

Jaska Lähde

YDINTÄMISEN VAIKUTUS SULFIDISAOSTUKSESSA

Kemiantekniikan koulutusohjelma

2015

# YDINTÄMISEN VAIKUTUS SULFIDISAOSTUKSESSA

Lähde, Jaska

Satakunnan ammattikorkeakoulu  
Kemiantekniikan koulutusohjelma

Marraskuu 2015

Ohjaaja: Jäpölä Anna-Maria; Tutkimusinsinööri, DI, NNH

Valvoja: Hannelius, Timo; Lehtori, SAMK

Sivumäärä: 49

Liitteitä: 5

Asiasanat: Kiteytys, Nikkeli, Saostus, Sulfidi, Suodatus

---

## TIIVISTELMÄ

Työn tarkoituksena oli tutkia ydintämisen vaikutusta Norilsk Nickel Harjavalta Oy:n pelkistämön nikkeli-kobolttisaostusprosessiin. Erityisesti miten ydintäminen vaikuttaa saostuneen sakan partikkelikokoon, liuoksen suodautumiseen, sekä prosessista tuleviin rikkivety päästöihin. Työssä suoritettiin laboratoriokokeita, joissa tutkittiin syöttöön palautetun sakan eri määrien sekä erilaisten partikkelikokojakaumien vaikutuksia.

Nikkeli-kobolttisaostuksen tarkoituksena on poistaa vetypelkistyksen loppuliuoksesta pelkistymättä jäänyt nikkeli. Saostusreagenssina käytetään natriumvetysulfidia, joka happamassa ympäristössä vapauttaa rikkivetyä, joka toimii saostimena prosessissa. Prosessissa muodostuu kuitenkin rikkivety päästöjä käytettyjen reagenssimäärien johdosta. Päästönä poistuva rikkivety joudutaan pesemään ulos johdettavasta ilmasta, jolloin siitä aiheutuu kustannuksia.

Prosessissa saostuva nikkelisulfidisakka on ajoittain partikkelikooltaan kovin pientä, jolloin se on aiheuttanut ongelmia liuoksen suodattamisessa. Tämän johdosta kokeissa tutkittiin myös palautettavan sakan vaikutusta partikkelikokoon ja sitä myöden suodautumiseen, koska teorian mukaan saostuminen tapahtuu helpommin jo olemassa olevan partikkelin päälle, jolloin partikkelista tulee isompi.

Laboratoriokokeista saatujen tulosten perusteella todettiin, ettei ydintäminen ole kannattavaa tässä saostusprosessissa. Tuloksista huomattiin saannon heikkenevän, partikkelikokoon pienenevän sekä rikkivetyä katoavan johonkin. Nämä seikat herättivät kysymyksiä. Näiden kysymysten takia lisäkokeita tarvitaan. Kokeissa voitaisiin tutkia onko sekoitusnopeudella vaikutusta partikkelikokoon. Lisäksi voitaisiin tutkia ovatko näiden kokeiden päästömittausten osoittamat päästöt todellisia sekä samalla selvittää mihin rikkivetyä häviää.

## EFFECTS OF SEEDING IN SULFIDE PRECIPITATION

Lähde, Jaska

Satakunnan ammattikorkeakoulu, Satakunta University of Applied Sciences

Degree Programme in Chemical Engineering

November 2015

Supervisor NNH: Jäpölä, Anna-Maria; Research Engineer, M.Sc.

Supervisor SAMK: Hannelius, Timo; Senior Lecturer

Number of pages: 49

Appendices: 5

Keywords: Crystallization, Nickel, Precipitation, Sulfide, Filtration

---

### ABSTRACT

The purpose of this thesis was to study the effects of seeding on the nickel-cobalt precipitation process in the reduction plant at Norilsk Nickel Harjavalta. The focuses were on the effects on particle size of the precipitate, filtration time and hydrogen sulfide emissions. The thesis included experimental studies where the effects of the amount of the seed and the particle size distribute of the seed on the process were studied.

The purpose of nickel-cobalt precipitation is to remove the nickel that is left in the solution after the hydrogen reduction process. The used precipitating reagent is sodium hydrogen sulfide that releases hydrogen sulfide when exposed to acidic environment. Hydrogen sulfide acts as the precipitation agent in the process. The needed reagent amount causes hydrogen sulfide emissions which need to be washed off the air outflow which causes expenses.

The particle size of the nickel sulfide precipitate in the process is sometimes somewhat small and that causes problems in the filtration of the solution. This was the reason behind the need to study the effects of the seeding on the particle size. According to the theory, precipitation occurs more easily when there already are existing particles as seeds. Seeding increases the growth of the particle size and therefore the filtration of the solution is improved.

The test results show that it is not profitable to carry out seeding in this precipitation process. The test results show that yield diminishes, particle size is reduced and hydrogen sulfide is lost somewhere. These details raised questions and to get the answers, additional tests are required. Additional test could include studies on the effects of mixing speed on the particle size and tests that verify if the emission measurements are valid.

## SISÄLLYS

1	JOHDANTO.....	6
2	NORILSK NICKEL HARJAVALTA OY .....	7
2.1	Yleistä .....	7
2.2	Prosessin yleiskuvaus.....	8
2.2.1	Pelkistämö .....	10
3	SAOSTUS .....	11
3.1	Yleistä .....	11
3.2	Sulfidisaostus .....	12
3.3	Kiteytys .....	13
3.3.1	Yleistä .....	13
3.3.2	Ydintäminen .....	14
4	SUODATUS.....	15
4.1	Yleistä .....	15
4.2	Kakkusuodatus .....	15
5	NICO-SAOSTUKSEN TOIMINTA .....	18
5.1	Yleistä .....	18
5.2	Liuoskierto .....	18
5.3	Reaktorit.....	19
5.4	Suotopuristimet.....	20
5.5	Ilmastusreaktorit .....	21
5.6	Kirkastussuodattimet.....	21
5.7	Pulpperit.....	21
6	SAOSTUSKOKEET .....	23
6.1	Yleistä .....	23
6.2	Käytetyt reagenssit.....	23
6.2.1	Natriumvetysulfidi (NaHS) .....	23
6.2.2	Rikkivety (H <sub>2</sub> S) .....	24
6.2.3	Ammoniakki (NH <sub>3</sub> ) .....	25
6.3	Esivalmistelut.....	26
6.3.1	Laitteiston kokoaminen .....	26
6.3.2	Prosessiliuoksen suodatus .....	27
6.3.3	NaHS:n laimentaminen .....	28
6.4	Syöttöliuoksen valmistus .....	30
6.5	Perussaostuskokeet .....	32
6.5.1	Perussaostuskoe 1 (00) .....	32
6.5.2	Perussaostuskoe 2 (00.1) .....	33
6.5.3	Perussaostuskoe 3 (00.2) .....	33

6.6	Ydintämiskokeet .....	34
6.6.1	Ydintämiskoe 1 (01) .....	34
6.6.2	Ydintämiskoe 2 (02) .....	35
6.6.3	Ydintämiskoe 3 (03) .....	35
6.6.4	Ydintämiskoe 4 (04) .....	36
6.6.5	Ydintämiskoe 5 (05) .....	36
6.6.6	Ydintämiskoe 6 (06) .....	36
7	NÄYTTEIDEN ANALYSOINTI .....	38
7.1	Yleistä .....	38
7.2	ICP-analysaattori.....	38
7.3	EDTA-titraus.....	39
7.4	Beckman-Coulter .....	39
7.5	Suodatuskoe .....	40
8	KOKEIDEN TULOKSET .....	41
8.1	Saanto.....	41
8.2	Partikkelikokojakauma .....	42
8.3	Suodatuskoe .....	43
8.4	Päästömittaus .....	44
9	YHTEENVETO .....	47
9.1	Johtopäätökset.....	47
9.2	Virhearviointi.....	48
9.3	Jatkotutkimukset .....	48
	LÄHTEET.....	49
	LIITTEET	
	LIITE 1 Perussaostuskokeiden nikkeli- pitoisuusanalyysit	
	LIITE 2 Ydintämiskokeiden nikkeli- pitoisuusanalyysit	
	LIITE 3 Saostuskokeiden saannot	
	LIITE 4 Sakkojen partikkelikokojakaumat ja suodatusajat	
	LIITE 5 Päästöt	

## 1 JOHDANTO

Työn tarkoituksena oli tutkia ydintämisen vaikutusta Norilsk Nickel Harjavalta Oy:n (NNH) pelkistämön nikkeli-kobolttisaostusprosessiin (NiCo-saostus). Erityisesti mitä vaikutuksia sillä on liuoksen suotautumiseen, saostuneen sakan partikkelikokoon sekä prosessin rikkivetypäästöihin.

Saostusprosessissa saostetaan vetypelkistykseen loppuliukseen jäljelle jääneet metalli-ionit. Liuoksessa olevat metallit saostuvat reagoidessaan rikkivedyn ( $H_2S$ ) kanssa niukkaliukoisiksi yhdisteiksi (sulfideiksi). Saostuksen jälkeen liuos suodatetaan ja suodattimelle suodinkakuksi jäävät sulfidit palautetaan liuottamolle uudelleen käytettäväksi prosessissa. Saostusprosessissa muodostuu päästönä rikkivetyä, joka pitää pestä pois ulosjohdettavasta ilmasta.

Tässä työssä keskityttiin nikkelin saostumiseen, koska sitä on ylivoimaisesti eniten vetypelkistykseen loppuliuksessa. Saostustapahtumaa tutkittiin Norilsk Nickel Harjavalta Oy:n tutkimuslaboratoriossa. Tutkimusten tarkoituksena oli tutkia nikkelin saostumista, kun jo saostunutta sulfidisakkaa palautetaan syöttöön, mitä vaikutuksia palautetulla sakalla on rikkivetypäästöihin sekä miten palautetun sakan partikkelikoko ja määrä käyttäytyvät kokeiden edetessä sekä miten ne vaikuttavat edellä mainittuihin asioihin.

## 2 NORILSK NICKEL HARJAVALTA OY

### 2.1 Yleistä

Norilsk Nickel Harjavalta Oy on osa PJSC MMC Norilsk Nickel -konsernia, joka on venäläinen kaivos- ja metalliyhtiö. Konserni on maailman johtavia nikkelin (Ni) tuottajia (n. 20 % koko maailman tuotannosta) sekä merkittävä palladiumin (Pd), kuparin (Cu) ja platinan (Pt) tuottaja. Näiden lisäksi sivutuotteina syntyy muun muassa kultaa (Au), rhodiumia (Rh), hopeaa (Ag) sekä kobolttia (Co). (Norilsk Nickel Harjavalta Oy:n www-sivut 2013.)

NNH:n tuotteita ovat nikkelikatodit, -brikitit, -pulveri, erilaiset nikkelikemikaalit, kobolttisulfaatti sekä ammoniumsulfaatti. Elektrolyysissä valmistetaan nikkelikatodit. Nikkelibrikitit, -pulveri sekä ammoniumsulfaatti tuotetaan pelkistämöllä. Kemiikaalitehtaassa valmistetaan nikkelikemikaalit sekä kobolttisulfaatti. Näiden kolmen tuotantolaitoksen lisäksi yritykseen kuuluu myös liuottamo, uutto, vesilaitos sekä leikkaamo. Leikkaamossa leikataan elektrolyysistä tulevia nikkelikatodeja halutun kokoisiksi paloiksi ja pakataan ne. Liuottamo on koko prosessin alku, sillä sinne saapuu kaikki raaka-aineena käytettävä nikkelikivi. Uutossa puhdistetaan liuottamolta tuleva liuos. Vesilaitoksella käsitellään prosessista tulevat jätevedet. (Norilsk Nickel Harjavalta Oy:n www-sivut 2013.) Kuvassa 1. on nähtävissä laitosten sijoittuminen Suurteollisuuspuistossa.



Kuva 1. NNH:n sijoittuminen Harjavallan Suurteollisuuspuistossa (NNH:n Intranet 2015.)

## 2.2 Prosessin yleiskuvaus

Tuotantoprosessi alkaa liuottamolta, jonne saapuvat raaka-aineet liuotetaan reaktoreissa ja autoklaaveissa. Nikkelikivi liuotetaan autoklaaveissa rikkihapolla ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) ja hapella, jolloin muodostuu nikkelisulfaattiliuos ( $\text{NiSO}_4$ ). Liuos pumpataan liuottamolta uuttoon jatkokäsiteltäväksi. (Norilsk Nickel Harjavalta Oy:n www-sivut 2013.)

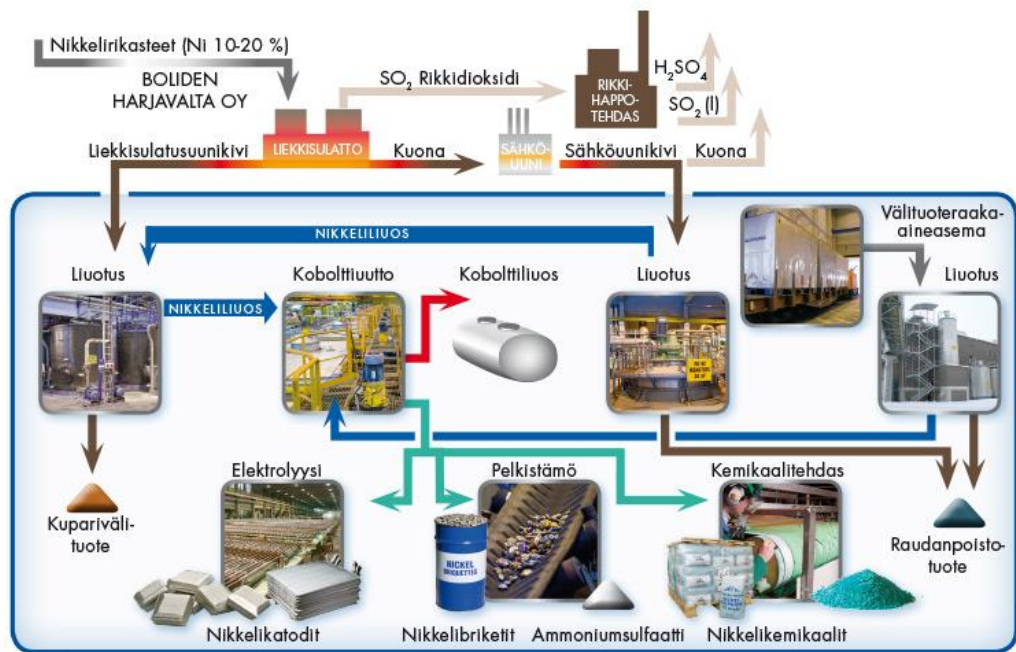
Uutossa liuottamolta tuleva nikkelisulfaattiliuos puhdistetaan. Puhdistettu liuos jaetaan elektrolyysin, pelkistämön ja kemikaalitehtaan välillä. Uutossa epäpuhtautena poistettu koboltti johdetaan koboltisulfaattiliuoksena ( $\text{CoSO}_4$ ) kemikaalitehtaalle jatkojalostettavaksi. (Norilsk Nickel Harjavalta Oy:n www-sivut 2013.)

Elektrolyysissä nikkelisulfaattiliuos johdetaan elektrolyysialtasiin, joissa liuoksesta otetaan sähkövirran avulla talteen nikkeli. Tuotteena on nikkelikatodi, joka on 99,9 % nikkeliä. (Norilsk Nickel Harjavalta Oy:n www-sivut 2013.)



Pelkistämöllä nikkelisulfaatti-liuoksesta pelkistetään nikkeli käyttäen vetyä pelkistimenä. Tuotteena saadaan pulveria, joka voidaan myydä sellaisenaan tai se jatkojalostetaan briketiksi pelkistämöllä. Brikkettien nikkeliipitoisuus on 99,8 %. Pelkistämöllä syntyy myös pelkistysprosessin sivutuotteena ammoniumsulfaattia [AMS:  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ], joka on myös myytävä tuote. (Norilsk Nickel Harjavalta Oy:n www-sivut 2013.)

Kemikaalitehtaalla uutosta tuleva nikkelisulfaatti-liuos jalostetaan joko kiteiseksi nikkelisulfaatiksi, nikkelihydroksidiksi tai nikkelihydroksikarbonaatiksi. Kiteisen nikkelisulfaatin nikkeliipitoisuus on 22 %, nikkelihydroksidin 62 % ja nikkelihydroksikarbonaatin 40–50 %. Kobolttisulfaatiliuos myös jalostetaan kiteiseksi kobolttisulfaatiksi. (Norilsk Nickel Harjavalta Oy:n www-sivut 2013.) Yhtiön tuotanto on esitetty lohkokaaviona kuvassa 2.

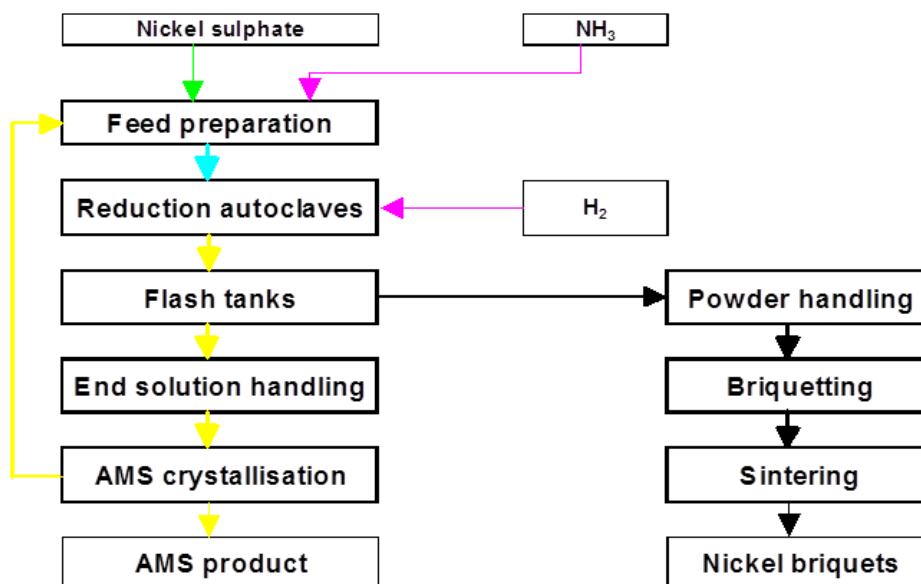


Kuva 2. NNH:n tuotantolohkokaavio (NNH:n www-sivut 2013.)

### 2.2.1 Pelkistämö

Pelkistämöllä pelkistetään uutosta tulevasta puhdistetusta nikkelisulfaattiliuoksesta nikkeli käyttäen vetyä pelkistimenä. Nikkellisulfaattiliuos syötetään syöttöliuosreaktoriin, jossa siihen lisätään ammoniakkia sekä ammoniumsulfaattia. Ammoniumsulfaatti estää sakkautumisen ja ammoniakki toimii neutraloijana pelkistysreaktiossa syntyvälle rikkihapolle. Ammoniakin johdosta pelkistysreaktion loppuliuos on ammoniumsulfaattiliuosta.

AMS-liuos pumpataan saostamolle puhdistettavaksi pelkistymättä jääneestä nikkelistä. Puhdistettu AMS-liuos pumpataan haihduttamolle, jossa siitä haihdutetaan ylimääräinen vesi pois, jotta se saadaan riittävän kylläiseksi. Väkevöity AMS-liuos kiteytetään kiteyttämöllä. Saadut AMS-kiteet kuivataan ja jäädytetään, jonka jälkeen se on valmista tuotetta, joka voidaan myydä. Suurin osa AMS-kiteistä palaa prosessiin pelkistysreaktion syöttöliuoksen osana. Kuvassa 3. on esitetty pelkistämön lohko-kaavio.



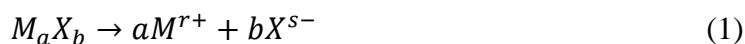
Kuva 3. Pelkistämön lohko-kaavio (Luoma, R. NNH. 2015.)

### 3 SAOSTUS

#### 3.1 Yleistä

Saostuksessa liuokseen liuenneet aineet pyritään saattamaan kiinteäksi aineeksi muodostamalla ylikylläisyystila liuokseen saostettavan aineen osalta. Ylikylläisyystila muodostuu, kun liuenneen aineen ionitulo (Q) ylittää liukoisuustulon ( $K_s$ ). (Kupiainen 2013, 7.)

Liukoisuustulo lasketaan liuenneen suolan muodostamien ionien tasapainokonsentraatioista. Reaktioyhtälöstä (1) voidaan muodostaa liukoisuustulon yhtälö (2):



$$K_s = [M^{r+}]^a * [X^{s-}]^b \quad (2)$$

jossa

$[M^{r+}]$  = *Liuenneen kationin tasapainokonsentraatio*

$[X^{s-}]$  = *Liuenneen anionin tasapainokonsentraatio*

$r$  = *Kationin varausluku*

$s$  = *Anionin varausluku*

$a$  = *Kationien stoikiometrinen kertaluku*

$b$  = *Anionien stoikiometrinen kertaluku*

Ionitulo lasketaan kuten liukoisuustulokin, mutta tasapainokonsentraatioiden sijasta käytetään alkukonsentraatioita.

Ylikylläisyystila voidaan saavuttaa kahdella eri tavalla: joko haihuttamalla liuotinta, tai lisäämällä liuokseen saostusainetta. Kun liuotinta haihdutetaan, kasvaa konsentraatio saostettavan aineen osalta. Lisättäessä liuokseen saostusainetta, joka reagoi saostettavan aineen kanssa, muodostuu niukkaliukoisia yhdisteitä. Molemmissa tapauksissa saostettava aine alkaa kiteytymällä saostua pois liuoksesta ylikylläisyyden johdosta.

Saostusaineina käytetään pääasiassa kolmea erityyppisiä aineita: hydroksideja, sulfideja sekä karbonaatteja (Engineering and Design – Precipitation/Coagulation/Flocculation, Manual No. 1110-1-4012).

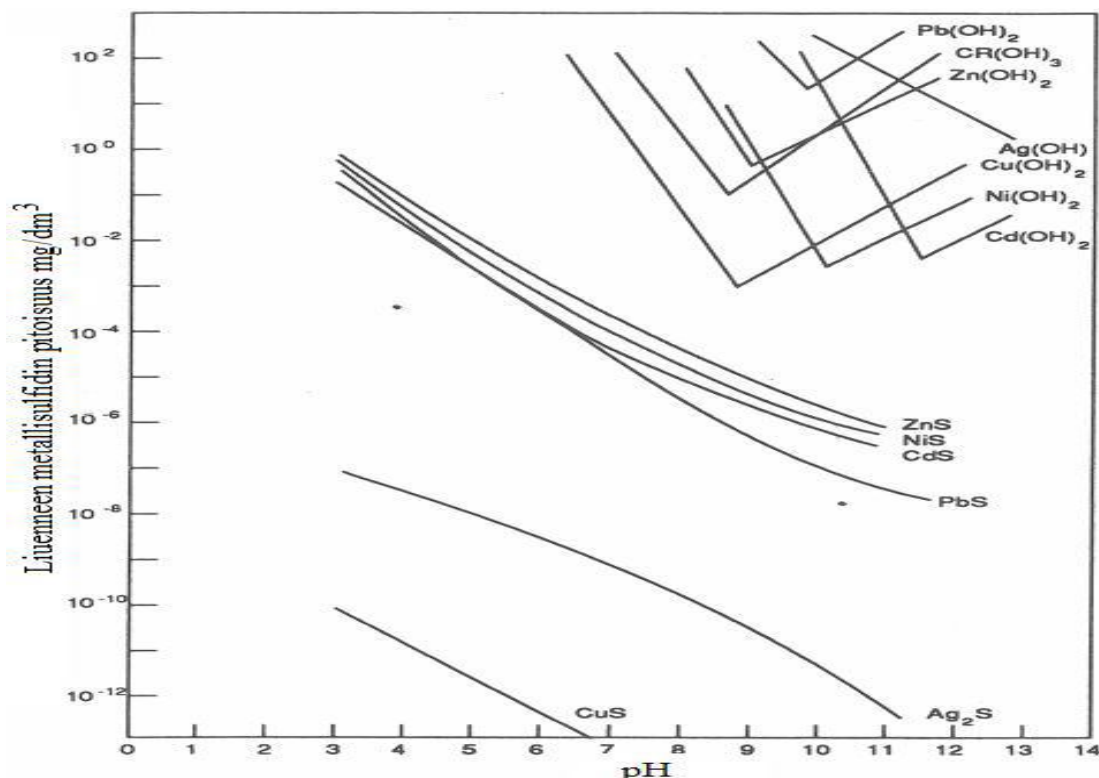
### 3.2 Sulfidisaostus

Sulfidisaostus on erittäin hyväksi todettu tapa erottaa metalleja liuoksista. Sulfidisaostuksen etuja ovat mahdollisuus selektiiviseen metallien erottamiseen, muodostuvien metallisulfidien niukkaliukoisuus sekä suuri reaktionopeus. Haittoina sulfidisaostuksessa ovat sulfidien vaikea annosteltavuus prosessiin, myrkyllisyys ja, että ne ovat korrosoivia. (Lewis 2010, 222.)

Sulfidisaostuksessa tärkeitä tekijöitä ovat

- oikea pH (tärkein tekijä)
- riittävä sekoitus
- lämpötila
- riittävä viiveaika
- saostimen ja liuoksen suhde
- liuosväkevyys (metallien määrä liuoksessa)
- saostimen väkevyys.

Kuvassa 4. on esitetty joidenkin metallisulfidien ja -hydroksidien liukoisuus liuoksen pH:n funktiona.



Kuva 4. Sulfidien ja hydroksidien saostusdiagrammi (Corbitt, R. A. 1998, 9.36.)

### 3.3 Kiteytys

#### 3.3.1 Yleistä

Kiteet ovat kiinteitä aineita, joiden rakenne on säännöllinen ja jatkuva kolmiulotteisestikin tarkasteltuna (Myerson 2001, 33).

Kiteytys itsessään on yksi vanhimpia yksikköprosesseja kemianteeniikan näkökulmasta tarkasteltuna. Kiteytys on vahvasti liitoksissa saostumiseen, sillä se on yksi saostuksen alalajeista. Suurin osa saostumistapahtumista pitää sisällään kiteytymistapahtuman, jolloin saostuma muodostuu kiteenä ylikylläisyyden johdosta. (Mersmann 2001.) Kaikki kiteytyminen on saostumista.

### 3.3.2 Ydintäminen

Kide vaatii itselleen ytimen jonka ympärille lähteä kiteytymään. Ytimen muodostuminen voidaan jakaa karkeasti kahteen ryhmään, primääriseen ydintämiseen sekä sekundääriseen ydintämiseen. (Mersmann 2001.)

Primäärissä ydintämisessä ydin muodostuu itsellään liuoksen ylikylläisyydestä johdettuna. Sekundäärissä ydintämisessä ytimet muodostuvat liuokseen ulkoisesta lähteestä, kuten lisäämällä kiintoainepartikkeleita liuokseen. Tästä käytetään myös nimitystä siementäminen. Tällöin kiteytymistä tapahtuu jo alemmilla ylikylläisyysasteilla. (Mersmann 2001.)

## 4 SUODATUS

### 4.1 Yleistä

Suodatus on menetelmä, jolla kiintoaineet voidaan erottaa fluidista syöttämällä suodatettava fluidi jonkin huokoisen suodinmateriaalin läpi, jolloin kiintoaineet jäävät suodinmateriaaliin. Suodatus jakautuu kolmeen erilliseen ryhmään: kerrossuodatuksen, kakkusuodatuksen ja pintasuodatuksen (Schweitzer 1996, 4–3). Jokainen näistä toimii eri periaatteella. Suodatuksen voi toteuttaa joko vakio-paineisena tai vakiovirtauksellisena suodatuksena.

Kerrossuodatuksessa suodatuksen käytetään huokoisesta materiaalista valmistettua petiä. Kiintoainepartikkelit suotautuvat fluidista ja jäävät kerroksen sisään kiinni. Ajan myötä kerros täyttyy kiintoaineesta, jolloin kerros pitää regeneroida tai uusia. (Schweitzer 1996, 4–3.)

Kakkusuodatuksessa suodatus alkaa puhtaalla suodinmateriaalilla, jonka päälle alkaa kertyä suodinkakua. Tämä kakku toimii varsinaisena suodattimena suodatustapah-tumassa. (Schweitzer 1996, 4–3.)

Pintasuodatuksessa suodatus tapahtuu suodinverkkoa käyttämällä. Suodatuksen ede- tessä kiintoainepartikkelit täyttävät verkon silmät. Silmien täytyttyä suodatus on lo- petettava ja verkko on uusittava tai puhdistettava. (Schweitzer 1996, 4–3.)

### 4.2 Kakkusuodatus

Kakkusuodatuksessa pätee hyvin Henry Darcyn kokeellisesti kehittämä yhtälö (3), kun oletetaan kakun olevan kokoonpuristumaton (Schweitzer 1996, 4–3).

$$\frac{dV}{Ad\theta} = \frac{K'\Delta P}{\mu L} \quad (3)$$

jossa

$V =$  Nesteen tilavuus

$K' =$  Kakun permeabiliteetti (huokoisuus)

$\Delta P =$  Kakun aiheuttama paine – ero

$A =$  Suodatus pinta – ala

$\theta =$  Suodatusaika

$\mu =$  Nesteen viskositeetti

$L =$  Suodinkakun paksuus

Suodatuksen edessä kakun paksuus  $L$  kasvaa. Kakun paksuuden voi määrittää joko mittaamalla tai laskemalla käyttäen yhtälöä (4), jos tiedetään suodatetun liuoksen tilavuus, suodatettavan liuoksen kiintoainekonsentraatio ja kakun tiheys (Schweitzer 1996, 4–3).

$$L = \frac{VC}{\rho_c A} \quad (4)$$

jossa

$C =$  Kiintoainekonsentraatio liuoksessa

$\rho_c =$  Kakun tiheys

Yhtälöt (3) ja (4) yhdistämällä saadaan muodostettua differentiaalin virtausyhtälö (5) kakkusuodatukselle (Schweitzer 1996, 4–4).

$$VdV = K' A^2 \rho_c \frac{\Delta P d\theta}{\mu C} \quad (5)$$

Suodatuksessa muodostuvan kakun täytyy olla riittävän huokoista, jotta se mahdollistaa riittävän fluidivirran sekä suodatusajan.

Kun suodattimen läpi kulkeva virtaus pienenee liikaa vakio paineisessa suodatuksessa tai virtauksen aiheuttama paine kasvaa liian suureksi vakiovirtauksellisessa suodatuksessa, suodinkakku on purettava tai pestävä pois suodattimelta.



Vakiovirtauksellisessa suodatuksessa voidaan käyttää yhtälöä (6) (Schweitzer 1996, 4–4).

$$\Delta P = \frac{\mu C V^2}{\theta K' A^2 \rho_c} \quad (6)$$

Yhtälöä (6) voidaan muokata hieman, koska termeillä  $V$ ,  $\theta$  ja  $A$  saadaan tietyn pinta-alan läpi kulkevan tilavuusvirran  $Q_V$  yhtälö (7) (Schweitzer 1996, 4–4).

$$Q_V = \frac{V}{\theta A} \quad (7)$$

Yhtälö saa siis muodon (8) (Schweitzer 1996, 4–4):

$$\Delta P = \frac{\mu C Q_V^2 \theta}{K' \rho_c} \quad (8)$$

Suodatuksessa on tavanomaista käyttää suodatinapuaineita. Apuaineet ovat usein erittäin huokoisia pulverimaisia inerttejä aineita. Aineet voidaan lisätä suoraan suodatettavaan liuokseen tai suodattimelle valmiiksi ennen suodatuksen alkamista. (Schweitzer 1996, 4–6.) Apuaineet keräävät kiintoainepartikkeleita agglomeraateiksi tai toimivat aloituskakkuna kakkusuodatuksessa, lisäten näin suodattimen käyttöaikaa.

## 5 NICO-SAOSTUKSEN TOIMINTA

### 5.1 Yleistä

NiCo-saostuksessa tarkoituksena on saostaa pelkistämön loppuliuoksesta pelkistymättä jäänyt nikkeli sekä puhdistaa liuokset mahdollisista kiintoaineista. Saostimena käytetään natriumvetysulfidia (NaHS). Saostukseen ajetaan myös erinäisiä pesuvesiä, häiriötilanteissa lattialle tulleita liuoksia sekä muita epäpuhtaita liuoksia.

### 5.2 Liuoskierto

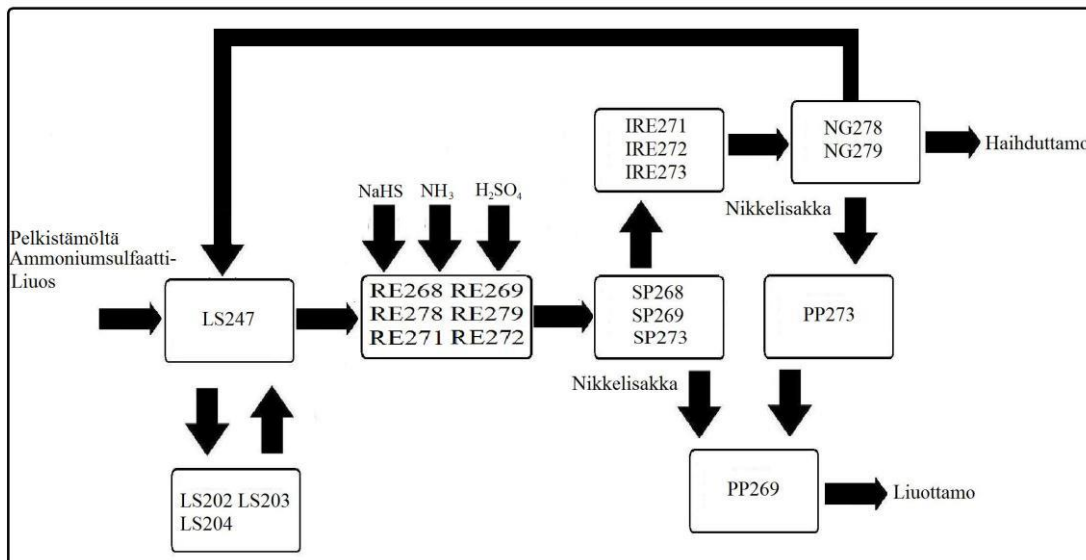
Saostamon syöttöliuos koostuu siis pelkistämön loppuliuoksesta (ammoniumsulfaattiliuos) sekä epäpuhtaista liuoksista. Nämä kaikki kerätään liuossäiliö 247:ään (LS247), joka toimii saostamon syöttösäiliönä. LS247:stä liuokset pumpataan saostusreaktoreihin, joita on neljä kappaletta (Re268, Re269, Re278 ja Re279): Kaksi linjaa rinnan kytkettynä ja molemmissa linjoissa kaksi reaktoria peräkkäin sarjaan kytkettynä. Re268 ja Re278 muodostavat oman linjan, ”ylälinjan” ja Re269 ja Re279 muodostavat oman linjan, ”alalinjan”. Reaktoreista liuos siirtyy pumppusäiliöihin, joita on kaksi kappaletta (PS278 ja PS279) sarjaan kytkettynä.

Pumppusäiliöistä liuos pumpataan suotopuristimille, joita on kaksi kappaletta (SP268 ja SP269) ja joista yksi on kerrallaan ajossa. Suotopuristimilla liuoksesta suodatetaan saostunut sekä liuoksessa mahdollisesti jo valmiiksi ollut kiintoaine pois.

Suotopuristimilta liuos jatkaa matkaansa ilmastusreaktoreille (IRe279, IRe278 ja IRe277), joissa liuoksesta poistetaan mahdolliset rikkivetyjäänteet.

Ilmastusreaktoreilta liuos pumpataan kirkastussuodattimille, eli ”niagaraille” (NG277 ja NG278). Tässä vaiheessa liuoksesta poistetaan hienojakoiset partikkelit, jotka ovat läpäisseet suotopuristimen.

Niagaraolta liuos jatkaa matkaansa pois saostuksesta liuossäiliö 260:een (LS260), joka toimii haihduttamon syöttösäiliönä, tai se kierrätetään, joko kokonaan tai osittain, takaisin LS247:ään. Kuvassa 5. on esitetty saostamon toiminta lohkokaaaviona.



Kuva 5. Saostamon lohkokaavio (Junnila, 2013, 12.)

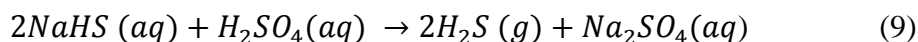
### 5.3 Reaktorit

Reaktoreissa tapahtuu itse saostuminen. Reaktoreihin pumpataan syöttöliuos sekä käytetyt reagenssit. Niissä on jokaisessa oma sekoittaja (lapasekoittaja), joissa on kahdeksan lapaa kahdessa tasossa (neljä lapaa per taso) sekä neljä haittalevyä kiinni reaktorin seinämissä. Kaksi reaktoria on kytketty sarjaan väliputkella, joista jälkimmäisen pintaa säädetään poistoputkessa sijaitsevalla automaattiventtiilillä. Reaktoreita voidaan myös ajaa yksitellen tarpeen vaatiessa.

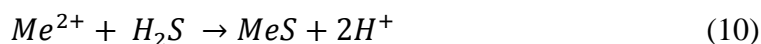
Reagenssit syötetään lähtökohtaisesti ensimmäiseen reaktoriin, mutta tarpeen vaatiessa syöttö onnistuu myös jälkimmäiseen reaktoriin. Reagensseina ovat natriumvety-sulfidi (NaHS), rikkihappo (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) sekä tarvittaessa (pH:n ollessa liian alhainen) ammoniakki (NH<sub>3</sub>).

Reaktorin pH säädetään oikeaksi pääsääntöisesti rikkihapon avulla. Rikkihappo sekoitetaan syöttöliuokseen jo putkessa ennen reaktoria putkisekoittimen avulla. Rikki-

happo on tärkeä tekijä saostusreaktiossa, koska se reagoi käytetyn NaHS:n kanssa, jolloin vapautuu rikkivetyä ( $H_2S$ ) reaktioyhtälön (9) mukaisesti.



Vapautunut rikkivety reagoi tämän jälkeen liuoksessa olevien metallien kanssa saostaen ne pois liuoksesta reaktioyhtälön (10) mukaisesti L. Sulannon mukaan (Yhtiön sisäinen dokumentti 8.11.1995, 6.)



Nämä reaktioyhtälöt yhdistämällä saadaan muodostettua prosessille kokonaisreaktioyhtälö (11).



Reaktoreiden kaasutilaan kerääntyvät kaasut imetään kaasupesureille, jossa ne pestään päästöjen välttämiseksi.

#### 5.4 Suotopuristimet

Suotopuristimilla liuoksesta erotetaan kiintoaineet pois. Suotopuristimet ovat tyypiltään levykehys-suodattimia ja suodatusperiaatteena on kakkusuodatus. Peräkkäisiä levyjä on useita ja ne puristetaan yhteen käyttämällä hydraulista mäntää. Levyt ovat päällystetty kankailla ja ne ovat muodoltaan koveria jolloin niiden väliin jää tyhjä kammio, kun ne puristetaan yhteen. Levyjen keskellä on reikä, jota kautta liuos jakautuu levyille. Kiintoaineet kerääntyvät tyhjiin kammioihin muodostaen suodinkakun. Liuos läpäisee kankaat ja kulkeutuu levyjen reunoissa olevista pienistä rei'istä kokoojaputkeen, josta se jatkaa matkaa eteenpäin prosessissa.

Suodatuksessa suodatinapuaineena käytetään piimaata. Piimaan tarkoituksena on estää kankaiden ennen aikaista tukkeentumista ja näin lisätä niiden käyttöikä.

Suodatuksessa kerääntyvät kiintoainekakut puretaan suotimien alla sijaitsevaan pulpperi 269:ään (PP269).

### 5.5 Ilmastusreaktorit

Ilmastusreaktoreissa liuoksesta poistetaan saostuksessa mahdollisesti ylijäänyt rikkivety, puhaltamalla liuokseen ilmaa ja johtamalla kaasut kaasupesurille. Reaktoreita on kolme ja ne ovat kytkettynä sarjaan. Jokaisessa reaktorissa on oma sekoittajansa, jolla varmistetaan, että ilma sekoittuu liuokseen riittävästi.

### 5.6 Kirkastussuodattimet

Kirkastussuodattimet, eli niagarat toimivat hienosuodattimina ja suodattavat hienojakoiset partikkelit, jotka ovat läpäisseet suotopuristimet, pois liuoksesta. Niagarat ovat suodatintyyppiltään painesuodattimia ja suodatusperiaate on myös kakkusuodatus, kuten suotopuristimillakin. Niissä on sisällä useita levyjä jotka ovat päällystetty erittäin tiheällä kankaalla. Kuten suotopuristimillakin, niagaroissa käytetään suodatinapuaineena piimaata.

Niagaroilta kertyvät kiintoainekakut pestään niiden alapuolella sijaitsevaan pulpperi 273:een (PP273), joka on kooltaan pienempi kuin PP269.

### 5.7 Pulpperit

Suotopuristimilta tulevat kakut puretaan PP269:ään, johon on ennen purkua ajettu riittävä määrä lauhdetta (vettä). Pulpperissa on sekoitin joka sekoittaa kakut lauhteeseen, jolloin muodostuu ns. pulppi. Riittävän pitkän sekoitusajan jälkeen pulppi pumpataan liuottamolle, jossa se palautetaan takaisin prosessiin.

Niagaroilta tuleva kakku pestään PP273:een, johon on ajettu ennen pesua hieman lauhdetta pohjalle. Pulpperissa olevalla sekoittajalla kakku sekoitetaan lauhteeseen.

PP273:sta pulppi pumpataan PP269:ään, josta se pumpataan liuottamolle, jossa se palautetaan takaisin prosessiin.

## 6 SAOSTUSKOKEET

### 6.1 Yleistä

Kokeet suoritettiin NNH:n tutkimuslaboratoriossa. Kokeissa tutkittiin miten saostukseen takaisin kierrätettävä sakka vaikuttaa saostumiseen sekä siinä syntyviin rikkive-tyypäästöihin. Kokeissa muutettavat parametrit olivat kierrätettävän sakan määrä sekä partikkelikoko. Muilta osilta olosuhteet pyrittiin pitämään vakiona ja saamaan mahdollisimman samanlaisiksi, kuin ne ovat varsinaisessa saostusprosessissa pelkistämöllä.

### 6.2 Käytetyt reagenssit

#### 6.2.1 Natriumvetysulfidi (NaHS)

NaHS esiintyy kiinteänä aineena tai vesiliuoksena. Molemmissa tapauksissa se on joko väritöntä tai kellertävää. Se haisee mädälle kananmunalle. Kiinteänä aineena se imee ilmasta kosteutta ja se liukenee hyvin veteen. Veteen liuetessaan se vapauttaa pieniä määriä rikkivetyä. Happamissa olosuhteissa vapautuu runsaasti rikkivetyä, kuten reaktioyhtälöstä (9) nähdään. Taulukossa 1. on esitetty NaHS:n yleisiä ominaisuuksia.

**Taulukko 1. NaHS:n yleisiä fysikaalis-kemiallisia ominaisuuksia (Työterveyslaitoksen www-sivut. 2015.)**

Molekyyli massa	56,1g/mol
Tiheys (vesi=1)	1,8 (kidevedetön) 1,5 (30 pitoisuus-% kidevettä sisältävä) 1,2 (20 pitoisuus-% vesiliuos)
Sulamispiste	350°C (kidevedetön) 50-55°C (30 pitoisuus-% kidevettä sisältävä)
Kiehumispiste	165°C (30 pitoisuus-% kidevettä sisältävä)
Höyrynpaine	noin 0 kPa 20 °C:ssa; haihtumaton
Höyryn tiheys	rikkivety: 1,2 (ilma = 1)
Tasapainotilakonsentraatio	liukenee hyvin veteen (500-600 g/l); liukenee alkoholeihin ja eetteriin
Liukoisuus	noin 12 (50 g/l 20 °C:ssa)
Muuntokertoimet (höyry) 20°C:ssa	rikkivety: 1 ppm = 1,4 mg/m <sup>3</sup> rikkivety: 1 mg/m <sup>3</sup> = 0,7 ppm
Hajukynnys	rikkivety: 0,1 ppm; hajuaisti turtuu altistumisen jatkuessa ja lamaantuu yli 50 ppm pitoisuudessa
Syttymisraja	rikkivety 4,3 - 46 %
Leimahduspiste	90°C
HTP-arvo	Rikkivety: 5 ppm (7 mg/m <sup>3</sup> ) / 8 h Rikkivety: 10 ppm (14 mg/m <sup>3</sup> ) / 15 min

### 6.2.2 Rikkivety (H<sub>2</sub>S)

Rikkivetyä ei suoranaisesti käytetty koeajoissa, mutta reaktioyhtälöstä (9) nähdään, että sitä vapautuu reaktiossa ja se toimii metallien saostimena reaktioyhtälön (10) mukaisesti.

Rikkivety on mädältä kananmunalta haiseva myrkyllinen ilmaa raskaampi kaasu. Hankalaksi sen tekee se, että sen haju tuntuu yhtä voimakkaalta niin pienissä kuin suurissakin pitoisuuksissa ja, että hajuaisti turtuu siihen pidemmässä altistumisessa. Taulukossa 2. on esitetty rikkivedyn yleisiä ominaisuuksia. Suurelle pitoisuudelle altistuminen aiheuttaa tajuttomuutta ja mahdollisesti kuoleman.



**Taulukko 2. Rikkivedyn yleisiä fysikaalis-kemiallisia ominaisuuksia (Työterveyslaitoksen www-sivut. 2015.)**

Molekyyli massa	34,1g/mol
Kaasun tiheys	1,2 (ilma = 1)
Sulamispiste	-85°C
Kiehumispiste	-60°C
Liukoisuus	liukenee osittain veteen (4 - 6 g/l), hiilivetyliuottimiin, alkoholiin, eetteriin, glyseroliin, rikkihiileen, asetoniin ja alkanoliamiiniliuoksiin
Muuntokertoimet (höyry) 20°C:ssa	1 ppm = 1,4 mg/m <sup>3</sup> 1 mg/m <sup>3</sup> = 0,7 ppm
Hajukynnys	0,008 ppm (0,011 mg/m <sup>3</sup> ); hajuaisti turtuu altistumisen jatkuessa ja lamaantuu yli 100ppm:n pitoisuudessa
Syttymisraja	4,3 - 46 %
Itsesyttymislämpötila	260°C
HTP-arvo	5 ppm (7 mg/m <sup>3</sup> ) /8 h 10 ppm (14 mg/m <sup>3</sup> ) /15 min

### 6.2.3 Ammoniakki (NH<sub>3</sub>)

Ammoniakki on pistävän hajuista voimakkaasti ärsyttävää väritöntä kaasua. Se voidaan kuitenkin nesteyttää suhteellisen helposti. Nesteenä se on ihoa voimakkaasti syövyttävää sekä silmiä vaurioittava. Ammoniakki on vahva emäs, jopa vielä veteen liuotettunakin. Veteen liuotettuna se muodostaa veden kanssa ammoniumhydroksidia (NH<sub>4</sub>OH), eli ammoniakkivettä. Taulukossa 3. on esitetty ammoniakkin yleisiä ominaisuuksia.

**Taulukko 3. Ammoniakin yleisiä fysikaalis-kemiallisia ominaisuuksia (Työterveyslaitoksen www-sivut. 2015.)**

Molekyyli massa	17,0g/mol
Tiheys	0,68 (-33°C:ssa) 0,77 (0°C:ssa) 0,98 (4-prosenttinen vesiliuos) 20°C:ssa 0,94 (16-prosenttinen vesiliuos) 20°C:ssa 0,91 (24-prosenttinen vesiliuos) 20°C:ssa
Sulamispiste	-78°C -2,9°C (4-prosenttinen vesiliuos) -23,1°C (16-prosenttinen vesiliuos) -44,5°C (24-prosenttinen vesiliuos)
Kiehumispiste	-33°C
Liukoisuus	liukenee erittäin hyvin veteen (898 g/l 0°C:ssa, 529 g/l 25°C:ssa), liukenee etanoliin, eetteriin, muihin orgaanisiin liuottimiin ja mineraalihappoihin
Muuntokertoimet (höyry) 20°C:ssa	1 ppm = 0,71 mg/m <sup>3</sup> 1 mg/m <sup>3</sup> = 1,41 ppm
Hajukynnys	5 - 50 ppm (3,6 - 36 mg/m <sup>3</sup> );
Syttymisraja	16 - 25 %
Itsesyttymislämpötila	n. 650°C
HTP-arvo	20 ppm (14 mg/m <sup>3</sup> ) /8 h 50 ppm (36 mg/m <sup>3</sup> ) /15 min

### 6.3 Esivalmistelut

Esivalmistelut pitivät sisällään laitteiston kokoamisen, prosessista tulleen liuoksen suodatuksen sekä NaHS:n laimennuksen.

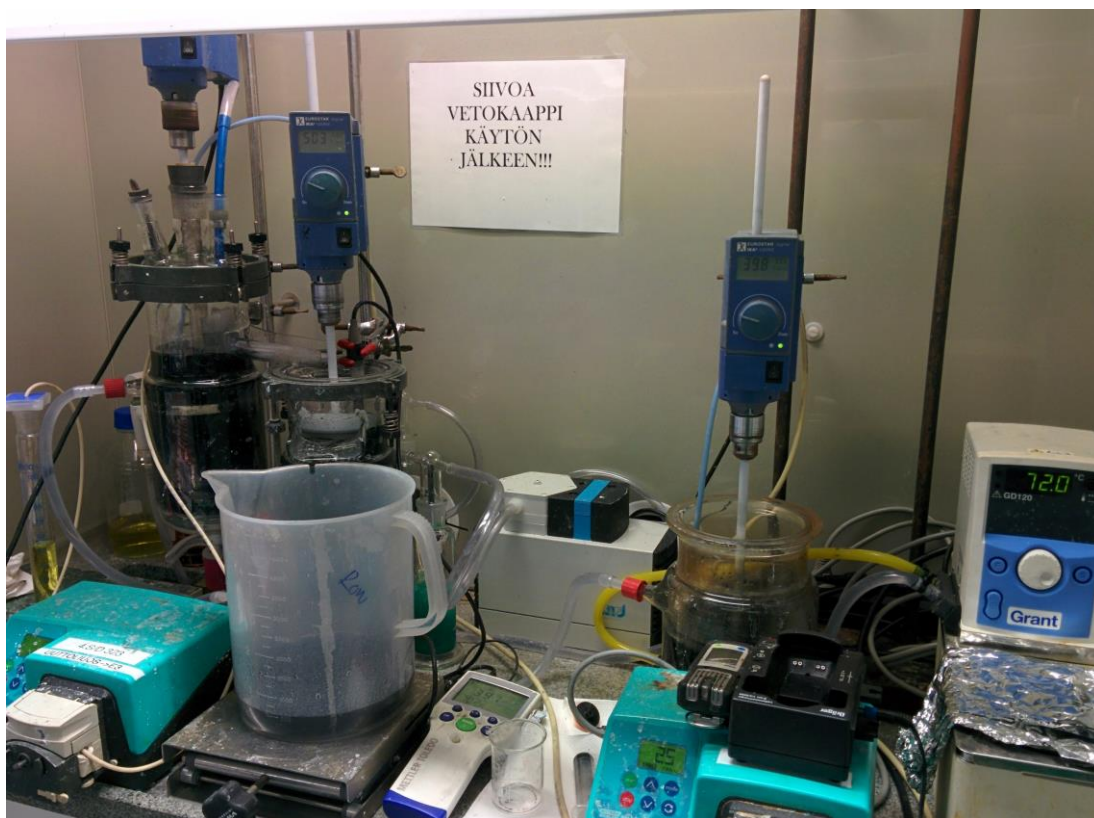
#### 6.3.1 Laitteiston kokoaminen

Ensimmäiseksi aloitettiin koelaitteiston kokoaminen. Kokoamista helpotti aiemmin samaisesta saostuksesta tehty opinnäytetyö (Junnila 2013), johon on liitetty kuva sekä kaavio koelaitteistosta, joita voitiin käyttää apuna laitteiston kokoamisessa. Oman haasteensa toi rajoitettu tila, koska kokeet tarvitsi suorittaa vetokaapissa. Kuvassa 6. on näkyvillä koelaitteistoa.

Laitteistoon kuului

- 2x lasinen ylivuotoreaktori (1,5dm<sup>3</sup>)
- lasikansi etummaiselle reaktorille
- lasinen syöttöliuosreaktori (2,0dm<sup>3</sup>)

- 3x sekoittaja
- 3x haittalevy
- 100ml:n mittalasi
- 2x letkupumppu
- vakuumpumppu
- 2x Wulffin pullo
- vesihaude
- kaasumittari
- pH-mittari.



Kuva 6. Koelaitteisto.

### 6.3.2 Prosessiliuoksen suodatus

Liuos suodatettiin, jotta mahdolliset kiintoaineet saatiin pois liuksesta, jotka häirit-sisivät kokeiden suoritusta. Kokeiden yhtenä tarkoituksena kuitenkin oli tutkia miten ydintäminen vaikuttaa saostukseen ja liuksessa valmiina olleet kiintoaineet olisivat

voineet toimia ytiminä itsellään, joka olisi vääristänyt tuloksia. Suodattamiseen käytettiin imupulloa, Büchner-suppiloa sekä vakuumpumppua.

### 6.3.3 NaHS:n laimentaminen

NaHS laimennettiin, jotta sille saataisiin käytännöllinen virtausmäärä. Liian pienellä virtausmäärällä olisi letkujen tukkeutumisen riski, jolloin koe menisi pieleen NaHS:n puuttumisen takia.

Ennen laimentamista laskettiin mikä on NaHS:n tarve, jotta haluttu nikkelimäärä saataisiin saostettua. Tämä saatiin laskettua käyttämällä hyödyksi reaktioyhtälöä (10), josta nähdään, että stoikiometrisesti NaHS:n tarve on sama mitä saostettavan nikkelin määrä. Laskuissa oletettiin, että syöttöliuos olisi pitoisuudeltaan  $1 \text{ g}_{\text{Ni}}/\text{dm}^3$ .

Kaavan (12) avulla saadaan laskettua nikkelin massavirta.

$$\dot{m}_{\text{Ni}} = c_{\text{Ni}} * \dot{V}_{\text{syöttöliuos}} \quad (12)$$

jossa

$$\dot{m}_{\text{Ni}} = \text{Nikkelin massavirta}$$

$$c_{\text{Ni}} = \text{Syöttöliuoksen nikkelpitoisuus}$$

$$\dot{V}_{\text{syöttöliuos}} = \text{Syöttöliuoksen tilavuusvirta}$$

$$\dot{m}_{\text{Ni}} = 1 \text{ g/dm}^3 * 1,5 \text{ dm}^3/\text{h} = 1,5 \text{ g/h}$$

Nikkelin ainevirta saadaan laskettua kaavalla (13).

$$\dot{n}_{\text{Ni}} = \frac{\dot{m}_{\text{Ni}}}{M_{\text{Ni}}} \quad (13)$$

jossa

$$\dot{n}_{\text{Ni}} = \text{Nikkelin ainevirta}$$

$$\dot{m}_{\text{Ni}} = \text{Nikkelin massavirta}$$

$$M_{\text{Ni}} = \text{Nikkelin moolimassa}$$

$$\dot{n} = \frac{1,5 \text{ g/h}}{58,69 \text{ g/mol}} = 0,0255580 \text{ mol/h} \approx 25,56 \text{ mmol/h}$$

Koska stoikiometrisesti NaHS:a tarvitaan sama määrä, kuin mitä nikkeliä on, voidaan kirjoittaa suoraan.

$$\dot{n}_{NaHS} = \dot{n}_{Ni} = 25,56 \text{ mmol}$$

Tarvittavan NaHS:n massa saadaan laskettua kaavalla (14).

$$\dot{m}_{NaHS} = \dot{n}_{NaHS} * M_{NaHS} \quad (14)$$

jossa

$$\dot{m}_{NaHS} = \text{NaHS:n massavirta}$$

$$\dot{n}_{NaHS} = \text{NaHS:n ainevirta}$$

$$M_{NaHS} = \text{NaHS:n moolimassa}$$

$$\dot{m}_{NaHS} = 25,56 \text{ mmol/h} * 56,08 \text{ g/mol} = 1,4329 \text{ g/h}$$

Prosessista toimitettu NaHS oli analyysin mukaan pitoisuudeltaan 20,97 m- %. Tällä pitoisuudella tarvittun NaHS:n massavirta saadaan laskettua kaavalla (15).

$$\dot{m}_{NaHS-pros.} = \frac{\dot{m}_{NaHS}}{m-\%_{NaHS-pros.}} * 100\% \quad (15)$$

jossa

$$\dot{m}_{NaHS-pros.} = \text{Prosessista toimitetun NaHS:n massavirta}$$

$$\dot{m}_{NaHS} = \text{NaHS:n massavirta}$$

$$m - \%_{NaHS-pros.} = \text{Prosessista toimitetun NaHS:n pitoisuus}$$

$$\dot{m}_{NaHS-pros.} = \frac{1,4329 \text{ g/h}}{20,97 \%} * 100\% = 6,83309489747 \text{ g/h} \approx 6,8331 \text{ g/h}$$

Prosessista toimitetun NaHS:n virtausmäärä saadaan laskettua kaavalla (16), kun tiedetään myös NaHS:n tiheys tässä pitoisuudessa, joka oli 1,14 g/ml.

$$\dot{V}_{NaHS-pros.} = \frac{\dot{m}_{NaHS-pros.}}{\rho_{NaHS-pros.}} \quad (16)$$

jossa

$$\dot{V}_{NaHS-pros.} = \text{Prosessista toimitetun NaHS:n tilavuusvirta}$$

$$\dot{m}_{NaHS-pros.} = \text{Prosessista toimitetun NaHS:n massavirta}$$

$$\rho_{NaHS-pros.} = \text{Prosessista toimitetun NaHS:n tiheys}$$

$$\dot{V}_{NaHS-pros.} = \frac{6,8331 \text{ g/h}}{1,14 \text{ g/ml}} = 5,99394 \text{ ml/h}$$

Tämä virtausmäärä oli lähestulkoon mahdoton toteuttaa käytössä olleilla laitteilla. Myös letkun tukkeutumisen vaara oli tällä virtauksella erittäin suuri. Tästä syystä NaHS päätettiin laimentaa ¼:aan. Laimennetun NaHS:n pitoisuudeksi määritettiin 4,46 m-% ja tiheys ( $\rho$ ) tällä pitoisuudella oli 1,043 g/ml. Näillä tiedoilla kaavaa (15) käyttäen saadaan laskettua laimennetun NaHS:n massavirta,

$$\dot{m}_{NaHS-laim.} = \frac{1,4329 \text{ g/h}}{4,46 \%} * 100\% = 32,127808 \text{ g/h} \approx 32,1278 \text{ g/h}$$

sekä laimennetun NaHS:n virtausmäärä kaavalla (16).

$$\dot{V}_{NaHS-laim.} = \frac{32,1278 \text{ g/h}}{1,043 \text{ g/ml}} = 30,803261 \text{ ml/h} \approx 31 \text{ ml/h}$$

Tämä virtausmäärä oli jo toteutettavissa käytössä olleilla laitteilla, eikä tukkeutumisen vaara ollut niin suuri.

#### 6.4 Syöttöliuoksen valmistus

Syöttöliuos valmistettiin väkevöimällä suodatettu prosessiliuos  $1 \text{ g/dm}^3$  nikkeliä sisältäväksi liuokseksi. Suodatetusta prosessiliuoksesta otettu näyte antoi ICP:llä analysoitaessa alkuperäisen liuoksen nikkelpitoisuudeksi  $294,37 \text{ mg/dm}^3$ , joten liuokseen tarvitsi lisätä nikkeliä  $705,63 \text{ mg/dm}^3$ . Kokeiden edetessä prosessiliuoksesta otettiin ajoittain tarkistusnäyte, jotta lisättävä nikkelin määrä olisi oikea.

Prosessiliuos toimitettiin laboratorioon  $10 \text{ dm}^3$  kanistereissa. Ensimmäinen kanisterilinen väkevöitiin lisäämällä sinne 70ml NaHS-pitoisuuden määrittystä varten valmistettua nikkelisulfaattiliuosta, jossa nikkelpitoisuus oli  $101,1 \text{ g/dm}^3$ .

$1 \text{ dm}^3$ :iin tarvittavan nikkelisulfaattiliuoksen laskeminen käyttämällä laskukaavaa (17):

$$V_{1 \text{ dm}^3} = \frac{m_{\text{lisättävä Ni}}}{c_{\text{Ni, NiSO}_4\text{-liuos}}} \quad (17)$$

jossa

$V_{1dm^3} = 1dm^3$ :iin lisättävä nikkeli-liuoksen tilavuus

$m_{lisättävä Ni} =$  Lisättävän nikkelin massa

$c_{Ni,NiSO_4}$ -liuos = Lisättävän nikkeli-liuoksen nikkeli-pitoisuus

$$V_{1dm^3} = \frac{705,63 * 10^{-3} g}{101,1 g/l} = 0,0069795252 l = 6,9795252 ml \approx 7,0 ml$$

Täten

$$V_{10dm^3} = 10 * V_{1dm^3} = 10 * 7,0 ml = 70 ml$$

Nikkelisulfaattiliuosta oli siis lisättävä 70ml 10dm<sup>3</sup>:iin. Tällä tavoin toimittaessa kuitenkin huomattiin, että kanistereiden pohjalle sakkaantui erittäin paljon kaksoissuolaa [Ni(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O], sekä etteivät syöttöliuoserät olleet tasalaatuisia. Kanisterin pinnalla oli laihempaa liuosta, koska väkevöinnin jälkeen pitoisuudeksi määritettiin n. 0,7g/dm<sup>3</sup> ja loppua kohti liuos väkevöityi niin, että viimeinen erä oli väkevöinnin jälkeen jo n. 1,5g/dm<sup>3</sup>, vaikka kanisteria ravisteltiin aina ennen kuin sieltä otettiin liuosta. Tästä syystä päätettiin, että nikkeli-sulfaattiliuos lisätään jokaiseen erään erikseen lämmitysvaiheessa. Näin saataisiin tasalaatuisempaa syöttöliuosta.

Prosessista tullut liuos oli valmiiksi hapanta (pH ~3,5). Pelkkä nikkeli-sulfaatin lisääminen nosti pH:n noin 4,0 tuntumaan. Alun kokeissa kuitenkin todettiin, ettei pH 4,0 syöttöliuoksessa ollut vielä riittävän korkea, joten syöttöliuoksen valmistuksen yhteydessä liuokseen lisättiin 2,5 %:sta ammoniakivettä, jolla pH nostettiin n. 4,2:een. Tämä sen johdosta, että liuokseen muodostuu reaktiossa vapaita vetyioneja reaktioyhtälön (10) mukaisesti, jotka happamoittavat liuosta. Kuvasta 4. nähdään, että sulfidien liukoisuus paranee happamammassa ympäristössä, eli saostuminen on silloin heikompaa.

## 6.5 Perussaostuskokeet

### 6.5.1 Perussaostuskoe 1 (00)

Koe aloitettiin käynnistämällä vesihaude sekä lämmittämällä ensimmäinen annos syöttöliuosta erillisellä keittolevyllä. Vesihauteen lämpötila asetettiin hieman syöttöliuoksen tavoitelämpötilaa korkeammaksi, koska näin liuosten lämpötila pysyisi halutulla tasolla (70 °C). Syöttöliuosta sekoitettiin lämmittämisen aikana, jotta kaikki saostunut suola saatiin liukenemaan takaisin liuokseen. Kun syöttöliuos oli halutun lämpöistä, se siirrettiin syöttöliuosreaktoriin. Ensimmäisestä syöttöliuosserästä kaadettiin 1 dm<sup>3</sup> jälkimmäiseen reaktoriin, eli reaktori 2:een, jotta reaktoreiden täyttyminen olisi nopeampaa ja kokeen läpiviennissä ei kestäisi niin kauan. Loput ensimmäisestä syöttöliuosserästä kaadettiin syöttöliuosreaktoriin ja käynnistettiin syöttöliuoksen pumppaus etummaiseen reaktoriin, eli reaktori 1:een. Heti tämän perään laitettiin uusi erä syöttöliuosta kuumenemaan keittolevyllä ja se lisättiin syöttöliuosreaktoriin. Yhteensä syöttöliuoseriä kuumennettiin kolme kappaletta ja liuoksen yhteistilavuus oli 5 dm<sup>3</sup>.

Kun reaktori 1:ssä liuospinta oli saavuttanut tietyn tason, käynnistettiin NaHS:n pumppaus. Todettiin kuitenkin, että liuospinta olisi pitänyt saada vieläkin korkeammaksi, koska se oli vielä alle sekoittajan, joten NaHS ei sekoittunut kunnolla koko liuokseen, eikä täten päässyt reagoimaan kaiken liuoksen kanssa. Tässä vaiheessa myös käynnistettiin vakuumpumppu kaasujen imemiseksi pois reaktorista. Kaasut ajettiin kahden Wulffin pullon läpi, joista ensimmäinen toimi pisaranerottimeksi ja toiseen oli lisätty NaHS-pitoisuuden määrittystä varten valmistettua nikkelisulfaattiliuosta (n. 100 g<sub>Ni</sub>/dm<sup>3</sup>). Kaasut ajettiin pullojen läpi päästömittausta varten. Todettiin kuitenkin, että päästömittaus kannattaa suorittaa vasta kokeen lopulla, kun ajotilanne on tasapainottunut. Näin saataisiin vertailukelpoinen mittaustulos.

Myös reaktori 2:een lisättiin 20 ml NaHS:a, koska reaktorissa oli 1 dm<sup>3</sup> liuosta ja sen saostamiseksi vaadittiin edellä mainittu määrä NaHS:a. Jos NaHS:a ei olisi lisätty reaktori 2:een, olisi sieltä päässyt liuosta ”raakana” läpi, eli liuokseen olisi jäänyt saostumatonta nikkeliä ylimäärin.



Kokeessa otetut näytteet

- syöttöliuos
- reaktori 2:n jälkeinen liuos (suodos)
- päästömittauksen NiSO<sub>4</sub>-liuos
- sakkanäyte suotautuvuuden sekä partikkelikoon määrittystä varten.

Kokeen läpiviennissä oli muutamia epäselvyyksiä. Näihin kiinnitettiin huomiota seuraavissa kokeissa. Tämän johdosta Perussaostuskoe uusittiin.

#### 6.5.2 Perussaostuskoe 2 (00.1)

Koe toteutettiin samoin kuin Perussaostuskoe 1, sillä erotuksella, että päästömittaus käynnistettiin kahden tunnin kohdalla kokeen aloituksesta. Koe tosin jäi vajaaksi, koska syöttöliuosreaktorin pohjan korkki oli vuotava, jolloin sieltä valui osa syöttöliuoksesta pois. Kokeen kesto oli vain reilu 2 tuntia.

Rikkivetypäästöjä oli hieman, sillä päästömittauksessa käytettävästä nikkelisulfaatti-liuoksesta saostui 0,2g nikkeliä. Tosin on todennäköistä, että syöttöliuoksen loppumisen johdosta NaHS:a syötettiin ylimäärin reaktoriin, jonka seurauksena päästöt olisivat normaalia korkeammat.

Perussaostuskoe päätettiin uusida vielä, jotta saataisiin tasainen ja onnistunut saostuskoe vertailukohdaksi muille kokeille.

#### 6.5.3 Perussaostuskoe 3 (00.2)

Koe suoritettiin muilta osin samalla tavalla kuin Perussaostus 1 sekä 2, mutta syöttöliuos väkevöitiin liuoksen lämmitysvaiheessa kappaleen 6.4 lopussa mainitun syyn johdosta ja päästömittaus aloitettiin jo 1h 45min kohdalla.

Päästöjä muodostui jälleen hieman. Päästömittauksessa käytetystä liuoksesta saostui n. 0,13g nikkeliä.

Perussaostuskokeista saadut sakat yhdistettiin, jotta sakkaa olisi riittävästi ydintämiskokeissa käytettäväksi.

## 6.6 Ydintämiskokeet

Ydintämiskokeet suoritettiin samalla tavoin kuin perussaostuskokeetkin, sillä erotuksella, että ydintämiskokeissa syöttöliuokseen lisättiin aiemmissa kokeissa saostunutta sakkaa. Sakan määrää ja alkuperää vaihdeltiin kokeiden välillä. Taulukossa 4. on esitetty lisätyn sakan määrä ja sen alkuperä koekohtaisesti.

**Taulukko 4. Ydintämiskokeiden sakanpalautuksen parametrit**

Koe	Sakka	
	Määrä [g/l]	Alkuperä
01	2,0	00 Sakka
02	5,0	00 Sakka
03	2,0	01+02 Sakka
04	5,0	01+02 Sakka
05	2,0	03+04 Sakka
06	5,5	03+04 Sakka

### 6.6.1 Ydintämiskoe 1 (01)

Koe suoritettiin samoin kuin edeltävä koe muuten, mutta syöttöliuokseen lisättiin nyt aiemmista kokeista, eli perussaostuskokeista, saatua saostunutta sakkaa. Koska lisäys oli kuivaa sakkaa, tarvitsi määrittää sakan kuiva-ainepitoisuus. Kuiva-ainepitoisuus määritettiin IR-kuivaimella, eli infrapunakuivaimella. Kuiva-ainepitoisuudeksi saatiin 92,04 %. Tästä laskettuna lisättävän sakan massa oli laskukaavan (18) mukaisesti:

$$m_{\text{märkä sakka}} = \frac{m_{\text{kuiva sakka}}}{m - \% \text{kuiva-aine}} * 100\% \quad (18)$$

jossa

$$m_{\text{märkä sakka}} = \text{Märän sakan massa}$$

$$m_{\text{kuiva sakka}} = \text{Kuivan sakan massa}$$

$$m - \%_{\text{kuiva-aine}} = \text{Märän sakan kuiva-ainepitoisuus}$$

$$m_{\text{märkä sakka}} = \frac{2\text{g/dm}^3}{92,04\%} * 100\% = 2,172968\text{g/dm}^3 \approx 2,173\text{g/dm}^3$$

Noin 25min kokeen alkamisesta sekoittaja otti ensimmäisessä reaktorissa haittaleyvyn kiinni ja käänsi sitä huonoon asentoon. Tästä johtuen pumppaukset laitettiin seis noin 10min ajaksi, kun haittaleyvy korjattiin oikeaan asentoon.

Päästöjä muodostui hieman vähemmän kuin aiemmissa kokeissa. Päästömittauksessa käytetystä nikkelisulfaattiliuoksesta saostui n. 0,07g nikkeliä.

#### 6.6.2 Ydintämiskoe 2 (02)

Lisätyn sakan kuiva-ainepitoisuudeksi määritettiin 77,58 %. Märkää sakkaa lisättiin laskukaavan (18) mukaisesti 6,445g/dm<sup>3</sup>.

Käytetty sakka oli samaa sakkaa mitä käytettiin Saostuskoe 1:ssä, joten sen partikkelikoko oli sama. Muutoin koe suoritettiin samalla tavalla kuin aiemmatkin kokeet.

Päästömittausliuoksesta saostui n. 0,05g nikkeliä, eli päästöjä muodostui hieman.

#### 6.6.3 Ydintämiskoe 3 (03)

Lisätyn sakan kuiva-ainepitoisuus oli 64,24 %, joten laskukaavan (18) mukaan sitä tarvitsi lisätä 3,113g/dm<sup>3</sup>.

Päästöjä muodostui sen verran, että päästömittauksen nikkelisulfaattiliuoksesta saostui n. 0,04g nikkeliä.

#### 6.6.4 Ydintämiskoe 4 (04)

Lisätyn sakan kuiva-ainepitoisuus oli 66,67 %, joten laskukaavan (18) mukaan sitä tarvitsi lisätä  $7,499\text{g}/\text{dm}^3$ .

Noin 1h 45min kohdalla kokeen aloituksesta reaktori 1:n sekoittaja otti kiinni haittalevyyn ja käänsi sen huonoon asentoon, jolloin sekoittaja otti kiinni pyöriessään koko ajan haittalevyyn. Pumppaukset pysäytettiin noin 15 minuutiksi, jotta haittalevy saatiin korjattua oikeaan asentoon.

Päästömittauksessa nikkeliä saostui n. 0,08g. Lukema todennäköisesti oli hieman korkea, koska pian päästömittauksen käynnistämisen jälkeen jouduttiin pumppaukset, sekä päästömittaus keskeyttämään edellä mainitun syyn takia. Rikkivedyllä on siis ollut enemmän aikaa reagoida päästömittausliuoksen kanssa verrattuna muihin kokeisiin.

Viimeisen syöttöliuoserän nikkelpitoisuus oli erittäin korkea n.  $1,8\text{g}/\text{dm}^3$ . Tämä johtui oletettavasti siitä, että erään oli päässyt kanisterin pohjalle saostunutta kaksois-suolaa paljon, jolloin lämmitettäessä se on liennut takaisin liuokseen. Tämän lisäksi syöttöliuoserään lisättiin normaali määrä nikkelisulfaattiliuosta, koska oletus oli, että liuos oli saman väkevyyistä muiden syöttöliuoserien kanssa.

#### 6.6.5 Ydintämiskoe 5 (05)

Lisätyn sakan kuiva-ainepitoisuus oli 55,38 %, joten laskukaavan (18) mukaan sitä tarvitsi lisätä  $3,611\text{g}/\text{dm}^3$ .

Päästömittauksessa nikkeliä saostui n. 0,02g

#### 6.6.6 Ydintämiskoe 6 (06)

Lisätyn sakan kuiva-ainepitoisuus oli 43,98 %, joten laskukaavan (18) mukaan syöttöliuokseen tarvitsi lisätä märkää sakkaa  $12,506\text{g}/\text{dm}^3$ .

Päästömittauksessa ei analyysien mukaan saostunut nikkeliä, vaan itse asiassa nikkeliä oli tullut analyysien mukaan lisää liuokseen, jonka ei pitäisi olla mahdollista. Pieni määrä rikkivetyä kyllä muodostui ainakin liuoksen hajun perusteella.

## 7 NÄYTTEIDEN ANALYSOINTI

### 7.1 Yleistä

Kokeissa sekä esivalmisteluissa otettiin useita eri näytteitä, joita analysoitiin eri menetelmin. Menetelmä määräytyi määritettävän asian mukaan. Analysoitavia asioita olivat

- nikkelpitoisuus
- partikkelikoko
- suotautuvuus.

Nikkelpitoisuutta määritettiin kahdella eri menetelmällä: ICP-analysaattorilla sekä EDTA-titrauksella. Partikkelikoko määritettiin siihen tarkoitettulla laitteella, Coulterilla. Suotautuvuutta määritettiin tekemällä suodatuskoe.

### 7.2 ICP-analysaattori

ICP-analysaattorilla (induktiivisesti kytketty plasma-atomiemissiospektrometri) määritettiin koeajoissa saatujen liuosten, joissa oli useita alkuaineita, alkuainepitoisuudet. Alkuaineista työtä ajatellen tärkeä oli lähinnä nikkelin pitoisuus.

Laitteen toiminta perustuu materian ja sähkömagneettisen säteilyn välisiin vuorovaikutuksiin, jossa mitataan alkuaineiden lähettämää säteilyä, jota ne lähettävät palatesaan korkeammalta energiatasolta atomin perustilaan. Korkeammalle energiatasolle viritys tapahtuu käyttämällä korkeaenergistä argonplasmaa. Jokainen alkuaine lähettää erilaista, omanlaisella aallonpituudella olevaa, säteilyä. (Helenius, M. Yhtiön sisäinen dokumentti. 2005.)

Liuosnäyte laimennettiin 5 %:lla typpihapolla ( $\text{HNO}_3$ ) suhteella 1:4, eli näytettä tuli 1 osa ja typpihappoa 4 osaa. Tämän jälkeen näyte oli valmis analysoitavaksi laitteella.

### 7.3 EDTA-titraus

EDTA-titraus on tarkin menetelmä liuosten nikkelpitoisuuden määrittämiseksi. Menetelmä kuitenkin on herkkä epäpuhtauksille, joten sillä voidaan määrittää lähinnä puhtaita nikkeli-liuoksia. Titrauksessa laite määrittää näytteen ekvivalenttipisteen lisäämällä siihen hiljalleen kuparinitraattiliuosta  $[\text{Cu}(\text{NO}_3)_2]$ . Ekvivalenttipiste kertoo näytteen nikkelpitoisuuden.

Näytettä pipetoitiin dekantterilasiin 1,3 ml, johon lisättiin riittävä määrä ionivaihdetua vettä, jotta laitteessa oleva elektrodi peittyisi liuokseen. Näytteeseen lisättiin myös 5ml puskuriliuosta ( $\text{NH}_4\text{Cl} + \text{NH}_4\text{OH}$ ) sekä 4ml ammoniumhydroksidia ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ). Pipetoitavan näytteen määrä määrittyy sen mukaan, kuinka paljon liuoksessa on oletettavasti nikkeliä (g/l). Mitä enemmän nikkeliä on, sitä vähemmän tarvitaan näytettä. Pipetoitu määrä syötetään laitteen ohjelmaan, jotta laite osaa laskea pitoisuuden oikein.

### 7.4 Beckman-Coulter

Laitetta käytettiin kokeissa saatujen sakkujen partikkelikoon määrittämiseen. Laitteessa on sisällä monokromaattista valoa tuottava laser, jonka valo kulkee mittakennon läpi peilien avulla. Näytesuspensio kulkee mittakennon läpi, jolloin laserin tuottama valo törmää näytteessä oleviin partikkeleihin, jolloin valo siroaa. Kulma, jossa valo siroaa kertoo minkä kokoiseen partikkeliin se on törmännyt. Suuri sirontakulma viittaa pieneen partikkeliin ja pieni sirontakulma isoon partikkeliin. Mittakennon jälkeen on detektori, jolla mitataan valon intensiteetti eri sirontakulmissa. Detektorin saamasta informaatiosta laite pystyy laskemaan eri partikkelikokojen osuuden näytteessä erilaisia sirontateorioita käyttämällä. Laitteessa on myös ultraäänilähde, joka edistää suspension muodostumista ja hajottaa heikkoja agglomeraatteja. (Pietikäinen, N. Yhtiön sisäinen dokumentti. 2009.)

Näytesuspensio muodostettiin lisäämällä näytettä sekä koaguloitumista vähentävää lisäainetta laitteessa kiertävään veteen, jonka jälkeen näytesuspensio kiersi mittauskyvetin kautta.

## 7.5 Suodatuskoe

Suodatuskokeessa mitattiin aikaa, joka kului, kun tietyn määrän sakkua sisältävä tietty määrä liuosta suotautuu. Koe suoritettiin lisäämällä 0,5g kuivaksi laskettua sakkua 250ml huoneenlämpöistä (n. 22 °C) emäliuosta, eli suodatettua prosessiliuosta. Suspensiota sekoitettiin, jotta siitä saatiin homogeeninen, jonka jälkeen se suodatettiin imusuodatuksella käyttäen apuna vakuumpumppua. Kello käynnistettiin, kun suspensio oli kaadettu suodattimelle ja vakuumpumppu käynnistetty. Kello pysäytettiin, kun silmämääräisesti todettiin kaiken liuoksen suodattuneen, eli kun suodinkakun pinta oli kuiva. Kuvassa 7. on esitetty suodatuskokeissa käytetty laitteisto. Suodatinpaperin silmäkoko oli 0,8 $\mu$ m.



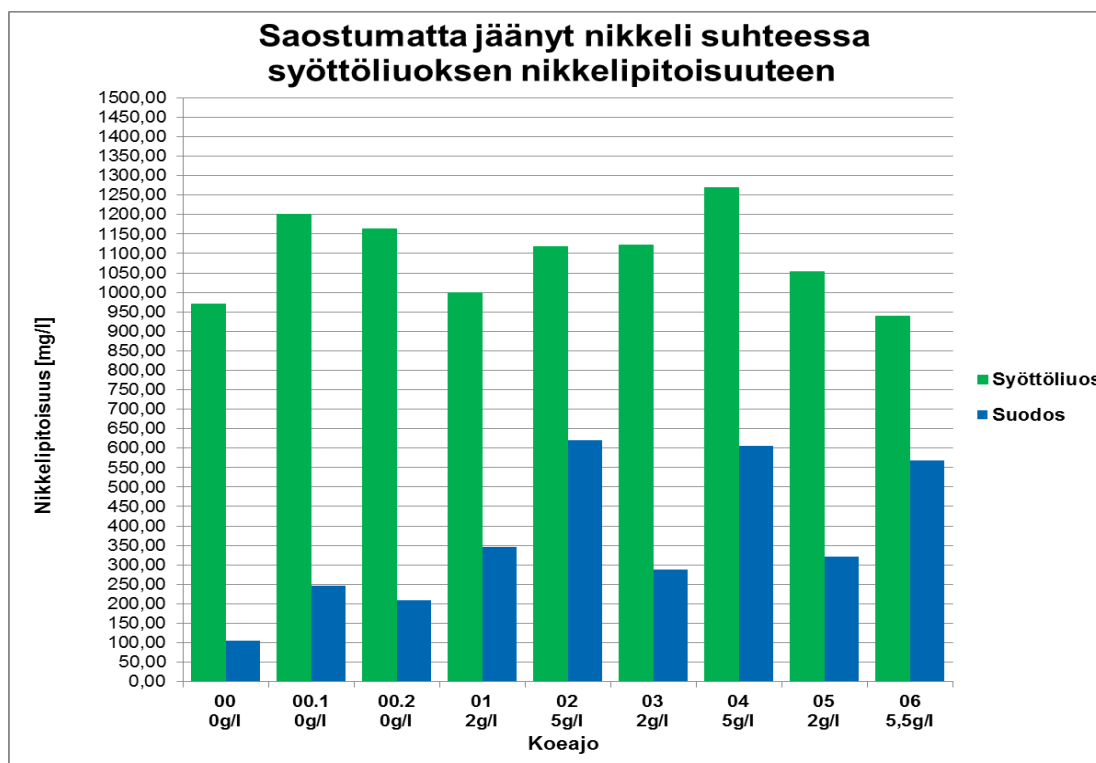
Kuva 7. Suodatuskoelaitteisto.



## 8 KOKEIDEN TULOKSET

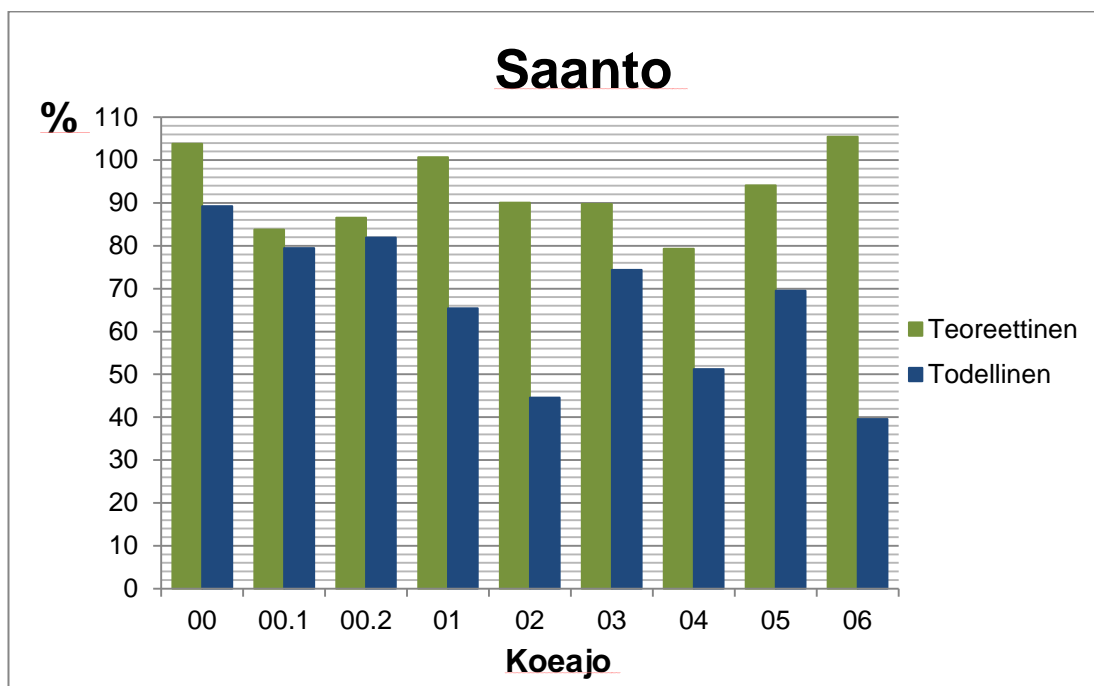
### 8.1 Saanto

Perussaostuskokeissa saostuminen oli hyvää, mutta sakkaa palautettaessa saostuminen heikkeni huomattavasti, kuten kuvasta 8. voidaan nähdä. Kuvassa on esitetty syötetyn nikkelin määrä suhteessa saostumatta jääneeseen nikkeliin.



Kuva 8. Saostumatta jäänyt nikkeli suhteessa syöttöliuoksen nikkelpitoisuuteen

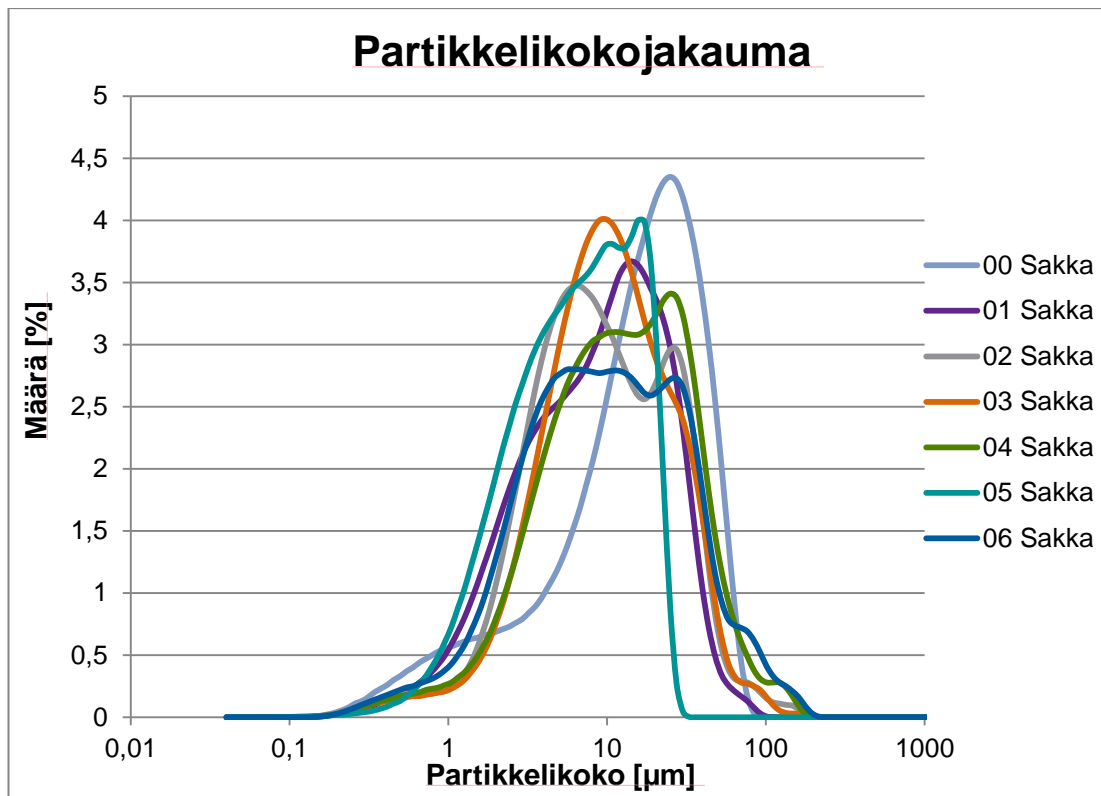
Syötetyn NaHS:n olisi pitänyt riittää mainiosti saostamaan enemmänkin nikkeliä ydintämiskokeissa. Kuvassa 9. on esitettyä kokeiden saannot, josta nähdään, että perussaostuskokeissa saostuminen oli erinomaista, mutta ydintämiskokeissa saanto heikkeni huomattavasti. Teoreettinen saanto on laskettu sen mukaan kuinka paljon syötetyn NaHS:n olisi pitänyt saostaa syötetystä nikkelistä.



Kuva 9. Kokeiden saannot

## 8.2 Partikkelikokojakauma

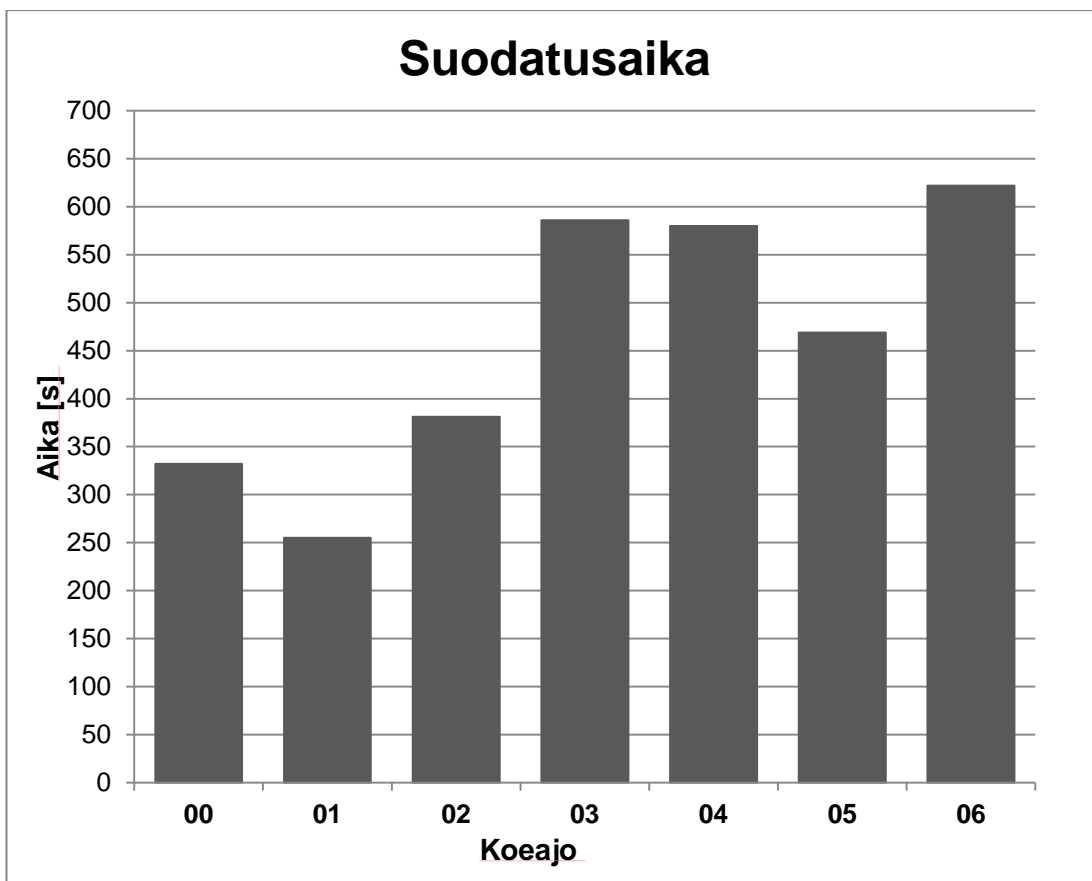
Kuvasta 10. nähdään miten sakan partikkelikoko pienenee ydintämiskokeissa verrattuna perussaostuskokeiden sakkaan.



Kuva 10. Sakkojen partikkelikokojakaumat

### 8.3 Suodatuskoe

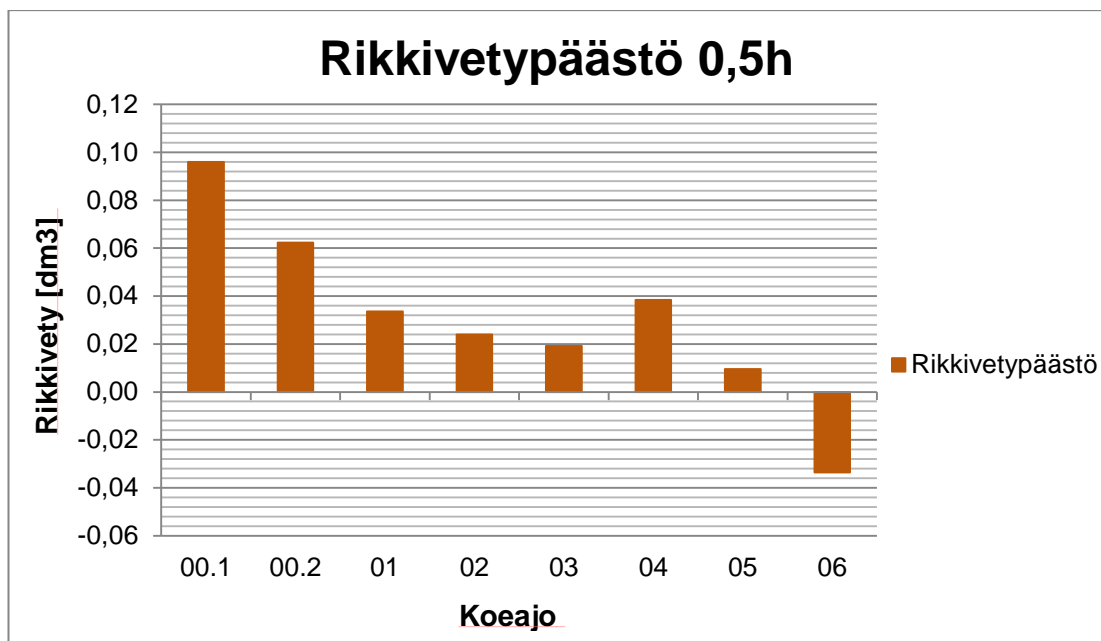
Kuvassa 11. on esitettynä kokeista saatujen sakkojen suodatusajat. Kuvaajasta nähdään, että suodatusaika pitenee kokeiden edetessä. Suodatusajat korreloivat partikkelikokojakaumien kanssa, eli partikkeli on pienempää ydintämiskokeissa, kuin perusaostuskokeissa.



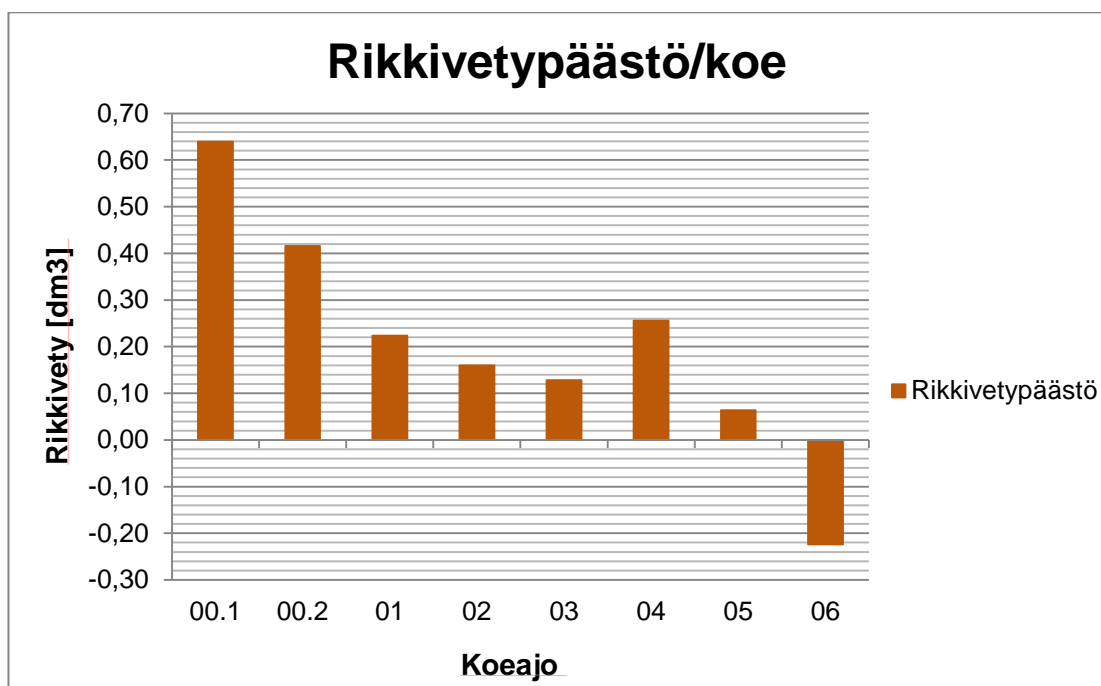
Kuva 11. Sakkojen suodatusajat

#### 8.4 Päästömittaus

Rikkivetypäästöt olivat selkeästi pienemmät ydintämiskokeissa, kuin perussaostuskokeissa. Kuvasta 12. nähdään miten päästöt käyttäytyvät kokeiden välillä. Kokeessa 06 on jotain selittämätöntä tapahtunut, koska analyysin mukaan mittausaikana olisi mittausliuokseen tullut nikkeliä lisää jostain. Kuva 13. esittää päästöjen määrän koko kokeen ajalta laskettuna.



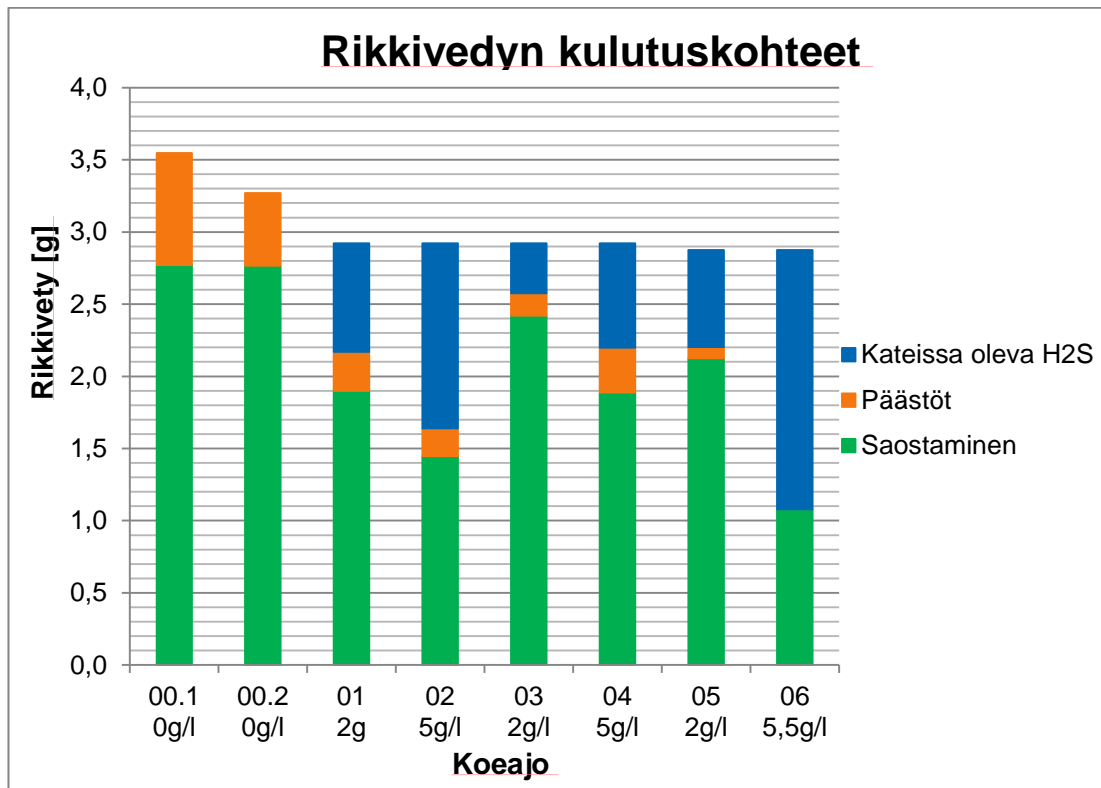
Kuva 12. Rikkivetypäästöt mittausajalta



Kuva 13. Rikkivetypäästöt koko kokeen ajalle muutettuna

Kuvasta 14. nähdään, että kokeissa 00.1 ja 00.2 rikkivetyä olisi muodostunut enemmän mitä olisi mahdollista syötetystä NaHS:sta muodostua, koska saostukseen kulu-  
neen ja päästöinä muodostuneen rikkivedyn yhteenlaskettu määrä oli enemmän kuin syötetyn rikkivedyn määrä. Tämän ei pitäisi olla mahdollista, koska muita rikkivety-

lähteitä ei kokeessa ollut käytössä, kuin NaHS. Ydintämiskokeiden osalta kuvaajasta nähdään, että rikkivetyä vaikutti häviävän johonkin.



Kuva 14. Rikkivedyn kulutuskohteet.

## 9 YHTEENVETO

### 9.1 Johtopäätökset

Kokeissa saatujen tulosten perusteella sakan palautus takaisin kiertoon ei ole kannattavaa. Päästöt kyllä vähenivät, mutta saanto heikkeni huomattavasti. Saanto vaikutti olevan riippuvainen erityisesti sakan määrästä, ei niinkään sakan partikkelikoosta. Saadut tulokset ovatkin ristiriidassa teorian kanssa, jossa todetaan ydintämisen parantavan saostumista.

Kokeissa on selvästi ollut jokin tuntematon tekijä, joka sakkaa palautettaessa heikensi saostumista. Yhtenä vaihtoehtona syyksi pohdittiin, että sakka sitoo rikkivetyä itseensä ja estää näin sitä reagoimasta liuoksen nikkelin kanssa. Toisena vaihtoehtona pohdittiin todellisten päästöjen olevan mitattuja korkeammat. NaHS kuitenkin jouduttiin koeteknisistä syistä syöttämään liuoksen pinnalle, joka ei ole ideaalista. Kolmas vaihtoehto olisi, että sakasta liukenisi nikkeliä liuokseen, jolloin se nostaisi liuoksen nikkelpitoisuutta ja syötetty NaHS ei riittäisi saostamaan kaikkea nikkeliä.

Partikkelikokojakauma käyttäytyi erilailla, kuin odotettiin. Teorian mukaan partikkelikoon pitäisi kasvaa ydintämisen yhteydessä, mutta näin ei käynyt. Alun takaisin syötetyssä sakassa partikkelikokojakauman paino oli isommissa partikkeleissa. Kokeiden edetessä kuitenkin pienempien partikkelien määrä lisääntyi huomattavasti ja jakaumasta muodostettu käyrä leveni pienemmän partikkelikoon suuntaan, jolloin selkeä piikki käyrässä hävisi. Tämä oli nähtävissä jo heti ensimmäisen palautuskokeen yhteydessä. Partikkelit siis hakivat itsestään jo perussaostuksessa tietyn maksimikoon, eikä ydintämisellä juurikaan ollut vaikutusta maksimikokoon. Muodostuvat partikkelit ovat mahdollisesti niin heikkoja, että sekoituksen vaikutuksesta ne hajoavat pienemmiksi.

Suodatuskokeiden yhteydessä oli havaittavissa partikkelikokojakauman vaikutus suodautumiseen. Lisääntyneet pienemmät partikkelit haittasivat suodautumista ja pidentivät näin suodatusaikaa huomattavasti.

Nämä kaikki huomioon ottaen tämän tutkimuksen perusteella ydintäminen ei ole kannattavaa toteuttaa tässä saostusprosessissa. Toisaalta prosessissa käytetään huomattavasti isompia volyymeja, joten joidenkin kokeissa havaittujen asioiden vaikutus saattaisi olla pienempi. Esimerkiksi sekoitus on suhteellisesti heikompaa tuotantomittakaavassa, eikä näin ollen riko yhtä paljoa partikkeleita. Prosessissa myös NaHS:n syöttö toteutetaan liuospinnan alapuolelle, jolloin suhteelliset päästöt ovat pienempiä ja saanto parempi. Ennen prosessikokeilua tarvitaan kuitenkin lisätutkimuksia.

## 9.2 Virhearviointi

Kokeissa haasteelliseksi muodostui syöttöliuoksen tasalaatuisuuden takaaminen. Prosessista saatu liuos laimeni varastoinnissa hieman, kaksoissuolan muodostumisen ja sen saostumisen johdosta. Kanistereiden pohjalta otetun liuoksen mukana tulikin yleensä joitain määriä saostunutta kaksoissuolaa, joka liukeni liuosta lämmitettäessä. Tämä nosti joidenkin syöttöliuoserien nikkelpitoisuutta huomattavasti.

Sakkojen käsittely oli myös haasteellista. Suodatuksen jälkeen sakan kosteuspitoisuus oli kuitenkin melko suuri, jopa yli 50 m-%, ja märkänä sakasta jäi jäämiä astioiden reunoille. Kuivana taas sakka agglomeroitui vahvasti. Sakkahäviöitä muodostuikin monessa kohdin. Pelkästään kokeiden aikana reaktoreiden ja muiden laitteiden pinnalle pleittaantui sakkaa.

## 9.3 Jatkotutkimukset

Ydintämisestä aiheutuvan saannon heikkenemiselle sekä rikkivetyhäviöille pitäisi löytää selitys. Rikkivetypäästöjä, sakkaa palautettaessa, voitaisiin tutkia yksittäisellä reaktorilla, johon muodostettaisi jatkuva päästömittaus. Samalla voisi myös tutkia kuinka paljonko rikkivetyä sitoutuu muodostuvaan sakkaan, jos ollenkaan.

Sekoituksen vaikutusta partikkelien hajoamiseen pitäisi myös tutkia. Tutkimuksissa vaihdeltaisiin eri sekoitusnopeuksien välillä ja seurattaisi miten partikkelikoko käyttäytyy kullakin sekoitusnopeudella.



## LÄHTEET

Engineering and Design - Precipitation/Coagulation/Flocculation. Manual No. 1110-1-4012. 2001. Washington DC. Department of the army U.S army corps of engineers.

Helenius, M. 2015. Norilsk Nickel Harjavalta Oy. Harjavalta. Yhtiön sisäinen dokumentti 27.1.2005.

Junnila, H. 2013. Sulfidisaostuksen selvitys. AMK-opinnäytetyö. Satakunnan ammattikorkeakoulu.

Kupiainen, T. 2013. Morfologian hallinta nikkelin sulfidisaostuksessa. Diplomityö. Lappeenrannan teknillinen yliopisto.

Lewis, A. 2010. Review of Metal sulphide Precipitation. Hydrometallurgy 104, 222–234.

Luoma, R. 2015. Norilsk Nickel Harjavalta Oy. Harjavalta. Yhtiön sisäinen dokumentti. 16.11.2015.

Mersmann, A. 2001. Crystallization Technology Handbook. 2. painos. New York: Marcel Dekker, Inc.

Myerson, A.S. 2001. Handbook of Industrial Crystallization. Butterworth-Heinemann.

Norilsk Nickel Harjavalta Oy:n Intranet. 2015. Viitattu 6.10.2015.

Norilsk Nickel Harjavalta Oy:n www-sivut. 2013. Viitattu 21.9.2015. <http://www.nornik.fi/>

Pietikäinen, N. Norilsk Nickel Harjavalta Oy. Harjavalta. Yhtiön sisäinen dokumentti 20.8.2009.

Schweitzer, P.A. 1996. Handbook of Separation Techniques for Chemical Engineers. 3. painos. New York: McGraw-Hill.

Sulanto, L. 1995. Outokumpu Harjavalta Metals Oy. Harjavalta. Yhtiön sisäinen dokumentti 8.11.1995.

Työterveyslaitoksen www-sivut. Onnettomuuden vaaraa aiheuttavat aineet (OVA-ohjeet) 2015. Viitattu 12.11.2015. <http://www.ttl.fi/ova/index.html>

## Perussaostuskokeiden liuosnäytteiden nikkelpitoisuudet

Taulukko 5. Perussaostuksien syöttöliuosten nikkelpitoisuusanalyysit

Koe	Näyte	Ni [mg/l]
00	00SL1	712,35
	00SL2	887,35
	00SL3	1308,24
	00SL keskiarvo	969,31
00.1	00.1SL1	1017,25
	00.1SL2	1061,88
	00.1SL3	1523,14
	00.1SL keskiarvo	1200,76
00.2	00.2SL1	1127,35
	00.2SL2	1114,93
	00.2SL3	1246,76
	00.2SL keskiarvo	1163,01

Taulukko 6. Perussaostuksien suodospnäytteiden nikkelpitoisuusanalyysit

Koe	Näyte	Ni [mg/l]
00	00SU 1h 20min	91,25
	00SU 1,5h	81,30
	00SU 2h	108,97
	00SU 2,5h	109,28
	00SU kok.	104,54
00.1	00.1SU 1,5h	172,53
	00.1SU 2h	286,76
	00.1SU kok	246,28
00.2	00.2SU 1,5h	176,59
	00.2SU 2h	193,06
	00.2SU 2,5h	209,81
	00.2SU kok.	210,12

Ydintämiskokeiden liuosnäytteiden nikkelpitoisuudet

Taulukko 7. Ydintämiskokeiden syöttöliuosten nikkelpitoisuusanalyysit

Koe	Näyte	Ni [mg/l]
01	01SL 1	987,57
	01SL 2	1009,01
	01SL 3	1002,92
	01SL keskiarvo	999,83
02	02SL 1	1066,62
	02SL 2	1233,84
	02SL 3	1051,96
	02SL keskiarvo	1117,47
03	03SL 1	1129,36
	03SL 2	1042,25
	03SL 3	1190,66
	03SL keskiarvo	1120,76
04	04SL 1	978,67
	04SL 2	1002,63
	04SL 3	1826,72
	04SL keskiarvo	1269,34
05	05SL 1	1061,55
	05SL 2	1049,32
	05SL 3	1046,07
	05SL keskiarvo	1052,31
06	06SL 1	996,65
	06SL 2	1018,11
	06SL 3	802,50
	06SL keskiarvo	939,09

Taulukko 8. Ydintämiskokeiden suodosnäytteiden nikkelpitoisuusanalyysit

Koe	Näyte	Ni [mg/l]
01	01SU 90	281,86
	01SU 105	336,83
	01SU 135	352,86
	01SU 120	410,57
	01SU 150	432,04
	01SU kok.	345,95
02	02SU 90	544,69
	02SU 105	595,76
	02SU 120	613,36
	02SU 135	613,35
	02SU 150	637,37
	02SU kok.	619,26
03	03SU 90	225,76
	03SU 105	257,48
	03SU120	289,78
	03SU135	332,46
	03SU 150	331,06
	03SU kok.	287,35
04	04SU 90	495,20
	04SU 105	612,95
	04SU 120	682,22
	04SU 135	713,97
	04SU 150	753,19
	04SU kok.	606,50
05	05SU 90	302,17
	05SU 105	340,73
	05SU 120	368,08
	05SU 135	419,45
	05SU 150	385,99
	05SU kok.	320,50

LIITE 2  
3(3)

Koe	Näyte	Ni [mg/l]
06	06SU 90	566,29
	06SU 105	587,28
	06SU 120	583,34
	06SU 135	559,89
	06SU 150	569,50
	06SU kok.	567,70

Kokeiden saannot. Teoreettinen saanto on laskettu sen mukaan kuinka paljon syötetyn NaHS:n olisi pitänyt saostaa syötetystä nikkelistä.

Taulukko 9. Kokeiden saannot

Koe	Saostunut nikkeli [mg]		Saanto [%]	
	Todellinen	Teoreettinen	Todellinen	Teoreettinen
00	4323,85	5032,05	89,22	103,83
00.1	4772,38	5032,05	79,49	83,81
00.2	4764,47	5032,05	81,93	86,53
01	3269,42	5032,05	65,40	100,66
02	2491,07	5032,05	44,58	90,06
03	4167,03	5032,05	74,36	89,80
04	3250,40	5032,05	51,21	79,29
05	3659,07	4951,81	69,54	94,11
06	1856,93	4951,81	39,55	105,46

Taulukko 10. Partikkelikokojakauma

Channel Diameter (Lower) [µm]	00 Sakka	01 Sakka	02 Sakka	03 Sakka	04 Sakka	05 Sakka	06 Sakka
	Diff. Volume [%]	Diff. Volume [%]	Diff. Volume [%]	Diff. Volume [%]	Diff. Volume [%]	Diff. Volume [%]	Diff. Volume [%]
0,04	0	0	0	0	0	0,000007	0
0,044	0	0	0	0	0	0,00001	0
0,048	0	0	0	0	0	0,000023	0
0,053	0	0	0	0	0	0,000061	0
0,058	0	0	0	0	0	0,00013	0
0,064	0	0	0	0	0	0,00022	0
0,07	0	0	0	0	0	0,0004	0
0,077	0	0	0	0	0	0,00078	0
0,084	0	0	0	0	0	0,0014	0
0,093	0	0,000001	0	0	0	0,0023	0
0,102	0,000005	0,000039	0	0,000005	0	0,0034	0
0,112	0,0001	0,00034	0,000014	0,000097	0,000007	0,0049	0
0,123	0,00082	0,0014	0,00024	0,00067	0,00014	0,0065	0,000023
0,134	0,0032	0,0037	0,0016	0,0024	0,00094	0,0081	0,00037
0,148	0,0082	0,0071	0,0051	0,0057	0,0033	0,0099	0,0023
0,162	0,016	0,012	0,011	0,01	0,0078	0,012	0,0071
0,178	0,026	0,017	0,02	0,017	0,014	0,015	0,015
0,195	0,039	0,025	0,031	0,025	0,022	0,018	0,026
0,214	0,057	0,034	0,045	0,035	0,033	0,021	0,04
0,235	0,079	0,046	0,062	0,048	0,047	0,026	0,058
0,258	0,11	0,059	0,081	0,062	0,062	0,031	0,078
0,284	0,13	0,073	0,10	0,077	0,079	0,038	0,10
0,311	0,16	0,088	0,12	0,091	0,096	0,045	0,12
0,342	0,20	0,10	0,14	0,11	0,11	0,055	0,14
0,375	0,23	0,12	0,15	0,12	0,13	0,069	0,16
0,412	0,26	0,14	0,16	0,13	0,14	0,086	0,18
0,452	0,30	0,16	0,18	0,14	0,16	0,11	0,20
0,496	0,33	0,18	0,18	0,15	0,17	0,13	0,22
0,545	0,37	0,21	0,19	0,16	0,18	0,17	0,24
0,598	0,40	0,24	0,19	0,17	0,19	0,21	0,25
0,657	0,44	0,28	0,19	0,17	0,20	0,27	0,27
0,721	0,47	0,32	0,19	0,18	0,22	0,33	0,29
0,791	0,50	0,37	0,19	0,19	0,23	0,41	0,31
0,869	0,53	0,43	0,20	0,20	0,24	0,50	0,34
0,954	0,55	0,50	0,21	0,21	0,26	0,61	0,38
1,047	0,57	0,59	0,24	0,23	0,28	0,73	0,43

LIITE 4  
2(4)

Channel Diameter (Lower) [µm]	00 Sakka	01 Sakka	02 Sakka	03 Sakka	04 Sakka	05 Sakka	06 Sakka
	Diff. Volume [%]	Diff. Volume [%]	Diff. Volume [%]	Diff. Volume [%]	Diff. Volume [%]	Diff. Volume [%]	Diff. Volume [%]
1,149	0,59	0,69	0,28	0,26	0,32	0,88	0,50
1,261	0,61	0,80	0,35	0,30	0,36	1,03	0,58
1,385	0,63	0,93	0,44	0,36	0,42	1,21	0,69
1,52	0,64	1,07	0,56	0,43	0,49	1,39	0,81
1,669	0,66	1,22	0,71	0,52	0,58	1,58	0,95
1,832	0,67	1,37	0,88	0,63	0,68	1,77	1,12
2,011	0,69	1,53	1,09	0,77	0,81	1,97	1,30
2,208	0,71	1,69	1,32	0,92	0,95	2,17	1,49
2,423	0,73	1,84	1,58	1,10	1,11	2,35	1,69
2,66	0,76	1,98	1,84	1,30	1,28	2,53	1,89
2,92	0,79	2,11	2,11	1,53	1,47	2,68	2,08
3,206	0,84	2,22	2,38	1,77	1,66	2,83	2,26
3,519	0,89	2,31	2,64	2,02	1,85	2,96	2,42
3,863	0,96	2,39	2,87	2,28	2,04	3,07	2,55
4,241	1,05	2,45	3,07	2,54	2,22	3,16	2,65
4,656	1,14	2,50	3,23	2,80	2,39	3,24	2,73
5,111	1,25	2,55	3,35	3,05	2,54	3,31	2,77
5,611	1,38	2,61	3,43	3,28	2,68	3,39	2,80
6,159	1,53	2,67	3,47	3,49	2,79	3,46	2,80
6,761	1,69	2,74	3,47	3,67	2,89	3,51	2,80
7,422	1,88	2,83	3,43	3,82	2,97	3,56	2,79
8,148	2,07	2,95	3,37	3,93	3,03	3,63	2,78
8,944	2,29	3,08	3,28	4,00	3,06	3,72	2,77
9,819	2,53	3,24	3,17	4,01	3,09	3,8	2,78
10,78	2,78	3,40	3,06	3,97	3,10	3,81	2,79
11,83	3,02	3,55	2,93	3,88	3,10	3,78	2,79
12,99	3,26	3,64	2,8	3,75	3,09	3,78	2,77
14,26	3,49	3,67	2,68	3,58	3,08	3,87	2,73
15,65	3,69	3,64	2,59	3,39	3,08	4,00	2,67
17,18	3,88	3,56	2,56	3,19	3,11	3,99	2,61
18,86	4,06	3,45	2,61	3,01	3,17	3,65	2,59
20,71	4,21	3,34	2,72	2,85	3,26	2,89	2,62
22,73	4,31	3,19	2,86	2,73	3,36	1,87	2,67
24,95	4,35	2,98	2,96	2,62	3,41	0,89	2,72
27,39	4,31	2,69	2,96	2,52	3,38	0,27	2,73
30,07	4,18	2,31	2,81	2,39	3,23	0,043	2,65
33,01	3,98	1,88	2,51	2,19	2,96	0,0022	2,46
36,24	3,72	1,44	2,11	1,93	2,61	0	2,17



LIITE 4  
3(4)

Channel Diameter (Lower) [µm]	00 Sakka	01 Sakka	02 Sakka	03 Sakka	04 Sakka	05 Sakka	06 Sakka
	Diff. Volume [%]	Diff. Volume [%]	Diff. Volume [%]	Diff. Volume [%]	Diff. Volume [%]	Diff. Volume [%]	Diff. Volume [%]
39,78	3,39	1,04	1,65	1,61	2,21	0	1,82
43,67	3,00	0,72	1,20	1,26	1,81	0	1,46
47,94	2,54	0,49	0,82	0,92	1,46	0	1,15
52,63	2,01	0,34	0,55	0,64	1,17	0	0,93
57,77	1,45	0,26	0,39	0,44	0,94	0	0,79
63,42	0,91	0,21	0,31	0,33	0,76	0	0,74
69,62	0,46	0,17	0,29	0,28	0,61	0	0,72
76,43	0,17	0,13	0,28	0,27	0,49	0	0,69
83,9	0,037	0,079	0,25	0,25	0,38	0	0,62
92,1	0,0037	0,031	0,20	0,22	0,31	0	0,52
101,1	0,000051	0,0059	0,15	0,16	0,28	0	0,41
111	0	0,00044	0,12	0,098	0,28	0	0,33
121,8	0	0	0,11	0,055	0,28	0	0,28
133,7	0	0	0,10	0,035	0,24	0	0,25
146,8	0	0	0,093	0,03	0,17	0	0,21
161,2	0	0	0,063	0,03	0,088	0	0,16
176,9	0	0	0,028	0,026	0,028	0	0,09
194,2	0	0	0,006	0,015	0,0044	0	0,034
213,2	0	0	0,00052	0,005	0,00022	0	0,0063
234,1	0	0	0	0,00077	0	0	0,00045
256,9	0	0	0	0,000024	0	0	0
282,1	0	0	0	0	0	0	0
309,6	0	0	0	0	0	0	0
339,9	0	0	0	0	0	0	0
373,1	0	0	0	0	0	0	0
409,6	0	0	0	0	0	0	0

Taulukko 11. Kokeiden sakkojen kumulatiivinen partikkelikokojakauma

Näyte	Raekoko [ $\mu\text{m}$ ]			
	D10	D50	D90	D95
00 Sakka	2,1	17,6	44,5	52,8
01 Sakka	2,0	9,7	29,2	36,1
02 Sakka	2,6	9,3	34,6	43,6
03 Sakka	3,1	10,5	34,2	43,9
04 Sakka	2,9	12,7	42,5	57,2
05 Sakka	1,8	7,0	18,7	21,4
06 Sakka	2,2	10,1	42,3	63,7

Kokeista saatujen sakkojen suodatusajat. 00 Sakka on perussaostuskokeiden yhdistetty sakka.

Taulukko 12. Kokeista saatujen sakkojen suodatusajat.

Näyte	Suodatusaika [s]
00 Sakka	332
01 Sakka	255
02 Sakka	381
03 Sakka	586
04 Sakka	580
05 Sakka	469
06 Sakka	622

Kokeissa muodostuneet rikkivetypäästöt.

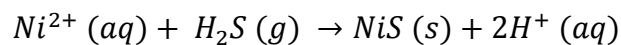
Laskuesimerkki:

Päästömittauksessa saostunut nikkelimäärä oli 2,0g/l. Mittaliuoksen tilavuus oli 100ml, joten mittauksessa saostunut nikkelimäärä oli 0,2g.

Saostuneen nikkelin ainemäärä

$$n_{Ni} = \frac{m_{Ni}}{M_{Ni}} = \frac{0,2 \text{ g}}{58,69 \text{ g/mol}} = 0,0034077 \text{ mol}$$

Rikkivedyn ainemäärä



$$n_{H_2S} = n_{Ni} = 0,0034077 \text{ mol}$$

Muodostuneen rikkivedyn tilavuus

$$pV = nRT \quad (19)$$

jossa

$p = \text{Paine}$

$V = \text{Tilavuus}$

$n = \text{Ainemäärä}$

$R = \text{Moolinen kaasuvakio}$

$T = \text{Absoluuttinen lämpötila}$

$$\begin{aligned} \Rightarrow V_{H_2S,0,5h} &= \frac{nRT}{p} = \frac{0,0034077 \text{ mol} \cdot 8,314 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \cdot 343,1 \text{ K}}{101325 \text{ Pa}} = 0,0000959 \text{ m}^3 \\ &= 0,0959458 \text{ dm}^3 \end{aligned}$$

Muodostunut rikkivety päästö/koe:

Rikkivedyn määrä on suhteutettu käytetyn syöttöliuoksen määrään, koska se antaa todellisemman lukeman, kuin kokeeseen kuluneeseen aikaan suhteutus.

$$V_{H_2S, koe} = \frac{V_{H_2S, 0,5h} * 2}{1,5 \text{ dm}^3} * 5 \text{ dm}^3 = \frac{0,0959458 \text{ dm}^3 * 2}{1,5 \text{ dm}^3} * 5 \text{ dm}^3 = 0,6396389 \text{ dm}^3$$

Päästöjen laskennalliset tulokset ovat taulukoituna taulukossa 13.

**Taulukko 13. Kokeissa muodostuneet rikkivety päästöt**

Koe	Saostunut nikkeli [g]	Saostunut nikkeli [mol]	Rikkivety [mol]	Rikkivety [mol/h]	Rikkivety [mol/koe]	Rikkivety [m3] (0,5h)	Rikkivety [m3] (1,0h)	Rikkivety [dm3/0,5h]	Rikkivety [dm3/1h]	Rikkivety [dm3/koe]
00.1	0,20	0,00341	0,00341	0,00682	0,02272	0,00010	0,00019	0,09595	0,19190	0,63966
00.2	0,13	0,00222	0,00222	0,00443	0,01477	0,00006	0,00012	0,06237	0,12473	0,41578
01	0,07	0,00119	0,00119	0,00239	0,00795	0,00003	0,00007	0,03358	0,06716	0,22388
02	0,05	0,00085	0,00085	0,00170	0,00568	0,00002	0,00005	0,02399	0,04797	0,15992
03	0,04	0,00068	0,00068	0,00136	0,00454	0,00002	0,00004	0,01919	0,03838	0,12793
04	0,08	0,00136	0,00136	0,00273	0,00909	0,00004	0,00008	0,03838	0,07676	0,25587
05	0,02	0,00034	0,00034	0,00068	0,00227	0,00001	0,00002	0,00959	0,01919	0,06397
06	-0,07	-0,00119	-0,00119	-0,00239	-0,00795	-0,00003	-0,00007	-0,03358	-0,06716	-0,22388

Kokeiden tuloksia tarkastellessa todettiin rikkivetyä katoavan johonkin. Seuraavassa on esitettyä taselaskelmat rikkivedylle.

Esimerkkilasku:

Syöttö

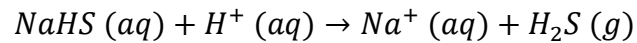
$$\dot{V}_{NaHS\text{-liuos}} = 31 \text{ ml/h} = 20,666 \text{ ml/l}_{\text{syöttöliuos}}$$

$$V_{NaHS\text{-liuos}/koe} = 5l * 20,666 \text{ ml/l}_{\text{syöttöliuos}} = 103,333 \text{ ml}$$

$$m_{NaHS\text{-liuos}} = 103,333 \text{ ml} * 1,04 \text{ g/ml} = 107,77663 \text{ g}$$

$$m_{NaHS} = 107,77663 \text{ mg} * 0,0446 = 4,8068376 \text{ g}$$

$$n_{NaHS} = \frac{4,8068376 \text{ g}}{56,063 \text{ g/mol}} = 0,0857399 \text{ mol}$$



$$n_{\text{H}_2\text{S}} = n_{\text{NaHS}} = 0,0857399 \text{ mol}$$

$$m_{\text{H}_2\text{S}} = 0,0857399 \text{ mol} * 34,086 \text{ g/mol} = 2,92253 \text{ g}$$

Kulutus

$$m_{\text{Ni}} = 4775,38 \text{ mg}$$

$$n_{\text{Ni}} = \frac{4772,38 \text{ mg}}{58,69 \text{ g/mol}} = 0,081315 \text{ mol}$$

$$n_{\text{H}_2\text{S}} = n_{\text{Ni}} = 0,081315 \text{ mol}$$

$$m_{\text{H}_2\text{S}} = 0,081315 \text{ mol} * 34,086 \text{ g/mol} = 2,771703 \text{ g}$$

Päästö

$$n_{\text{H}_2\text{S},0,5h} = 0,003408 \text{ mol}$$

$$n_{\text{H}_2\text{S},1h} = 2 * n_{\text{H}_2\text{S},0,5h} = 0,006816 \text{ mol}$$

$$n_{\text{H}_2\text{S},koe} = \frac{n_{\text{H}_2\text{S},1h}}{1,5 \text{ dm}^3} * 5 \text{ dm}^3 = 0,02272 \text{ mol}$$

$$m_{\text{H}_2\text{S}} = 0,02272 \text{ mol} * 34,086 \text{ g/mol} = 0,774374 \text{ g}$$

Tase

$$\text{Syöttö} = \text{Kulutus} + \text{Päästöt}$$

$$\text{Syöttö} - (\text{Kulutus} + \text{Päästöt}) = 0$$

$$2,92253 \text{ g} - (2,771703 \text{ g} + 0,774374 \text{ g}) = -0,623547 \text{ g}$$

Sisään menevä ja ulos tuleva määrä eivät ole yhtä suuria, vaan ulostuleva määrä on isompi mitä sisään menevä.

Rikkivedyn taselaskelmat ovat taulukoituna taulukossa 14.

**Taulukko 14. Rikkivedyn taselaskelmat**

Koe	Syötetty	Kulutus	Päästöt	Puuttuva
00.1	2,922532	2,7717066	0,774374	-0,62355
00.2	2,922532	2,7671087	0,503343	-0,34792
01	2,922532	1,8988130	0,271031	0,75269
02	2,922532	1,4467626	0,193593	1,28218
03	2,922532	2,4201312	0,154875	0,34753
04	2,922532	1,8877685	0,309750	0,72501
05	2,875915	2,1251141	0,077437	0,67336
06	2,875915	1,0784704	-	1,79744

Kokeen 06 päästöjä ei otettu huomioon, koska mittauksessa oli analyysin mukaan nikkeliä tullut lisää mittausliuokseen, jonka ei pitäisi olla mahdollista.