boliden on ruotsalainen korkean teknologian metalliyhtiö, jolla on viisi kaivosta ja viisi sulattoa. Boliden Harjavalta eli Boha on yksi näistä sulatoista. Boha jalostaa metalleja liekkisulatusmenetelmällä. Sulatto on perustettu vuonna 1936 Imatralla ja se siirrettiin vuonna 1944 Harjavaltaan ja toiminta alkoi 1945. Sulatto siirtyi osaksi Bolidenia vuonna 2004. Bohalla työskenteli noin 530 henkilöä vuonna 2018. Boha tuottaa päätuotteinaan kuparia, nikkeliä, kultaa ja hopeaa sekä sivutuotteena rikkihappoa. Liikevoitto vuonna 2018 oli noin 100 miljoonaa euroa. (Boliden 2020.) Taulukossa 1 on esitetty Boliden Harjavallan tuotantolukemat vuonna 2018.

Taulukko 1. Boliden Harjavallan tuotteet vuonna 2018 (Boliden 2020)

Rikkihappo	671 000 tonnia
Kupari	139 000 tonnia
Nikkeli	31 000 tonnia
Kulta	3 000 kiloa
Hopea	73 000 kiloa

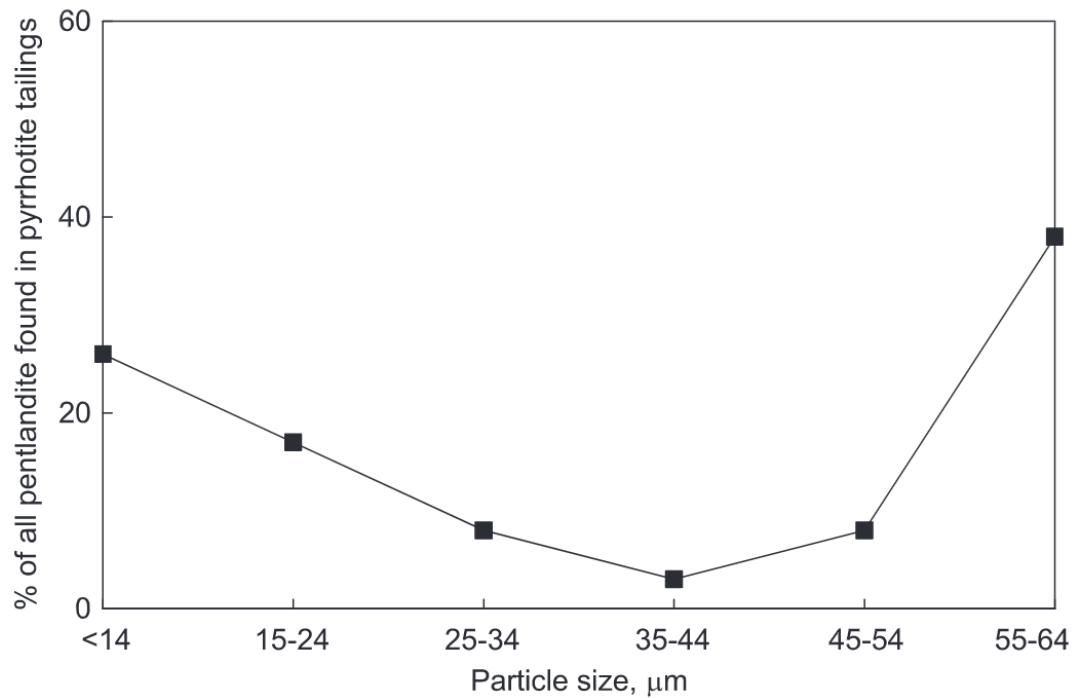
3 KAIVOKSELTA TEHTAALLE

Kaivokselta tehtaalte on kappale, jossa kerrotaan rikasteen matka kaivokselta tehtaalte varastointiin. Matka on tärkeä rikasteen kannalta, koska rikasteen hapettuminen alkaa jo kaivokselta.

3.1 Malmista rikasteeksi

Rikastus on prosessi, jossa erotetaan malmista mahdollisimman edullisesti ja täydellisesti arvomineraalit arvottomista mineraaleista sekä arvomineraalit toisistaan. Arvokkaita mineraalituotteita kutsutaan rikasteiksi ja arvottomia tuotteita sivukiveksi. Tuotetta, joka ei ole tarpeeksi rikasta eikä liian köyhää kutsutaan välituotteeksi. Välituote palautetaan takaisin kiertoon, jolloin siitä saadaan arvomineraalit talteen. (Hukki 1964, 305.; Crundwell, Moats, Ramachandran, Robinson, Davenport 2011. 159-170.)

Malmi saadaan kalliosta irti joko poraamalla tai räjäyttämällä. Tällöin saadaan lohka-reita, jotka kuljetetaan murskaukseen. Murskauksessa on kolme vaihetta karkeamurskaus, hienomurskaus ja jauhatus. Jauhatuksen jälkeen raekoko on noin 0,2 mm:n luokkaa. Kun malmi on tarpeeksi pientä, siitä aletaan erottomaan arvokkaita ja tarpeellisia mineraaleja. (Lehtonen & Lehtonen, n.d. 241-242.; Crundwell, ym. 2011. 159-170.)
Kuvassa 1 esitetty pendaliitin optimaalinen partikkelinkoko. Tällöin menetetään flo-taatioissa vähiten pendaliittia kun jauhotettu rikasteen partikkelinkoko on optimaalista. (Crundwell, ym. n.d. 164)



Kuva 1. Pendaliitin menetys flotaatiossa (Crundwell, 2011. n.d. 164)

Sulfidisille mineraaleille rikastamiseen käytetään yleisesti flotaatiota eli vaahdotusta. Malmiin lisätään kemikaalia, joka tarttuu arvokkaaseen malmiin. Tämä malmi syötetään säiliöön. Säiliössä on sekoitin, joka puhaltaa ilmaa. Arvokkaat malmirakeet kiinnittyvät ilmakupliin ja nousevat pintaan. Pinnalta kerätään talteen arvokas malmi, jota kutsutaan rikasteeksi. Rikaste kuivataan suodattimella kuivaksi. Tämän jälkeen rikaste viedään odottamaan kuljetusta varastoon. Jo varastoinnin aikana rikaste alkaa hapettua. (Lehtonen & Lehtonen, n.d. 242-243.; Crundwell, ym. 2011. 159-170.) Taulukosta 2 nähdään lista mineraaleista, joita sulfidiset nikkelimalmi sisältävät. Siinä tärkeimpiä nikkelikasteyhdisteitä, joita sulfidinen nikkelimalmi sisältää. Taulukossa on myös muutamia erittäin harvinaisia yhdisteitä, joita ei välttämättä rikasteesta löydy aina.

Taulukko 2. Nikkelimalmin mineraali pitoisuudet 24.2.2020 (Warner, Diaz, Dalvi, Mackey, Tarasov & Jones 2007. 148)

TABLE 13.1 Minerals Found in Nickel Sulfide Ores*

Mineral name	Chemical formula	Nickel content, %
Pentlandite	$Ni_{4,5}Fe_{4,5}S_8$	34.2
Millerite	NiS	64.7
Heazlewoodite	Ni_3S_2	73.3
Polydymite	Ni_3S_4	57.9
Violarite	Ni_2FeS_4	38.9
Siegenite	$(Co,Ni)_3S_4$	28.9
Fletcherite	Ni_2CuS_4	75.9
Nicolite	$NiAs$	43.9
Maucherite	$Ni_{11}As_8$	51.9
Rammelsbergite	$NiAs_2$	35.4
Breithauptite	$NiSb$	32.5
Annabergite	$Ni_3As_2O_8 \cdot 8H_2O$	29.4
Pyrrhotite	$(Ni,Fe)_7S_8$	1-5
Chalcopyrite	$CuFeS_2$	
Magnetite	Fe_3O_4	
Cubanite	$CuFe_2S_3$	
Chromite	$(Mg,Fe)Cr_2O_4$	
Galena	PbS	
Sphalerite	ZnS	
Bornite	Cu_5FeS_4	
Mackinawite	$(Fe,Ni,Co)S$	
Valleriite	$Cu_3Fe_4S_7$	

3.2 Rikasteen kuljetus

Pääasiassa rikasteet kuljetetaan Harjavallan sulatolle, joko meri- tai rautatiekuljetuksilla. Kuitenkin pieni osa rikasteista kuljetetaan kuorma-autoilla. Kuorma-autokuljetuksia käytetään pölyävien rikasteiden kuljetukseen. Rikaste ei kulje konteissa eikä missään muissa kuljetusastioissa. Rikastetta siirrettäessä se kuormataan suoraan toiseen kuljetusvälineeseen tai välivarastoon. Merikuljetuksin rikaste tulee Porin satamaan Mäntyluotoon, jossa se puretaan rikastevarastoon. Rikastevarastosta rikaste siirretään junaan ja juna matkaa Harjavaltaan. (Oksman 2013, 8-9.)

Laivalla tuodaan pitkien matkojen päästäkin rikastetta Porin satamaan. Laiva kulkee Portugalista Poriin laivan nopeudesta riippuen 4 ...8 päivässä. Laivamatkaan Chilestä Poriin aikaa kuluisi vastaavasti 12 ...33 päivää. Juna kulkee Porin satamasta Harjavaltaan 5 päivänä viikossa ei viikonloppuna. Junamatka Sodankylä-Harjavalta kestää noin 10-15 h. (Oksman 2013, 8-9.; VR 2020.; ports 2020.; metric-conversion 2020.)

Tämän työn kannalta on tärkeää tietää rikasteiden kuljetusaika, koska sen oletetaan alentavan mineraalin lämpöarvoa. Matka-aikojen huomioiminen on erittäin tärkeää, koska metalliteollisuudessa kuljetetaan rikasteita ympäri maailmaa. Myös matka-ajat kuluttavat rikasteen lämpöarvoa, koska rikasteita ei pystytä estämään olemasta kosketuksista hapen kanssa.

3.3 Rikasteen varastointi

Kun rikasteet saapuvat Harjavaltaan, niistä otetaan näytteet. Näytteistä määritetään rikasteen sisältämät arvometallit ja epäpuhtaudet sekä lasketaan lämpöarvo, jolla voidaan arvioida rikasteen polttoarvoa. Eri rikastelaadut varastoidaan omiin kasoihin. Nikkeli- ja kuparirikasteille on omat varastonsa. Nikkelirikaste sijoitetaan kasoihin, joista se siirretään päiväsiiloihin. Nikkelillä ei ole petauslaitosta toisin kuin kuparirikasteella. Petauksen tarkoitus on sekoittaa eri rikasteet ja sakat keskenään. Tällöin saadaan tasaisempi syöttöseos, joka voidaan ajaa päiväsiiloihin ja sitä kautta kupariuuniin. Nikkelirikaste annostellaan kerroksittain päiväsiiloihin ja ne sekoittuvat keskenään hihnakuljettimilla ja myöhemmin kuivauksessa. (Tammela, henkilökohtainen tiedonanto 31.1.2020.; Tammela, 2019.; Bolideni Harjavalta ympäristölupa 2020.)

Eri rikastelaatuja, joita tulee kaikkialta maailmasta, sekoitetaan keskenään. Tällöin niistä saadaan optimaalinen rikasteseos liekkisulatusuunin kannalta. Rikasteseos valmistetaan suunnitellun reseptin mukaisesti, jolloin se sisältää sopivassa suhteessa arvometalleja ja epäpuhtauksia sekä omaa sopivan polttoarvon. Tällöin varmistetaan uunissa tapahtuva reaktio olevan halutunlainen. Rikasteresepti oikea suunnittelu on tämän takia tärkeä osa prosessia. (Tammela, henkilökohtainen tiedonanto 31.1.2020.; Tammela, 2019.; Bolideni Harjavalta ympäristölupa 2020.)

Nikkelirikasteella on seitsemän päiväsiiloa, joista kaksi on hiekkasiiloja. Lopuissa siiloissa on rikasteseoksia. Nikkelirikasteen kosteus vaihtelee 5-10 % välillä. Nikkelirikasteen syöttöseos sisältää keskimäärin 10 % nikkeliä, 25 % rikkiä, 3 % kuparia, 20 % piidioksidia ja 5 % magnesiumoksidia. (Boliden Harjavalta ympäristölupa 2014, 46.)

Kuparirikasteella on kahdeksan päiväsiiloa, joista kolme on puhtaille rikasteille, kolme rikasteseoksille ja kaksi hiekalle. Tyypillisesti kuparirikasten kosteus on noin 8 %. Siiloista annostellaan puhtaita rikasteita, rikasteseosta ja hiekkaa, jotta saadaan aikaan haluttu syöttöseos. Keskimääräinen syöttöseos sisältää 25 % kuparia, 27 % rikkiä, 23 % rautaa ja 15 % piidioksidia. (Boliden Harjavalta ympäristölupa 2014, 42.)

4 NIKKELIRIKASTEEN SULATUS

4.1 Rikasteen kuivaus

Rikasteen tyypillinen kosteus on noin 5% ja 15% välillä. Rikastetta kuivataan, koska kosteus aiheuttaa rikasteen pinnalle suojaavan höyrykerroksen. Höyrykerros hidastaa prosessia liekkisulatusuuneissa ja lisäksi kosteuden poistaminen uunissa on energiaa kuluttavaa. (Pihkala & Salminen 1982, 237-238)

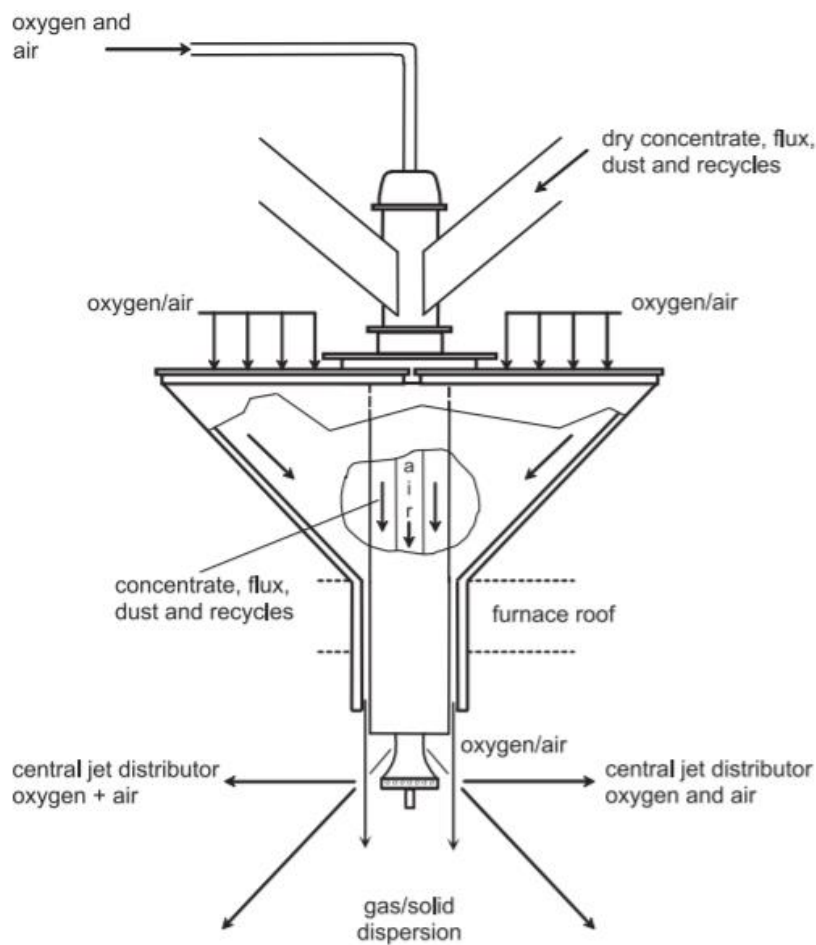
Rikasteen kuivaus tapahtuu lämmön avulla rumpukuivaimissa. Bolidenilla on kaksi erilaista kuivainta. Rumpukuivaimella kuivataan nikkelikastetta ja höyrykuivaimella kuivataan kuparirikastetta. Rumpukuivauksessa käytetään polttoaineena raskasta polttoöljyä. Rummuissa käytetään typpeä, joka estää pasuttumisen ja vähentää rikkidioksidin muodostumista. Kuivatun rikasteen kosteus on alle 1 %. Rikasteiden kuivauksen jälkeen niiden lämpötila on noin 150 °C. Sekä nikkeli- että kuparirikasteiden kuivauksessa rikastetta päätyy kaasujen mukana pölynä. Kaasujen mukana menevä rikaste otetaan talteen suodattimesta ja palautetaan takaisin kiertoon. Kuivatuksen jälkeen rikasteet siirretään pneumaattisesti välivarastosiiloihin. (Tammela 2019.; Boliden ympäristölupapäätös 10.12.2014, 41.; Hukki, 590-593)

4.2 Rikasteen sulatus

Välivarastosiiloista rikasteet siirtyvät annostelusiiloon ja sieltä syöttöruuvin kautta ilmaränniltä rikastepolttimelle, joka on esitettyä kuvassa 1. Rikastepoltin sekoittaa prosessi-ilman ja rikasteen. Seoksen päätyessä uuniin, syttyy se palamaan uunin korkeasta lämpötilasta johtuen ja rikaste partikkelit alkavat sulaa. Rikastepartikkelien matka rikastepolttimelta sulaan kestää noin 2-3 sekuntia. Siinä ajassa rikasteen rauta ja rikki reagoivat, jolloin syntyy riittävän korkea lämpötila rikasteen palamiseen ja sulaamiseen (Tammela, henkilökohtainen tiedonanto 31.1.2020.)

Rikastepolttimeen kuvassa 1 täytyy puhaltaa oikea määrä happirikastettua ilmaa. Happirikastuksen tarve vaihtelee kuitenkin syöttöseoksen mukaan. Liian matala happirikastus johtaa liekkisulatusuunin jäähtymiseen ja liian korkea vastaavasti lämpötilan

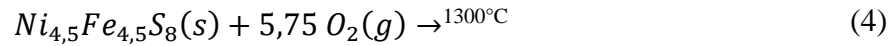
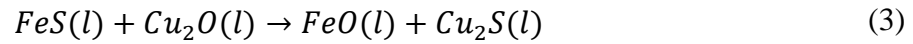
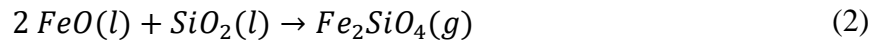
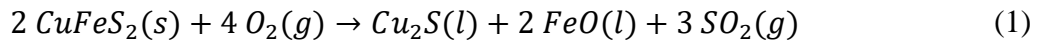
nousuun. Liiallinen hapettuminen lisää myös arvometallien hapettumista ja päätymistä kuonaan. (Tammela, henkilökohtainen tiedonanto 31.1.2020.)



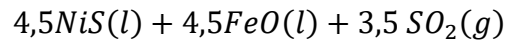
Kuva 1. Rikastepoltin (Crundwell, Moats, Ramachandran, Robinson, Davenport n.d. 226)

Rikastepolttimelle saadaan tasainen syöttö ilmarännin avulla. Rikastepolttimen tehtävänä on levittää rikasteen joukkoon happirikastettua ilmaa sekä puhaltaa rikaste tasaisesti ympäri reaktiokuilua. Kun rikaste pääsee leviämään niin silloin sillä on isoin mahdollinen pinta-ala palaa. Rikastepolttimesta tuleva rikaste reagoi eksotermisesti. (Crundwell, ym. 2011, 215-231)

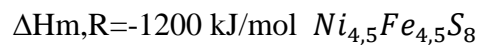
Alla olevissa reaktioyhtälöissä 1-6 on esitetty reaktiokuilussa tapahtuvia reaktioita. Ensimmäiset 1-3 reaktiota tapahtuvat kuparin sulatuksessa uunissa ja nikkeli uunissa reaktiot 4-6. (Tammela henkilökohtainen tiedonanto 31.1.2020; Pihkala & Salminen 1982, 236-239; Crundwell, ym. 2011, 215-231.)



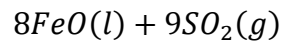
Pendaliitti rikasteessa + happi →



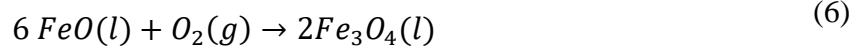
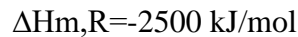
kivessä+ kuonassa+ ulostulokaasuissa N_2 kanssa



pyrrohiittiä rikasteessa+happi

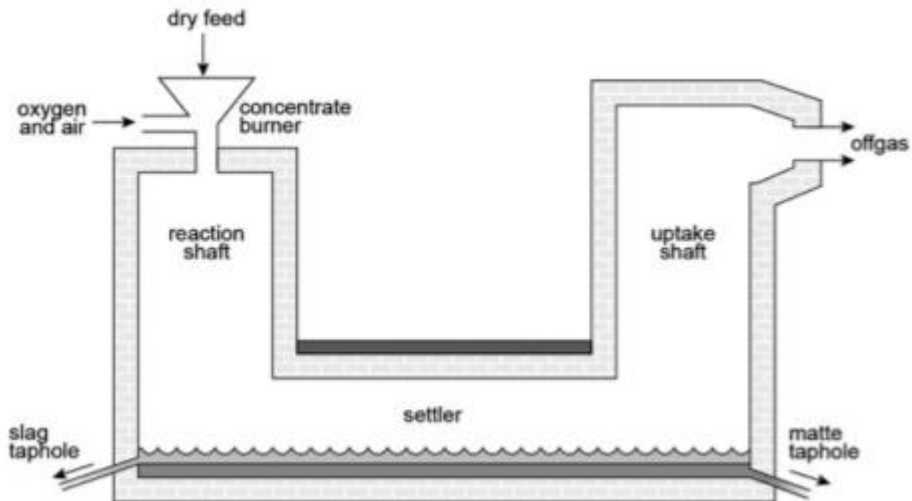


silikaattia kivessä+ ulostulokaasuissa N_2 kanssa



Rautaoksidi+ happi → Magnetiitti

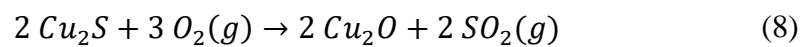
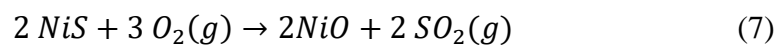
Kuvassa 2 on esitetty liekkisulatusuuni, joka koostuu rikastepolttimesta (concentrate burner), reaktiokuilusta (reaction shaft), alauunista (settler), nousukuilusta (uptake shaft) sekä laskurei'ästä, joista toisesta lasketaan kuonaa (slag) ja toisesta korkea metallipitoista kiveä (matte). Reiät suljetaan savella ja avataan rauta-ilma-peitsillä. Nikkeliliekkisulatusuunissa sula on noin 1400 °C kupariuunissa vastaava lämpötila on 1300 °C.



Kuva 2. Liekkisulatusuuni (Crundwell, ym. 2011. 215)

Kun rikasteet ovat sulassa muodossa alauunissa, niiden reaktiot ovat endotermisiä eli sula sitoo energiaa. Nikkeliuunissa nikkeliarikasteen syttymislämpötila on korkeampi kuin kuparirikasteen. (Tammela, henkilökohtainen tiedonanto 31.1.2020.)

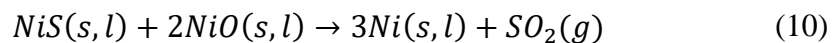
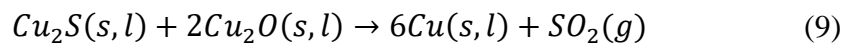
Kun rikaste palaa ja sulaa reaktiokuilussa se laskeutuu sulaan. Sulassa hapettuneet yhdisteet nousevat pinnalle ja sulfidiset yhdisteet laskeutuvat pohjalle. Prosessi ei ole täydellinen, vaan kuonan joukkoon jää kiveä pisaroina sekä osa arvometalleista menetetään niiden hapettuessa reaktioiden 7 ja 8 mukaisesti. (Tammela, henkilökohtainen tiedonanto 31.1.2020.)



5 TEORIA

5.1 Pasuttaminen ja pasuttuminen

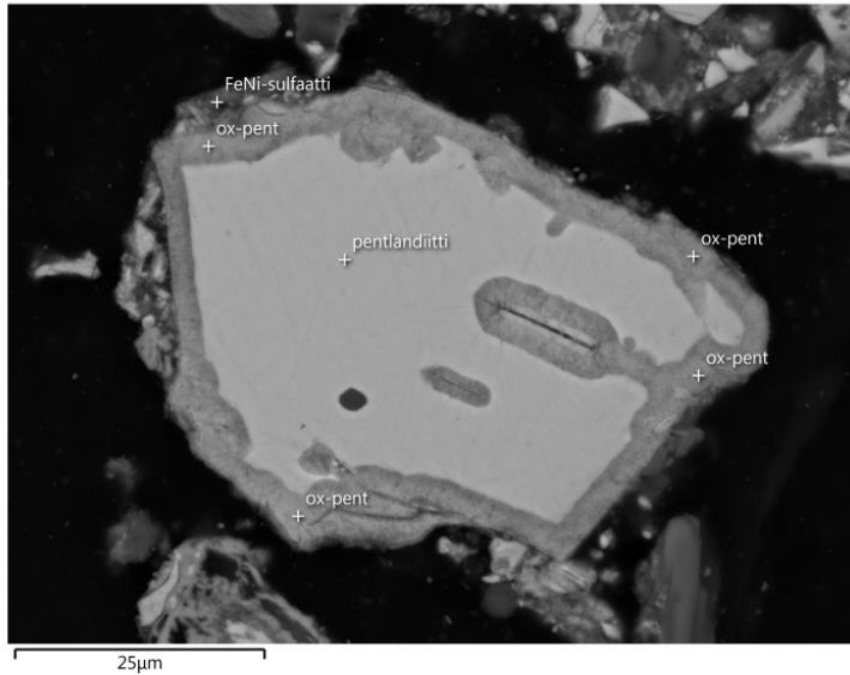
Pasuttamisella tarkoitetaan metallurgiassa normaalisti jonkin metallisulfidin hapettumista vastaavaksi metallin oksidiksi. Muutama hyvä esimerkki reaktioista reaktioyhdistöistä alla esitettynä 9-10 (Tikkanen 1991, 123-126.)



Pasuttuminen tarkoittaa rikin palamista rikkidioksidiksi. Pasuttuminen on spontaani reaktio, jota on vaikea estää. Pasuttumista tapahtuu rikastekasoissa, kun ne ovat säilössä halleissa. (Harjavalta Copper Oy:n ympäristölupa 2004. 46)

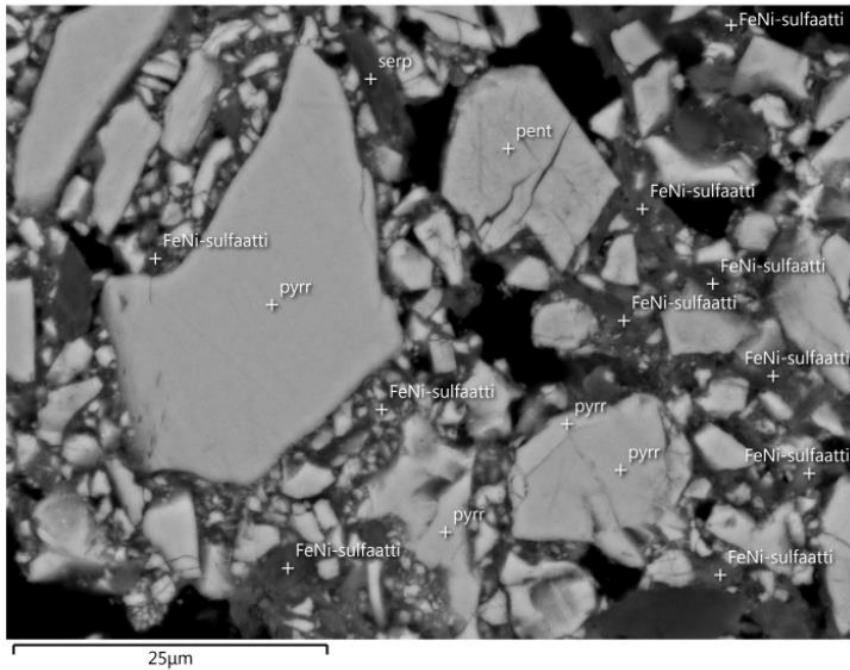
Pasuttumisen tapahtuessa rikaste alkaa kamittumaan, eli sen partikkelikoko alkaa kasvamaan. Tähän johtavia tekijöitä ovat pendaliitin ja magneettikiisun pasuttuessa syntyvät sulfaatit. Sekä niiden muodostamat kidevedelliset yhdisteet, jotka ”liimaavat” muita partikkeleita yhteen muodostaen ensin agglomeraatteja partikkelitasolla ja vähitellen kasaantuvat yhä isommiksi kappaleiksi. Vain pieni osa sulfideista pasuttuu sulfaateiksi. (Kravtsov 2017, 14.)

Kuvasta 3 nähdään keskellä olevan pendaliittia, reunoilla on pasuttunutta pendaliittia ja nurkassa nähdään, kuinka sulfidi on pasuttunut sulfaatiksi asti. (Kravtsov 2017)



Kuva 3. Nikkelirikasteen (pendaliitti) rae (Kravtsov 2017)

Kuvasta 4 nähdään millä tavalla sulfidit ovat pasuttunut ja sulfaatit toimivat näin si-dosaineina. Tämä aiheuttaa partikkelikoon kasvun. (Kravtsov 2017)



Kuva 4. Nikkelirikastetta (Kravtsov 2017)

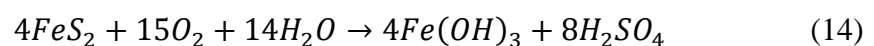
5.2 Spontaani palaminen

Sulfidiset rikasteet ovat pölymäisiä materiaaleja, joissa on korkea rikki- ja rauta- ja mangaanipitoisuus ja suuri pinta-ala. Täten niiden reaktiivisuus hapen kanssa lisääntyy huomattavasti. Varastoidessa rikastetta rikaste alkaa reagoita hapen kanssa ja tuottamaan lämpöä kaasoilla. Kun rikaste reagoi hapen kanssa tarpeeksi tuottaen lämpöä sen kyky reagoita nopeutuu ja rikaste syttyy itsestään palamaan. Kun rikaste on syttynyt palamaan voi pahimmassa tapauksessa tulla erittäin hankala tulipalo. Tällaista paloa on vaikea saada sammumaan, koska rikastetta on yleensä satoja tuhansia tonneja. Palo aiheuttaa taloudellisia menetyksiä, ympäristö- ja turvallisuusongelmia, jotka johtuvat pääasiassa palamisen seurauksena syntyvistä palokaasuista. Monet eri tekijät vaikuttavat spontaaniin palamiseen sulfidisissa rikasteissa, kuten kemiallinen koostumus, ympäristön lämpötila, hiukkaskokojakauma (pinta-ala), mineraali-huokosrakenne, kosteus- ja happipitoisuus, säilytyskoko, hapen osapaine, happi diffuusio-olosuhteet varastoinnin kautta ja bakteerit. (Li, Wu & Yang 2010, 131-132.; Yang, Wu, Cui & Lu 2010, 395.)

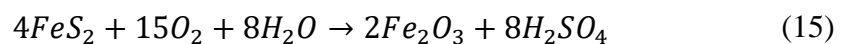
Matalissa lämpötiloissa tapahtuva sulfidin hapettuminen on monimutkaista. Palaminen tapahtuu kolmella eri tavalla. Ensimmäinen on fyysinen absorptio, jolloin happi kulkeutuu mineraalipartikkeleiden pinnoille. Toisena kemikaalinen absorptio, mikä on rajoittunut yksikerroksisiin molekyyliin huokosten pinnoilla johtaen kompleksisten happimineraalien ja hapettuneiden mineraalien muodostukseen. Kolmantena hapetus, jossa mineraalit ja happi reagoivat keskenään lämpöä vapauttaen tuottaen kaasuja ja tuottaen kiinteitä hapettuneita tuotteita. Ympäristön lämpötiloissa pyriitti pystyy reagoimaan veden ja hapen kanssa ympäristössä. Pääreaktiot 13-15 on esitetty alla. (Li, Wu & Yang 2010, 132.)



$$\Delta H_{m,R} = -2558,1 \text{ kJ/mol}$$



$$\Delta H_{m,R} = -5092,0 \text{ kJ/mol}$$

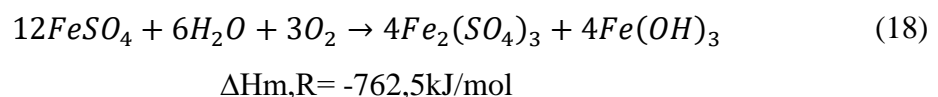
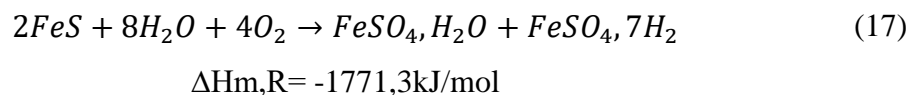
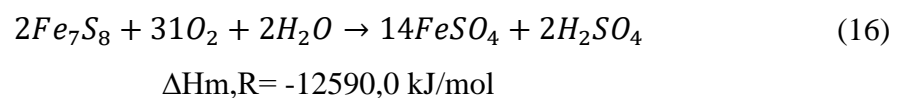


$$\Delta H_{m,R} = -5740,5 \text{ kJ/mol}$$

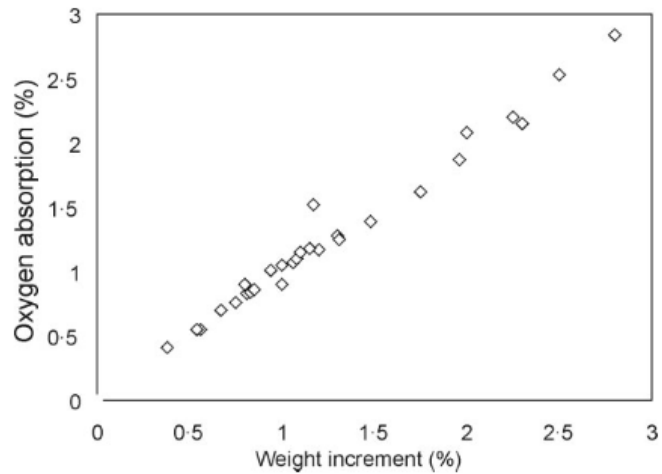
5.3 Spontaanin palamisen ennakointi

Spontaania palamista pystytään ennakoimaan erilaisilla testeillä, jotka kuitenkin ovat monimutkaisia ja kalliita. Tällaisia analyysejä ovat geologiset tutkimukset, mineralogiset ja kemialliset analyysit, fysikaaliset parametriset testit, painonnousu, vesiliukoisten rautaionien, sulfaatti-ionien, pH-arvon, hapen imeytysnopeuden, kiihtyvän itselämmityksen kriittiset lämpötilat, syttymispiste testit sekä erinäköiset valvontatoimenpiteen. (Wu & Li, 2013)

Reaktiot 13-15 ovat pyriitin hapettumisreaktioita ja reaktiot 16-18 ovat rikkirikkaan pyriitin hapettumisreaktioita (Wu & Li, 2013)

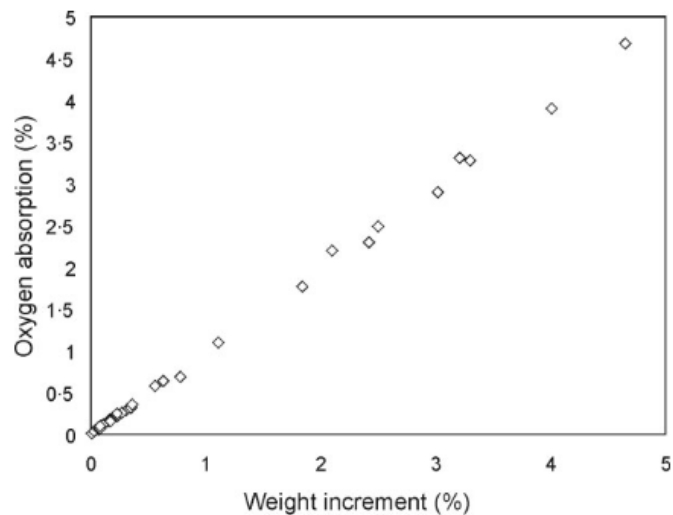


Kuten reaktioista 13-18 nähdään, kaasumaista rikkidioksidia ei vapaudu, joten sulfidimalmien paino kasvaa näiden reaktioiden edetessä. Rikkidioksidia ei vapaudu yleensä, kun lämpötila on alle 40 °C. On yksinkertaisempaa ja halvempaa testata painoa sulfidisissa rikasteissa, jolloin saadaan tietää, kuinka paljon happea on sitoutunut rikasteeseen. (Wu & Li, 2013) Kuvista 5 ja 6 nähdään millä tavalla hapen imeytyminen vaikuttaa rikasteen painonnousuun.



1 Coincidence between the quantity of oxygen absorption and the weight increment of ore samples from Mine 1

Kuva 5. Hapen absorptio mineraalin painon noustessa hapetuksessa (Wu & Li, 2013)



2 Coincidence between the quantity of oxygen absorption and the weight increment of ore samples from Mine 2

Kuva 6. Hapen absorptio mineraalin painon noustessa hapetuksessa (Wu & Li, 2013)

Kuten kuvista 5 ja 6 nähdään, on hapen absorptio suoraan verrannollinen mineraalin-painon nousuun. Kuvissa esietään kahden kuparikaivoksen rikasteen hapettumista monilla näytteillä. (Wu & Li, 2013)

5.4 Termodynaamikka

5.4.1 Peruskäsitteitä

Kun poltetaan polttoainetta, on tämä reaktio kemiallinen. Tällöin polttoaineeseen yhtyy happea ja samalla vapautuu reaktiosta sen ominainen energia. Reaktio, josta vapautuu lämpöä, kutsutaan eksotermiseksi reaktio, joka sitoo lämpöä, kutsutaan endotermiseksi. Reaktio, joka tapahtuu vakio-tilavuudessa ja vakio-paineessa määritellään erikseen reaktiolämpö tapahtuvalle reaktiolle. Termodynamiikan kaavoista tulee vapautuvalle lämmölle kaava 19. (Fagerholm 1986, 232.)

$$\Delta H = \Delta U + \Delta(PV) = \Delta U + V\Delta P + P\Delta V \quad (19)$$

Jos kaavassa (19) paine ja tilavuus ovat vakioita on entalpiaero sama kuin sisäenergian ero. Kaavassa 19 ΔH = Entalpien muutos, ΔU = Sisäenergian muutos, $\Delta(PV)$ = Paineen ja tilavuuden muutos, $V\Delta P$ = Tilavuus kertaa paineen muutos ja $P\Delta V$ = Paine kertaa tilavuuden muutos.

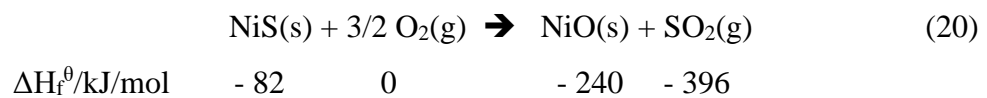
Yleensä tulevat useasti kysymykseen reaktiot, jotka tapahtuvat vakio-paineessa. Tällöin reaktiolämpö on entalpiaero. Reaktiolämpö vakio-paineessa mikä tarkoittaa reaktioentalpiaa, jolloin lasketaan reaktiotuotteiden yhteenlaskettujen entalpioiden ja lähtöaineiden yhteenlasketut entalpioiden erotus. (Fagerholm 1986, 232.)

Kemiallisissa reaktioissa säilyvät alkuaineen määrät muuttumattomina. Reaktiolämpölaskentaan sisältyvät kunkin alkuaineen ja yhdisteen mooliset entalpiat tulee määrittää reaktiolämpötilassa. (Ekman et al,1977)

Kun materiaali palaa, muodostuu savukaasuja, jonka koostumus saadaan selville reaktioyhtälöstä. Tämä osoittaa tasapainotilan ennen reaktiota sekä sen jälkeen. Palamisprosessissa lähtöaineiden kokonaismassat ovat yhtä suuret kuin reaktiotuotteiden massat. Mutta lähtöaineiden ja reaktiotuotteiden kemialliset kaavat eroavat. Alkuai-

neiden atomien kokonaismäärät pysyvät vakiona, mutta eri yhdisteisiin atomit asettuvat eri tavalla tällä tavalla reaktiotuotteilla on erilaiset ominaisuudet. (Fagerholm 1986, 233.)

Lasketaan esimerkki reaktiolämmöstä standardiolosuhteissa, eli lämpötilassa 25 °C ja paineessa 1 atm kuparisulfidin hapettumiselle varastokasassa. Yhdisteiden standardimuodostumisentalpiat on merkitty kaavan alle (Ekman et al,1977)



$$\Delta H_{m,R} = (1 \times (-396) + 1 \times (-240) - 3/2 \times 0 - 1 \times (-82)) \text{ kJ/mol} = -554 \text{ kJ/mol}$$

Laskettuna yhtä nikkelisulfiditonnia kohden, olisi reaktiolämpö peräti
– 6.1 GJ/t.

Yllä olevassa kaavassa 20 on laskettu kuinka paljon rikastekasassa oleva nikkelisulfidi palaessa menettää energiaa.

6 KOKEELLINEN OSA

Kokeellinen osassa tullaan esittämään rikasteiden näytteiden käsittelyä ja niiden analysointia.

6.1 Opinnäytetyön kokeellinen osa

Määritykset tehtiin kolmesta eri rikasteesta: kahdesta nikkelikasteesta, jotka ovat N1 ja N2 sekä yhdestä kuparirikasteesta, C. Kuparirikaste toimii vertailukohteena.

6.1.1 Keräys

Kuvassa 7 kerätään rikastetta kasoista, jotka aukaistiin kauhakoneella. Rikastetta otettiin kauhakoneella, koska saadaan rikastetta, joka on pohjalla ja täten vähemmän patsuttunut.



Kuva 7. Mäntyluodon nikkelikastevarasto (Tammela 2020)

Kuvassa 8 kauhakoneen kauhasta otetaan rikastetta lapiolla noin 50 litran muovisaaviin. Näyteitä otettiin kolmesta eri rikastekasasta C, N2 ja N1. N2 ja N1 ovat nikkeli-rikasteita ja C on kuparirikastetta. Rikasteet haettiin Mäntyluodosta ja tuotiin Boliden Harjavallan näytteenvalmistusosaston tiloihin.



Kuva 8. Mäntyluodon nikkelikastevarasto (Tammela 2020)

6.1.2 Säilytys

Kuvassa 9 kolme erillään olevaa muovisaaviin säilytettiin näytteenottolaboratoriossa, jossa ne laitettiin katonrajaan olevalle parvelle huoneen lämpötilaan. Tiloissa ei käytetty vettä, joka olisi saattanut joutua rikasteeseen eikä huone vaikuttanut kostealta vaan ennemmin kuivalta.



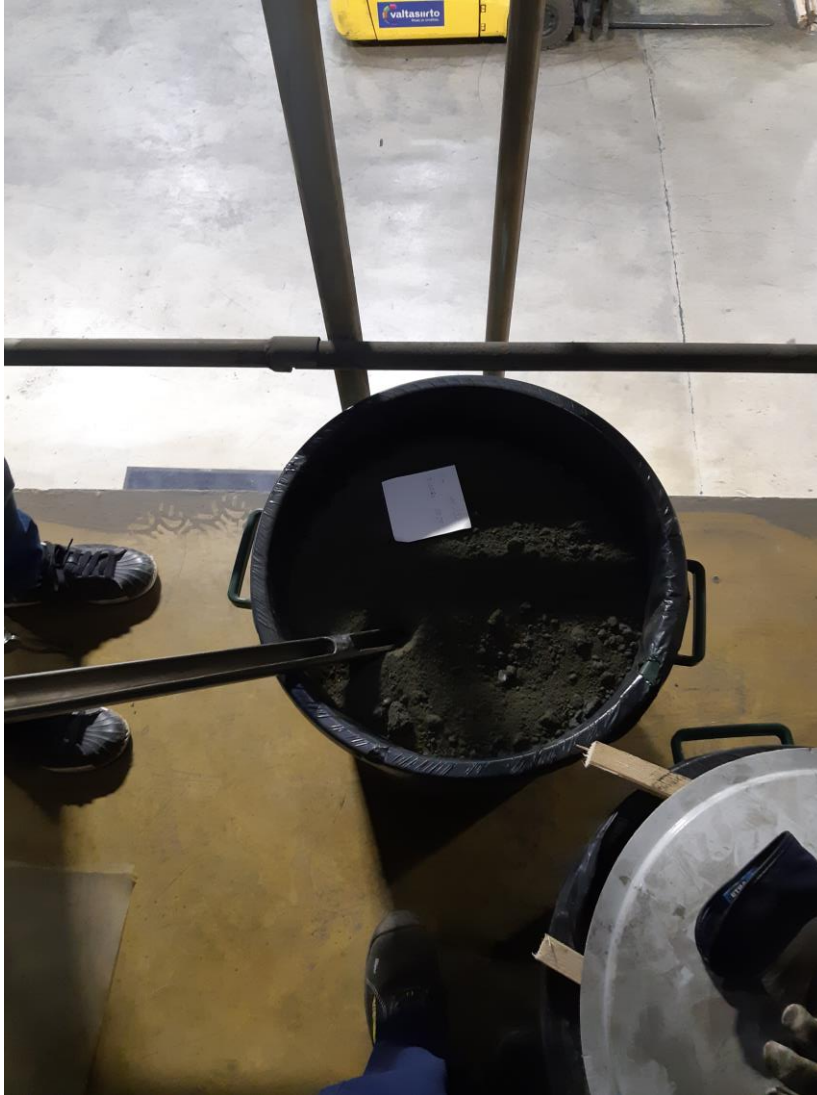
Kuva 9. Rikasteiden säilytys laboratoriossa tutkimuksen aikana (Tammela 2020)

6.1.3 Suojaus kontaminaatioilta

Ämpäreiden päällä on muovinen kansi, joka estää pölyjen pääsyn rikasteeseen. Muovikansi on erotettu saavista muutamalla puun palalla, joiden tehtävä on pitää ilman kulkeutuminen rikasteeseen. Kannen ja saavin välisen raon avulla ilmaa pääsi rikasteeseen vain ylhäältä päin, jolloin vain rikasteen päällisosaa reagoi ilman kanssa. Puunpalaset olivat noin 5 cm korkeita. Muovisaaviin sisään oli laitettu musta roskapussi, jossa rikaste oli.

6.1.4 Näytteenotto

Kuvassa 10 nähdään näytteiden ottotapaa. Näytteitä otettiin rautaisella näytteenotto-putkella, jossa oli reikä pohjassa ja hahlo sivulla.



Kuva 10. Tutkimuksessa käytetty näytteenottotapa (Tammela 2020)

Kuvassa 11 Nähdään poranterä, jota käytettiin rikasteen ollessa liian kovaa otettavaksi näytteenotto-putkella.



Kuva 11. Poranterä, jolla näytettä otettiin (Tammela 2020)

Jokaisesta rikasteesta otettiin kolme näytettä. Ensimmäiset näytteet otettiin 3.1.2020. Kahden viikon jälkeen otettiin seuraavat näytteet 20.1.2020 ja viimeiset 3.2.2020. Näytteitä otetaan rautaisella putkella, joka tungetaan ämpäreiden pohjalle. Yhtä näytteistä jouduttiin ottamaan porakoneen terällä, koska rikaste oli muuttunut niin kovaksi, ettei näytteenottoputki ei uponnut rikasteeseen. Rikastetta saadaan sekä pohjalta että päältä näiden apuvälineiden avulla, jolloin näyte edustaa paremmin koko rikaste-erää. Putkeen jää rikastetta, joka otetaan ja lasketaan muovin päälle. Kuvassa 12 rikastekasa muovin päällä on lusikka, jolla rikastetta sekoitettiin.



Kuva 12. Rikasteen sekoitusvaihe (Tammela 2020)

Tämän jälkeen rikaste sekoitetaan, jotta päältä saatu näyte ja pohjalta tuleva näyte sekoittuu keskenään. Sekoituksen jälkeen rikaste jaetaan kolmeen muoviseen näytepussiin. Yksi näyte jokaisesta rikasteesta lähetettiin Outotecille sulfidi- ja sulfaattimääritykseen. Yhdet näytteet Samkissa tehtävälle pommikalorimetri tutkimukseen. Viimeisille näytteille tehtiin Bolidenin omassa laboratoriossa raekokomääritykset.

6.2 Rikasteiden analyysit

Rikasteista tehtiin kolme erilaista määrittystä, jotka kukin tukevat työtä ja auttavat selvittämään mitä rikastekasoissa tapahtuu. Pommikalorimetrillä voidaan määrittää näytteiden lämpöarvot. Kokonaisrikki/sulfaatti analyysi kertoo kemiallisesti, kuinka paljon rikiä on reagoinut hapen kanssa ja muuttunut sulfaateiksi. Bolidenin raekoko määrittäminen kertoo pasuttumisesta johtuvasta partikkelikoon muutoksesta.

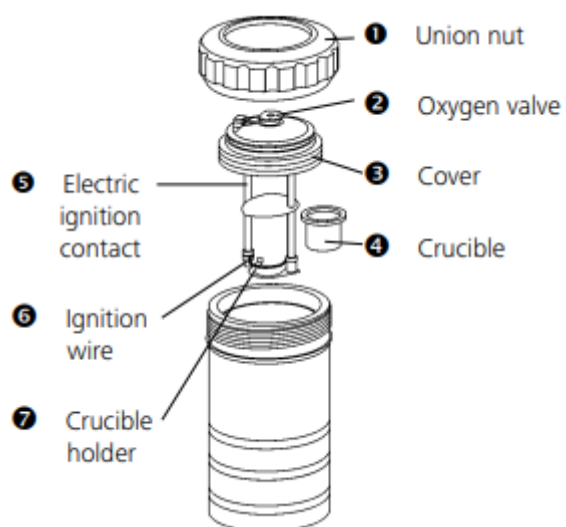
6.2.1 Pommikalorimetri

Pommikalorimetri mittaa lämpöarvoa, mikä taas kertoo aineen täydellisesti palamisessa vapautuvan lämpöenergian. Lämpöarvo ilmoitetaan yleensä megajouleina polttoainekiloa kohti MJ/kg. Kaasuilla tulos ilmoitetaan megajouleina kuutiometriä kohti. Kuvassa 13 on pommikalorimetri, jolla voidaan mitata polttoarvoa.



Kuva 13. Pommikalorimetri (IKA www-sivut 2020)

Kuvassa 14 esitelty pommi sekä eri osat, jotka siihen kuuluu tiivisterengas (union nut), happiventtiili (oxygen valve), kansi (cover), upokas (crucible), sähköjohdin (electric ignition contact), sytytinvaijeri (ignition wire) ja upokkaan pidike (crucible holder).



Kuva 14. Pommi (IKA www-sivut 2020)

Pommin upokkaaseen mitataan poltettavaa ainetta. Pommi laitetaan pommikalorimet-
rin sisälle, jossa se syttyy palamaan. Pommin sisällä näyte palaa ja tuottaa lämpöä sen
ympärillä olevaan veteen. Pommikalorimetri mittaa 15 min ajan lämmön nousua. Tä-
män jälkeen se ilmoittaa aineen polttoarvon. Pommi paineistaa 30 bar.

6.2.2 Kokonaisrikki/ Sulfaatti määrittäminen

Sulfidin (S) tutkimiseen käytettiin Eltran S/C-analysointilaitetta. Eltran S/C-analysoin-
tissa on kaksi erilaista uunia induktio- ja vastusuunit. Näyte levitetään upokkaaseen.
Tämän jälkeen lisätään kiihdyttimet, joita ovat rauta ja volframi. Upokas työnnetään
uuniin. Tyypillinen analyysi aika on noin 60- 180 sekuntia materiaalista riippumatta.
Kone mittaa korkeimmat ja alhaisimmat arvot syntyvistä hiili- ja rikki- ja rikkipitoisuuksista.
Kone mittaa kokonaisrikin oli rikki sulfidissa tai sulfaatisessa muodossa. (Eltra www-
sivut 2020)

Sulfaatin SO_4 tutkimiseen käytettiin ionikromatografiaa. Ionikromatografiassa tutkitta-
vat yhdisteet kulkevat kahdessa eri faasissa eri nopeuksilla. Tällä tavalla saadaan näyte
jaettua eri komponenteiksi. Tämän jälkeen ainepitoisuudet on helppo määrittää. (Jaa-
rinen & Niiranen 2005, 140-158.)

6.2.3 Boliden raekoko määrittäminen

Raekoko määritettiin Bolidenin laboratorioissa kuivaseulontalaitteella. Kuivaseulontalaite
on laite, jossa käytetään tiettyä määrää seuloja. Näytteet kuivataan ennen seulausta. Seulat
asetetaan koneeseen karkein seula ylimpään ja hienoin alimmaksi ja alimman seulan
alla on vielä pohja. Työssä käytetään 0,25, 0,18, 0,125, 0,071 mm kokoisia seuloja.
Kuivaseula kertoo näytteen partikkeli jakauman. (Hukki 1964, 39-40.)

7 TULOKSET

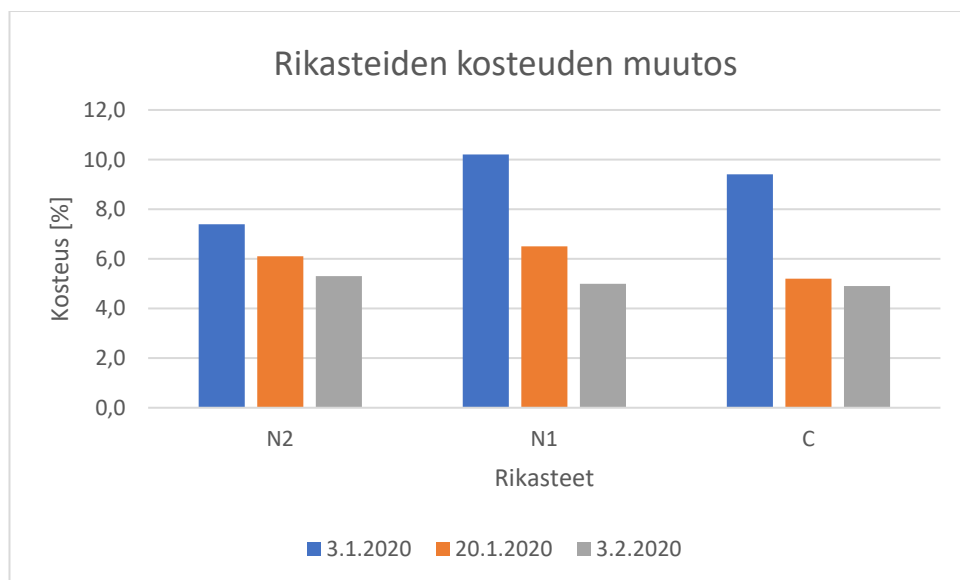
Tuloksissa esitetään tutkimuksista saadut tulokset, joita on vertailtu.

7.1 Pommikalorimetri

Pommikalori tuloksia saatiin kahdesta näytteestä. Ensimmäinen testimittaus tehtiin 12.12.2019. Tällöin näytteenä oli N1, joka oli kerätty rikastehallista 3.12.2019. N1 -näytettä mitattiin upokkaaseen 1,9270 g. Tulokseksi saatiin 2983 J/g. Näytteestä oli palanut 0,0125g pois. Toinen näyte oli C (3.1.2020), josta saatiin tulos 4701J/g. Tällöin näytettä oli 1,9979g. Näyte tehtiin 9.1. Tämä tulos oli kuitenkin epäluotettavampi.

7.2 Rikasteiden kosteus

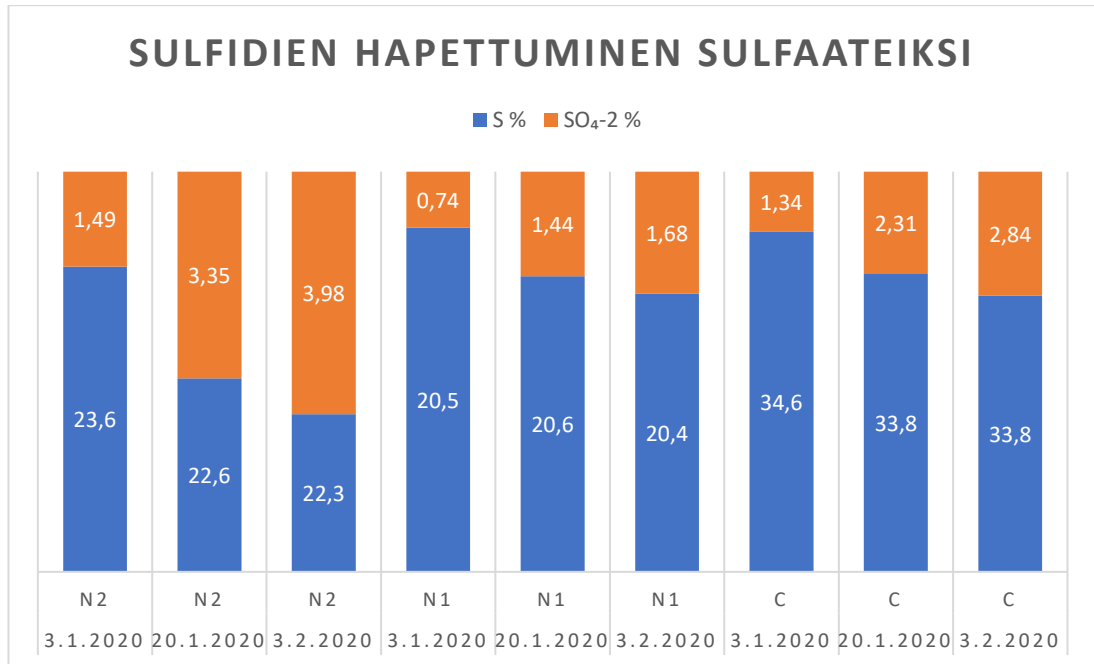
Kuvasta 15 selviää tutkimuksessa käytettyjen rikasteiden kosteus. Huomataan rikasteiden tasaantuvan noin 5 %:iin. N1 ja C rikasteiden kosteus ovat olleet alussa noin 10 % luokkaa. Niiden kosteus on tippunut jyrkästi verrattuna N2 kosteuteen.



Kuva 15. Rikasteiden kosteus

7.3 Kokonaisrikki/Sulfaatti tulokset

Kuvassa 16 on esitelty kokonaisrikki ja sulfaatin tulokset.

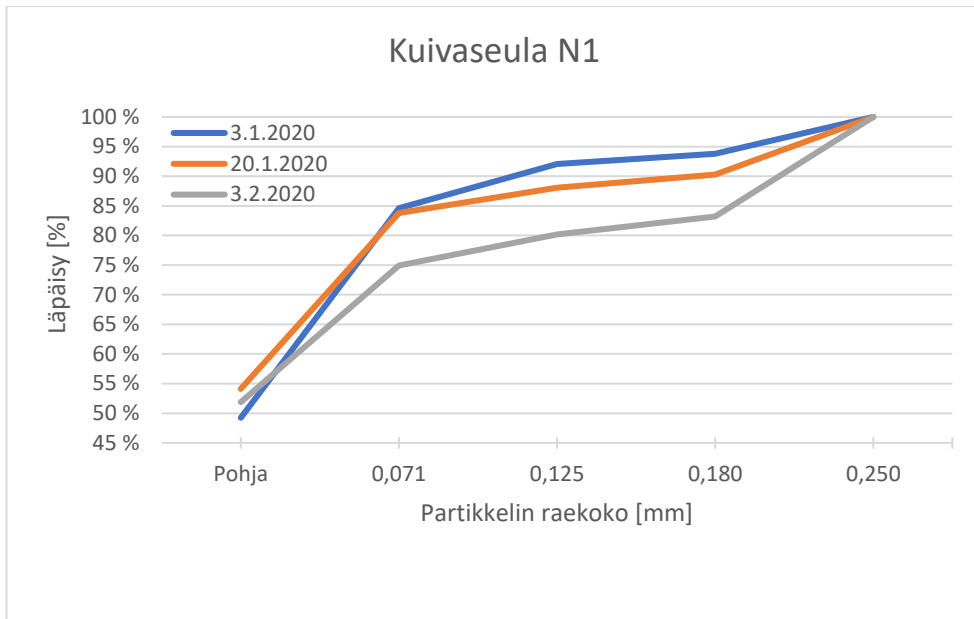


Kuva 16. Kokonaisrikki/SO₄

N2, N1 ja C tuloksista huomataan, että ensimmäisten kahden viikon aikana sulfaattien määrä on kasvanut tuplaksi. Tämän jälkeen rikasteiden sulfaattipitoisuudet ovat nousseet vain joitain kymmenyksiä. Huomataan myös, että kaikkien sulfaattipitoisuudet kasvavat, mutta sulfaattien muodostuminen on huomattavaa N2:n rikasteella. N2:n ja C:n tuloksista huomataan ensimmäisen kahden viikon aikana, että rikasteet ovat menettäneet rikkiä, jonka jälkeen rikin pitoisuus on pysynyt samana. N2 ja C vertaillessa huomataan, kuinka C:llä on 10 % enemmän rikkiä, mutta silti se on vähemmän pasutunut verrattuna N2:tä.

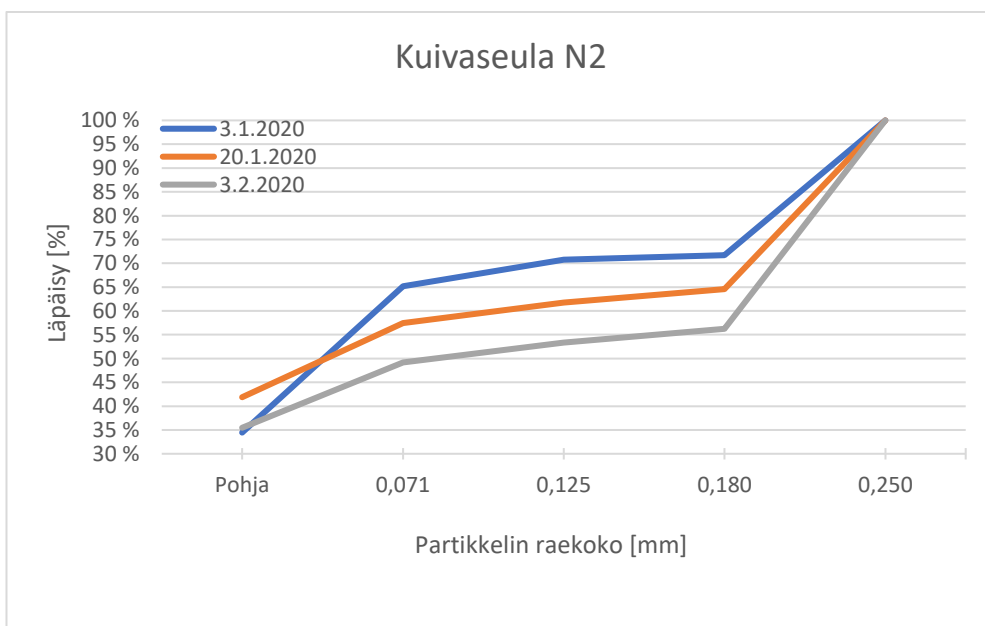
7.4 Raekoko

Raekoko tuloksista nähdään prosenttiosuudet siitä, kuinka paljon kullekin seuralle on jäänyt rikastetta. Kuivaseula-analyysin näytteet kuivattiin ennen kuivaseulan tekemistä. Raekoko kuvia vertailtiin d80 mukaan. d80 arvo on raekoko, jota pienempää 80 % näytteen partikkeleista on. Kuvassa 17 on kuivaseulan tulokset N1 näytteestä.



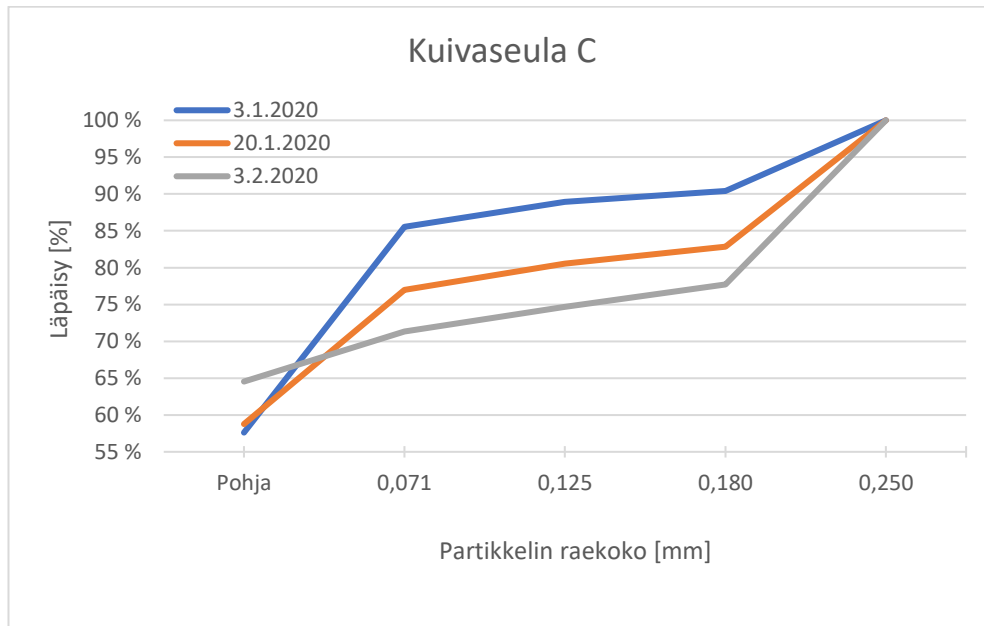
Kuva 17.N1 raekokoanalyysi.

N1 partikkelijakaumasta d80 huomataan ensimmäisiltä kahdelta näytteeltä saavuttavat rajan 0,071 mm kohdassa. Uusin raekoko analyysi 3.2 saavuttaa d80 rajan vasta noin 0,125 mm seulan kohdalla. d90 arvon 3.1 saavuttaa noin 0,110 mm kohdassa 20.1 näyte saavuttaa tämän vasta noin 0,180 mm sekä 3.2 saavuttaa tämän välillä 0,180-0,250 mm kohdalla. Kuvasta huomaan miten 3.2 saavuttaa 0,071 mm kohdan d75, kun taas 3.1 ja 20.1 saavuttavat melkein tässä vaiheessa d85. Kuvassa 18 on N2 kuivaseulan tulokset.



Kuva 18. N2- raekokoanalyysi

N2:n kuivaseula tuloksista huomataan 0,071 mm kohdalla jokaisella näytteellä on jo syntynyt eroja huomattavasti. d50 3.1 ja 20.1 näytteet saavuttavat noin 0,035 mm kun taas 3.2 näyte saavuttaa tämän vasta 0,071 mm. 0,071 ja 0,180 mm välillä näytteet ovat kasvaneet tasaisesti ilman isompia muutoksia. d75 näyteiden arvo on 3.1 noin 0,185 mm, 20.1 noin 200 mm ja 3.2 noin 210 mm. Kuvassa 19 kuivaseula C tulokset.



Kuva 19. C- raekoko analyysi

C- tuloksista huomataan d70 kohdalla 3.1 partikkelikoko on noin 0,05 mm, näytteen 20.1 koko on 0,06 mm kun taas näytteen 3.2 koko on noin 0,068 mm. d85 kohdassa näyte 3.1 koko on noin 0,071 mm, 20.1 koko on noin 0,185 mm ja 3.2 koko on noin 0,190 mm. Huomataan kuinka paljon pienempää 3.1 on ollut verrattuna 3.2.

7.5 Virhelähteitä

Raekokoanalyysien virhettä saattaa aiheuttaa näytteiden säilytys avonaisessa tilassa. Ensimmäinen näyte lähetettiin 3.1 ja testi tehtiin 7.1.2020. Toinen näyte 20.1 ja testi tehtiin 29.1.2020. Kolmas 3.2 ja testi tehtiin 24.2.2020. Näytteet ovat olleet tämän ajan säilytyksessä pöydällä huoneenlämmössä, jolloin pasuttumisreaktio ei ole pysähtynyt. Näytteenottopussi on saattanut eristää hapen näytteistä. Jotta näytteet ovat mahdollisimman luotettavia, olisi ne hyvä pakastaa.

Ajankohtina 3.1, 20.1 ja 3.2 otettujen näytteiden kokonaisriikki/sulfaattipitoisuudet saatiin 26.2.2020. Näytteitä säilöttiin pöydällä huoneenlämmössä näytteenottopusseissa, jossa ne eivät joudu kosketuksiin hapen kanssa. Näytteenottopussit eivät kuitenkaan olleet vakuumpusseja, joten happi on voinut jossain määrin tunkeutua näytteisiin.

8 TULOSTEN TARKASTELU

8.1 Pommikalorimetri

Pommikalorimetrillä tehtiin analyysyjä, joista suurin osa epäonnistui. Testien epäonnistuminen johtui siitä, kun rikaste ei syttynyt palamaan. Analyysistä saatiin vain kaksi tulosta kahdelle eri näytteelle. Koska saadut tulokset olivat eri näytteille, ei polttoarvon muutosta ajan kuluessa pystytty määrittämään. Analyysyjä ei ehditty tehdä enempää ajan puutteen vuoksi. Pommikalorimetrianalyysi ei ole rikasteen polttoarvon määrittämiseen paras mahdollinen analyysi. Pommi polttaa rikasteen pidemmälle happiylimäärän vuoksi, mitä ei tapahdu liekkisulatusuunissa. Mikäli pommikalorimetri testitullaan tekemään joskus uudestaan, niin analyysyjä tehdessä on suositeltavaa käyttää pientä määrää öljyä, jotta rikaste syttyy palamaan.

8.2 Kokonaisrikki/ sulfaatti

Kokonaisrikki/ sulfaatti määrittämisessä mitattiin näytteiden kokonaisrikin määrää. Kokonaisrikki pitää sisällään sekä sulfidit että sulfaatit. Lisäksi analyysissä mitattiin sulfaatin määrä erikseen. Kun verrataan N2:tä ja C:tä huomataan, että C:llä on vähemmän sulfaatteja kuin N2:llä vaikka C:llä on suurempi kokonaisrikki määrä. Uskoisin tämän johtuvan siitä, että kuparirikaste eli C patinoituu ja luo täten itselleen suojaavan kuoren, jolloin pasutus ei ole yhtä voimakasta kuin nikkelikasteilla.

N2:n kokonaisrikki määrä alussa on 23,6 % ja N1:n 20,5 %. Rikasteiden vanhetessa molempien näytteiden sulfaattipitoisuudet kasvavat. Kun vertaillaan nikkelinäytteitä N1:tä ja N2:tä huomataan, että N2:llä on suurempi kokonaisrikki alussa ja se on myös pasuttunut enemmän kuin N1:tä. Tuloksesta voidaan päätellä rikin alkumäärällä olevan suuri vaikutus nikkelikasteissa sen pasuttumiseen eli mitä enemmän näytteessä on rikkiä aluksi sitä enemmän se pasuttuu.

Kokonaisrikin määrän ei pitäisi muuttua ollenkaan paitsi, jos rikki palaa rikkidioksidiksi, jolloin rikkiä vapautuu kaasuna. Tuloksista huomataan, että kaikilla näytteillä

kokonaisrikin määrä pienenee hieman eli on syntynyt rikkidioksidia kaavan 20 mukaisesti. N₂:n näytteessä on muodostunut eniten rikkidioksidia noin 1,3 prosenttiyksikköä.

Bolidenin hypoteesi oli, että sulfidit pasuttuvat sulfaateiksi. Tuloksista nähdään, että sulfaattipitoisuus nousee ajan myötä kaikilla näytteillä. Täten Bolidenin hypoteesi voidaan todistaa oikeaksi. Sulfaattien muodostuminen ennen liekkisulatusta heikentää prosessia, koska hapettumisen tulisi tapahtua vasta uunissa.

8.3 Raekoko

Analyysien tuloksista huomataan, että jokaisen näytteen partikkelikoko on kasvanut. N₂:n partikkelikoko on kasvanut eniten. Edellisessä kappaleessa todettiin, että N₂:lle muodostui myös eniten sulfaatteja. Huomataan sulfaattipitoisuuden ja partikkelikoon kasvun välillä olevan yhteys. Mitä enemmän sulfaatteja sen enemmän partikkeleita, jotka sitovat partikkeleita toisiinsa kuten teoriaosiossa kohdassa 5.1 selitettiin. Tätä selittää kuvat 3 ja 4, joista nähdään kuinka sulfaatit sitovat partikkeleita ja täten partikkelikoko kasvaa. Lisäksi partikkelit hapettuvat ympäriltä luoden tarttumapintaa.

Tulosten mukaan kuparirikaste on herkempi partikkelikoon kasvuun kuin nikkelirikasteet. Kuitenkin myös nikkelirikasteiden partikkelikoko kasvaa, mikä johtaa liekkisulatusuunissa siihen, että partikkelit tarvitsevat enemmän energiaa sulaakseen ja palaakseen.

8.4 Jatkotutkimukset

Jatkossa rikasteen ikääntymistä tutkittaessa voitaisiin selvittää, kuinka paljon rikaste hapettuu rikastekasojen eri syvyyksistä. Tämän avulla pystyttäisiin selvittämään, kuinka syvällä pasuttumista tapahtuu. Tässä tutkimuksessa otettiin näyte noin 50 cm korkeasta muovisaavista, mutta todellisuudessa rikastekasat ovat metrien korkuisia kuten kuvasta 8 voidaan päätellä.

Voitaisiin myös tutkia lisää sulfaattien ja partikkelikoon kasvun välistä yhteyttä eli sitä, kasvavatko ne samassa suhteessa. Tutkimustuloksia voitaisiin esittää samanlaisilla kuvioilla kuin kuvat 5 ja 6. Lisäksi voitaisiin vertailla miten eri alkuaineet vaikuttavat rikasteiden pasuttumiseen ja partikkelikoon kasvuun.

8.5 Tapoja, joilla ikääntynyttä rikastetta voisi polttaa paremmin

Rikaste hapettuu hallissa ja sen estämiseksi täytyisi löytyä jokin keino. Alla on esitetty muutamia ideoita, miten hapettumista voitaisiin estää.

Rikastekasojen päälle voitaisiin laittaa isot muovit, kun tiedetään rikasteen olevan pitkään koskemattomana. Käytännössä idea on huono toteuttaa, koska muoveja on hankala saada suurien rikastekasojen päälle tiiviisti. Teoriassa jos idea pystyttäisiin toteuttamaan, saataisiin tyhjiötä vastaava tila, jolla rikaste ei pääsisi reagoimaan hapen kanssa.

Ikääntyneeseen rikasteeseen voitaisiin myös lisätä jotain alkuainetta esimerkiksi rikkiä, joka nostattaisi polttoarvoa. Huonoa tässä ideassa on se, että tarvitsisi rakentaa rikkisäiliö, josta rikkiä pystyttäisiin lisäämään rikkiä rikasteen joukkoon. Rikin lisäämistä varten pitäisi laskea eri rikasteresepteille, kuinka paljon sitä tarvitaan tonnia kohden, jotta saadaan haluttu vaikutus. Optimaalisessa tilanteessa tämä toimisi mutkattomasti, jolloin saataisiin helposti lisättyä rikkiä rikasteen joukkoon nostattamaan polttoarvoa sekä täten vähennettyä öljyn tarvetta.

Voitaisiin myös kokeilla typen käyttöä rikastekasoissa, jolloin happi ei pääsisi reagoimaan rikasteen kanssa. Epäkohtana olisi vaarallisuus, jolloin rikastekasojen lähelle ei saisi mennä, koska typpi syrjäyttää hapen aiheuttaen täten tukehtumisvaaran. Toteuttaminen olisi erittäin hankalaa typen vaarallisuuden takia sekä typpi nousi ilmaan ja olisi täten hyödytön. Optimaalisessa tilanteessa typpi estäisi hapen reagoimisen, mutta ongelma olisi millä tavalla sen saisi pysymään rikasteessa.

9 YHTEENVETO

Työn tavoitteena oli todistaa, että Bolidenin esittämät hypoteesit pitävät paikkansa. Hypoteesit olivat, että rikasteen ikääntyessä sulfidit muuttuvat sulfaateiksi sekä rikasteen partikkelikoko kasvaa sen vanhetessa. Tärkeimmät työssä olevat tutkimustulokset olivat kokonaisriikki/sulfaatti ja raekoko analyysit. Näistä tuloksista pystytään huomaamaan, miten rikaste ikääntyessään käyttäytyy. Täten näiden tuloksista pystytään tekemään päätöksiä millä tavalla rikastetta pitäisi tutkia tulevaisuudessa. Sekä saatiin tietoa, onko tällä tavalla rikasteen tutkiminen hyödyllistä. Analyysit olivat työn kannalta kannattavia kuten huomattiin tuloksista. Teoriassa todettiin, että pasuttuminen on liekkisulatusuunin kannalta huonoa. Sekä myös oli laskettu, kuinka paljon teoriassa rikasteesta häviää energiaa sen hapettuessa. Tulokset kertovat myös millä tavalla ikääntynyt rikastetta pitää ottaa huomioon liekkisulatusuunissa.

LÄHTEET

Boliden www-sivut. 2020. Viitattu 25.1.2020.

Hukki, R. T. 1964. Mineraalien hienonnus ja rikastus. Keuruu: Kustannusosakeyhtiö Otavan kirjapaino.

Tikkanen, M. H. 1991. Helppoa Termodynamiikkaa. Helsinki: Kyriiri Oy.

F. Crundwell, M. Moats, V. Ramachandran, T. Robinson, W. G. Davenport. n.d. Extractive Metallurgy of nickel, Cobalt and Platinum Group Metals. Elsevier.

Lehtonen, Pekka. Lehtonen, Paula. n.d. Teknisten Alojen Kemia. Helsinki. WSOY Oppimateriaalit OY.

Oksman, H. 2013. Sähköisen Rahtikirjamallin Luominen Metallien Jalostusketjuun. AMK-opinnäytetyö. Satakunnan ammattikorkeakoulu.

VR www-sivut. 2020. Viitattu 5.2.2020. <https://shop.vr.fi/onlineshop/SearchResult-Domestic.do#trip0>

Ports www-sivut. 2020. Viitattu 5.2.2020. <http://ports.com/sea-route/#/?a=0&b=3846&c=Port%20of%20Pori%20&d=Port%20of%20Walvis%20Bay,%20Namibia>

metric-conversions.org www-sivu. 2020. Viitattu 5.2.2020. <https://www.metric-conversions.org/speed/kilometers-per-hour-to-miles-per-hour.htm>

co2-raportti.fi www-sivut. 2012. Viitattu 5.2.2020. http://www.co2-raportti.fi/?page=ilmastouutisia&news_id=3583

Tammela J. 2019. Nikkeli-sähköuunin Operointipraktiikan Optimointi. Diplomityö. Aaltoyliopisto.

Warner A.E.M. Diaz C.M. Dalvi A.D. Mackey P.J. Tarasov A.V. Jones R.T. 2007. JOM World Nonferrous Smelter Survey Part IV: Nickel: Sulfide. JOM; New York Vol. 59, Iss. 4. Viitattu 12.2.2020. <https://search-proquest-com.lil-lukka.samk.fi/docview/232566804/fulltextPDF/C36FCFABAE8245CDPQ/1?accountid=13708>

Tammela J. 2020. Prosessikehitysinsinööri, Boliden Harjavalta. Harjavalta. Henkilökohtainen tiedonanto 31.1.2020.

Boliden Harjavalta ympäristölupapäätös. 10.12.2014. Aluehallintovirasto Etelä-Suomi

Pihkala, J. & Salminen, R. 1982. Prosessitekniikan kokonaisprosessit. Helsinki: Otava.

Fagerholm, N. E. 1986. Termodynamiikka. Tampere: Tammer-Paino Oy.

Crundwell, F. Moats, M. Ramachandran, V. Robinson, T. & Davenport, W.G. 2011. Extractive Metallurg of Nickel, Cobalt and Platinum Group Metals. Oxford: Elsevier Ltd. 2011. 610 s. ISBN: 978-0-08-096809-4.

Harjavalta Copper Oy:n ympäristölupa. 8.7.2004. Länsi-Suomen ympäristölupavirasto

Yang, F. Wu, C. & Li, Z. 2010. Investigation of the propensity of sulphide concentrates to spontaneous combustion on storage. Journal of Loss Prevention in the Process Industries 24 (2011), 131-137. Viitattu 24.2.2020. <http://www.sciencedirect.com>.

Kravtsov, T. 2017. Kamittuneen Ni-rikasteen kemiallinen ja mineraloginen karakterisointi. Sisäinen Raportti Pori

Yang, F. Wu, C. Cui, Y & Lu, G. 2011. Apparent activation energy for spontaneous combustion of sulfidic concentrates in storage yard. Trans. Nonferrous Met. Soc. China 21(2011) 395-401. Viitattu 27.2.2020. <http://www.sciencedirect.com>.

Jaarinen, S. & Niiranen, J. 2005. Laboratorion analyysitekniikka. Helsinki: Edita Publishing Oy

Eltra www-sivut. 2020. Viitattu 2.3.2020. <https://www.eltra.com/products/chs-analyzers/cs-d/function-features/>

Niinikoski, V-P. 2007. Pommikalorimetrin IKA C200 Validointi ja käyttö Lämpöarvon Määrittämissä. AMK-opinnäytetyö. Satakunnan ammattikorkeakoulu. Viitattu 2.3.2020. https://www.theseus.fi/bitstream/handle/10024/946/Niinikoski_Veli-Pekka.pdf?sequence=1&isAllowed=y

IKA www-sivut. 2020. Viitattu 2.3.2020. <https://www.ika.com/en/Products-Lab-Eq/Calorimeters-Oxygen-Bomb-calorimeter-csp-330/C-200-Downloads-cpdl-8802500/>

Wu, C. & Li, Z. 2013. A Simple method for predicting the spontaneous combustion potential of sulphide ores at ambient temperature, Mining Technology, 114:2, 125-125. Viitattu 4.3.2020 <https://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1179/037178405X44566>

Joonas Tammela, Boliden Harjavalta Oy. Viitattu 19.3.2020. Kuvan käyttö vain Boliden Harjavallan luvalla.

Fagerholm, N-E. 1986. Termodynamiikka. Tampere: Otatieta Oy.

Ekman, A. Liukkonen, S & Sundholm, G. Viitattu 1.4.2020. Fysikaalinen kemia taulukoita. Otakustantamo 401. Otapaino Espoo 1977 ISBN 951-671-181-2.