

Ari Hättinen

**KOBOLTIN POISTON RAEKOKOON VAIKUTTAVIEN
TEKIJÖIDEN SELVITYS**

**Opinnäytetyö
KESKI-POHJANMAAN AMMATTIKORKEAKOULU
Kemiantekniikan koulutusohjelma
Joulukuu 2009**



TIIVISTELMÄ OPINNÄYTETYÖSTÄ

Yksikkö TEKNIIKAN JA LIIKETALOUDEN YKSIKKÖ	Aika Joulukuu 2009	Tekijä/tekijät Ari Hätinen
Koulutusohjelma Kemiantekniikan koulutusohjelma		
Työn nimi Koboltpoistoon vaikuttavien tekijöiden selvitys		
Työn ohjaaja dipl. ins. Staffan Borg	Sivumäärä 26 + 7 liitettä	
Työelämäohjaaja käyttöinsinööri Kai Judin		
<p>Boliden Kokkola Oy:n sinkkitehtaalla käytetään koboltpoistoon jatkuvatoimista prosessia, joka saa syöttöliuoksen kuparipoistoprosessista. Syöttöliuoksessa täytyy olla tietty määrä kuparia, joka reagoi syöttöliuokseen lisätyn arseenin kanssa. Prosessiin syötetään sinkkipulveria epäpuhtauksien saostamiseksi. Koboltpoistoon lisätään arseenia. Prosessin säädössä käytetään arseenikerrointa eli arseenin määrän säätöä suhteessa kuparin määrään ja potentiaalia.</p> <p>Työn tarkoituksena oli selvittää, mitkä tekijät vaikuttavat poistoprosessissa syntyvän sakan raekokoon ja miten ne vaikuttavat sakan kemialliseen koostumukseen. Työssä muutettiin ensin arseenimäärää ja sitten potentiaalia ja tuloksista voitiin todeta, että potentiaalinen muutos ei vaikuttanut raekokoon. Arseenin määrän muutos vaikutti, mutta työssä ei pystytty osoittamaan, oliko raekokoon muita vaikuttavia seikkoja.</p> <p>Näytteenotto oli vaikeaa, koska sakka oli nopeasti laskeutuvaa, kuumaa ja sakkaa oli vähän. Työn aloittamisessa vaikein asia olikin näytteenottomenetelmän kehittäminen. Siitä saatiinkin lopulta yksinkertainen, nopea ja sellainen, jolla voidaan ottaa näytteet jokaisesta koboltpoiston reaktorista.</p>		
Asiasanat hydrometallurgia, koboltpoisto, liuospuhdistus		

ABSTRACT

CENTRAL OSTROBOTHNIA UNIVERSITY OF APPLIED SCIENCES	Date December 2009	Author Ari Häätinen
Degree programme Degree programme in Chemical Engineering		
Name of thesis Report on the Operating Factors in Removing Cobalt		
Instructor Staffan Borg		Pages 26 + 7 Appendices
Supervisor Kai Judin		
<p>Boliden Kokkola plant uses a continuous cobalt removing process. The feed solution of the process comes from the copper removing process. The feed solution must contain a specific amount of copper that reacts with arsenic added into the feed solution. Zinc powder is added into the process in order to precipitate impurities. Arsenic is added into the process to precipitate cobalt and nickel. Process control is done with potential and the arsenic coefficient, in other words, the amount of arsenic is adjusted according to the amount of copper.</p> <p>The purpose of this thesis was to find out which factors had influence on the granular size and chemical constitution of precipitation formed in the removing process. In this study, the amount of arsenic was changed first, and after that potential changes were done.</p> <p>The results showed that changes of potential did not have significant influence on the granular size of precipitation. The changes of the amount of arsenic influenced on the granular size of precipitation, but it could not be found out if there were other factors affecting.</p> <p>Sampling was difficult because precipitation was settling quickly, it was hot and there was quite a little precipitation. At the beginning of the study, the most difficult thing was to develop a sampling method. The result was a simple and fast sampling method that may be used in every sampling point in cobalt removing reactors.</p>		
Key words		
cobalt removing, hydrometallurgy, solution purification		

SISÄLLYSLUETTELO

1 JOHDANTO	1
1.1 Työn taustaa	1
1.2 Työn tarkoitus	1
2 BOLIDEN KOKKOLA OY	2
2.1 Yleistä	2
2.2 Sinkin tuotantoprosessi	2
2.3 Rikaste	3
2.4 Pasutus	3
2.5 Liuotus	4
2.5.1 Pasutteen liuotus	5
2.5.2 Suoraliuotus	6
2.6 Liuospuhdistus	7
2.7 Elektrolyysi	7
2.8 Valimo	8
3 KOBOLTIN POISTO	10
3.1 Koboltpoiston periaate	10
3.2 Koboltpoisto reaktiot	10
4 NÄYTTEENOTTO	12
4.1 Näytteenottosuunnitelma	12
4.2 Näytteenotto	12
4.3 Näytteenottomenetelmä	13
5 TULOKSIA	17
5.1 Laboratorion analyysimenetelmät	17
5.2 Saadut tulokset	18
RAEKOKOJAKAUMAT	18
6 JOHTOPÄÄTÖKSET	25
LÄHTEET	26
Julkaistut	26
Julkaisemattomat	26
LIITTEET	
Liite 1. Kemiallinen analyysi, muuttujana potentiaali	
Liite 2. Kemiallinen analyysi, muuttujana arseenikerroin	
Liite 3. Raekokojakauma ultralla, potentiaali –510 mV	
Liite 4. Raekokojakauma ultralla, potentiaali –495 mV	
Liite 5. Raekokojakauma ultralla, potentiaali –530 mV	
Liite 6. Raekokojakauma ultralla, arseenikerroin 40 %	
Liite 7. Raekokojakauma ultralla, arseenikerroin 60 %	

1 JOHDANTO

1.1 Työn taustaa

Boliden Kokkola Oy:n sinkkitehtaalla on aina silloin tällöin tapahtunut koboltingoistoprosessissa sakan häviämistä. Sakkaa tarvitaan tehokkaan koboltingoiston ylläpitämiseksi. Toisinaan syyt sakan häviämiseen ovat löytyneet helposti. Syy on saattanut olla ajoongelma neutraaliliuotuksessa tai raakaliuossäiliöiden täytössä. Silloin on tiedetty etukäteen, että se näkyy myöhemmin myös koboltingoistossa, mutta joskus varmaa syytä asiaan ei ole löydetty. Pahimmillaan sakan väheneminen aiheuttaa epäpuhtauksien saostamisen heikentymistä, koska prosessi ei toimi riittävän hyvin. Ongelmana on vähäinen tutkimustieto kyseisestä prosessista, sillä koboltingoistoa on ajettu kokemukseräisen tiedon perusteella pieniä testejä ja kokeita tehden. Prosessia tässä muodossa ei ole muualla käytössä. Käytännössä oleva tutkittu tieto löytyy tehtaan omista koboltingoistajalle tehdyistä ajoohjeista, yhdestä Oulun yliopistoon tehdystä raportista (Näsi & Sorsa 2002) ja tehtaalla töissä olevan diplomi-insinöörin (Talonen 2001) tekemästä koosteesta, kun prosessia muutettiin panostoimisesta jatkuvatoimiseksi.

1.2 Työn tarkoitus

Päätarkoituksena oli selvittää, mitkä tekijät vaikuttavat koboltingoistoprosessissa sakan raekokoon. Raekoko taas vaikuttaa koboltingoistoprosessin lopussa suodattimille poistuvan sakan määrään ja on merkittävä tekijä koboltingoistamisessa reaktiopinta-alan kautta. Prosessin ongelmana on ollut sakan määrän väheneminen joskus siten, että syy tiedetään etukäteen aikaisempien prosessivaiheiden ongelmien vuoksi, ja joskus siten, että täyttä varmuutta syystä ei ole saatu. Jos nyt löydettäisiin keino, jolla voitaisiin vaikuttaa merkittävästi syntyvän sakan raekokoon, pystyttäisiin jatkossa korjaamaan tilanne nopeammin. Toisena tarkoituksena oli kehittää näytteenottomenetelmä, jolla voidaan saada edustavia näytteitä turvallisesti koboltingoistoreaktoreista. Liuoksessa oleva sakka laskeutuu erittäin nopeasti, liuoksen lämpötila on yli 70 astetta, ja liuos on happoa. Näistä syistä näytteenotto on hankala toteuttaa edustavasti ja turvallisesti.

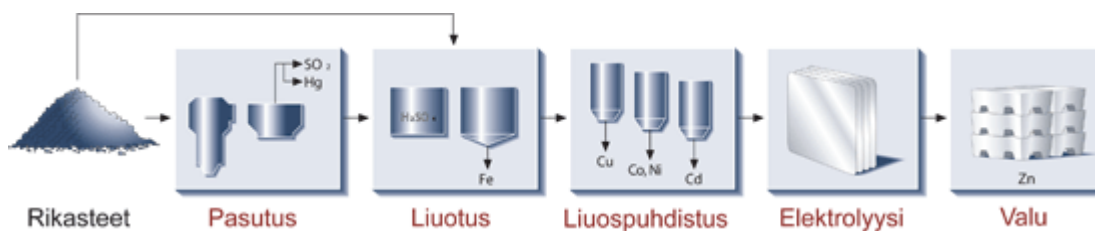
2 BOLIDEN KOKKOLA OY

2.1 Yleistä

Boliden Kokkola Oy kuuluu ruotsalaiseen New Boliden –konserniin, ja tehdas on perustettu 1969. Bolidenillä on kaivostoimintaa ja sulattoja Irlannissa, Norjassa ja Ruotsissa. Bolidenin pääkonttori sijaitsee Tukholmassa. Sinkkitehtaat sijaitseva Norjan Oddassa ja Suomen Kokkolassa. Kokkolan tehdas kuuluu maailman suurimpiin sinkkitehtaisiin ja on Euroopan toiseksi ja maailman neljänneksi suurin. Tuotantomäärä on nykyään yli 300 000 tuhatta tonnia/v. Tehtaan päätuotteet ovat puhdas sinkki ja sen seokset. Asiakkaille sinkki toimitetaan 25 kilon sinkkiharkkoina ja sinkkijumboina, joita tuotetaan sekä 1400 että 2000 kilon painoisina. Valettu sinkki on erittäin puhdasta, puhtausaste on 99,995 %. Uusimpana tuotteena on tutkittu nikkelillä seostettua sinkkiä. Yleisin seosaine on alumiini. Tehdas työllistää vajaa 600 henkilöä. Toiminnot on sertifioitu ISO 9001:2000 –laadunhallintajärjestelmän, ISO 14001 –ympäristöjärjestelmän ja OHSAS 18001 –työterveys ja työturvallisuusjohtamisjärjestelmän mukaisesti. (Prosessikuvaus 2009.)

2.2 Sinkin tuotantoprosessi

Sinkin tuotanto alkaa jo rikasteostojen suunnitteluvaiheessa. Kokkolan tehtaan prosessit pystyvät käyttämään hyvinkin paljon epäpuhtauksia sisältäviä rikasteita. Prosessi on myös suunniteltu siten, että rikasteissa, joista tehdään siihen sopivia rikasteseoksia, on myös oltava yhteen laskettuna sopiva määrä epäpuhtauksia. Pääosa rikasteista tulee Bolidenin omista sinkkikaivoksista Irlannista ja Ruotsista. Loput ostetaan tarpeen mukaan muualta, kuten esimerkiksi Pohjois-Amerikasta ja Perusta. Lisäksi omat ongelmansa aiheuttavat kaksi erillistä liuotusprosessia, pasutteen liuotus ja erillinen sinkkirikasteen suoraliuotus. (Prosessiohjeet.) Kuviossa 1 on kuvattu koko sinkintuotantoprosessi.



KUVIO 1. Sinkin tuotantoprosessi (Prosessikuvaus 2009.)

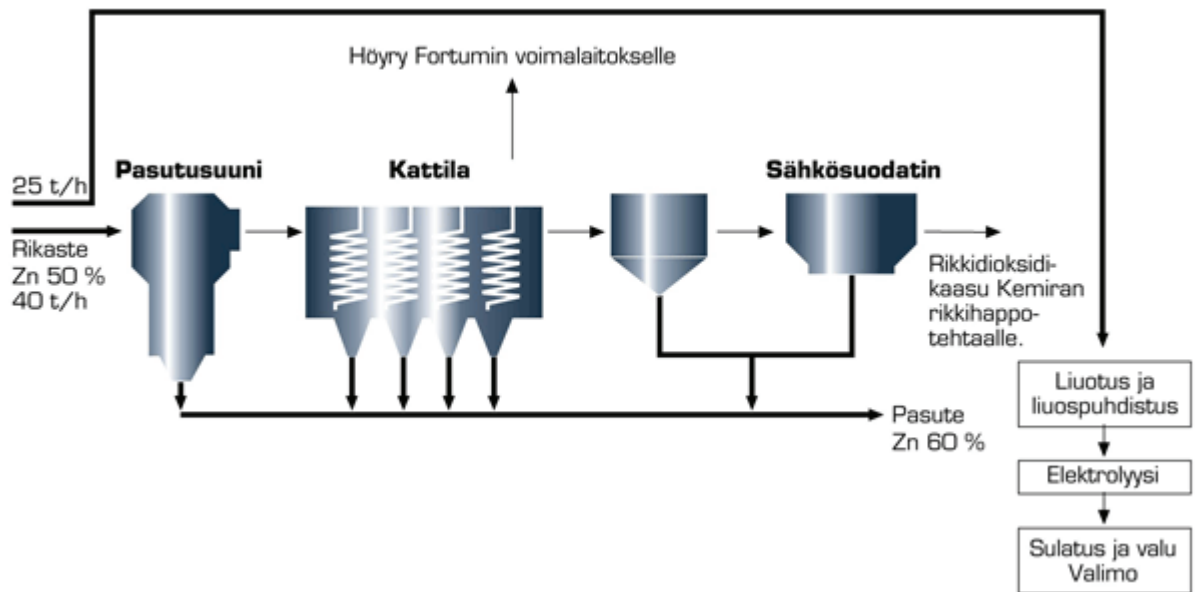
Kuviossa on kuvattu Kokkolan sinkkitehtaan sinkinvalmistusprosessi, joka käsittää viisi selkeästi erilaista prosessia. Prosessin aikana sinkkirikaste pasutetaan, saatu pasute liuotetaan rikkihappoon, liuos puhdistetaan, elektrolyysissä pelkistetään puhdas sinkki sinkkisulfaattiliuoksesta, valimossa se sulatetaan ja valetaan asiakkaalle menevä sinkki. (Prosessikuvaus 2009.)

2.3 Rikaste

Rikaste sisältää sinkkiä n. 50–55 %. Rikin (S) osuus on rikasteesta on n. 30–35 % ja raudan osuus n. 10–15 %. Lisäksi prosessiin rikasteen mukana tulee mm. kuparia, kobolttia, kadmiumia, elohopeaa, hopeaa ja silikaatteja. Näistä sinkki saadaan talteen elektrolyysissä. Rikki poistuu pasutuksen jälkeen pasutuskaasujen mukana rikkidioksidina Kemiran rikkidioksiditehtaalte. Kupari, koboltti, nikkeli ja kadmium saadaan prosessista jätesakkana. Puhdistamalla poistetaan myös loppuosa rikistä ja rauta. Seleni ja elohopea alkuaineina. (Prosessiohjeet.)

2.4 Pasutus

Kuviossa 2 esitetään pasuton prosessikaavio yksinkertaistettuna. Kuviossa näkyy pasutusprosessi pääpiirteittäin.

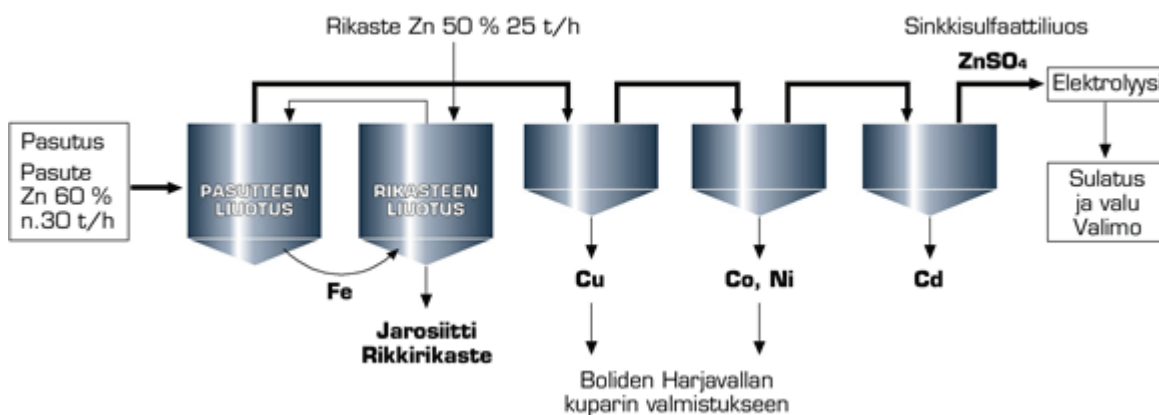


KUVIO 2. Pasutusprosessi (Prosessikuvaus 2009.)

Sinkkirikaste syötetään n. 950-asteiseen leijupetiuuniin. Siellä ennen kaikkea rikasteessa oleva sinkkisulfidi (ZnS) muuttuu happoliukoiseksi sinkkioksidiksi (ZnO). Pasutuksessa syntynyt kaasu kulkeutuu kattilaan, jossa se jäähtyy n. 350-asteiseksi. Kattilassa on höyryputkisto jolla kaasussa oleva lämpö otetaan talteen. Saatu lämpö johdetaan Fortumin voimalaitokselle. Pasutuksessa syntyvä rikkidioksidikaasu johdetaan Kemiralle, jossa siitä valmistetaan rikkihappoa. Kaasu sisältää myös elohopeaa, joka poistetaan elohopean poistoon tarkoitetuissa torneissa ja jalostetaan myyntituotteeksi. Uunista saatavan pasutteen sinkkipitoisuus on n. 60 %. (Prosessikuvaus 2009.)

2.5 Liuotus

Seuraavalla sivulla olevassa kuviossa (kuvio 3) on kuvattu sinkkitehtaan liuotus- ja puhdistusprosessi pääpiirteittäin. Kuvioista näkee etenkin sen, mitä kustakin vaiheesta saadaan ulos.



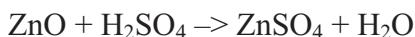
KUVIO 3. Liuotus- ja puhdistusprosessi (Prosessikuvaus 2009.)

Liuotuksessa on kaksi eri tapaa: pasutteen liuotus, jossa pasute liuotetaan elektrolyysistä saatavaan paluuhappoliuokseen, sekä rikasteen liuotus, jossa sinkkirikaste liuotetaan suoraan pasutteen liuotuksen kolmannesta vaiheesta (konversiosta) saatavaan liuokseen. Paluuhappoliuos on liuosta, josta elektrolyysissä on sähkön avulla osa liuoksen sisältämästä sinkistä saostettu pois. Saadusta liuoksesta poistetaan rauta ja rikki, jotka lipeä- ja sulfiittikäsittelyn jälkeen pumpataan varastoaltaalle. Sen jälkeen liuos pumpataan takaisin pasutteen liuotukseen ja sieltä liuospuhdistukseen. (Prosessiohjeet.)

2.5.1 Pasutteen liuotus

Pasutteen liuotuksessa on 3 vaihetta, neutraaliliuotus 1, 2 ja 3. Pasute liuotetaan neutraaliliuotus ykkösessä elektrolyysistä saatavaan paluuhappoon. Reaktoreita on viisi. Yleensä kahteen ensimmäiseen syötetään pasutetta ja reaktoreiden pH ohjaa pasutteen syöttöä. Lisäksi ykkösreaktoriin tulee liuosta, josta on erotettu rikki ja jarosiitti eli rauta. Reaktoreihin 2, 3 ja 4 syötetään myös happea raudan kurissa pitämiseksi. Reaktoreita lämmitetään höyryllä riittävän lämpötilan ylläpitämiseksi, joka on n. 80–90 astetta. Viimeisestä reaktorista liuos menee sakeuttimiin. Sakeuttimista ylite eli raakaliuos, menee liuospuhdistukseen. Sakeuttimen alite, jossa on liukenematonta sinkkiä, pumpataan neutraaliliuotus kakkoseen. Siellä nykyään pidetään yllä sopivia olosuhteita, lähinnä pH:ta paluuhapon syötöllä ja lämpötilaa, konversiota varten. Konversiolla tarkoitetaan pasutteen liuotuksen kolmatta vaihetta.

Pasutuksessa tapahtuu seuraava reaktio:



Konversiossa on kahdeksan reaktoria, joista ensimmäiseen tulee neutraaliliuos kakkosesta liuos. Olosuhteita kovennetaan, jotta saadaan loputkin sinkistä liukenemaan. Happopitoisuutta lisätään syöttämällä vahvaa rikkihappoa ja ns. jätehappoa ensimmäiseen reaktoriin. Lisäksi syötetään paluuhappoa. Höyryllä nostetaan vielä reaktoreiden lämpötiloja n. 100 asteeseen. Täältä liuos pumpataan suoraliuotukseen. (Prosessiohjeet.)

2.5.2 Suoraliuotus

Suoraliuotuksessa on alussa kaksi peräkkäistä rikasteenliettoreaktoria. Ensimmäiseen tulee konversiosta liete ja lisäksi paluuhappoa. Rikaste syötetään myös ensimmäiseen reaktoriin. Rikasteseoksen tulee olla sellainen, jossa on hyvin vähän elohopeaa, koska elohopeaa poistetaan vain pasutuksen jälkeen rikkihappotehtaalle menevästä SO₂-kaasusta. Nykyään pysytään syöttämään yli 30 t/h rikastetta hallitusti, mutta syöttövauhtia voidaan muuttaa helposti olosuhteiden mukaan. (Prosessiohjeet.)

Nyt liuos pumpataan varsinaisiin suoraliuotusreaktoreihin, jotka ovat n. 30 m korkeita ja joiden tilavuus 900 m³. Reaktoreita on 10 kpl. Liuotusreaktoreissa tapahtuvan reaktion oleelliset tekijät ovat hydrostaattinen paine n. 3 bar, lämpötila n. 100 astetta, paluuhapolla säädeltävä happopitoisuus ja hapella säädeltävät rautapitoisuudet (Fe² ja Fe³). Rautapitoisuuksien määrällä on olennaista merkitystä koboltinpoistoon, sillä rauta2hydroksidin päästessä sinne aiheutuu sakan katoamista. Tätä voidaan estää sekä pasutteen liuotuksessa että suoraliuotuksessa. Seuraava kaava kertoo, millainen reaktio reaktoreissa tapahtuu. (Prosessiohjeet.)

Suoraliuotuksen kemiaa:



Liuotusreaktoreista liuos johdetaan vaahdotukseen, jossa poistetaan syntyvä, kuten edellä esitetystä kemiallisesta kaavasta näkyy, rikki (S) liuoksesta. Vaahdotuksessa on kaksi

vaahdotuslinjaa ja molemmissa kolme vaahdotuskennoa. Vaahdotus perustuu mineraalien fysikaalisiin ominaisuuksiin ja pinta-aktiivisuuteen. Vaahdotuskennoissa olevan sekoittajan akselin läpi pumpataan ilmaa, ja rikki nousee kuplien mukana pintaan, josta se valuu rännneihin ja sieltä putkistoja pitkin sakeuttimelle. Rikki suodatetaan painesuodattimilla ja johdetaan jarosiitin sulfidointilinjalle ja sieltä varastoaltaille. (Prosessiohjeet.)

Vaahdotuksesta rikkivapaa liuos johdetaan jarosiittisakeuttimille, joissa jarosiitti laskeutuu pohjalle ja sieltä alitteena pumpataan nauhasuotimille. Jarosiitti suodatetaan ja sulfidoidaan sellaiseen muotoon, joka ei liukene, jonka jälkeen se pumpataan varastoaltaalle yhdessä rikin kanssa. (Prosessiohjeet.)

2.6 Liuospuhdistus

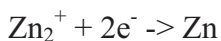
Liuospuhdistuksessa liuoksesta poistetaan kolmivaiheisesti ensin kupari, sitten koboltti ja nikkeli sekä viimeisenä kadmium. Poisto perustuu pitkälti sinkkipulverin syöttöön liuokseen niin kuparin kuin koboltin ja nikkelin poistossakin, jolloin sinkkiä jalommat metallit saostuvat ja ne voidaan poistaa suodattamalla liuoksesta. Saatu kuparisakka lähetetään Harjavallan kuparisulatolle. Osa kuparisakasta jätetään liuokseen koboltin ja nikkelin poistoprosessia varten sekä siksi, että kadmium ei saostuisi vielä, ja osa liuoksesta kierrätetään kloridinpoiston kautta. Koboltin ja nikkelin poistossa reagenssinä käytetään arseenitrioksidia sinkkipulverin lisäksi. Lopuksi kadmiumin poisto tapahtuu leijupetireaktoreissa sinkkipulverin avulla. Tämän jälkeen puhdistettu sinkkisulfaattiliuos pumpataan elektrolyysiin. Koboltinpoistosta kerrotaan tarkemmin luvussa 3. Kadmium poistetaan leijureaktoreissa joissa on sinkkipulveria. Pulveri liukenee liuokseen, ja kadmium saostuu. (Prosessiohjeet.)

2.7 Elektrolyysi

Elektrolyysissä metallinen sinkki saostuu alumiinilevyjen eli niin sanottujen katodien pinnalle sähkövirran avulla sinkkisulfaattiliuoksesta. Sinkkilevyjen annetaan kasvaa katodien pinnalla noin 36 tuntia. Tämän jälkeen katodit poistetaan liuoksesta ja tilalle vaihdetaan uudet katodit. Sinkkilevyt irrotetaan katodien pinnalta automaattisten irrotuskoneiden avulla. Elektrolyyttiliuoskierto alkaa kylmäsäiliöistä, joista se pumpataan n. 37-asteisena elekt-

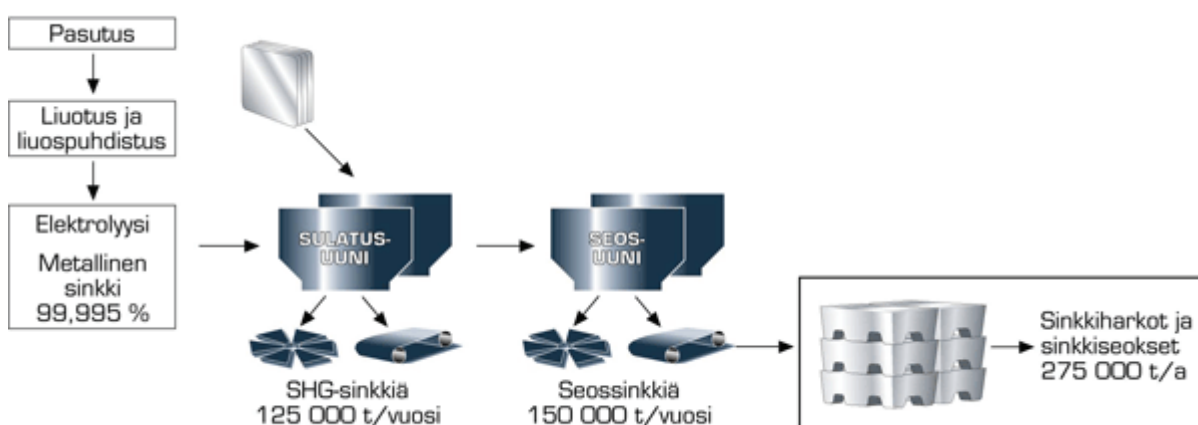
rolyysialtasiin, joissa se sähkövirran vaikutuksesta lämpenee, ja liuoksesta siirtyy sähkövirran vaikutuksesta n. 8 grammaa/liuoslitra katodien pinnalle. Liuos kiertää jatkuvasti ja menee seuraavaksi kuumasäiliöihin joista se pumpataan jäähdytystorneille jäähdytettäväksi ja sieltä edelleen kylmäsäiliöihin. Puhdistamo ottaa käytettyä liuosta paluuhappona takaisin ja elektrolyysi täydentää omaa liuostaan puhdistamolta saatavalla rikkaammalla liuoksella. Irrotuskoneilla katodilevyistä irrotetut sinkkilevyt joko varastoidaan välivarastoon tai syötetään suoraan valimon uuniin. Välivarasto pyritään yleensä pitämään mahdollisimman pienenä. Seuraavasta kaavasta näkee, mitä reaktioita elektrolyysissä tapahtuu. (Prosessiohjeet.)

Elektrolyysin kemialla:



2.8 Valimo

Kuviossa 4 on kuvattu, kuinka elektrolyysistä saadut sinkkilevyt pudotetaan valimon uuniin ja sieltä tarvittaessa seosuuniin. Kuvioista näkyy myös suunnilleen, millaisia valetut jumbot ovat muodoltaan.



KUVIO 4 Valimon prosessi (Prosessikuvaus.)

Valimossa on kaksi sulatusuunia. Toista käytetään uuden jumbovalukoneen sulatusuunina ja toista vanhemman käsinvalulinjan ja harkkovalukoneen sulatusuunina. Toistaiseksi uu-

della jumbovalukoneella ei valeta kuin seosjumboja. Molemmilla linjoilla on mahdollista sekoittaa sulan sinkin sekaan erillisessä seostusuunissa alumiinia granuleina asiakkaan haluama määrä. Harkkovalussa valetaan vain puhdasta sinkkiä. Harkkojen paino on 25 kg ja valettujen jumbojen paino n. 1400 ja 2000 kg. Valun jälkeen niiden annetaan hetki jäähtyä, jonka jälkeen ne kuljetetaan satamaan punnittavaksi ja harkkoniput sidotaan. Harkkoniput ja jumbot myös merkitään siten, että ne voidaan jäljittää tehtaalle takaisin aina valupäivää ja valuränniä myöten. Jopa valukellonaika voidaan määrittää n. 15–30 min. tarkkuudella. Tästä saattaa olla hyötyä, jos tulee asiakkaalta reklamaatio kyseisestä tuotteesta. Silloin voidaan alkaa selvittää mahdollisia syitä virheeseen esimerkiksi prosessista. Kuljetukset asiakkaille tapahtuvat joko laivoilla ulkomaille (n. 85 %) tai rekoilla kotimaahan. (Prosessiohjeet.)

3 KOBOLTIN POISTO

Koboltingpoiston syöttöliuos tulee kuparingpoistosta jossa kuparing saostamiseen käytettävän sinkkipulverin syötöllä säädetään sitä, kuinka paljon liuoksessa olevasta kuparista jää liuokseen ja kuinka paljon sitä saostetaan pois. Koboltingpoistoa varten liuokseen tulisi jäädä n. 200–400 mg kuparia/litra. Koboltingpoistoon voidaan ajaa liuosta myös suoraan kuparingpoiston ohi (raakaliuos). (Prosessiohjeet.)

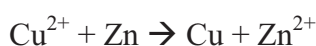
3.1 Koboltingpoiston periaate

Koboltingpoistossa epäpuhtaudet saostetaan sinkkipulveria käyttäen. Kun syötetään sinkkipulveria liuokseen, niin sinkkiä jalommat metallit saostuvat. Lisäksi saostamisessa käytetään apuna arseenia, joka saostuu kobolting- ja nikkeliarsenidina. Arseenia syötetään hiukan enemmän kuin kobolting ja nikkelin saostaminen edellyttäisi. Ylimääräinen arseeni saostuu kuparing kanssa kupariarsenidina. Vanhaa sakkaa kierrätetään viimeisestä reaktorista takaisin ensimmäiseen, jolla nopeutetaan saostumisreaktiota. Sinkkipulverin syöttö kuluttaa happoa, jonka vuoksi prosessiin täytyy syöttää myös paluuhappoa. (Talonen 2001.)

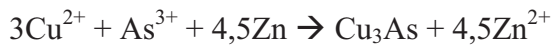
3.2 Koboltingpoisto reaktiot

Koboltingpoistossa liuoksesta poistetaan myös loppu kupari, nikkeli, germanium, antimoni ja arseeni. Kobolting, kupari, nikkeli, germanium ja antimoni huonontavat elektrolyysillä virtahyötysuhdetta, lisäksi kupari näkyy valetussa sinkissä epäpuhtautena ja arseeni aiheuttaa kadmiumin takaisin liukenemista sen poistovaiheessa ja liuokseen jäävä kadmiumpitoisuus kasvaa. (Talonen 2001;Epäpuhtauksien vaikutus prosessiin.)

Kupari saostuu sinkkipulverin avulla joko metallisena kuparina tai kupariarsenidina (Cu₃As):



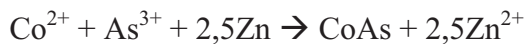
(liuoksen kupari + sinkkipulveri → metallinen + liuennut sinkki)



(liuoksen kupari + arseeni + sinkkipulveri \rightarrow kupariarsenidi + liuennut sinkki)

Koboltti ja nikkeli voivat saostua kahdella tavalla:

1. Ne saavat tarvitsemansa arseenin suoraan liuoksesta.
2. Ne saavat arseenin aiemmin saostuneesta kupariarsenidista.



(koboltti + arseeni + sinkkipulveri \rightarrow kobolttiarsenidi + liuennut sinkki)



(koboltti + kupariarsenidi + sinkkipulveri \rightarrow kobolttiarsenidi + metallinen kupari + liuennut sinkki)

Nikkeli saostuu samalla tavalla kuin koboltti.

Germaniumin ja antimonin saostumisreaktioita ei tunneta.

Lisäksi sinkkipulverin liukenemisen yhteydessä syntyy myös vetyä sekä arseenivetyä. Näiden reaktioiden seurauksena liuoksen BT nousee, ja se aiheuttaa sinkkipulverin pinnalle emäksisen saostuman, esimerkiksi sinkkihydroksia, joka aiheuttaa sinkkipulverin liukenemisen loppumisen. Myös kobolttisakka saattaa peittyä samalla tavalla. (Talonen 2001.)

Myös paluuhappoa syötetään kobolttiinpoistoon, koska sinkkipulverin syöttö kuluttaa liuoksen happopitoisuutta. Paluuhapon syötön ylimäärä nopeuttaa sinkkipulverin liukenemistä ja siten lisää sinkkipulverin kulutusta. Paluuhapon liiallinen lisäys taas aiheuttaa BT:n nousun, ja se voi aiheuttaa saostumisreaktion pysähtymisen. BT vastaa pH-arvoa prosessin seurannassa, mutta antaa tässä prosessin osassa tarkemman tiedon prosessin tilasta. Myös sinkkipulverin syötön alimäärä saattaa aiheuttaa BT:n nousun ja pysäyttää saostumisreaktion. Lisäksi sinkkipulverin liika syöttö lisää arseenivedyn syntyä. (Talonen 2001.)

4 NÄYTTEENOTTO

Seuraavissa kappaleissa käydään läpi näytteenottosuunnitelma, näytteenotto- ja näytteenotomenetelmä.

4.1 Näytteenottosuunnitelma

Alun perin lähdettiin liikkeelle siten, että ensin suunnitellaan näytteenotomenetelmä. Suunnitelmaan sisältyi ajatus, että näyte otetaan Copr1:n ja Copr2:n välisen putken puolivälistä. Tietoja kerätään Prosconilta eli tehtaan prosessinohjausjärjestelmästä tulevaa prosessin tilan tarkistusta varten. Näytteitä ryhdytään ottamaan yksi muuttuja kerrallaan edeten näytteenotossa saatujen tulosten perusteella. Ensimmäinen käytettiin muuttujana arseenikerointia eli arseenitrioksidin suhteellista määrää. Muuttujien arvoina käytettiin 40 % ja 60 %. Seuraavana muuttujana potentiaalia, eli hapetus-pelkistyspotentiaalia. Muuttujien arvoina käytettiin -510 mV, -495 mV ja -530 mV.

4.2 Näytteenotto

Valvontapäätteeltä (Proscon) kerättiin tarvittavat seurantatiedot prosessista. Koboltpois-taja kirjasi muistiin näytteenottohetkellä seuraavat tiedot (kuviot 5):

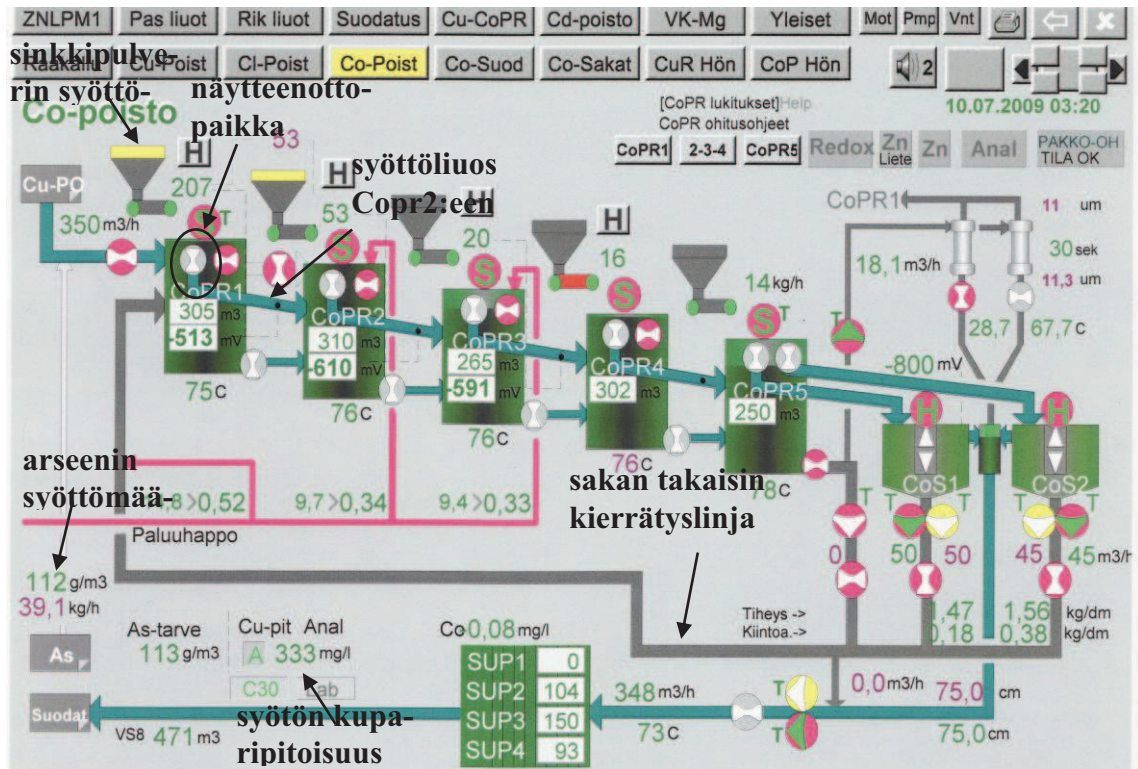
Copr1: potentiaali (mV), sinkkipulverisyöttö (kg/h), lämpötila (C°), syötteen kuparipitoisuus (mg/l).

Arseenisyöttö (g/m^3), kerroin (%) ja arseenipaukun väkevyys (g/l)

Suodattimien ajonopeus (m^3/h)

Kellonaika

Näiden tietojen avulla voitiin varmistaa olosuhteiden pysyminen mahdollisimman tasaisena. Lisäksi kyettiin havaitsemaan, jos tuloksissa olisi ollut yllättäviä poikkeamia sekä mistä ne mahdollisesti olisivat voineet syntyä. Kellonajan avulla olisi voitu tarvittaessa tarkistaa myös muita prosessitietoja jälkikäteen tehdastietojärjestelmästä.



KUVIO 5. Kobolttiinpoistoprosessi (Prosessinohjausjärjestelmä.)

4.3 Näytteenottomenetelmä

Otettiin näyte, suodatettiin se osaston laboratoriossa ja lähetettiin liuos (250 ml), josta tehtiin kemiallinen analyysi, ja saatu sakka (väh. 20 g) tehtaan laboratorioon. Siellä sakalle tehtiin raekokomittaus ultralla ja ilman, sekä kemiallinen analyysi. Lisäksi laboratorioon lähetettiin kobolttiinpoistoon syötettävästä liuoksesta näyte (250 ml).

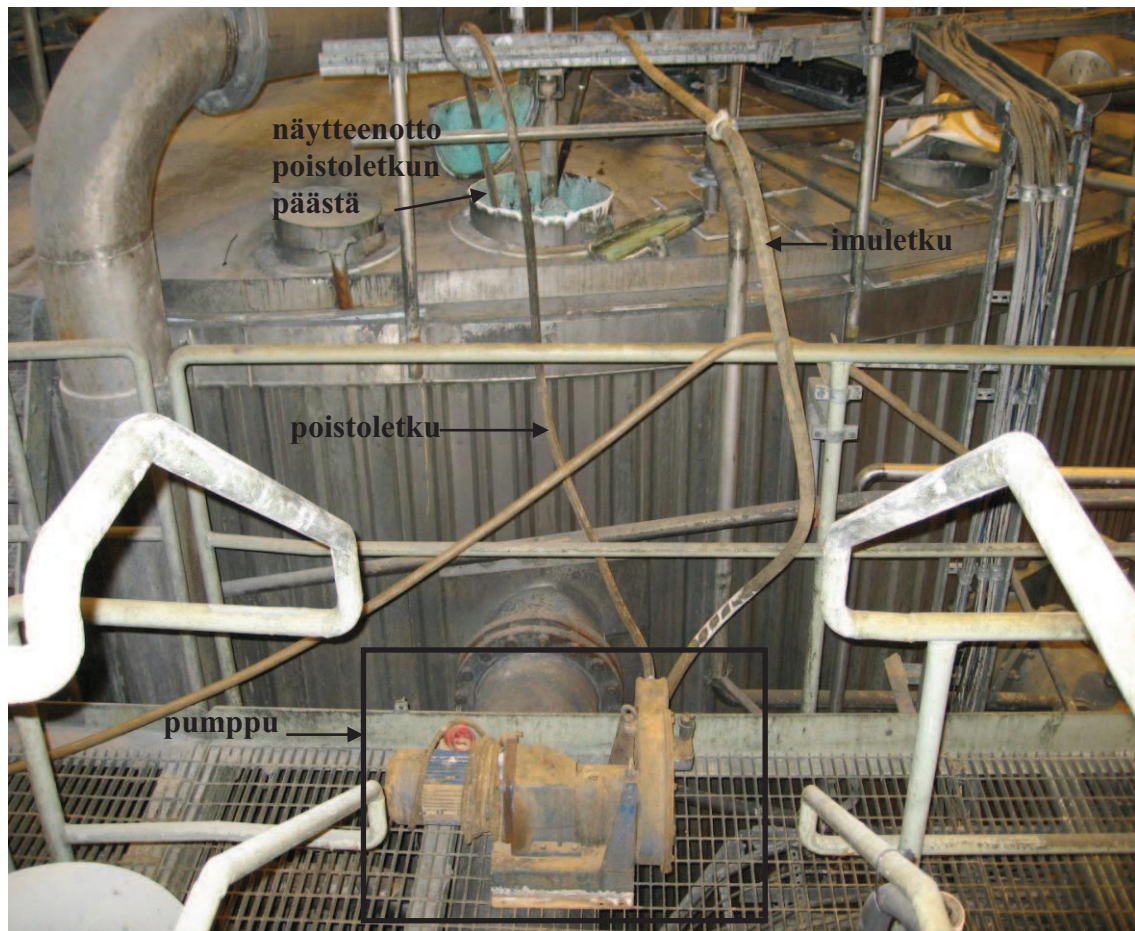
Ensimmäiseksi yritettiin ottaa näyte reaktoreiden Copr1 ja Copr2 (kuviokuva 5) välisestä väliputkesta putken alla olevasta 60 mm:n tyhjennesyhteestä siten, että vedettiin letku yhteestä lattiatasolle ja avustaja aukaisi tyhjennesyhteessä olevan käsiventtiilin, jolloin liuos pääsi vapaasti virtaamaan alhaalla olevaan saaviin. Virtaava neste sekoitti saavissa olevaa liuosta riittävästi, eikä sakka päässyt laskeutumaan. Saavista otettiin näyte 2 litran kannulla ja suodatettiin bühner-suppiloa käyttäen. Kahden litran liuosmäärään päädyttiin koesuodatuksien avulla, koska laboratorio tarvitsi vähintään 20 g sakkaa raekokoanalyysia varten. Näytteenoton ongelmaksi muodostuivat reilut roiskeet, koska virtaukset olivat isoja ja astia avoin. Suodatuksessa havaittiin ongelmaksi liuoksen kiteytyminen, kun lämpötila alenee

vähänkin alkuperäisestä, ja siten suodatus meni lähes mahdottomaksi. Sakan vähäisyyden vuoksi liuosta jouduttiin suodattamaan 2 litraa. Sopivaa liuoksen lämmitysjärjestelmää ei ollut saatavissa, mutta liuosta koitettiin lämmittää lasiastiassa keittolevyllä, ja seurauksena oli sakan värin muuttuminen tummemmaksi, jolloin todettiin, että lopputulos ei tule olemaan edustava. Käytettävissä olevilla lämmitysjärjestelmillä ei saatu riittävän tasaista lämpötilaa, vaan se nousi välillä liian isoksi, ja siitä seurasi sakan tummuminen.

Seuraavaksi suunniteltiin, että imettäisiin letkupumpulla Copr1:n kautta väliputkesta, sen puolivälistä, näyte. Näytteenottoa varten testattiin useamman eri pumpun tuottomääriä ennen, kuin löydettiin riittävän tehokas pumppu. Tätä kautta kokeilemalla erilaisia pumppuja päädyttiin suosittelemaan tähän näytteenottomenetelmään pumpun tuottoväliä 250–800 l/h. Tuota suuremmalla tuotolla alkaa virtauksesta olla vaikea saada turvallisesti otettua näytettä. Sopiva olisi n. 250–400 l/h. Imettäessä näytettä liuos kiehui syntyvän alipaineen vuoksi eikä liuos tullut tasaisesti aiheuttaen luokittumista näytteenotossa.

Edellisen ongelman välttämiseksi yritettiin seuraavaksi työntää näytteenotin Copr2:n puolelta väliputkeen ja ottaa näyte myötävirtauksesta, mutta reaktorista ei saatu työnnettyä näytteenotinta putkeen, koska väliputki työntyi n. 80 cm reaktorin sisälle eikä reaktorissa ollut aukkoa, josta olisi saanut näytteenottimen työnnettyä väliputkeen.

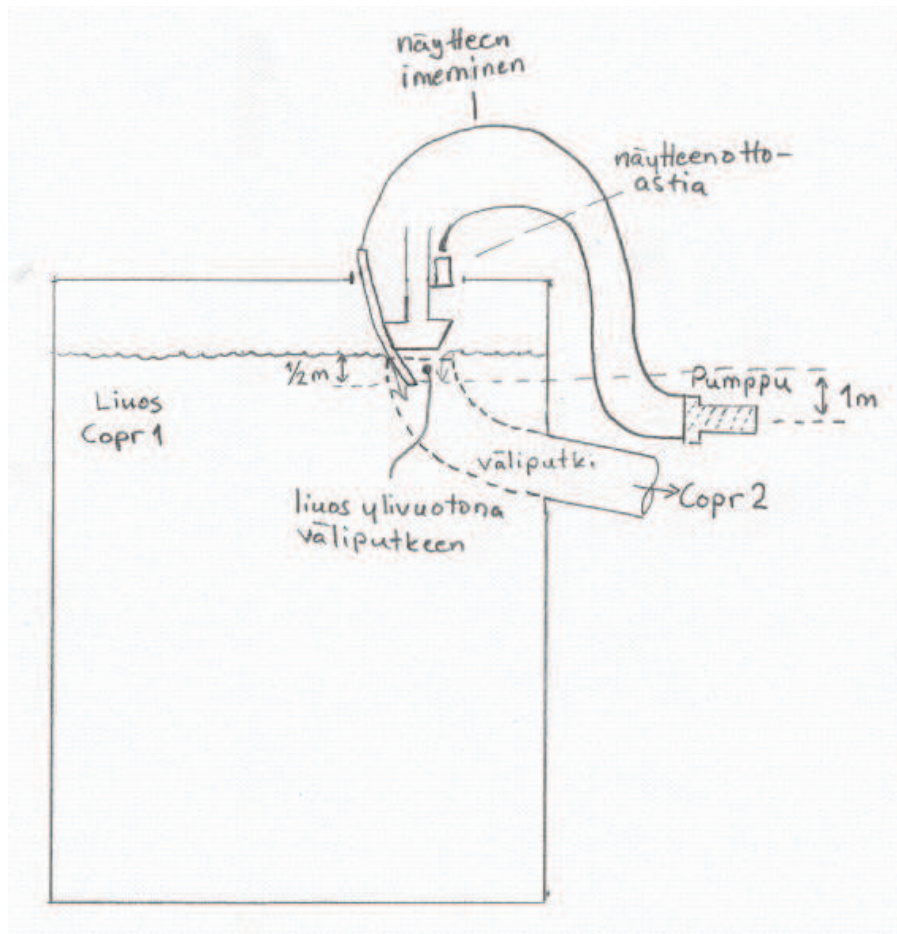
Seuraavassa kuviossa (kuvio 6a) on lopullinen näytteenottolaitteisto kuvattuna todellisella näytteenottopaikalla. Pumpun takana näkyvä reaktori on Copr1.



KUVIO 6a. Lopullinen näytteenottojärjestelmä

Lopullisessa versiossa työnnettiin näytteenotin vain n. $\frac{1}{2}$ m Copr1:n puolelta väliputkeen, jolloin imukorkeus oli pienempi, ja sijoitettiin pumppu näytteenottimen päätä vielä n. 1 m alemmaksi (kuviot 6a ja 6b). Nyt kokeiltiin muutaman kerran erilaisia näytteenottimen korkeuksia, joilla saatiin edustava näyte ja päädyttiin n. $\frac{1}{2}$ m korkeuteen. Tällä menetelmällä (kuvio 6a ja b) näyte olisi voitu ottaa jokaisesta viidestä reaktorista, ja laitteiston kasaamiseen olisi mennyt n. $\frac{1}{2}$ –1 h. Tässä vaiheessa prosessin sakkamäärä oli myös lisääntynyt siten, että näytettä tarvitsi suodattaa vain 1 litra riittävän sakkamäärän saamiseksi. Kyseinen liuosmäärä pystyttiin suodattamaan, ennen kuin liuos alkoi kiteytyä. Sakkamäärän tarpeen määritteli laboratoriossa oleva analysaattori. Analysaattori tarvitsee vähintään 20 g sakkaa pystyäkseen tekemään analyysin.

Kuvio 6b kuvaa Copr1:n rakennetta näytteenottokohdalta. Reaktorissa on lisäksi sekoitin ja näytteenottokohdassa olevalla tulpalla kiinnitysteline. Kuva ei ole mittakaavassa.



Kuvio 6b. Näytteenottolaitteisto Copr 1:een sijoitettuna

5 TULOKSIA

5.1 Laboratorion analyysimenetelmät

Liuosnäytteistä Mg, Al, Si, Ca, Fe, Co, Ni, Cu, Zn ja Cd analysointia varten suodattamattomasta näytetä käsiteltiin typpihapolla ja vetyperoksidilla, jonka jälkeen laimennetusta näytteestä analysoitiin kyseiset komponentit ICP- AES:llä (induktiivisesti kytketty plasma-atomiemissiospektrometri). Liukoinen Cu analysoitiin suodatetusta ja laimennetusta näytteestä ICP-AES:llä. Ge, As ja Sb analysoitiin hydridinmuodostusmenetelmällä ICP-AES:llä. Cl analysoitiin saostamalla kloridi AgNO_3 :lla ja analysoimalla saostuma XRF-spektrometrillä (röntgenfluoresenssi).

Sakkanäytteistä Al, Si, S, Ca, Co, Ni, Cu, Zn, Ge, As, Cd, Sb, Pb ja Mn analysointia varten kuivatusta ja jauhetusta näytteestä puristettiin briketti, joka analysoitiin XRF-spektrometrillä.

Raekoko analysoitiin laserdiffraktioon perustuvalla Malvern Mastersizer-2000 raekokoanalysaattorilla. Laitteella voidaan mitata partikkelikokoa 0,02–2000 mikronia.

Toimintaperiaate:

Muutamia kymmeniä milligrammoja näytettä syötetään dispergointiyksikköön, jossa on 50–120 ml mittaukseen soveltuvaa nestettä. Dispergointiyksikössä on sekoitin ja pumppu, joiden avulla näyte saadaan leviämään tasaisesti nesteeseen ja kiertämään optiseen yksikköön eli kahden lähekkäin olevan linssin välistä. Tarvittaessa toisiinsa tarttuneet partikkelit voidaan dispergointiyksikössä erottaa toisistaan ultraäänien avulla. Kiertäessään optisessa yksikössä partikkelit kulkevat lasersäteiden ohi. Partikkeleihin osunut valo siroaa eri suuntiin partikkelin koon mukaan. Sironnut valo mitataan eri kohtiin sijoitetuilla fotodetektoreilla. Diffraktiokuvion perusteella saadaan selville näytteen partikkelikojakauma (Rimpioja 24.9.2009, henkilökohtainen tiedonanto.)

5.2 Saadut tulokset

Tässä käsiteltiin raekokojakaumat ilman ultraäänellä tehtyä yhteen liittyneiden partikkeleiden hajotusta. Liitteenä ovat samat tulokset ultraäänellä käsiteltyinä (liitteet 3–7). Lisäksi kemialliset analyysit ovat liitteissä 1 ja 2.

Raekokojakaumat

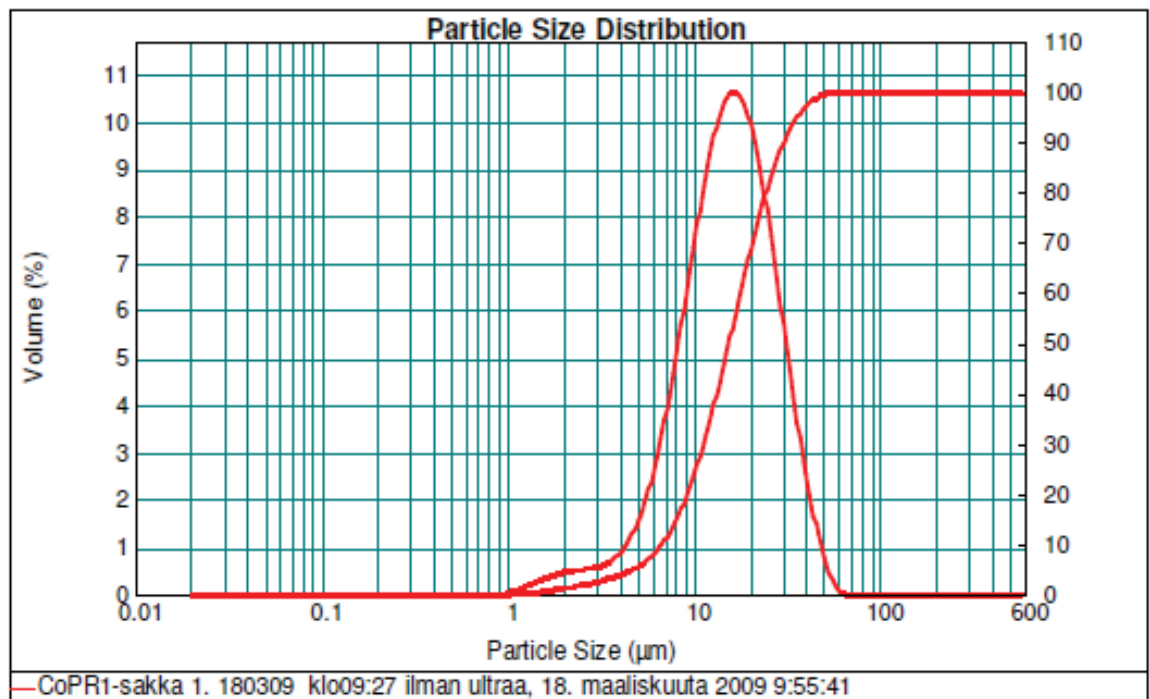
Seuraavissa kuvioissa (kuviot 7–11) on tulokset raekokoanalyyseista eri prosessiarvoilla. Kuvioissa olevat d () tarkoittavat suluissa olevan mukaista prosenttimäärää, 0,1 vastaa 10 prosenttia ja luku perässä kertoo raepartikkelin koon mikrometreinä. Kuviossa olevat käyrät havainnollistavat jakaumaa siitä kuinka monta prosenttia sakassa olevista raepartikkeleista on mitäkin kokoa. Kuvion oikeanpuoleisella akselilla on sakkamääräprosentti, al akselilla on raekoko mikrometreinä, ja vasen akseli kuvaa raekoon prosentuaalista määrää.

Laboratorio
BOLIDEN KOKKOLA OY

Sample Name : CoPR1-sakka 1. 180309 klo09:27 ilman ultraa

Source type : Co sakka

d (0.1) : 6.753 d (0.2) : 9.250 d (0.5) : 15.464 d (0.8) : 24.523



KUVIO 7. Raekokojakauma, kun prosessi toimii normaalisti.

Kuvio 7 kuvaa sakkanäytteen raekokojakaumaa, kun prosessi toimii normaalisti ja jakauma on testattu ilman ultraa. Näytesarjan muuttujana on potentiaali. Koehetkellä potentiaali oli -510 mV. Merkintä d (0,1) : 6.753 tarkoittaa, että 10 % näytteessä olevista partikkeleista on kokoa $6,753 \mu\text{m}$ tai pienempää.

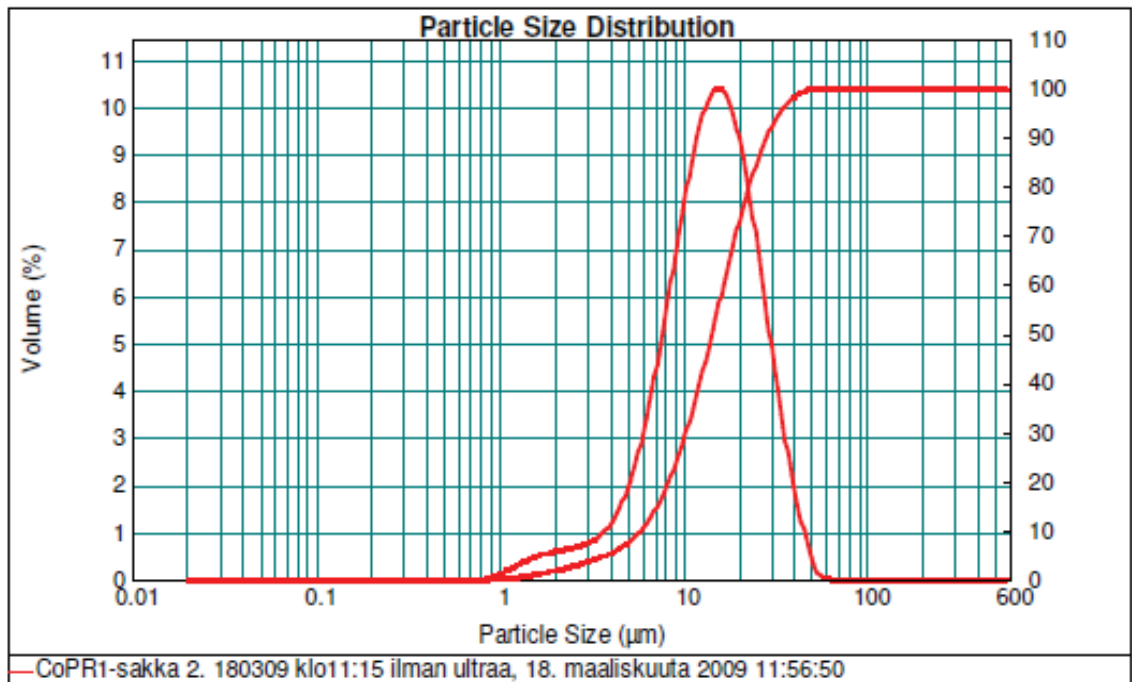
Measurement date and time : 18. maaliskuuta
2009 11:56:50

Laboratorio
BOLIDEN KOKKOLA OY

Sample Name : CoPR1-sakka 2. 180309 klo11:15 ilman ultraa

Source type : Co sakka

d (0.1) : 5.908 d (0.2) : 8.394 d (0.5) : 14.375 d (0.8) : 22.974



KUVIO 8. Raekokojakauma, kun potentiaalia nostettu alkuperäisestä.

Kuvio 8 kuvaa partikkelikokojakaumaa ilman ultraa ja potentiaali muutettuna arvoon -495 mV.

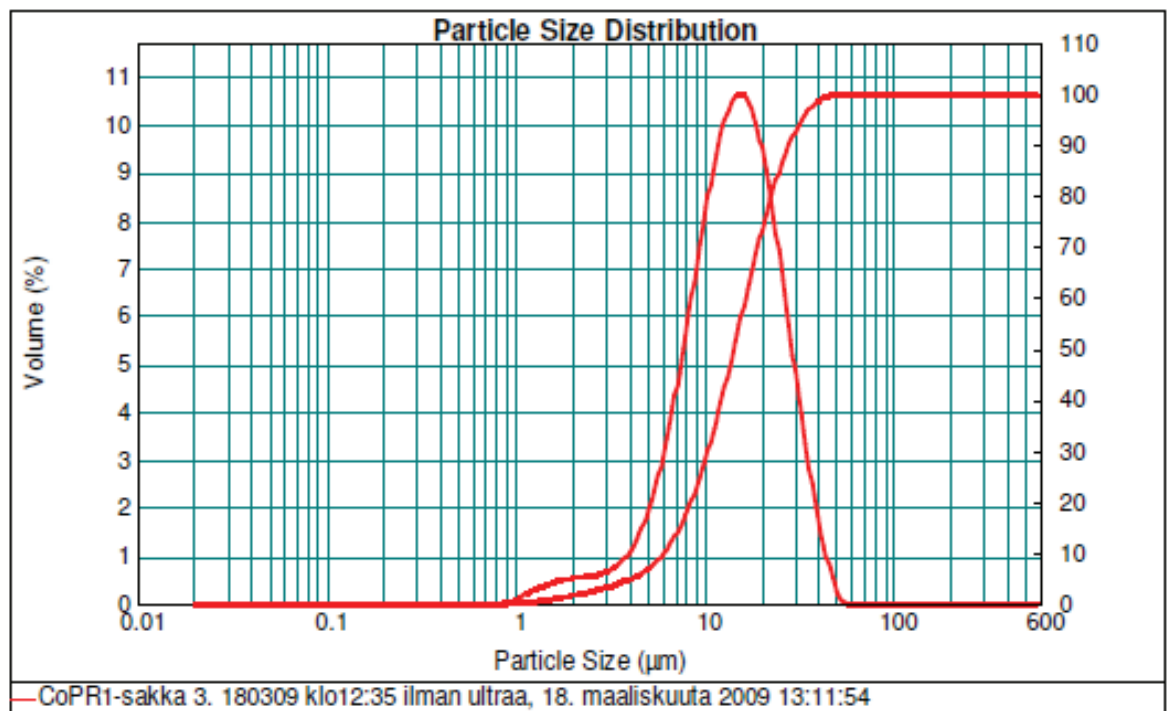
Measurement date and time : 18. maaliskuuta
2009 13:11:54

Laboratorio
BOLIDEN KOKKOLA OY

Sample Name : CoPR1-sakka 3. 180309 klo12:35 ilman ultraa

Source type : Co sakka

d (0.1) : 6.138 d (0.2) : 8.527 d (0.5) : 14.357 d (0.8) : 22.699



KUVIO 9. Raekokojakauma, kun potentiaalia laskettu alkuperäisestä.

Kuvio 9 kuvaa raekokojakaumaa ilman ultraa ja potentiaali on arvossa -530 mV.

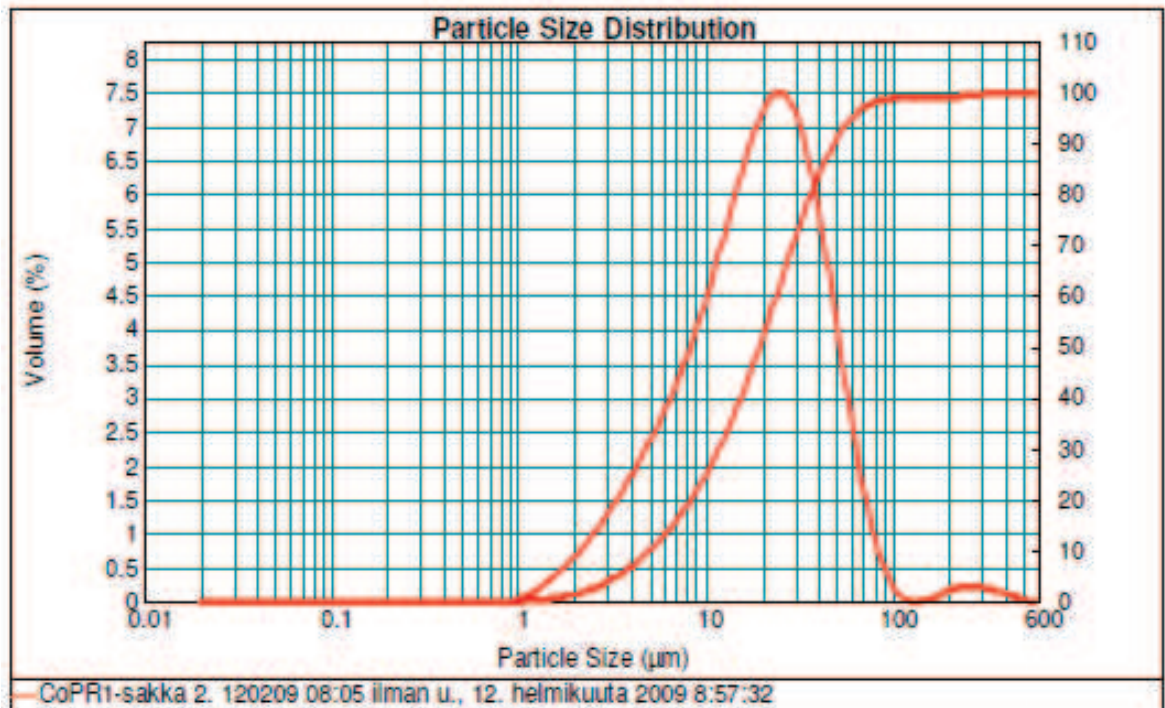
Measurement date and time : 12. helmikuuta
2009 8:57:32

Laboratorio
BOLIDEN KOKKOLA OY

Sample Name : CoPR1-sakka 2. 120209 08:05 ilman u.

Source type : Co sakka

d (0.1) : 5.045 d (0.2) : 8.368 d (0.5) : 19.386 d (0.8) : 36.582



KUVIO 10. Raekokojakauma, kun prosessi toimii normaalisti.

Kuvio 10 kuvaa raekokojakaumaa ilman ultraa, kun muuttujana on arseenikerroin. Tilanne on normaali, ja kertoimena on 40 %.

Laboratorio
BOLIDEN KOKKOLA OY

Sample Name : CoPR1-sakka 2. 120209 10:15 ilman ultraa

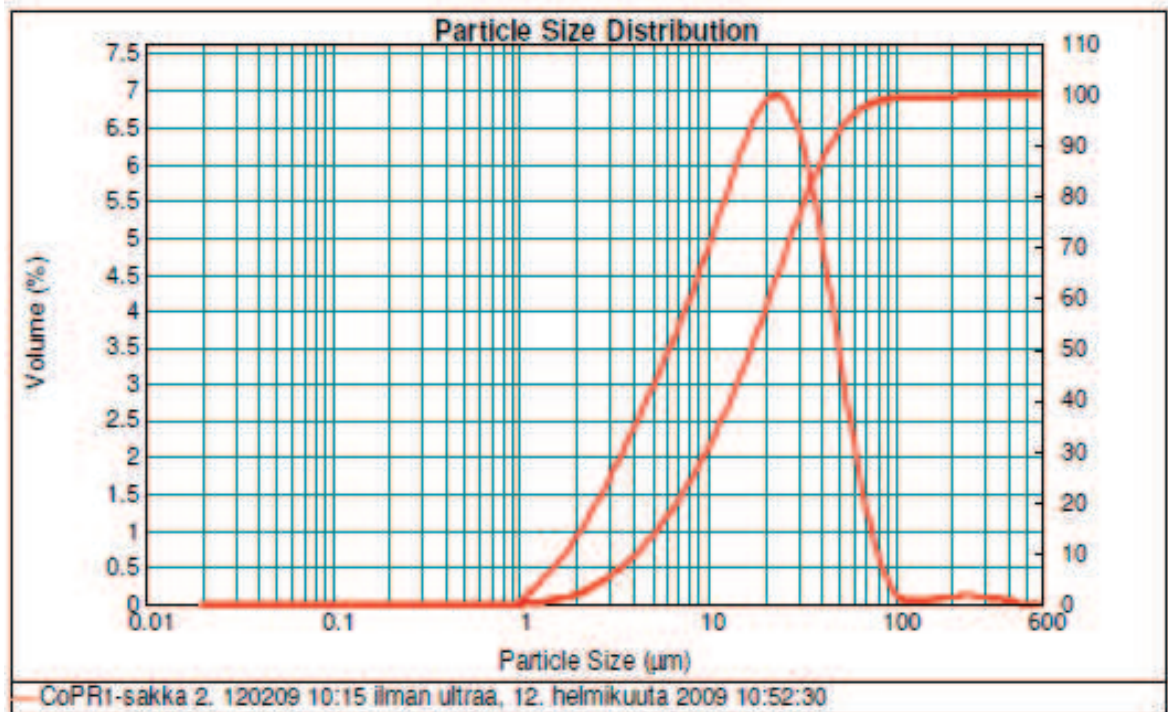
Source type : Co sakka

d (0.1) : 4.183

d (0.2) : 6.854

d (0.5) : 16.878

d (0.8) : 33.395



KUVIO 11. Raekokojakauma, kun arseenikerrointa nostettiin.

Kuvio 11 kuvaa partikkelikokojakaumaa ilman ultraa, kun muuttujana on arseenikerroin, joka asetettiin arvoon 60 %.

Kuvioihin merkittyjen raekokojen ja kuvioissa olevien käyrien mukaan raekokoihin ei pysy vaikuttamaan potentiaalia muuttamalla, mutta suhteellisella arseenimäärän muutoksella kyllä. Nämä tulokset näkyvät selkeästi taulukoista 1 ja 2.

TAULUKKO 1. Raekoot kun muuttujana oli potentiaali

potentiaali / mV	partikkelin koko / mikrometriä			
	d (0,1)	d (0,2)	d (0,5)	d (0,8)
-495	5,9	8,4	14,4	23,0
-510	6,8	9,3	15,5	24,5
-530	6,1	8,5	14,4	22,7

TAULUKKO 2. Raekoot kun muuttujana arseenikerroin

arseenikerroin / %	partikkelin koko / mikrometriä			
	d (0,1)	d (0,2)	d (0,5)	d (0,8)
40	5,0	8,4	19,4	36,6
60	4,2	6,9	16,9	33,4

Kemiallisten analyysien tulokset näkyvät liitteissä 1 ja 2.

6 JOHTOPÄÄTÖKSET

Tutkimuksen (Suorsa & Näsi 2002, 5) mukaan etenkin arseenin lisäys nopeuttaa saostumisreaktiota huomattavasti. Tässä kokeessa saatiin vastaavasti tulokseksi, että raekokoko saatiin arseenin suhteellisen määrän 40 %:sta 60 %:iin lisäyksellä pienenemään n. 13 % raemäärällä $d(0,5)$ (kuviot 10 ja 11). Tämä tarkoittaa merkittävää raekoon muutosta, mutta tämä tutkimus ei vielä kerro selkeästi siitä, mitä muita muutokseen vaikuttavia seikkoja on olemassa. Tässä kokeessa ei saatu potentiaalinen muutoksella aikaan merkittäviä raekoon muutoksia (kuvio 7, 8 ja 9). Tarkempi analysointi edellyttäisi uusia koesarjoja.

Kemiallisia muutoksia katsottaessa kiinnitettiin huomiota etenkin antimonin (Sb) ja germaniumin (Ge) pitoisuuksien muutoksiin. Germanium ja antimoni aiheuttavat elektrolyysissä sinkin takaisinliukenemistä alentaen virtahtyösuhdetta. Nämä tulokset olivat kiinnostavia, koska niiden saostumisreaktioita ei tarkasti tunneta. Niissä ei tapahtunut merkittäviä muutoksia.

Tuloksilla saatiin kuitenkin varmuus siitä, että alkuperäisen suunnitelman mukaista jatkuvatoimista partikkelikokoanalyysointia (Mettler Toledo, Lasentec) ei kannata hankkia vielä näiden tulosten perusteella. Hankinta edellyttäisi tarkempaa tutkimista raekokoon vaikuttavista tekijöistä.

Tutkimuksessa ongelmana oli näytteiden ottoon kuluva aika, yhteensä n. 4–5 h, jona aikana prosessin pitäminen täysin samassa tilassa oli vaikeaa. Lisäksi olisi täytynyt päästä mittaamaan sakan raekokoja sillä tavalla, että prosessiin tehdyn muutoksen jälkeen olisi voitu odottaa niin kauan ennen näytteenottoa, että muutoksen aiheuttama reaktio olisi näkynyt kierrätettävässä sakassa. Nyt odotettiin vain sen aikaa, n. 1 h, että muutos oli ehtinyt vaikuttaa ensimmäiseen koboltpoistoreaktoriin.

Koetta voisi jatkaa tekemällä tarkempi analyysi syöttöliuoksesta vaikka kaasukromatografiilla, jolla pystyisi näkemään mahdollisten hiilivetyjen määrän sekä muiden vielä tuntemattomien aineiden määrät. Hiilivetyjä pääsee liuoksien joukkoon esimerkiksi sakeuttimien harakoneikkojen öljyvuodoista.

LÄHTEET

Julkaistut

Näsi, Jari, Sorsa, Aki. 2002. Jatkuvatoimisen liuospuhdistuksen pilot-prosessin mallinnus ja prosessikehitys, raportti B No 36.

Saatavissa: <http://herkules.oulu.fi/isbn9514275411/isbn9514275411.pdf> . Luettu 5.10.2009.

.Prosessikuvaus. Saatavissa:

<http://www.boliden.com/www/bolidense.nsf/DCF92B4A139E3756C1256D9600213F86/EB0BE64732BDBF1CC125720D0031658B?OpenDocument>. Luettu 5.10.2009.

Julkaisemattomat

Epäpuhtauksien vaikutus prosessiin. Laatu järjestelmä. Puhdistamo. Boliden Kokkola Oy.

Prosessinohjausjärjestelmä. Procon. Puhdistamo. Boliden Kokkola Oy.

Prosessiohjeet. Laatu järjestelmä. Boliden Kokkola Oy. Puhdistamo.

Talonen 2001. OKLAN:n kobolttinpoiston koulutus.

Haastattelu

Rimpioja Annika 24.9.2009, henkilökohtainen tiedonanto.

LIITE 1. Kemiallinen analyysi, muuttujana potentiaali

Co-poiston sakanmuod. selv.koe

Muuttujana potentiaali 1. -510 mV
2. -495 mV
3. -530 mV

Näytteenoton 9:27
kellonajat 11:15
12:35

Näyte/koe 18.3.2009

	Fe	Co	Ni	Cu	Ge	As	Sb	Mg	Al	Si	Cl	Ca	Cd	Cu liuk
	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	g/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l
CoPR-syöttö1.1	16	14	13	304	0,21	98	0,15	14,8	11	52	145	456	316	279
CoPR-syöttö1.2	15	14	12	346	0,21	82	0,16	14,7	9	52	144	456	315	316
CoPR-syöttö1.3	15	14	12	344	0,20	81	0,16	14,6	8	51	139	452	312	311

	Fe	Co	Ni	Cu	Ge	As	Sb	Zn	
	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	g/l	punnittu om. paino
COPR koen.1.	17	2,9	2,5	0,20	0,06	0,36	0,06	145	g/l
COPR koen.2.	18	5,8	3,5	0,23	0,07	0,35	0,06	150	1418
COPR koen.3.	16	1,9	2,0	0,14	0,04	0,25	0,07	148	1429
									1417

	Keskiraekoko	Co	Ni	Cu	Ge	As	Sb	Zn	Al	Si	Ca	Pb	Cd	Mn	S
	µm	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%
Co-poisto sakan muod. koe 1	15,5	2,6	3,4	49	0,009	13,4	0,022	7,2	1,1	0,08	<0,01	1,7	0,19	0,15	3,2
Co-poisto sakan muod. koe 2	14,4	2,5	3,4	49	0,009	13,6	0,021	7,1	1,1	0,08	<0,01	1,7	0,19	0,15	3,5
Co-poisto sakan muod. koe 3	14,4	2,8	3,5	52	0,010	14,2	0,021	5,9	1,1	0,08	<0,01	1,8	0,20	0,08	3,0

Prosonilta kerätyt seurantalulukset	Copr kup. pit.	sup. ajonop.	As-syöttö	Copr1 pot.	Copr1 pulv.syöt.	Copr1 lämpöt.
	mg/l	m ³ /h	g/m ³	mV	kg/h	°C
	269	380	86	511	178	74
	194	386	73	495	164	74
	264	390	81	530	184	74

LIITE 2. Kemiallinen analyysi, muuttujana arseenikerroin

Co-poiston sakanmuod. selv.koe	Muuttujana arseenikerroin	1. 40%	Näytteenoton	8:05
		2. 60%	kellonajat	10:15
		3. 60%		11:20
		4. 40%		12:45
Näyte/koe 12.2.2009				

	Fe	Co	Ni	Cu	Ge	As	Sb	Mg	Al	Si	Cl	Ca	Cd	Cu liuk
	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	g/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l
CoPR-syöttö1.1	6,9	18	20	496	0,16	122	0,13	14,6	8	62	167	460	251	442
CoPR-syöttö1.2	7,3	18	20	519	0,16	160	0,12	14,6	9,2	63	173	455	251	465
CoPR-syöttö1.3	7,4	18	20	509	0,17	151	0,12	14,4	8,7	64	168	456	250	467
CoPR-syöttö1.4	7,6	18	20	517	0,16	127	0,12	14,4	10	63	127	454	249	471

	Fe	Co	Ni	Cu	Ge	As	Sb	Zn	
	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	g/l	punnittu om. paino
	g/l								
COPR koen.1	6,6	2,2	3,2	1,1	0,02	1,1	0,06	149	1402
COPR koen.2	7	2,1	3,3	0,96	0,02	1,2	0,07	153	1409
COPR koen.3.	7,4	2	3,2	1,3	0,02	1,4	0,07	151	1394
COPR koen.4.	7,4	2,2	3,5	2,1	0,02	1,4	0,07	155	1386

	Keskiraekoko	Co	Ni	Cu	Ge	As	Sb	Zn	Al	Si	Ca	Pb	Cd	Mn	S
	µm	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%
Co-poiston sakanmuod.koe 1	19,4	2,8	3	53	0,003	13,8	0,026	5,3	0,73	0,12	<0,01	1,8	0,49	0,06	1,5
Co-poiston sakanmuod.koe 2	16,9	2,9	3	54	0,002	14,8	0,026	4,4	0,78	0,12	<0,01	1,9	0,48	0,03	0,89
Co-poiston sakanmuod.koe 3	19	2,7	3,1	53	0,002	14,6	0,025	5,2	0,71	0,1	<0,01	1,8	0,46	0,08	1,8
Co-poiston sakanmuod.koe 4	18,6	2,9	2,9	55	0,003	14,9	0,026	4,3	0,72	0,1	<0,01	1,7	0,48	0,04	1,1

Prosonilta kerätyt seurantatulokset	Copr kup. pit.	sup. ajonop.	As-syöttö	Copr1 pot.	Copr1 pulv.syöt.	Copr1 lämpöt.
	mg/l	m ³ /h	g/m ³	mV	kg/h	°C
	402	351	110	495	310	73
	394	343	142	515	311	73
	398	344	141	520	302	73
	403	360	108	508	321	73

LIITE 3. Raekokojakauma ultralla, potentiaali -510 mV



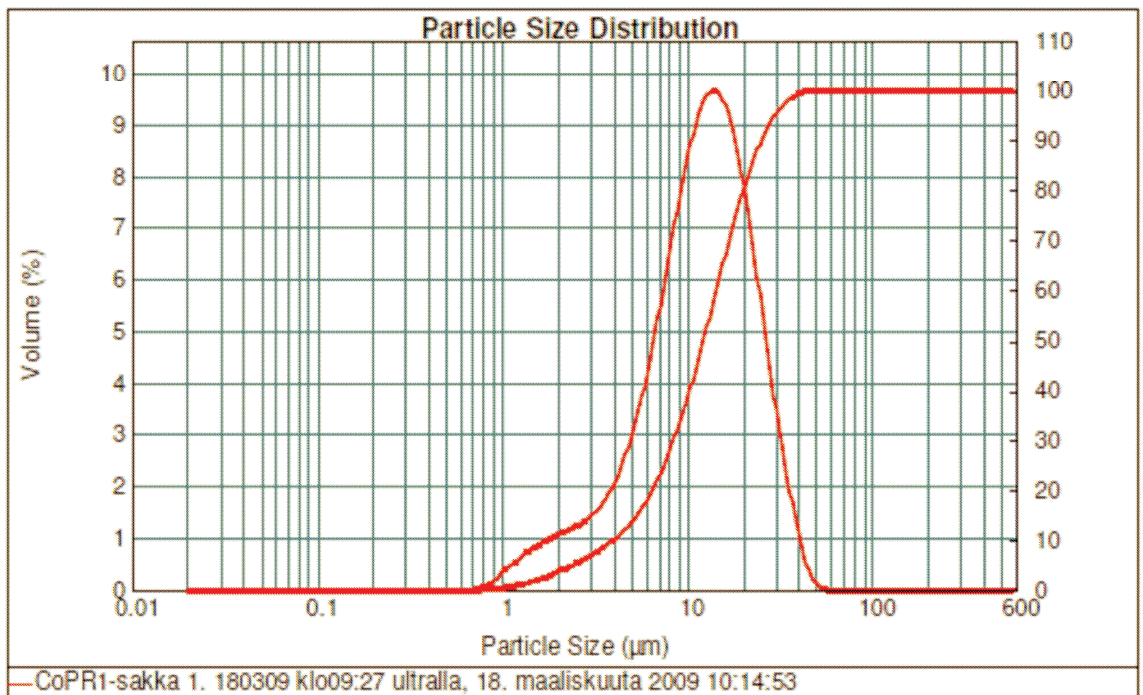
Measurement date and time : 18. maaliskuuta
2009 10:14:53

Laboratorio
BOLIDEN KOKKOLA OY

Sample Name : CoPR1-sakka 1. 180309 klo09:27 ultralla

Source type : Co sakka

d (0.1) : 4.050 d (0.2) : 6.558 d (0.5) : 12.278 d (0.8) : 20.219



LIITE 4. Raekokojakauma ultralla, potentiaali -495 mV



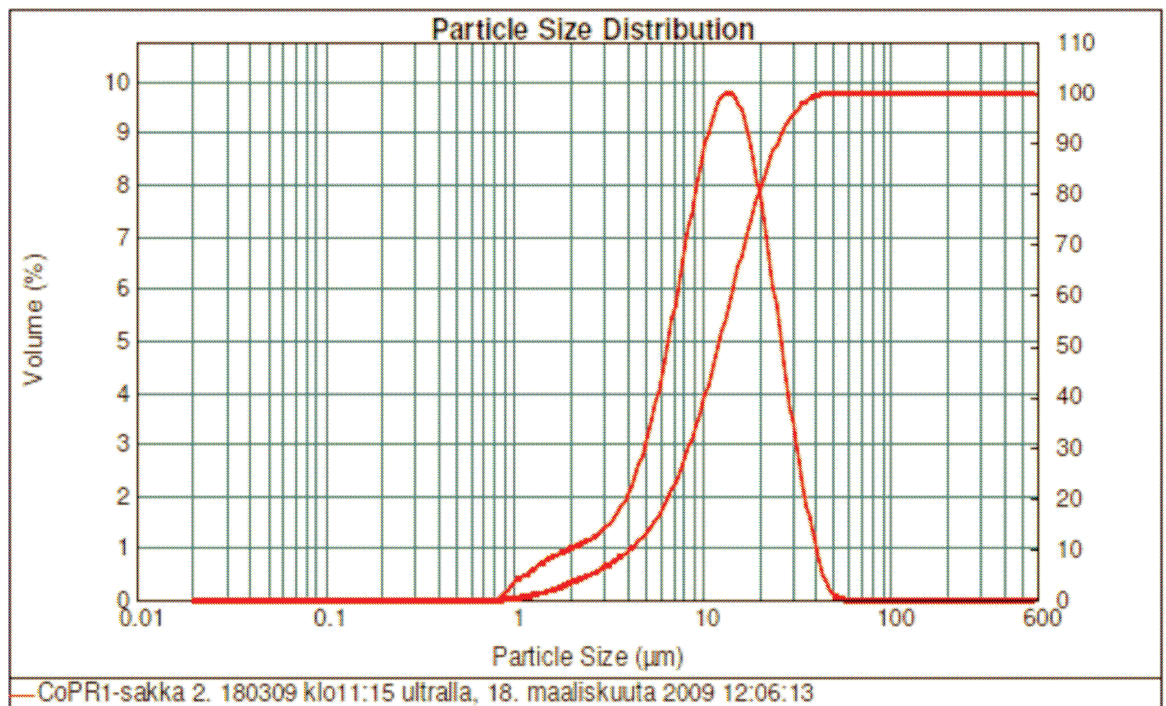
Measurement date and time : 18. maaliskuuta
2009 12:06:13

Laboratorio
BOLIDEN KOKKOLA OY

Sample Name : CoPR1-sakka 2. 180309 klo11:15 ultralla

Source type : Co sakka

d (0.1) : 4.237 d (0.2) : 6.660 d (0.5) : 12.263 d (0.8) : 20.094



LIITE 5. Raekokojakauma ultralla, potentiaali -530 mV



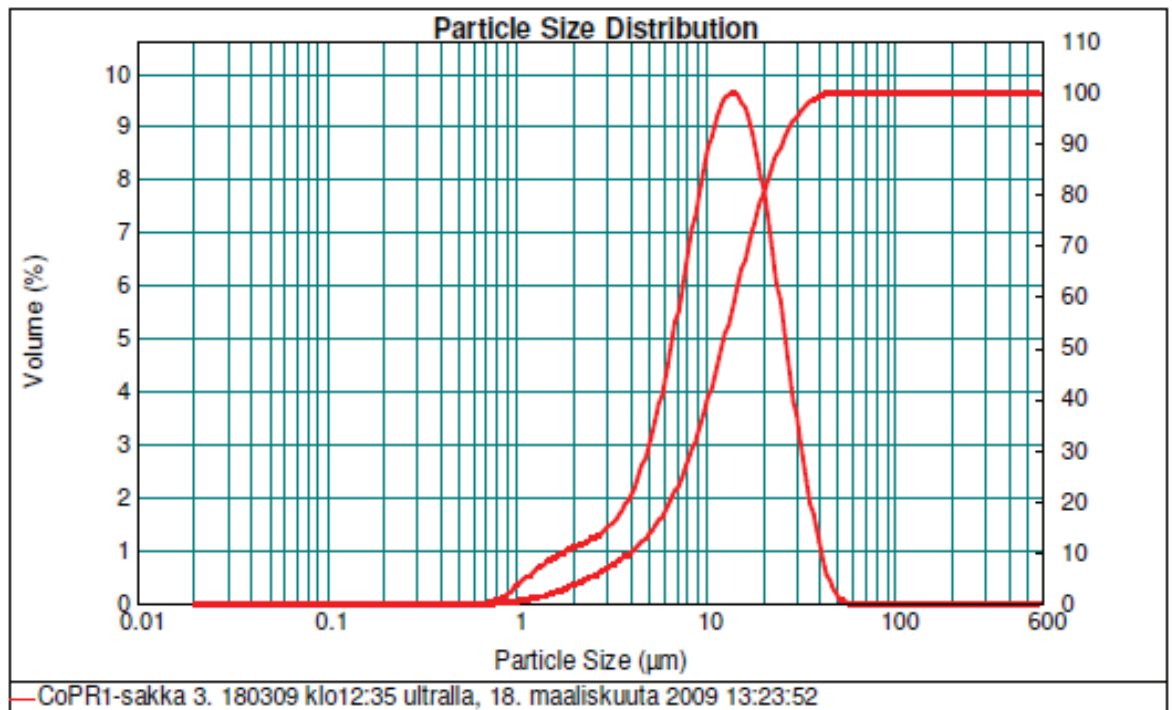
Measurement date and time : 18. maaliskuuta
2009 13:23:52

Laboratorio
BOLIDEN KOKKOLA OY

Sample Name : CoPR1-sakka 3. 180309 klo12:35 ultralla

Source type : Co sakka

d (0.1) : 4.072 d (0.2) : 6.574 d (0.5) : 12.296 d (0.8) : 20.262



LIITE 6. Raekokojakauma ultralla, arseenikerroin 40 %



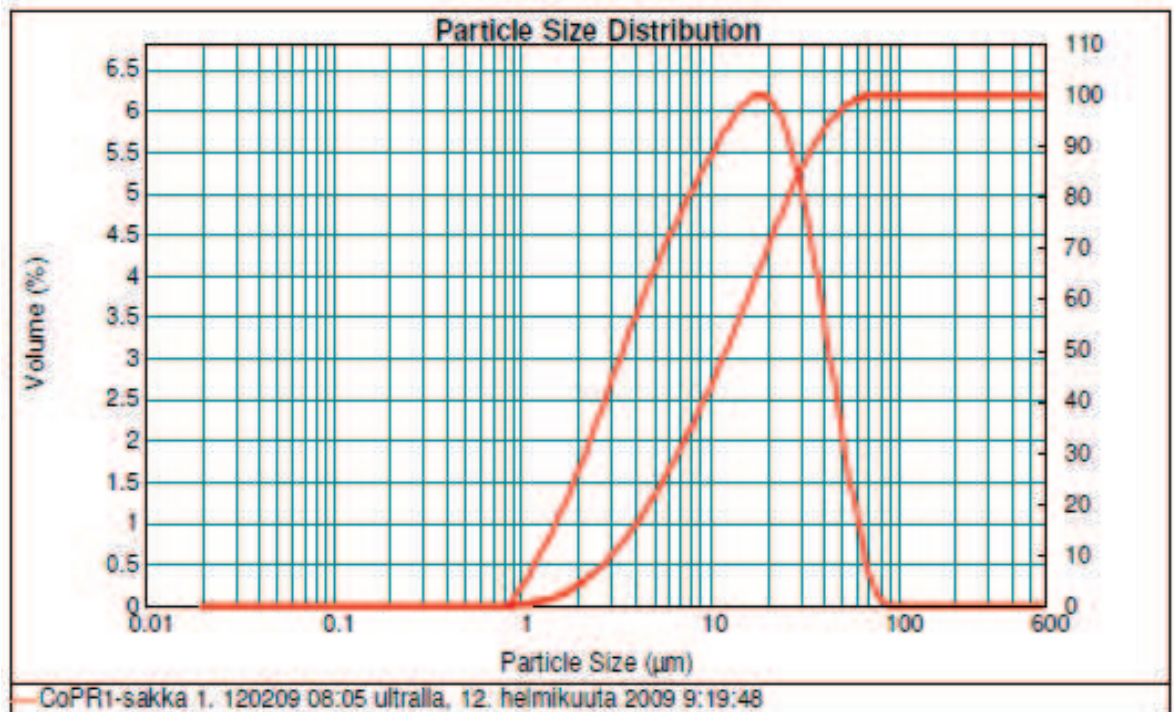
Measurement date and time : 12. helmikuuta 2009 9:19:48

Laboratorio
BOLIDEN KOKKOLA OY

Sample Name : CoPR1-sakka 1. 120209 08:05 ultralla

Source type : Co sakka

d (0.1) : 3.034 d (0.2) : 4.788 d (0.5) : 12.221 d (0.8) : 26.175



LIITE 7. Raekokojakauma ultralla, arseenikerroin 60 %



Measurement date and time : 12. helmikuuta
2009 11:00:33

Laboratorio
BOLIDEN KOKKOLA OY

Sample Name : CoPR1-sakka 2. 120209 10:15 ultralla

Source type : Co sakka

d (0.1) : 3.030 d (0.2) : 4.766 d (0.5) : 11.985 d (0.8) : 25.663

