



**Kemian tekniikan korkeakoulu
Materiaalitekniikan tutkinto-ohjelma**

Ted Nuorivaara

**RIKASTUSHIEKAN YMPÄRISTÖOMINAISUUKSIEN PARANTAMINEN
VAAHDOTTAMALLA**

**Diplomityö, joka on jätetty opinnäytteenä tarkastettavaksi diplomi-
insinöörin tutkintoa varten Espoossa 12.5.2015.**

Valvoja

Professori Olof Forsén

Ohjaajat

**Diplomi-insinööri John Bachér
Prof. Emeritus Kari Heiskanen**

Tekijä Ted Zacharias Mikael Nuorivaara

Työn nimi Rikastushiekan ympäristöominaisuuksien parantaminen vaahdottamalla

Laitos Materiaalitekniikan laitos

Professori Korroosio ja hydrometallurgia

Professuurikoodi MT-85

Työn valvoja Prof. Olof Forsén

Työn ohjaaja(t)/Työn tarkastaja(t) DI John Bachér, Prof Emer. Kari Heiskanen

Päivämäärä 12.05.2015

Sivumäärä 71 + 11

Kieli Suomi

Tiivistelmä

Diplomityössä tutkittiin mahdollisuutta poistaa sulfideja vaahdottamalla Hituran ja Pyhäsalmen jo läjitetystä rikastushiekasta. Kirjallinen osa keskittyi Suomen tämänhetkiseen kaivannaisteollisuuden tilanteeseen, rikastushiekan muodostaman happamien valumavesien syntymisen teoriaan sekä vaahdotusprosessiin, jolla suunniteltiin parannettavan rikastushiekan ympäristöominaisuuksia.

Kokeellisessa osuudessa rikastushiekanäytteet karakterisoitiin ensiksi, jonka jälkeen tehtiin testivaahdotusten perusteella faktorikoesuunnitelma. Lopuksi suoritettiin vaahdotuskokeiden tulosten perusteella tarvittavat analyysit, jotta tuloksia voitiin tutkia kattavasti.

Työn tulosten perusteella Hituran rikastushiekasta ei voida poistaa sulfideja tässä työssä käytetyillä vaahdotusparametreilla. Toisaalta Pyhäsalmen rikastushiekasta sulfidit vaahdotuivat jo pienillä kemikaalilisäyksillä. Parhaaseen sulfidien saantiin päästiin tässä työssä käytetyllä maksimaalisella kemikaalien lisäyksellä sekä valmentamalla rikastushiekka ennen vaahdotuskoetta.

Tulosten analysoinnissa kävi ilmi, että huolimatta suuresta sulfidien saannista Pyhäsalmen rikastushiekasta pitäisi edelleen parantaa vaahdotustulosta, jotta voitaisiin muodostaa rikastushiekkaa, joka ei tuota happamia valumavesiä.

Avainsanat Vaahdotus, Kaivosjäte, Rikastushiekka, Sulfidien poisto, Jätteiden puhdistus, happamat valumavedet

Author Ted Zacharias Mikael Nuorivaara

Title of thesis Improvement of environmental properties of tailings by froth flotation

Department Department of materials science

Professorship Corrosion and hydrometallurgy

Code of professorship MT-85

Thesis supervisor Prof. Olof Forsén

Thesis advisor(s) / Thesis examiner(s) M.Sc (Tech) John Bachér, Prof. Emer. Kari Heiskanen

Date 12.05.2015

Number of pages 71 + 11

Language Finnish

Abstract

This thesis is a study about the possibility of removing sulphides from the tailings of Hitura and Pyhäsalmi mines using froth flotation. The literature survey consisted of the current situation of the Finnish mining industry, the theory behind formation of acid mine drainage created from mine tailings and the flotation process which was planned to improve the environmental properties of these tailings.

In the experimental part the tailings samples were first characterized. Then a series of test flotation experiments were run in order to create a factorial experiment plan. After running all the factorial experiments sufficient analysis were made in order to investigate the results in a comprehensive way.

The results showed that it is impossible to remove the sulphides from Hitura Tailings by using the parameters that were used in this thesis. Then again from the tailings from Pyhäsalmi mine it was possible to remove sulphides even with minor chemical concentrations. It was found that the best recovery for sulphides was achieved when the highest possible chemical addition, which was used in this study, was used along with conditioning the sample before the flotation experiment.

When analysing the results it was found that even though the recovery of sulphide minerals was high from the Pyhäsalmi tailings, the flotation process should be even more efficient in order to create tailings that do not form acid mine drainage.

Keywords Froth flotation, acid mine drainage, AMD, pyrite desulphurisation

ALKUSANAT

Tämän diplomityön rahoittajana toimi K.H. Renlundin säätiö ja työ suoritettiin VTT:n Materiaalikierrätyksen ja geoteknologian tiimissä.

Haluan Kiittää ohjaajiani Tommi Kaartista (VTT) ja John Bachéria (VTT) loistavasti sujuneesta yhteistyöstä diplomityön aikana. Lisäksi haluan kiittää Pekka Kronqvistia (VTT) ja Suvi Aaltoa (VTT) laboratoriotöiden toteutukseen liittyvästä avusta. Kiitokset myös kaikille Materiaalikierrätyksen ja geoteknologian tiimin jäsenille, jotka tekivät diplomityön tekemisestä mukavan kokemuksen. Lisäksi haluan kiittää Professori Emeritus Kari Heiskasta, joka aloitti työni valvomisen sekä Professori Olof Forsénia, joka valvoi työni loppuun. Lopuksi haluan kiittää vielä ystäviäni ja perhettäni saamastani tuesta koko diplomityöprosessin aikana.

Espoossa 12.5.2015

Ted Nuorivaara

Sisällysluettelo

1. Johdanto	6
2. Katsaus kaivannaisteollisuuteen	7
2.1. Kaivannaisteollisuuden toimintaympäristö Suomessa	7
2.2. Metallin rikastusprosessi	8
2.3. Kaivannaisteollisuuden lainsäädäntö	11
2.4. Tulevaisuuden näkymät	15
3. Sulfidipitoisten malmit, niiden ominaisuudet ja käsittely	16
3.1. Malmityypit ja niiden ominaisuudet	17
3.1.1. Pyriitti	17
3.1.2. Magneettikiisu	18
3.2. Happamien valumavesien muodostuminen	19
3.3. Käsittelymenetelmät	20
3.4. Työssä tutkitut rikastushiekat, niiden ominaisuudet ja niihin vaikuttavat tekijät	22
3.4.1. Hituran kaivos	23
3.4.2. Pyhäsalmen kaivos	24
4. Kokeellisen tutkimuksen tavoitteet ja toteutus	26
4.1. Tavoitteet	26
4.2. Tutkittavat rikastushiekat	26
4.3. Tutkimusohjelma	27
4.4. Tutkimusmenetelmät	30
4.4.1. Näytteiden karakterisointi	30
4.4.2. Esikäsittely	32
4.4.3. Mekaaninen käsittely	32
5. Tulokset	38
5.1. Syötteen tekniset ominaisuudet	39
5.2. Näytteiden esikäsittely	40
5.3. Faktori-vaahdotuskokeet	42
5.3.1. Massasaanti	42
5.3.2. Sulfidien erotus	44
5.3.3. Ylijäämäxantaatti	44
5.4. Hapontuottopotentialit ja ympäristöominaisuudet	46
6. Tulosten tarkastelu	50
6.1. Syötteen tekniset ominaisuudet	50
6.2. Näytteiden esikäsittely	50
6.3. Faktori-vaahdotuskokeet	50
6.3.1. Massasaanti	51
6.3.2. Sulfidien erotus	55
6.3.3. Ylijäämäxantaatti	59
6.4. Hapontuottopotentialit ja ympäristöominaisuudet	59
7. Johtopäätökset	62
8. Yhteenveto	64
9. Ehdotuksia jatkotutkimukselle	65
10. Lähteet	66
11. Liitteet	

1. Johdanto

Kaivostoiminta on ollut pitkään merkittävässä roolissa ihmiskunnan kehityksen kannalta. Kuitenkin ajan saatossa on myös huomattu kaivosten huono puoli, eli ympäristöä saastuttavat ja tuhoavat jätteet sekä vedet. Tämän jälkeen samalla, kun on pyritty tehostamaan metallimineraalien talteenottoa, on myös pyritty kehittämään parempia jätteen- ja vedenkäsittelymenetelmiä. Viime vuosikymmenten aikana on kuitenkin huomattu, että rikastushiekan joukossa olevat sulfidipitoiset mineraalit, yleensä pyriitti ja magneetikiisu, alkavat hapettua ja muodostavat täten happamia valumavesiä (acid mine drainage / AMD), mikä johtaa rikastushiekassa olevien raskasmetallijäämien liukenemisen jäteveteen ja sitä kautta raskasmetallien pääsemisen luontoon (*Wang 2007*).

Vallitseva menetelmä rikastushiekkojen säilytysmenetelmä on sijoittaa ne jätealtaaseen veden alle, koska se on halvin tapa sijoittaa jätteet (*Bois et al. 2004*). Tämä menetelmä vie kuitenkin paljon tilaa ja vaatii oikeanlaiset olosuhteet mm. riittävästi tilaa, maanpinnan muodot sekä sääolosuhteet (*Salmimies 2014, Bois et al. 2004*). Pitkään vaahdotusta käytettiin pelkästään arvokkaiden materiaalien erottamiseen sivukivestä, minkä jälkeen arvottomat mineraalit, eli rikastushiekka, on johdettu jätealtaisiin.

Tämän takia on tutkittu useita eri vaihtoehtoja, joilla happamien valumavesien muodostumista voitaisiin hidastaa tai estää. Tähän mennessä menetelmät ovat muodostuneet lähinnä jätteistä suotautuneiden vesien neutraloinnista, esim. kalkilla tai kalkkikivellä, tai estämällä hapen pääsy sulfideihin peittämällä rikastushiekka veden alle (*Bell 1989, Bois et al. 2004*). Jotta voitaisiin parantaa rikastushiekan ympäristökuormitusta, on viimeaikoina tutkittu mahdollisuutta vaahdottaa sulfidirikas fraktio erikseen rikastushiekasta. Tällöin happamia valumavesiä tuottava fraktio on saatu eroteltua muusta rikastushiekasta ja sitä voi käyttää esimerkiksi maanalaisen kaivoksen täyttöaineena tai vaihtoehtoisesti sulfidirikkaan fraktion voi peittää sulfidiköyhällä fraktiolla, jolloin jätealtaan neutraloimiskuluja voidaan pienentää (*Benzaazoua et al. 2000, Benzaazoua et al.*

2003, Bois et al. 2004, Benzaazoua et al. 2004). Sen lisäksi, että aikaisempien tutkimuksien (Benzaazoua et al. 2000, Bois et al. 2004) mukaan sulfidirikkaan fraktion erottaminen rikastushiekasta on fysiikan lakien mukaan mahdollista, se on myös taloudellisesti varteen otettava vaihtoehto ja tietynlaisessa maastossa jopa halvempi vaihtoehto kuin sijoittaa rikastushiekka patoaltaaseen. Lisäksi tietyissä tilanteissa rikastushiekan desulfurointimenetelmä voi auttaa kaivosluvan saamisessa verrattuna patoallasmenetelmään.

Nykyään monissa moderneissa rikastamoissa onkin käytössä oma vaahdotuspiirinsä sulfidirikkaan jätteen erottamiseen, mm. Aitik & Kevitsa. Pyhäsalmen kaivoksella on myös oma vaahdotuspiirinsä pyriitille mutta se johtuu siitä, että Pyhäsalmen kaivoksella pyriitti on mahdollista vaahdottaa riittävän hyvälaatuiseksi (Outokumpu Oy 1977), että sitä voidaan myydä rautasulfidituotteena.

Tämän diplomityön tarkoituksena on tutkia mahdollisuuksia parantaa rikastusprosessissa syntyvän rikastushiekan ympäristökuormitusta poistamalla rikastushiekasta happamia valumavesiä tuottavat rautasulfidit. Keskeisimmät happamia valumavesiä tuottavat rautasulfidit ovat pyriitti ja magneettikiisu (Heikkinen 2009). Tämän työn kokeellisessa osuudessa tutkittiin mahdollisuutta erottaa kahden suomalaisen kaivoksen, Hituran ja Pyhäsalmen, jo läjitetystä rikastushiekasta sulfidimineraalit omaan faasiinsa.

2 Katsaus kaivannaisteollisuuteen

2.1 Kaivannaisteollisuuden toimintaympäristö Suomessa

Metallimalmien kaivannaisteollisuus Suomessa on osa tärkeää metallinjalostusten vientikoneistoa, jonka osuus Suomen kokonaisviennistä oli n. 12 % vuoden 2014 tammikuusta kesäkuuhun (Teknologiateollisuus Ry 2014). Tämän lisäksi kaivannaisteollisuuden piiriin kuuluu kivi- ja ruskohiilen kaivu, raakaöljyn ja maakaasun tuotanto, muu kaivostoiminta ja louhinta sekä kaivostoimintaa

palveleva toiminta, joiden vientiä ei lasketa mukaan metallinjalostuksen vientiin (*Rautaporras 2014*). Tässä diplomityössä käsitellään metallimalmien kaivannaisteollisuutta, joten jälkimmäisinä mainittuihin kaivannaisteollisuuden osuuksiin ei kiinnitetä huomiota.

Vuonna 2011 Suomessa toimi 12 metallimalmikaivosta, joissa käsiteltiin mm. kromi-, nikkeli-, kupari-, sinkki-, koboltti-, kulta-, hopea- ja rikkikiisumalmia. Suurimmat metallimalmikaivokset vuonna 2011 olivat Talvivaaran, Pyhäsalmen, Kemin ja Kittilän Suurkuusikon kaivokset, joissa kaikissa louhittiin yli 1 Mt malmia. Näiden kaivosten lisäksi Hituran, Laivan ja Pahtavaaran kaivoksilla louhittiin n. 500 kt malmia (*Kananoja et al. 2013*).

Vuoden 2011 jälkeen tilanne on kuitenkin muuttunut verrattuna vuoteen 2015. Talvivaaran kaivostoiminta on pysäytetty konkurssin takia. Lisäksi Hituran kaivoksen toiminta on toistaiseksi lakkautettu nikkelin hinnan takia (*Belvedere Resources 2015*). Samaan aikaan Kyylylahdessa on avattu uusi kaivos, jossa käsitellään kupari-, koboltti-, nikkeli ja sinkkimalmia.

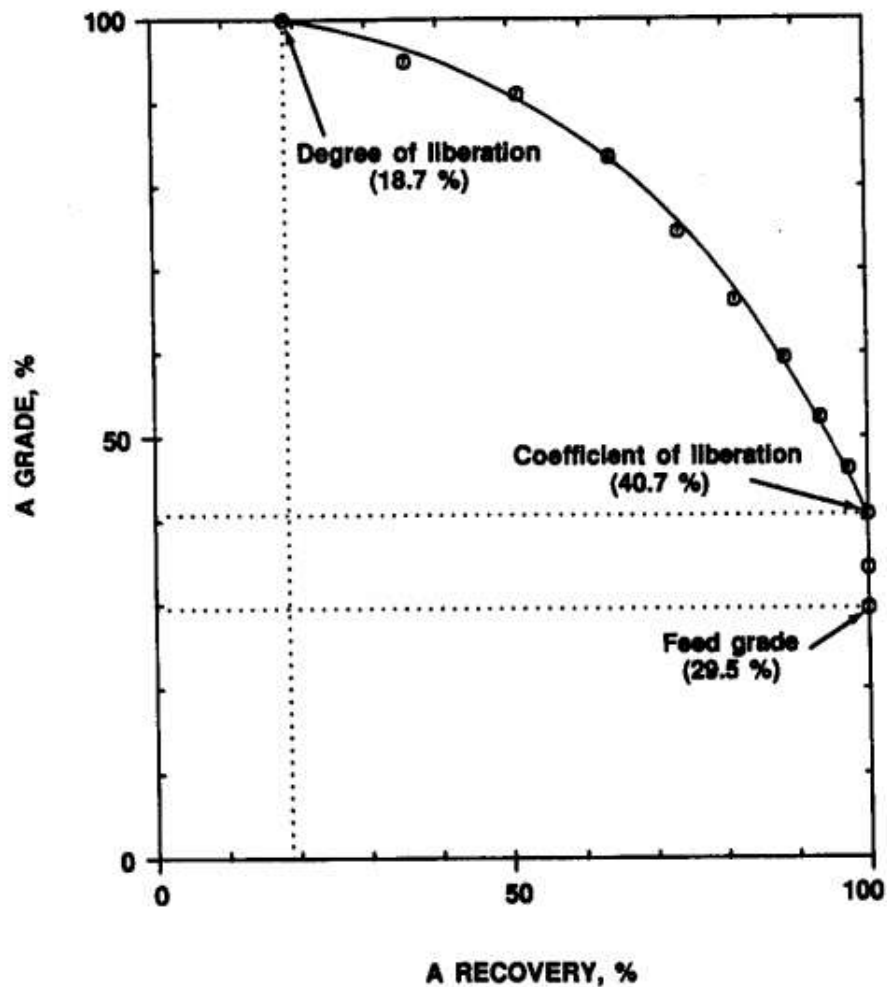
Rikastushiekka on suuri haaste metallimalmikaivoksissa myös Suomessa. Vuosittain rikastushiekkaa tuotetaan Suomessa kymmenen miljoonaa tonnia ja sitä vastaava lopputuotteiden valmistusmäärä on 2,3 miljoonaa tonnia. Rikastushiekalle on löydetty muutamia käyttökohteita kuten kaivostäytön materiaalina tai rakennusmateriaalien lisäaineena. Muutamasta käyttökohteesta huolimatta rikastushiekkaa tuotetaan huomattavasti enemmän kuin sitä käytetään. (*Salmimies 2014*)

2.2 Metallin rikastusprosessi

Metallimalmikaivosten toiminta perustuu malmiesiintymään, jossa on riittävän suuri osuus arvokkaita mineraaleja, joiden erottaminen ja rikastaminen on taloudellisesti kannattavaa. Ennen kaivoksen perustamista on tehtävä perusteelliset laskelmat tuotannon kustannuksista verrattuna tuottoihin. Kun taloudelliset seikat on selvitetty, voidaan keskittyä suunnitellun prosessin eri yksikköprosessien

suunnittelemiseen. Yleisesti kaivoksen yhteyteen rakennetaan myös rikastuslaitos kulujen minimoimisen ja prosessin tuottojen optimoinnin takia.

Kaivokselta tulevan malmin käsittelyä kutsutaan mineraalien prosessoimiseksi. Mineraalien prosessointi koostuu kahdesta perusoperaatiosta: mineraalien vapauttamisesta ja rikastamisesta. Mineraalien vapauttamisella tarkoitetaan murskaus- ja jauhatusprosessia, joissa murskaimien ja myllyjen avulla erotetaan arvokkaat mineraalit rikastushiekasta omiksi pieniksi partikkeleikseen. Prosessin tavoitteena on muodostaa rikastusprosessin syöte, joka koostuu puhtaaksijauhetuista mineraaleista. Haluttu tilanne on se, että malmi ja sivukivi ovat pääosin eri partikkeleissa kuitenkin siten, että partikkelit eivät ole liian pieniä, jolloin niiden rikastaminen on haastavaa. Tällöin rikastusprosessin avulla on mahdollista erottaa halutut mineraalit omiksi fraktioikseen. Rikastusvaiheessa erotetaan malmi rikastushiekasta eri yksikköprosessien avulla esim. mineraalien tiheyteen liittyvällä erotusmenetelmällä, magneettisella erotuksella tai vaahdottamalla. Rikastamisen tavoitteena on saada malmirikasteelle mahdollisimman suuri saanti parhaalla mahdollisella laadulla. (*Wills et al. 2006, Fuerstenau et al. 2007, Bulatovic 2007*) Ongelmana on se, että jopa ideaalisella, täydellisellä erotteluprosessilla, saanti-laatu -kuvaaja on aina kuvan 1 mukainen (*Finch et al. 1989*).



Kuva 1: Täydellisen erotusprosessin saanti-laatu -kuvaaja (Finch et al. 1989)

Kuten kuvasta huomataan, edes täydellisellä erotusprosessilla ei ole mahdollista saada kaikkea haluttua mineraalia 100 %:lla laadulla. Tämä tarkoittaa sitä, että erotusprosessi pitää aina pyrkiä optimoimaan tarvittavan laadun ja suurimman mahdollisen saannin välillä.

Rikastusprosessin jälkeen metallimalmirikaste kuivataan, mikäli se on tarpeellista ja lähetetään sitten jatkojalostettavaksi. Arvoton rikastushiekka ohjataan rikastuksen jälkeen jätealalle tai takaisin kaivokseen täytemateriaaliksi (*Wills et al. 2006*).

2.3 Kaivannaisteollisuuden lainsäädäntö

Vielä 1950-luvulla kaivostoiminnasta puuttui yleiset ympäristövaatimukset, vaikka samaan aikaan kaivostoiminta kehittyi nopeasti muilla osa-alueilla. Tällöin rikastushiekan sijoituskohteet olivat yleensä luonnon järviä tai laaksoja kaivoksen läheisyydessä (*Knapp 1989*). Pitkäaikainen ajattelutapa liittyen rikastushiekan sijoituskohteisiin tuli kunnolla esiin vasta 1970-luvulla (*Knapp 1989, Bell 1989*), jolloin yleisesti hyväksyttiin idea erikseen insinööriperiaattein suunniteltavasta jätealtaasta. 1980-luvulla kaivosteollisuuteen liittyvät ympäristöasiat nousivat yleiseen tietoisuuteen ja se oli esillä niin politiikassa kuin mediassakin. Tämän jälkeen alkoi ympäristölakien ja -asetusten kiristäminen, jotta kaivosteollisuuden aiheuttamaa saastutusta saataisiin hillittyä (*Nancarrow et al. 1989*).

Kaivoksen toiminnan reunaehdot Suomessa on määritelty tarkkaan laissa ja useita eri lakeja sovelletaan kaivostoimintaan. Tässä diplomityössä käsitellään rikastushiekan ympäristöominaisuuksia, joten jokaista yksittäistä lakia ja sen merkitystä ei käydä läpi, vaan keskitytään tarkemmin ympäristöön liittyvään lainsäädäntöön kaivosalueilla. (*Kauppila et al. 2011*) Kuvassa 2 on nähtävissä keskeiset ympäristönsuojeluun liittyvät lait ja asetukset. Kaikkia kyseisiä lakeja ja asetuksia ei kuitenkaan käydä läpi vaan keskitytään kaikkein olennaisimpiin.

Laki, asetus tai päätös	Numero	Mitä kaivoksen päästöjä tai toimintoja erityisesti koskee
Kaivoslaki*	621/2011	kaivosmineraalien etsintään ja hyödyntämiseen liittyvät säädökset
Ympäristönsuojelulaki	86/2000	pilaantumisen estämisen yleislaki
Ympäristönsuojeluasetus	169/2000	
Laki ympäristövaikutusten arvioinnista	486/1994	YVA-laki
Asetus ympäristövaikutusten arvioinnista	713/2006	
Luonnonsuojelulaki	1096/1996	alueiden käyttöön vaikuttavat suojelusäännökset
Luonnonsuojeluasetus	160/1997	alueiden käyttöön vaikuttavat suojelusäännökset
Vesilaki	587/2011	vesistöön rakentaminen, veden ottaminen, rakentamisen vaikutukset pohjavesiin ja vesistöihin
Laki vesien hoidon ja merenhoidon järjestämisestä	1299/2004	rakentamisen vaikutukset vesistöön
Patoturvallisuuslaki	494/2009	vesi- ja jätepatoja koskevat vaatimukset
VNA vesiympäristölle vaarallisista ja haitallisista aineista, asetuksen muutos 2010	1022/2006 868/2010	päästöt vesiin (sis. nikkelin ympäristölaatuunormin)
VNA yhdyskuntajätevesistä	888/2006	päästöt vesiin (talousjätevedet)
VNA kivenlouhimoiden, muun kivenlouhinnan ja kivenmurskaamojen ympäristönsuojelusta	800/2010	em. toimintaa koskevat vaatimukset keskeisten päästöjen suhteen
VNA ilmanlaadusta	711/2001	päästöt ilmaan
VNA ilmassa olevasta arseenista, kadmiumista, elohopeasta, nikkelistä ja polysyklisistä aromaattisista hiilivedyistä	164/2007	päästöt ilmaan
VNA polttoaineteholtaan alle 50 MW:n energian tuotantoyksikköjen ympäristönsuojeluvaatimuksista	445/2010	energiantuotantoyksiköt
VNA raskaan polttoöljyn, kevyen polttoöljyn ja meriliikenteessä käytettävän kaasuoiljyn rikkipitoisuudesta	689/2006	päästöt ilmaan
VNp ilmanlaadun ohjearvoista ja rikkilaskeuman tavoitearvoista	480/1996	päästöt ilmaan
VNA nestemäisten polttoaineiden jakeluasemien ympäristönsuojeluvaatimuksista	444/2010	jakeluasemia koskevat vaatimukset keskeisten päästöjen suhteen
VNp melutason ohjearvoista	993/1992	melupäästöt
VNA maaperän pilaantuneisuuden ja puhdistustarpeen arvioinnista	214/2007	päästöt maaperään, kiviaineksen ja kaivannaisjätteen hyödyntäminen
Jätelaki	646/2011	jätteet
Jäteasetus	1390/1993	jätteet
VNA kaivannaisjätteistä	379/2008	kaivannaisjätteet
VNA kaivannaisjätteistä annetun asetuksen muuttamisesta	717/2009	kaivannaisjätteet (liitteet)
VNp öljyjätehuollosta	101/1997	jätteet
VNp rakennusjätteistä	295/1997	jätteet
VNp kaatopaikoista	861/1997	jätteet
VNp ongelmajätteistä annettavista tiedoista sekä ongelmajätteiden pakkaamisesta ja merkitsemisestä	659/1996	jätteet
YMA yleisimpien jätteiden ja ongelmajätteiden luettelosta	1129/2001	jätteet
Asetus vaarallisten kemikaalien teollisesta käsittelystä ja varastoinnista	59/1999	kemikaalit
VNA räjäytys- ja louhintatyön turvallisuudesta	644/2011	räjähteet
Laki vaarallisten kemikaalien ja räjähteiden käsittelyn turvallisuudesta	390/2005	kemikaalit ja räjähteet

* Kaivoslakiin valmisteilla olevat asetukset: kaivosasetus, kaivosturvallisuusasetus ja asetus kaivosten nostolaitoksista.

Kuva 2: Keskeiset kaivoshankkeiden ympäristönsuojeluun liittyvät lait ja asetukset (Kauppila et al. 2011)

Ympäristövaikutusten arviointi (YVA) on yksi keskeisimmistä lainalaisista toiminnoista, jonka jokaisen suunnitteilla olevan kaivoksen tulee suorittaa. YVA-menettelylle on säädetty oma lakinsa (468/1994) ja asetuksensa (713/2006). YVA:n tarkoitus on yksinkertaisesti tuottaa mahdollisimman paljon sekä mahdollisimman laajasti tietoa suunnitteilla olevasta kaivostoiminnasta ja sillä tuotetaan tietoa tulevan kaivoksen todennäköisestä ympäristökuormituksesta. YVA-menettelyllä tuotetaan samaan aikaan suuri osa esim. hankkeen ympäristölupakäsittelyssä tarvittavista tiedoista sekä yleistä informaatiota kaivoksen suunnitelmista vaikutusalueen asukkaille ja yleisesti kyseisestä kaivoksesta kiinnostuneille henkilöille. YVA suoritetaan kahdessa vaiheessa, joissa hankkeesta vastaava, eli yleensä kaivosyhtiö, kokoaa ensiksi YVA-ohjelman, joka sisältää hankkeesta vastaavan suunnitelman ympäristövaikutusten selvittämisestä ja arviointimenettelyn toteuttamisesta. Lisäksi YVA-ohjelma pitää sisällään esim. suunnitellun hankkeen, hankkeen aikataulun, hankkeen edellyttämät luvat, erilaiset toteutusvaihtoehdot jne. Arviointiohjelmalle suoritetaan palautuksen jälkeen vielä kuulemis- ja lausuntokierrokset, joiden avulla pyritään optimoimaan YVA-menettelyä. Lausuntojen jälkeen hankkeesta vastaava osapuoli suorittaa kommentoidun YVA-ohjelman mukaiset selvitykset ja arvioinnit kaivoksen vaikutuksista ja laatii täten YVA-selostuksen. Kyseinen menettely pitää suorittaa kaikille metallimalmien tai muiden kaivoskivennäisten kaivoksille, joissa irrotettavan aineksen kokonaismäärä on yli 550 000 tonnia vuodessa tai vaihtoehtoisesti, mikäli avolouhoksen pinta-ala on yli 25 hehtaaria.

Ympäristönsuojelulakia (527/2014) sovelletaan myös kaivostoimintaan, sillä se voi aiheuttaa ympäristön pilaantumista ja/tai siitä syntyy jätettä. Ympäristönsuojeluasetuksen (713/2014) mukaan ympäristölupaa edellytetään kaikissa tilanteissa, mikäli hankkeen toiminta perustuu kaivostoimintaan, malmin tai mineraalien rikastamiseen tai mikäli hankkeen alueelta löytyy kaivannaisjätteen jätealue, toiminnan koosta riippumatta. Kuten aikaisemmin todettiin, ympäristölupaa hakiessa osan selvityksistä voi tehdä YVA- menettelyn aikana. Olennaisin osuus lupahakemuksessa on riittävän tarkka arviointi hankkeen suuruudesta, päästöistä ja niiden vaikutuksista lähiympäristölle. Riittävän tarkan arvioinnin lisäksi ympäristöluvan myöntämisen edellytyksenä on, ettei hankkeen

toiminnasta aiheudu terveyshaittoja, muuta merkittävää ympäristön pilaantumista tai sen vaaraa, maaperän tai pohjaveden pilaantumista, erityisten luonnonolosuhteiden huonontumista tai kohtuutonta räsitystä naapureille. Lisäksi ympäristöluvan yhteydessä annetaan asianmukaiset määräykset hankkeen lopettamisen jälkihoidosta esim. jätealueen sulkemisesta ja sen maisemoinnista. Samaan aikaan hankkeesta vastaavalta yhtiöltä peritään riittävän suuret vakuudet jätehuollon varmistamiseksi sekä kaivannaisjätteen jätealueen sulkemisen ja jälkihoidon toteuttamiseksi.

Kaivannaisjäteasetuksessa (190/2013) käydään läpi yksityiskohtaiset määräykset kaivannaisjätteiden käsittelyä varten. Asetuksen alaisuuteen kuuluvat kaikki kaivostoiminnassa muodostuvat maa- ja kiviainesjätteet riippumatta prosessoinnin aikana materiaalissa tapahtuvista fysikaalisista tai kemiallisista muutoksista tai materiaalin muuttumattomuudesta. Ottaen huomioon, että suomessa tuotetaan jopa kymmenen miljoonaa tonnia rikastushiekkaa vuosittain, on kaivannaisjätettä säätelevä lainsäädäntö erittäin keskeisessä roolissa puhuttaessa kaivannaisteollisuuden liittyvästä lainsäädännöstä. Mikäli kaivosohjelma muodostaa jätettä, on sen lain mukaan muodostettava jätehuoltosuunnitelma, joka mahdollisimman tehokkaasti ehkäisee kaivannaisjätteen muodostamista, vähentää sen haitallisuutta, edistää jätteen hyötykäyttöä ja turvallista käsittelyä. Suunnitelmassa on myös otettava huomioon esim. hankkeen alueen pohjavedet ja jätealueen vaikutus pohjavesiin sekä muuhun ympäristöön. Suunnitelma on toteutettava siten, että edes pitkän ajan kuluessa jätealue ei aiheuta lähiympäristön pilaantumista tai sen vaaraa. Kaivannaisjäteasetuksen vaatima suunnitelma on YVA-hakemuksen osakokonaisuus ja se pitää saada hyväksytyksi ennen ympäristöluvan saamista.

Lisäksi kaivosten on noudatettava maaperän pilaantuneisuuden ja puhdistustarpeen arviointi-asetuksen kynnys- ja ohjearvoja (Vna 214/2007), jotka löytyvät taulukosta 1. Kyseistä taulukkoa käytetään määrittämään maaperän pilaantuneisuutta sekä puhdistustarvetta. Kaivosalueilla maaperä määritetään pilaantuneeksi ja puhdistaminen tarpeelliseksi mikäli yhden tai useamman

haitallisen aineen pitoisuus ylittää ylemmän ohjearvon, koska kaivosalue lasketaan maankäytöltään epäherkäksi alueeksi. (Reinikainen 2007)

Taulukko 1. Maaperän pilaantuneisuuden ja puhdistustarpeen arviointi-asetuksen kynnys- ja ohjearvot (Vna 214/2007).

Alkuaine	Luontainen pitoisuus (ka)	Kynnysarvo	Alempi ohjearvo	Ylempi ohjearvo
(symboli)	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg
Antimoni (Sb)	0,02 (0,01-0,2)	2	10	50
Arseeni (As)	1 (0,1-25)	5	50	100
Elohopea (Hg)	0,005 (<0,005-0,05)	0,5	2	5
Kadmium (Kd)	0,03 (0,01-0,15)	1	10	20
Koboltti (Co)	8 (1-30)	20	100	250
Kromi (Cr)	31 (6-170)	100	200	300
Kupari (Cu)	22 (5-110)	100	150	200
Lyijy (Pb)	5 (0,1-5)	60	200	750
Nikkeli (Ni)	17 (3-100)	50	100	150
Sinkki (Zn)	31 (8-110)	200	250	400
Vanadiini (V)	38 (10-115)	100	150	250

2.4 Tulevaisuuden näkymät

Viime vuosikymmenten aikana metallimalmikaivoksilla ei näyttänyt olevan tulevaisuutta Suomessa. Kuitenkin vuonna 2008 metallimalmien louhintamäärä lähti jyrkkään kasvuun, jonka lisäksi viime vuosina Suomessa on avattu useita uusia kaivoksia mm. Kevitsan ja Laivan kaivokset, jotka avattiin vuonna 2011 sekä Kylylahden kaivos, joka avattiin vuonna 2012 (New boliden 2015, Kananoja et al.

2013). Vuonna 2013 Suomessa oli toiminnassa 12 metallimalmikaivosta (*Turvallisuus- ja kemikaalivirasto 2013*). Uusien metallimalmikaivosten avaamisen lisäksi Suomessa kartoitetaan mm. Taivaljärven Ag-Zn-Pb-Au-esiintymän, Mustavaaran Fe-Ti-V-esiintymän, Kolarin Fe-Cu-Au-esiintymän ja Sakatin Ni-Cu-PGE-esiintymän tilannetta ja mahdollisuutta perustaa kaivos näiden esiintymien perusteella. Näistä kaivoshankkeista sulfidimalmeja löytyy kaikista paitsi Mustavaaran esiintymässä. (Lähde, *Kananoja et al. 2013, Northland Mines Oy 2013, Sotkamo Silver 2015, Mustavaaran Kaivos 2015, AngloAmerican 2015*). Kaivosprojektien omien internet-sivujen perusteella Taivaljärven kaivoksen toiminta olisi määrä aloittaa vuonna 2015, Mustajärven kaivoksen toiminta vuonna 2017, Hannukaisen kaivoksen vuonna 2017. Sakatin tilanne on hieman monimutkaisempi, sillä projekti on vielä malminetsintävaiheessa ja mineralisaatio on auki moneen suuntaan. Täten tarvitaan vielä usean vuoden tutkimustyötä ennen kuin hankkeen lupahakemukset voidaan lähettää viranomaisille. Lisäksi esiintymä sijaitsee Natura-alueella, mikä hidastaa toimintaa huomattavasti jokaisella tasolla. Ottaen huomioon kaikki yllä mainitut asiat voidaan puhua teoreettisesta mahdollisuudesta kaivoksen toiminnan aloittamiselle 2030-luvulla (*Kuntonen 2014*).

3. Sulfidipitoisten malmit, niiden ominaisuudet ja käsittely

Sulfidipitoisia mineraaleja on useita kymmeniä ja Suomessa niistä yleisesti louhittavat ja rikastettavat mineraalit ovat lyijyhohde (PbS), kuparikiisu (CuFeS_2), sinkkivälke (ZnS) ja pentlandiitti ($(\text{Fe}, \text{Ni})_9\text{S}_8$). Lisäksi näiden sulfidien yhteydessä esiintyy yleensä pyriittiä (FeS_2) ja/tai magneetikiisua (Fe_{1-x}S). Suomessa sijaitsevien metallimalmirikastamoiden toimintaperiaatteet ovat pysyneet lähes samana koko elinkaariensa aikana. Tässä diplomityössä käsitellään magneetikiisun ja pyriitin vaahdottamista, sillä vain harvassa suomalaisessa kaivoksessa on oma vaahdotuspiirinsä rautasulfideille (*Outokumpu Oy 1977*).

3.1 Malmityypit ja niiden ominaisuudet

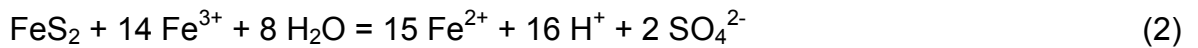
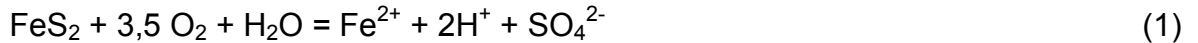
Tässä osiossa käsitellään happamia valumavesiä tuottavien mineraalien ominaisuuksia ja käyttäytymistä vaahdotusprosessissa sekä jätealtaassa rikastushiekan seassa. Käsiteltävät mineraalit ovat pyriitti ja magneettikiisu johtuen siitä, että tässä diplomityössä kokeellisen osuuden näytteet ovat Pyhäsalmen kaivokselta, jossa rautasulfidi on suurimmaksi osaksi pyriittiä, sekä Hituran kaivokselta, jossa rautasulfidi on suurimmaksi osaksi magneettikiisua.

3.1.1 Pyriitti

Yleensä vaahdotuksen aikana pyriitti on mineraali, jota ei haluta rikasteeseen mukaan. Tämän takia esim. kuparikiisua tai sinkkivälkettä vaahdotettaessa pyriitti pyritään painamaan, jolloin on mahdollista saada hyvälaatuista kupari- tai sinkkirikastetta. Esimerkiksi sinkkivälkettä vaahdotettaessa kupari-ionien avulla voidaan samanaikaisesti aktivoida sinkkivälkettä ja painaa pyriittiä. Tämä johtuu siitä, että kupariaktivoitu sinkkivälke reagoi voimakkaammin xantaatin kanssa, jolloin pyriitti ei ehdi reagoida xantaatin kanssa ja täten ainoastaan sinkkivälkkeestä tulee hydrofobinen (*Zhang et al. 1997*). Lisäksi pH:n kasvattaminen johtaa pyriitin painumiseen, koska dixantogeeni on pääksantaattiyhdiste pyriitin pinnalla ja sen stabiilisuus heikkenee kasvavassa pH:ssa (*Bulut et al. 2004*).

Kuten hyvin tiedetään, raudan kaupallinen arvo on pienempi kuin esimerkiksi kuparin. Tästä johtuen rautapitoinen sulfidi johdetaan rikastuslaitoksessa usein jätealtaalle (*Wills et al. 2006*). Jätealtaalla pyriitin hapettuminen on hidasta, mikäli se on koko ajan veden alla. Pyriitin hapettumisen kannalta kiivainta hapettumista ja hapon muodostumista aiheuttaa pyriitin altistuminen vuorotellen kosteudelle ja kuivuudelle. Juurikin kuivuminen kiihdyttää pyriitin hapettumista, kun taas pitkät kosteat ajanjaksot hidastavat hapettumisreaktiota. Lisäksi rikastushiekasta muodostuvan kasan korkeus vaikuttaa pyriitin hapettumisen nopeuteen, mitä korkeampi kasa sitä hitaampaa hapettuminen on. (*Gracia et al. 2005*)

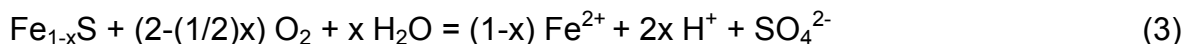
On olemassa useita hapettimia, jotka voivat ottaa elektroneja vastaan rautasulfidimineraaleilta kuten NO_3^- , Cl_2 ja H_2O_2 , mutta luonnossa tärkeimmät hapettajat ovat O_2 sekä Fe^{3+} , jotka reagoivat pyriitin kanssa seuraavalla tavalla:



Kuten yllä olevista reaktiosta huomataan, tämä hapetusreaktio ei oikeastaan hapeta rautaa, sillä se on kahden arvoisessa muodossa pyriitissä ja reaktion jälkeen se on edelleen kahden arvoinen. Käytännössä pyriitin hapettumisreaktio ei hapeta rautaa, vaan se hapettaa pyriitissä olevan rikin. (*Rimstidt et al. 2003*)

3.1.2 Magneettikiisu

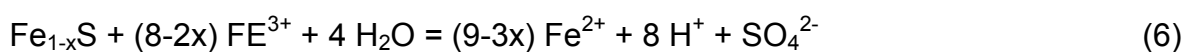
Toinen ongelmallinen mineraali rikastushiekan seassa on magneettikiisu. Magneettikiisulla on epästoikiometrinen koostumus, Fe_{1-x}S , missä x vaihtelee välillä 0-0,125. Erytisen ongelmallisen magneettikiisusta tekee sen hapettumisnopeus, joka on 20-100 kertaa nopeampaa kuin pyriitillä (*Belzile et al. 2004*). Kuten pyriitillä kaksi merkittävintä hapetinta magneettikiisulle ovat O_2 ja Fe^{3+} . Hapen ollessa ensisijainen hapetin reaktio etenee seuraavalla tavalla:



Hapettumisreaktion seurauksena rauta-ionit voivat saostua liuoksesta rautahydroksidina, jos pH ei ole liian alhainen. Tällöin reaktiot etenevät yleensä seuraavasti:



Lisäksi Fe^{3+} -ioni voi hapettaa lisää magneettikiisua ja täten kasvattaa systeemin happamuutta reaktion (6) mukaan:



Mikäli reaktio (4) tapahtuu happamissa olosuhteissa, huomattava määrä Fe^{3+} -ioneista jää liuokseen ja jatkavat hapettumisreaktiota reaktion (6) mukaan. (*Belzile et al. 2004*)

Verrattuna pyriittiin, joka on suhteellisen helposti vaahdotettavaa, magneettikiisun vaahdottaminen on ongelmallisempaa, sillä se on tunnustettu vaikeimmaksi tehokkaasti vaahdotettavaksi mineraaliksi varsinkin hyvin pieninä partikkeleina. Täten magneettikiisua yleisesti nimitetään hitaasti vaahdotettavaksi mineraaliksi (*Chang et al. 1954, Buswell et al. 2002*).

3.2 Happamien valumavesien muodostuminen

Kaivosalalla vallitseva suuri ympäristöongelma on happamien valumavesien muodostuminen, joka johtuu rikastushiekassa olevien sulfidien luonnollisesta hapettumisesta. Tähän ilmiöön kuuluu hapon muodostuminen, mikä puolestaan kasvattaa liuenneiden metallien määrää kaivosvedessä (*Bois et al. 2004*). Yksi ongelmallisista mineraaleista rikastushiekassa on pyriitti, joka hapettuu helposti ja muodostaa hapettuessaan happamia valumavesiä (*Mermillod-Blondin et al. 2005*). Jokaisella kaivoksella on ainutlaatuiset geologiset ja ympäristölliset olosuhteet, mikä johtaa happamien valumavesien muodostumisen prosessin monimutkaisuuteen (*Heikkinen 2009*). Vuonna 2006 voimaan tullut EU:n jätedirektiivin (2006/21/EC) mukaan kaivoksen jätteet pitää karakterisoida estääkseen tai vähentääkseen epäsuotuisia vaikutuksia ympäristölle ja maisemalle sekä mille tahansa seurauksena olevalle riskille ihmisten terveydelle.

Happamien valumavesien (AMD) synty riippuu paljon happoa tuottavien ja neutraloivien mineraalien tasapainosta jätealtaassa (*Heikkinen 2009*). Jo 1970-luvulla on ollut käytössä maakerrostuman happo-emäs-tasapainon laskentamenetelmä, jonka avulla määritettiin ilmakehälle altistuneen rautasulfidipitoisen maan hapontuottopotentiaali (AP) ja neutraloimispotentiaali (NP) (*Sobek et al. 1978*). Kyseistä laskelmamenetelmää on kehitetty vuosien varrella ja nykyään Euroopassa käytetään standardin EN 15875:2011 mukaista happo-emäs laskentamenetelmää hapontuottopotentiaalin ja

neutraloimispotentiaalin määrittelemiseen. Hapontuottopotentiaali voidaan arvioida kemiallisen analyysin sulfidisen rikin määrän perusteella (*Bois et al. 2004*). Vastaavasti neutraloimispotentiaali voidaan määrittää laskemalla painotettu neutralointipotentiaali jokaisesta rikastushiekassa olevasta mineraalityypistä (*Heikkinen 2009*) tai kokeellisesti tilavuustitrausta käyttämällä (*Bois et al. 2004*). Laskettujen tai kokeellisesti määriteltyjen hapontuotto- ja neutraloimispotentiaalien avulla voidaan määrittää parametri, joka kertoo kyseisen systeemin kyvystä muodostaa happamia valumavesiä.

Parametri, jolla kuvataan systeemin haponmuodostamiskykyä, on neutraloimispotentiaalisuhde (NPR), joka nimensä mukaisesti voidaan määrittää laskennallisesti hapontuotto- ja neutraloimispotentiaalin suhtena (AP/NP). NPR-arvon perusteella rikastushiekan hapontuottopotentiaali voidaan määrittää seuraavasti:

- 1) Jos NPR on yli 3; näytettä pidetään ei happoa tuottavana.
- 2) Jos NPR on alle 1; näytettä pidetään happoa tuottavana.
- 3) Jos NPR on välillä 1 ja 3; näyte on epävarmalla alueella. (*CEN/TR 16376*)

3.3 Käsittelymenetelmät

Happoa muodostavien kaivosjätteiden käsittelyä varten on tänä päivänä käytössä useita eri menetelmiä. Osa niistä perustuu rikastushiekan peittämiseen siten, ettei se pääse reagoimaan ilman hapen kanssa. Tällaisia menetelmiä ovat esimerkiksi kapillaarisia eristysominaisuuksia omaavat peitteet sekä rikastushiekan peittäminen vedellä. Ensimmäisessä esimerkissä peite koostuu kahdesta karkeasta maakerroksesta ja niiden välissä olevasta hienosta kerroksesta, joka kerää jäännösvettä itseensä ja täten estää ilman hapen sekä rikastushiekan väliset reaktiot. Toinen esimerkki perustuu yksinkertaisesti siihen, että ollessaan veden alla rikastushiekka ei reagoi kovinkaan nopeasti hapen kanssa. (*Bois et al. 2004*)

Rikastushiekan hapettumisen estämisestä huolimatta rikastushiekka hapettuu kuitenkin jonkin verran, jolloin on tärkeää pyrkiä pitämään jätealueen pH neutraalina. Tämän takia rikastushiekkaa pitää myös neutraloida emäksisillä yhdisteillä. Viimeaikaisten tutkimusten (*benzaazoua et al. 2000*) mukaan rikastushiekan neutraloimiskustannuksissa voidaan säästää osittaisella tai kokonaisvaltaisella sulfidien poistoon perustuvalla vaahdotusprosessilla.

Vaahdotus on yksi maailman vanhimmista ja yleisimmistä rikastusprosesseista. Tämä johtuu siitä, että vaahdotusprosessi on selektiivisyytensä takia yksi monipuolisimmista rikastusmenetelmistä. Vaahdotusprosessin toimintaperiaate on yhdistelmä kemiallisia, fysiokemiallisia sekä fysikaalisia ilmiöitä, joiden toiminta tapahtuu kaasun, kiinteän ja nesteen kolmen faasin systeemissä. Prosessi tapahtuu vaahdotuskennossa, jossa nestefaasi on vettä, mineraalit ovat kiinteä faasi ja ilma, joka puhalletaan koko systeemin läpi, on kaasufaasi. Menetelmän tarkoituksena on modifioida halutut hydrofiiliset mineraalit kemikaalien avulla hydrofobisiksi, jolloin kyseisen mineraalin hydrofobiset osat kiinnittyvät ilmakuplan rajapintaan ja nousevat ilmakuplan mukana vaahdoksi kennon pinnalle, josta vaahto voidaan kerätä talteen. (*Wills et al. 2006, Fuerstenau et al. 2007, Bulatovic 2007*)

Vaahdotus ei ole yksinkertainen prosessi, sillä kennossa on samanaikaisesti useita eri muuttujia, jotka pitää pystyä optimoimaan parhaan mahdollisen tuloksen saamiseksi. Eri metallimineraalit käyttäytyvät prosessissa eri tavalla riippuen lietteessä olevista muista mineraaleista esim. sinkkivälkkeen läsnä ollessa pyriittiä on käytännössä mahdoton vaahdottaa pH:n ollessa yli 7 (*Zhang et al 1997*). Eli sinkkivälke pitää erottaa lietteestä ennen pyriittiä, mikäli tällaisesta lietteestä halutaan erottaa pyriitti omaksi jakeekseen.

Sen lisäksi, että pitää ottaa huomioon eri mineraalien keskinäiset vuorovaikutukset, pitää ottaa huomioon myös käytettävät vaahdotuskemikaalit, joita on useita erilaisia eri käyttötarkoituksiin. Vaahdotuskemikaalit voidaan jakaa kolmeen pääryhmään: kokoojat, vaahdotteet ja regulaattorit. Kokoojat ovat orgaanisia yhdisteitä, joiden tarkoitus on reagoida halutun mineraalin kanssa muodostaen hydrofobisen kerroksen kyseisen mineraalin pinnalle. Vaahdotteiden

tarkoitus on estää kuplien yhdistymistä ja ylläpitää vaahtoa kennon pinnalla, jolloin vaahtoon nousseet mineraalit eivät painovoiman vaikutuksesta vajoa takaisin lietteeseen. Regulaattorit ovat aineita, joilla luodaan halutut olosuhteet ja mahdollistetaan tietyn mineraalin selektiivinen vaahdottaminen. Regulaattorit voidaan jakaa kolmeen osa-alueeseen. Aktivaattori, jonka avulla aktivoidaan halutun mineraalin pinta siten, että kokooja voi reagoida mineraalin kanssa. Painaja, jonka avulla estetään ei-halutun mineraalin reagoiminen kokoojan kanssa ja pH regulaattori, jolla säädetään pH:n arvo optimaaliseksi kyseiselle vaahdotusprosessille.

Aikaisempien tutkimusten mukaan (*Benzaazoua et al. 2000, Benzaazoua et al. 2003, Bois et al. 2004*) epäselektiivinen vaahdotus on parhaiten mukautuva tapa poistaa rautasulfidit omaksi fraktiokseen rikastushiekasta. Epäselektiivisellä vaahdotuksella tarkoitetaan sitä, että käytetään kokoojaa, jossa on pitkä hiilivetyketju, jolloin kokoojan aiheuttama hydrofobisuus mineraalin pintaan suurenee. Kuitenkin hiilivetyketjun ollessa liian pitkä kokooja ei enää liukene veteen, mikä on haitallista kokoojan toiminnalle, sillä sen pitää pystyä ionisoitumaan vedessä, jotta kemisorptio voi tapahtua mineraalin pinnalle (*Wills et al. 2006*). Kyseinen menetelmä toimii rautasulfidien poistamiseen hyvin, koska vaahdotusprosessin lopussa muut arvokkaat mineraalit on jo poistettu, joten on mahdollista käyttää voimakasta kokoojaa ja erottaa mahdollisimman suuri osa jäljellä olevista sulfideista rikastushiekasta (*Benzaazoua et al. 2000, Bois et al. 2004, Kongolo et al. 2004*). Joissakin tapauksissa, kuitenkin, pyrittiin vaahdotuvuus voi inhiboitua, mikä voi johtua esim. mineraalipinnan hapettumisesta luonnollisten syiden takia, syanidin liukenemisen takia tai lietteen pH-arvon kasvamisesta yli kymmeneen (*Benzaazoua et al. 2000*).

3.4 Työssä tutkitut rikastushiekat, niiden ominaisuudet ja niihin vaikuttavat tekijät

Pyhäsalmen kaivoksella tuotetaan kahta erilaista rikastushiekkaa, joista toisesta ei ole poistettu lainkaan sulfideja (rikkirikas) ja toisesta on poistettu osa sulfideista

(rikkiköyhä). Tässä diplomityössä pyritään erottamaan kaikki mahdollinen pyriitti Pyhäsalmen kaivoksen rikkiköyhästä rikastushiekasta ja kaikki mahdollinen magneettikiisu Hituran rikastushiekasta.

3.4.1 Hituran kaivos

Hituran kaivos sijaitsee Nivalassa, Länsi-Suomessa. Sen nikkeli-kupariesiintymä havaittiin ensimmäisen kerran jo 1950-luvulla mutta taloudellisesti kannattava malmi löydettiin vasta vuonna 1961. Kaivostoiminta Hiturassa alkoi kuitenkin vasta vuonna 1970. Nikkelin hinnan vaihtelevuudesta johtuen Hituran kaivos on ollut useaan otteeseen pois toiminnasta vuosien varrella (*Toropainen et al 2006*).

Hituran malmin vaahdotus on haastavaa. Vaikeinta on vaahdottaa serpentiinipohjaista malmia, joka muodostaa $\frac{3}{4}$ käsiteltävästä malmista. Vaikeudet johtuvat sulfidimineraalien hienojakoisuudesta sekä niiden sekaantuminen silikaatteihin ja magnetiittiin. Lisäksi malmillä on taipumus flokkuloida voimakkaasti, mikä tekee erotusprosessista entistä hankalampaa. Edellä mainitut tekijät johtavat tavallista pidempiin vaahdotusaikoihin sekä epäsäännölliseen vaahdotuskemikaalien kulutukseen (*Outokumpu Ou 1977*).

Kaivoksen pääsulfidimineraalit ovat magneettikiisu (Fe_{1-x}S), kobolttipitoinen pentlandiitti $[(\text{Fe},\text{Ni})_9\text{S}_8]$ sekä kuparikiisu (CuFeS_2), joiden lisäksi malmissa esiintyy mackinawiittia $[\text{Fe},\text{Cu}]\text{S}\cdot 3(\text{Mg},\text{Al})(\text{OH})_2$, kubaniittia (CuFe_2S_3) ja sinkkivälkettä $[(\text{Zn},\text{Fe})\text{S}]$. Hituran rikastushiekan laskennallinen NPR-arvo on 0,18. Rikastushiekka on kuitenkin luokiteltu ”ei happoa tuottaviksi” ja ”ei mahdollisesti happamia valumavesiä tuottaviksi” johtuen siinä olevista silikaattipohjaisista mineraaleista, jotka omaavat neutraloimiskapasiteettia varsinkin pidemmällä aikavälillä mutta niitä ei oteta huomioon NPR-laskuissa (*Toropainen et al. 2006*).

Hituran jätealtaalla muodostuvat valumavedet ovat harvinaisempaa neutraalia valumavettä, joka nimensä mukaisesti sisältää korkeina pitoisuuksina esim. sulfaatteja, nikkeliä ja rautaa mutta valumaveden pH on neutraali. Oletus, että valumavedet ovat aina happamia, jolloin niitä voidaan seurata tarkkailemalla

pH:ta, on harhaanjohtava, sillä Hituran valumavesien pH vastaa suomalaisen luonnon veden pH:ta (Heikkinen 2009). Hituran kaivokselta tulleet aikaisemmat ympäristöpäästöt ovat tapahtuneet valumavesiä keräävien ojien alapuolelta, mikä viittaa liian mataliin ojiin. Teoriassa vastaavia ongelmia ei pitäisi esiintyä tulevaisuuden kaivoksissa kiristyneiden lakivaatimusten perusteella (Heikkinen 2009).

Hituran rikastushiekka koostuu serpentiinistä $[(\text{Mg,Fe})_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4]$, kloriitista $[(\text{Mg,Fe})_5\text{Al}(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH})_8]$, tremoliitista $[(\text{Ca}_2(\text{MgFe})_5\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2)]$ ja antofyllistä $[(\text{Mg,Fe})_7\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2]$, joiden lisäksi rikastushiekassa on kalsiittia (CaCO_3) ja sulfidimineraaleja, jotka ovat pääsääntöisesti magneettikiisua (Fe_{1-x}S).

3.4.2 Pyhäsalmen kaivos

Pyhäsalmen kaivos sijaitsee Keski-Suomessa Pyhäjärven kunnassa. Malmin louhinta aloitettiin vuonna 1962 avolouhoksena, jota louhittiin vuoteen 1972 asti ja vuonna 1976 kaivostoiminta siirrettiin maan alle, jossa se jatkuu edelleen (Toropainen et al. 2006).

Verrattuna Hituran malmiin Pyhäsalmen malmi on huomattavasti helpompaa käsitellä, sillä malmin kidekoko on suhteellisen karkeaa ja täten puhtaaksijauhaus on suotuisampaa. Vaahdotuksen aikana suurin ongelma on sinkkivälkkeen aktivoituminen kuparipitoisten pinnoitteiden muodostumisen takia. Sinkkivälkkeen ja pyriitin painamiseen käytetään sinkkisulfaattia sekä natriumsyanidia (Outokumpu Oy 1977).

Pyhäsalmen esiintymän päämineraalit ovat pyriitti (FeS_2), magneettikiisua (Fe_{1-x}S), kuparikiisua (CuFeS_2) ja sinkkivälke ($\text{Zn}(\text{Fe})\text{S}$), joiden lisäksi esiintymästä löytyy pieniä määriä lyijyhohdetta (PbS), arseenikiisua (FeAsS), markasiittia (FeS_2), magnetiittia (Fe_3O_4), elektrumia (Au,Ag), kultaa (Au), jordaniittia ($\text{Pb}_{14}(\text{As,Sb})_6\text{S}_{23}$), seligmaniittia (PbCuAsS_3), hessiittiä (Ag_2Te), arseenia (As), wehriittiä (BiTe) ja molybdeniittia (MoS_2). Aikaisemman tutkimuksen (Toropainen et al. 2006) mukaan Pyhäsalmen rikastushiekan laskennallinen NPR-arvo on 0,17

eli erittäin alhainen, mikä tarkoittaa sitä, että rikastushiekka tuottaa happamia valumavesiä, jos se altistetaan hapettaville olosuhteille. Lisäksi arseeni, sinkki ja kupari ylittävät pilaantuneen maaperän arviointiin tarkoitetun haitallisten aineiden ylemmän ohjearvon pitoisuuden lyijypitoisuuden samalla ylittäessä alemman ohjearvon.

Rikastushiekka koostuu pääosin pyriitistä (FeS_2), baryytista (BaSO_4), plagioklaasista $[(\text{Na,Ca})\text{Al}(\text{Al,Si})\text{Si}_2\text{O}_8]$, kvartsista (SiO_2) sekä sarvivälkkeestä $[(\text{Ca,Na})_{2-3}(\text{Mg,Fe,Al})_5(\text{Al,Si})_8\text{O}_{22}(\text{OH,F})_2]$. Alhainen NPR arvo johtuu herkästi hapettuvien sulfidien, pyriitti ja magneettikiisu, korkeasta pitoisuudesta, kun vastaavasti neutraloivia karbonaatteja ja silikaattimineraaleja on erittäin vähän. Kuvassa 3 on esitetty Pyhäsalmen rikastuslaitoksen prosessikaavio.



Kuva 3: Pyhäsalmen rikastamon prosessikaavio

4. Kokeellisen tutkimuksen tavoitteet ja toteutus

4.1 Tavoitteet

Kokeellisen osuuden tavoitteena on kartoittaa mahdollisuuksia parantaa sulfidipitoisten rikastushiekkojen ympäristöominaisuuksia suorittamalla epäselektiivinen sulfidivaahdotus Pyhäsalmen ja Hituran jo läjitetyille rikastushiekoille. Kokeellisen osuuden ensisijainen tavoite on selvittää, onko epäselektiivinen sulfidivaahdotus ylipäänsä mahdollista kyseiselle rikastushiekalle ja jos on, niin toissijaisena tavoitteena pyritään optimoimaan vaahdotusparametrit siten, että lopputuloksena saataisiin mahdollisimman suuri osa happamia valumavesiä tuottavista sulfideista erotettua rikastushiekasta samalla minimoiden vaahdotuksesta aiheutuvat kemikaalipäästöt.

4.2 Tutkittavat rikastushiekat

Tätä diplomityötä varten noudettiin Pyhäsalmen kaivokselta vanhaa rikastushiekkaa, jonka iäksi arvioitiin 2-3 vuotta. Pyhäsalmen kaivoksella tuotetaan kahdenlaista rikastushiekkaa. Toinen on sulfidirikasta ja toinen sulfidiköyhää. Tässä työssä käytetty rikastushiekka oli Pyhäsalmen rikkiköyhää rikastushiekkaa. Pyhäsalmen näytteen lisäksi Hituran kaivokselta tilattiin rikastushiekkänäyte. Koska Hituran kaivos ei ole ollut muutamaan vuoteen toiminnassa, arvioitiin kyseisen rikastushiekan iäksi n. 3 vuotta. Hiturassa ei ole erikseen sulfidirikasta ja sulfidiköyhää rikastushiekkaa, joten tässä työssä käytetty Hituran rikastushiekka oli tavallista Hituran rikastushiekkaa.

Jätealtaalta otettu rikastushiekka oli liian kosteaa, jotta sitä voitaisiin sellaisenaan käyttää vaahdotuskokeissa, koska tällöin on mahdotonta määrittää lietteen tarkkaa kiintoainepitoisuutta. Tämän takia rikastushiekkänäytteet piti ensimmäiseksi kuivata, jotta vaahdotuskokeiden lietteisiin saataisiin luotettavat kiintoainepitoisuudet. Kun riittävä määrä edustavaa näytettä oli saatu erotettua alkuperäisistä näytteistä, suoritettiin näytteiden kuivaaminen kylmäkuivaimella

täten minimoiden kuivauksen aikana tapahtuvaa hapettumista. Koska vaahdotuskokeet suoritettiin 1,5 l laboratoriovaahdotuskennossa, arvioitiin yksittäisen näytteen kooksi n. 500 g. Kyseisen arvion perusteella sekä Pyhäsalmen että Hituran näytteet jaettiin edustaviin näytteisiin käyttämällä ensiksi neliöintimenetelmää, sitten rännijakomenetelmää ja lopuksi kasijakomenetelmää siten, että kunkin näytteen koko oli n. 500 g. Näin ollen kummastakin rikastushiekasta saatiin useita kymmeniä edustavia osanäytteitä, joita käytettiin vaahdotuskokeiden kiintoaineena.

4.3 Tutkimusohjelma

Sen sijaan, että tutkittaisiin ainoastaan yhden kemikaalin vaikutusta kerrallaan samalla saaden suhteellisen vaikeasti tulkittavia tuloksia, päädyttiin käyttämään faktorikoe-menetelmää, jonka avulla voidaan tutkia usean eri vaahdotusparametrin yhteisvaikutusta lopputulokseen. Kyseinen menetelmä on käytännöllinen, koska vaahdotusprosessissa on lukuisia muuttuvia tekijöitä, joiden yhteenlaskettu vaikutus johtaa aina omanlaiseensa lopputulokseen, jota ei voi ennalta laskea tai määrittää (*Wills et al. 2006, Bulatovic 2007*).

Työn kokeellinen osuus jakautui seuraaviin viiteen vaiheeseen:

1. Näytteiden hankkiminen ja valmisteleminen karakterisointia ja vaahdotuskokeita varten
2. Näytteiden karakterisointi
3. Näytteiden esikäsittely vaahdotuskokeiden optimointia varten
4. Vaahdotuskokeiden suorittaminen laboratoriomittakaavassa
5. Vaahdotuskokeiden tulosten analysointi

Esivaahdotuskokeissa havaittiin, että Hituran rikastushiekan vaahdottaminen ei onnistunut halutulla tavalla ja että vaahtojakeiden sekä niissä olevien sulfidien määrä oli erittäin pieni. Tästä johtuen tehtiin päätös, jonka perusteella jätettiin faktorikokeet tekemättä Hituran rikastushiekalle. Hituran rikastushiekan karakterisointi, vaahdotuskokeiden esittely ja tulokset löytyvät liitteestä 1.

Taulukossa 2 on esitetty tutkimussuunnitelma, johon on koottu tämän diplomityön keskeisimmät tehtävät ja tavoitteet. Tutkimussuunnitelma toteutettiin tässä laajuudessa Pyhäsalmen rikastushiekkanäytteelle.

Taulukko 2. Tutkimussuunnitelma

Tutkimus	Tavoitteet	Tehtävät
Näytteiden hankkiminen ja valmisteleminen	<ul style="list-style-type: none"> • Hankkia kokeellisessa osuudessa tutkittavat näytteet • Valmistella näytteet tilaan, jossa niitä voi tutkia luotettavasti 	<ul style="list-style-type: none"> • Näytteiden nouto ja tilaus • Näytteiden kylmäkuivaaminen • Näytteiden jakaminen edustaviin näyteosiin
Näytteiden karakterisointi	<ul style="list-style-type: none"> • Kemiallinen koostumus • Partikkelikokojakauma • Zeta-potentiaali • Hapontuotto- ja neutraloimispotentiaali • Liukoisuusominaisuudet • Passivoitumisen määrä rikastushiekassa 	<ul style="list-style-type: none"> • Rikastushiekan pinnan visuaalinen tarkastelu SEM-laitteistolla • ICP kokonaispitoisuusanalyysi • Partikkelikokoanalyysi • Zeta-potentiaalin määrittäminen • 1-vaiheinen liukoisuuskoe EN 12457-2 • Rikin ja sulfidisen rikin määrittäminen • ABA-Testi
Näytteiden esikäsittely	<ul style="list-style-type: none"> • Paras esikäsittelymenetelmä • Rikastuskemikaalien annostuksen oikea kokoluokka 	<ul style="list-style-type: none"> • Keinohapetustesti • Koevaahdotussarja
Vaahdotuskokeiden suorittaminen	<ul style="list-style-type: none"> • Selvittää epäselektiivisen vaahdotuksen tehokkuus kyseisen rikastushiekan kanssa • Sulfidien erotus rikastushiekasta • Ymmärtää ja havainnoida vaahdotuskokeissa käytettyjen parametrien yksittäinen ja yhteinen vaikutus vaahdotustehokkuuteen • Selvittää vaahdotuksen vaikutus hapontuottopotentiaaliin • Havainnoida vaahdotuksella tuotettujen jakeiden ympäristöominaisuudet • Selvittää vaahdotuksesta aiheutuvat kemikaalien ylijäämät 	<ul style="list-style-type: none"> • Vaahdotuskokeet faktorikokeena

4.4 Tutkimusmenetelmät

4.4.1 Näytteiden karakterisointi

Vaahdotuskokeita tehtäessä on tärkeää tietää, minkälaisia ominaisuuksia syötemateriaalilla on, jotta voidaan etukäteen määrittellä optimaaliset vaahdotusolosuhteet. Ominaisuuksien määrittämistä varten suoritettiin useita erilaisia näytteen karakterisointimittauksia. Näytteiden karakterisointimittaukset suoritettiin syötteelle sekä parhaan vaahdotustuloksen alitteelle ja vaahtojakeelle.

Kunkin syötteen zeta-potentiaali määritettiin Malvern Zetasizer laitteistolla tekemällä 1 % suspensiot, jonka jälkeen näytettä sekoitettiin käyttämällä sekoittajana pyörösekoitinta, sillä näyte tarttui magneettisekoittimeen. Zeta-potentiaali mitattiin neljän tunnin sekoittamisen jälkeen heti, ilman tasapainotusta sekä seuraavana aamuna näytteen laskeuduttua. Kukin mittaus suoritettiin kolmeen kertaan tulosten tarkkuuden määrittämisen helpottamiseksi.

Partikkelikokojakauma määritettiin Malvern Mastersizer 3000 laser diffraktio analysaattorilla sekä kuivana että märkänä ja kukin testi toistettiin kolme kertaa. Tuloksissa tarkastellaan kuitenkin pelkästään kuivien näytteiden partikkelikokojakaumia.

Näytteiden hapontuottokykyä tutkittiin määrittämällä niiden NNP ja NPR arvot suorittamalla sulfidipitoisten kaivannaisjätteiden haponmuodostus- ja neutraloimispotentiaalin arviointiin kehitetty standardoitu staattinen testi EN15875:2011. Standardin mukaisessa testissä määritetään tutkittavan materiaalin hapontuottopotentiaali AP laskennallisesti, tässä tapauksessa, sulfidirikkipitoisuuden perusteella. Näytteen NP eli neutraloimispotentiaali määritettiin uuttamalla hienoksi jauhattua (<0,125 mm) näytettä 24 tuntia suolahappoliuoksessa siten, että uuton lopussa seoksen pH on välillä 2,0-2,5. Uuton jälkeen seos titrataan emäksellä pH-arvoon 8,3 neutraloimispotentiaalia kuvaavan haponkulutuksen selvittämiseksi. Jotta hapontuottopotentiaali voitiin määrittää ABA-testiä käyttäen, piti määrittää kunkin näytteen

karbonaattihiilipitoisuus seuraavasti: Karbonaattihiilen pitoisuudet määritettiin näytteiden kokonaishiilen ja muun kuin karbonaattihiilen erotuksena. Kokonaishiilipitoisuus määritettiin polttamalla näytteet happivirrassa ja määrittämällä poltossa syntyneen hiilidioksidin pitoisuus infrapuna-absorption avulla. Muun kuin karbonaattihiilen pitoisuus määritettiin liuottamalla näytteiden sisältämät karbonaatit suolahappoon ja määrittämällä jäljelle jääneen hiilen pitoisuus kuten edellä.

Liunneen orgaanisen hiilen sekä haluttujen alkuaineiden määrät selvitettiin yksivaiheisella liukoisuuskokeella, joka suoritettiin standardin EN 12457-2 mukaisesti. Yksivaiheisessa liukoisuuskokeessa kiinteää näytettä ravistetaan 24 tunnin ajan ionivaihdetussa vedessä siten, että käytettävän vesimäärän suhde kiinteän materiaalin määrään on 10. Ravistelun jälkeen näyte suodatetaan ja suodoksesta analysoidaan halutut parametrit. Liukoisuustestin suodoksista analysoitiin plasma-massaspektrometrisesti (ICP-MS) tai plasma-optinen emissiospektrometrisesti (ICP-OES) seuraavat alkuaineet: Ag, Al, As, B, Ba, Be, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Li, Mg, Mo, Na, Ni, P, Pb, Rb, S, Sb, Se, Si, Sr, Th, Tl, U, V ja Zn. Suodoksista mitattiin myös kloridi-, fluoridi sekä sulfaattipitoisuudet ionikromatografisesti (IC). Liunneen orgaanisen hiilen määrittämiseen käytettiin standardin SFS-EN 1484:1997 mukaista akkreditoitua menetelmää.

Lisäksi kiinteästä syötteestä, parhaan vaahdotuskokeen vaahtojakeesta ja alitteesta määritettiin plasma-massaspektrometrisesti (ICP-MS) seuraavat alkuaineet: Ag, Al, As, B, Ba, Be, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Li, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, P, Pb, Rb, S, Sb, Se, Si, Sr, Th, Tl, U, V ja Zn.

Jotta voitiin olla varmoja tulosten oikeellisuudesta, määritettiin analysoitavien näytteiden kuiva-ainepitoisuus. Kuiva-ainepitoisuus selvitettiin yksinkertaisella menetelmällä, jossa punnittiin astia erikseen sekä astiaan n. 10 g näytettä. Sen jälkeen astia laitettiin n. 105 asteiseen uuniin 15-20 tunniksi ja seuraavana aamuna poistettiin näyte uunista ja mitattiin astian sekä näytteen yhteispaino. Vertaamalla kuivattua yhteispainoa märkään yhteispainoon saatiin määritettyä kyseisen näytteen kuiva-aine pitoisuus.

4.4.2 Esikäsitely

Ennen kuin varsinaiset vaahdotuskokeet voitiin aloittaa, täytyi selvittää tutkittavien rikastushiekkojen ominaisuuksia. Oletettavasti jonkin asteista hapettumista tai rautasulfidien pinnan passivoitumista on tapahtunut, joten ennen itse vaahdotuskokeita osalle näytteistä suoritettiin esikäsitely, jonka tarkoituksena on puhdistaa mineraalien pinnat, jolloin niiden vaahdotettavuus oletettavasti paranee (*Aldrich et al. 1999, Benzaazoua et al. 2000*).

Ensimmäisenä ominaisuutena tutkittiin Pyhäsalmen rikastushiekan hapettumista altistamalla sitä kosteudelle kerran 24 tunnin aikana ja antaen sen kuivua ilmapuhalluksen vaikutuksesta. Kyseinen keinohapetus suoritettiin pohjautuen Garcian ja muiden (*Garcia et al. 2005*) tutkimukseen, jossa huomattiin, että pyriitti hapettuu voimakkaimmin, kun se altistetaan ensin vedelle, jonka jälkeen sen annetaan kuivua ja altistetaan uudestaan vedelle. Kyseistä keinohapetuskäsittelyä jatkettiin viikon ajan, jonka jälkeen vertailtiin keskenään keinohapetettua, käsittelemätöntä, ultraäänikäsiteltyä sekä valmennettua rikastushiekanäytettä käyttäen scanning electrode microscopy (SEM) laitteistoa.

4.4.3 Mekaaninen käsittely

Tässä työssä suoritettut mekaanisen käsittelyn laboratoriokokeet perustuvat faktorikoe -menetelmään, joka on tarkemmin esitetty liitteessä 2.

Jotta voitiin minimoida tarvittavien faktorikokeiden määrä, oli aluksi selvitettävä tehokkain esikäsitelymenetelmä ja samalla pyrkiä määrittelemään faktorikokeiden nolla-, + ja – parametrit. Pohjautuen vastaavanlaisiin tutkimuksiin (*Leppinen et al. 1995, Aldrich et al. 1999, Benzaazoua et al. 2000, Benzaazoua et al. 2003, Bois et al. 2004, Hesketh et al. 2010*) suoritettiin koevaahdotussarja, jossa vertailtiin samoja parametreja käyttäen rikastusjakeen massa- ja sulfidisaantia käyttäen valmennus- sekä ultraääniesikäsitelyä ja esikäsittelemätöntä rikastushiekkaa. Testivaahdotusten suorittamisen ja analysoimisen jälkeen voitiin määritellä Pyhäsalmen rikastushiekkalle seuraavanlainen faktorikoejärjestely:

Taulukko 3. Pyhäsalmen faktorikoejärjestely määritettynä MODDE-ohjelmalla.

Koenumero	Koejärjestys	Vaahdotteen määrä (g/t)	Kokoojan määrä (g/t)	Valmennus
1	1	12	30	ON
2	4	30	30	ON
3	9	12	100	ON
4	11	30	100	ON
5	8	12	30	OFF
6	7	30	30	OFF
7	10	12	100	OFF
8	3	30	100	OFF
9	2	21	65	ON
10	5	21	65	ON
11	6	21	65	ON

Itse vaahdotuskokeet suoritettiin Outotecin 1,5 l laboriovaahdotuskennolla ja vetenä käytettiin ionivaihdettua vettä. Testivaahdotusten ja kirjallisuuden (*Leppinen et al. 1995, Aldrich et al. 1999, Benzaazoua et al. 2000, Benzaazoua et al. 2003, Bois et al. 2004, Hesketh et al. 2010*) perusteella määriteltiin faktorikokeille kiinteät vaahdotusparametrit, jotka löytyvät taulukosta 4.

Taulukko 4. Vaahdotuskokeiden kiinteät parametrit

Parametri	Arvo
Aktivaattori (CuSO ₄)	200 g/t
Ilmavirta	4 l/min
Kierrosnopeus	1300 rpm
Kokonaisvaahdotusaika	30 min
Lietteen kiintoainepitoisuus	33 m-%
Kiintoaineen määrä lietteessä	600 g
Veden määrä lietteessä	1200 g
Lietteen kokonaistilavuus	1,5 l

Vaahdotuskokeiden, joissa käytettiin valmennusta esikäsitteilymenetelmänä, valmennusparametrit löytyvät taulukosta 5.

Taulukko 5. Valmennuksen kiinteät parametrit

Parametri	Arvo
Kierrosnopeus	1300 rpm
Valmennusaika	10 min
Lietteen kiintoainepitoisuus	50 m-%
Kiintoaineen massa lietteessä	600 g
Veden määrä lietteessä	600 g

Jos yksittäiseen faktorikokeeseen kuului valmennus, suoritettiin se aina ensimmäisenä ennen kemikaalien lisäystä, siten, että mitattiin valmennettavan lietteen kiintoainepitoisuudeksi 50 % ja sen jälkeen valmennettiin kyseistä lietettä 10 minuuttia vaahdotuskennossa ilman ilmapuhallusta kierrosnopeuden ollessa 1300 rpm. Itse vaahdotuskoe suoritettiin seuraavalla tavalla: ensin määritettiin vaahdotuksessa käytettävä liete (KAP = 33 %), joka mitattiin joko suoraan, mikäli kokeessa ei käytetty valmennusta tai valmennuksessa käytetyn lietteen kiintoainepitoisuus laimennettiin 33 %:iin. Tämän jälkeen lietteen annettiin vettyä ilman ilmapuhallusta viiden minuutin ajan vaahdotuskennossa roottorin kierrosnopeuden ollessa 950 rpm. Viiden minuutin vettymisen jälkeen lisättiin aktivaattori (CuSO₄) ja annettiin lietteen vettyä kolmen minuutin ajan. Tämän jälkeen lisättiin kokooja (SIBX) ja annettiin lietteen vettyä jälleen kolmen minuutin ajan, jonka jälkeen lisättiin vaahdote (NF350) ja annettiin vettyä vielä kolmen minuutin ajan. Viimeisen vettymisajan jälkeen aloitettiin itse vaahdotus. Vaahdotuskokeen vaahtojakeet jaettiin kuuteen osaan: 0-3 min, 3-6 min, 6-10 min, 10-14 min, 14-20 min ja 20-30 min prosessin kinetiikan selvittämiseksi. Vaahdon kaapimisessa pyrittiin siihen, että jokaisen kaapimisen välissä oli riittävästi aikaa, jotta prosessi sai luotua tuoretta vaahtoa kaavittavaksi. Tämän takia kaapiminen suoritettiin seuraavasti: ensimmäisen kymmenen minuutin aikana kaavittiin kymmenen kertaa 30 sekunnin välein, toisen kymmenen minuutin aikana kaavittiin 15 kertaa minuutin välein ja viimeisen kymmenen minuutin aikana kaavittiin 20 kertaa kahden minuutin välein. Kaapimisesta johtuen lietteen alkuperäinen tilavuus pieneni, joten lietteeseen lisättiin ionivaihdettua vettä kunnes lietteen tilavuus oli jälleen n. 1,5 l aina jokaisen vaahtojakeen kaapimisen jälkeen ennen seuraavan

aloittamista. Lisätyn veden määrä kirjattiin ylös, jotta voitaisiin tarkkailla lisätyn veden määrän eroja eri faktoriparametreilla.

Vaahdotuksen jälkeen alite ja vaahtojakeet suodatettiin alipainesuodatuksella 0,45 µm suodattimen läpi, jonka jälkeen pyrittiin saamaan kaikki mahdollinen kiintoaine jakeesta petrimaljaan huuhtelemalla suodatin ionivaihdetulla vedellä. Tämän jälkeen jakeet kuivattiin lämpökaapissa 40 °C lämpötilassa täysin kuiviksi, jonka jälkeen jakeet punnittiin ja lähetettiin sulfidianalyysiin.

Massajakeet ja sulfidianalyysien tulokset kirjattiin ylös Microsoft Excel -ohjelmaan, jonka avulla määritettiin kunkin mittauksen kumulatiivinen massasaanti sekä kumulatiivinen sulfidisaanti. Kyseiset arvot voitiin laskea yksinkertaisesti tietämällä kunkin vaahtojakeen ja alitteen massa lisäksi alitteen sekä kunkin vaahtojakeen sulfidipitoisuus. Sulfidi- ja massasaannin lisäksi olemassa olevilla tiedoilla voitiin määrittää kullekin vaahdotuskokeelle massakinetiikan ensimmäisen kertaluvun vaahdotusvakio, joka voidaan määrittää ratkaisemalla k yhtälöstä (7).

$$R = 1 - \exp(-kt) \quad (7)$$

missä

R = ajan hetkellä t(x) kumulatiivisen vaahtojakeen saannin suhde kumulatiivisen saannin maksimiarvoon

t = vaahdotusaika

k = ensimmäisen kertaluvun vaahdotusvakio.

Taulukko-ohjelmalla helpoin tapa ratkaista kyseinen vakio, on määrittää jokaiselle vaahtojakeelle kyseisen vaahtojakeen ajan hetkellä t(x) arvo $\ln(1-R)^*(-1)$, jonka jälkeen lasketut $\ln(1-R)^*(-1)$ arvot piirretään kuvaajaan omien jakeidensa vaahdotusaikojen funktiona. Täten piirretty kuvaaja on lineaarinen ja ensimmäisen kertaluvun vaahdotusvakio on kyseisen kuvaajan nollan kautta kulkevan lineaarisen suuntaviivan määrittävän yhtälön y-arvo, eli suoran kulmakerroin.

Kun tiedetään vaahdotuskokeen k-arvo, voidaan määrittää massasaannille matemaattinen kineettinen malli ratkaisemalla jokaiselle vaahtojakeelle laskennallinen R kaavasta (7) käyttäen k:n arvona yllämainitun kuvaajan y-arvoa.

Teoreettinen kineettinen malli saadaan tämän jälkeen kertomalla keskenään laskennallinen R-arvo sekä vaahdotuskokeen kumulatiivisen massasaannin maksimiarvo. Massasaannin ensimmäisen kertaluvun vaahdotusvakion lisäksi voitiin määrittää sulfidisaannin ensimmäisen kertaluvun vaahdotusvakio niistä vaahdotuskokeista, joista määritettiin sulfidipitoisuus useammasta vaahtojakeesta. Jotta nämä kaksi vaahdotusvakiota ei menisi sekaisin, käytettiin massasaannin vaahdotusvakion tunnuksena merkintää k_m ja sulfidisaannin vakion tunnuksena merkintää k_s .

Sulfidianalyysien tulosten perusteella määritettiin paras vaahdotuskoe. Tämän jälkeen Pyhäsalmen näytteen syötteelle sekä parhaan vaahdotuskokeen alitteelle ja vaahtojakeelle suoritettiin täydentäviä analyyseja, jotka on esitetty kohdassa 4.4.1.

Vaahdotuksen lisäksi kahdessa kokeessa (Koenumerot 2 ja 4) suoritettiin ylijäämämäärämittaus, jonka tarkoituksena oli selvittää ylijäämämäärän määrä lietteessä vaahdotuskokeen jälkeen. Samalla otettiin myös muutama näyte pian xantaatin lisäämisen jälkeen selventämään xantaatin adsorptiokinetiikkaa. Näytteet otettiin 10 ml:n ruiskulla vaahdotuslietteestä, jonka jälkeen näyte suodatettiin 0,45 μm suodattimen läpi ja vedessä olevan xantaatin määrä määritettiin käyttäen UV/Vis-spektrometriaa.

Ennen varsinaista ylijäämämäärän määrittämistä piti suorittaa laitteen kalibrointi. Kalibrointia varten valmistettiin neljä liuosta, joiden xantaattipitoisuus tiedettiin. Kalibrointiliuosten xantaattipitoisuudet olivat:

- 1 ppm
- 5 ppm
- 10 ppm
- 40 ppm

Kalibrointiliuosten valmistamisen jälkeen mitattiin UV/Vis spektroskoopilla kunkin näytteen intensiteetti xantaatin ominaisella aallonpituusarvolla 301 nm (*He et al. 2005*). Kalibrointiliuosten tulosten perusteella voitiin määrittää Excel -taulukko-

ohjelman avulla kalibraatio-suora siten, että kutakin tiedettyä pitoisuutta vastaavan intensiteetin arvo kuvattiin kalibrointikuvaajaan pitoisuuden suhteen.

Kalibrointisuorasta tulee kutakuinkin suora ja sen suuntaviivan avulla voidaan määrittää tuntematon xantaattipitoisuus luoksesta intensiteetti-arvon perusteella. Tärkeintä kalibrointisuoran määrittämisessä on se, että kalibroinnissa käytetyt pienimmät ja suurimmat arvot vastaavat tulevien ylijäämäxantaattimittausten pienimpiä ja suurimpia arvoja. Täten tuntematonta xantaattipitoisuutta ei tarvitse määrittää ekstrapoloimalla.

Kalibroinnin jälkeen tarvittiin vielä näytteenottosuunnitelma, jolla saataisiin selville ylijäämäxantaatin määrä ja selvitettyä hieman xantaatin adsorptiokinetiikkaa kyseisessä vaahdotusprosessissa. Lopputuloksena ylijäämäxantaatin näytteet otettiin seuraavanlaisessa järjestyksessä:

- Näyte 1: Juuri ennen xantaatin lisäystä
- Näyte 2: 1 minuutti xantaatin lisäyksen jälkeen
- Näyte 3: 30 sekuntia ennen vaahdotuskokeen aloittamista, tällöin xantaatti on ollut kennossa 5,5 minuuttia.
- Näyte 4: Vaahdotuskokeen loputtua, jolloin näyte edustaa koko prosessin ylijäämäxantaatin määrää. Tällöin xantaatti on ollut kennossa 36 minuuttia.

5. Tulokset

Koska Hituran karakterisointi- ja vaahdotuskoetulokset on esitetty kokonaisuudessaan liitteessä 1, tässä kappaleessa tarkastellaan pelkästään Pyhäsalmen rikastushiekan karakterisointia ja vaahdotuskokeiden tuloksia.

5.1. Syötteen tekniset ominaisuudet

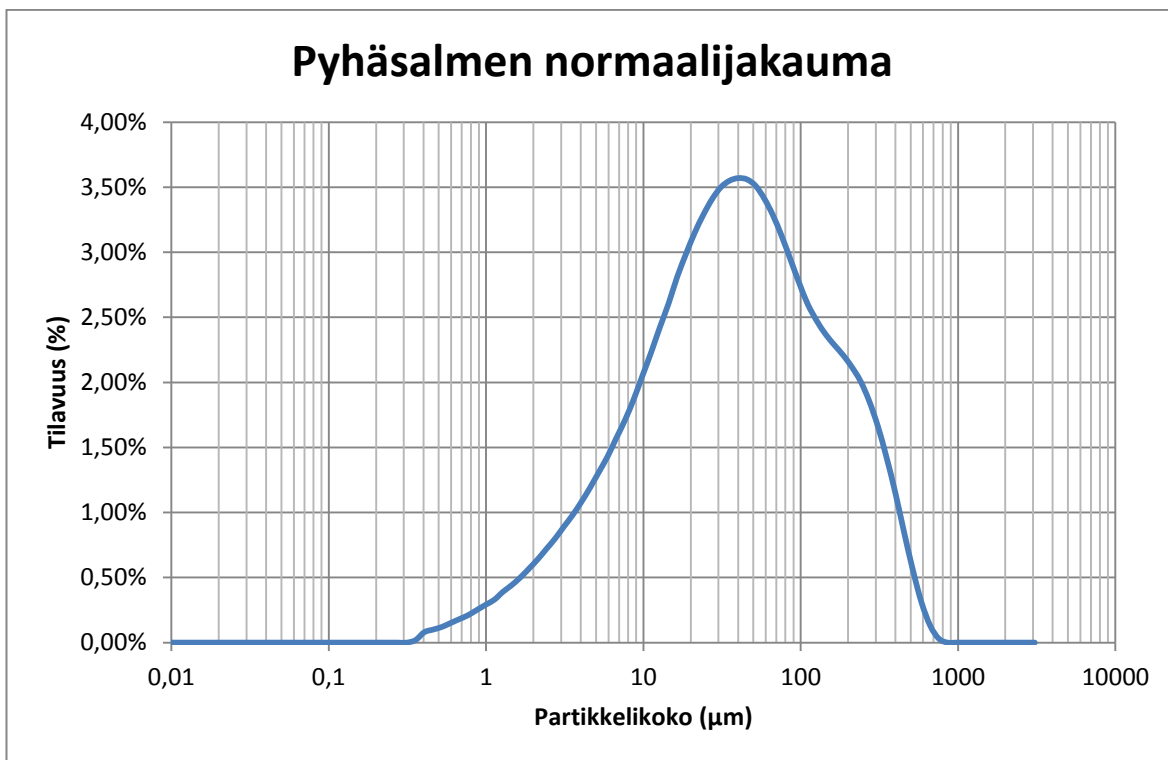
Zeta-potentiaalimittausten tulokset on esitetty taulukossa 6.

Taulukko 6. Zeta-potentiaalimittausten tulokset

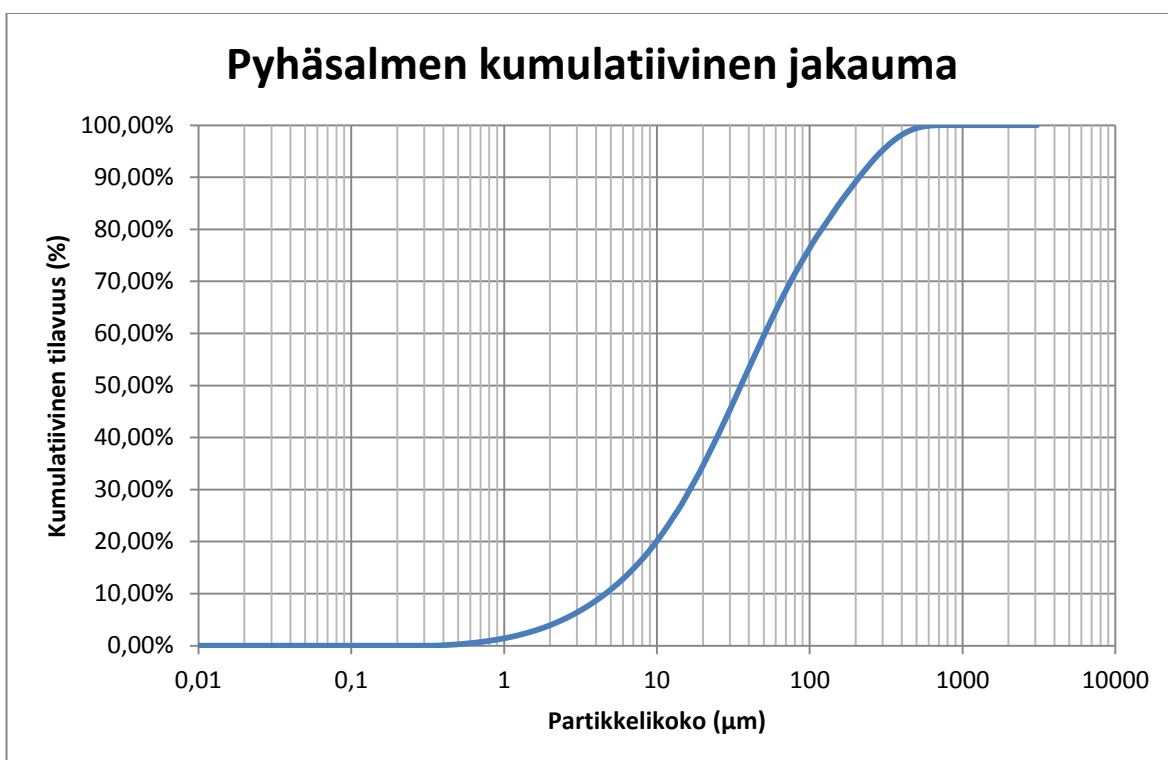
Näyte	Mittausten keskiarvo (mV)	Keskihajonta
Pyhäsalmi, ei tasapainotusta	-6,26	0,14
Pyhäsalmi, yön yli laskeutunut	-6,23	0,30

Kuten taulukon tuloksista voi nähdä, tulokset vaikuttavat luotettavilta johtuen tulosten pienestä keskihajonnasta.

Syötteiden partikkelikokojakauma määritettiin graafisesti Microsoft Excel – ohjelman avulla määrittäen normaalin partikkelikokojakauman sekä kumulatiivisen partikkelikokojakauman. Partikkelikokojakaumat on esitetty kuvissa 4 ja 5. Kuvasta 5 voi nähdä, että syötteen d50 on n. 35 µm ja d80 on n. 120 µm.



Kuva 4: Pyhäsalmen syötteen partikkelikokojakauman normaalijakauma.



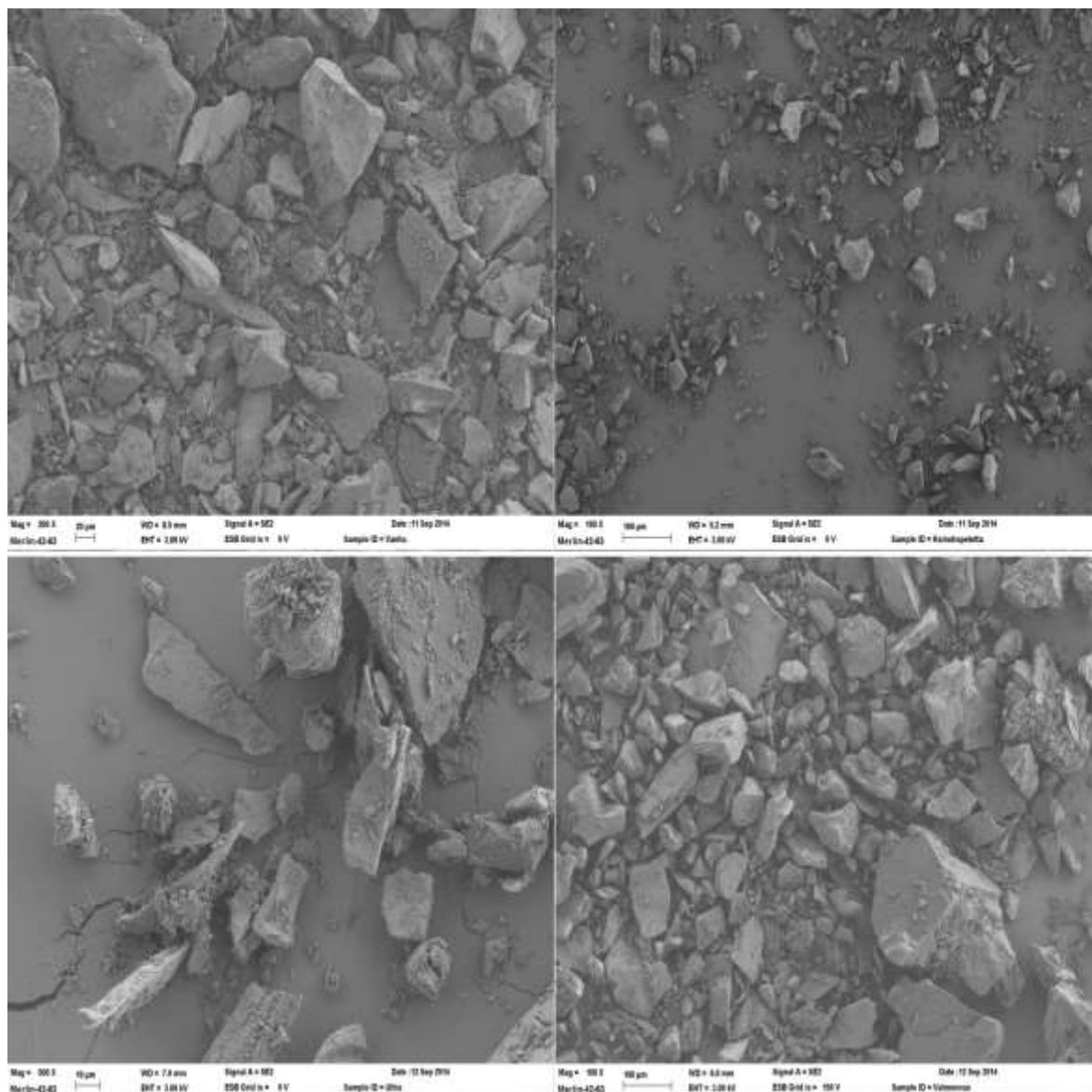
Kuva 5: Pyhäsalmen syötteen partikkelikokojakauman kumulatiivinen jakauma.

Syötteen ympäristöominaisuuksiin vaikuttavia tulokset esitellään kohdassa 5.4 yhdessä alitteen ja vaahtojakeen kanssa, koska on luonnollisempaa tulkita kaikkien kolmen jakeen tuloksia samanaikaisesti.

Pyhäsalmen näytteen syötteen kuiva-ainepitoisuudeksi saatiin n. 99,2 %.

5.2 Näytteiden esikäsittely

Näytteen pinnan hapettumisasteen karakterisointi pyrittiin määrittämään eri näytteistä otetuista useista SEM-kuvista. Kuvaan 6 on koottu jokaisesta eri näytteestä yksi kuva edustamaan omaa luokkaansa: vanha, eli käsittelemätön, keinohapetettu, keinohapetettu, joka on käsitelty ultraääniesikäsittelymenetelmällä sekä keinohapetettu, joka on käsitelty valmentamalla (järjestyksessä vasemmalta oikealle ja ylhäältä alas).



Kuva 6: SEM-kuva vanhasta, keinohapetetusta, ultraäänikäsitellystä ja valmennetusta Pyhäsalmen näytteestä.

5.3 Faktori-vaahdotuskokeet

5.3.1 Massasaanti

Kaikkien vaahdotuskokeiden kumulatiiviset massasaannit sekä k_m -arvot on esitetty taulukosta 7.

Taulukko 7. Faktori-vaahdotuskokeiden k_m -arvot.

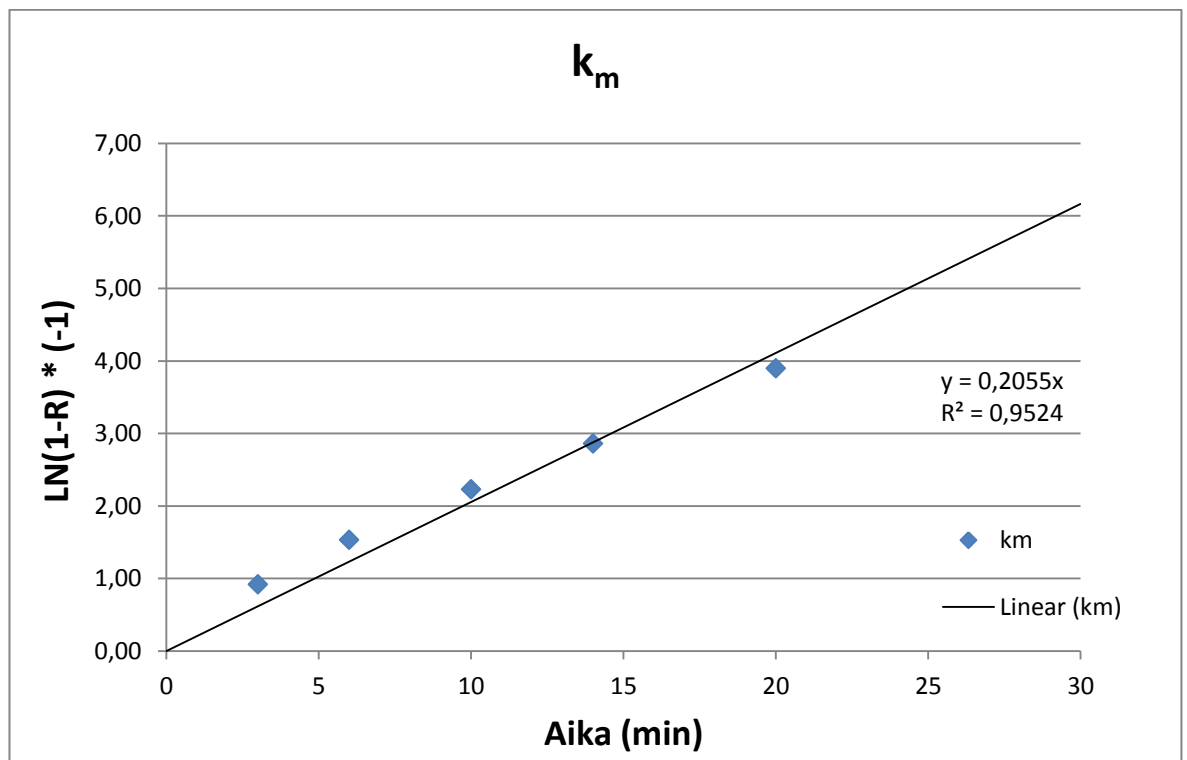
Koe	Kumulatiivinen massasaanti (%)						Km
	0-3 min	3-6 min	6-10 min	10-14 min	14-20 min	20-30 min	
1	11,90	15,86	18,24	19,16	19,89	20,50	0,1918
2	16,74	23,01	27,34	29,10	30,57	31,26	0,2541
3	29,46	39,09	44,21	46,21	47,69	49,15	0,1957
4	32,09	41,86	47,67	50,36	52,33	53,41	0,2055
5	11,47	15,39	17,29	18,25	19,08	19,75	0,1841
6	13,91	19,33	23,47	25,27	26,89	28,29	0,1594
7	20,02	29,33	35,78	38,55	40,83	42,70	0,165
8	24,28	33,05	39,45	43,07	45,89	47,51	0,1723
9	28,14	36,35	42,00	44,43	45,94	47,06	0,2011
10	29,74	38,53	43,74	45,89	47,33	48,45	0,1385
11	31,27	40,52	45,57	47,83	49,20	50,29	0,2096

Eri vaahtojakeiden massasaannin perusteella voitiin määrittää kullekin kokeelle ensimmäisen kertaluvun vaahdotusvakio. Taulukossa 8 on esitetty esimerkki siitä, miten k_m -arvo määritetään käyttäen kaavaa (7).

Taulukko 8. Esimerkki k_m -arvon määrittämisestä.

Aika	M_Kumulatiivinen saanti (m-%)	$\text{LN}(1-R)*(-1)$
0	0	
3	32,09 %	0,92
6	41,86 %	1,53
10	47,67 %	2,23
14	50,36 %	2,86
20	52,33 %	3,90
30	53,41 %	

Kuvassa 7 kuvataan miten taulukossa 7 määritettyjen arvojen avulla saadaan k_m -arvo laskettua.



Kuva 7: k_m -arvon määrittäminen kuvaajan avulla.

Kuvan 7 kuvaajasta kyseisen vaahdotuskokeen k_m -arvoksi saadaan siis 0,2055.

5.3.2 Sulfidien erotus

Massasaannin lisäksi vaahdotuskokeissa tutkittiin sulfidien saantia sekä alitteeseen jäljelle jääneiden sulfidien pitoisuutta. Nämä tulokset on esitetty taulukossa 9.

Taulukko 9. Faktorikokeiden sulfidi-tulokset

Koenumero	Sulfidien saanti (%)	Sulfidien pitoisuus alitteessa (%)
1	22,07	22,2
2	48,12	19,6
3	72,06	10,4
4	91,59	4,79
5	20,05	22,5
6	26,2	22,4
7	54,99	13,5
8	67,64	9,56
9	67,42	11,2
10	72,12	9,68
11	71,85	10,3

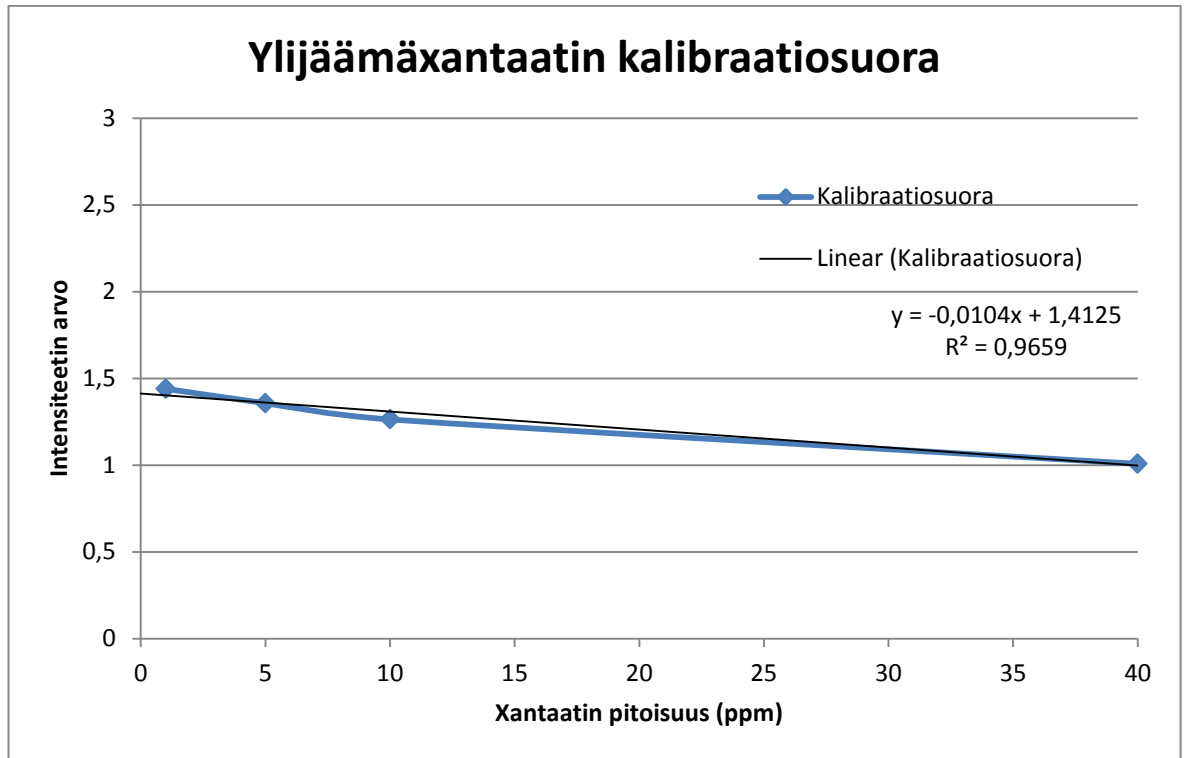
Taulukossa 10 on esitetty koenumeroiden 2 ja 4 k_s -arvot.

Taulukko 10. Vaahdotuskokeiden k_s -arvot.

Koenumero	k_s
2	0,2541
4	0,2686

5.3.3 Ylijäämäxantaatti

Koenumeroiden 2 ja 4 ylijäämäxantaatin määrittämistä varten tehty kalibraatiosuora on esitetty kuvassa 8.



Kuva 8: Ylijäämäxantaatin määrittämiseen käytetty kalibrointisuora

Kalibrointisuoran perusteella voitiin määrittää yhtälö, jolla voidaan ratkaista liuoksen xantaattipitoisuus tietämällä liuoksen intensiteetin. Tämä yhtälö on kalibrointisuoran suuntaviivan yhtälö siten, että siitä ratkaistaan x :n arvo, kuten kaavoissa (8) ja (9) on esitetty.

$$y = -0,0104x + 1,4125 \quad (8)$$

$$x = \frac{y-1,4125}{-0,0104} \quad (9)$$

Missä

y = UV/Vis spektroskoopilla mitattu intensiteetin arvo

x = kalibrointisuoran avulla määritetty liuoksen xantaattipitoisuus

Käyttäen yllä olevaa kaavaa ylijäämäxantaatin määrittämiseen, saatiin koenumeroille 2 ja 4 määritettyä seuraavanlaiset ylijäämäxantaatin pitoisuudet kohdassa 4.3.3 kerrotuille ajankohdille. Tulokset löytyvät taulukosta 11 ja 12.

Taulukko 11. Kokeen numero 2 ylijäämäxantaatin määrittäminen.

Ylijäämäxantaattimittaus 21.11.2014, näyte = Koenumero 2		
Näyte	Intensiteetti	Määritetty xantaattipitoisuus
Ennen xantaatin lisäystä	1,476	-6,11
1 min lisäyksen jälkeen	1,438	-2,45
5,5 min lisäyksen jälkeen	1,416	-0,34
Vaahdotuskokeen loputtua	1,497	-8,13

Taulukko 12. Kokeen numero 4 ylijäämäxantaatin määrittäminen.

Ylijäämäxantaattimittaus 4.12.2014, näyte = Koenumero 4		
Näyte	Intensiteetti	Määritetty xantaattipitoisuus
Ennen xantaatin lisäystä	1,406	0,63
1 min lisäyksen jälkeen	1,375	3,61
5,5 min lisäyksen jälkeen	1,239	16,68
Vaahdotuskokeen loputtua	1,39	2,16

5.4 Hapontuottopotentialit ja ympäristöominaisuudet

Vaahdotuskokeiden vaahtojakeen ja alitteen ympäristöominaisuuksia tutkittiin suurimmaksi osaksi samoin menetelmin kuin syötteen karakterisointia. Tutkittavat näytteet olivat parhaan sulfidisaannin saaneen faktorikokeen (Koe numero 4) alite sekä vaahtojae. Syötteen, alitteen sekä vaahtojakeen NPR-arvot on esitetty taulukossa 13.

Taulukko 13. Syötteen, alitteen ja vaahtojakeen NPR-arvot.

Analysoitu jae	NPR-arvo (H⁺/kg)
Syöte	0,07
Alite	-0,0038
Vaahto	0,7722

NPR-arvojen tarkempi määrittäminen on esitetty Liitteessä 2.

Taulukoissa 14 ja 15 on esitetty syötteen, alitteen ja vaahtojakeen yksivaiheisen liukoisuuskokeen ICP-testien tulokset, määritettyjen anionien tulokset, alkuaineiden kokonaispitoisuuksien tulokset sekä hiilimääritysten tulokset.

Taulukko 14. Syötteen, alitteen ja vaahtojakeen alkuaineiden kokonaispitoisuudet sekä hiilimääritysten tulokset

Alkuaine	Syöte (mg/kg)	Alite (mg/kg)	Vaahto (mg/kg)
Ag	9,85	10,7	7,39
Al	2210	3000	2490
As	307	217	287
B	<10	<10	<10
Ba	957	7790	3490
Be	<1	<1	<1
Bi	23,5	14,1	8,12
Ca	22000	32200	25000
Cd	3,94	2,42	3,58
Co	53,2	19,1	43,6
Cr	<100	101	<100
Cu	641	680	675
Fe	215000	87000	180000
K	2540	5000	3450
Li	<20	<20	<20
Mg	5900	10700	7610
Mn	747	1460	1010
Mo	11,8	2,38	9,01
Na	3220	6930	4580
Ni	15,6	21,4	17,8
P	246	490	333
Pb	146	221	175
Rb	2,28	3,32	1,34
S	203000	67600	165000
Sb	3,49	4,3	3,85
Se	10,5	<5	8,83
Si	40800	95700	8180
Sr	67,8	196	113
Th	<5	<5	<5
Ti	8,73	15,3	10,9
U	4,71	10,6	2,4
V	31,1	61,7	42,3
Zn	1360	1070	1320
Hiilen määritys	Syöte (%)	Alite (%)	Vaahto (%)
C	0,90	1,56	0,17
C ei karbonaatti	<0,05	0,06	0,11
C karbonaatti	0,85	1,50	0,06

Taulukko 15. Yksivaiheisen ravistelukokeen tulokset L/S suhteessa 10 syötteelle, alitteelle sekä vaahtojakeelle.

Alkuaine	Syöte (mg/kg)	Alite (mg/kg)	Vaahto (mg/kg)
Ag	0,0005	0,0002	<0,0001
Al	0,19	0,10	0,32
As	0,013	0,0076	0,033
B	0,57	0,48	0,55
Ba	0,22	0,18	0,34
Be	<0,0005	<0,0005	<0,0005
Bi	<0,01	<0,01	<0,01
Cd	0,026	0,033	0,15
Co	0,18	0,12	0,57
Cr	0,035	0,031	0,0086
Cu	0,040	0,087	0,28
Li	0,37	0,29	0,25
Mo	0,020	0,022	0,0054
Ni	0,50	0,32	1,10
P	0,35	0,34	0,31
Pb	0,0042	0,0011	0,0090
Rb	0,30	0,39	0,18
Sb	<0,02	<0,02	<0,02
Se	0,021	0,011	0,021
Sr	3,31	2,63	2,65
Th	<0,02	<0,02	<0,02
Ti	0,014	0,021	0,035
U	0,094	0,10	0,025
V	0,0009	0,0008	0,0009
Ca	6351,86	6411,89	4911,44
Fe	1,1	1,3	1,70
K	133,04	69,92	69,90
Mg	846,25	298,09	651,19
Mn	51,60	35,11	56,52
Na	38,81	11,90	32,71
S	6321,86	5571,64	5171,52
Si	59,81	60,02	101,03
Zn	15,60	8,60	66,22
Liuenneet anionit	Syöte (mg/kg)	Alite (mg/kg)	Vaahto (mg/kg)
Cl	24,01	<10	17,01
F	10,00	11,00	11,00
SO ₄	17005	15004,4	13003,8
DOC	28,01	27,01	50,01

6. Tulosten tarkastelu

6.1 Syötteen tekniset ominaisuudet

Pyhäsalmen syötteen, jossa on huomattava määrä pyriittiä, zeta-potentiaalin arvo vastaa suhteellisen hyvin kirjallisuuslähteitä (*Zhang et al. 1997, Fuerstenau et al. 2007*). Vaahdotuskokeiden aikana Pyhäsalmen näytteiden pH oli neutraalilla alueella, jolloin pyriitin zeta-potentiaalin arvon pitäisi olla n. -10 mV. Ottaen huomioon, että Pyhäsalmen rikastushiekka ei ole täysin pyriittiä vaikuttaa mitatun zeta-potentiaalin arvo sekä luotettavalta että oikeelliselta

Syötteen partikkelikokojakauma vastaa hyvin ns. vaahdotuksen keskikokoluokkaa (*Wills et al. 2006*). Tuloksena tämä oli odotettavissa, sillä rikastushiekkänäytteet ovat jo kerran kulkeneet teollisen rikastuslaitoksen läpi. Partikkelikoon ei pitäisi olla este onnistuneelle vaahdotukselle.

Analyyseja, jotka suoritettiin sekä syötteelle että parhaan vaahdotuskokeen vaahdolle ja alitteelle, on parempi tarkastella kokonaisuudessaan kohdassa 6.4. Tällöin voidaan samalla selvittää, mihin jakeeseen kukin ympäristöominaisuuksien kannalta mielenkiintoinen alkuaine on vaahdotuksen yhteydessä päätynt.

6.2 Näytteiden esikäsittely

Rikastushiekkänäytteen pinnan rakenteen visuaalinen karakterisointi ei tuottanut selkeää tulosta suuntaan tai toiseen. Kuten kuvasta 6 näkee, kaikki neljä erilaista näytettä voisivat yhtä hyvin olla samaa näytettä.

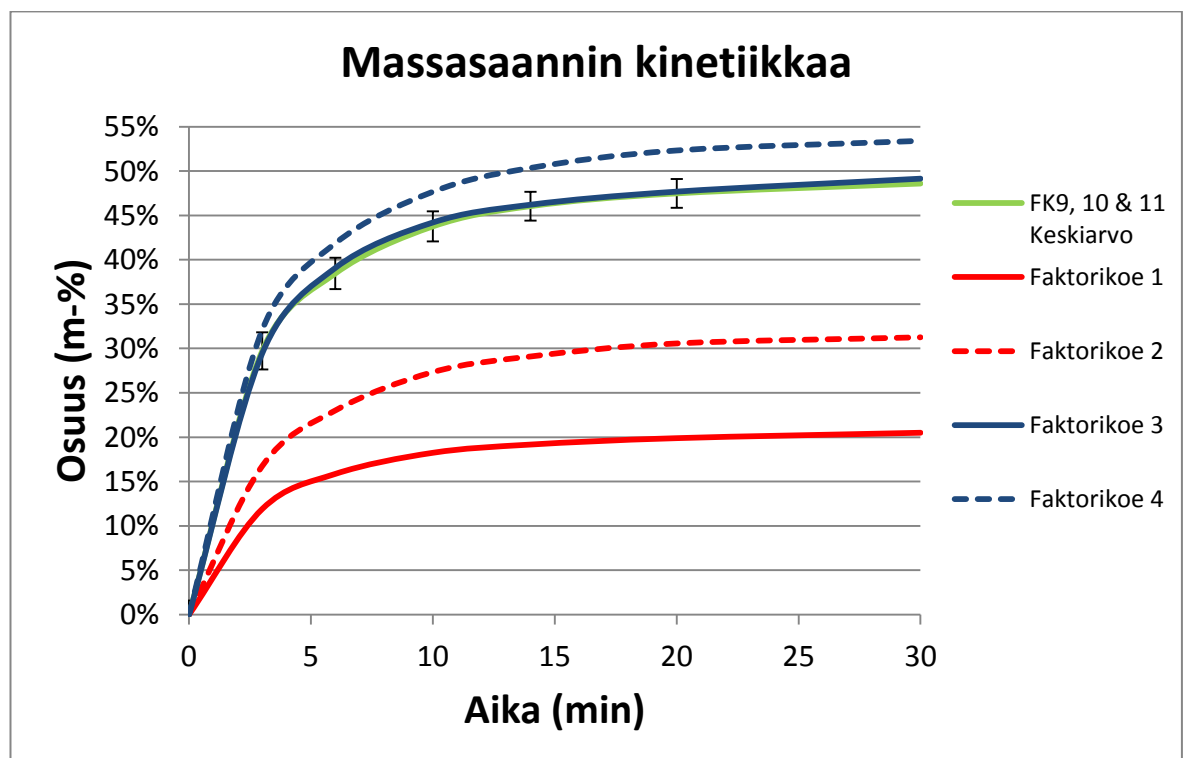
6.3 Faktori-vaahdotuskokeet

Pyhäsalmen mittaustulokset vastasivat hyvin niille asetettuja odotuksia. Massa- ja sulfidisaannin oletettiin kasvavan kemikaaliannostuksien kasvaessa ja valmennuksen ollessa mukana vaahdotuskokeen esikäsittelynä. Testivaahdotusten perusteella määritetty faktorikoesarja ja sen parametrien

määrittäminen onnistui erittäin hyvin. Tämän seurauksena faktorikokeiden tuloksista saatiin kattava tuloskokonaisuus, joiden tulokset olivat hyvin erilaisia keskenään.

6.3.1 Massasaanti

Jokaisessa vaahdotuskokeessa pystyttiin seuraamaan massasaannin kinetiikkaa punnitsemalla kaikkien vaahtojakeiden painot erikseen ja tekemällä kuvaajan kumulatiivisesta massasaannista ajan suhteen. Kuvassa 9 on esitetty kaikkien valmennettujen näytteiden massasaantien tulokset.

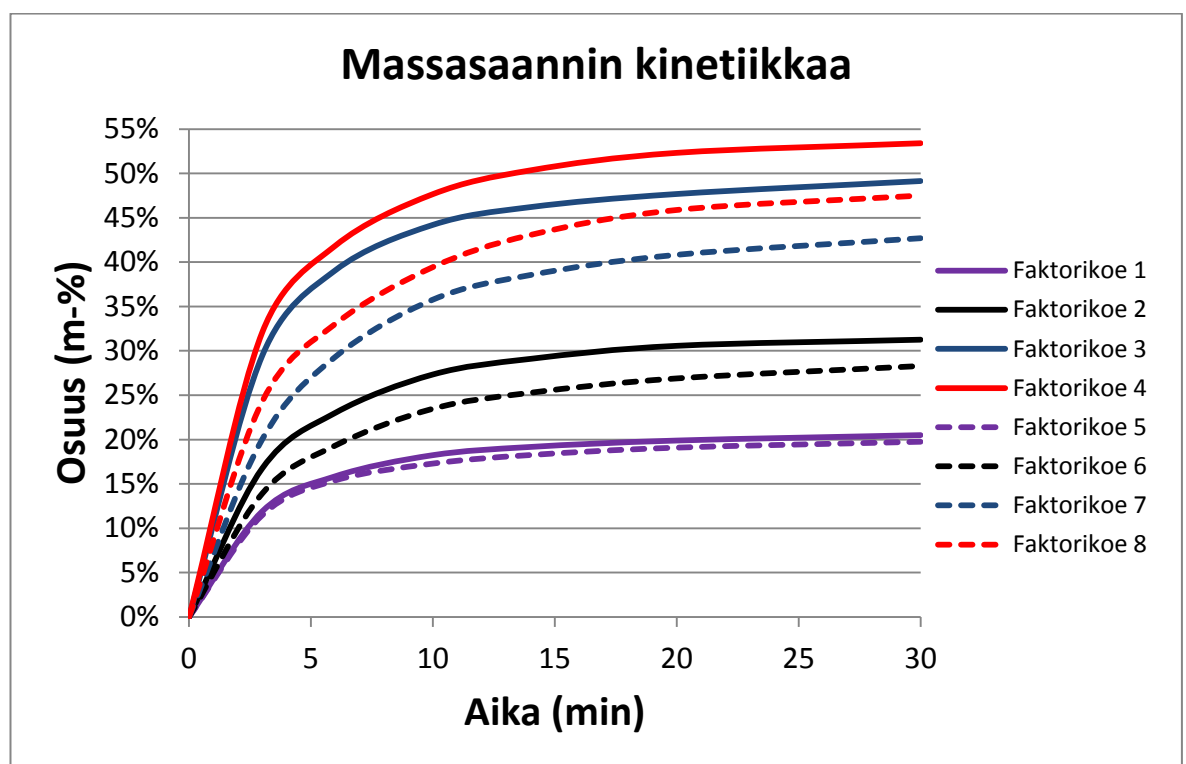


Kuva 9: Massasaannin kinetiikka, valmennettujen vaahdotuskokeiden vertailu.

Kuvaajan vihreä suora kuvastaa keskiparametrimittausten keskiarvoa, johon on lisätty virherajat kaikkien kolmen mittausten tulosten keskihajontana. Loput suorat kuvastavat kaikkia mittauksia, joissa on käytetty valmennusta esikäsitteilymenetelmänä. Punaiset suorat kuvastavat mittauksia, joissa kokoojan pitoisuus on 30 g/t ja siniset suorat kuvastavat mittauksia, joissa kokoojan pitoisuus on 100 g/t. Vaahdotteen määrä on merkitty kuvaajiin siten, että kiinteissä

suorissa vaahdotteen määrä on 12 g/t ja katkoviivalla piirretyissä suorissa vaahdotteen määrä on 30 g/t.

Kuvassa 10 vertaillaan valmennettujen ja valmentamattomien vaahdotuskokeiden massaantia ja sen kinetiikkaa. Kuvan värikoodit ovat merkattu siten, että samanväriset viivat ovat samoilla parametreilla tehtyjä mittauksia sillä erolla, että valmennetut kokeet on merkitty kuvaajaan kiinteillä suorilla ja valmentamattomat suorat katkoviivoilla.



Kuva 10: Massasaannin kinetiikka, valmennettujen (jatkuvat kuvaajat) ja valmentamattomien (katkoviiva) vaahdotuskokeiden vertailu.

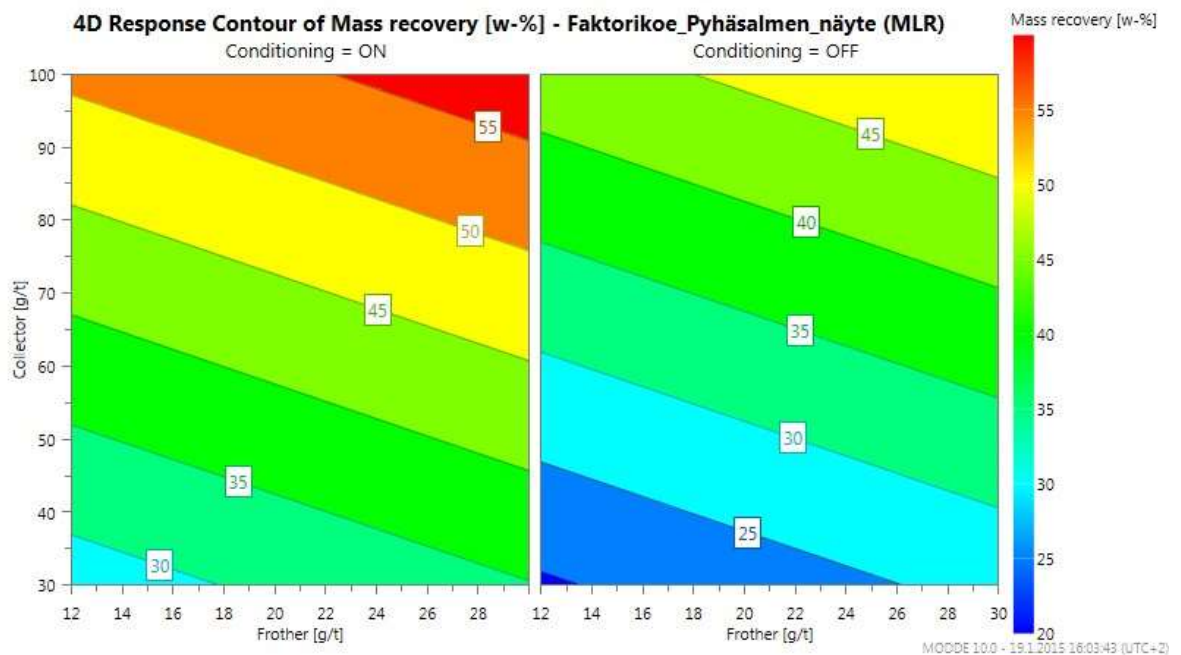
Massasaannin tulokset käyttäytyvät yksinkertaisen kaavan mukaan, jossa isommalla kokoojamäärällä tehtyjen kokeiden massaantia oli huomattavasti isompi kuin pienillä kokoojamäärillä tehtyjen kokeiden. Lisäksi valmennuksella oli positiivinen vaikutus massaanttiin.

Massasaannin kinetiikkaa voidaan tarkastella kuvista 9 ja 10, joista huomataan, että suurin osa vaahtojakeesta vaahdotuu jo ensimmäisen viiden minuutin aikana. Tämän jälkeen vaahton määrä pienenee tasaisesti seuraavan n. kymmenen minuutin ajan, jonka jälkeen viimeisen 15 minuutin aikana uuden vaahton määrä on erittäin vähäistä verrattuna vaahtojakeen kokonaismäärään. Vastaavanlaisiin kineettisiin ominaisuuksiin on päätynyt tutkimuksissaan myös Benzaazoua ja muut (*Benzaazoua et al. 2000*).

Kuitenkaan pelkän massasaannin perusteella vaahdotteen määrällä ei vaikuttanut olevan suurta suhteellista merkitystä tuloksiin. Tämä on nähtävissä kuvasta 9, jossa muuten samojen parametrien omaavien mittausten massasaannit ovat kutakuinkin kymmenen prosenttiyksikön sisällä toisistaan.

Suurin yksittäinen merkitys massasaannin suuruudelle vaahtojakeessa on selvästi kokoojan määrä vaahdotuskokeessa. Lisäksi valmennuksella voitiin parantaa massasaantia verrattuna samat parametrit omaavaan kokeeseen, jota ei esikäsitelty valmennuksella, kuten nähdään kuvasta 10.

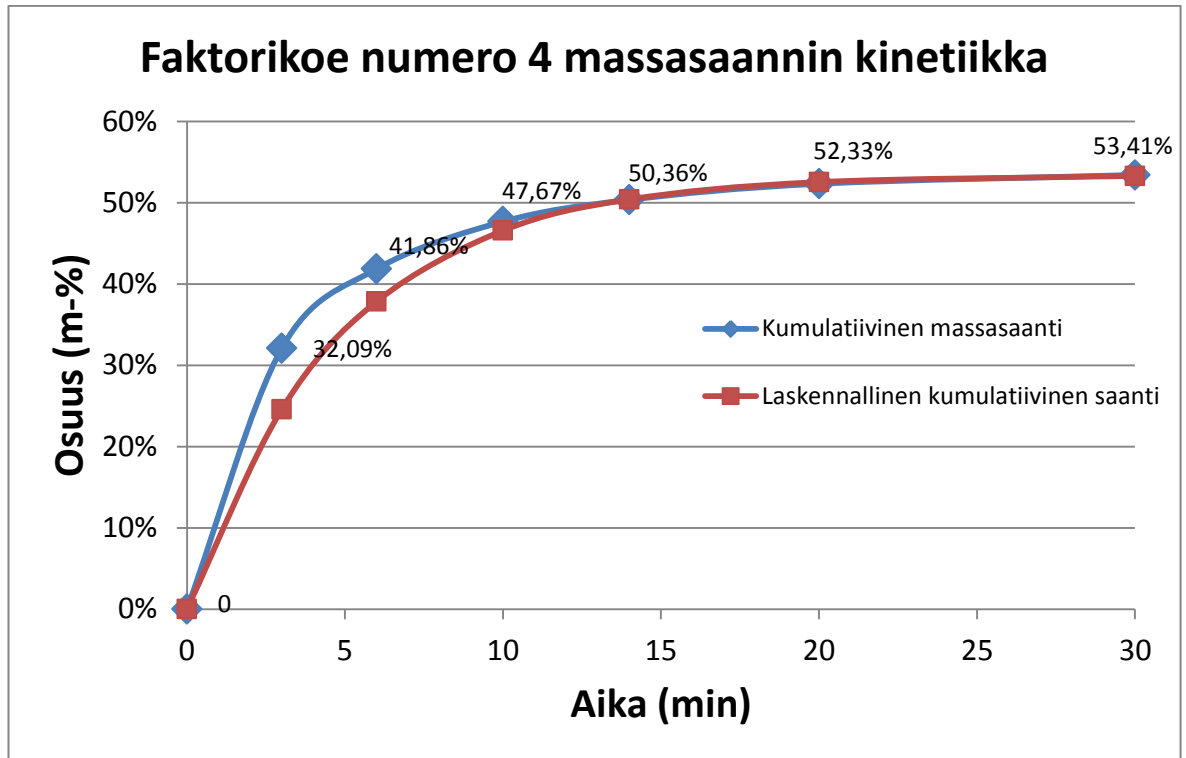
Kaikkien kolmen parametrin yhteisvaikutuksen tarkastelua varten käytettiin MODDE-ohjelman kuvaajaa, joka on esitetty kuvassa 11. MODDEn muodostamat mallit löytyvät liitteestä 2. Kuvasta on havaittavissa, että faktorikoesarjan parametreilla paras massasaanti saadaan, kun käytetään valmennusta esikäsitelymenetelmänä kokoojan pitoisuuden ollessa 100 g/t ja vaahdotteen pitoisuuden ollessa 30 g/t.



Kuva 11: Vaahdotteen ja kokoojan määrän yhteisvaikutus massaantiin

Kuvasta voidaan havaita, että kokoojan lisäämisellä on huomattavasti suurempi vaikutus massaantiin kuin vaahdotteen lisäämisellä. Tämä johtuu siitä, että vaahdotteet eivät ole pinta-aktiivisia kemikaaleja toisin kuin kokoojat.

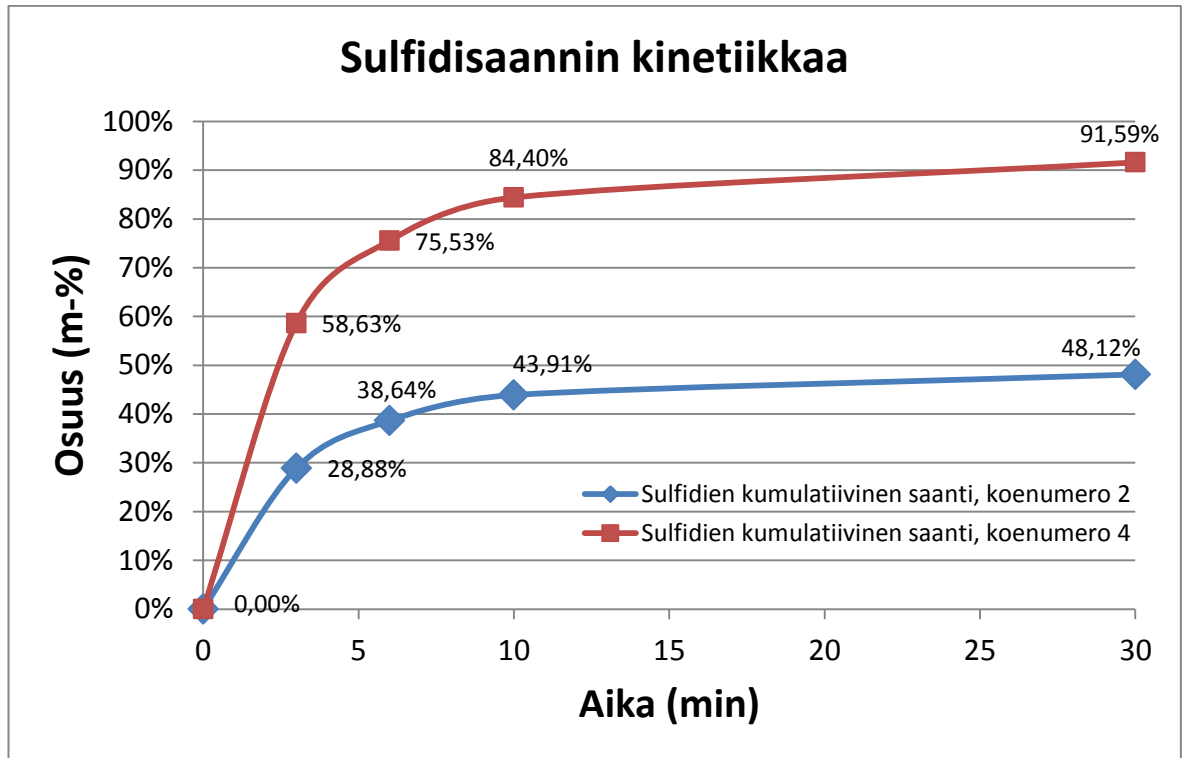
Kullekin vaahdotuskokeelle määritetty k_m -arvo vastaa suhteellisen hyvin todellisuutta. Täten voidaan olettaa, että faktori-vaahdotuskokeet noudattivat vaahdotuksen kinetiikkaa mallin mukaan. Tämä on havainnollistettu kuvassa 12. Oletettavasti todellisen ja laskennallisen mallin kinetiikkaerot vaahdotuksen alkuvaiheessa johtuvat siitä, että laskennallinen malli on yksinkertaistettu matemaattinen menetelmä, jolloin se ei täysin vastaa todellisuutta.



Kuva 12: Todellinen massasaanti & laskennallinen massasaanti

6.3.2 Sulfidien erotus

Massasaannin kinetiikan tutkimisen, kumulatiivisen sulfidisaannin sekä alitteen sulfidipitoisuuden lisäksi tutkittiin kahden faktorikokeen sulfidisaannin kinetiikkaa tekemällä sulfidien määritysanalyysit erikseen vaahtojakeille 0-3, 3-6, 6-10 ja 10-30. Kyseiset faktorikokeet olivat faktorikokeet koenumeroilla 2 ja 4. Nämä mittaukset valittiin sen perusteella, että tuloksista voi tarkastella sulfidisaannin kinetiikkaa muuten samoilla parametreilla paitsi, että kokoojan konsentraatio on eri. Kuvassa 13 on nähtävissä sulfidisaannin kinetiikan ero kokoojan noustessa 30 ppm:stä 100 ppm:ään.

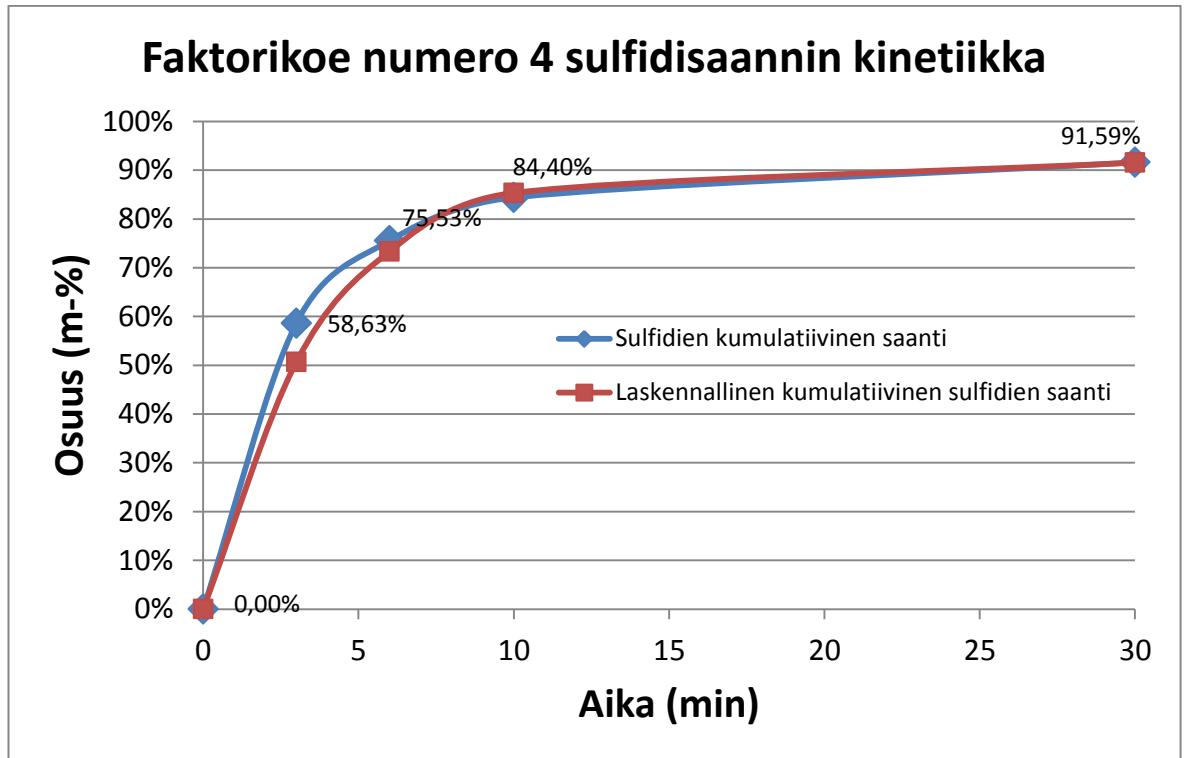


Kuva 13: Sulfidisaannin kinetiikan ero kokoojan pitoisuuden kasvaessa 30 ppm:stä (koe 2) 100 ppm:ään (koe 4).

Sulfidisaantia tutkittaessa kävi ilmi, että niissä mittauksissa, jossa käytettiin suurempaa vaahdotteen pitoisuutta verrattuna muuten samoilla parametreilla suoritettuun mittaukseen, oli huomattavasti parempi sulfidien saanti.

Hyvällä sulfidisaannilla on selkeä yhteys alitteeseen jääneiden sulfidien pitoisuuteen. Kuten taulukoista 8 ja 9 nähdään, mittauksilla, joiden massasaanti on n. 50 % ja sulfidisaanti n. 70 %, päästiin alitteen sulfidipitoisuudessa n. 10 %:iin. Kuitenkin alitteen sulfidipitoisuuden kannalta parhaaseen tulokseen päästiin käytettäessä valmennusta esikäsitteilyä sekä kemikaaliannostusten ollessa faktoritkoejärjestelyssä määritetyllä maksimiarvolla. Tällöin sulfidisaanti vaahtojakeeseen oli yli 90 % ja alitteeseen jäävien sulfidien pitoisuus oli alle 5 %.

Kuvassa 14 on esitetty kaikkien kolmen muuttuvan parametrin yhteisvaikutusta sulfidien saantiin..



Kuva 15: Todellinen sulfidien saanti & laskennallinen sulfidien saanti

Ottaen huomioon kuvan 1 havainnollistaman tosiasian saannin ja pitoisuuden suhteesta erotteluprosesseissa, voidaan todeta, että faktorikoe 4 on tuloksellisesti onnistunut erittäin hyvin pääsemään kyseisen kuvaajan oikeaa yläkulmaa kohden, jossa saanti ja pitoisuus ovat mahdollisimman suuret. Toisaalta kyseisen kokeen massajakauma vaahtojakeeseen ja alitteeseen on n. 50 % kumpaankin, joten on mietittävä, onko kannattavaa jakaa rikastushiekkaa kahteen kutakuinkin yhtä suureen osuuteen.

Vaikka kyseisen kokeen tulos on sulfidien poistamisen kannalta erittäin hyvä, ei voida vielä varmasti sanoa, kuinka hyvä vaikutus huomattavalla sulfidien määrän pienenemisellä on kokeessa muodostuneen alitteen ympäristöominaisuuksiin. Tämä johtuu siitä, että toinen suuri tekijä alitteen hapontuottokyvyn suuruudessa on sinne jääneen karbonaattihiilen määrä, mikä puolestaan määrittyy siitä, että onko suurin osa karbonaattihiilestä jäänyt alitteeseen vai mennyt sulfidien mukana vaahtojakeeseen. Ympäristöominaisuuksien tuloksia tarkastellaan tarkemmin

kohdassa 6.4. Benzaazoua ja muut (*Benzaazoua et al. 2000*) ovat tutkimuksessaan saaneet samanlaisia tuloksia sulfidien saannin suhteen.

6.3.3 Ylijäämäxantaatti

Ylijäämäxantattitulokset jättävät hieman tulkinnan varaa, sillä negatiivista konsentraatiota ei ole olemassakaan. Voidaan kuitenkin olettaa, että kokeessa numero 2 saadut negatiiviset xantaattipitoisuudet tarkoittavat sitä, että ylijäämäxantaatin pitoisuus kaikilla näytteenotto hetkillä on 0. Tuloksena tämä arvo on täysin järkevä, sillä 30 g/t ei ole kovinkaan suuri kokoojan konsentraatio vaahdotusprosessissa (*Bois et al. 2004*).

Kokeessa numero 4 on havaittavissa ylijäämäxantaattia. Tietenkään ennen xantaatin lisäämistä lietteessä ei voi olla lainkaan xantaattia, joten ylijäämäxantaatin konsentraation arvoissa on jonkin verran virhettä. Mielenkiintoiseksi tulokset tekee se tosiasia, että yhden minuutin jälkeen otetussa näytteessä on huomattavasti pienempi ylijäämäxantaatin pitoisuus kuin 5,5 minuutin jälkeen otetussa näytteessä. Todennäköisesti tämä tulos johtuu siitä, että ensimmäinen näyte on otettu niin nopeasti lisäyksen jälkeen, että xantaatti ei ole kerennyt sekoittumaan tasaisesti vaahdotuskennoon.

Tärkeimpänä tuloksena kuitenkin on nähtävissä, että vaahdotuskokeen loputtua lietteessä on ylijäämäxantaattia vielä n. 2 ppm. Tämä ei ole kovinkaan suuri ylijäämäxantaatin määrä mutta on kuitenkin otettava huomioon, että yleisesti xantaatit ovat myrkyllisiä kaloille ja vesistöille jo $\mu\text{g/l}$ pitoisuuksilla. Mikäli jätealtaat ovat kunnossa, ei näin pienestä ylijäämäxantaatin määrästä ole suurta haittaa, sillä xantaattien puoliintumisaika on noin neljä päivää. (*Boening 1998*)

6.4 Hapontuottopotentialit ja ympäristöominaisuudet

Kuten oli odotettavissakin, analysoidun vaahtojakeen NPR-arvo oli selvästi happamia valumavesiä tuottavia lukuarvoja vastaavien lukujen puolella. Taulukosta 14 huomataan, että karbonaattihili rikastui alitteeseen. Tästä

huolimatta karbonaattihiilen määrä on liian vähäinen, jotta alitteen NPR-arvo olisi edes epävarmalla alueella. Kohdassa 5.4 esitettyjen tulosten perusteella alitteen NPR-arvo on edelleen happamia valumavesiä tuottavalla alueella. Kuitenkin verrattuna syötteen NPR-arvoon, alitteen vastaava arvo on huomattavasti lähempänä epävarmaa aluetta.

Syötteen, alitteen ja vaahdon alkuaineiden kokonaispitoisuuksia voidaan verrata kappaleessa 2.3 esitettyihin pilaantuneen maaperän puhdistustarpeen arviointi-asetuksen kynnys- ja ohjearvoihin niiden alkuaineiden osalta, jotka on asetuksessa esitetty. Vertaus on esitetty taulukossa 16.

Taulukko 16. Kuivien näytteiden ICP-MS tulokset verrattuna PIMA-arvoihin

Alkuaine	Yksikkö	Syöte	Alite	Vaahdotus	Kynnys-arvo	Alempi ohjearvo	Ylempi ohjearvo
Arseeni (As)	mg/kg	307	217	287	5	50	100
Kadmium (Cd)	mg/kg	3,94	2,42	3,58	1	10	20
Koboltti (Co)	mg/kg	53,2	19,1	43,6	20	100	250
Kromi (Cr)	mg/kg	<100	101	<100	100	200	300
Kupari (Cu)	mg/kg	641	680	675	100	150	200
Nikkeli (Ni)	mg/kg	15,6	21,4	17,8	50	100	150
Lyijy (Pb)	mg/kg	146	221	175	60	200	750
Antimoni (Sb)	mg/kg	3,49	4,3	3,85	2	10	50
Vanadiini (V)	mg/kg	31,1	61,7	42,3	100	150	250
Sinkki (Zn)	mg/kg	1360	1070	1320	200	250	400

Kuten taulukosta huomataan, ne alkuaineet, jotka ylittävät syötteestä tutkittaessa PIMA-asetuksen ylempää ohjearvoa, ylittävät sen vaahdotuksesta huolimatta sekä alitteessa että vaahdotuksessa. Täten vaahdotus ei vaikuta alitteen tai vaahdotukseen PIMA-luokitukseen mitenkään. Huomattavaa on kuitenkin se, että lyijyn osalta vaahdotus näyttää johtavan siihen, että alite ylittää alemman ohjearvon.

Kaivosjätteille ei ole olemassa niiden sijoituskelpoisuutta koskevia liukoisuuskriteerejä. Vaahdotuksen syötteelle, vaahdolle ja alitteelle tehtyjen liukoisuuskokeiden tuloksia verrataan tässä Valtioneuvoston kaatopaikka-asetuksessa (VNa 331/2013) esitettyihin kaatopaikkakelpoisuuskriteereihin. Tällöin saadaan suuntaa-antava kuva kyseisten kaivosjätteiden ympäristökelpoisuudesta ko. aineiden osalta.

Taulukossa 17 on esitetty kunkin näytteen liukoisuuksien määrät L/S-suhteessa 10 sekä vertailuarvoina kaatopaikkakelpoisuuskriteerit (*Wahlström et al. 2006*).

Taulukko 17. 1-vaiheisen liukoisuuskokeen tulokset ja kaatopaikkakelpoisuuskriteerien arvot

Aine/ioni	Yksikkö	Syöte	Alite	Vaahto	A*	B**	C***
Arseeni (As)	mg/kg	0,014	0,0076	0,033	0,5	2	25
Barium (Ba)	mg/kg	0,22	0,18	0,34	20	100	300
Kadmium (Cd)	mg/kg	0,026	0,033	0,15	0,04	1	5
Kromi (Cr)	mg/kg	0,035	0,031	0,0086	0,5	10	70
Kupari (Cu)	mg/kg	0,040	0,087	0,28	2	50	100
Molybeeni (Mo)	mg/kg	0,020	0,022	0,0054	0,5	10	30
Nikkeli (Ni)	mg/kg	0,50	0,32	1,10	0,4	10	40
Lyijy (Pb)	mg/kg	0,0042	0,0011	0,0089	0,5	10	50
Antimoni (Sb)	mg/kg	0,020	0,020	0,020	0,06	0,7	5
Seleeni (Se)	mg/kg	0,021	0,011	0,021	0,1	0,5	7
Sinkki (Zn)	mg/kg	15,60	8,61	66,24	4	50	200
Kloridi (Cl)	mg/kg	24,01	10,01	17,01	800	1500	25000
Fluoridi (F)	mg/kg	10,00	11,01	11,01	10	150	500
Sulfaatti (SO ₄)	mg/kg	17005,0	15013,4	13007,9	1000	20000	50000
DOC	mg/kg	28,00	27,02	50,03	500	800	1000

* Jätteen kelpoisuus pysyvän jätteen kaatopaikalle (luokka A)

** Jätteen sijoitus tavanomaisen epäorgaanisen jätteen kaatopaikalle, johon voidaan sijoittaa käsiteltyä ongelmajätettä (Luokka B1b)

*** Jätteen sijoitus ongelmajätteen kaatopaikalle (Luokka C)

Taulukosta 17 on havaittavissa, että Pyhäsalmen rikastushiekka eli tässä diplomityössä käytetty syöte vastaa alustavan tarkastelun perusteelta liukoisuusominaisuuksiensa puolesta suurimmilta osin pysyvän jätteen kaatopaikkakelpoisuutta. Ainoastaan nikkelin, sinkin sekä sulfaattien määrä ylittää kyseisen raja-arvon. Fluoridin arvo on pysyvän jätteen ja tavanomaisen jätteen luokitusten rajamailla. Vaahdotuksen avulla saadaan alitteen liuennut nikkeli- ja sinkkipitoisuus pienennettyä pysyvän jätteen luokkaan mutta sinkin sekä sulfaatin liuenneet pitoisuudet ovat alitteessa korkeammat kuin vastaavat pysyvän jätteen kaatopaikalle sijoitettavalle jätteelle esitetyt kriteerit. Sinkki rikastuu vaahdotuksen yhteydessä vaahtojakeeseen niin voimakkaasti, että se ylittää tavanomaisen jätteen kaatopaikalle sijoitettavalle jätteelle annetun raja-arvon.

Muutokset sinkin ja nikkelin kohdalla johtunevat siitä, että sulfaattimineraaleina ne rikastuvat vaahtojakeeseen. Nikkeliä on alun perinkin niin vähän, että pieni rikastuminen riittää alittamaan pysyvän jätteen raja-arvon. Koska Pyhäsalmen malmi on kupari-sinkki -malmi, on sinkkiä rikastushiekassa sen verran paljon, että se pitäisi saada vielä tehokkaammin vaahdotettua. Tällöin alitteessa olevan sinkin määrä voisi saavuttaa pysyvän jätteen määrittelevän raja-arvon.

Mielenkiintoinen huomio taulukosta 17 on se, että liunneen orgaanisen hiilen määrä kasvaa huomattavasti vaahtojakeessa verrattuna syötteeseen ja alitteeseen. Tämä johtunee siitä, että vaahdotuskokeissa käytetty xantaatti on suurimmaksi osaksi hiilivetyketjua ja täten siinä on paljon orgaanista hiiltä.

7. Johtopäätökset

Hituran testivaahdotusten perusteella tultiin siihen lopputulokseen, että ei ole kannattavaa tuhjata resursseja tekemällä samanlainen faktorikoesarja kuin Pyhäsalmen näytteen kanssa. Testivaahdotusten perusteella voidaan päätellä, että kokeissa käytetyillä parametreilla sekä massa- että sulfidisaanti olivat liian minimaalisia, jotta menetelmää voitaisiin edes suunnitella suuremmalla mittakaavalla vastaavanlaisen rikastushiekan ympäristöominaisuuksien parantamista varten.

Hituran rikastushiekassa oleva magneettikiisu ei vaahdottunut juuri lainkaan. On hyvin mahdollista, että Hituran rikastushiekassa oleva pentlandiitti painaa magneettikiisua, koska Wangin mukaan (*Wang 2007*) magneettikiisun vaahdottaminen on lähes mahdotonta pentlandiitin läsnäollessa. Toisaalta magneettikiisun määrä syötteenä on niin olematon, että sen tehokas vaahdottaminen on muutenkin yleisesti hankalaa. Lisäksi toisen aikaisemman tutkimuksen mukaan (*Ekmekçi et al. 2010*) kupariaktivoinnilla on erilaisia vaikutuksia magneettikiisun saantiin riippuen malmin alkuperästä ja koostumuksesta.

Työn tulokset pyriitin vaahdottamisen suhteen ovat samassa linjassa kuin Benzaazoua ja muut (*Benzaazoua et al. 2000*) vastaavanlaisessa tutkimuksessaan. On kuitenkin huomioitava, että tulokset ovat aina riippuvaisia rikastushiekan koostumuksesta ja käytetyistä vaahdotuskemikaaleista. Tämä huomioon ottaen voidaan todeta, että Pyhäsalmen rikastushiekan pyriitti vaahdottui hyvin, sujuvasti ja odotusten mukaan.

Parhaan sulfidisaannin vaahdotuskokeessa päästiin alitteen sulfidipitoisuudessa alle 5 %:iin ja sulfidien saanti oli yli 90 %:a. Vaahdotuksen yhteydessä parantunut ympäristöominaisuus oli alitteen NPR-arvo, joka verrattuna syötteen NPR-arvoon parani suhteellisesti paljon mutta jäi kuitenkin happoa tuottavan arvon puolelle. Vaikka vaahdotuskokeissa päästiin hyvin lähelle tulosta, jossa alitteen hapontuottokyky oli epävarmaa aluetta, saavutettiin se jakamalla syöte käytännössä kahtia. Tällöin saavutetun vaahdotustuloksen pitäisi olla sellainen, että saatu hyöty on huomattava. Toisaalta Bois ja muut (*Bois et al. 2004*) päätyivät tutkimuksissaan tulokseen, jossa osittaisella sulfidien poistolla ja tietynlaisella läjitysaltaalla on mahdollista päästä halvempiin jätehuoltokustannuksiin kuin perinteisellä veden alle sijoitetulla rikastushiekalla.

Kuitenkin, jos tavoitteena on muodostaa rikastushiekkaa, jonka ympäristöominaisuudet ovat ensiluokkaiset, tarvitsisi tässä työssä tehty tutkimus vielä yhden jatkoprosessin. Tällöin tutkittaisiin esimerkiksi luonnollisissa olosuhteissa sulfidienpoistovaahdotuksen todellinen hyöty laittamalla sulfidirikas vaahtojae jätealtaan pohjalle ja sulfidiköyhä alite pinnalle. Tämän hetkiset

teoreettiset hapontuottotulokset antaisivat olettaa, että vaahdotus ei ollut riittävän tehokasta. Tulos vaikuttaa lupaavalta mutta kuitenkin kuten kohdan 6.4. tuloksista huomataan, näillä vaahdotuskokeiden tuloksilla ei saavutettu positiivisia muutoksia PIMA-asetuksen asettamien raja-arvojen suhteen. Lisäksi syötteen alitteen ja vaahtojakeen liukoisuusominaisuudet olivat melko yhtenäisiä muutamia poikkeuksia lukuun ottamatta.

On kuitenkin huomioitava, että esimerkiksi alitteen hapontuottokyvyn suhteen päästiin lähelle hyviä tuloksia. Mikäli tätä vaahdotusmenetelmää saataisiin vielä hieman parannettua, on täysin mahdollista muodostaa alite, jonka NPR-arvo on epävarmalla aluella. Lisäksi mikäli olisi mahdollista erottaa suurin osa alitteen liukenevasta sulfaatista, olisi teoriassa mahdollista, että vaahdotuksen alite olisi kaatopaikkakelpoista jätettä.

8. Yhteenveto

Nykyään on herätty siihen, että metallimalmikaivosten yhteydessä syntyvä rikastushiekka on ongelmallista jätettä, joka muodostaa happamia valumavesiä ja mahdollisesti pilaa kaivoksen lähialueen ympäristöä ja vesistöä. Tämän takia pyritään kehittämään menetelmiä, joiden avulla voitaisiin parantaa rikastushiekan ympäristöominaisuuksia.

Rikastushiekan sulfidien erotusvaahdotus on yksi menetelmistä, joka tässäkin diplomityössä todettiin teoriassa toimivaksi prosessiksi. Työn tulokset antoivat lupaavan tuloksen, jonka perusteella optimoimalla tässä työssä esitetty menetelmä voidaan päästä halutunlaiseen tulokseen alitteen ympäristöominaisuuksien suhteen.

Jätteen sulfidien erotus vaahdottamalla on mielenkiintoinen vaihtoehto siinä mielessä, että kaivos voisi parhaassa tapauksessa käyttää samaa vaahdotuslaitteistoa kuin mineraalien rikastamisessa. Tällöin rikastushiekan ympäristöominaisuuksien parantaminen vaahdottamalla voisi osoittautua

taloudellisesti kannattavaksi prosessiksi. Kuitenkin enne kuin voidaan aloittaa täyden mittakaavan prosessi, pitää olla täysi varmuus siitä, että vaahdotuksen lopputulos on halutunlainen.

Lopuksi on todettava, että mikäli tätä menetelmää halutaan käyttää teollisessa mittakaavassa, on jatkotutkimus ehdotonta. Syy on se, että tätä menetelmää tullaan käyttämään isossa mittakaavassa vain, jos se on taloudellisesti kannattava vaihtoehto.

9. Ehdotuksia jatkotutkimukselle

Tässä työssä saatu tulos antaa enteitä siitä, että vaahdottamalla on mahdollista muodostaa alitetta, jonka ympäristöominaisuudet ovat huomattavasti paremmat kuin alkuperäisen rikastushiekan. Tulevissa tutkimuksissa voisi tämän työn tuloksia hyväksikäyttäen koettaa vielä parantaa entisestään itse vaahdotuskokeen tulosta. Mahdollisia vaihtoehtoja entisestään paranevalle sulfidien saannille olisi esim. kaliumamyylixantaatin (KAX) käyttäminen kokoojana tai entistä suurempi kokoojan annostus. Tällöin olisi mahdollista saada muodostettua alite, joka esimerkiksi ei ole happamia valumavesiä tuottava. Samalla vaahdotusta voisi kokeilla suorittaa suuremmissa erissä, testata luonnollisessa ympäristössä sulfidienpoistovaahdotuksen vaikutuksen rikastushiekan hapontuottokykyyn ja sitä kautta päästä lähemmäksi todellista tilannetta, jossa kaivoksen rikastushiekan ympäristökelpoisuutta parannetaan vaahdotusprosessin avulla.

10. Lähteet

Anderson, M. J. & Whitcomb, P. J. 2010. Design of Experiments. Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology. S. 1-22. DOI: 10.1002/0471238961.0405190908010814.a01.pub3

AngloAmerican. 2015. Sakatti. <http://finland.angloamerican.com/>. Viitattu 16.2.2015.

Aldrich, C. & Feng, D. 1999. Technical note effect of ultrasonic preconditioning of pulp on the flotation of sulphide ores. Minerals Engineering. [Verkkolehti]. Vol. 12:6. S. 701-707. DOI: 10.1016/S0892-6875(99)00053-9.

Allison, S. A & O'Connor, C. T. 2011. An investigation into the flotation behaviour of pyrrhotite. International Journal of Mineral Processing. [Verkkolehti]. Vol. 98. S. 202-207. DOI: 10.1016/j.minpro.2010.12.003.

Bell, A.V. 1989. The implications of reclamation requirements on the design and operation of tailings impoundments. Teoksessa: Tailings and Effluent Management Proceedings of the International Symposium. Edited by Chalkley, M.E., Conard, B.R, Lakshmanan, V.I. & Wheeland, K.G. New York, U.S.A.: Pergamon Press. S. 73-81. ISBN: 0-08-037289-9

Belvedere Resources. 2015. Hitura Mill and Nickel Mine. <http://www.belvedere-resources.com/operations/nickel-properties/hitura/>. Viitattu 16.2.2015.

Belzile, N., Chen, Y. W., Cai M. F. & Li, Y. 2004. A review on pyrrhotite oxidation. Journal of geochemical exploration. [Verkkolehti]. Vol. 84:1. S. 65-76. DOI:10.1016/j.gexplo.2004.03.003.

Benzaazoua, M., Bussière B., Kongolo, M., McLaughlin, J. & Marion, P. 2000. Environmental desulphurization of four Canadian mine tailings using froth flotation. International journal of mineral processing. [Verkkolehti]. Vol. 60:1. S. 57-74. [Viitattu 16.10.2014]. DOI:10.1016/S0301-7516(00)00006-5.

Benzaazoua, M., Bussière, B., Dagenais, A. M. & Archambault, M. 2004. Kinetic tests comparison and interpretation for prediction of the Joutel tailings acid generation potential. Environmental Geology. [Verkkolehti] Vol. 46:1. s. 1086-1101. DOI:10.1007/s00254-004-1113-1.

Benzaazoua, M. & Kongolo, M. 2003. Physico-chemical properties of tailing slurries during environmental desulphurization by froth flotation. International journal of mineral

processing. [Verkkolehti]. Vol. 69. S. 221-234. [Viitattu 16.10.2014]. DOI:10.1016/S0301-7516(02)00129-1.

Boening, D. W. 1998. Aquatic toxicity and environmental fate of xanthates. Mining engineering. Vol. 50. ISBN. 0-87335-185-1.

Bois, D., Poirier, P., Benzaazoua, M., Buissière, B. & Kongolo, M. 2004. A Feasibility Study on the Use of Desulphurized Tailings to Control Acid Mine Drainage. Proceedings 2004 - 36th Annual Meeting of the Canadian Mineral Processors.

Bulatovic, S. M. 2007. Handbook of flotation reagents: Chemistry, Theory and Practice. 1st ed. Oxford, United Kingdom: Elsevier Science & Technology Books. 458 s. ISBN-13 978-0-444-53029-5. ISBN-10 0-444-53029-0.

Bulut, G., Arslan, F. & Atak, S. 2004. Flotation behaviors of pyrites with different chemical compositions. Minerals & Metallurgical Processing. Vol. 21:2. S. 86-92.

Buswell, A. M. & Nicol, M. J. 2002. Some aspects of the electrochemistry of the flotation of pyrrhotite. Journal of Applied Electrochemistry. Vol. 32:1. S. 1321-1329.

CEN/TR 16376. 2012. Characterization of waste – Overall guidance document for characterization of waste from the extractive industries.

Chang, C.S., Strathmore, R.B. & Iwasaki, I. 1954. Flotation Characteristics of Pyrrhotite with Xanthates. Mining and engineering. Vol. 6. S. 209-217.

Ekmekçi, Z., Becker, M., Bağcı Tekes, E. & Bradshaw, D. 2010. An impedance study of the adsorption of CuSO₄ and SIBX on pyrrhotite samples of different provenances. Minerals Engineering. [Verkkolehti]. Vol. 23. S. 903-907. DOI: 10.1016/j.mineng.2010.02.007

Euroopan parlamentin ja neuvoston direktiivi kaivannaisteollisuuden jätehuollosta ja direktiivin 2004/35/EY muuttamisesta. 2006/21/EY. Annettu 15. Maaliskuuta 2006.

Finch, J. A. & Gomez, C. O. 1989. Separability curves from image analysis data. Minerals Engineering. Vol. 2:4. S. 565-568. DOI:10.1016/0892-6875(89)900090-3.

Fuerstenau, M. C., Jameson, G. & Yoon. R-H. 2007. Froth Flotation: A Century of Innovation. Littleton, Colorado, USA: Society for Mining, Metallurgy and Exploration, Inc. 897 s. ISBN-13 978-0-87335-252-9. ISBN-10 0-87335-252-1.

Gracia, C. Ballester, A., González, F. & Blázquez, M. L. 2005. Pyrite behaviour in a tailings pond. Hydrometallurgy. [Verkkolehti]. Vol. 76:1. S. 25-36.

DOI:10.1016/j.hydromet.2004.7.010.

He, S., Fornasiero, D & Skinner, W. 2005. Correlation between copper-activated pyrite flotation and surface species: Effect of pulp oxidation potential. Minerals Engineering.

[Verkkolehti]. Vol. 18 (2005). S. 1208-1213. DOI: 10.1016/j.mineng.2005.07.016.

Heikkinen, P. M. 2009. Active sulphide mine tailings impoundments as sources of contaminated drainage: controlling factors, methods of characterisation and geochemical constraints for mitigation. Väitöskirja. Geologian tutkimuskeskus. Espoo. 40 s.

Hesketh, A. H., Broadhurst, J. L. & Harrison, S. T. L. 2010. Mitigating the generation of acid mine drainage from copper sulfide tailings impoundments in perpetuity: A case study for an integrated management strategy. Minerals Engineering. [Verkkolehti]. Vol. 23 (2010). S. 225-229. DOI: 10.1016/j.mineng.2009.09.020.

Kananoja, T., Pokki, J., Ahtola, T., Hyvärinen, J. Kallio, J., Kinnunen, K., Luodes, H., Sarapää, O., Tuusjärvi, M., Törmänen, T. & Virtanen K. 2013. Geologisten luonnonvarojen hyödyntäminen Suomessa Vuonna 2011. Geologian tutkimuskeskus. Tutkimusraportti 203. ISSN 0781-4240.

Kauppila, P., Räisänen, M. L. & Myllyoja, S. 2011. Metallimalmikaivostoiminnan parhaat ympäristökäytännöt. Suomen ympäristökeskus. Suomen ympäristö 29/2011. ISSN 1238-7312 (painettu) ISSN 1796-1637 (sähköinen).

Knapp, R.A. 1989. Trends in tailings management practice in the Canadian uranium mining industry. Teoksessa: Tailings and Effluent Management Proceedings of the International Symposium. Edited by Chalkley, M.E., Conard, B.R, Lakshmanan, V.I. & Wheeland, K.G. New York, U.S.A.: Pergamon Press. S. 23-31. ISBN: 0-08-037289-9.

Kongolo, M., Benzaazoua, M., de Donato, P., Drouet, B. & Barrès O. 2004. The comparison between amine thioacetate and amyl xanthate collector performances for pyrite flotation and its application to tailings desulphurization. Minerals Engineering. [Verkkolehti]. Vol. 17. S. 505-515. DOI:10.1016/j.mineng.2004.01.003.

Kuntonen, J. Henkilökohtaiset keskustelut. Lokakuu 2014.

Leppinen, J., Laajalehto, K., Kartio, I. & Suoninen, E. 1995. FTIR And XPS Studies Of Surface Chemistry Of Pyrite In Flotation. Proceedings of XIX I.M.P.C – Flotation Operating Practices and Fundamentals – Vol 3. S.35-38.

Laki ympäristövaikutusten arviointimenettelystä 468/1994. Astunut voimaan 10.6.1994

Mermillod-Blondin, R., Kongolo, M., de Donato, P., Benzaazoua, M., Barrès, O., Bussièrè, B. & Aubertin, M. 2005. Pyrite Flotation With Xanthate Under Alkaline Conditions – Application to Environmental Desulfurisation. Centenary of Flotation Symposium.

Mustavaaran Kaivos Oy. 2015. Mustavaaran Kaivos.

<http://www.mustavaarankaivos.com/en/front-page>. Viitattu 16.2.2015.

Nancarrow, R. & Amirault, J. 1989. Environmental audits for the mining industry.

Teoksessa: Tailings and Effluent Management Proceedings of the International Symposium. Edited by Chalkley, M.E., Conard, B.R, Lakshmanan, V.I. & Wheeland, K.G. New York, U.S.A.: Pergamon Press. S. 73-81. ISBN: 0-08-037289-9.

New Boliden. 2015. Boliden Kylylahti. <http://www.boliden.com/Operations/Mines/Boliden-Kylylahti/>. Viitattu 16.2.2015.

Newell, A. J. H., Bradshaw, D. J. & Harris, P. J. 2005. The effect of heavy oxidation upon flotation and potential remedies for Merensky type sulfides. Minerals Engineering. [Verkkolehti]. Vol. 19. S. 675-686. DOI: 10.1016/j.mineng.2005.09.043.

Northland Mines Oy. 2013. Hannukaisen Kaivoshanke – Kolari.

http://www.prokaivos.fi/wp-content/uploads/2013/06/06062013_jokela.pdf. Viitattu 16.2.2015.

Outokumpu. Concentrators of Outokumpu Oy Finland. 1977.

Park, G. J. 2007. Analytic Methods for Design Practice. Springer. 637 s. ISBN 978-1-84628-473-1.

Rautaporras. P. Henkilökohtainen keskustelu. Syyskuu 2014.

Reinikainen, J. 2007. Maaperän kynnys- ja ohjearvojen määrittäminen. Suomen ympäristökeskus. Suomen ympäristö 23/2007. ISSN 1238-7312 (painettu) ISSN 1796-1637 (sähköinen).

Rimstidt, D. J. & Vaughan, D. J. 2003. Pyrite oxidation: A state-of-the-art assessment of the reaction mechanism. *Geochemica et Cosmochimica Acta*. [Verkkolehti]. Vol. 67:5. S. 873-880. DOI:10.1016/S0016-7037(02)01165-1.

Salmimies, R. 2014. Rikastushiekka on yksi kaivannaisteollisuuden suurista haasteista. *Materia*. Vol. 2/2014. S. 82-83. ISSN 1459-9694

Sobek, A. A., Schuller, W. A, Freeman, J. R. & Smith R. M. 1978. Field and laboratory methods applicable to overburdens and minesoils. Cincinnati, Ohio, USA: U.S. Environmental Protection Agency. 218 s. EPA-600/2-78-054.

Sotkamo Silver. 2015. Sotkamo Silverin hopeakaivos – projektin perustiedot. http://www.silver.fi/sivu/fi/projects/project_basics/. Viitattu 16.2.2015.

Teknoliigateollisuus Ry. Teknoliigateollisuuden vientiraportti. 2014. Saatavilla: https://teknoliigateollisuus.fi/sites/default/files/file_attachments/vientiraportti2.pdf

Toropainen, V. & Heikkinen, P. 2006. Pyhäsalmen, Hituran, Talvivaaran ja Ihalaisen kaivosten sivukivien ja rikastushiekkojen mineraloginen ja kemiallinen koostumus. Geologian tutkimuskeskus. S49/0000/2006/3.

Turvallisuus- ja kemikaalivirasto (Tukes). 2013. Vuoriteollisuustilasto 2013. <http://www.tukes.fi/Tiedostot/kaivokset/tilastot/VUORI2013.pdf>. Viitattu 16.2.2015.

VNa 713/2006 Valtioneuvoston asetus ympäristövaikutuksen arviointimenettelystä. Astunut voimaan 17.8.2006

VNa 713/2014 Valtioneuvoston asetus ympäristönsuojelusta. Astunut voimaan 4.9.2014

VNa 190/2013 Valtioneuvoston asetus kaivannaisjätteistä. Astunut voimaan 14.3.2013

VNa 214/2007 Valtioneuvoston asetus maaperän pilaantuneisuuden ja puhdistustarpeen arvioinnista. Astunut voimaan 1.3.2007

Wang, H. 2007. A review on process-related characteristics of pyrrhotite. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*. [Verkkolehti]. Vol. 29:1. S. 1-41. [Viitattu 16.10.2014]. Saatavissa: <http://dx.doi.org/10.1080/08827500601139523>. DOI:10.1080/08827500601139523. ISSN 0882-7508 (painettu) ISSN 1547-7401 (sähköinen).

Wahlström, M., Laine-Ylijoki, J., Vestola, E., Vaajasaari, K. & Joutti, A. 2006. Jätteiden kaatopaikkakelpoisuuden toteaminen. Ympäristöministeriö. Ympäristöhallinnon ohjeita 2|2006. ISSN 1796-1645 (painettu). ISSN 1796-1653 (sähköinen).

Wills, B. A. & Napier-Munn, T. 2006. Will's Mineral Processing Technology. 7th ed. Oxford, United Kingdom: Elsevier Science & Technology Books. 450 s. ISBN 0750644508

Ympäristönsuojelulaki 527/2014. Astunut voimaan 27.6.2014

Zhang, Q., Xu, Z., Bozkurt, V. & Finch J. A. 1997. Pyrite flotation in the presence of metal ions and sphalerite. International journal of mineral processing. [Verkkolehti]. Vol 52:1. S. 187-201. DOI:10.1016/S0301-7516(97)00064-1.

11. Liitteet

Liite 1.

Hituran rikastushiekan karakterisointi ja testivaahdotuskokeet

1. Karakterisointi

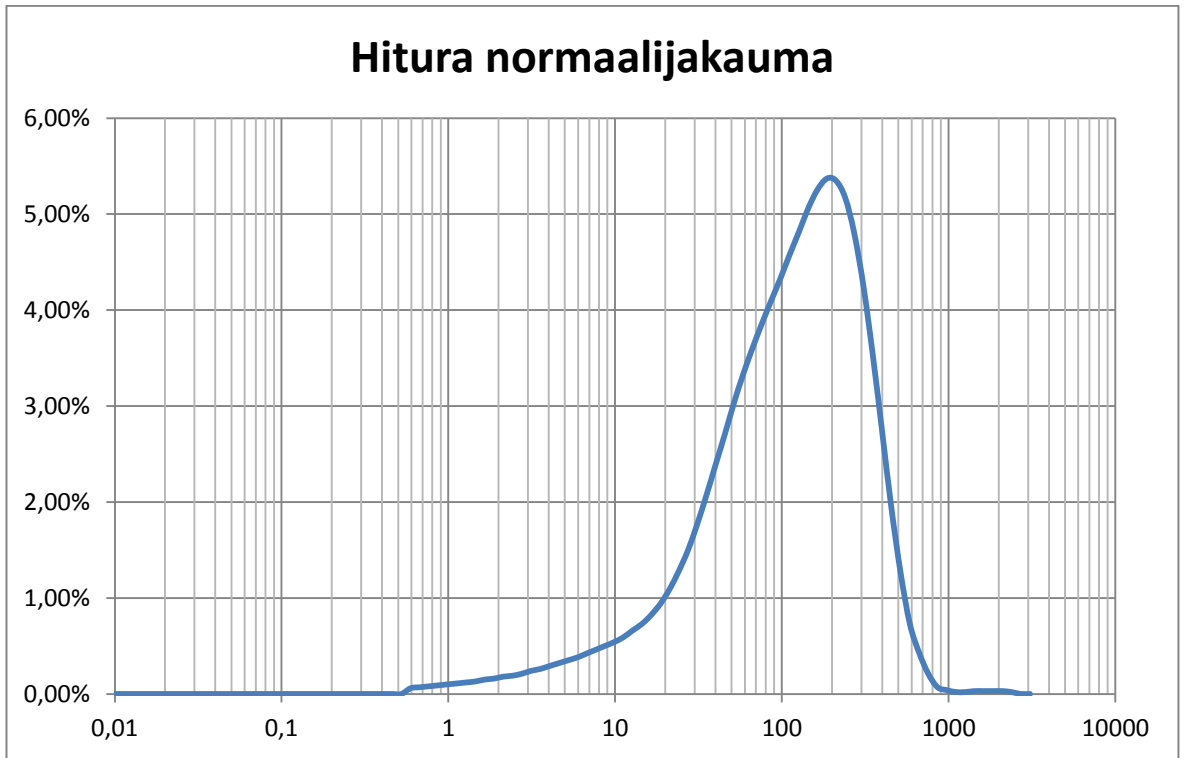
Taulukossa 18 esitetään Hituran syötteen zeta-potentiaalien arvot.

Taulukko 18. Hituran syötteen zeta-potentiaaliarvot.

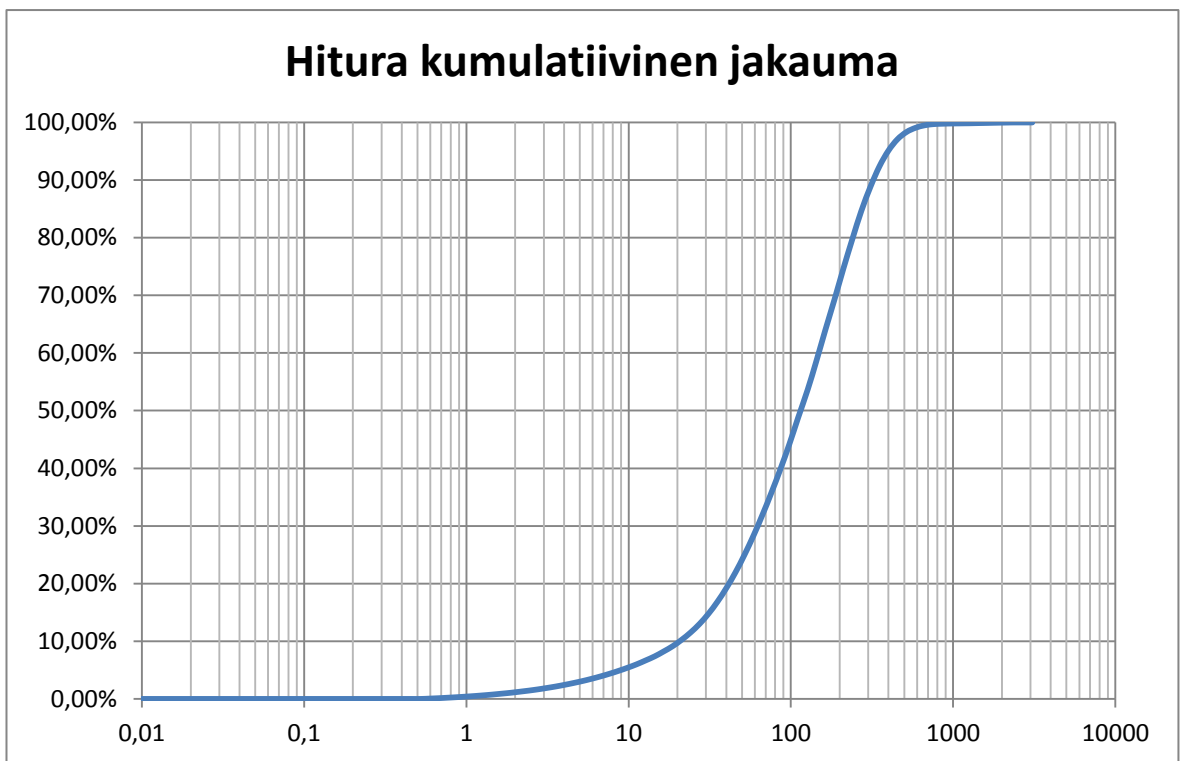
Näyte	Mittausten keskiarvo (mV)	Keskihajonta
Hitura, ei tasapainotusta	1,88	0,07
Hitura, yön yli laskeutunut	-1,66	2,52

Kuten taulukon tuloksista voi nähdä, yön yli laskeutunut Hituran näyte ei vaikuta luotettavalta johtuen suuresta keskihajonnasta.

Kuvissa 16 ja 17 on esitetty Hituran syötteen partikkelikokojakauman normaalijakauma ja kumulatiivinen jakauma.



Kuva 16: Hituran syötteen partikkelikokojakauman normaalijakauma.



Kuva 17: Hituran syötteen partikkelikokojakauman kumulatiivinen jakauma.

2. Koejärjestely

Hituran rikastushiekalle suunniteltiin suoritettavan samanlainen faktorikoejärjestely kuin Pyhäsalmen näytteille. Testivaahdotusten aikana ilmeni, että Hituran rikastushiekka ei vaahdotunut läheskään yhtä hyvin kuin Pyhäsalmen rikastushiekka. Alkuperäisten testivaahdotusten lisäksi yritettiin samaa keinoa kuin Chang ja muut Tutkimuksessaan, jossa kokoojaa lisättiin vähitellen magneettikiisun saannin lisäämiseksi (*Chang et al. 1954*). Toisessa ylimääräisessä testivaahdotuksessa kokeiltiin samassa tutkimuksessa mainittua pienempää kupariaktivointipitoisuutta sekä kokoojan pitoisuuden kasvattamista (*Newell et al. 2005, Allison et al. 2011*). Viimeisen ylimääräisen testivaahdotuksen parametreja määritettäessä otettiin huomioon aikaisemmin määritetty Hituran rikastushiekan zeta-potentiaali, jonka arvoa pyrittiin muuttamaan suorittamalla vaahdotus n. pH:n arvolla 4, joka on aikaisemmissa tutkimuksissa ollut toimiva pH-arvo (*Chang et al. 1954*). Kaikkien Hituran näytteiden testivaahdotusparametrit ovat muuten samat kuin pyhäsalmen näytteillä paitsi niiden parametrien suhteen, jotka löytyvät taulukosta 19.

Taulukko 19. Hituran testivaahdotuksen parametrit.

Testivaahdotus	CuSO ₄ (g/t)	SIBX (g/t)	NF350 (g/t)	Valmennus	Erikoisehto
1	200	50	12	Ei	Ei
2	200	50	12	Kyllä	Ei
3	200	50	12	Kyllä	VKL*
4	50	200	30	Kyllä	Ei
5	50	200	30	Kyllä	pH 4

* VKL = Vähitellen lisätty kokooja, mikä tässä kokeessa tarkoittaa sitä, että kokoojan kokonaispitoisuus, 50 g/t, lisättiin vaahdotuskokeeseen kolmessa osassa. Ensimmäinen kolmannes lisättiin vaahdotuskokeiden menetelmäselityksessä kerrottuna vakioaikana, toinen kolmannes lisättiin kuuden minuutin vaahdotuksen jälkeen ja viimeinen kolmannes lisättiin 14 minuutin vaahdotuksen jälkeen.

3. Tulokset

Hituran testivaahdotusten keskeisimmät tulokset on esitetty taulukossa 20.

Taulukko 20. Hituran testivaahdotusten tulokset.

Testivaahdotus	Massasaanti (%)	Sulfidien saanti (%)	Sulfidien pitoisuus alitteessa (%)
1	1,95	2,11	0,74
2	3,45	4,03	0,75
3	3,46	3,85	0,77
4	4,58	4,68	0,67
5	5,31	5,82	0,6

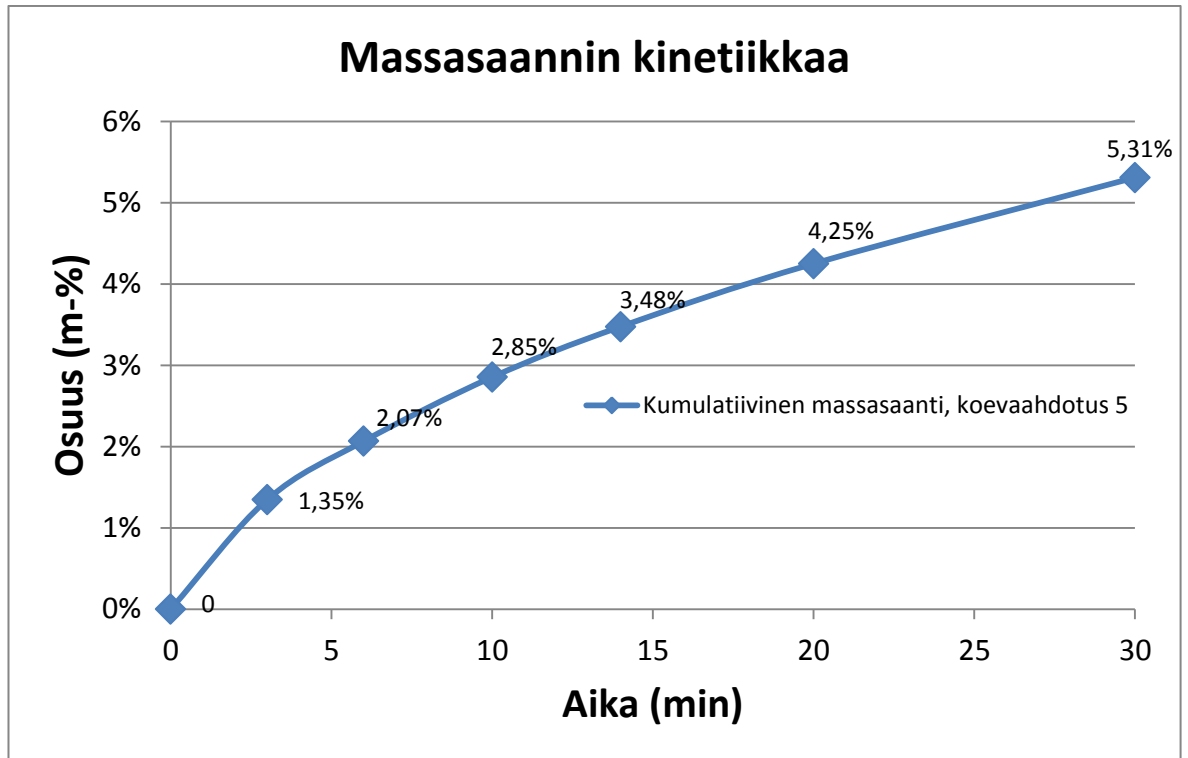
4. Tulosten tarkastelu

Allisonin ja muiden (*Allison et al. 2011*) mukaan magneettikiisun zeta-potentiaalin arvon pitäisi olla reilusti negatiivinen. Kuitenkin mittauksissa saadun negatiivisen arvon keskihajonta on niin suuri, että tulosta ei voi pitää luotettavana. Vastaavasti luotettavalta vaikuttavan tuloksen arvo on positiivinen, eli etumerkiltään päinvastainen verrattuna kirjallisuuslähteeseen. Tämä johtunee siitä, että sulfidien, pääosin magneettikiisua, määrä Hituran syötteessä oli keskimäärin 0,7 %, kuten voidaan huomata taulukosta 23.

Syötteen partikkelikokojakauma vastaa hyvin ns. vaahdotuksen keskikokoluokkaa (*Wills et al. 2006*). Tuloksena tämä oli odotettavissa, sillä rikastushiekkanäytteet ovat jo kerran kulkeneet teollisen rikastuslaitoksen läpi. Partikkelikoon ei pitäisi olla este onnistuneelle vaahdotukselle.

Hituran vaahtojakeiden massat olivat testivaahdotuksissa liian pienet, jotta sulfidianalyysia olisi ollut mahdollista suorittaa muille jakeille kuin kaikelle vaahdolle alitteen lisäksi. Massasaannin kinetiikka pystyttiin kuitenkin esittämään vaahtojakeiden punnitusten perusteella. Kuvassa 18 on nähtävillä suurimman

massan – ja sulfidien saannin saavuttaneen, testivaahdotus viiden, massasaannin kinetiikkaa kuvastava kuvaaja.



Kuva 18: Hituran viidennen testivaahdotuksen massasaannin kinetiikka

Kuvasta voidaan havaita, että se on hyvin erilainen verrattuna Pyhäsalmen vastaaviin kuvaajiin. Tämä tarkoittaa sitä, että Hituran rikastushiekkaa käytettäessä vaahdotusolosuhteet ovat täysin erilaiset verrattuna Pyhäsalmen rikastushiekkaan.

Liite 2.

Tilastolliset menetelmät

Työssä käytettiin kokeellisen osuuden suunnittelussa ja kokeiden analysoinnissa tilastollista faktorikoe-menetelmää. Faktorikoe-menetelmä perustuu koejärjestelmään, jossa suoritetaan ns. keski-arvomittaus itse määritetyillä parametreilla, joita kutsutaan nollaparametreiksi. Nollaparametrimittaukset on hyvä suorittaa kolmeen kertaan, jotta voidaan arvioida muiden yksittäisten kokeiden oikeellisuutta ja toistettavuutta. Tämän jälkeen suoritetaan mittaussarja, jossa käytetään jokaisesta muutettavasta parametrissa + ja – arvoa siten, että jokaisen muutettavan parametrin + ja – arvot mitataan ristiin. Kuten nollaparametrit myös + ja – parametrit ovat itse määritettyjä minimi- ja maksimiarvoja parametreille, joita halutaan mitata. Faktorikoetta suorittaessa on äärimmäisen tärkeää, että nollaparametrit sekä + ja – parametrit ovat oikeaa suuruusluokkaa ja riittävän kaukana toisistaan muttei liian kaukana. Kun mittausparametrit on saatu määritettyä, itse mittaukset suoritetaan seuraavalla tavalla (esimerkkinä tässäkin työssä käytetty kolmen faktorin faktorikoe-menetelmä): (*Park 2007, Anderson et al. 2010*)

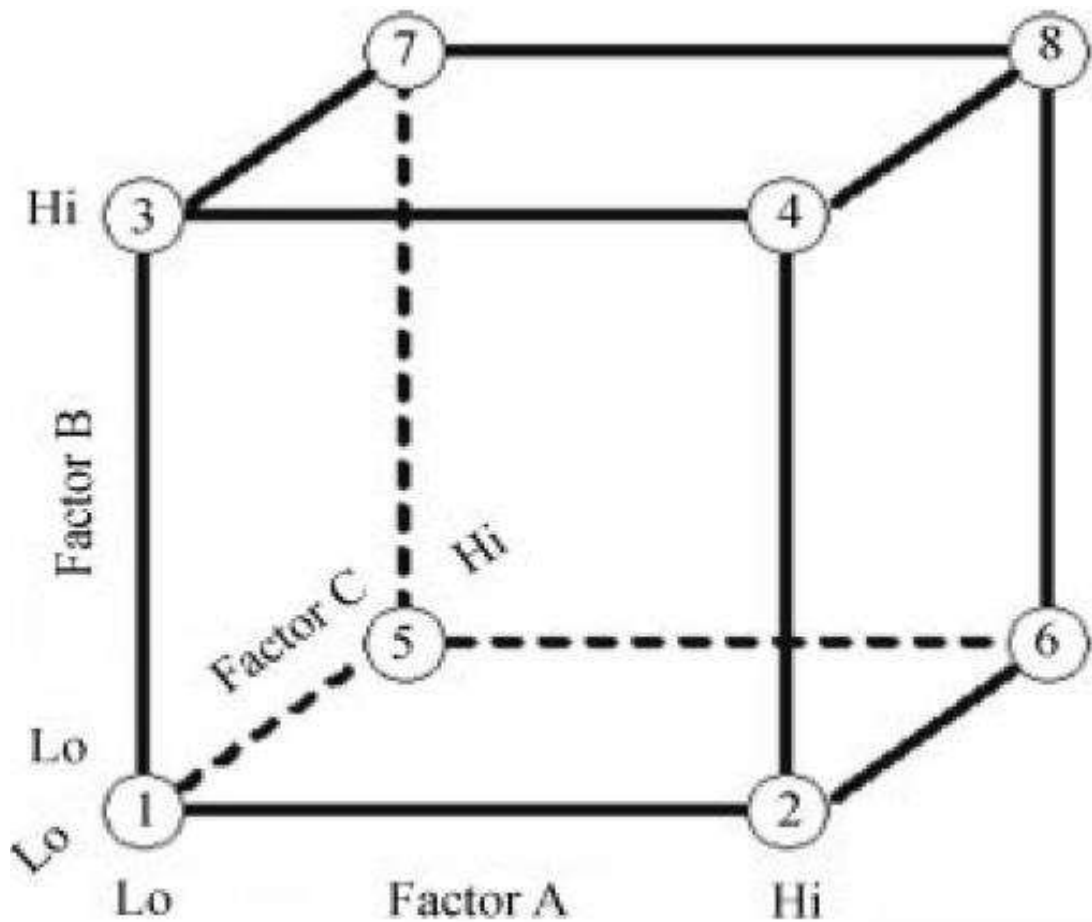
Taulukko 21: Esimerkki yleisesti käytettävän kolmen muuttuvan faktorin faktorikoesuunnitelmasta

Parametri 1	Parametri 2	Parametri 3
-	-	-
+	-	-
-	+	-
+	+	-
-	-	+
+	-	+
-	+	+
+	+	+
0	0	0
0	0	0
0	0	0

Virheiden minimoimiseksi yllä esitettyjen faktorikokeiden mittausjärjestys arvotaan sattumanvaraisesti faktorikoeohjelman avulla. Kun faktorikokeet on saatu suoritettua, voidaan tuloksien avulla määrittää eri parametrien yhteisvaikutus tiettyyn seuraukseen esim. massasaanti, sulfidien saanti tai sulfidipitoisuus vaahtojakeessa. Tulokset voidaan esittää kuutiona, jossa keskellä on nollaparametrit ja kuutio nollaparametrin ympärillä muodostuu kunkin parametrin + ja – arvojen kombinaatioista, kuva 16 hahmottaa tilanteen hyvin. Täten saadaan aikaan mittauskokonaisuus, joka kattaa muutettavien faktorien yhteisvaikutuksen tiettyyn seuraukseen suljetulla alueella, jonka määrittävät kunkin faktorin + ja –

arvot. Tässä diplomityössä faktorikokeiden suunnitteluun, toteuttamiseen ja analysoimiseen käytettiin MODDE-ohjelmaa.

Kuva 19. Hahmotelma faktorikokeen mittausparametreista (Anderson et al. 2010)



Kuvassa 20 on esitelty malli, jonka avulla Modde-ohjelma muodosti kohdassa 6 esitetyt kuvat.

Kuva 20. Kunkin tarkistellun parametrin malli

Sulphide recovery	Coeff. SC	Std. Err.	P	Conf. int(±)		Sulfide Grade	Coeff. SC	Std. Err.	P	Conf. int(±)
Constant	52,9121	2,39325	9,79E-08	5,6592		Constant	42,9775	0,38127	1,14E-12	0,90157
Frother	8,0475	2,69995	0,0204972	6,3845		Frother	-0,66125	0,43013	0,168096	1,01711
Collector	21,23	2,69995	0,00010175	6,3845		Collector	2,46625	0,43013	0,00071019	1,01711
Con	DF = 1					Con	DF = 1			
Con(ON)	10,6921	2,39325	0,00290924	5,6592		Con(ON)	0,2525	0,38127	0,528995	0,90157
Con(OFF)	-10,6921	2,39325	0,00290924	5,6592		Con(OFF)	-0,2525	0,38127	0,528995	0,90157
N = 11	Q2 =	0,826	Cond. no. =	1,323		N = 11	Q2 =	0,448	Cond. no. =	1,323
DF = 7	R2 =	0,928	RSD =	7,637		DF = 7	R2 =	0,836	RSD =	1,217
	R2 adj. =	0,898					R2 adj. =	0,766		
			Conf. lev. =	0,95					Conf. lev. =	0,95
Mass recovery	Coeff. SC	Std. Err.	P	Conf. int(±)		Sulfide grade in tailings	Coeff. SC	Std. Err.	P	Conf. int(±)
Constant	38,7184	1,6796	7,33E-08	3,9717		Constant	14,7929	0,72635	1,73E-07	1,71757
Frother	3,54625	1,89484	0,103446	4,4807		Frother	-1,53125	0,81944	0,103881	1,93768
Collector	11,6213	1,89484	0,00047535	4,4807		Collector	-6,05625	0,81944	0,0001506	1,93768
Con	DF = 1					Con	DF = 1			
Con(ON)	4,15589	1,6796	0,0425616	3,9717		Con(ON)	-2,19714	0,72635	0,0192525	1,71757
Con(OFF)	-4,15589	1,6796	0,0425616	3,9717		Con(OFF)	2,19714	0,72635	0,0192525	1,71757
N = 11	Q2 =	0,733	Cond. no. =	1,323		N = 11	Q2 =	0,778	Cond. no. =	1,323
DF = 7	R2 =	0,871	RSD =	5,359		DF = 7	R2 =	0,906	RSD =	2,318
	R2 adj. =	0,816					R2 adj. =	0,865		
			Conf. lev. =	0,95					Conf. lev. =	0,95

Liite 3.

NNP- ja NPR-arvojen määrittäminen

Hapontuottokykyä tutkittiin SFS-EN 15875:2011 –standardin mukaisesti. Kunkin näytteen NP-arvo määritettiin seuraavan kaavan mukaisesti:

$$NP = \frac{C(\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl}) - C(\text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH})}{m(\text{näyte})} \quad (8)$$

Missä

C = konsentraatio (M)

V = tilavuus (ml)

m = näytteen massa (g)

Kunkin näytteen AP-arvo määritettiin seuraavan kaavan mukaisesti:

$$AP = \% * 0,625 \quad (9)$$

Missä

S% = sulfidien määrä näytteessä

Saatujen arvojen perusteella määritettiin NNP- ja NPR-arvot seuraavilla kaavoilla:

$$NNP = NP - AP \quad (10)$$

$$NPR = NP/AP \quad (11)$$

Taulukossa 22 on esitetty kunkin näytteen NNP- ja NPR-arvojen määrittäminen.

Taulukko 22. Pyhäsalmen näytteiden NNP- ja NPR-arvojen määrittäminen

Näyte	Syöte	Alite	Vaahto
HCl väkevyys (M)	1	1	1
HCl kulutus (ml)	3,7	6,3	1,4
NaOH väkevyys (M)	0,1	0,1	0,1
NaOH kulutus (ml)	12,45	16,3	16,2
NP	1,175	2,312	-0,107
S%	28,3	4,79	45,52
AP	17,69	2,99	28,45
NNP	-16,51	-0,68	-0,0038
NPR	0,07	0,7722	-28,56