



Satakunnan ammattikorkeakoulu  
Satakunta University of Applied Sciences

JONNA PIISI

# **Ioninvaihdon hyödyntäminen nikke- lijäämien erottamiseen ammonium- sulfaattiliuoksesta**

Pilottimittakaavan tutkimus prosessikehitys-  
kohteeseen

ENERGIA- JA YMPÄRISTÖTEKNIIKAN  
TUTKINTO-OHJELMA  
2024

## TIIVISTELMÄ

Piisi, Jonna: Ioninvaihdon hyödyntäminen nikkelijäämien erottamiseen ammoniumsulfaattiliuoksesta: Pilottimittakaavan tutkimus prosessikehityskohteen

Opinnäytetyö, AMK

Energia- ja ympäristötekniikan tutkinto-ohjelma

Helmikuu 2024

Sivumäärä: 35 + 2

Tässä työssä tutkittiin ioninvaihtoprosessia nikkelin poistoon Norilsk Nickel Harjavallan prosessiliuoksesta. Tutkimuksen tarkoituksena oli tutkia ioninvaihdon mahdollisuuksia toimia vaihtoehtoisena erotusprosessina käytössä olevan saostusprosessin tilalle. Tavoitteena oli tuottaa vertailukelpoisia tuloksia, joita voitaisiin mahdollisesti hyödyntää tehdasmittakaavan ioninvaihtolaitteistoa suunniteltaessa.

Nikkelipulverin valmistukseen käytetään pelkistysprosessia, jonka sivutuotteena muodostuu ammoniumsulfaattia. Pelkistymättä jäänyt nikkeli näkyy loppuliuoksen (ammoniumsulfaattiliuoksen) nikkelpitoisuudessa. Prosessin tilan mukaan loppuliuoksen nikkelpitoisuus vaihtelee.

Tällä hetkellä loppuliuoksen nikkeli poistetaan saostamalla. Saostusprosessi kuitenkin aiheuttaa merkittävän työterveys ja -turvallisuusriskin prosessin käyttämän reagenssin vuoksi. Prosessiturvallisuuden ja ympäristöystävällisyyden parantamiseksi vaihtoehtoista erotusmenetelmää on suunniteltu ja menetelmäksi on valikoitunut ioninvaihtoprosessi, sillä Norilsk Nickel Harjavallassa tehdyt ioninvaihtomenetelmän tutkimukset ovat olleet lupaavia.

Tässä työssä rakennettiin tehdasolosuhteisiin pilottilaitteisto. Tutkimus toteutettiin sillä hetkellä vallitsevissa prosessiolosuhteissa. Tutkimuksessa käytettiin heikkoa kationinvaihtajaa. Tavoitteena oli saavuttaa alle 50 mg/l nikkelpitoisuus ioninvaihtimen jälkeen. Pilotointi sisälsi neljä ioninvaihtoprosessin mukaista koeajoa. Ioninvaihdin ladattiin nikkelillä syöttämällä loppuliuosta. Latauksen jälkeen nikkeli poistettiin ioninvaihtimesta regeneroimalla se hapolla alkuperäiseen muotoonsa. Kolonni huuhdeltiin, jonka jälkeen uusi koeajo voitiin suorittaa. Eri prosessivaiheista kerättiin näytteitä, joista ioninvaihtimen toimintaa seurattiin. Tuloksissa keskityttiin erityisesti siihen, kuinka hyvin ioninvaihdin pystyy sitomaan itseensä nikkeliä latausjakson aikana.

Rakennettua laitteistoa jouduttiin parantelemaan, mutta koeajot kohtasivat siitä huolimatta tulosten luotettavuuteen vaikuttaneita haasteita. Kuitenkin tulokset osoittivat, että prosessiliuoksesta oli mahdollista poistaa nikkeliä ioninvaihtomenetelmällä. Liuoksen joukossa oli hyvin paljon suodattamatta jäänyttä nikkelipulveria, joka aiheuttaisi haasteita tehdasmittakaavaan siirryttäessä. Työn lopputuloksena todettiin, että 5 BV/h voisi olla optimi syöttönopeus, mutta tutkimuksia on jatkettava prosessiuudistuksen toteuttamiseksi.

Avainsanat: kemian perusteellisuus, prosessitekniikka, erotusmenetelmät, ioninvaihto, kationinvaihto

## ABSTRACT

Piisi, Jonna: The removal of nickel from ammonium sulphate solution using ion exchange: Pilot scale study for process renewal purposes

Bachelor's thesis

Degree program in Energy and Environmental Engineering

February 2024

Number of pages: 35 +2

This thesis studied ion exchange to remove nickel from Norilsk Nickel Harjavalta process solution. The purpose was to study the possibilities of ion exchange for being an alternative separation process to the process in use. For process renewal purposes, this research focused on establishing comparable results which meant that potentially these results could be utilized in the design of larger scale ion exchange process.

A reduction process is used to manufacture nickel powder which produces ammonium sulphate as a byproduct. Nickel that has not reduced in the process stays in the final solution (ammonium sulphate solution). Depending on the process stability, the nickel content of the final solution fluctuates.

Currently, nickel is removed from the final solution by precipitation process. Precipitation process causes significant health and safety risk due to the reagent used. Process safety and environmental aspects have been the foundation to push through the studies for alternative processes to precipitation and the solution could be ion exchange. Norilsk Nickel Harjavalta has done its own studies towards the ion exchange resin used in this thesis and the results have been promising.

This work was done under prevailing conditions as the pilot equipment, including the column, piping, and a filter, was built in factory conditions. This study used a weak acid cation exchanger, and the target was to reduce the final solution's nickel to under 50 mg/l. Pilot included four test-drives where one cycle of ion exchange process was carried out. In the exhaustion phase, the final solution was fed into the ion exchanger and the resin absorbed nickel purifying the ammonium sulphate solution. Ion exchanger was regenerated to its initial state using sulphuric acid. The column was flushed before a new cycle. This study focused on how much nickel ion exchanger can absorb during exhaustion.

The equipment had design problems and needed to be improved. Problems didn't go away, and the reliability of the results suffered. Despite the troubles, the results show that was possible to remove nickel from said process solution using ion exchange. Based on the results, the optimum flow rate could be 5 BV/h. As the result of this thesis the studies towards ion exchange were highly recommended to carry out the process renewal.

Keywords: raw chemical industry, process engineering, separation methods, ion exchange, cation exchange

## ALKUSANAT

Kiitokset työn toimeksiantajalle Norilsk Nickel Harjavallalle mielenkiintoisesta opinnäytetyön aiheesta. Norilsk Nickel Harjavallan tutkija Janne Tammiselle ja Satakunnan ammattikorkeakoulun laboratorioinsinööri Tapio Toukoselle kiitokset työn ohjaamisesta. Lisäksi kiitokset veljelleni hänen antamastaan tuesta koko opinnäytetyöprosessin aikana.

# SISÄLLYS

1 JOHDANTO .....	7
2 NORILSK NICKEL HARJAVALTA OY .....	8
2.1 Pelkistäminen .....	8
2.1.1 Sulfidisaostus .....	9
3 IONINVAIHTO .....	10
3.1 Ioninvaihtohartsit .....	11
3.1.1 Kationinvaihtajat .....	12
3.1.2 Anioninvaihtajat .....	12
3.2 Selektiivisyys ja ioninvaihtokapasiteetti .....	13
4 IONINVAIHTOPROSESSI .....	15
4.1 Latausjakso .....	15
4.2 Elvytysjakso .....	15
4.2.1 Myötävirtaelvytys .....	16
4.2.2 Vastavirtaelvytys .....	17
5 PROSESSISUUREIDEN MITTAUSTEKNIikka .....	17
5.1 Lämpötilamittaus .....	18
5.2 Painemittaus .....	19
5.3 Virtausmittaus .....	20
6 IONINVAIHTOPILOTTI .....	21
6.1 Tausta ja tavoite .....	22
6.2 Laitteisto .....	22
6.2.1 Käytetty hartsi .....	23
6.3 Tutkimussuunnitelma .....	24
6.4 Näytteet .....	25
7 TULOKSET .....	26
7.1 Lataus .....	27
7.1.1 Koeajo 1 .....	27
7.1.2 Koeajo 2 .....	29
7.1.3 Koeajo 3 .....	30
7.1.4 Koeajo 4 .....	32
7.2 Regenerointi .....	34
7.3 Huuhtelut .....	36
8 YHTEENVETO .....	37
LÄHTEET .....	40
LIITE 1: REGENEROINNIN TULOKSET .....	42

LIITE 2: HUUHTELUIDEN TULOKSET .....	43
--------------------------------------	----

## 1 JOHDANTO

Työn tarkoituksena oli tutkia ioninvaihdon mahdollisuuksia poistaa nikkeliä Norilsk Nickel Harjavallan (NNH) prosessiliuoksesta. Työ toteutettiin pelkistämön osastolle, jossa pelkistysprosessin sivutuotteena syntyy ammoniumsulfaattia  $((\text{NH}_4)_2\text{SO}_4)$ . Pelkistymättä jäänyt nikkeli jää loppuliuokseen (ammoniumsulfatiliuos), josta se on poistettava. Tällä hetkellä loppuliuoksesta nikkeli poistetaan saostamalla.

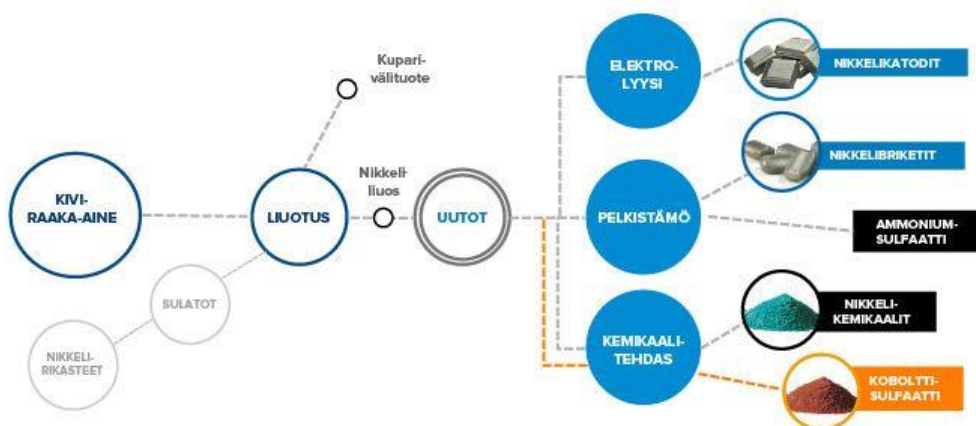
Saostusprosessin merkittävimpanä haittana on sen käyttämä reagenssi, natriumvetysulfidi ( $\text{NaHS}$ ). Natriumvetysulfidi on syövyttävä aine, jonka käsittely tehtaalla aiheuttaa merkittävän työturvallisuusriskin. Reagenssi muodostaa yhdessä rikkihapon kanssa saostuksen mahdollistavaa rikkivetykaasua ( $\text{H}_2\text{S}$ ). Häiriötilanteessa saostumatta jäänyttä myrkyllistä rikkivetykaasua voi päästä tuotantotilojen atmosfääriin, jolloin aiheutuu merkittävä työterveys ja -turvallisuusriski. Rikkivety on pistävän hajuinen kaasu, ja häiriötilanteen saostumatomat rikkivetykaasut aiheuttavat hajuhaittaa myös tehtaan lähialueilla. Mainittujen riskien vuoksi on perusteltua tutkia vaihtoehtoja erotusmenetelmää saostusprosessille. Ioninvaihdon toteutuminen ja niin ollen natriumvetysulfidista eroon pääseminen tarkoittaisi merkittävää parannusta Harjavallan tehtaan työturvallisuudessa, työhygieniassa sekä lähialueiden viihtyvyydessä.

Tutkimusta varten rakennettiin pilottilaitteisto, jolla tehtiin koeajoja käytännön prosessiolosuhteissa. Pilottilaitteisto sisälsi ioninvaihtokolonnin, johon täytettiin Lanxessin toimittamaa Lewatit MonoPlus TP 207-ioninvaihtohartsia. Koeajojen aikana kerättiin näytteitä, joiden analyysistä tarkasteltiin ioninvaihtimen toimintaa. Pilotoinnin onnistuessa työstä saatuja tietoja käytettäisiin prosessiuudistuksen suunnitteluun.

## 2 NORILSK NICKEL HARJAVALTA OY

Norilsk Nickel Harjavalta Oy jalostaa nikkelimetalleja sekä -kemikaaleja. Nikkelituotannon sivutuotteina Harjavallassa muodostuu koboltti- ja ammoniumsulfaattia. NNH kuuluu globaaliin Nornickel-konserniin.

Harjavallan jalostusprosessi on jaoteltu neljälle eri osastolle: liuottamo, pelkistämö, elektrolyysi ja kemikaalitehdas. Raaka-aine (nikkelikivi) liuotetaan kiintoainemuodosta vesiliuokseen, jonka jälkeen nikkelifraaktiosta erotetaan epäpuhtaudet uuttamalla. Puhdistetusta nikkelifraaktiosta valmistetaan nikkelimetalleja elektrolyysissä ja pelkistämöllä. Elektrolyysissä valmistetaan nikkelikatodeja, jotka myydään kokonaisina tai paloina. Nikkelikemikaalit ja kobolttisulfaatti jalostetaan tuotteiksi kemikaalitehtaalla. Pelkistämöllä valmistuu nikkelpulveria, jota myydään sellaisenaan tai briketoidaan tuotteeksi. Pelkistysprosessin sivutuotteena syntyy ammoniumsulfaattia, josta osa kierrätetään takaisin prosessiin ja osa myydään tuotteena. (Nornickel Harjavalta Oy, n.d.a; Nornickel Harjavalta Oy, n.d.b).



Kuva 1: Harjavallan jalostusprosessi (Nornickel Harjavalta Oy, n.d.b).

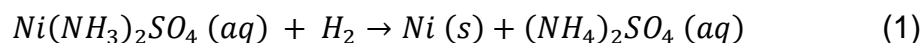
### 2.1 Pelkistämö

Pelkistämöllä valmistetaan nikkelpulveria panosprosessina, kun autoklaaviin syötetty nikkeli pelkistetään vetykaasun avulla. Täydelliseen pelkistysprosessiin kuuluvat ydinpanos sekä sitä seuraavat densifikaatiot, eli pelkistyspanokset.



Ensimmäinen pelkistys tehdään ydinpanoksen avulla, jolloin autoklaaviin syötetään ydinpanosliuos, joka sisältää nikkelisulfaattia, ammoniakkia, sekä katalyyttiliuosta. Katalyyttiliuos sisältää ensimmäisen pelkistyksen mahdollistavan katalyytin, sekä lisäaineita, jotka estävät mm. pulveripartikkelin agglomeroitumista eli muuttumista rakeiseksi. Ydinpanoksen pelkistyksessä muodostuu ydinpulveria, joka toimii ydintäjänä tuleville densifikaatioille, eli nikkelpulveri pelkistyy jo olemassa olevan pulverin päälle. (Koota & Jäpölä, 2015).

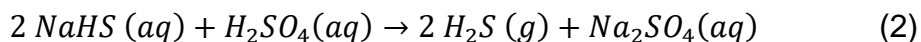
Densifikaatioihin käytettävä syöttöliuos valmistetaan puhdistetusta nikkeli- liuksesta, ammoniumsulfaattikiteistä sekä ammoniakista. Syöttöliuos lämmitetään ja ajetaan panoksittain autoklaaveihin. Jokaiseen densifikaatioon lisätään dispergointiainetta tehostamaan pelkistymistä. Ammoniakki neutraloi pelkistyksessä muodostuvan rikkihapon, ja loppuliuksena syntyy ammoniumsulfaattiliuosta. Pelkistys tapahtuu reaktioyhtälön (1) mukaisesti.



Pelkistyksessä muodostunut nikkelpulveri ja loppuliukseksi jäänyt ammoniumsulfaattiliuos erotetaan toisistaan laskeuttamalla ja suodattamalla. Nikkelpulveri myydään sellaisenaan tai briketoidaan koneellisesti. Ammoniumsulfaattiliuos puhdistetaan nikkelijäämistä sulfidisaostuksella. Puhdistetusta liuksesta valmistetaan ammoniumsulfaattikiteitä, joita hyödynnetään uudelleen prosessissa syöttöliuksen valmistuksessa tai myydään tuotteina asiakkaille. (Peltonen, 2022, s. 12–13).

### 2.1.1 Sulfidisaostus

Pelkistyksen loppuliuksesta (AMS-liuosta) poistetaan pelkistymättä jäänyt nikkeli sulfidisaostusprosessilla. Saostukseen käytetään natriumvetysulfidia (NaHS) ja rikkihappoa (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), sekä tarvittaessa ammoniakkia (NH<sub>3</sub>) nostamaan pH:ta. Natriumvetysulfidi reagoi rikkihapon kanssa reaktioyhtälön (2) mukaisesti vapauttaen rikkivetyä. (Lähde, 2015, s. 20).



Vapautunut rikkivety toimii saostimena liuenneille metalleille. Muodostuu metallisulfideja reaktioyhtälön (3) mukaisesti, jossa "Me" kuvastaa erilaisia metallikationeja. Täten poistettava nikkeli saa sulfidimuodon, jolloin se on muotoa NiS. Reaktiossa muodostuneet sulfidit erotetaan liuoksesta suotopuristimilla ja pienimpien partikkelien erottuminen liuoksesta varmistetaan kirkastussuotimilla.



Yhdistämällä reaktioyhtälöt (2) ja (3), saadaan sulfidisaostuksen kokonaisreaktioyhtälö (4). (Lähde, 2015, s. 20).



Reagenssina käytetty natriumvetysulfidi on syövyttävä, mädän kananmunan hajuinen kemikaali, joka muodostaa myrkyllistä rikkivetykaasua reagoidessaan happojen kanssa (Työterveyslaitos, 2022a). Rikkivety ( $\text{H}_2\text{S}$ ) on niin sanottu "hermomyrky", joka jo pienissä pitoisuuksissa ärsyttää silmiä ja hengitysteitä. Liiallisille pitoisuuksille altistuminen aiheuttaa vakavia hermostollisia oireita, tajuttomuutta, ja pahimmillaan kuoleman (Työterveyslaitos, 2022b). Natriumvetysulfidin käsittely tehtaalla aiheuttaa työturvallisuusriskin etenkin liuoskuorman purkutilanteessa. Häiriötilanteissa saostumatta jäänyt rikkivetykaasu voi päästä tuotantotiloihin aiheuttaen työterveys ja -turvallisuusriskin.

### 3 IONINVAIHTO

Ioninvaihto on yksi kromatografinen erotusmenetelmä. Kromatografisella erotusmenetelmällä tarkoitetaan ilmiötä, jossa aine jakautuu liikkuvan ja liikkumattoman (stationäärisen) faasin kesken. Liikkuvaa faasia kutsutaan eluentiksi,

joka voi olla neste- tai kaasumuodossa. Eluentin olomuodon mukaan erotusmenetelmät voidaan jakaa kaasu- ja nestekromatografiaan. Ioninvaihtokromatografia on nestekromatografian muoto, jossa eluenttina on vesiliuos ja stationäärifaasina funktionaalisista ryhmistä koostuva polymeeri, joka soveltuu ionien sitomiseen. (Lajunen & Saarinen, 1992, s. 118).

Ioninvaihdossa ionit vaihtuvat ioninvaihtajan ja eluentin kesken. Ioninvaihtoreaktio on palautuva, eli reversiibeli. Ioninvaihto tapahtuu reaktioyhtälön (5) mukaan vasemmalta oikealle samanmerkkisten ionien välillä. Ioninvaihtaja on mahdollista palauttaa alkuperäiseen muotoonsa reaktioyhtälön (5) mukaan oikealta vasemmalle erilaisten elvytyskemikaalin avulla. Ioninvaihtajat jaotellaan kationin- ja anioninvaihtajiin ioninvaihtoreaktiossa vaihtuvien ionien mukaan (Pihkala, 1998, s. 112–113).



, jossa

$\overline{[ ]}_r$  = ioninvaihtajaan sitoutunut ioni

$[ ](aq)$  = eluenttiin sitoutunut ioni

Luonnossa esiintyviä ioninvaihtajia ovat esimerkiksi erilaiset humusaineet ja savimineraalit. Aikaisemmin esimerkiksi juomaveden puhdistuksessa hyödynnettiin luonnon saviaineita muistuttavia keinotekoisia alumiinisilikaatteja ja zeoliitteja. Nykyisissä ioninvaihtajissa on synteettinen hartsi, joka sisältää happo- tai emäsryhmiä. (Lajunen & Saarinen, 1992, s. 118).

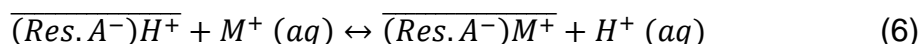
### 3.1 Ioninvaihtohartsit

Ioninvaihtohartsit koostuvat aktiivisista pallomaisista rakeista. Rakeet, eli hartsihelmet ovat halkaisijaltaan 0,04–1 mm. Yhdessä 1 mm rakeessa on n.  $10^8$  aktiivista kohtaa. (Pihkala, 1998, s. 112). Ioninvaihdossa hartsi absorboi itseensä polaarisia liuottimia (kuten vettä), joka aiheuttaa hartsin turpoamisen. Tällöin hartsissa kehittyy sisäinen osmoottinen paine, joka ehkäisee liuottimen

lisämuutoksia ollessaan tasapainotilassa. Tällöin tapahtuu itse ioninvaihtoreaktio, joka muuttaa hartsin ionitilaa. (Harland, 1994, s. 91–92).

### 3.1.1 Kationinvaihtajat

Kationinvaihtajat sisältävät vetyioneja ( $H^+$ ), jotka vaihtuvat samanarvoisiin positiivisiin ioneihin, eli kationeihin. Yhdenarvoiset kationit korvaavat yhden vetyionin, kahdenarvoiset kationit kaksi vetyionia ja niin edelleen. (Pihkala, 1998, s. 112–113). Kationinvaihtajien hartsiin on liitetty jokin happoryhmä, esimerkiksi  $-SO_3H$  tai  $-COOH$ . Kationinvaihtajat luokitellaan hapon voimakkuuden mukaan vahvoihin ja heikkoihin kationinvaihtajiin. Kationinvaihto tapahtuu reaktioyhtälön (6) mukaisesti vasemmalta oikealle. (Lajunen & Saarinen, 1992, s. 119).



, jossa

$\overline{(Res.A^-)} = \text{ioninvaihtohartsi}$

$H^+ = \text{hartsista vesiliuokseen vaihtuva vetyioni}$

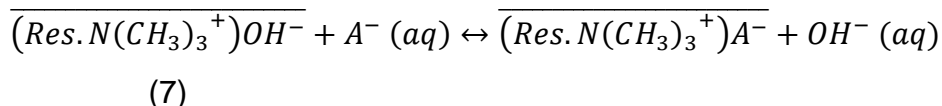
$M^+ = \text{vesiliuoksesta hartsiin vaihtuva kationi}$

Kationinvaihtajat elvytetään alkuperäiseen muotoonsa käyttäen esimerkiksi suolahappoa (HCl) tai rikkihappoa ( $H_2SO_4$ ). Tällöin ioninvaihtoreaktio on päinvastainen, eli ioninvaihtoreaktio (6) tapahtuu vasemmalta oikealle.

### 3.1.2 Anioninvaihtajat

Anioninvaihtajat sisältävät hydroksidi-ioneja ( $OH^-$ ), jotka vaihtuvat negatiivisesti varautuneisiin ioneihin, eli anioneihin. Yhden arvoiset anionit korvaavat yhden hydroksidi-ionin ( $OH^-$ ), kaksi hydroksidi-ionia ( $2 OH^-$ ) korvaavat kaksi anionia ja niin edelleen. (Pihkala, 1998, s. 112–114). Anioninvaihtajien hartsit sisältävät jonkin amiiniryhmän, esimerkiksi  $-N(CH_3)_3OH$ ,  $-NH(CH_3)_2OH$  tai  $-NH_2(CH_3)OH$ . Anioninvaihtajat jaotellaan heikkoihin ja vahvoihin emäksiin riippuen hartsin voimakkuudesta. Anioninvaihtoa voidaan kuvata

reaktioyhtälön (7) mukaisesti. (Lajunen & Saarinen, 1992, s. 120). Anioninvaihtajat voidaan elvyttää lipeällä (NaOH), jolloin ioninvaihtoreaktio (7) on päinvastainen.



, jossa

$\overline{(Res.N(CH_3)_3^+)}$  = ioninvaihtoharts

$OH^-$  = hartsista vesiliuokseen vaihtuva hydroksidi – ioni

$A^-$  = vesiliuoksesta hartsiin vaihtuva anioni

### 3.2 Selektiivisyys ja ioninvaihtokapasiteetti

Ioninvaihdon selektiivisyydellä tarkoitetaan eri ionien herkkyyttä reagoida hartsin kanssa ja näin ollen kyetään ennakoimaan eri ionien käyttäytymistä prosessissa (Holopainen, 2016, s. 13–14). Ioninvaihdon selektiivisyyttä on tärkeä tarkastella, mikäli halutaan varmistua tiettyjen ionien erottumisen ioninvaihdossa. Ioninvaihtotasapainoja käsitellään kuten muitakin tasapainoja kemiassa. Ioninvaihdossa tasapainovakiot ilmoitetaan konsentraatiovakioina. (Lajunen & Saarinen, 1992, s.121). Konsentraatio, eli aineen molaarisuus, tarkoittaa liuennutta ainemäärää (mol) liuoksen tilavuusyksikköä kohden. (Lajunen & Saarinen, 1992, s. 6)

Ioninvaihtoreaktiolle saadaan muodostettua tasapainovakio  $k_A^B$  reaktioyhtälön (8) mukaisesti. Saatu tasapainovakio on samalla ioninvaihdon selektiivisyyskerroin. (Lajunen & Saarinen, 1992, s. 119–120)

$$k_A^B = \frac{\overline{[B]}_r [A]_{aq}}{\overline{[A]}_r [B]_{aq}} \quad (8)$$

, jossa A ja B ionien konsentraatiot

$\overline{[ ]}_r$  = hartsissa

$[ ]_{aq}$  = vesiliuoksessa

Selektiivisyyskertoimen lukuarvo kertoo ionien suhteellisesta affiniteetista valittua hartsimassaa kohden, eli mitä suurempi lukuarvo, sen herkemmin ioni reagoi ioninvaihtoreaktiossa hartsin kanssa. Mikäli yhtälöstä (8) saatu lukuarvo  $k_A^B > 1$ , on ioni B herkempi sitoutumaan hartsiin. Jos taas  $k_A^B < 1$ , on ioni A herkempi sitoutumaan hartsiin. Selektiivisyyskerrointa voidaan käyttää validina ainoastaan laimeissa liuoksissa, sillä ionien vaihtumiseen vaikuttaa myös mm. ioninvaihtimen luonne ja ionien aktiivisuuskertoimet. (Lajunen & Saarinen, 1992, s. 121–122; Holopainen, 2016, s. 13–14).

Ioninvaihtohartsin tehokkuutta voidaan kuvata ioninvaihtokapasiteetin avulla, joka ilmoitetaan esimerkiksi mmol/g kuivaa hartsia tai mmol/ml kosteaa hartsia kohden. (Pihkala, 1998, s. 112–113). Ioninvaihtokapasiteetti on riippuvainen ioninvaihdossa aktiivisten happo- tai emäsryhmien lukumäärästä hartsin massayksikköä kohden. Heikkojen kationi- ja anioninvaihtimien ioninvaihtokapasiteettiin vaikuttaa myös liuoksen pH. (Lajunen & Saarinen, 1992, s. 121). Suunniteltaessa prosessia ioninvaihtokapasiteetin määrittäminen on tärkeää, jotta laitteistot ja virtaamat pystytään mitoittamaan oikein. Ioninvaihtokapasiteetti voidaan kokeellisesti määrittää sekoitussäiliössä, jolloin saatujen alku- ja loppukonsentraatioiden avulla pystytään laskemaan ioninvaihtokapasiteetti yhtälöllä (9). (Holopainen, 2016, s. 13–14).

$$q_e = \frac{(c_0 - c_f) \cdot V_s}{m_e} \quad (9)$$

, jossa

$c_0$  = vesiliuoksessa alkutilanteessa oleva konsentraatio, mg/l

$c_f$  = vesiliuoksen loppukonsentraatio ioninvaihdon jälkeen, mg/l

$m_e$  = ioninvaihtajan massa, g

$V_s$  = liuoksen tilavuus, l

## 4 IONINVAIHTOPROSESSI

Ioninvaihtoprosessit ovat yleisimmin toteutettu kolonneissa, joiden sisään on sijoitettu hartsipeti (ioninvaihtoharts). Ioninvaihtoprosessi toimii sykleittäin, sisältäen lataus- ja elvytysjaksot. Elvytysjakso jakautuu vielä pesu-, elvytys-, huuhteluvaiheisiin. (Koponen, 2011, s. 26). Sykleittäin toimivia ioninvaihtoprosesseja voidaan operoida jatkuvatoimisena asentamalla kolonneja rinnan, jolloin osa kolonneista on latautumassa ja osa elpymässä. Ioninvaihtoprosesseihin käytetyt kolonnit voivat olla yksi- tai kaksialustaisia ioninvaihtimia, eli ne sisältävät yhden tai kaksi ioninvaihtohartsia. Yksialustaiset ovat joko kationin- tai anioninvaihtimia. Mikäli kolonni sisältää kaksi ioninvaihdinta, on yleensä kyseessä sekaioninvaihdin, jossa on yhdistettynä anionin- ja kationinvaihdin. (Pihkala, 1998, s. 114).

### 4.1 Latausjakso

Ioninvaihtoprosessin alussa harts on aktiivinen vaihdettavista ioneista. Kationinvaihtaja on aktiivinen  $H^+$ -ioneista ja anioninvaihtaja  $OH^-$ -ioneista. Latausjakson aikana ioninvaihtimen läpi syötetään liuosta, jolloin harts täyttyy vähitellen vaihdettavilla ioneilla. Kun harts on tullut kylläiseksi vaihdettavista ioneista, valuu loppuosa liuoksesta muuttumattomana lävitse. (Pihkala, 1998, s. 114). Hartsin kyllästyminen havaitaan ioninvaihtimelta lähtevässä näyteanalyysissä (Auvinen & Haverinen, 2011, s. 18).

### 4.2 Elvytysjakso

Ioninvaihdin elvytetään käyttöjakson päätyttyä, eli harts palautetaan alkuperäiseen ionitilaansa. Laskennallisesti elvytystarve saadaan määriteltä hartsin kapasiteetista ja vaihdettavien ionien määrästä. (Auvinen & Haverinen, 2011, s. 18).

Elvytysjakson ensimmäinen vaihe on huuhtelu, jonka tarkoituksena on poistaa mahdolliset pienet kiintoaineen palaset hartsipedistä ja huuhdella kolonnia.

Ioninvaihtimen ei ole tarkoituksena toimia kiintoainepartikkelien suodattimena. Peti kestää ainoastaan hyvin pieniä määriä kiintoainetta. Mikäli hartsit joutuu jatkuvaan kiintoaine rasitukseen, saattaa hartsipedin tulo- ja lähtöpuolen välinen paine-ero kasvaa. Liian suuri paine-ero hartsipedin yli saattaa vaikuttaa heikentävästi virtaukseen tai jopa rikkoa hartsipalloja. Huuhtelun aikana hartsipeti muotoutuu uudelleen kolonnissa. Tällöin hartsipeti on vastaanottavampi elvytyskemikaalille, kun peti on jakaantunut tasaisesti kolonnissa. (Harland, 1994, s. 168–169).

Huuhtelun jälkeen kolonniin syötetään elvytyskemikaali, joka regeneroi hartsin. Elvytysvaiheessa hartsin reaktio on päinvastainen, kuin ioninvaihtovaiheessa (reaktioyhtälö (5) oikealta vasemmalle). Regenerointivaiheessa hartsi vastaanottaa elvytyskemikaalilta  $H^+$ - tai  $OH^-$ -ionit, jotka sitoutuvat hartsiin. Kationinvaihtajat elvytetään hapoilla tai suoloilla, jolloin hartsi palautuu  $H^+$ -muotoonsa. Anioninvaihtajien elvytys tapahtuu emäksisten liuosten avulla, jolloin hartsi palaa alkuperäiseen  $OH^-$ -muotoonsa. Samalla, kun hartsi palautuu alkuperäiseen muotoonsa, latausjakson aikana hartsiin sitoutuneet anionit tai kationit irtoavat hartsista sitoutuen elvytyskemikaaliin, jolloin ne poistuvat liuoksen mukana. Elvytyksen aikainen hapan/emäksinen liuos ohjataan jatkokäsiteltäväksi tarpeiden mukaisesti. (Auvinen & Haverinen, 2011, s. 18). Elvytyksen jälkeen hartsille suoritetaan vielä toinen huuhtelu, jotta ylimääräinen elvytyskemikaali poistuu hartsista. Elvytys voidaan suorittaa myötä- tai vastavirtaan. (Harland, 1994, s. 169).

#### 4.2.1 Myötävirtaelvytys

Myötävirtaan, eli latausjakson syötön kanssa samansuuntaisesti elvyttäessä, elvytyskemikaali on ensimmäisenä kosketuksissa näihin korkeimman affiniteetin ionien kanssa. Korkeamman affiniteetin ionit reagoivat herkimmin hartsin kanssa. Viimeisenä elvytyskemikaali saavuttaa hartsipedin alhaisemman affiniteetin ionit, jotka eivät reagoi yhtä herkästi. Heikomman affiniteetin ioneille ei riitä aika reagoida elvytyskemikaalin kanssa, kun taas korkeamman affiniteetin ionit saattavat vaihtua takaisin hartsiin elvytyksen aikana. Täten myötävirtaan



elvyttäessä elvytysaika pitenee ja kemikaalien kulutus kasvaa. (Auvinen & Haverinen, 2011, s. 17; Harland, 1994, s. 175–177).

#### 4.2.2 Vastavirtaelvytys

Vastavirtaan elvyttäessä elvytyskemikaali syötetään vastakkaiseen suuntaan latausjakson syöttöön nähden, jolloin elvytyskemikaali tavoittaa alhaisemman affiniteetin ionit ensimmäisenä. Elvytyskemikaali saavuttaa vasta viimeisenä suuremman affiniteetin ionit, jolloin ne kulkevat lyhyemmän matkan, eivätkä ehdi yhtä herkästi vaihtumaan takaisin hartsiin. Vastavirtaelvytyksellä saadaan koko hartsipeti elvytettyä nopeammin ja pienemmällä kemikaalimäärällä kuin myötävirtaelvytyksessä. (Auvinen & Haverinen, 2011, s. 17; Harland, 1994, s. 175–177).

## 5 PROSESSISUUREIDEN MITTAUSTEKNIikka

Prosessisuureita mitataan jatkuvatoimisesti erilaisilla mittaustekniikoilla. Mittaukset helpottavat prosessin seurantaan antaen prosessinohjaajille tarpeellista tietoa prosessin tilasta. Mittauksessa anturi on kosketuksissa mitattavaan väliaineeseen. Paikallismittaukset ovat mekaanisesti kytkettyinä osoittimeen, josta mittaustulos voidaan lukea. Mikäli mittaus on kytketty valvomo-ohjelmaan, tarvitaan lähetin. Lähetin saa anturilta anturiviestin (mittaustulos), jonka lähetin muuttaa standardiviestiksi. Standardiviesti on joko sähköinen (4...20 mA) tai paineilmatoiminen (0,2...1 bar) viesti, joka muutetaan valvomolaiteella mittayksikköä vastaavaksi tulokseksi reaaliajassa valvomon näytölle. Jotta sähköiset ja paineilmatoimiset viestit voivat keskustella keskenään, tarvitaan niiden välille I/P tai P/I muunnin. (Keuda, 2019; Pihkala, 2004, s. 9–11).

## 5.1 Lämpötilamittaus

Lämpötilamittaus voidaan toteuttaa lämpömekaanisilla, sähköisillä tai säteilytoimisilla menetelmillä. Paikallismittaukset toteutetaan lämpömekaanisilla menetelmillä, ja sähköiset sekä säteilytoimiset anturit voidaan kytkeä lähettimeen, jolloin valvomolaite saa mittaustuloksen reaaliajassa. Sähköiset lämpötilamittaukset perustuvat joko vastuslämpö- tai jännite-eron mittaukseen.

Lämpömekaaniset mittaukset perustuvat aineiden lämpölaajenemiseen. Nesteen lämpölaajenemiseen perustuvat lasilämpömittarit osoittavat lämpötilan nestepatsaana. Metallin lämpölaajenemiseen perustuvia lämpötilamittauksia ovat bimetalli- ja sauvalämpömittarit. Metallin on kosketuksissa mitattavaan aineeseen ja metallin lämpölaajeneminen siirtyy välityssauvan avulla osoittimeen, joka näyttää paikallisesti lämpötilaa.

Vastuslämpömittarit mittaavat metallin lämpötilariippuvaista sähköistä resistanssia. Vastuslämpömittarit jaetaan metallivastusantureihin ja termistoreihin. Tunnetuin metallivastuslämpömittari on Pt100-anturi, jonka vastus  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$  lämpötilassa on 100 (Ohm). Muita vastuslämpömittareita ovat esim. Ni100 ja Ni1000. Termistorit ovat puolijohdevastuksia. Metallivastusantureiden tapaan myös puolijohdevastusten resistanssi riippuu lämpötilasta. Termistorit soveltuvat tarkempaan mittaukseen kapealla mittausalueella.

Jännite-eroon perustuviin mittauksiin kuuluvat termoparit eli termoelementit, joissa jännite-ero mitataan kuuma- ja kylmään välillä. Termoparissa on eri metalleista valmistetut kaksi lankaa, jotka ovat yhdistettynä mittaussuutuksesta, eli kuumapäältä. Vertailusuutuksen, eli kylmään ja kuumaan välille syntyy lämpötilaverrannollinen tasavirta. Yleisin termopari on K-tyyppinen termopari, joka sisältää nikkeliä ja kromia.

Säteilyyn perustuvia lämpötilamittauksia hyödynnetään haastavissa mittaustilanteissa, kuten räjähdysvaarallisissa ympäristöissä ja erittäin korkeissa lämpötiloissa. Säteilymittaukset hyödyntävät säteilyn ominaisuuksia: säteilyn voimakkuus on verrannollinen lämpötilan neljänteen potenssiin ja lämpötilan

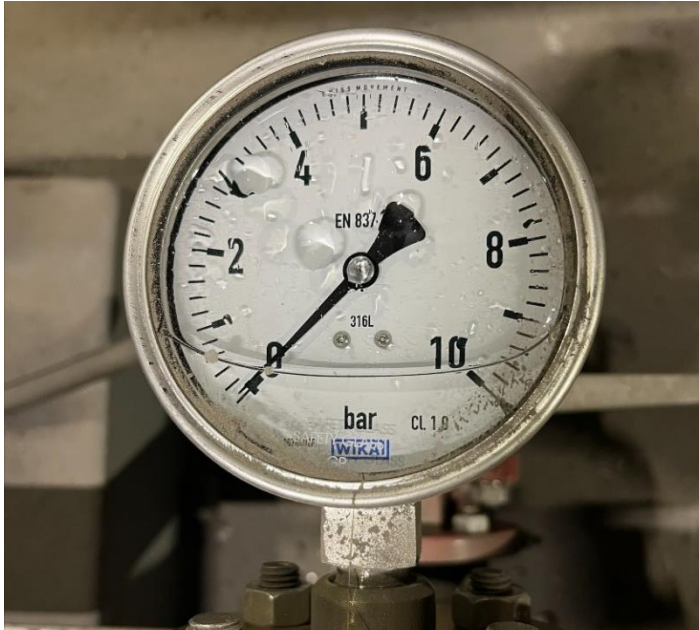
kasvaessa säteilyn voimakkain huippu siirtyy voimakkaampiin taajuuksiin noin  $100 \text{ Hz}/^{\circ}\text{C}$ . (Pihkala, 2004, s. 35–57).

## 5.2 Painemittaus

Paine on määritelmän mukaan voima pinta-alayksikköä kohden. Ilmakehästä aiheutuvaa voimaa kutsutaan ilmanpaineeksi. Paine-eroa mitatessa verrataan mitattua painetta vallitsevaan ilmanpaineeseen, jolloin saadun tuloksen mukaan puhutaan joko yli- tai alipaineesta.

Paikallisesti painemittaukseen voidaan käyttää hyvin yksinkertaisia menetelmiä, kuten U-putkea, jossa nimensä mukaisesti on U:n mallinen putki. Kun putkessa on nestettä ja molempiin U-putken päihin kohdistuu sama paine, nestepinta on yhtä korkealla. Paine kasvaessa putken toisessa päässä, sen nestepinta painuu alas. Vastaavasti toisen puolen nestepinta nousee. Nestepintojen korkeusero on verrannollinen paineeseen.

Tyypillisesti paine muutetaan voimaksi tai liikkeeksi. Paineputki on yleinen paineen paikallismittaus, jossa mittarin sisällä oleva paineputki vääntyy siihen kohdistuneen paineen mukaan. Paine on verrannollinen paineputken liikkeeseen. (Pihkala, 2004, s. 17–25). Tämän tyyppinen painemittaus oli pilottilaitteistossa.



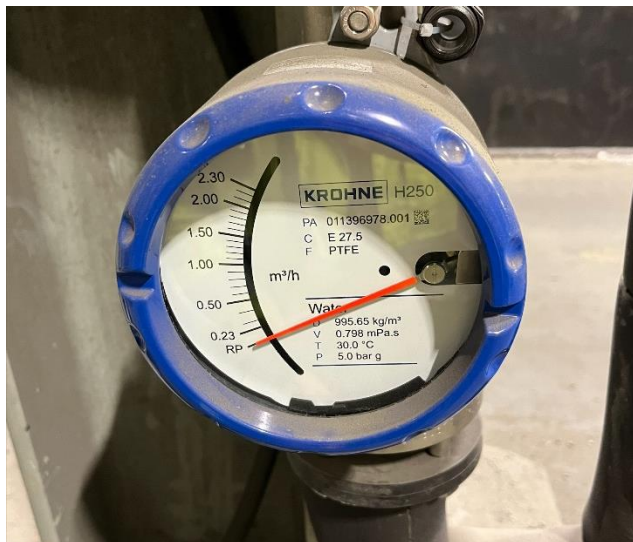
Kuva 2: Pilottilaitteiston painemittaus.

Sähköisiin painemittauksiin kuuluvat venymäliuska, pietsoresistiivinen sekä kapasitiivinen anturi. Yksinkertaisuudessaan antureissa on kalvo, jonka muutosta anturi seuraa. Venymäliuskaperiaatteen antureissa kalvon tai paineputken muutosta seurataan venymäliuskoilla. Venymäliuskat havaitsevat resistanssin muutoksen, joka on verrannollinen paineeseen. Pietsoresistiivisessä anturissa mitataan myös resistanssia, mutta käytössä on puolijohdevenymäliuska (piikalvo). Resistanssi muuttuu piikalvoon muodostuvan jännityksen mukaisesti. Kapasitiivinen anturi mittaa kapasitanssin muutosta anturin mittauskalvolta. Sähköiset painemittaukset kytketään lähettämiin ja niin ollen valvomo-ohjelmaan. (Pihkala, 2004, s. 28–31).

### 5.3 Virtausmittaus

Virtausmittauksella tarkoitetaan putken tai kanavan läpi virtaaman ainemäärän mittausta. Määrä ilmoitetaan joko tilavuus- tai massavirtana. Virtausmittausten kirjo on laaja. (Pihkala, 2004, s. 59). Paikallisesti virtausta voidaan mitata esimerkiksi rotametrin avulla. Rotametri on niin sanottu ”muutuva aukkoinen” virtausmittaus. Se koostuu pystyyn asennetusta kartiokkaasta putkesta, jonka sisällä on uimuri. Virtauksen tullessa alhaalta ylöspäin uimuri asettuu virtauksen mukaan määrätylle korkeudelle. Virtaus on luettavissa kartioputken asteikosta.

Rotametrin uimurin liike on mahdollista myös välittää magneetin avulla osoittimen liikkeeksi. (Pihkala, 2004, s. 64–65). Pilottilaitteistossa oli käytössä osoittimella varustettu rotametri.



Kuva 3: Pilottilaitteiston rotametri.

Virtausmittaukset voidaan toteuttaa esimerkiksi paine-eromittauksella. Paine-eroon perustuvissa virtausmittauksissa putkeen kohdistetaan kuristus, jonka yli paine-ero mitataan. Kuristuselimiä ovat tavallisesti mittalaippa, suutin ja venturiputki. Kuristaessa virtausta sen virtausnopeus kasvaa ja paine pienenee. Paine-ero mitataan juuri ennen ja jälkeen kuristuksen. Paine-ero on verrannollinen virtausnopeuteen Bernoullin yhtälön mukaan. (Pihkala, 2004, s. 67–73)

## 6 IONINVAIHTOPILOTTI

Tässä työssä pilotoitiin ioninvaihtoa vaihtoehtoisena erotusprosessina olemassa olevalle sulfidisaostusprosessille. Ioninvaihdolla pyritään poistamaan nikkeli pelkistykseen loppuliuoksesta (ammoniumsulfaattiliuos). Tutkimusta varten rakennettiin tehdasolosuhteisiin pilottilaitteisto.

## 6.1 Tausta ja tavoite

Ioninvaihtopilotin taustalla oli NNH:n tavoite ympäristöystävällisemmästä sekä turvallisemmasta prosessista. Tällä hetkellä tehtaalla käytössä olevasta sulfidisaostusprosessista aiheutuu työterveys ja -turvallisuusriskejä.

Ioninvaihtoa on kaavailtu jo pidempään pelkistämön loppuliuksen nikkelin poistoon. Vuonna 2001 Paula Aromaa teki pelkistämölle (silloinen OMG Harjavalta Nickel Oy, nykyinen Norilsk Nickel Harjavalta Oy) opinnäytetyön, jossa tutkittiin eri ioninvaihtohartsien kykyä poistaa selektiivisesti nikkeliä synteettisestä ammoniumsulfaattiliuoksesta. Laboratoriokokeiden perusteella kaksi ioninvaihtohartsia osoittautuivat toimiviksi, Lewatit TP 207 sekä Amberlite IRC 748. Kyseiset hartsit sisälsivät iminodiasetaateista koostuvia funktionaalisia ryhmiä. (Aromaa, 2001, s. 23). Pilotissa käytettiin samoja funktionaalisia ryhmiä sisältävää hartsia.

Tämänhetkisellä saostusprosessilla nikkelpitoisuus saadaan laskettua 500 → 150 mg/l. Liian korkea lähtevä nikkelpitoisuus aiheuttaa ongelmia ammoniumsulfaattiliuoksen jatkokäsittelyssä. Pilotin tavoitteena oli saavuttaa alle 50 mg/l nikkelpitoisuus ioninvaihtimen jälkeen.

## 6.2 Laitteisto

Tutkimusta varten rakennettiin pilottimittakaavan ioninvaihtolaitteisto tehdasolosuhteisiin pelkistämölle. Laitteisto sisälsi putkiston, patruunasuodattimen sekä ioninvaihtimen. Syöttö otettiin sulfidisaostuksen syöttöliuossäiliöstä ja ioninvaihtimelta liuos palautettiin samaan säiliöön. Syöttölinjaan yhdistyi rikkihappo- ja lauhdelinja. Syöttöliuoksen mukana kulkeutuvat kiintoainepartikkelit (esim. jäännöspulveri) erotettiin ennen ioninvaihdinta patruunasuodattimella.

Ioninvaihtokolonnin kahden suodatinverkon väliin täytettiin A litraa Lewatit MonoPlus TP 207 ioninvaihtohartsia. Pettilavuus (BV) tarkoittaa kolonnissa olevan aktiivisen ioninvaihtohartsin tilavuutta (SenGubta, 2017, s. 56). Näin ollen

tässä tutkimuksessa käytetty hartsin määrä A litraa tarkoitti yhtä petitilavuutta (1 BV). Hartsimassalle jäi noin 30 % paisuntavara petitilaan (Tamminen, 2023a).



Kuva 4: Pilotiajossa käytetty ioninvaihdin.

#### 6.2.1 Käytetty hartsi

Pilotissa käytettiin Lanxessin toimittamaa Lewatit TP Monoplus 207 -ioninvaihtohartsia, joka on heikosti hapan kationinvaihtaja ja koostuu kelatoivista iminodiasetaattiryhmistä (iminodiacetate groups = IDA). Hartsi soveltuu erityisesti hydrometallurgisiin sovelluksiin, kuten liuoksen raskasmetallien poistoon. Selektiivinen raskasmetallien erotus onnistuu mm. typpiyhdisteistä, moniarvoisista karboksyylihapoista sekä fosfaateista. (Lanxess, 2019).

NNH:n tutkimuslaboratorion tekemien tutkimusten mukaan kyseinen hartsi sitoo hyvin AMS-matriisin  $\text{Ni}^{2+}$ -ioneja, kun syötettävä Ni-pitoisuus on alle 1 g/l, joka toteutuu prosessissa suurimman osan ajasta. Laboratoriotutkimusten mukaan ioninvaihdolla nikkelpitoisuus olisi mahdollista saada laskettua 50 mg/l. (Tamminen, 2023b). Huomioitavaa on, että edellä mainitut tutkimukset olivat tehty laboratorio-olosuhteissa, jolloin käytettyjen liuosten lämpötilat olivat

alhaisempia kuin todellinen prosessiliuoksen lämpötila. Korkein suositeltu ope-  
rintilämpötila kyseiselle hartsille on 80 °C, mutta toimittajan puolesta hartsi  
on todettu toimivaksi korkeammissakin lämpötiloissa. Täten hartsin pitäisi kes-  
tää loppuliuoksen 80–99 °C lämpötila. (Tamminen, 2023b).

### 6.3 Tutkimussuunnitelma

Suunnitelmana oli tehdä ioninvaihtoprosessin mukaisia koeajoja, joihin jokai-  
seen sisältyisi lataus- ja elvytysjakso. Latausjakson aikana ioninvaihtimelle  
syötettäisiin loppuliuosta kuuden tunnin ajan eri syöttönopeuksilla seuraten io-  
ninvaihtimen toimintaa. Latauksen jälkeen kolonni huuhdeltaisiin ja regeneroi-  
taisiin alkuperäiseen muotoonsa. Regeneroinnin jälkeen kolonni huuhdeltaisiin  
vielä uudelleen, jonka jälkeen ioninvaihdin olisi valmis uuteen koeajoon. Re-  
generointiin käytettäisiin rikkihappoa ja huuhteluihin prosessilauhdetta. Hartsi  
toimitettiin  $\text{Na}^+$  muodossa, joten se oli aktivoitava  $\text{H}^+$  muotoon ennen pilotoi-  
nin aloitusta. Aktivointi toteutettiin elvytyksen tavoin rikkihapolla ja ylimäärä  
happo huuhdeltiin kolonnista vedellä.

Suunnitelmana oli käyttää vertailukelpoisia ajoparametrejä, jotta työn tuloksia  
voitaisiin hyödyntää mahdollisen teollisen mittakaavan ioninvaihtoprosessin  
suunnittelussa. Käytetyt syöttönopeudet suhteutettiin ioninvaihtimen petitila-  
vuuteen. Petitilavuuden ollessa A litraa, syöttönopeus 5 BV/h tarkoittaa  $5 * A$   
l/h tilavuusvirtaa. Vertailukelpoisuus tulee siitä, että syöttönopeuden x BV/h  
tulisi soveltua kaiken kokoisille pedeille, jolloin pilottimittakaavan tulokset on  
mahdollista skaalata suurempaa mittakaavaan. Toisaalta ioninvaihtokolon-  
neissa korkeuden (h) suhde halkaisijaan (d) vaikuttaa vertailukelpoisuuteen  
jonkin verran, mutta teollisen mittakaavan kolonnien h/d:ssä ei ole merkittävää  
eroa. Niinpä pilottimittakaavan tulokset antavat luotettavan suunnan ioninvai-  
htimen toiminnasta, kun petiä aletaan kasvattamaan teolliseen kokoluokkaan.  
(Tamminen, 2023b). Latausjaksoissa käytettäisiin kolmea eri syöttönopeutta:  
5 BV/h, 10 BV/h sekä 15 BV/h. Regenerointi tehtäisiin syöttönopeudella 5 BV/h  
ja huuhtelut 10 BV/h.



Tutkimus keskittyi erityisesti siihen, kuinka hyvin hartsit sitoi nikkeliä latausjakson aikana, ja kuinka pitkiä lataussyklejä ioninvaihtimella olisi mahdollista saavuttaa niin, että tarpeeksi alhainen nikkelpitoisuus lähtevässä liuoksessa toteutuu. Tarkoituksena oli myös tutkia elvytykseen liittyviä parametreja pyrkien mahdollisimman tehokkaisiin elvytysjaksoihin. Tehdasmittakaavaa varten on tärkeää selvittää, kuinka suuri nikkelpitoisuus raffinaatissa (regeneroinnista lähtevässä ”likaisessa” hapossa) on mahdollista saavuttaa, jotta sille voidaan etsiä sopiva käyttökohde.

#### 6.4 Näytteet

Koeajoissa kerättiin näytteitä ioninvaihtoprosessin kaikista vaiheista. Latauksen ja regeneroinnin näytteistä tarkasteltiin nikkelpitoisuuksia. Tuleva ja lähtevä nikkelpitoisuus kertoivat latautumisen edistymisestä, ja regeneroinnin edistyminen oli havaittavissa nikkelpitoisuuden laskuna. Regeneroinnin näytteistä tarkasteltiin myös rikkihappopitoisuutta ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ). Huuhteluiden edistymistä tarkasteltiin pH- ja johtokykymittauksilla.

Näytteiden nikkeli- ja happopitoisuudet tuotettiin ICP-OES-menetelmällä (Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectroscopy). Analysoinnin suorittivat NNH:n tutkimuslaborantit. ICP-OES hyödyntää aineen neljättä olomuotoa, plasmaa. Näyte johdetaan plasman läpi, jolloin emittoituu valoa. Emittoituneet valonsäteet hajotetaan eri aallonpituuksiin. Aallonpitoisuuksien intensiteetit määrittävät tietyn alkuaineen pitoisuuden näytteessä. ICP:llä on mahdollista määrittää samanaikaisesti monia eri pitoisuuksia komplekseista yhdisteistä. (SpectroAI, 2019; Levine, 2021).

Ensimmäisen huuhtelun tarkoituksena oli poistaa kolonnista AMS-jäämät ja huuhtelun edistymistä seurattiin lähtevän liuoksen johtokykymittauksilla. Johtokyky ilmaisee liuoksen sähkönjohtokyvyn (Pihkala, 2004, s. 137). NNH:n tutkimuslaboratorio testasi eri vahvuisten AMS-liuosten johtokykyä. Testin pohjalta todettiin, että johtokyky laskee AMS-pitoisuuden laskiessa. Näin ollen ensimmäisen huuhtelun edistyessä johtokyvyn tulisi laskea. (Tamminen, 2023b).

Toisen huuhtelun tarkoituksena oli huuhdella kolonni regeneroinnin happojäämistä. Toisen huuhtelun edistymistä seurattiin pH-mittauksilla. pH määrittelee, onko liuos hapan vai emäksinen. Asteikkona pH-mittauksille käytetään yleisesti 0...14. Liuos on hapan, kun pH on alle 7, neutraali, kun pH on 7, ja emäksinen, kun pH on yli 7. (Pihkala, 2004, s. 140–141). Liuoksen pH tulisi olla jälkimmäisen huuhtelun jälkeen noin 3 hartsin toiminnan takaamiseksi. Liiallinen happo estää hartsin toimintaa, sillä hapon läsnä ollessa hartsi suosii happoa, eli  $H^+$  ioneja. Tällöin syötön AMS matriisissa olevat  $Ni^{2+}$ -ionit eivät sitoudu hartsiin. (Tamminen, 2023b). Toisen huuhtelun edistyessä pH:n tulisi nousta.

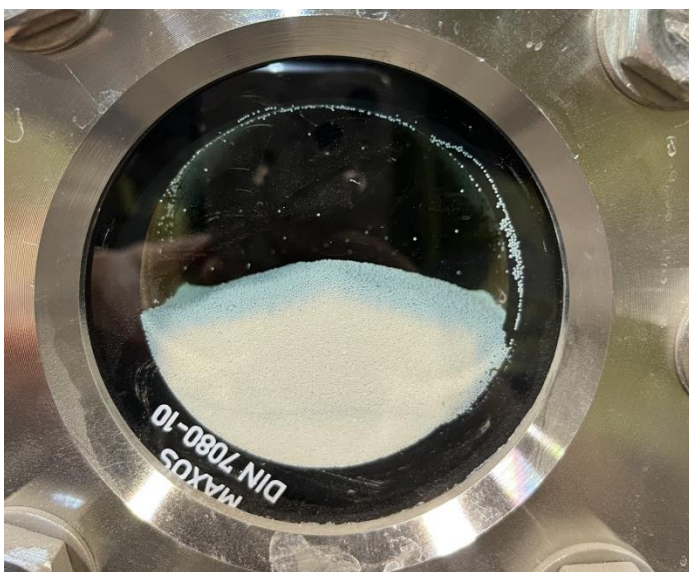
## 7 TULOKSET

Ioninvaihtopilotti koostui neljästä koeajosta, joista saatuja tuloksia esitellään tässä luvussa. Koeajot toteutettiin tutkimussuunnitelman mukaisesti sillä hetkellä vallitsevissa prosessiolosuhteissa. Lataukseen syötettävän loppuliuoksen nikkelipitoisuus vaihtelee yleisesti 0,3–0,8 g/l prosessin tilan mukaan eikä pilotointiin syötettyyn nikkelipitoisuuteen voitu vaikuttaa.

Pilotointi kohtasi heti alussa haasteita. Rakennetun laitteiston käyttöönotto ei sujunut odotustenmukaisesti, eikä laitteisto ollut kohteeseen täysin sopiva. Hartsipeti oli sijoitettu ioninvaihtokolonnin kahden suodatinverkon väliin ja hyvin nopeasti käyttöönoton yhteydessä selvisi, etteivät suodatinverkot olleet tarpeeksi tiheitä pitämään hyvin pienistä hartsihelmistä muodostuvaa hartsipetiä välissään. Kolonniin tehtiin parannustoimenpiteitä, jotta hartsi pysyisi kolonnissa. Toimenpiteiden avulla tutkimukset päästiin aloittamaan, mutta koeajojen edetessä samat ongelmat palasivat.

## 7.1 Lataus

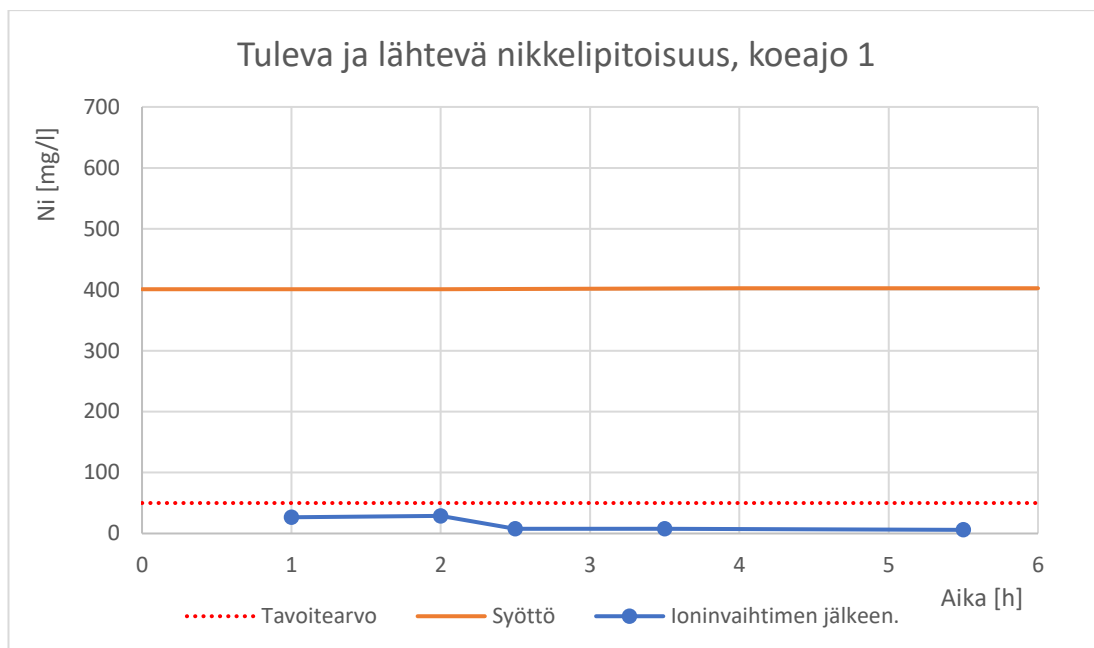
Lataukseen syötetty nikkelpitoinen loppuliuos puhdistui, kun nikkelikationi vaihtui ioninvaihtohartsin vetyioniin ioninvaihtoreaktion (5) mukaisesti. Latautumista seurattiin tarkastelemalla tulevan ja lähtevän liuoksen ICP-analyysistä saatuja nikkelpitoisuuksia. Analyysien lisäksi hartsin latautuminen oli havaittavissa siitä, että hartsihelmi vaihtoi väriä vaaleasta sinertävään.



Kuva 5: Latautuminen oli havaittavissa hartsihelmen sinertävästä väristä.

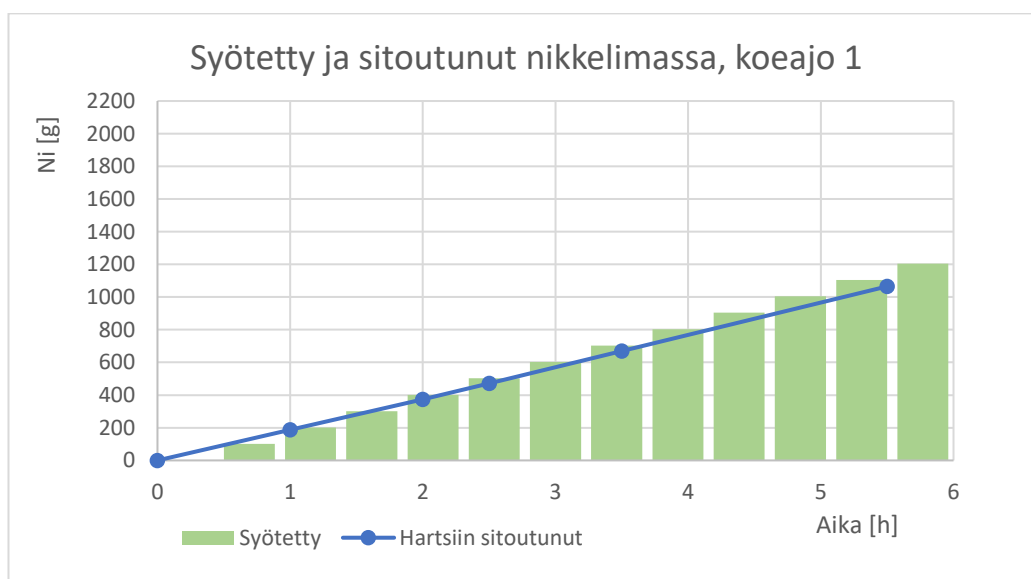
### 7.1.1 Koeajo 1

Ensimmäinen koeajo suoritettiin aktivoituun hartsiin syöttönopeudella 5 BV/h. Koeajon aikana hartsia meni liuoksen mukana läpi, mutta vain hyvin pieni määrä. Tämä koeajo tulkittiin tehdyksi alkuperäisellä hartsin määrällä. Koeajon aikana syötettävä nikkelpitoisuus oli 400 mg/l. Kuviosta 1 nähdään, että lähtevä nikkelpitoisuus pysyi selvästi alle tavoitearvon koko koeajon ajan. Näin ollen ioninvaihto todettiin toimivaksi. Koeajo puolsi vastaavia laboratorio-olosuhteissa tehtyjä tutkimuksia (Tamminen, 2023b).



Kuvio 1: Tuleva ja lähtevä nikkelpitoisuus syöttönopeudelle 5 BV/h koeajossa 1.

Kuvio 2 havainnollistaa, kuinka hyvin hartsi sitoo itseensä nikkeliä syötetyn kokonaismassan kasvaessa. Hartsiin sitoutunut nikkeli pysyy hyvin syötetyn nikkelin mukana. Koko kokeen aikana hartsiin syötettiin yhteensä 1,2 kg nikkeliä, josta kaikkiaan 96 % sitoutui hartsiin. Hartsin merkittävää kyllästymistä ei ollut havaittavissa, sillä koeajon loppupuolella hartsi sitoi yhtä hyvin nikkeliä kuin alkuvaiheessakin. Tulokset vaikuttivat erittäin lupaavilta ioninvaihdon kannalta.

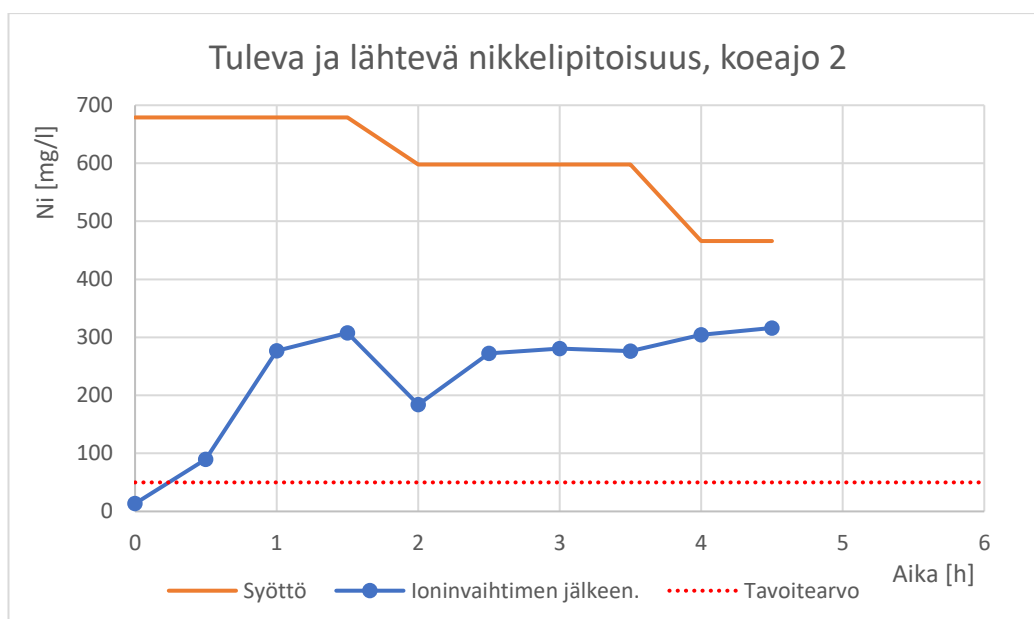


Kuvio 2: Koeajon 1 aikana hartsiin syötetty ja sitoutunut nikkelimassa.

### 7.1.2 Koeajo 2

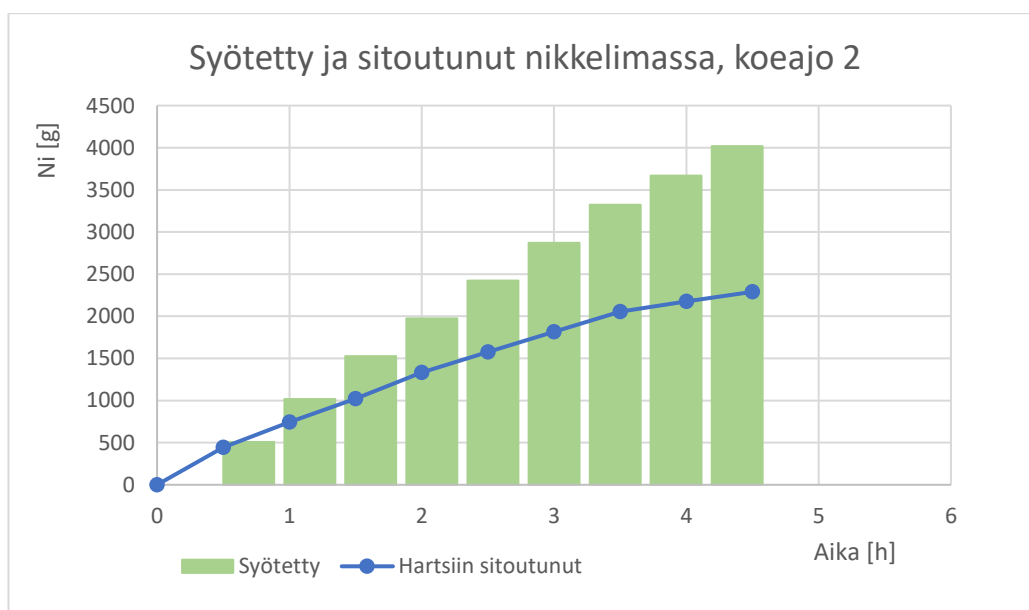
Toisen koeajon tarkoituksena oli selvittää, kuinka hyvin hartsi kestäisi suurempaa nikkelimäärää. Syöttönopeus nostettiin 15 BV/h ja tuleva nikkelpitoisuus oli korkealla, keskimäärin 600 mg/l koko koeajon ajan. Kuitenkin suuremmalla syöttönopeudella suodatinverkosta hartsia pääsi merkittävä määrä läpi aiemmin tutkimukset mahdollistaneista toimenpiteistä huolimatta. Koeajon aikana vastaan tuli myös muita ongelmia, joiden vaikutuksesta syöttönopeus laski kokeen aikana. Alkuperäiseen hartsipetiin suhteutettuna 2 tunnin kohdalla syöttönopeus oli n. 10 BV/h ja 3 tunnin kohdalla enää 5 BV/h. Lopulta koeajo keskeytettiin 4,5 tunnin kohdalla.

Kuviosta 3 nähdään koeajosta 2 saadut tulokset. Lähtevän nikkelpitoisuuden putoaminen kahden tunnin kohdalla johtunee syöttönopeuden sekä tulevan nikkelpitoisuuden putoamisesta. Lähtevät pitoisuudet jäivät kauas tavoitearvosta, mutta olivat lähtökohtaisesti tasaisia tilavuusvirran laskusta huolimatta. Yksi mahdollisuus on, että hartsimäärä ja syöttönopeus laskivat samassa suhteessa. Toinen vaihtoehto voisi olla, että syöttönopeus 5–10 BV/h käyttäytyisi tulosten mukaisella tavalla korkeammalla syötön nikkelpitoisuudella. Pohdintojen vahvistaminen vaatii lisätutkimuksia asiasta.



Kuvio 3: Tuleva ja lähtevä nikkelpitoisuus koeajossa 2.

Kuvio 4 havainnollistaa hartsiin sitoutuneen nikkelimassan syötetyn kokonaismassan kasvaessa. Hartsi sitoo ensimmäisen puolen tunnin aikana hyvin suuren osan tulevasta nikkelistä – tämä on havaittavissa myös kuviosta 3, että tulevan nikkelin ollessa 700 mg/l lähtevä pitoisuus on ollut 90 mg/l. Huomioitavaa on, että ensimmäisen koeajon kokonaismassa, 1,2 kg, täyttyi tässä tapauksessa jo ensimmäisen tunnin kohdalla, jolloin hartsin nikkelinsitomiskyky laski merkittävästi. Hartsi sitoo itseensä nikkeliä, mutta mitä pidemmälle koeajo etenee, sen suuremmaksi ero syötetyn ja sitoutuneen massan välillä tulee ja hartsin kyllästyminen on havaittavissa. Kaikkiaan koeajon aikana syötettiin 4,0 kg nikkeliä, josta yhteensä 57 % sitoutui hartsiin. Tämän koeajon tuloksia kuitenkin varjostaa kadonnut hartsi sekä pudonnut syöttönopeus, jonka vuoksi tuloksia ei voida pitää täysin luotettavina. Luotettavampien tulosten saavuttamiseksi koe tulisi toistaa stabiileissa olosuhteissa.



Kuvio 4: Koeajon 2 aikana hartsiin syötetty ja sitoutunut nikkelimassa.

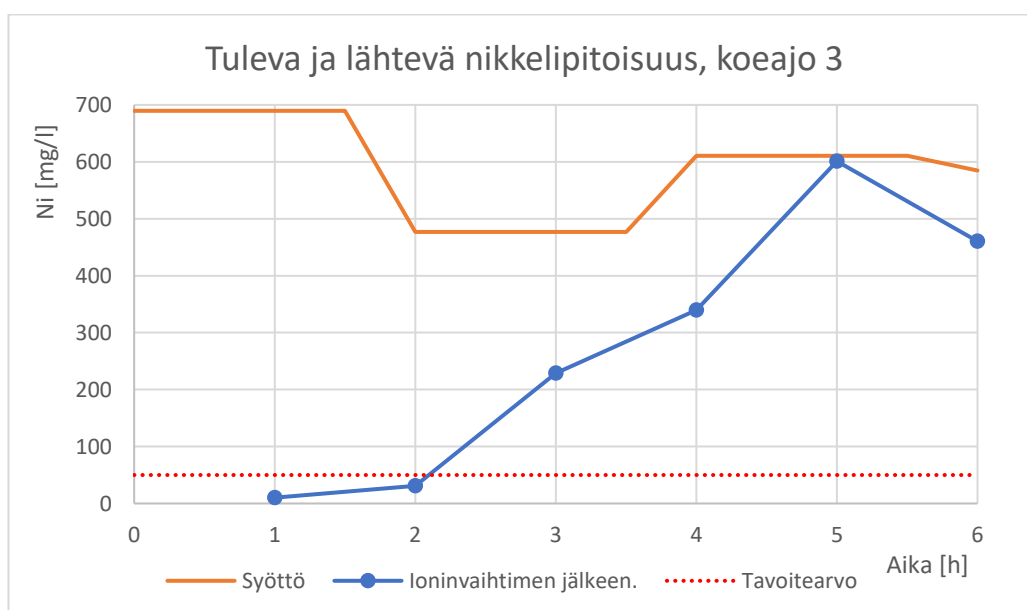
### 7.1.3 Koeajo 3

Koska koeajossa 2 hävisi hartsia merkittävä määrä, oli koeajojen jatkumisen takaamiseksi selvitettävä jäljellä olevan hartsin määrä. Ioninvaihtokolonni avattiin ja hartsia arvioitiin olevan noin 60 % alkuperäisestä. Koeajot 3 ja 4

suoritettiin suhteuttamalla syöttönopeudet jäljellä olevaan hartsin määrään. Tämä tarkoitti käytännössä hitaampia tilavuusvirtoja, jotta sama BV/h täyttyisi.

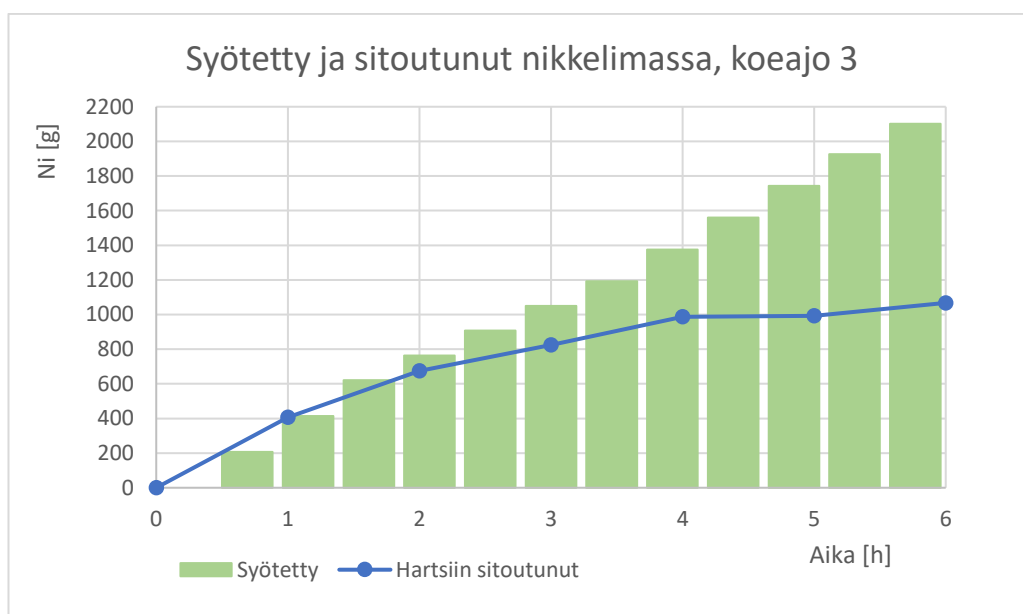
Kolmas koeajo toteutettiin syöttönopeudella 10 BV/h. Myös tämän koeajon aikana syötettävä nikkelpitoisuus heitteli. Kuviosta 5 nähdään tulevat ja lähtevät nikkelpitoisuudet koeajossa 3. Alussa syötettävä nikkelpitoisuus oli korkealla ja hartsi sitoi nikkeliä hyvin. Kuitenkin koeajon edetessä havaitaan hartsin nopea väsyminen, kun lähtevä nikkelpitoisuus kohoaa eksponentiaalisesti. Vaikka syötön nikkelpitoisuus laski merkittävästi kahden tunnin kohdalla, oli hartsi jo melko kylläinen syötetystä määrästä ja näin ollen loppua kohden suuri osa liuoksesta valui lähes muuttumattomana ioninvaihtimen läpi. Tässä tapauksessa tavoitearvon alle päästiin ainoastaan kahden ensimmäisen tunnin aikana, jonka jälkeen tavoitearvo jäi kauas.

Tuloksiin kuitenkin luo epävarmuutta hartsin määrä, joka on saattanut olla arvioitua pienempi, joten ei ole varmuutta, että syöttönopeus todella 10 BV/h toteutui. Tuloksissa huomiota herättää myös viimeinen 6 tunnin analyysi, jolloin ioninvaihdin oli sitonut enemmän nikkeliä, kun edellisellä tunnilla, jolloin lähes kaikki syötetty nikkeli oli mennyt läpi.



Kuvio 5: Tuleva ja lähtevä nikkelpitoisuus syöttönopeudelle 10 BV/h.

Kuviosta 6 nähdään syötetyt ja sitoutuneet nikkelimassat. Huomataan, että syötetty kokonaismassa oli noin kaksinkertainen ensimmäiseen koeajoon verrattuna – yhteensä 2,1 kg. Tästä kuitenkin ainoastaan 51 % sitoutui hartsiin. Kolmen tunnin jälkeen hartsi ei pystynyt enää sitomaan nikkeliä yhtä hyvin kuin kahtena ensimmäisenä tuntina ja hartsin kyllästymisen havaitaan siitä, että kokonaisuudessaan sitoutunut nikkelimäärä jää joka tunti kauemmas syötetystä nikkelimäärästä.

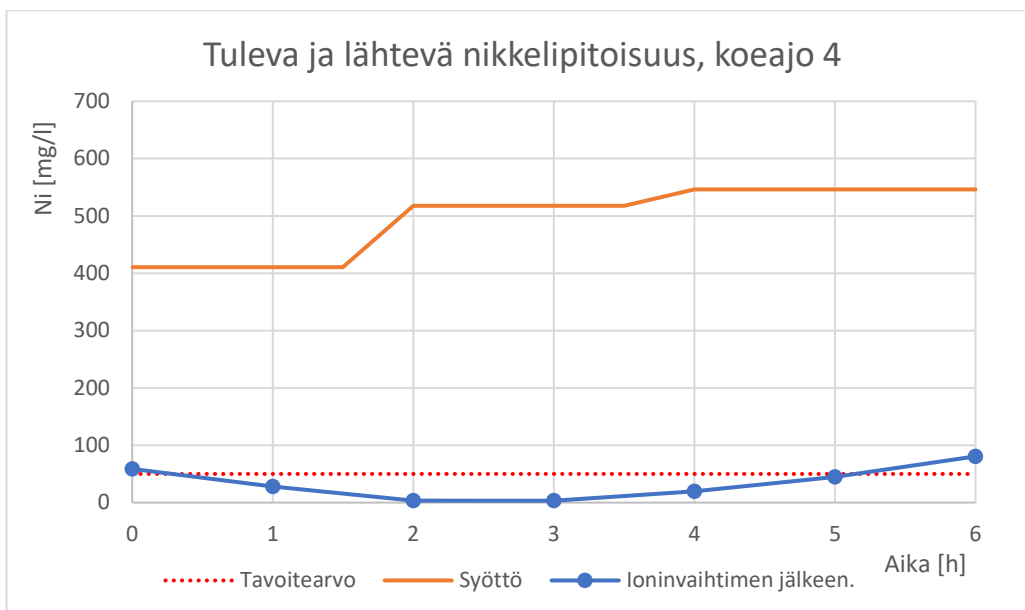


Kuvio 6: Koeajon 3 aikana hartsiin syötetty ja sitoutunut nikkelimassa.

#### 7.1.4 Koeajo 4

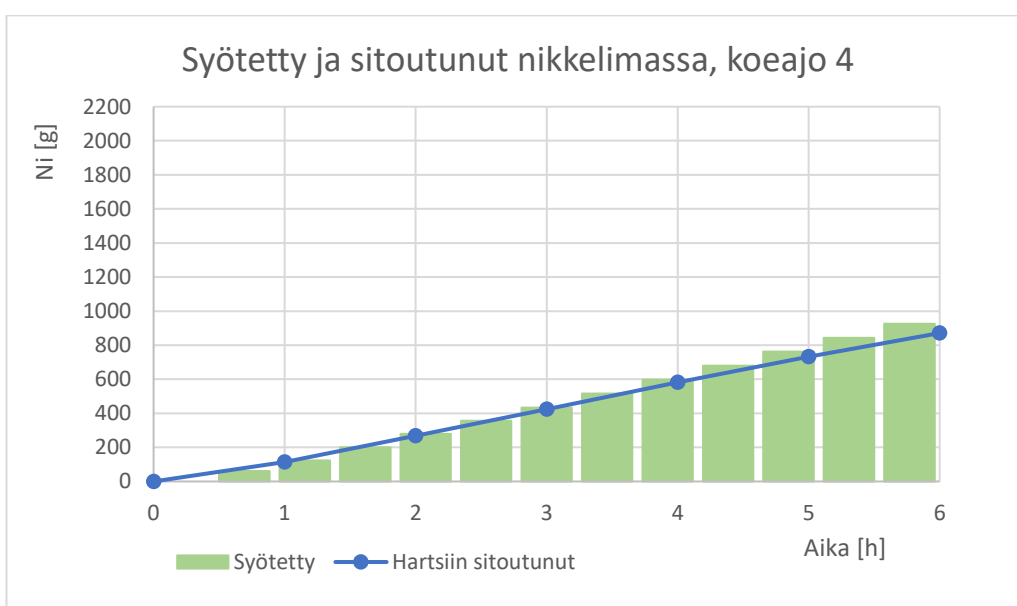
Viimeisessä koeajossa oli tarkoituksena toistaa ensimmäinen koeajo, jonka tulokset olivat lupaavia. Syöttönopeus laskettiin takaisin 5 BV/h. Neljäs koeajo toteutui lähes samoissa olosuhteissa kuin ensimmäinen koeajo. Erona oli, että tuleva nikkelpitoisuus ei ollut koeajon aikana vakio, vaan kohosi koeajon edetessä. Koeajon tulevat ja lähtevät nikkelpitoisuudet löytyvät kuviosta 7. Lähtevä nikkelpitoisuus pysyi hyvin tavoitearvossa käytännössä koko koeajon ajan, samoin kuten koeajossa 1. Viimeisessä analyysissä 6 tunnin kohdalla nähdään lähtevässä nikkelpitoisuudessa pieni nousu, mutta myös tuolloin saatu pitoisuus 80 mg/l on hyväksyttävä tulos.





Kuvio 7: Tuleva ja lähtevä nikkelpitoisuus syöttönopeudelle 5 BV/h koeajossa 4.

Tarkastellessa syötettyä nikkelimassaa kuviosta 8, huomataan, että tässä koeajossa nikkeliä syötettiin kokonaismäärältään vähiten kaikista koeajoista – vain 0,9 kg. Tästä yhteensä 94 % sitoutui hartsiin. Vaikka syötettävä nikkelpitoisuus kohosi koeajon aikana, kokonaismassa oli vähäisempi ensimmäiseen koeajoon verrattuna, koska tässä koeajossa 5 BV/h tarkoitti pienempää tilavuusvirtaa. Tulokset ovat hyvin linjassa ensimmäisen koeajon kanssa ja vahvistivat, että 5 BV/h voisi olla sopivin syöttönopeus.



Kuvio 8: Koeajon 4 aikana hartsiin syötetty ja sitoutunut nikkelimassa.

## 7.2 Regenerointi

Ioninvaihdin regeneroitiin alkuperäiseen muotoonsa rikkihapolla ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), jolloin tapahtuu reaktioyhtälön (5) mukainen reaktio oikealta vasemmalle. Rikkihapon vetyionit ( $\text{H}^+$ ) sitoutuvat hartsiin syrjäyttäen sinne sitoutuneet  $\text{Ni}^{2+}$ :t. Regeneroinnissa tapahtuva ioninvaihto muodostaa nikkelisulfaattia ( $\text{Ni}_2\text{SO}_4$ ), joka voidaan havaita raffinaatissa vihreänä värinä. Myös muut hartsiin sitoutuneet kationit korvautuvat vetyionilla elvytyksen aikana ja poistuvat raffinaatin mukana.



Kuva 6: Kolonnissa regeneroinnin aikana muodostunut nikkelisulfaatti oli havaittavissa vihreänä värinä.

Kolmen ensimmäisen koeajon elvytykset tehtiin tutkimussuunnitelman mukaisesti, joka tarkoitti ioninvaihtimen läpi rikkihapon syöttöä 5 BV/h. Regeneroinnista saadut tulokset löytyvät liitteestä 1. Kaikista kolmesta koeajosta saadut tulokset puolsivat toisiaan. Suurin nikkelipitoisuus mitattiin heti regeneroinnin alussa ja pitoisuus laski regeneroinnin edetessä. Tämä voitiin havaita myös liuoksen väristä: Mitä korkeampi nikkelipitoisuus liuoksessa oli, sitä vihreämpi näyte oli väritään. Regeneroinnin viimeiseen analyysiin jäi aina hieman nikkeliä, mutta lähtötilanteeseen verrattuna pitoisuudet olivat laskeneet niin paljon, että hartsi voitiin tulkita elpyneeksi.



Kuva 7: Näytteen vihreästä väristä oli havaittavissa korkea nikkelpitoisuus raffinaatissa.

Oletus oli, että happo laimentaisi sen kuluessa ioninvaihtoon. Happopitoisuus laimeni regeneroinnin alussa ainoastaan hieman ja pysyi lähes muuttumattomana näiden koeajojen aikana. Regenerointia optimoitiin koeajossa 4, jolloin Regenerointi toteutettiin jatkuvan virtauksesta sijasta panosajona. Kolonni ajettiin täyteen happoa nopealla syötöllä, otettiin ensimmäinen näyte ja hapon annettiin reagoida kolonnissa halutun vaikutusajan, jonka jälkeen hapon syötöä jatkettiin hitaasti ja kerättiin näytteitä. Tämä toistettiin kahteen kertaan regeneroinnin aikana. Taulukkoon 1 on koottu panosajomenetelmällä saadut tulokset, joista havaitaan, että kolonnin täytyttyä happopitoisuus oli merkittävästi laimentunut. Korkea nikkelpitoisuus saavutettiin heti alussa ja vaikutusajan jälkeen.

Taulukko 1: Regeneroinnin optimoinnin tulokset.

1. panos		
Vaihe	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Ni
Täyttö	135,5	4770,7
<b>Vaikutusajan jälkeen</b>	<b>161,5</b>	<b>4040,6</b>
Virtaus	213,0	1322,6
Virtaus	216,8	1290,7
2. panos		
Täyttö	204,6	97,0
<b>Vaikutusajan jälkeen</b>	<b>227,2</b>	<b>104,8</b>
Virtaus	217,0	185,3

Kun happo virtaa jatkuvasti kolonnin läpi, on sillä ainoastaan kolonniviiveen verran aikaa reagoida hartsiin. Kolonniviiveellä tarkoitetaan aikaa, jonka liuos viipyy kolonnissa. Kolonniviive riippuu tilavuusvirrasta ja kolonnin koosta. Hapon panosajossa on etuna se, että pystytään helposti määrittämään viiveaika (reaktioaika) ja "puskemalla" panos ulos, olisi mahdollista saada suurempi määrä happoa korkeammalla nikkelpitoisuudella. Hapon kulutuksen kannalta panosajo olisi optimaalisempi tapa. Toisaalta myös erittäin hitaalla tilavuusvirralla saadaan kolonniviivettä pidennettyä ja näin ollen reaktioaikaa pidemmäksi. Regeneroinnin ajotavan valinta vaatii lisätutkimuksia.

### 7.3 Huuhtelut

Ensimmäinen ja toinen huuhtelu toteutettiin samalla tilavuusvirralla koeajokohdaisesti. Tutkimussuunnitelmassa huuhteluiden syöttönopeudeksi oli määriteltä 10 BV/h. Koeajossa 3 käytettiin hitaampaa tilavuusvirtaa, jotta 10 BV/h syöttönopeus toteutuisi. Viimeisessä koeajossa syöttönopeutta 10 BV/h ei käytetty, vaan tilavuusvirta nostettiin takaisin alkuperäiseen, jota käytettiin kahdessa ensimmäisessä koeajossa. Huuhteluiden tulokset löytyvät liitteestä 2.

Tuloksia tarkastellessa havaitaan poikkeus koeajon 3 kohdalla, jolloin toisen huuhtelun viimeinen pH-mittaus 2,29 jäi jo erittäin kauas tavoitteesta 3. Liian happamaksi jäänyt kolonni voi vaikuttaa ioninvaihtoreaktioon heikentävästi

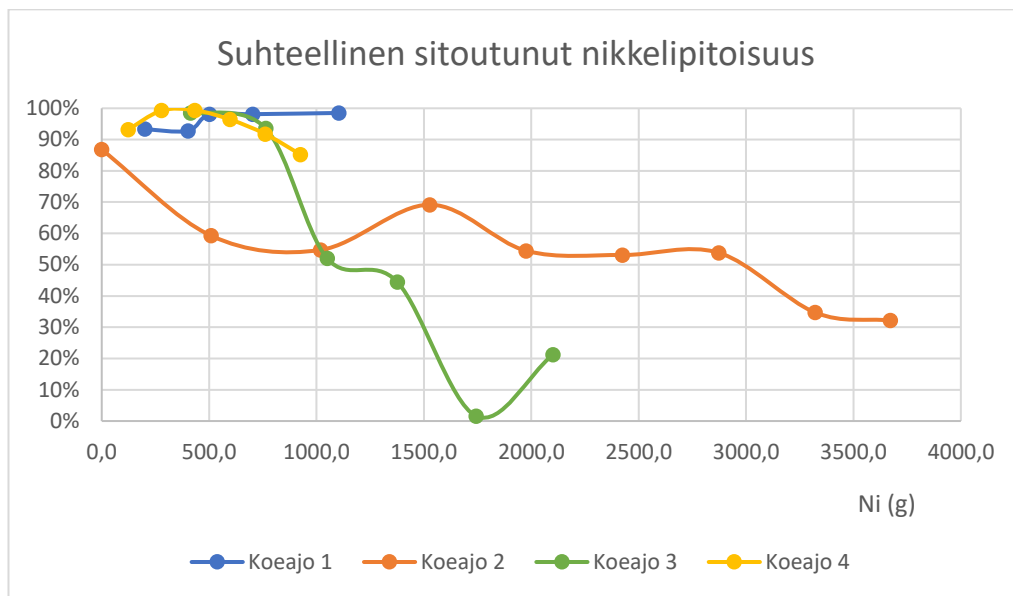
seuraavassa ajoon otossa. Koeajossa 3 käytetty hitaampi tilavuusvirta merkitsi sitä, että kokonaisvesimäärä huuhteluissa jäi vähäisemmäksi.

Koeajoissa 1, 2 ja 4 toteutetut huuhtelut etenivät odotetusti. Ensimmäisen huuhtelun tuloksissa johtokyky laski hyvin AMS:in poistuessa kolonnista ja toisessa huuhtelussa pH nousi hyvin huuhtelun edetessä, päätyen lähelle kolmea. Näissä huuhteluissa käytettävä kokonaishuuhteluvesimäärä oli viisinkertainen kolonnin tilavuuteen nähden, kun koeajossa 3 kokonaismäärä jäi ainoastaan 3,5 kertaiseksi. Tästä voidaan todeta, ettei huuhteluissa syöttöä voida suhteuttaa hartsipedin kokoon, vaan on huomioitava huuhteluvesien kokonaismäärä suhteessa kolonnin tilavuuteen.

## 8 YHTEENVETO

Koeajoista saatujen tulosten perusteella todetaan, että ioninvaihdolla on mahdollista poistaa nikkeliä pelkistyksen loppuliuoksesta. Saadut tulokset ovat linjassa laboratoriossa tehtyjen tutkimuksesta kanssa, joka vahvistaa, että ioninvaihtoa olisi mahdollista skaalata suurempaan kokoluokkaan.

Kahdesti toteutettu 5 BV/h pääsi tavoitearvoon, alle 50 mg/l nikkelpitoisuuteen. Tämän perusteella 5 BV/h voisi olla potentiaalisin syöttönopeus. Huomioitavaa on, että kummassakaan 5 BV/h koeajossa nikkelpitoisuus ei kuitenkaan noussut yhtä korkeaksi, kuin 10 tai 15 BV/h toteutetuissa koeajoissa, jolloin jäätiin tuloksissa kauas 50 mg/l tavoitteesta. Kuviosta 9 nähdään, kuinka monta prosenttia syötön nikkelpitoisuudesta on sitoutunut hartsiin syötetyn nikkelimassan kasvaessa. Hitaammalla syötöllä tehdyt koeajot 1 ja 4 sitovat suuren osan syötön nikkelistä, mutta kokonaismassat jäävät selkeästi pienemmiksi. Suuremmalla syöttönopeudella tehdyt koeajot 2 ja 3 sitovat aluksi hyvin nikkeliä, mutta kokonaismassan kasvaessa hartsin sitomiskyky heikkenee huomattavasti, eikä hartsin kyllästymisen jälkeen syötöstä sitoudu parhaimmillaan kuin noin puolet.



Kuvio 9: Hartsiin sitoutunut nikkelpitoisuus kokonaissyötön kasvaessa.

Mielenkiintoista olisi selvittää, kuinka hartsi käyttäytyy 5 BV/h syötöllä, jos nikkelpitoisuus olisi huomattavasti korkeampi. Toisaalta kiinnostavaa olisi myös, kuinka hartsi käyttäytyy 10 BV/h syötöllä syötön nikkelpitoisuuden ollessa alhaisempi, esimerkiksi 400 mg/l. Käytännössä ioninvaihtolaitteiston olisi kestävä myös hetkittäisiä, jopa useita tunteja kestäviä erittäin korkeita nikkelpitoisuuksia, joiden hallintaan olisi etsittävä keinot.

Suodattamatta jääneen nikkelpulverin suuri määrä tuli myös pilotoinnissa esille. Kokonaisuuden kannalta ei riitä, että pelkkä ioninvaihto toimii, vaan on löydettävä ratkaisu suuren pulverimäärän suodattamiseen, sillä ioninvaihdin ei kestä kiintoainetta. Pilottilaitteiston patruunasuodatin oli mitoitukseltaan pieni ja tukkeutui helposti. Tehdasmittakaavan laitteiston läpi syötettävä kuutiomäärä olisi moninkertainen pilottiin verrattuna, jolloin pulverin määrä kasvaa ja suodatuksen tärkeys korostuu entisestään. Partikkelikooltaan hyvin hienolle pulverille voi olla haastavaa löytää sopivaa suodatusmuotoa. Erilaisia suodatusmenetelmiä tulisi tutkia ja pilotoida ennen tehdasmittakaavan pilottilaitteiston suunnittelua.

Pilottimittakaavan ioninvaihdon onnistumista voidaan pitää edistysaskeleena, mutta pilotista tehdasmittakaavaan siirtyminen vie aikaa. Vaikka 5 BV/h olisi

optimi syöttönopeus, on sekä ioninvaihtimen rakenteeseen että kiintoaineen suodatuksen kiinnitettävä erityistä huomiota. Tämän opinnäytetyön pohjalta suositellaan vahvasti prosessiuudistukseen liittyvien tutkimustöiden jatkoa.

## LÄHTEET

Aromaa, P. (2001). Nikkelin poisto ammoniumsulfaattiliuoksesta kiinteällä ioninvaihtohartsilla [AMK-opinnäytetyö, Satakunnan ammattikorkeakoulu].

Auvinen, I. & Haverinen, T. (2011). Ioninvaihto- ja käänteisosmoositekniikan vertailu vesilaitoksen uusimista varten [AMK-opinnäytetyö, Mikkelin ammattikorkeakoulu]. Theseus. <https://urn.fi/URN:NBN:fi:amk-201104204555>

Berg, P. (2016). NiCo saostus. [yhtiön sisäinen dokumentti] Norilsk Nickel Harjavalta Oy:n koulutusmateriaali.

Button, V. (2015). Principles of Measurement and Transduction of Biomedical Variables. Elsevier Science & Technology.

Harland, C. E. (1994). Ion Exchange: Theory and Practice (second edition) Royal Society of Chemistry.

Holopainen, O. (2016). Kuparin poistaminen vesiliuoksesta ioninvaihdolla [diplomityö, Lappeenrannan teknillinen yliopisto]. LUTPub. <https://urn.fi/URN:NBN:fi-fe2016120530293>

Keuda. (20.3.2019). Prosessin ohjaus -verkkomateriaali. Haettu 23.8.2023 osoitteesta: <https://pinja.keuda.fi/mod/page/view.php?id=351394>

Koota, J. & Jäpölä, A-J. (2015). Pelkistämön prosessikoulutus. [yhtiön sisäinen dokumentti] Norilsk Nickel Harjavalta Oy:n koulutusmateriaali.

Koponen, A. (2020). Optimization of ion exchange resin regeneration [YAMK-opinnäytetyö, Turun ammattikorkeakoulu]. Theseus. <https://urn.fi/URN:NBN:fi:amk-2020102821716>

Lajunen, L. & Saarinen, H. (1992). Analyttisen kemian perusteet. Kemian kustannus Oy.

Lanxess. (2019). Production information; Lewatit MonoPlus TP 207. Datasheet.

Levine, M. (17.3.2021). ICP-OES – ICP Chemistry, ICP-OES Analysis, Strengths, and Limitations. Technology Networks. <https://www.technologynetworks.com/analysis/articles/icp-oes-icp-chemistry-icp-oes-analysis-strengths-and-limitations-342265#D1>

Lähde, J. (2015). Ydintämisen vaikutus sulfidisaostuksessa [AMK-opinnäytetyö, Satakunnan ammattikorkeakoulu]. Theseus. <https://urn.fi/URN:NBN:fi:amk-2015112718123>

Nornickel Harjavalta Oy. (n.d.a). Nornickel Harjavalta. Haettu 5.6.2023 osoitteesta <https://www.nornickel.fi/nornickel-harjavalta>



Nornickel Harjavalta Oy. (n.d.b). Tuotantoprosessi. Haettu 5.6.2023 osoitteesta <https://www.nornickel.fi/tuotteemme/tuotantoprosessi>

Peltonen, K. (2022). Lisäaineen käytön optimointi nikkelin vetypelkistyksessä [AMK-opinnäytetyö, Satakunnan ammattikorkeakoulu]. Theseus. <https://urn.fi/URN:NBN:fi:amk-202201061083>

Pihkala, J. (1998). Prosessiteknikan yksikköprosessit. Opetushallitus.

Pihkala, J. (2004). Prosessisuureiden mittaustekniikka. Opetushallitus.

SenGubta, A. (2017). Ion Exchange in Environmental Processes: Fundamentals, Applications and Sustainable Technology. John Wiley & Sons Inc.

SpectroAI. (14.3.2019). ICP-OES Principle: Revealing the Sample's Secrets [youtube video]. <https://www.youtube.com/watch?v=aCi72rj0fYA>

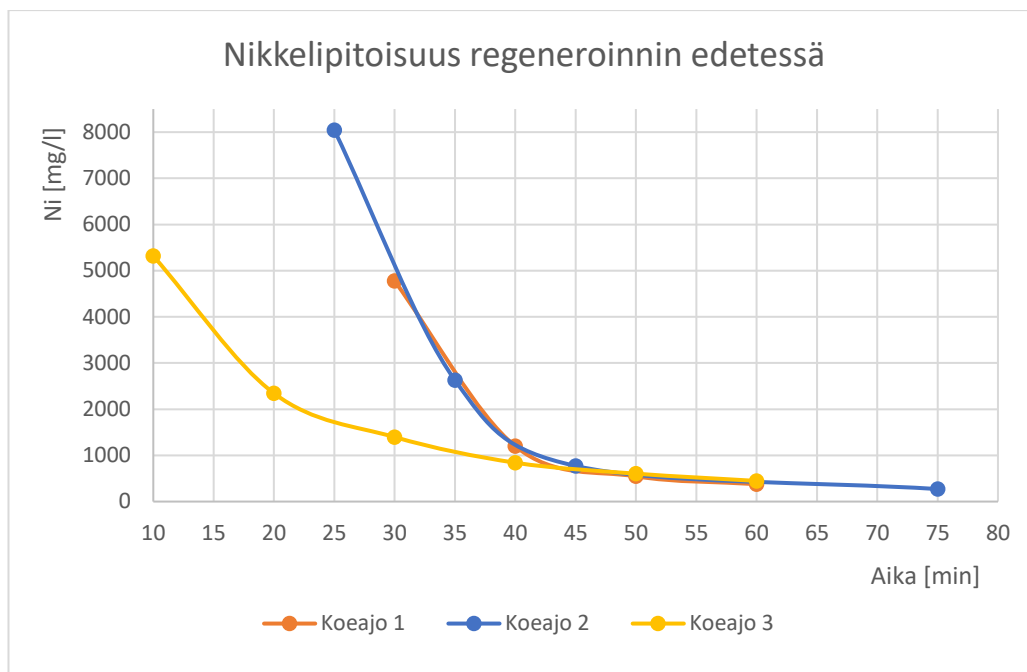
Tamminen, J. (13.10.2023b). Henkilökohtainen keskustelu Nornickel Harjavalan tutkijan, Janne Tammisen kanssa.

Tamminen, J. (28.8.2023a) Pilot: Nikkelin sitominen ioninvaihtohartsin AMS-liuoksesta. Yhtiön sisäinen dokumentti. [luottamuksellinen].

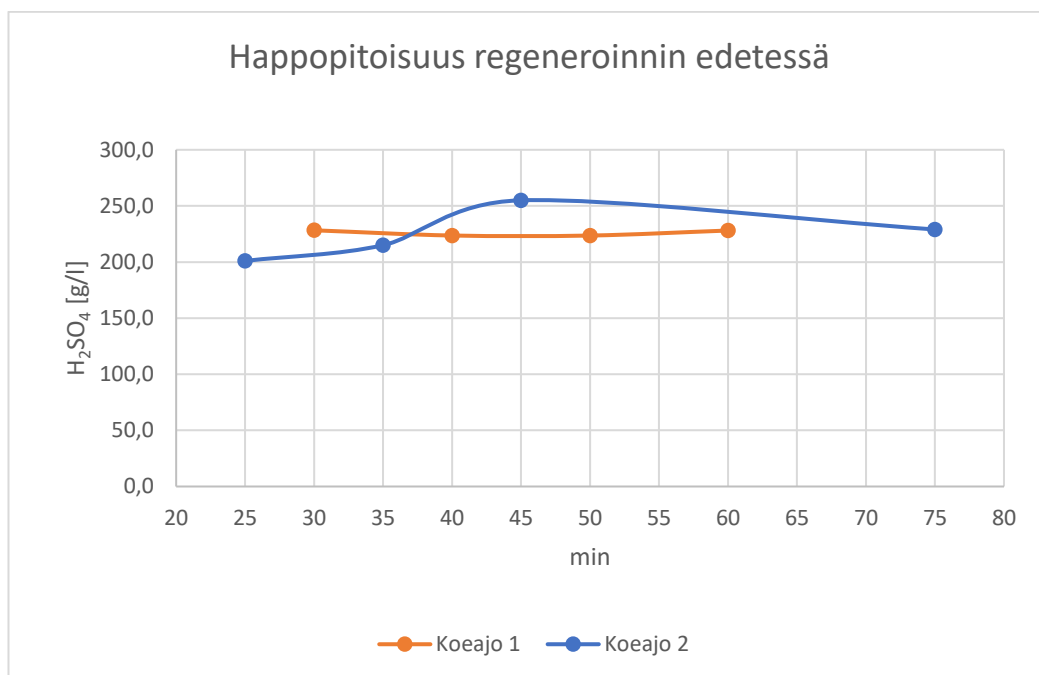
Työterveyslaitos. (11.7.2022a) Natriumvetysulfidi. <https://ova.ttl.fi/natriumvetysulfidi>

Työterveyslaitos. (12.7.2022b). Rikkivety. <https://ova.ttl.fi/rikkivety#toc-2-terveysvaara>

## LIITE 1: REGENEROINNIN TULOKSET

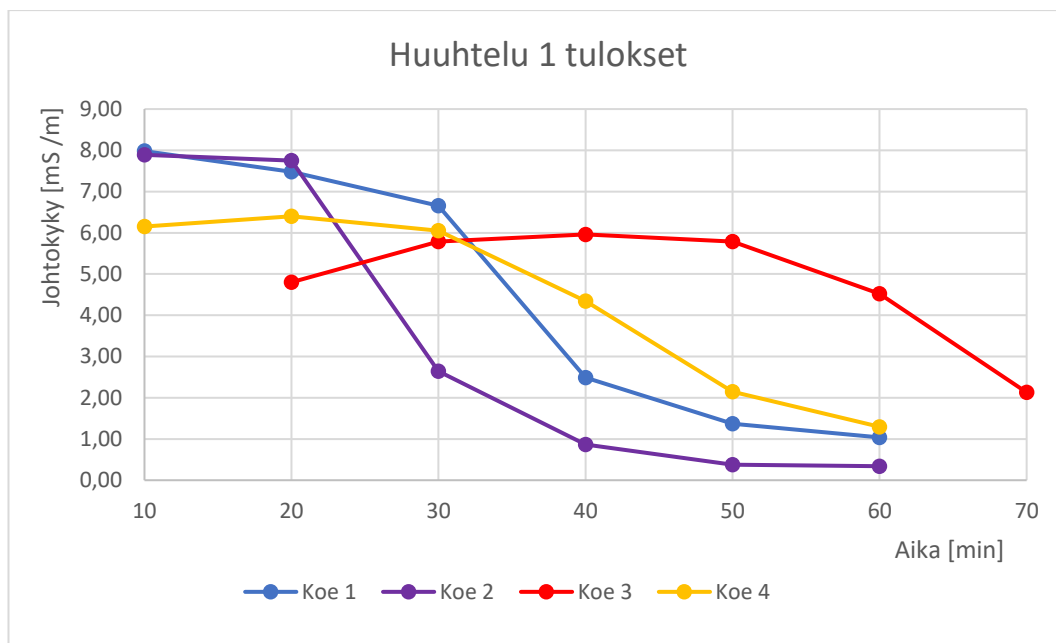


Kuvio 10: Regeneroinnin nikkelpitoisuudet koeajoissa 1–3.

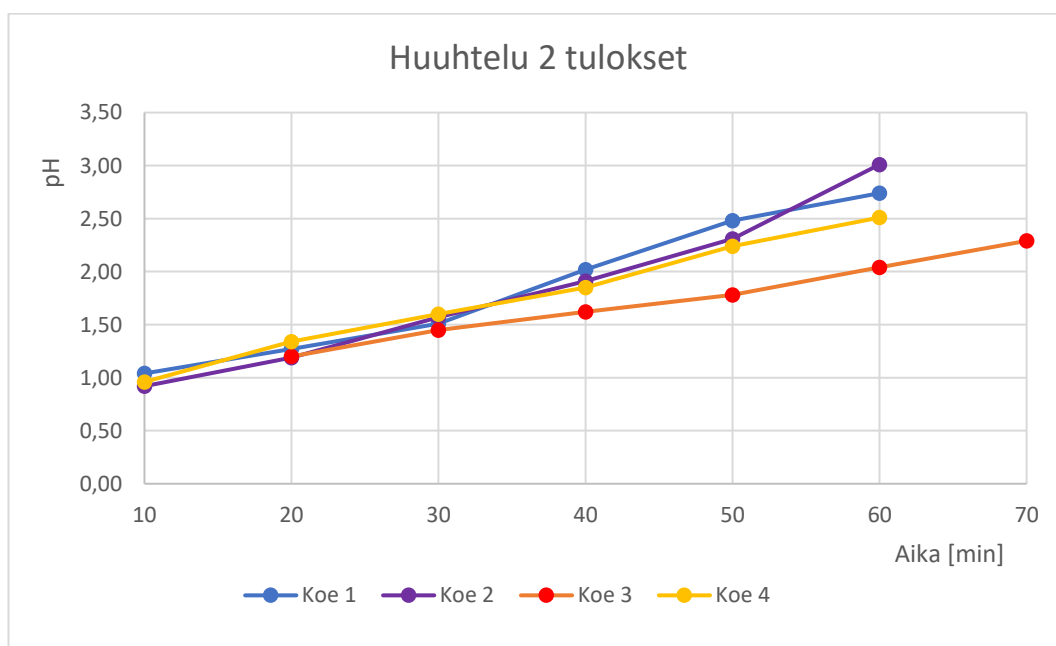


Kuvio 11: Regeneroinnin happopitoisuudet koeajoissa 1 ja 2. Koeajosta 3 happopitoisuuksia ei ole.

## LIITE 2: HUUHTELUIDEN TULOKSET



Kuvio 12: Ensimmäisen huuhtelun tulokset.



Kuvio 13: Toisen huuhtelun tulokset.