

# NIKKELISULFIDIN EDUSTAVA KAUPPANÄYTTEENOTTO JA -KÄSITTELY ANALYSOINTIA VARTEN.

Riku Rahikainen

Opinnäytetyö  
Joulukuu 2010

Laboratorioalan koulutusohjelma  
Tekniikan ja liikenteen ala





Tekijä(t) Riku Rahikainen	Julkaisun laji Opinnäytetyö	Päivämäärä 13.12.2010
	Sivumäärä 73	Julkaisun kieli Suomi
	Luottamuksellisuus ( ) saakka	Verkojulkaisulupa myönnetty ( X )
Työn nimi <b>NIKKELISULFIDIN EDUSTAVA KAUPPANÄYTTEENOTTO JA -KÄSITTELY ANALYSOINTIA VARTEN</b>		
Koulutusohjelma Tekniikan ja liikenteen ala Laboratorioalan koulutusohjelma		
Työn ohjaaja(t) Esa Salo		
Toimeksiantaja(t) Talvivaaran kauppa-analyysi laboratorio Mia Nygård		
Tiivistelmä Opinnäytetyön tilaajana toimi Talvivaaran kauppa-analyysi laboratorio. Kauppa-analyysilaboratorio vastaa tuotetun materiaalin näytteenotosta, tuotenäytteen käsittelystä sekä tuotteen kosteus- ja metallianalytiikasta. Kauppa-analyysilaboratorion tuottamien tulosten perusteella määritetään hinta myytävällä nikkelisulfidi tuotteelle.  Opinnäytetyön tavoitteena oli kehittää jo olemassa olevaa nikkelisulfidituotteen näytteenotto ja näytteenkäsittely järjestelmää. Työssä perehdyttiin edustavannäytteen ottamiseen nikkelisulfidimateriaalivirrasta, otettujen näytteiden käsittelyyn ja näytteitten kosteuden määrittämiseen.  Työssä kartoitettiin TOS näytteenottoteoriaan perustuen näytteenotto ja käsittelyjärjestelmän virheet ja annettiin niille korjaus ehdotukset.  Opinnäytetyön tuloksina saatiin näytteenottoon ja näytteenkäsittelyyn joukko parannusehdotuksia, tehtiin työohje näytteenottoon ja virtaviivaistettiin näytteen käsittelyä tulevaa tuotannon kasvua silmällä pitäen.		
Avainsanat (asiasanat) näytteenotto, näytteenkäsittely, kaivokset --Talvivaara, TOS		
Muut tiedot		



Author(s) Riku Rahikainen	Type of publication Bachelor's Thesis	Date 13.12.2010
	Pages 73	Language Finnish
	Confidential ( ) Until	Permission for web publication ( X )
Title REPRESENTATIVE SAMPLING OF NICKELSULPHIDE AND TREATMENT OF THE SAMPLE FOR ANALYSIS		
Degree Programme <b>School of Engineering and Technology</b> <b>Engineering and Technology unit: Laboratory Sciences</b>		
Tutor(s) SALO, Esa		
Assigned by Talvivaara commercial assay laboratory Mia Nygård		
Abstract The orderer of this bachelor's thesis was Talvivaara commercial assay laboratory. Commercial assay laboratory is responsible for sampling, sample treatment and moisture and metal analyses from the produced material. The price of a nickel sulphide product to be sold is defined by the results from the commercial assay laboratory.  The objective of this bachelor's thesis was to further develop an already existing sampling and sample treatment system. The thesis examines representative sampling from the nickel sulphide material flow, the treatment of acquired samples and the moisture measurement of samples.  With the basis of the TOS-sampling theory, the faults of sampling- and sample treatment systems were defined and correction suggestions were given.  The thesis yielded a number of improvement proposals for sampling and sample preparation, work instructions for sampling were made and the sample treatment was streamlined for the future production growth.		
Keywords sampling, sample treatment, mines--Talvivaara, TOS		
Miscellaneous		

# SISÄLTÖ

<b>1. OPINNÄYTETYÖN LÄHTÖKOHDAT .....</b>	<b>4</b>
<b>2 TALVIVAARAN KAIVOS.....</b>	<b>5</b>
<b>2.1 Historia.....</b>	<b>5</b>
<b>2.2 Esiintymä.....</b>	<b>6</b>
<b>2.3 Tuotantoprosessi .....</b>	<b>7</b>
2.3.1 Louhinta .....	8
2.3.2 Murskaus ja agglomerointi.....	9
2.3.3 Biokasaliuotus .....	9
2.3.4 Metallien talteenotto .....	12
<b>3. NÄYTTEENOTTO MASSAVIRRASTA.....</b>	<b>13</b>
<b>3.1 Näytteenoton periaatteet.....</b>	<b>13</b>
<b>3.1 TOS (Theory of sampling).....</b>	<b>14</b>
3.1.1 TOS:in historia ja tarkoitus .....	14
3.1.2 Virheet ja niiden lähteet, sekä ratkaisut.....	15
3.1.3 Seitsemän näytteenoton perusperiaatetta (SUO).....	17
<b>3.2 Näytteenotto .....</b>	<b>18</b>
3.2.1 Näytteenoton merkitys .....	18
3.2.2 Näytteenotto hetki.....	18
3.2.3 Reunaehdot näytteenottimen suunnittelulle.....	19
<b>3.3 Näytteenkäsittely .....</b>	<b>20</b>
3.3.1 Näytteen käsittelyn merkitys .....	20
3.3.2 Näytteen murskaus.....	20
3.3.3 Näytteen jakaminen .....	20
3.3.4 Näytteen sekoittaminen.....	22
3.3.5 Näytteen seulonta.....	23
<b>3.4 Näytteen analyysit .....</b>	<b>23</b>
3.4.1 Kosteuden määrittäminen.....	23
3.4.2 Nikkelin määrittäminen.....	25
3.4.3 Koboltin määrittäminen .....	26

	2
<b>4 NÄYTTEENOTOSTA TALVIVAARASSA .....</b>	<b>26</b>
4.1 kauppanäyte .....	26
4.2 Miten näytteenotto ja käsittely oli ajateltu toteuttaa .....	28
4.3 Näytteenotto ja -käsittelylaitteita Talvivaarassa .....	29
<b>5 HAVAINNOT NÄYTTEENOTOSTA JA -KÄSITTELYSTÄ .....</b>	<b>34</b>
5.1 Sakan kulkema matka .....	34
5.2 Näytteenottolaite .....	36
5.2.1 Näytteenotin .....	37
5.2.2 Näytteenottimen käyttö .....	38
5.2.3 Näytteenottoaikan ohjeistus .....	38
5.2.4 Näytteenottotiheys .....	38
5.3. Analyysit/näytteenkäsittely Talvivaarassa .....	39
5.3.1 Kosteus .....	39
5.3.2 Jauhatus .....	44
5.3.3 Levymylly .....	46
5.3.4 Jakolaite .....	48
5.3.5 Seulominen .....	51
5.3.6 Näytteenkäsittelyä tukevat toimet .....	53
5.3.7 Kitamurskaimen, jakolaitteen ja levymyllyn synergia .....	54
5.3.8 kauppanäytteen jako ja pussitus .....	56
<b>6 TYÖTAVAT JA TYÖTURVALLISUUS .....</b>	<b>59</b>
<b>7 POHDINTA JA JOHTOPÄÄTÖKSET .....</b>	<b>59</b>
<b>LÄHTEET .....</b>	<b>62</b>
<b>LIITTEET .....</b>	<b>64</b>
LIITE 1. TYÖOHJE NIKKELIPITOISUUDEN MÄÄRITTÄMISEKSI .....	64
LIITE 2. NÄYTTEENOTTOAIKAN OHJEET .....	67
LIITE 3. VALVOMON NÄYTTEENOTTOHETKEN OHJEET .....	69
LIITE 4. SUPPILON PIIRUSTUKSET .....	70
LIITE 5. KUIVAUSTELINEEN PIIRUSTUKSET .....	72
 <b>KUVIOT</b>	
KUVIO 1. Prosessikaavio .....	7
KUVIO 2. Kuusilammen malmiesiintymän muoto .....	8

KUVIO 3. Talvivaaran bioliuotusprosessikaavio.....	10
KUVIO 4. Mineraalien liukenemispotentiaali taulukko .....	11
KUVIO 5. Metallien talteenotto kaavio.....	12
KUVIO 6. Näytteenjakomenetelmien edustavuus taulukko.....	21
KUVIO 7. Nikkelidimetyyliyglyoksiimikompleksi .....	25
KUVIO 8. Näytteenottolaatikko.....	29
KUVIO 9. Kitamurskain.....	30
KUVIO 10. Levymylly.....	31
KUVIO 11. Jakolaite ja syöttöyksikkö .....	32
KUVIO 12. Uuni.....	33
KUVIO 13. Tuote kulkee suodatinhallista tuotevarastoon.....	34
KUVIO 14. Kuljetinhinna näytteenottoaikan jälkeen.....	35
KUVIO 15. Näytteenottolaatikko.....	36
KUVIO 16. Suljettu ja merkitty näytepusi .....	36
KUVIO 17. Sakkaa näytteenottolaatikon reunalla .....	37
KUVIO 18. Sakkaa kuivumassa uunissa .....	39
KUVIO 19. Näytepusseja odottamassa jatkokäsittelyä.....	40
KUVIO 20. Kuivattua sakkaa .....	41
KUVIO 21. Sakka on mahdollisesti hapettunut kuivauksessa .....	42
KUVIO 22. Vaaka.....	43
KUVIO 23. Kitamurskain.....	44
KUVIO 24. Murskaimen suppilo .....	45
KUVIO 25. Suppilo osina (runko, ritilä, ja kaulus).....	45
KUVIO 26. Levymylly.....	46
KUVIO 27. Levymylly ennen näyte-erän jauhatusta.....	47
KUVIO 28. Levymylly näyte-erän jauhamisen jälkeen.....	47
KUVIO 29. Lähikuva likaisesta myllystä .....	48
KUVIO 30. Jakolaite.....	49
KUVIO 31. Jakolaitteen alakartio sisältä.....	50
KUVIO 32. Aukonsäätötyökalut.....	50
KUVIO 33. Seulalaite jossa seulat .....	51
KUVIO 34. Seulaan jäänyt aines.....	52
KUVIO 35. Hylkykontti .....	53
KUVIO 36. Jakolaite jakaa levymyllyn kitaan.....	55
KUVIO 37. Kauppanäytteen käsittelypaikka.....	56
KUVIO 38. Kahtiointilaite.....	57
KUVIO 39. Pussitettuja näytteitä.....	58
KUVIO 40. Lämpösaamaaja HM 305CTE.....	58

# 1 OPINNÄYTETYÖN LÄHTÖKOHDAT

Talvivaaran kaivos pyrkii hyödyntämään Sotkamon eteläpuolella olevalla Talvivaaran alueella sijaitsevia Kolmisopen ja Kuusilammen malmiesiintymiä. Talvivaara Projekti Oy on vuonna 2003 perustetun Talvivaaran kaivososakeyhtiön tytäryhtiö. Talvivaaran Kolmisopen- ja Kuusilammen esiintymät ovat yhteensä Euroopan suurimmat sulfidisen nikkelimalmin esiintymät, jonka todetuksi ja todennäköiseksi luokitellut mineraalivarannot ovat yhteensä 642 miljoonaa tonnia (12/2008). Nämä varannot riittävät ylläpitämään suunniteltua tuotantoa vähintään 24 vuotta. Kaupallinen tuotanto aloitettiin alkuvuodesta 2009, ja täystuotannossa vuosittaisen nikkelin tuotannon on arvioitu olevan noin 33.000 tonnia, mikä vastaa n. 2,3 % maailman vuotuisesta nikkelin tuotannosta. Lisäksi kaivoksen odotetaan tuottavan prosessin sivutuotteena vuosittain noin 60.000 tonnia sinkkiä, 10.000 tonnia kuparia ja 1.200 tonnia kobolttia. (Talvivaaran internetsivut 2009.) Esiintymät louhitaan avolouhinnalla ja malmi erotetaan kivistä biokasaliuotukseksi kutsutulla prosessilla, jonka jälkeen liuoksesta saostetaan rikkivetysaostuksella erilleen liuoksen sisältämät nikkelikoboltti (NiCo), sinkki (Zn) ja kupari (Cu). (Talvivaara June 2008.)

Opinnäytetyössä pyrittiin kehittämään Talvivaaraan aiemmin luotua näytteenkäsittelyjärjestelmää, sekä etsimään ja korjaamaan mahdollisia virhelähteitä. Työssä keskityttiin erityisesti näytteen ottamiseen, tuotteen kosteuspitoisuuden määrittämiseen ja näytteenkäsittelyyn. Näytteenotto ja -käsittelyjärjestelmän kehittämistä Talvivaaraan vaadittiin asiakkaan taholta, koska tuotteen ominaisuuksista johtuen edustava näytteenotto olisi asiakkaalle erittäin hankalaa. Tuote on nikkelikobolttisulfidisakkaa, jonka kosteuspitoisuus on noin 40 %. Kuljetuksen aikana tuotteen vesi pyrkii erottumaan kuljetuskontissaan siten, että asiakkaalle tullessaan sakan päällä on vesikerros. Tuotteen erottumisen takia näytteenotto ja -käsittely, etenkin kosteudenmäärittäminen, on suoritettava Talvivaarassa. Sakkatuotteen hinta määräytyy sakan kosteuden ja metallipitoisuuden perusteella, joten tuotteen ominaisuuksien tunteminen on kaupankäynnin molempien osapuolien etu.

Opinnäytetyön tarkoituksena oli luoda toimiva näytteenkäsittelyjärjestelmä Talvivaaran kauppa-analyysilaboratorioon. Kauppa-analyysilaboratorio vastaa tuotetun materiaalin näytteenotosta, tuotenäytteen käsittelystä, sekä tuotteen kosteus- ja metallianalytiikasta. Kauppa-analyysilaboratorion toimittamien tulosten perusteella määritetään tuotetun materiaalin myyntihinta.

## **2 TALVIVAARAN KAIVOS**

### **2.1 Historia**

Talvivaaran malmiesiintymistä saatiin vihjeitä jo vuosina 1902–1930, kun kallioperäkartoitusta aloitettiin Kainuussa. Tutkimuksissa havaittiin, että Etelä-Sotkamon alue oli geologisesti kiinnostava. Tämä innoitti vuosina 1930–1951 useita malminetsintäyhtiöitä lisätutkimuksiin alueella. Ensimmäiset nikkelipitoiset näytteet löydettiin Talvivaaran alueelta 1961–1962 Suomen malmi Oy:n tekemissä tutkimuksissa. (Talvivaaran internetsivut 2009.). Talvivaaran nikkelikoboltti-kupari-sinkki esiintymät löydettiin Geologisen tutkimuslaitoksen Kainuussa suorittaman tarkan peruskalliokartoituksen tuloksena 1977 (Väliraportti, GTK 1979.) Outokumpu-konsernille myönnettiin vuonna 1986 kaivosoikeudet Talvivaaran esiintymiin, ja se jatkoi projektia 1980-luvun lopulla ja 1990-luvun alussa (GTK:n internetsivut 2009).

Esiintymien todettiin olevan suuret, mutta niiden malmipitoisuudet havaittiin suhteellisen alhaisiksi. Tästä pääteltiin tuolloin, että esiintymän hyödyntäminen tavanomaisilla metallin rikastustekniikoilla ei olisi kaupallisesti kannattavaa. Esiintymät jäivät hyödyntämättä aina siihen asti, kunnes Outokumpu-konserni, osana päätöstään vetäytyä kaivostoiminnasta, myi Talvivaaran esiintymien kaivosoikeudet Talvivaaran toimitusjohtaja Pekka Perälle helmikuussa 2004. (Talvivaaran internetsivut 2009).

Kaupan myötä Talvivaara sai käyttöoikeudet myös koe- ja tutkimustietoihin koskien bioliuotusta, jota Outokumpu oli kehittänyt vuodesta 1987 lähtien. Bioliuotusta pilot-mittakaavassa testaavan koekasan rakentaminen suunnitellulla kaivosalueella aloitettiin kesäkuussa 2005 ja kasan liuotus aloitettiin saman



vuoden elokuussa. Maalis-syyskussa 2006 toteutettiin metallien talteenoton pilot-projekti, jossa todennettiin menetelmät metallien erottamiseksi biokasaliuotuksessa saatavasta liuoksesta. (Talvivaaran internetsivut 2009).

Talvivaara anoi ympäristölupaa maaliskuussa 2006, ja lupa myönnettiin 29. maaliskuuta 2007. Välittömästi luvan saannin jälkeen alkoi tuotantolaitosten rakentaminen. Kaivoksen louhiminen aloitettiin Kuusilammelta 1.4.2008 ja ensimmäinen erä nikkelisulfidia lähti tehtaalta 19.2.2009. (Talvivaaran internetsivut 2009).

## 2.2 Esiintymä

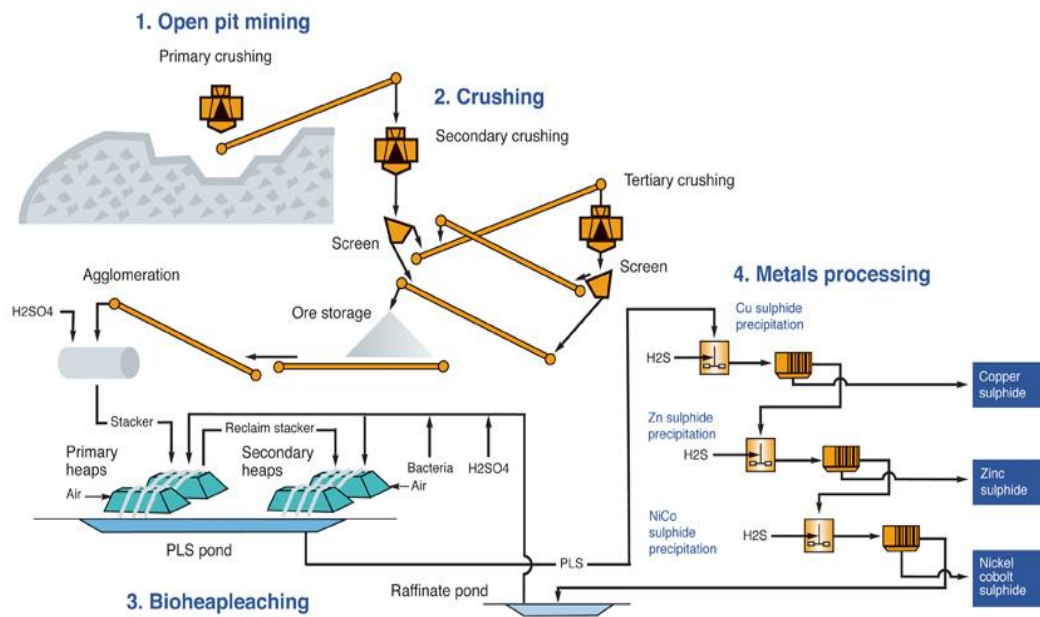
Talvivaaran esiintymään kuuluu kaksi erillistä mineralisaatiota, Kolmisoppi ja Kuusilampi, jotka ovat sekä kivilajiltaan että pitoisuuksiltaan samankaltaisia. (GTK:n internetsivut 2009) Kuusilammen ja Kolmisopen malmiesiintymät sijaitsevat pohjois-eteläsuuntaisen noin 2000 miljoonaa vuotta vanhan Kainuun liuskejakson eteläosassa.

Kainuun liuskejakso koostuu alkuaan meren rannalle ja pohjaan kerrostuneista sedimenteistä, hiekoista, savista ja mutaliejusta. Nämä sedimentit esiintyvät tänä päivänä kivettyneinä kvartsiitteina, kiilleliuskeina ja mustaliuskeina. (Riekkola-Vanhanen 2008.) Tärkeimmät malmimineraalit ovat rikkikiisu, magneetikkiisu, sinkkivälke, pentlandiitti ja kuparikiisu. Niiden isäntäkivenä on merijatulimuodostumaan kuuluva sulfidi- ja grafiittirikas mustaliuske. (Väliraportti, GTK 1979.) Kuusilammen ja Kolmisopen esiintymissä voidaan erottaa kolme mineralogista malmityyppiä: hienorakeinen malmi (pirotemalmi), sulfidi-breksia ja metakarbonaattipitoinen malmi. (Riekkola-Vanhanen 2008.)

Kolmisopen ja Kuusilammen monimetalli-malmiesiintymät on luokiteltu australialaisen JORC-koodin mukaisesti, ja niiden todettujen ja todennäköisten mineraalivarantojen yhteenlasketun määrän on arvioitu olevan 642 miljoonaa tonnia (12/2008) ja sisältävän keskimäärin 0,23 % on nikkeliä, 0,13 % kuparia, 0,02 % kobolttia ja 0,51 % sinkkiä. Malmin metallipitoisuus on suhteellisen alhainen, mutta malmi sopii hyvin bioliuotukseen, koska sen sulfidipitoisuus on korkea. (Talvivaaran internetsivut 2009.)

## 2.3 Tuotantoprosessi

Talvivaaran tuotantoprosessissa kuvion 1 mukaisesti on neljä päävaihetta: louhinta, murskaus, biokasaliuotus ja metallien talteenotto (MTO Esitys 05.03.2009.)

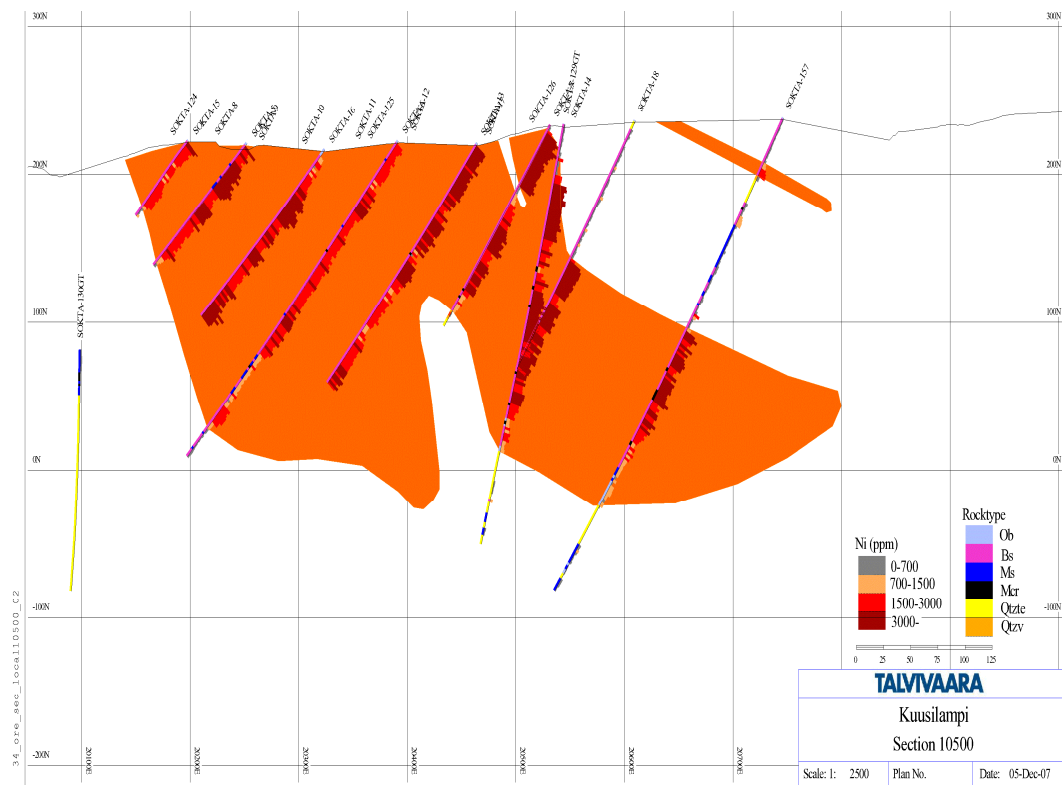


### KUVIO 1. Tuotannon prosessikaavio

(1. open pit mining = avolouhos, 2. Crushing = murskaus, 3. Bioheapleaching = biokasaliuotus, 4. metals processing = metallientalteenotto)

### 2.3.1 Louhinta

Talvivaaran louhintamenetelmäksi on valittu avolouhos, jonka louhintamääräksi on suunniteltu 15 miljoonaa tonnia vuodessa. Talvivaaran malmi sopii hyvin avolouhintaan, koska maapeite esiintymien päällä on ohut ja kuten kuviosta 2 havaitaan, esiintymien geometria on matala ja laakea, eli avolouhinnalle edullinen. Esiintymien sivukivi-malmi-suhde on alhainen, eli suurin osa louhitusta kivistä voidaan ottaa jatkokäsittelyyn. (Riekkola-Vanhanen 2008.)



KUVIO 2. Kuusilammen malmiesiintymän muoto

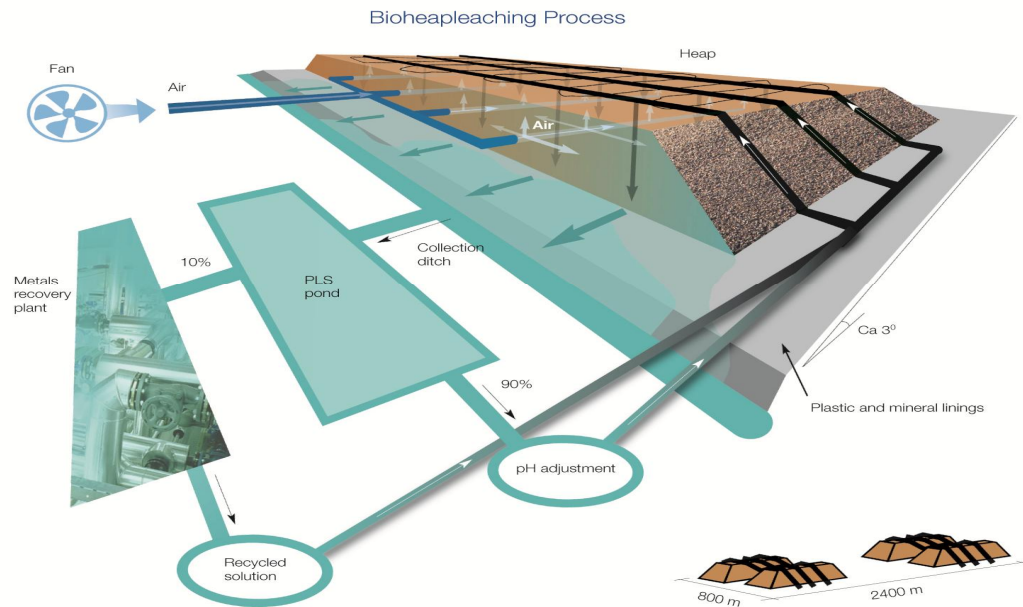
### 2.3.2 Murskaus ja agglomerointi

Louhoksesta tulevat kivet murskataan, kuvion 1 mukaisesti, kolmessa vaiheessa, kunnes murskeen raekoko on 80 prosenttisesti alle 8 mm. Murskauksen jälkeen, murske kuljetetaan liukuhihnalla agglomerointiin.

Agglomeroinnissa pyritään happaman PLS-liuoksen avulla kiinnittämään pienemmät malminpartikkelit isompien pinnalle, sekä alustamaan bioliuotusprosessin käynnistymistä kivissä. Agglomeroinnissa murskaa pyöritetään PLS-liuoksen kanssa rummussa ja näin pyritään muodostamaan tasakokoisia rakeita. Ilman agglomerointia kasa lajittuisi, jolloin liuotusliuos muodostaisi kasan sisään lammikoita, sekä kanavia, joita pitkin suuri osa liuotusliuosta kulkisi kasan läpi koskematta malmiin. Irronnut hienoaines myös tukkisi ilmastusputket, jolloin bakteerien toiminta heikkenisi. Agglomeroinnilla saavutetaan hyvä ilman ja liuoksen läpäisy kasassa, sekä tehokkaampi liuotus tulos tasaisemman kastelutuloksen ja kiivaamman bakteeritoiminnan seurauksena.

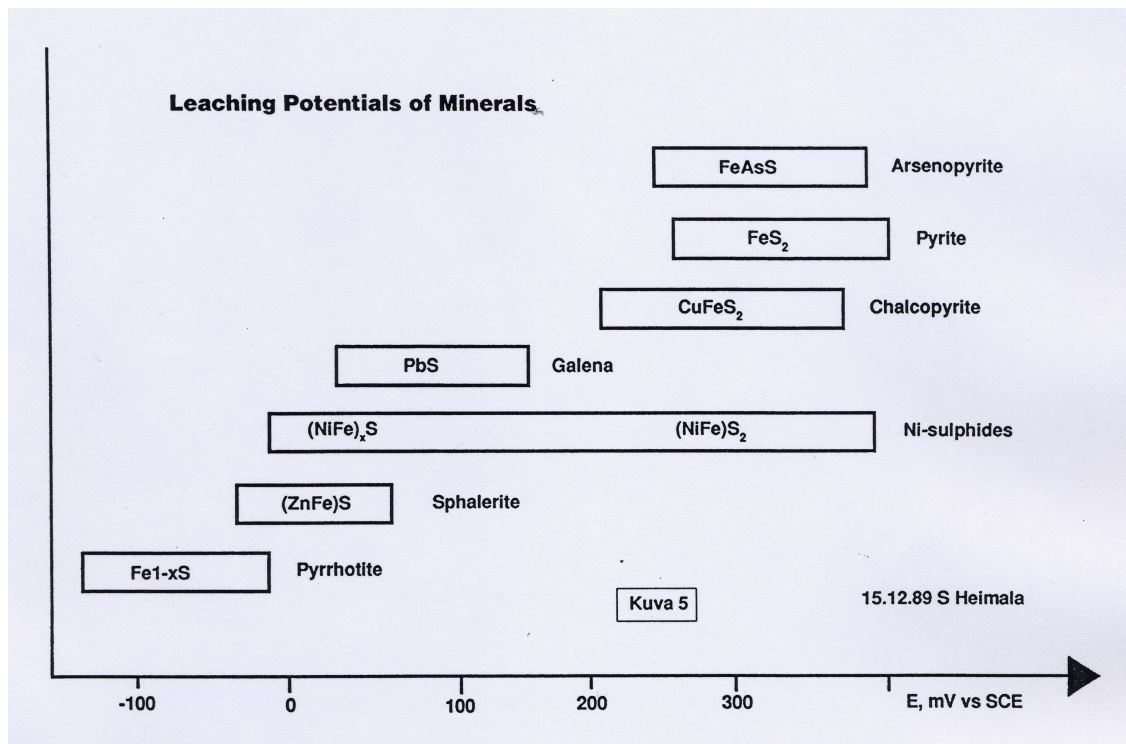
### 2.3.3 Biokasaliuotus

Agglomeroinnin jälkeen malmi kasataan neljäksi kymmenen metriä korkeaksi primääriliuotuskasaksi. Kasassa malmista liuotetaan metallit bioliuotukseksi kutsutun kuvion 3 mukaisen prosessin avulla. Bioliuotus on prosessi, jossa malmissa luonnostaan kasvavat bakteerit katalysoivat malmin sisältämän raudan ja rikin hapettumista saadakseen energiaa kasvuunsa, samalla malmin kiinteät metallisulfidit muuntuvat vesiliukoisiksi metallisulfaateiksi.



KUVIO 3. Talvivaaran bioliuotusprosessikaavio

Bioliuotuksessa käytetään mm. *Acidithiobacillus*- ja *Leptospirillum* -sukujen, rautaa ja rikkiä hapettavia autotrofisia bakteereita. Kiinnittyessään malmipartikkelin pintaan bakteeri muodostaa suojaan eksopolysakkaridikerroksen, jossa kemialliset reaktiot tapahtuvat. (Rawlings 2005.) Bakteerit saavat tarvitsemansa ravinteet malmikivistä sekä kasaan syötetystä ilmasta. Kasteluliuokseen laitetaan ainoastaan rikkihappoa, jotta kasan pH pysyisi bakteeritoiminnalle suotuisalla tasolla. Kasaan alustaan asennetun putkiston läpi puhalletaan alhaisella paineella ilmaa malmikasaan. Kasaa kastellaan PLS-liuoksella, jota kierrätetään kasaan läpi, kunnes liuoksen metallipitoisuus on riittävän suuri metallien talteenottoa varten. Metallin talteenottoon otetaan osa kiertävästä PLS-liuoksesta, joka täytyy korvata pH-säädetyllä vedellä. Malmassa olevat metallit liukenevat kuvion 4 mukaan liukenemispotentiaaliensa mukaisessa järjestyksessä sulfaatteina. (MTO Esitys 05.03.2009. 2009.)



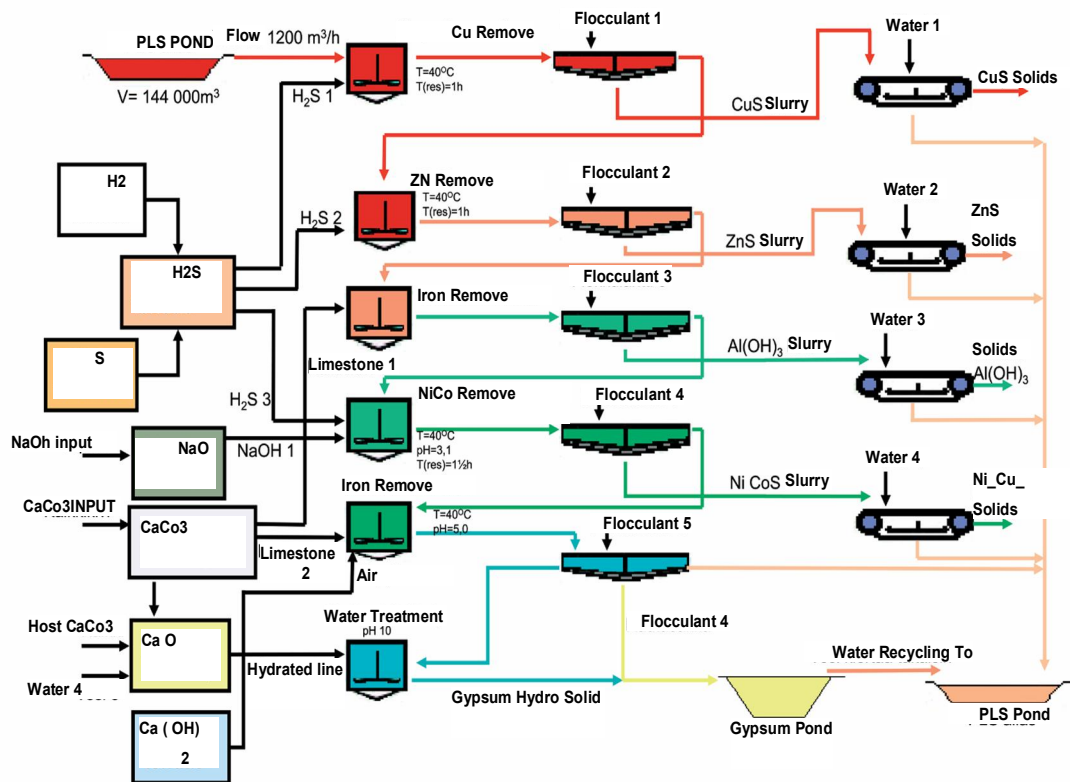
KUVIO 4. Mineraalien liukenemispotentiaali taulukko

Malmi siirretään puolentoista vuoden primääriliuotuksen jälkeen sekundäärikasalle, jossa kuparin ja kobolttin liuotus vielä jatkuu; samalla saadaan nikkelin ja sinkin liuotusta jatkettua mahdollisesti huonosti liuenneista kasan osista. Tällaisia kohtia ovat esimerkiksi kasan kaltevat reunat ja mahdolliset saostumat kasan sisällä. (Talvivaara June 2008. 2008.) Sekundäärikasa on myös liuotetun malmin loppusijoituspaikka, joka liuotuksen päätyttyä suljetaan ilmatiiviisti ja maisemoidaan. Primääriliuotusalustaa aletaan täyttää uudestaan sitä mukaa, kun liuotettua kasaa kuljetetaan sekundääriliuotuskasalle. (Talvivaaran internetsivut 2009.)

Prosessin vaatimat investoinnit ja käyttökustannukset ovat pienemmät kuin perinteisillä rikastus- ja sulatusprosesseilla, minkä lisäksi biokasaliuotus on niitä puhtaampi ja ympäristöystävällisempi teknologia (Talvivaaran internetsivut 2009).

### 2.3.4 Metallien talteenotto

Metallien talteenottoon otetaan kymmenen prosenttia kasalla kiertävästä PLS-liuksesta. Metallien talteenotossa toimii kaksi kuvion 5 mukaista linjaa, joissa metallit saostetaan sulfideina PLS-liuksesta. Ensimmäisessä vaiheessa on käytössä vain toinen linja, josta kuparin saostus on ohitettu, koska se liukenee vasta muiden metallien liuettua sekundääriliuotusvaiheessa. Toisessa vaiheessa lisätään tuotantokapasiteettia ottamalla toinenkin linja käyttöön sekä aloittamalla kuparin saostus ensimmäisessä linjassa. (MTO Esitys 05.03.2009. 2009.)



KUVIO 5. Metallien talteenottokaavio

Saostus tapahtuu rikkivedyn avulla reaktoreissa, jolloin vesiliukoinen metallisulfaatti muuttuu niukkaliukoiseksi metallisulfidiksi, joka saostuu liuoksesta. Metallisulfidisakan laskeutusta autetaan lisäämällä sakeutustusaltaisiin flokkulantteja. Tällöin pienet sakkahitukset kerääntyvät isommiksi flokeiksi ja ovat siten raskaampia, joten ne laskeutuvat nopeammin saostusaltaan pohjalle ja suotautuvat paremmin hihnasuodattimella. Hihnasuodattimelta sakka tippuu kuljetinhihnastolle, joka kuljettaa arvometallisakat tuotevarastoon. Kuljetinhihnastolta otetaan näytteitä kaupanäytteen muodostamista varten. Suodatuksen alite-vesi johdetaan takaisin PLS-kiertoon. (MTO Esitys 05.03.2009. 2009.)

### **3. NÄYTTEENOTTO MASSAVIRRASTA**

#### **3.1 Näytteenoton periaatteet**

Perusajatuksena oikein suoritettuna näytteenotossa on se, että jokaisella massavirran osalla on yhtä suuri todennäköisyys tulla kerätyksi näytteeseen ja olla mukana lopullisessa analyysissä. Muutoin näyte vääristyy helposti eikä ole enää edustava. Jos erotetaan näytteenotto/-käsittely ja näytteenanalysointi erillisiksi virhelähteikseen, aiheuttaa näytteenotto/-käsittely huomattavasti suuremman osuuden lopulliseen virheeseen. Mikään määrä laboratorioanalyysijä, olivat ne sitten miten tarkkoja hyvänsä, eivät voi korjata näytteenotossa tai -käsittelyssä tapahtuneita virheitä. Toisin sanoen epäedustavasti suoritettu näytteenotto tuottaa vääristyneitä näytteitä, joista tehtyjen analyysien tulokset ovat jo valmiiksi vääristyneitä, tätä asiaa ei voi korjata analyysin tarkkuutta lisäämällä. Tämän takia näytteenotossa ja käsittelyssä ennen analyysijä tulisi keskittyä virhelähteiden havaitsemiseen ja eliminointiin. (Holmes 2004, 72) Näytteenottoon ja käsittelyyn liittyviä ongelmia voi ratkaista vain, jos on ymmärrystä tutkittavan massan heterogeenisyydestä ja tietoa pää-virhelähteistä, sekä siitä miksi ne esiintyvät (Petersen, Minkkinen & Esbensen 2004, 7).



## 3.1 TOS (Theory of sampling)

### 3.1.1 TOS:in historia ja tarkoitus

1950-luvulla Ranskalainen kemisti Pierre Gy alkoi kehittää TOS teoriaansa, jolla voidaan tehdä täysin tieteellinen määrittely näytteenoton ja -käsittelyn oikeellisuudelle ja edustavuudelle. TOS-teoria kuvailee kaikki heterogeenisen materiaalin näytteenotossa ja käsittelyssä esiintyvät virheet ja antaa työkaluja virheiden arviointiin sekä minimoimiseen/eliminoimiseen. TOS yhdistää näytteenoton teknisen puolen (miten näyte otetaan massasta) ja tilastollisen puolen (miten näytteenoton kohteen heterogeenisyys luonnehditaan, miten näytteenotossa/käsittelyssä esiintyviä epävarmuuksia arvioidaan, sekä mitä johtopäätöksiä tuloksista voidaan tehdä). TOS:n avulla päästään käsiksi minkä tahansa heterogeenisen materiaalin näytteenottoon sekä määrittelemään sen edustavuutta. (Petersen ym. 2004, 8.)

TOS-teorian täydellinen toteuttaminen johtaa nopeasti huomattavan suureen matemaattiseen työhön, lähinnä siksi, että se kattaa koko näytteen kulkeman ketjun (prosessi, materiaalit, näytteenotto/käsittely laitteet yms.). Siitä huolimatta pelkkiä teorian antamia suuntaviivoja seuraamalla on mahdollista päästä hyviin lopputuloksiin. Alkuperäisessä analyysissään Pierre Gy linjaa seitsemän näytteenottoon ja käsittelyyn liittyvää virhettä, sekä syyt, mistä virheet johtuvat. Lisäksi Gy listaa seitsemän näytteenoton peruseriaatetta (SUO Sampling unit operations, tai PSP Practical Sampling Principles), joista voidaan valita kuhunkin näytteenotto- ja näytteenkäsittelytilanteeseen sopivimmat vaihtoehdot. Näytteenoton peruseriaatteita käyttämällä voidaan virheiden esiintymisen mahdollisuuksia vähentää ja vaikutuksia eliminoida. (Petersen ym. 2004, 11.)

### 3.1.2 Virheet ja niiden lähteet, sekä ratkaisut

Näytteenoton, -käsittelyn ja -analysoinnin kokonaisvirhettä kutsutaan globaalisti arviointi virheeksi (GEE Global Estimation Error). Tämä virhe käsittää periaatteessa kaikki virheet mitä voi ylipäättään olla. GEE jaetaan edelleen kahden virheeseen, joita ovat kokonaisvaltainen analysointivirhe (TAE Total Analytical Error), sekä kokonaisvaltainen näytteenkäsittelyn virhe (TSE Total Sampling Error).

TAE käsittää lopullisen näytteen analysoinnissa syntyvän virheen. TAE on yleensä hyvin hallinnassa, koska analyysilaboratorioissa pyritään parhaimpaan tarkkuuteen ja huolellisuuteen.

TSE käsittää kaikki materiaalin heterogeenisyydestä ja näytteenotto/-käsittelyprosessista aiheutuvat virheet. Kaikkiin näytteenotto ja -käsittely operaatioihin liittyvät kaksi perusvirhettä: perustavanlaatuisen näytteenottovirhe (FSE Fundamental Sampling error), sekä kasaantumis- ja lajittumisvirhe (GSE Grouping and Segregation Error). (Petersen ym. 2004, 11–12)

#### Oikean näytteenoton virheet

Näytteenä olevan materiaalin heterogeenisyys (näytteenä olevan materiaalin koko, muoto, tiheys, koostumus, partikkelikoko yms.) on yksin syyllinen FSE:stä, jota myös pidetään perustavanlaatuisimpana virheenä, eikä sitä voida täysin poistaa vaikka kaikki muut virhekomponentit pystyttäisiin eliminimaan. FSE:n vaikutus on pitkälti vakio, sitä voidaan muuttaa vain muuttamalla oleellisesti näyte-erän ominaisuuksia. Näyte-erän ominaisuuksien muuttaminen tapahtuu yleensä muuttamalla partikkelikokoa eli jauhamalla näyte-erä pienempään raekokoon. FSE on aina sitä pienempi, mitä pienempi raekoko on. FSE:n arvo voi saavuttaa nollan vain, jos koko erä on analysoitavana näytteenä tai erä on täysin homogeeninen. (Petersen ym. 2004, 15)

GSE liittyy sekä näytteenottoprosessiin että materiaalin heterogeenisyyteen, joka johtuu materiaalierän koostumuksesta ja raekokojakaumasta. GSE tulee merkitseväksi heti, kun kaikilla näytteessä olevilla osilla ei ole samaa mahdollisuutta päätyä lopulliseen näytteeseen. Käytännössä kaikilla erän osilla ei ole samaa mahdollisuutta tulla valituiksi, koska todellisuudessa suuresta massasta otetaan vain muutama näyte eikä näytteeksi oteta koko erää. Jos näytteeksi menevä massa on lajittunut ja näytteenottojärjestelmä suunniteltu huonosti, esiintyy näytteessä enemmän tietyn raekoon massaa kuin oikeasti pitäisi. Tästä johtuen näytteenotto tulisi suunnitella oikein ja näyte tulisi sekoittaa aina ennen näytteen jakamista. GSE:tä voidaan pienentää huolellisella sekoittamisella, muttei kuitenkaan kokonaan poistaa. (Petersen ym. 2004, 14)

Edellä kuvailut virheet ovat ns. oikean näytteenoton virheitä (CSE correct sampling error), joilta ei voi välttyä, koska ne ovat riippuvaisia materiaalin ominaisuuksista. Lisäksi on olemassa väärän näytteenoton virheitä (incorrect sampling error), jotka ovat seurausta oikean näytteenoton periaatteitten laiminlyönnistä. Toisaalta väärän näytteenoton virheet voidaan kokonaan eliminoida tai saada merkityksettömälle tasolle noudattamalla oikean näytteenoton periaatteita.

### **Väärän näytteenoton virheet**

Väärän näytteenoton (ISE Incorrect Sampling Errors) virheiksi luetaan IDE (Increment Delimitation Error), IEE (Increment Extraction Error) ja IPE (Increment Preparation Error).

IDE tulee merkitseväksi, kun näyte otetaan väärällä tavalla. Esim. kuljetinhihnalta ei oteta näytteeksi materiaalia koko hihnan leveydeltä tai näytteenottimen nopeus muuttuu näytettä otettaessa siten, että hihnan eri kohdilta tippuu eri määrä näytettä näytteenottimeen. (Petersen ym. 2004, 14–17.) IEE tulee merkitseväksi, kun näytteenotto on tehty oikein, mutta kaikki näytteenottimeen tarkoitettu massa ei päädy näytteenottimeen. Esim. näyte kimpoaa näytteenottimesta pois tai raskaammat ja kevyemmät partikkelit eivät osu näytteenottimeen. (Holmes 2004, 73.) IDE ja IEE voidaan saada hallintaan suunnittelemalla näytteenotin oikein, jotta se ottaa näytteen kattavasti koko linjan

alalta, eikä siihen pääse ulkopuolista materiaalia eikä sieltä kimpoa materiaalia pois. (Holmes 2004, 73)

IPE käsittää kaikki mahdolliset tapahtumat näytteenoton ja loppukäytön välillä. Esim. näyte kaatuu, kontaminoituu, käsittelyssä tapahtuu inhimillinen erehdys, kosteuspiitoisuus muuttuu tai näyte pilataan tahallaan yms.. Yleisesti voidaan todeta, että näytteen valmisteluvirhettä (IPE) ei voida käsitellä matemaattisesti, mutta siihen päästään käsiksi muilla tavoilla. (Petersen ym. 2004, 14–17.)

### 3.1.3 Seitsemän näytteenoton peruseriaatetta (SUO)

Seitsemän näytteenoton peruseriaatetta (SUO) antavat perussuuntaviivat näytteenottoprosessin edustavuuden varmistamiseksi. SUO-periaatteita noudattamalla voidaan virheitten vaikutuksia vähentää tai poistaa kokonaan. Usein riittää, että käyttää vain muutamaa, kyseiseen operaatioon soveltuvaa SUO:ta oikeassa järjestyksessä varmistamaan, että näyte jatkaa seuraavaan käsittelyprosessiin virheettömänä ja edustavana. (Petersen ym. 2004, 17.)

- SUO 1. Kartoitetaan ensin uuden, näytteeksi tulevan materiaalin heterogeenisyys.
- SUO 2. Sekoitetaan (homogenisoi) ennen näytteen jatkokäsittelyä.
- SUO 3. Käytetään yhdistävää näytteenottoa, sen sijaan että keskittyisit yksittäisen näytteen massa.
- SUO 4. Käytetään ainoastaan edustavaksi luokiteltuja menetelmiä näytteen massan vähentämiseen.
- SUO 5. Murskataan (pienennä partikkelikokoa) aina, kun on tarpeellista.
- SUO 6. Suoritetaan variografinen analyysi materiaalin heterogeenisyydestä 1D prosessista (esim. massa liukuhihnalla)

SUO 7. Mikäli mahdollista, muutetaan 2-D ja 3-D materiaalit 1-D muotoon.  
(esim. kasa liukuhihnalle)

Kaikissa näytteenoton vaiheissa näytteen edustavuus tulisi varmistaa noudattamalla näytteenottovälineisiin liittyviä sääntöjä ja TOS-teorian toimintatapoja. Näin toimimalla eliminoidaan väärän näytteenoton virheet ja samalla taataan kaupanäytteitten valmistus ilman systemaattisia virheitä.

## **3.2 Näytteenotto**

### **3.2.1 Näytteenoton merkitys**

Yleensä näytteenottaminen ajatellaan pelkästään jonkun purkin täyttämiseksi kasan reunasta ja sen toimittamiseksi laboratorioon analyysijä varten. Tällainen käsitys varmistaa, että näytteenoton kohteena olevan materiaalin ominaisuuksia ei tunneta tarkasti, eikä tutkittavasta materiaalista saada täyttä hyötyä. Vaikka näytteen ottaminen tulisi maksamaan hieman enemmän oikein toteutettuna, kannattaa se tehdä, koska silloin materiaalin ominaisuudet voidaan selvittää ja massan täysi potentiaali saadaan hyödynnettyä. Karkeasti voidaan sanoa, että kun materiaalista tiedetään tarkasti mitä siinä on, voidaan siitä saada täysi hinta takaisin.

### **3.2.2 Näytteenotto hetki**

Näytteenottohetki materiaalivirroista, tapahtui se sitten mekaanisesti tai manuaalisesti, voidaan määritellä joko massan tai ajan perusteella. Tämä täytyy ottaa huomioon näytteenottojärjestelmää suunniteltaessa ja ennen näytteenottoa. Materiaalivirta jaetaan yhtä suuriin osuuksiin ja ennalta suunniteltu määrä näytteitä otetaan virrasta joko tasaisin välein tai satunnaisesti jokaisen massa- tai aikavälin puitteissa. (ISO/CD 12743, 18–21.) Jos systeemissä on jaksotaista vaihtelua, esim. kosteus muuttuu tasaisin väliajoin, on satunnaisesti massa tai aikajakson puitteissa otettu näyte edustavampi kuin tasaisin välein otettu näyte. Satunnaisesti otettu näyte vähentää materiaalin ominaisuuksien

vaihtelujen aiheuttamaa satunnaisvirhettä, koska satunnaisesti otettu näyte ei seuraa prosessin muutoksia. (Holmes 2004, 76.)

Massan perusteella otetut näytteet tulisivat olla lähes samanpainoisia, jotta niistä voitaisiin tehdä yhdistetty näyte ilman, että jokainen näyte jaettaisiin erikseen eränäytteeseen. Kun näytteiden massojen variaatio on pienempi kuin 20 %, voidaan näytteet yhdistää ilman jakamista. Ajan perusteella otettujen näytteiden massat tulisivat olla suhteessa linjalta tulevan massan virtausnopeuteen. (ISO/CD 12743, 21.)

### **3.2.3 Reunaehdot näytteenottimen suunnittelulle**

Paras tapa ottaa näytettä liikkuvasta massavirrasta on sijoittaa oikein suunniteltu näytteenotin kuljetinhihnan poistopäähän, jossa massa tippuu esim. varastosiiloon tai toiselle kuljetushihnalle. Edustava näyte voidaan ottaa ottamalla näyte koko putoavan massavirran poikkileikkauksen alueelta. Tällöin näytteenotosta riippuvat IDE- ja IEE-virheet saadaan eliminoiduksi. (Holmes 2004, 76)

TOS antaa seuraavia reunaehtoja näytteenottimen suunnittelulle:

1. Näytteenottimen täytyy kerätä näyte koko massavirran poikkileikkauksen alalta, siten että se liikkeensä alussa ja lopussa on kokonaan pois massavirrasta.
2. Näytteenottimen on tyhjennyttävä kokonaan ilman, että tapahtuu takaisinvirtausta, ylivuoroja tai tukoksia. Näytteenottolaatikon tilavuuden tulisi olla sellainen, että siihen voidaan ottaa kaksi näytettä.
3. Tahmaisille tai märille materiaaleille voidaan käyttää polyetyleenivuorattua näytteenotinta. Vuorauksena voidaan käyttää esimerkiksi pussia, joka voidaan näytteenoton jälkeen nopeasti sulkea. Tällöin vältetään virheeltä massan kosteutta määritettäessä.
4. Näytteenottimen täytyy kohdata tippuva massavirta tasossa tai kaaressa joka on kohtisuoraan massavirran liikerataa vastaan.
5. Näytteenottimen suuaukon tulee olla vähintään kolme kertaa suurimman raekoon kokoinen. Kuitenkaan suuaukko ei saa olla pienempi kuin 10 mm. Näytteenottimen suuaukon leveydeksi valitaan suurempi 10 mm:n ja kolme kertaa suurimman raekoon väliltä.

6. Näytteenottimen nopeus saa olla korkeintaan 0,6 m/s, jotta vältetään näytteenottovirheeltä. Näytteenotto nopeutta voidaan nostaa jos näytteenottimen suuaukon leveyttä kasvatetaan, kuitenkin nopeus ei saa ylittää 1,2 m/s.
7. Näytteenottimeen ei saa päästä muuta ainesta kuin näytettä. Kun näytteenotinta ei käytetä, siihen ei saa päästä mitään materiaalia (esim. pöly tai vesi).

### **3.3 Näytteenkäsittely**

#### **3.3.1 Näytteen käsittelyn merkitys**

Näytteenkäsittely kattaa näytteen kuivaamisen, jakamiset, jauhamiset, sekoittamiset ja yhdistämiset. Näytteenkäsittelyn tarkoituksena on yhdistää linjalta otetut näytteet eränäytteeksi, sekä pienentää näytteiden massaa eränäytteestä laboratorionäytteeksi, tai kaupanäytteeksi, joka sitten analysoidaan. Näytteenkäsittelyä ohjaavat näytteenoton peruseriaatteen SUO 2-5. SUO periaatteita seuraamalla voidaan näytteiden edustavuus säilyttää kun niiden massaa pienennetään.

#### **3.3.2 Näytteen murskaus**

SUO 5. kertoo, että näytteen partikkelikokoa tulee pienentää aina kun se on tarpeellista, eli aina ennen sekoittamista ja jakamista. Näytteen raekoon pienentämisellä pyritään eliminoimaan FSE ja GSE virheitä, pienempää raekokoa on myös helpompi sekoittaa ja jakaa.

#### **3.3.3 Näytteen jakaminen**

Näytteenotto linjalta on usein suurin toiminto käsiteltävän näyttemäärän vähentämiseksi, mutta silti tuloksena on usein liian suuri määrä näytettä käytettäväksi analyysiin, joten näytteiden massaa täytyy edelleen pienentää. Näytteen massan pienentämiseksi on kehitetty laitteita, joiden avulla voidaan luotettavasti ja edustavasti vähentää näytteen massaa. (Petersen ym. 2004, 20) L. Petersen ja muut käyvät läpi julkaisussaan, Theory of sampling, näytteen

jakamiseen soveltuvia laitteita ja menettelyjä, sekä laittaa ne kuviossa 6 paremmuusjärjestykseen edustavuuden mukaan. Julkaisun perusteella olen valinnut kolme jakotapaa jatkokäsittelyyn:

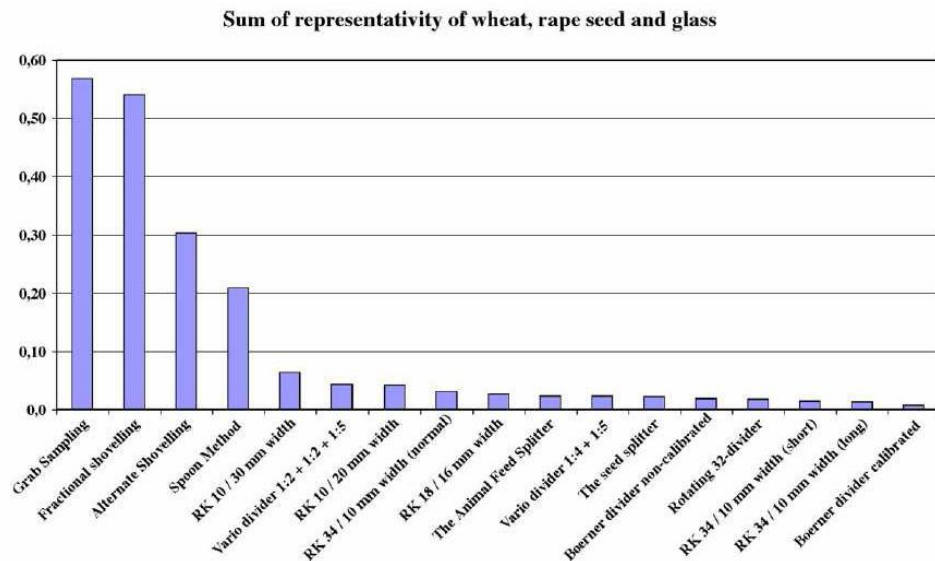


Fig. 13. Pooled representativeness (wheat, rape seed and glass). Representativeness should be as low as possible, cf. Eq. (1) above. Higher sums thus mean lower reliability ( $r_e^2 = m_e^2 + s_e^2$ ).

## KUVIO 6. Näytteenjakomenetelmien edustavuus taulukko

(korkea pylväs vastaa huonompaa edustavuutta). Rotating divider = Pyörivä jakaja, Splitter = Kouru jakaja, Spoon Method = Jako lusikoimalla.

### 1. Pyörivä jakaja

Pyörivässä jakajassa näyte kaadetaan erilliseen syöttölaitteeseen, joka syöttää näytteen jakolaitteeseen joko täristämällä tai liukuhihnalla. Jakolaitteessa on pyörivä tarjotin jossa on näytekennoja tai jakajassa on kuiluja, jotka pyörivät ja johtavat näytteen eri astioihin. Joissain malleissa pyörivän kuilun leveys on säädettävissä, jolloin voidaan tarkemmin säätää jaon suuruutta.



## 2. Kourujakaja

Kourujakaja on jakolaite, jossa näyte kaadetaan rinnakkaisten rakojen läpi. Raot ovat koko jakolaitteen pituiset ja vähintään kolme kertaa suurimman raekoon levyiset. Jakolaitteen raot johtavat vuorotellen eri puolille jakolaatikkoa. Kourujakajassa voi olla yksi, tai useampia jakolaatikoita. Laitteen jakolaatikko jakaa näytteen aina kahteen osaan, näin ollen neljännen laatikon jälkeen näytteestä on jäljellä 16 osa.

## 3. Jako lusikoimalla

Jako lusikoimalla tapahtuu muodostamalla näytteestä isompi keko ja lusikoimalla keon eripuolilta pienempiin kekoihin. Lusikointi menetelmää käytetään lähinnä laboratoriossa pienillä näytemäärillä ja raekoon ollessa pieni. Lusikointimenetelmä soveltuu ainoastaan laboratoriokäyttöön, koska suurella raekoolla ja näytemäärällä keon muodostus voi lisätä lajittumista.

### 3.3.4 Näytteen sekoittaminen

Näytteen edustavuuden säilymistä voidaan huomattavasti parantaa sekoittamalla näyte ennen seuraavaa näytteenkäsittelyvaihetta. Sekoittaminen on erityisen tärkeää, kun monta eri näytettä yhdistetään, esimerkiksi eränäytteeksi. Huolellisesti sekoitetun näytteen edustavuus säilyy myös jakamisen jälkeen. Sekoittaminen voidaan suorittaa mekaanisilla sekoitin-laitteilla esim. pystyakselinsa ympäri pyörivällä astialla vrt. maalisekoittaja. Sekoittamiseen voidaan käyttää myös kouru- tai pyörivää jakolaitetta, tällöin näyte ajetaan vähintään kolme kertaa jakolaitteen läpi aina yhdistäen jaetut osat. Hyvin suunnitellussa näytteenkäsittelyssä näytteen sekoittamisen tarve on minimoitu. (ISO/CD 12743, 40)

### **3.3.5 Näytteen seulonta**

Ennen lopulliseksi näytteeksi jakamista, viimeisen jauhamisen jälkeen, näyte seulotaan. Seulonnalla varmistetaan, että jauhaminen on onnistunut ja näyte on raekooltaan halutuissa rajoissa. Jos seulonnassa jää seulaan sakkaa, eli seulan ylitettä, ajetaan se uudestaan myllyn läpi ja seulotaan vielä kerran. Jauhamista ja seulontaa jatketaan kunnes näytteen raekoko on kauttaaltaan halutuissa rajoissa. (Wasén 2007)

## **3.4 Näytteen analyysit**

Kauppanäytteeksi jaon jälkeen näytteen massa on noin 200 g ja raekoko alle 200 µm. Kauppanäyte on suljettu muovilla vuorattuun alumiinipussiin, joka kuumasaumataan. Suljettu pussi on valmis kauppanäyte, joka voidaan antaa laboratorioon analysoitavaksi. Näytteen nikkelpitoisuus määritetään dimetyy-  
liglyoksiimisaostuksella gravimetrisesti, sekä suodosliuoksista AAS-  
menetelmällä. Näyte on pyritty saamaan mahdollisimman edustavaksi ana-  
lyysejä varten.

### **3.4.1 Kosteuden määrittäminen**

Kosteuden määrittäminen oikein on varsin haastavaa, koska massan kosteus voi muuttua paljonkin näytteenottohetken ja kosteusanalyysin välissä. Kosteutta voi haihtua näytteestä tai kosteutta voi tulla näytteeseen ulkopuolelta. Kosteuspitoisuus voi muuttua jopa suljetussa astiassa, koska astian sisälle tiivistynyttä kosteutta on hyvin hankala sekoittaa takaisin näytteeseen. (Holmes 2004, 81.) Kosteusanalyysiin menevä näyte tulisi sulkea vedenpitävään astiaan tai pussiin. Asia on suljettava siten, että näytteen ympärille jää mahdollisimman vähän vapaata ilmatilaa, johon kosteus voi haihtua. Astian nopealla ja huolellisella sulkemisella voidaan vähentää kosteusanalyysin, näytteenvalmisteluvirhettä (IPE). Näyteastia on toimitettava viipymättä laboratorioon, jossa näyte punnitaan ja kosteusanalyysi aloitetaan mahdollisimman nopeasti näytteen saavuttua. Näin edelleen estetään näytteen kosteuden muuttumista ennen analyysiä. Kosteusnäytettä ei saa jakaa tai murskata ennen

kosteuden määrittämistä, koska kosteuspitoisuus voi muuttua ratkaisevasti.  
(ISO/CD 12743, 51.)

### Työn suoritus

Kosteus määritetään standardissa ISO 10251 määritetyllä tavalla (ISO/CD 12743, 51). Ensin näyte punnitaan, jolloin saadaan näytteen märkápaino, punnituksen jälkeen näyte laitetaan uuniin ja sitä kuivataan 105 °C:ssa, kunnes sen massa ei enää muutu, eli kun vakiopaino on saavutettu. Kuivauksen jälkeen näyte punnitaan vielä kerran, jotta saadaan näytteen kuivapaino. Näytteen märkä- ja kuivapainon avulla määritetään näytteen kosteusprosentti kaavalla 1. Erän kosteusprosentti määritetään kaikkien erästä otettujen näytteiden kosteusprosenttien painotettuna keskiarvona kaavalla 2. (Nygård 2009.)

$$K_n = 100 - \left( \frac{D_w}{W_w} \cdot 100\% \right) \quad (1)$$

$K_n$  = Näytteen kosteusprosentti

$D_w$  = Näytteen kuivapaino

$W_w$  = Näytteen märkápaino

$$K_e = \left( \frac{\sum_{i=1}^n W_{p_i} K_{n_i}}{\sum_{i=1}^n W_{p_i}} \right) \quad (2)$$

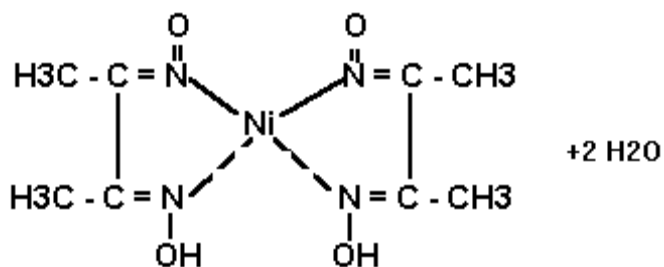
$K_e$  = Tuote-erän kosteusprosentti

$K_n$  = Näytteen kosteusprosentti

$W_p$  = Näytteen massaprosentti osuus

### 3.4.2 Nikkelin määrittäminen

Kauppanäytteen nikkelpitoisuus määritetään gravimetrisesti dimetyyliyglyoksiimisaostuksella (Liite 1). Mittauksen tarkkuutta lisätään analysoimalla suodosliuokseen jäävä nikkeli AAS-menetelmällä (Atomi Absorbtio Spektrofotometri). (Heikkinen 2008.) Nikkeli muodostaa ammoniakkipitoisessa liuoksessa dimetyyliyglyoksiimin kanssa kuvion 7 mukaisen liukenemattoman kompleksiyhdisteen



KUVIO 7. Nikkelidimetyyliyglyoksiimikompleksi

ennen saostusta analyysiä haittaavat aineet kuten rauta, pii, kupari, alumiini, rikki ja kromi on saatettu liukeneviksi yhdisteiksi, tällöin vain nikkeli-dimetyyliyglyoksiimikompleksi saostuu ja on suodatettavissa.

Työn suoritus (ks.Liite 1) alkaa NiCoS-näytteen liuottamisesta. Näytteen liuottamisessa käytetään happoliuotusta, liukenematta jääneet osat suodatetaan ja suodatinpaperille jääneestä osasta tehdään natriumperoksidi sulate, joka edelleen liuotetaan. Sulatteen nikkelpitoisuus määritetään AAS:lla. Liuoneesta näytteestä pipetoidaan 10 ml dimetyyliyglyoksiimi-saostukseen. Saostuksessa näyte tehdään emäksiseksi ammoniakilla ja liuos lämmitetään 80 °C ennen dimetyyliyglyoksiimin lisäystä. Dimetyyliyglyoksiimin lisäyksessä näyteliuos muuttuu kirkkaasta punaiseksi sakan muodostuessa. Saostuksen annetaan jatkua tunnin ennen sakan suodatusta. Suodatuksessa suodotetaan talteen eri astiaan ja paperille jäänyt sakka liuotetaan voimakkaalla hapolla samaan astiaan, josta se oli suodattimelle kaadettu. Saostus suoritetaan toisen kerran samoin kuin ensimmäisellä kerralla.

Ensimmäisessä suodatuksessa sakka puhdistuu epäpuhtauksista, joten kun toinen suodatus tapahtuu punnitulle sintterille, saadaan varmempi analyysituloksena. Suodatuksessa talteen otettu liuos, eli ns. häntäliuos, analysoidaan AAS-menetelmällä. Nikkelipitoisuus näytteessä lasketaan sintterille jääneen sakan massan, sekä sulatteen ja häntäliuoksen AAS-tulosten perusteella. (Heikkinen 2008.)

Nikkelipitoisuus määritetään hitaalla dimetyylyglyoksiimi menetelmällä, koska se on huomattavasti tarkempi tapa verrattuna ICP-ajoon. Dimetyylyglyoksiimi analyysissä virherajana on 0,2 % ja ICP-ajossa 6 %. Esim. Jos nikkelin analysoitu pitoisuus olisi 43,0 % todellisen pitoisuuden ollessa 43,5 %, eroa 1000tn toimitukselle tulisi 60 000 \$ (jos nikkelin hinta 12 000\$/tn). (Nygård 2009.)

### 3.4.3 Koboltin määrittäminen

Koboltti analysoidaan NiCoS-sakasta liuottamalla näyte samoin kuin nikkeli-analyysissä (Liite 1). Liuottamisen jälkeen näyte laimennetaan mittapulloon, josta pipetoidaan näyte ICP-OES (Inductively coupled plasma-optical emission spectrometer) – analyysiä varten.

## 4 NÄYTTEENOTOSTA TALVIVAARASSA

### 4.1 kaupanäyte

Kaupanäyte on myytävää sulfidisakkaa edustava näyte, jonka ominaisuuksien perusteella määritellään hinta toimitukselle. Kaupanäyte on käytännössä edustava pussillinen näytettä, josta sulfidisakan myyjä ja ostaja mittaavat erää edustavat ominaisuudet. Mittausten jälkeen erän hinta määräytyy sakkaerän metallipitoisuuden, kosteuden sekä vallitsevan markkinahinnan perusteella. Jos myyjä ja ostaja saavat kaupanäytteestä ristiriitaisia tuloksia, voidaan kaupanäyte lähettää eroanalyysilaboratorioon, joka tekee analyysin kaupanäytteestä ja määrää erästä maksettavan hinnan. Kaupanäytteen näytemäärä on n. 1,2 kg, joka jaetaan neljään pussiin a' n. 300 g. Kaupanäytepusseis-

ta kaksi jää myyjälle, yksi menee ostajalle ja yksi on varalla tuomarilaboratoriota varten. Myyjän pusseista toinen analysoidaan ja toinen on varalla.

Näytteen edustavuudella on kaupanäytteenotossa ratkaiseva merkitys. Yleensä mitattavana joukkona on erittäin suuria materiaalmääriä, luokkaa  $1 \cdot 10^5$  kg, kaupanäytekoko on puolestaan luokkaa 1 kg. Jotta erittäin suuresta massasta voidaan tarkasti sanoa, mitkä sen ominaisuudet ja koostumus ovat, on materiaalista otettava paljon näytettä. Näytemäärän kokonaismassa kasvaa hyvin nopeasti, mikäli näytteenottokertoja lisätään. Tästä johtuen näytteen massaa on pienennettävä lopulliseen analyysiin jakamalla kuljettimelta otetut primäärinäytteet ja muodostamalla yhdistettyjä näytteitä. Suuren näytemäärän käsittely laboratoriossa on vaikeaa ilman näytteen massan pienentämistä.

Näytteen edustavuuteen vaikuttaa näytteenottotapa, näytteenottotiheys, näytemäärä sekä näytteen jatkokäsittely. Näytteenoton jälkeen näytteen edustavuuteen vaikuttaa näytteiden kuivatus/kosteuden määrittäminen, sekä näytteiden jakamiset, jauhamiset ja sekoittamiset ennen halutun näytemäärän n. 1,2 kg saavuttamista.

Talvivaaran tapauksessa näytemäärä pienenee hihnalta otetusta noin sadasta kilosta (100 kg) noin yhteen kiloon (1 kg). Suuret näytemäärät pakottavat tekemään valintoja, ja vähentämään käsiteltävän näytteen määrää lähes aina ennen näytteelle tehtävää operaatiota, aina linjalta otetusta näytteestä viimeiseen kaupanäytteeksi jakamiseen asti. Suuret näytemäärät, valinnat ja massan väheneminen asettavat haasteen lopullisen kaupanäytteen edustavuudelle, koska jokaisessa näytteenkäsittelyvaiheessa on mahdollisuus muodostua isoja virheitä. Oikein valmistellussa kaupanäytteessä mahdolliset virhelähteet on huomioitu ja virheitten muodostumismahdollisuudet sekä vaikutukset minimoitu.

## 4.2 Miten näytteenotto ja käsittely oli ajateltu toteuttaa

Laskeutunut sakka syötetään suodatushihnalle, jolla sakkaa pestään ja kuivataan imusuodatuksella ja hinnan päässä olevan puristimen jälkeen sakka kaavitaan hihnakuuljettimelle. (MTO Esitys 05.03.2009. 2009.) Näytteenottopaikka on sijoitettu sen hihnakuuljettimen päähän, johon sakka tippuu suodatuksen jälkeen. Näyte otetaan automaattisella näytteenottolaatikolla, joka on vuorattu muovipussilla. Tavoitenäytemäärä on 6 kg. Näytteenottohetki määritetään konttiin pudonneen sakan massan perusteella (liite 3). Näytteenoton jälkeen näytteenkäsittelystä vastaava henkilö vaihtaa näytteenottolaatikon pussin, sekä merkitsee ja sulkee täyden pussin siten, että pussi on ilmatiivis. Näytepussit toimitetaan laboratorioon analysoitavaksi.

Laboratoriossa näytepussien sisältö kaadetaan taarattuihin kuivausastioihin märkäpainon määrittämiseksi. Punnitut kuivausastiat laitetaan uuniin @ 105 °C ja näytteitä kuivataan kunnes niiden massa ei enää muutu. Kun vakiopaino on saavutettu, kuivausastiat punnitaan näytteiden kuivapainon saamiseksi. Näytteiden kuiva- ja märkäpainojen perusteella määritetään myytävälle erälle sen kosteusprosentti.

Kuivauksen ja kosteuden määrittämisen jälkeen näytteet murskataan ja jaetaan omina näytteinään. Jakolaite jakaa näytteen haluttuun osaan esim. ottaa 10 % näytteestä erilleen jatkokäsittelyä varten. Jatkokäsittelyyn erotetut osat yhdistetään eränäytteeksi. Yhdistettyä näytettä sekoitetaan, kunnes voidaan olla varmoja, että näyte on sekaisin. Näytteen jakamisen ja jaettujen osien yhdistämisen jälkeen, käsiteltävänä näytemääränä on n.1,2 kg, joka menee kaupanäytteeksi. Näyte jauhetaan levymyllyssä, jonka jälkeen näytteen raekoko on alle 200 µm. Jauhettu näyte seulotaan, sekoitetaan ja jaetaan neljään osaan, jotka menevät pussitettaviksi. Pussitetut näytteet ovat virallisia kaupanäytteitä, joista määritetään erän ominaisuudet.

### 4.3 Näytteenotto ja -käsittelylaitteita Talvivaarassa

#### Näytteenottolaatikko

Ennen opinnäytetyön aloittamista oli tehtaalle hankittu kuvion 8 mukainen laatikkomallinen näytteenottojärjestelmä. Näytteenotin on suunniteltu kulkemaan edestakaisin massavirran läpi. Näytteenottolaatikko pystyy ottamaan 20 kg näytteen koko tippuvan massavirran leveydeltä, mikä on riittävä täyttämään TOS:in ehdot. Näytteenottolaatikon dimensiot ovat: leveys 800 mm x aukko 100 mm x syvyys 200 mm. Näytteenottolaatikko vuorataan muovipussilla jolloin kosteuden määrittämisen tarkkuus paranee.



KUVIO 8. Massannäytteenottolaatikko Talvivaarassa



## Myllyt

Laboratorioon on hankittu karkeamurskaimeksi kitamurskain, sekä kaksi Retsch-DM200 levymyllyä näytteen hienontamiseksi n. 200  $\mu\text{m}$  raekokoon. Kuvion 9 kitamurskaimessa on kaksi vastakkaisiin suuntiin pyörivää metallisylinteriä, joiden väliin jäävässä kidassa näyte murskautuu pienempään raekokoon. Raekoon on jäätävä kuitenkin riittävän suureksi, jotta sekoitus- ja jakovaiheissa pölyn muodostus olisi mahdollisimman vähäistä. Kitamurskainta käytetään näytteen kuivauksen jälkeen ennen muita näytteenkäsittely-toimenpiteitä.



KUVIO 9. Kitamurskain

Levymyllyssä näyte jauhetaan lopulliseen raekokoonsa ennen kaupanäytteen jakoa. Kuvion 10 levymyllyn on jauhettava näyte n. 200 µm raekokoon, koska näytteestä tehtävät laboratorioanalyysit vaativat näytteen liuottamista. Pienen raekoon omaava näyte liukenee helpommin.



KUVIO 10. Levymylly

## Jakolaite

Laboratorioon on hankittu kuvion 11 kaltainen Retsch PK1000 pyörivä jakaja, jossa on Retsch DR100 syöttölaite. Jakolaitteessa on säädettävä nielunleveys, joten jaon suuruutta voidaan säätää portaattomasti. Laite toimii siten, että ensin näyte kaadetaan syöttölaitteen silloon, josta se tärinän avulla syötetään jakolaitteeseen. Jakolaitteen sisällä on kartio, joka pyöriessään jakaa näytteen aukon suuruuden ja syötteen nopeuden mukaan hylkyyn ja yhteen näyteosaan. Hylkyosa menee laitteen alla olevaan astiaan, ja näyteosa jakokartion kyljessä olevaan purkkiin.



KUVIO 11. Jakolaite ja syöttöyksikkö

## Uuni

Kosteusanalyysiä varten on laboratorioon hankittu Sarlin 0350CX-EA-121218-20 kiertoilmauuni (Kuvio 12). Uunin sisällä on teline punnitusalustoille, jotta näytteitä mahtuisi uuniin mahdollisimman paljon. Tehokkaan lämmityksen aikaansaamiseksi uunissa on kiertoilmapuhallin, joka kierrättää ilmaa vastustilan kautta kuivattavien näytteiden ympärille.



KUVIO 12. Uuni

## 5 HAVAINNOT NÄYTTEENOTOSTA JA -KÄSITTELYSTÄ

### 5.1 Sakan kulkema matka

Näytteenottopaikaksi on valittu ensimmäisen hihnakuiljetimen pää, jolle sakka tippuu suoraan nauhasuodattimelta. Näytteenottopaikka sijaitsee materiaalin kulkureitin alkupäässä, ja kostealla massalla on vielä n. 100m kuljetinhihnaa kuljettavana ennen pakkauskonttiin päätymistään. Kuviot 13 ja 14 esittävät sakan kulkeman matkan kuljetin putken sisältä ja ulkoa. Kuljetinhihna on avoin koko matkan konttiin, lisäksi matkalla on kaksi pudotusta joissa massa tippuu kuljetinhihnalta toiselle.



KUVIO 13. Tuote kulkee suodatinhallista tuotevarastoon



KUVIO 14. Kuljetinhihna näytteenottoaikan jälkeen

Kulkiessaan avonaisessa tilassa, sakasta haihtuu kosteutta, mikä voidaan huomata kuljettaessa tuotevarastoon putkea pitkin, sekä suljetuista näytepusseista; Putken tuotehallinpuoleisessa päässä on kuumaa ja kosteaa. Suljettuihin näytepusseihin muodostuu huurua välittömästi, kun ne suljetaan. Näytteenottoaikan ja kontin pakkauspaikan välisen matka ollessa noin 100 m, voidaan olettaa, että sakka ehtii kuivua ennen konttiin päätymistään siinä määrin, että kosteuserolla alkaa olla rahallista arvoa. Pitkä suodatinhallin ja tuotevaraston välinen putki myös kuumenee aurinkoisella säällä, jolloin haihtuminen kiihtyy entisestään. Sakka kokkareiden pinnalle tulee uutta kosteutta kokkareiden sisältä, kun ne tippuvat kuljetin hihnalta toiselle. Kosteuden muuttuminen näytteenottoaikan ja sakan pakkauspaikan pitkän matkaeron takia, aiheuttaa systemaattisen virheen kosteus analyysiin.

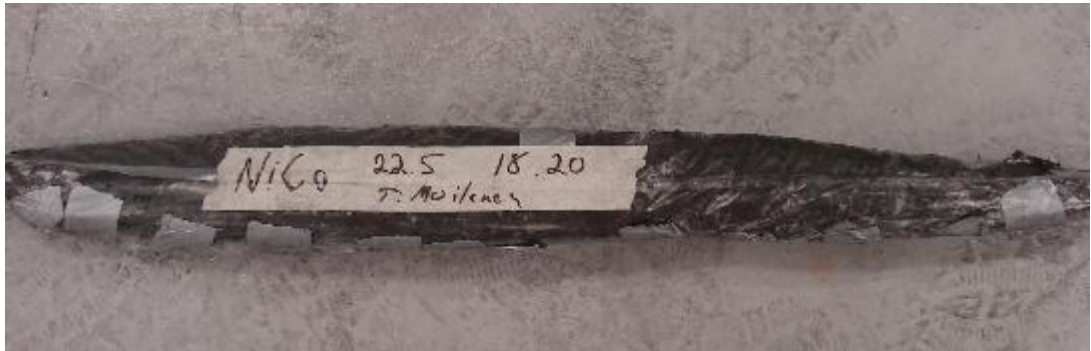


## 5.2 Näytteenottolaite

Näytteenottolaitteena toimii kuvion 15 mukainen näytteenottolaatikko. Näytteenottolaatikko kulkee tippuvan massavirran läpi tasossa, kattaen koko massavirran leveyden. Näytteenottolaatikko vuorataan muovipussilla, jotta sakkasaataisiin ulos laatikosta. Pussi suljetaan, kuten kuviossa 16 välittömästi, jotta sakan kosteus ei pääse muuttumaan ennen analyysijä.



KUVIO 15. Massannäytteenottolaatikko Talvivaarassa



KUVIO 16. Suljettu ja merkitty näytepussi

### 5.2.1 Näytteenotin

Kuvion 15 mukaista näytteenotinta käytettiin kahdessa ajojaksossa, primääri-näytteenottoon tuotetusta sakkavirrasta. Näytteenottomella pystyttiin ottamaan lukumääräisesti riittävä määrä näytteitä, mutta näytteiden laatu oli kyseenalainen. Näytteenottolaite sekä laatikko eivät vastaa kaikkia kappaleessa 2.2.2 näytteenottomelta vaadittuja ehtoja.

Näytteenotin kerää näytteen koko sakkavirran leveydeltä, mutta se ei poistu sakkavirrasta kokonaan liikkeensä lopussa, vaan jää osin tippuvan massavirran alle, jolloin näyte vääristyy.

Näytteenottolaatikkoon mahtuu juuri halutut n.6kg näytettä, mutta välillä tapahtuu ylivuotoa. Laatikkoon mahtuisi enemmänkin näytettä, mutta laatikko on muodoltaan matala ja leveä, joten reuna-alueet jäävät tyhjiksi ja keskusta täyttyä äärimmilleen.

Laatikon reunat ovat leveät, tällöin näytettä otettaessa sakkakokkareita jäi reunoille, kuten kuviosta 17 voidaan havaita. Laatikon liikkeessa massavirrassa, laatikon reunojen tulisi rajata selvästi, mikä partikkeli kuuluu näytteeseen ja mikä jatkaa liukuhihnalla konttiin. Näytteenottolaatikkoon on rakennettava terävät huulet, jolloin näyte erottuu selvemmin.



KUVIO 17. Sakkaa näytteenottolaatikon reunalla



Näytteenottolaatikon nopeus saa olla korkeintaan 0,6 m/s, ja nopeus ei saa muuttua näytteenottimen liikkeen aikana. Näytteenottolaatikkoa käytettäessä havaittiin, että nopeus on hitaampi liikkeen loppuvaiheessa. Tilannetta pahentaa vielä se, että laatikko pysähtyy massavirran alle, vaikka sen tulisi poistua massavirrasta liikkeen alussa ja lopussa. Palatessaan liikkeen alkuun, laatikko ei pysähdy aina samaan kohtaan, jolloin kuviossa 17 oleva tukipalkki haittaa pussin asettamista.

### **5.2.2 Näytteenottimen käyttö**

Näytteenottolaatikkoa käytettiin kytkimillä, joilla voitiin ajaa laitetta manuaalisesti niin usein kuin haluttiin. Tuotantomäärästä riippuen 6 kg:n näytemäärän saavuttamiseen tarvittiin jopa kolme ajoa. Näytteenottolaitetta voidaan ajaa myös automaattisesti, mutta se olisi vaatinut laitteen säätämistä tuotettavan massavirran suhteen, joten manuaalinen näytteenotto oli helpompi ratkaisu. Manuaalisella näytteenotolla varmistuttiin myös siitä, että näytepussi suljettiin välittömästi näytteenoton jälkeen.

### **5.2.3 Näytteenottoaikan ohjeistus**

Näytteenotto paikalle tehtiin ohjeistus, jotta kaikki ottaisivat näytteen aina samalla tavalla. Ohjeissa (liite 2) neuvottiin näytteenottaminen, pussin sulkeminen sekä näytteen tietojen merkitseminen pussiin. Ohjeistuksen tuloksena näytteitä saatiin kerättyä haluttu määrä muutamia poikkeuksia lukuun ottamatta.

### **5.2.4 Näytteenottotiheys**

Näytteenottotiheydeksi valittiin kolme kuuden kilon näytettä 15000 kilon kontista, tällöin näytteen edustavuus oli asiakkaan vaatimat n. 0,1 % kontin massasta. Näytteenotto suoritettiin massan perusteella käyttäen ositettua satunnaisotantaa. Kontin massa oli jaettu massaväleihin 2-5t, 7-10t, 12-14t, joiden sisällä näyte käytiin ottamassa. Näytteenottoon koulutettiin joukko operaattoreita, jotka suorittivat näytteenoton ohjeiden mukaisesti (liite 3)

## 5.3. Analyysit/näytteenkäsittely Talvivaarassa

### 5.3.1 Kosteus

Kosteusmittaus aloitettiin punnitsemalla näytteenkuivausastiat. Punnitsemisen jälkeen näytepusseja tyhjennettiin punnitusastiaan ja sakan märkätaino mitattiin, punnituksen jälkeen sakkalaatit laitettiin kuvion 18 uuniin vähintään 20 tunniksi. Kuivatuksen jälkeen sakkalaatit laitettiin telineeseen jäähtymään 20 minuutiksi, jonka jälkeen laatit punnittiin sakan kuivapainon määrittämiseksi.



KUVIO 18. Sakkaa kuivumassa uunissa

Sakkanäytteet toimitettiin näytteenkäsittelytilaan, kuvion 19 esittämälle lavalle odottamaan mittauksia. Näytteet pyrittiin käsittelemään mahdollisuuksien mukaan nopeasti, mutta kiireen ja suuren näytemäärän takia joidenkin näytteiden käsittely viivästyi. Seisoneissa näytepusseissa näkyi kosteutta tiivistyneenä pussiin.



KUVIO 19. Näytepusseja odottamassa jatkokäsittelyä

Koska näytepusseja oli teipattu, niitä oli vaikea avata ilman että pussi repeytyi. Helpommaksi tavaksi osoittautui pussin viiltäminen auki toisesta päästään ja sakan valuttaminen kuivausastiaan. Teipatut pussit pitivät hyvin kosteuden sisällään, eivätkä ne auenneet pusseja liikutellessa. Ennen pussin avaamista piti pussin sisäpintaan kiinnittynyt kosteus saada takaisin sakkain. Tämä onnistui rullaamalla pussia tasoa vasten ja pöyhimällä pussia. Rullaamalla kosteuden sai varsin hyvin pois pussin pinnasta.

Näytteenottajille oli ohjeistettu (liite 2), että pussi suljetaan rullaamalla sakalla loput pussista sakan ympärille. Näin suljettu pussi ei kuitenkaan ollut toimiva, koska sakalla oli vaikeaa saada pussia rullattua, näin pussiin jäi vapaata tilaa haihtuvalle kosteudelle. Rullattu pussi ei myöskään tyhjentynyt parhaalla mahdollisella tavalla, koska pussia leikattaessa pussi muodosti kerroksia joiden väliin sakkaa jäi, vaikka pussia ravisteli. Kun sakka oli saatu näyteastiaan, merkittiin näytteen tiedot ja näyteastian numero vihkoon, jotta tiedettiin, mikä näyte oli missäkin näyteastiassa.

Kuivauksen jälkeen osa sakanäytteistä oli vaihtanut väriä. Kuivatun sakan tulisi näyttää samalta kuin kuviossa 20, sakan tulisi olla kauttaaltaan tummaa ilman värieroja kokkareiden välillä. Kuvioista 21 voidaan havaita että osa näytteistä muuttui kuivauksen aikana. Kuvion 21 vaalea aines on ilmeisesti sulfaattiksi hapettunutta nikkelisulfidia. Asiasta ei ole täyttä varmuutta, koska vaaleaa ainesta ei erikseen analysoitu. Sakan värin muuttuminen silti viittaa hapettumiseen ja näin ollen näytteen massan muutokseen ja edelleen mahdolliseen virheeseen kosteusmittauksessa.



KUVIO 20. Kuivattua sakkaa



KUVIO 21. Sakka on mahdollisesti hapettunut kuivauksessa

Tuotetun sakan hinta määräytyy sen kosteuspitoisuuden ja nikkelpitoisuuden perusteella. Kosteuspitoisuus on tärkeää saada mitattua oikein, koska pienetkin virheet voivat aiheuttaa suuria rahallisia menetyksiä. Esimerkiksi. oletetaan, että 1000tn toimituserän kosteusmittauksissa on 1 % virhe, tämä tarkoittaa että sakassa on 10000kg liian paljon tai liian vähän vettä, tästä 10000kg:stä on nikkeliä noin 50 % eli 5000kg. 5000kg nikkeliä, jonka arvo on 12000\$/1000kg, maksaa 60000\$. Näin 1 % virhe on aiheuttanut 60000\$ menetyksen tai rahaa on tullut 60000\$ liikaa. Kosteuspitoisuus on pystyttävä määrittämään tarkasti, jotta yrityksen maine tavarantoimittajana säilyy. (Nygård 2009.)

## Vaaka

Kuivaustesteissä käytettiin kuvion 22 Mettler Toledo KCC 150 vaaka, jolla sakkoja punnittiin. Vaaka ilmoittaa painon gramman tarkkuudella, mikä on riittävä tarkkuus kosteusanalyysiin. Vaakaan liitettyyn näyttöyksikköön tallennettiin kaikkien punnitusalustojen painot, jotta näytteitä voitiin punnita välittämättä edellisestä punnituksesta. Ilman tätä ominaisuutta kosteuden määrittäminen tarvittavassa mittakaavassa ei onnistuisi. Vaa'an näyttöyksikkö tulostaa haluttaessa punnitustulokset kuitille, tällöin märkäpanoja punnittaessa näytteen tiedot ja näyteastian tiedot voidaan yhdistää, kuivapainoja mitattaessa riittää pelkästään näyteastian nimen kirjaaminen kuittiin.



KUVIO 22. Vaaka

Näytteitä punnittaessa havaitsin, että vaaka on melko hidas käyttää, koska astioiden taarojen etsiminen koneelta vei aikaa. Vaaka antoi välillä väärän näyteastian taaran, esimerkiksi tilanteessa, jossa halusin näyteastia N2 taaran, antoi vaaka astian N20 taaran. Taarojen ero voi aiheuttaa virheen kosteustulokseen. Vaa'an käyttö, sekä punnituksen varmuus paranisi, jos kaikki punnitusastiat olisivat samanpainoisia. Näytetietojen kirjaaminen helpottuisi, jos ei olisi pakko käyttää näyttöyksikköä tietojen syöttämiseen.



### 5.3.2 Jauhatus

#### Kitamurskaimen käyttö

Kitamurskainta (kuvio 23) käytettiin hienontamaan kuivattua sakkaa raekokoon, joka oli riittävän pieni levymyllyyn, mutta kuitenkin niin suuri, että sakka pölyäisi mahdollisimman vähän näytettä jaettaessa. Kuivattu sakka kaadettiin murskaimen suppiloon, josta se valui kahden vastakkaisiin suuntiin pyörivän telan välistä, murskaimen alle sijoitettuun muovipussiin. Muovipussi oli tuettu kuvion 23 mukaisella järjestelyllä, jotta se ei vuotanut täytön aikana, pussi tiivistettiin runkoa vasten o-renkaalla pölyn vähentämiseksi.

Murskain havaittiin sopivaksi näytteitten jauhamiseen, koska näyte murskautui nopeasti ja murskaustulos oli riittävän vähän pölyävää. Murskaimen käyttöä haittasi sen korkeus, minkä takia näytteen kaataminen kitaan oli hankalaa, sekä kova kitinä, joka johtui ilmeisesti telojen laakereihin joutuneesta sakasta.



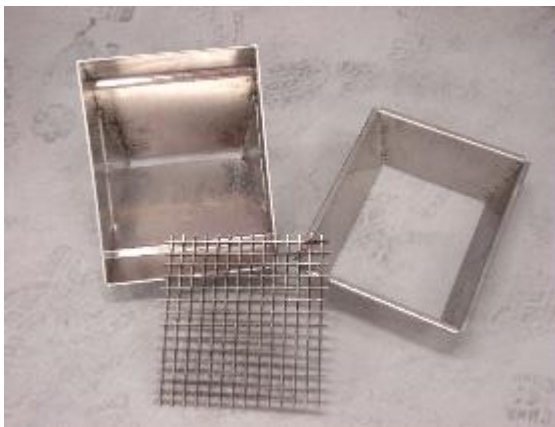
KUVIO 23. Kitamurskain

## Suppilon parannukset

Murskainta testattaessa havaittiin, että suppilo tukkeutuu helposti, sekä on vaikeasti puhdistettava. Suppilo oli valmistettu noin 6mm paksusta raudasta ja oli melko painava. Huono suppilo päätettiin suunnitella uudestaan (Liite 4) ja vanha suppilo korvattiin kuvion 24 mukaisella suppilolla. Uuden suppilon runko ja lieve ovat alumiinia ja ritilä on ruostumatonta terästä. Materiaalivalinnoilla ja uudelleen suunnittelulla saavutettiin keveämpi ja helppokäyttöisempi rakenne (kuvio 25), alumiini suppilo oli myös liukkaampi, jolloin se tyhjeni paremmin.



KUVIO 24. Murskaimen suppilo



KUVIO 25. Suppilo osina (runko, ritilä, ja kaulus)



### 5.3.3 Levymylly

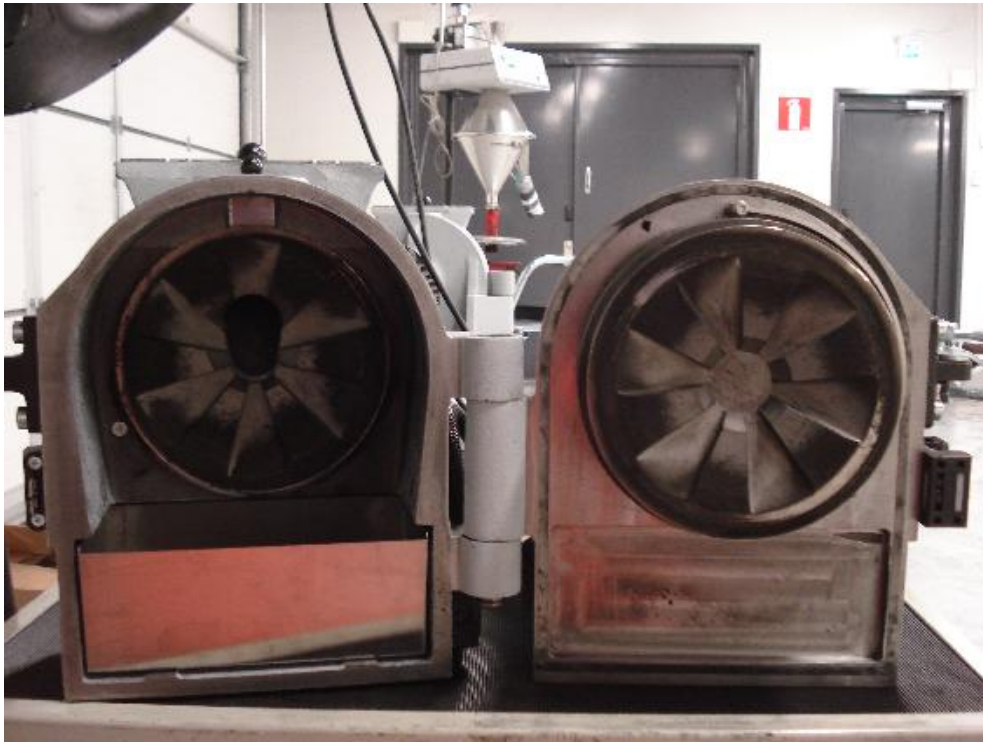
Levymyllyllä pyrittiin jauhamaan jaettu näyte raekokoon alle 200 µm. Levymyllyn leukoja oli säädettävä rakotulkin avulla, jotta kita olisi korkeintaan 200 µm levyinen. Leukojen säädön jälkeen mylly tuotti oikeanlaista jauhetta jatkokäsittelyä varten. Myllyn nielu pyrki tukkeutumaan näytettä syötettäessä, joten myllyä oli vahdittava ja näytettä oli työnnettävä kitaan, jotta näyte saatiin jauhettua.



KUVIO 26. Levymylly

### likaantuminen /puhdistaminen

Näyte-erän jauhamisen jälkeen mylly oli likaantunut sisältä todella pahasti. Kuvioista 27 ja 28 voidaan havaita tilanne ennen ja jälkeen jauhatuksen. Kuten kuvioista 29 voidaan havaita jauhejäämät leukojen urissa sekä kotelon sisällä ovat huomattavat. Myllyn sisälle jäävä aines tukkii myllyn, pienentää lopullisen näytteen määrää ja vaikuttaa osaltaan lopullisen analyysin tarkkuuteen. Myllyä puhdistettiin imuroimalla, jolla pyrittiin vähentämään eri näyteerien sekoittumista.



KUVIO 27. Levymylly ennen näyte-erän jauhatusta.



KUVIO 28. Levymylly näyte-erän jauhamisen jälkeen



KUVIO 29. Lähikuva likaisesta myllystä

#### 5.3.4 Jakolaite

##### Käyttö

Laitteen (kuvio 30) kita oli säädettävä alemmasta kartiosta ennen laitteen koaamista ja jaon aloittamista. Jako aloitettiin kaatamalla näyte syöttölaitteeseen, joka syötti näytteen jakolaitteeseen tasaisella nopeudella. Syöttölaitteella saatiin aina samanlainen jako jokaiselle näytteelle, koska näytettä tippui aina saman verran jakoon.



KUVIO 30. Jakolaite

### **Kidan säätäminen**

Kidan säätäminen oli tarkoitus tehdä valmistajan ohjeiden mukaisella menetelmällä, eli laskemalla (kaava 3) kidan leveys näytteen massan ja halutun jakojäännöksen avulla. Kidan aukko mitataan ohjeiden mukaan aukon puolivälin kohdalta, tämä osoittautui vaikeaksi, koska suppiloon ei saanut mahtumaan viivoitinta. Parhaaksi menetelmäksi osoittautui mitan asettaminen työntömitaan ja mitan siirtäminen harpilla aukon puoliväliin (kuvio 32). Aukon määräävän kaavan havaittiin antavan liian suuren aukon, koska kaava olettaa, että mitta mitataan ympyrän kehää pitkin. Kun laskukaavaa kompensoitiin sillä, että mittaus tapahtuu suoraa linjaa pitkin (kaava 4), päästiin hyvään jakotulokseen.



KUVIO 31. Jakolaitteen alakartio sisältä



KUVIO 32. Aukonsäätötyökalut



$$X = \frac{M_i \times P_k}{M_o} \quad (3)$$

X = Aukon suuruus

$P_k$  = Jakolaitteen kehän pituus 795mm

$M_i$  = Jakoon laitettava massa (kg)

$M_k$  = Jakotuloksen massa (kg)

$$D = \left( \frac{P_k}{2\pi} - 10mm \right) \times \sqrt{2 - 2 \cos \left( \frac{X * 2\pi}{P_k} \right)} \quad (4)$$

D = korjattu aukon suuruus

### 5.3.5 Seulominen

Kauppanäytteeksi jaettiin 800-1000g näytettä, joka jauhettiin ja jauhettu näyte seulottiin 200 $\mu$ m seulalla. Seulonta-ajaksi valittiin 10 minuuttia, ja täryn tasoksi 50 mikä osoittautui riittäväksi. Seula (kuvio 33) pyrki tukkeutumaan, koska sakkajauhetta täytyi seuloa paljon seulan kokoon nähden. Seulontatulos parani, kun seulaa koputeltiin 8 minuutin kohdalla, jolloin sakka lähti paremmin liikkeelle.



KUVIO 33. Seulalaite jossa seulat

**Seulan pohjaosan koko**

1000g näyte täytti 200 $\mu$ m seulan ja saattoi muodostaa kukkulan seulan pohjaosaan jolloin seulonta estyi tältä kohtaa. Pohjaosan täytyisi olla hieman syvempi, jotta seulonta olisi tehokasta.



KUVIO 34. Seulaan jäänyt aines

**Seulonta tulos**

Mikäli levymyllyn ollessa oikein säädetty, oli seulontatulokset hyvät. 1kg:n näytteestä jäi 1-10g ylitettä (kuviot 34). 1000g näytteen seulonta voitiin suorittaa kymmenessä minuutissa, jos seuloja käytiin napauttamassa seulonnan loppupuolella. Seulan ja aliteosan täytyisi olla halkaisijaltaan ja tilavuudeltaan suurempia, jotta seulalla ei olisi liian paksua kerrosta näytettä ja sakka mahtuisi paremmin aliteosaan.

### 5.3.6 Näytteenkäsittelyä tukevat toimet

#### Näytteenkäsittelyssä muodostuva hylky

Koska kaupanäytteeksi otettiin vain 1kg sakkaa, muodostui näytteen käsittelyn hylky ongelmaksi. Hylkyyn päätyy 6kg:n näytteestä n.5,5kg. Näytteenä ollutta sakkaa ei ollut mahdollista palauttaa myytäviin kontteihin, koska sakka oli kuivauksen ja näytteenkäsittelyn jälkeen erilaista, verrattuna käsittelemättömään materiaaliin. Hylkysakalle hankittiin muovikontti (Kuvio 35), jota voitiin täytenä siirrellä lavatunkilla.



KUVIO 35. Hylkykontti



## **Astioiden puhtaus**

Astioiden puhdistamiseen hankittiin painepesuri, jonka avulla työ voitiin tehdä nopeammin. Painepesuri ei kuitenkaan saanut irti kaikkea likaa, joten astioita oli harjattava astiaharjalla. Astioiden pesu havaittiin rankaksi, joten työhön suunniteltiin pesu/kuivaus teline (liite 5). Telineä ei kuitenkaan vielä tilattu, koska pestäviä astioita ei ollut paljon. Jatkossa teline olisi hyvä olla, koska telineen avulla astioita ei tarvitse liikutella eikä nostella turhaan, joten työ käy kevyemmin ja nopeammin. Kuivausastioita voitaisiin myös säilyttää telineessä, jolloin niitä ei tarvitsisi kasata lattialle.

### **5.3.7 Kitamurskaimen, jakolaitteen ja levymyllyn synergia**

Työn edetessä havaitsin, että jakolaite ja levymylly kannattaa laittaa peräkkäin siten, että jakolaite syöttää jaetun osan levymyllyn kitaan (Kuvio 36). Järjestely nopeuttaa näytteenkäsittelyä huomattavasti, koska näytettä ei tarvitse erikseen pakata jakamisen jälkeen. Olisin halunnut myös laittaa kitamurskaimen syöttämään näytettä jakolaitteeseen, mutta tämä ei ollut mahdollista, koska levymyllyä ei saanut laittaa lattialle. Kitamurskaimen, jakolaitteen ja levymyllyn laittaminen peräkkäin olisi järkevää, koska näin näytteenkäsittelystä olisi mahdollista tehdä suljettu prosessi, mikä vähentäisi pölyn muodostusta sekä näytteen välipakkaamisen aiheuttamia virheitä.

Näyte-eriä käsitellessäni huomasin, että mikäli kitamurskain laitetaan ennen jakolaitetta, on näyte syötettävä hitaasti, koska muuten näyte vyöryy yli jakolaitteen suppilosta. 6kg:n näyte täyttää syöttölaitteen suppilon kukkuroilleen. Kitamurskain jauhaa näytteen huomattavasti nopeammin, kuin jakolaite ehtii jakaa sen levymyllyn kitaan. Hidas syöttönopeus myös estää murskaimen suppilon tukkeutumisen.



KUVIO 36. Jakolaite jakaa levymyllyn kitaan

Näytteenkäsittelylinja tulisi muodostaa siten, että kitamurskain jakolaite ja levymylly ovat peräkkäin, tällöin kitamurskain syöttäisi näytteen jakolaitteeseen ja jakolaite syöttäisi edelleen jaetun osan levymyllyn kitaan. Järjestely vaatii laitteitten kasaamisen torniksi.

Näytteen käsittelytornille tulisi hankkia syöttölaite, joka syöttäisi kitamurskainta sellaisella nopeudella, että tukoksia ei pääsisi syntymään missään näytteen käsittelyn vaiheessa. Syöttölaite olisi sellaisella korkeudella, että näytteenkäsittelijän ei tarvitsisi nousta lattiatasosta, esimerkiksi tikkaille kaatamaan näytettä murskaimeen. Lattiatasossa työskentely pienentää tapaturmariskiä huomattavasti.

### 5.3.8 kaupanäytteen jako ja pussitus

#### Näytteenkäsittelypaikka

Näytteenkäsittelypaikalla (kuvio 37) näyte jaettiin ja pusitettiin. Pöytälevy suojattiin pleksilevyllä. Näytteenkäsittelypaikan päälle laitettiin huuva, joka esti sakkapölyn pääsyn laboratoriotilaan.

Näytteenkäsittelypaikka oli toimiva, mutta paikan valaistusta tulisi parantaa ja huuvaan tulisi tehdä reunat, jotka keskittävät imun pöydän etupuolelle.



KUVIO 37. Kaupanäytteen käsittelypaikka

#### Jako kaupanäytteeksi

Seulotun näytteen jakaminen kaupanäytteeksi oli suunniteltu tapahtuvan lusikointimenetelmällä, mutta menetelmä osoittautui liian sotkuiseksi. Kaupanäytteen jakaminen neljään pussiin, siirryttiin tekemään kuvion 38 kahtiointilaitteella. Näyte kaadettiin tasaisesti rakojen päälle, jolloin kuilut ohjasivat näyt-

teen laitteen eripuolilla oleviin astioihin. Astioista sakka kaadettiin näytepusseihin.



KUVIO 38. Kahtiointilaite

Kahtiointilaite osoittautui varsin käteväksi, vaikkakin siinä on muutamia virheitä. Kuilujen kulma on liian loiva, sakka jää loivaan luiskaan ja se on ravistettava sieltä pois, kuilujen pohja ei ole täysin tasainen vaan siellä on sauma, johon sakkaa jää. Näyteastioista on vaikea kaataa sakkaa pusseihin, astian toinen pääty tulisi olla paremmin näytepusseen sopiva. Kahtiointilaitteen viat eivät juuri vaikuta jakotulokseen, mutta hidastavat työtä.

### **Pussittaminen**

Jaetut näyteosat pussitettiin Kuvion 39 mukaisiin polyeteenivuorattuihin alumiinipusseihin. Pussit suljettiin lämpösaumauslaitteella (Kuvio 40) Pusseihin merkittiin erän tiedot. Pussit ja lämpösaumaaja toimivat hyvin, eikä työtapaa kaipaakaan muutoksia. Näytteen tietojen merkitseminen pussiin tussilla, tuottaa hieman epäselvää jälkeä, tussi saattaa myös kulua pois kuljetuksessa. Näyte-

pussien merkitsemiseen tulisi hankkia tarroja joihin voi tulostaa näytteen tiedot, näin näytteet näyttäisivät asiallisilta ja tiedot säilyvät paremmin.



KUVIO 39. Pussitettuja näytteitä



KUVIO 40. Lämpösaumaaja HM 305CTE

## 6 Työtavat ja työturvallisuus

Kauppanäytteenotossa ja sen käsittelyssä henkilöstön terveyttä vaarantaa näyte, eli nikkelikobolttisulfidi sakka. Sakan sisältämät aineet on luokiteltu haitallisiksi ja mahdollisesti syöpää aiheuttaviksi. Ihokosketusta tulisi välttää näytteenkäsittelyn kaikissa vaiheissa. Kosteuden määrittämisen seurauksena käsiteltävä sakka tulee olemaan kuivaa, jolloin se myös pölyää helpommin. Nikkelipölyn on todettu toistuvassa tai pitkäaikaisessa altistuksessa aiheuttavan astmaa, sekä mahdollisesti vahingoittavan keuhkoja. Näytteenkäsittelyssä on kiinnitettävä huomiota hengitysteitse tapahtuvan altistumisen minimointiin, asentamalla pölyäviin työvaiheisiin kuten: jauhaminen ja jakaminen, riittävät kohdepoistoimut, sekä annettava työntekijöille riittävän tehokkaat suojaimet. Työvaiheista olisi saatava mahdollisimman suljettuja, jotta latteitten ulkopuolelle tulisi mahdollisimman vähän pölyä. (Koboltti kemikaalikortti ICSC: 0782, 2004; Nikkeli kemikaalikortti ICSC:0062, 2001; Nikkelisulfidi käyttöturvallisuustiedote 2008.)

Näytteen käsittely on näytteen suuren koon, sekä näyte-erien lukumäärän takia fyysisesti kohtuullisen rasittavaa. Työvaiheitten suunnittelussa tulisi kiinnittää huomiota työtapoihin siten, että työvaiheen aiheuttama pölyaltistus ja fyysinen rasittavuus olisivat siedettävällä tasolla. Siedettävä taso voidaan saavuttaa käyttämällä sopivia apuvälineitä kuten: suojaimet, imut, työtasot, telineet ja nostimet.

## 7 POHDINTA JA JOHTOPÄÄTÖKSET

Tavoitteena oli havainnoida Talvivaaran näytteenkäsittelyjärjestelmän toimivuutta ja selvittää järjestelmässä olevia ongelmakohtia sekä kehittää järjestelmää toimivaksi. Työssä pyrittiin seuraamaan näytettä sen edetessä materiaalivirrasta kauppanäytteeksi.

Työ käsitti enemmän havainnointia kuin mittaamista sekä vaati tekemään luovia ratkaisuja ongelmatilanteissa. Havainnointitilanteita ei tarvinnut luoda erikseen, vaan ongelmat paljastuivat kahden tuotantojakson aikana, kun käsittelin näytteitä olemassa olevilla välineillä. Ongelman ilmettyä pyrin ratkaisemaan sen testaamalla kyseistä vaihetta erikseen.

Näytteenkäsittelyjärjestelmän ongelmat keskittyvät pääasiassa näytteenottoon, kosteuspitoisuuden määrittämiseen sekä näytteen -murskaus, -jako ja -jauhatus linjan toimivuuteen.

Näytteenottopaikka ja näytteenottolaite on muutettava vastaamaan TOS-teorian vaatimuksia. Paras paikka näytteenottolaitteelle on tuotevarastossa viimeisen hihnakuljettimen päässä, josta sakka tippuu tuotekonttiin. Nykyinen näytteenottolaitteen asema materiaalivirran alussa antaa mahdollisuuden epäillä, että materiaalin ominaisuudet muuttuvat materiaalin kulkiessa hihnalla konttiin. Tuotevarastoon sijoitettu näytteenottolaite poistaisi epäilyt, koska näyte ei voi enää muuttua ratkaisevasti ennen konttiin päätymistään. Uuteen näytteenottopaikkaan on suunniteltava kokonaan uudenlainen näytteenottolaite, jonka suunnittelussa on otettu huomioon materiaalivirran ominaisuudet sekä näytteenottimen suunnittelun reunaehdot. Nykyinen näytteenottolaite voi toimia varajärjestelmänä, jos siihen tehdään tässä työssä esille tulleet muutokset näytteenottolaatikkoon ja näytteenottimen liikkeeseen.

Kahdessa tuotantojaksossa tuotettiin vähän materiaalia verrattuna täystuotantoon. Materiaalinäytteitten käsittely oli olemassa olevalla järjestelmällä suhteellisen pienestä näytemäärästä huolimatta, hankalaa ja hidasta. Laboratorion kuormitusta voitaisiin vähentää kehittämällä näytteenottojärjestelmään lisäksi jonkinlainen jakolaite. Tällöin näytteenottoa materiaalivirrasta voitaisiin lisätä ja näin edelleen parantaa näytteen edustavuutta silti kuormittamatta laboratoriota liikaa.

Kosteusanalyysi toimii, mutta näytteiden kuivatusaika tulisi määrittää tarkemmin, jotta varmistuttaisiin siitä, että näytteet ovat varmasti kuivia. Näytteille tulisi tehdä laajempi tutkimus, jossa kuivausaika testataan otettaisiin näytteitä materiaalivirrasta ja niiden kuivumista seurattaisiin, esimerkiksi neljäntunnin vä-

lein. Sakkanäytteen kuivaustestissä tulisi myös selvittää, miten sakan massaan vaikuttaa punnitushetken lämpötila, sekä vallitseva ilmankosteus, eli imeekö sakka kosteutta jäähtyessään. Sakkanäytteen painoon voi vaikuttaa myös näytteen muuttuminen uunissa, eli hapettuminen sulfaatiksi. Tulisikin selvittää missä määrin sakkanäytteet hapettuvat ja vaikuttaako hapettuminen todella näytteen massaan.

Täydessä tuotantovauhdissa näytteitä tulee jatkuvasti käsiteltäväksi. Näytteen käsittelylinja, eli kitamurskain, jakolaite ja levymylly, tulisi säätää toimivaksi kokonaisuudeksi. Näytteenkäsittelyn tulisi olla mahdollisimman kevyttä, helppoa, nopeaa ja turvallista näytteenkäsittelijälle. Kitamurskain, jakolaite ja levymylly tulisi asentaa torniksi, jossa levymurskain syöttää näytteen jakolaitteeseen ja jakolaite jakaa näytteen levymyllyn kitaan. Tornin muotoon rakennettu näytteenkäsittelylinja helpottaisi näytteenkäsittelijän työtä, sekä tekisi työstä turvallisempaa, koska järjestelmästä voitaisiin rakentaa pölytiivis. Näytteenkäsittelytilassa käsitellään myös muita tuotettuja sakkoja, joten nikkeli-näytteenkäsittelylaitteet tulisi erottaa niistä väliverholla tai seinämällä. Näytteenkäsittelylaitteitten erottaminen eri tuotteille pienentää ristikontaminaatio-riskiä näytteitten välillä. Näytteenkäsittely on säädettävä levymyllyn mukaan, koska se on hitain järjestelmän osa. Levymylly tukkeutuu pahasti levyjen välin ollessa 200 µm, jos levyjen väliä kasvatetaan, näyte menee läpi nopeammin, mutta raekoko jää osin liian suureksi. Näytteenkäsittelylinja tulisi säätää siten, että näytteet voidaan käsitellä järkevän ajan puitteissa ja siten, että näytteen raekoko on suurelta osin alle 200 µm. Seulonnassa jäävälle ylitteelle tulisi hankkia toinen mylly, joka ei likaannu samalla tavalla kuin levymylly, vaan luotettavasti palauttaa kaiken myllyyn laitetun materiaalin. Swing-mylly sopisi hyvin seulaylitteen loppujauhaukseen.

Työn antaa mielestäni hyvin teoriapohjaa näytteenoton ja näytteenkäsittelyjärjestelmän keittämiseen. Teorian ja tekemieni havaintojen perustella järjestelmän kehittäminen helpottuu, koska epäkohdat ja virheet on tunnistettu. Toivon että työn tulosten avulla pystytään luomaan toimiva, helppokäyttöinen ja turvallinen näytteenotto ja -käsittelyjärjestelmä.



## LÄHTEET

GTK:n internetsivut. 2009. Talvivaara. Viitattu 25.10.2009. <http://www.gtk.fi/>

Heikkinen, M. 2008. Nikkelin kauppa-analyysi; saostus dimetyyliyglyoksiimillä Liuos näytteelle Co:n ICP-analyysiä varten. Työ ohje. Talvivaara. Talvivaaran tietojärjestelmä.

Holmes, R. 2004. Correct sampling and measurement—the foundation of accurate metallurgical accounting. Elsevier. verkkojulkaisu. Viitattu 25.10.2009. Tiedosto luettavissa osoitteessa: <http://www.sciencedirect.com>. Hakuun, Correct sampling and measurement—the foundation of accurate metallurgical accounting

ISO/CD 12743. 2005. Sampling procedures for determination of metal and moisture content. Pdf-tiedosto. Talvivaaran tietojärjestelmä.

Koboltti kemikaalikortti ICSC: 0782. 2004. Työterveyslaitos. Viitattu 12.2.2009. Tiedosto luettavissa osoitteessa: <http://kappa.ttl.fi/kemikaalikortit/khtml/nfn0782.htm>.

MTO Esitys 05.03.2009. 2009. PowerPoint esitys. Talvivaara. Talvivaaran tietojärjestelmä.

Nygård, M. 2009. Palaveri muistio näytteenkäsittelystä 13.01.2009. Talvivaara. Talvivaaran järjestelmä

Nikkeli kemikaalikortti ICSC:0062.2001. Työterveyslaitos. Viitattu 12.2.2009. Tiedosto luettavissa osoitteessa: <http://kappa.ttl.fi/kemikaalikortit/khtml/nfn0062.htm>.

Nikkelisulfidi käyttöturvallisuustiedote. 2008. pdf -tiedosto. Talvivaara. Talvivaaran tietojärjestelmä.

Petersen, L & Minkkinen, P. & Esbensen, K. 2004. Representative sampling for reliable data analysis: Theory of sampling. Elsevier. verkkojulkaisu. Viitattu 25.10.2009. Tiedosto luettavissa osoitteessa: <http://www.risoe.dtu.dk/rispubl/nks/nks-122.pdf>

Rawlings, D. 2005. Characteristics and adaptability of iron- and sulfur-oxidizing microorganisms used for the recovery of metals from minerals and their concentrates. University of Stellenbosch. South Africa. Viitattu 25.10.2009. Tiedosto luettavissa osoitteessa: <http://www.microbialcellfactories.com/content/4/1/13>

Riekkola-Vanhanen, M. 2008. Talvivaara\_kaivosseminaari 2008. PowerPoint esitys. Talvivaara. Talvivaaran tietojärjestelmä.

Talvivaara June 2008. 2008. PowerPoint esitys. Talvivaara. Talvivaaran tietojärjestelmä

Talvivaaran internetsivut. 2009. Viitattu 14.3.2009. <http://www.talvivaara.com>

Väliraportti kainuun - ylä-savon mustaliuske -serpentiinittijakson malmitutkimuksista. 1977 - 1979 Sotkamon Talvivaaran nikkeli-kupari -sinkki-esiintymän tutkimukset.). *GTK*. Viitattu 25.10.2009. Tiedosto luettavissa osoitteessa: <http://en.gtk.fi/ExplorationFinland/Commodities/Zinc/kuusilampi.html>.

Wasén K. 2007. Weighing, sampling, moisture determination and assaying of concentrates at Boliden Harjavalta Oy. Muistio. Harjavalta: Boliden laboratory.

## LIITTEET

### Liite 1. Työohje nikkelpitoisuuden määrittämiseksi

# TALVIVAARA

27.6.08

Minna Heikkinen

---

## Nikkelin kauppa-analyysi; saostus dimetyyliyoksiimillä Liuotus näytteelle Co:n ICP-analyysiä varten

### 1. TYÖN TARKOITUS

Nikkelin määrittäminen gravimetrisesti 15- 60% (m/m) pitoisuuksissa

### 2. REAGENSIT

- suolahappo HCl
- typpihappo HNO<sub>3</sub>
- fluorivetyhappo HF
- rikkihappo H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>
- ammoniakki NH<sub>3</sub> 25 %
- dimetyyliyoksiimi
- viinihappo
- kaliumpyrosulfaatti
- natriumperoksidi
- ammoniakki, 2 % vesiliuos
- bromi

### 3. VÄLINEET

- erlenmeyer, 500 ml ja 250 ml
- lasisintteri
- posliiniupokas
- muovinen mittalasi
- mittalasi
- dekantterilaseja 50 ml, 100 ml,
- automaattipipetti 10 ml

### 4. TYÖN SUORITUS

#### Päivä 1.

Ni: 500 ml erlenmeyeriin punnitaan reilu 2 g (määrä ylös) rikastetta

Co: 250 ml erlenmeyeriin punnitaan n. 1 g rikastetta.

#### *Liuotus vetokaapissa:*

- Huuhtelee tuote tislattulla vedellä erlenmeyerin pohjalle
- Lisätään 30 ml HCl:a
- Lisätään n. 10 ml Br, annetaan näytteen tasaantua n. 10 min
- Jos näytteessä on rikkiä (näkyvät seinämällä, bromikerros näkyy pinnalla), lisätään Br.

- Keitetään hiekkahauteella kunnes punaisia höyryjä ei enää muodostu. Annetaan jäähtyä n. 5 min.  
(lisätään br jos näkyy rikkiä)
- Lisätään varovasti n. 30 ml HNO<sub>3</sub>. Voimakas reagointi, muodostuu punaisia Br-höyryjä. Annetaan reagoida n. 5 min ajan.
- Lisätään HF n. 10 ml. Keitetään hiekkahauteella (punaisia höyryjä).
- Ni-liuotuspullost otetaan hauteelta kun punaisia höyryjä ei enää muodostu ja liuos on vielä kirkas.
- *Co-erlenmeyerä keitetään kunnes tilavuus on muutama ml (punaiset höyryt muuttuvat valkoisiksi).*
- *Lisätään mittalasilla 25 ml HNO<sub>3</sub> ja huuhdotaan vedellä kaikki näyte reuna-*  
*milta.*
- *Kuumennetaan hiekkahauteella kunnes pulpahtaa muutaman kerran.*
- *Annetaan jäähtyä ja laimennetaan 250 ml tai 500 ml mittapulloon.*
- *Analysoidaan Co-pitoisuus ICP:llä.*
- Ni-erlenmeyeristä tarkistetaan, onko kaikki on liuennut.
- Punnitaan 500 ml muovipullo.
- Liuos kaadetaan muovipulloon. Jos näytteessä on liukenematonta sakkaa, se suodatetaan (suodatinpaperi 597 -> sulate). Muovipullo täytetään tilavuuteen n. 250 ml vedellä.
- Pullojen annetaan jäähtyä kokonaan.
- Pullost punnitaan, korkki suljetaan ja näyte sekoitetaan hyvin.

*Sulate liukenematta jääneestä sakasta:*

- Ni-pitoisuus määritetään suodatinpaperista tehdystä sulatteesta AAS:lla.
- Suodatinpaperi ”rypistellään” upokkaan pohjalle ja kuivataan uunissa 850°C yön yli.
- Jäähtyneeseen upokkaaseen mittalusikallinen (~5 g) kaliumpyrosulfaattia.
- Upokas laitetaan uuniin 700 °C 5-7 min:ksi, jonka jälkeen se nostetaan jäähtymään.
- Sulate siirretään upokkasta 100 ml dekantterilasiin
- Lisää n. 10 ml H<sub>2</sub>O ja 10 ml väk. HCl
- Seosta lämmitetään hiekkahauteella (lasisauva estämään ylikiehumista).
- Sulate liuotetaan lämmittäen ja sekoitellen. Annetaan jäähtyä.
- Kaada liuos 200 ml mittapulloon ja mittapullo täytetään merkkiin H<sub>2</sub>O:lla. -> AAS-analyysi.

*Dimetyyliglyoksiimisaostus: SAOSTUS I*

- 500 ml muovipullosta punnitaan n. 10 ml 50 ml dekantterilasiin.
- Huuhdo näyte 600 ml dekantterilasiin H<sub>2</sub>O:lla. Laita dekantterilasiin lämpömittari.
- Lisää 40 ml viinihappoliuosta, sekoitetaan (keltainen liuos).
- Lisätään NH<sub>3</sub> (kaataen), kunnes liuos on sininen (emäksinen), ja vielä ylimäärin 25 ml NH<sub>3</sub>. Lisätään H<sub>2</sub>O tilavuuteen 300 ml.
- Lämmitetään hiekkahauteella 80°C:een (T tärkeä saostuksen kannalta).
- Otetaan dekantterilasi levyltä ja lisätään dimetyyliglyoksiimiliuos (50 ml n. 47% Ni-pitoiselle rikasteelle) voimakkaasti sekoittaen (DMG-liuosmäärän las-

kenta: 0,4 ml jokaista 1 mg Ni kohden). Jos liuos ei muutu heti punaiseksi, lisää  $\text{NH}_3$ :a.

- Pidetään liuos hieman lämpimänä n. 1 h välillä sekoitellen (saostuminen jatkuu).

*Dimetyyliyoksiimisakan suodatus:*

- Saostuma suodatetaan 597-paperille, suodos kerätään 1000 ml dekantterilasiin
- Suodos tehdään happamaksi väk. HCl:lla
- Suodos hiekkahauteelle haihtumaan pienempään tilavuuteen

*Sakan liuotus:*

- Sakka liuotetaan kuumalla happoseoksella (30 ml  $\text{H}_2\text{O}$ , 20 ml HCl 10 ml  $\text{HNO}_3$ ). Huuhtelee huolellisesti vedellä.
- Liuokset kerätään samaan 600 ml dekantterilasiin.
- Liuos voidaan jättää tähän yön yli (RT, pölysuoja).

*Saostus DMG-liuoksesta: SAOSTUS II*

- Saostus toteutetaan samoin kuin edellä.
- Dimetyyliyoksiimilisäyksen jälkeen saostusta jatketaan 2 h välillä sekoitellen.

*Dimetyyliyoksiimisakan suodatus sintterille:*

- Sakka suodatetaan punnitulle sintterille (kuivattu  $150\text{ }^\circ\text{C}$  ja jäädytetty eksikaattorissa) punnitaan ja
- Pese sakka 2 %  $\text{NH}_3$ -liuoksella (n. 6 krt)
- Suodos kerätään samaan dekantterilasiin, jossa on ensimmäinenkin suodos, huuhtelee myös saostusdekka (600 ml) HCl:lla ja vedellä samaan (hapan liuos). Laita suodos hiekkahauteelle haihtumaan vähäisemmäksi (tilavuuteen n. 600 ml) ja sitten jäähtymään (esim. vesihauteelle). Suodos laimennetaan 1000 ml mittapulloon ja täytä merkkiin. -> AAS-analyysi (häntä!).
- Kuivaa sintteriä (jossa sakka)  $150\text{ }^\circ\text{C}$ :ssa kaksi tuntia. Sitten sintteriä jäädytetään eksikaattorissa 1 h ja punnitaan.

5. LASKUT

- Lasketaan yhteen sakan Ni-pitoisuus, suodatinpaperisulatteen Ni-pitoisuus ja ”häntäliuoksen” Ni-pitoisuus.
- Ni(DMG)2-sakassa nikkelpitoisuus on  $0,2032 \cdot \text{sakan massa}$

6. TYÖTURVALLISUUS

Ennen työn aloittamista tutustu työssä tarvittavien kemikaalien käyttöturvallisuustiedotteisiin.

Työssä käytetään vahvoja happoja.

Suojavälineet: haponkestävät hanskat ja suojalasit. Työ tehdään vetokaapissa.

7. JÄTTEIDEN HÄVITTÄMINEN

## Liite 2. Näytteenottopaikan ohjeet

NÄYTTEENOTTO OHJE

25.03.2009

RR

- Näytettä otetaan yhteensä kolme kertaa kontin (18t) pakkauksen aikana.
- Näyte käydään ottamassa kontin pakkauksen alku-, keski-, ja loppuvaiheessa, eli massaväleillä 0-6t, 6-12t ja 12-18t (yhteensä 3 näytettä/kontti).

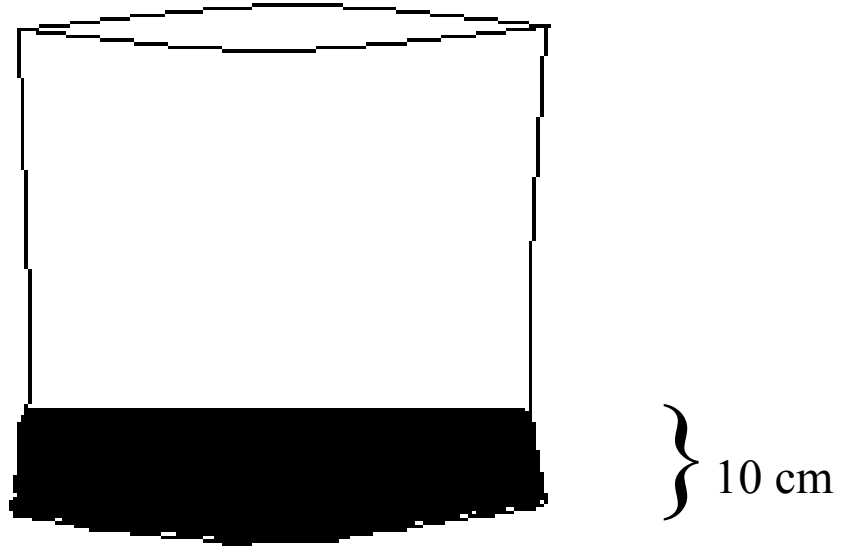
# NÄYTTEENOTTO

1. Laita tyhjä pussi näytteenottimen laatikkoon ja varmista että pussi istuu mahdollisimman hyvin laatikossaan.
2. Aja näytteenottolaatikko putoavan massan läpi ja tarkasta että pussiin on mennyt tarpeeksi sakkaa n. 6 kg, eli  $\frac{3}{4}$  osaa näytteenottolaatikon tilavuudesta. Saa tehdä korkeintaan 3 ajoa.
3. Ota täysi pussi pois näytteenottolaatikosta, mutta älä laita uutta pussia tilalle.
4. Muotoile sakasta pussin pohjan levyinen makkara pussissa (kuva 1 sivulla 2).
5. Rullaa sakkamakkaralla pussi tiiviisti makkaraa vasten (kuva 2 sivulla 2).
6. teippaa pussinsuu siten, että makkara pysyy koossa eikä pussi aukea.
7. Suljettuun pussiin merkitään: näytteenottohetken **päivä-määrä** ja **kellonaika**, sekä näytteenottajan **nimi**. Merkin-  
nät tarkasti ja selvällä käsialalla!

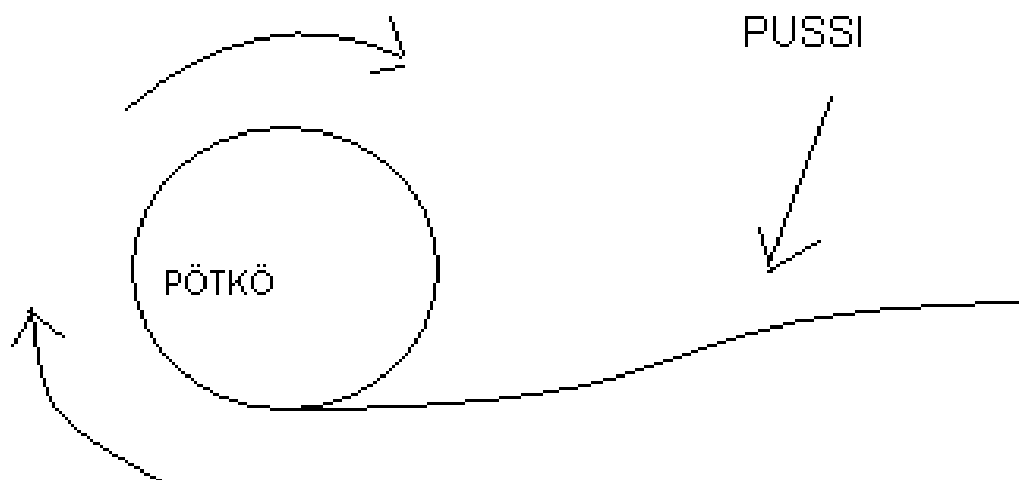
8. Toimita pussipötkö merkittynä suodatinhallin laboratorioon, ison vaa'an luo.

## PUSSIN SULKEMINEN

KUVA 1



KUVA 2



### Liite 3. Valvomon näytteenottohetken ohjeet

R.R                    15.09.2009                    OHJE  
                                 1(1)

## **OHJE NÄYTTEENOTTOHETKEN MÄÄRITTÄMISEKSI SEKÄ RAPORTOINTI**

- Näytettä otetaan kolmesti kontin pakkauksen aikana, pakkauksen alku-, keski- ja loppu vaiheessa.
- Konttiin pakataan sakkaa 18t
  - Näytteenotto massavälit: 2-4t, 8-10t, 14-16t
- Näytteenottohetki voidaan valita mistä kohtaa tahansa massaväliltä.

### **NÄYTTEENOTTO**

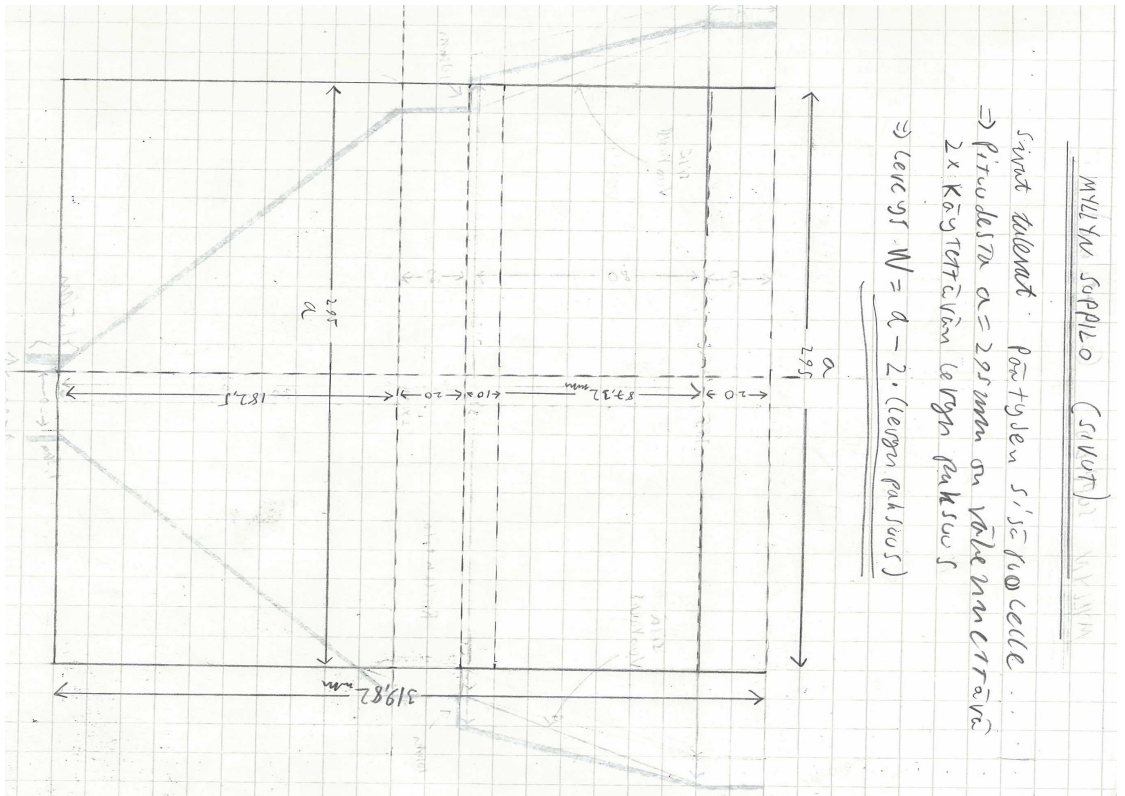
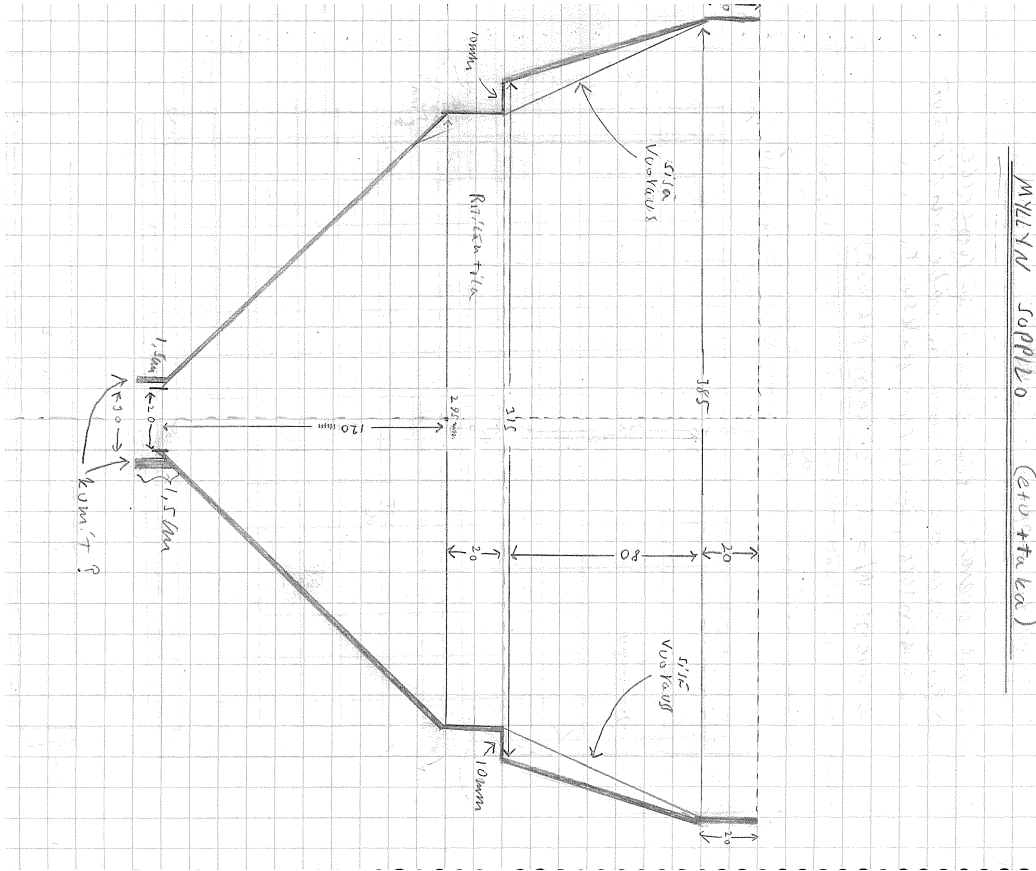
- Valitse näytteenottohetki massaväliltä.
- Seuraa vaa’alta kontin massaa näytössä 654KUL2005C, sivulla 60.10.
- Kun valitsemasi näytteenottohetki on lähellä käy ottamassa näyte.
- Toimi näytteenottopaikan ohjeiden mukaan.
- Raportoi näytteenottohetki (erillinen tuloste) tiedoksi seuraavalle.

### **NÄYTTEENOTON SEURANTA**

- Kirjaa taulukkoon (Näytteenotto seuranta):
  - Pvm
  - Pakattavan kontin numero.
  - Näytteenottohetken massa.
  - Kuittaa näyte otetuksi nimikirjaimillasi. (ei ennen, kuin näyte on otettu)

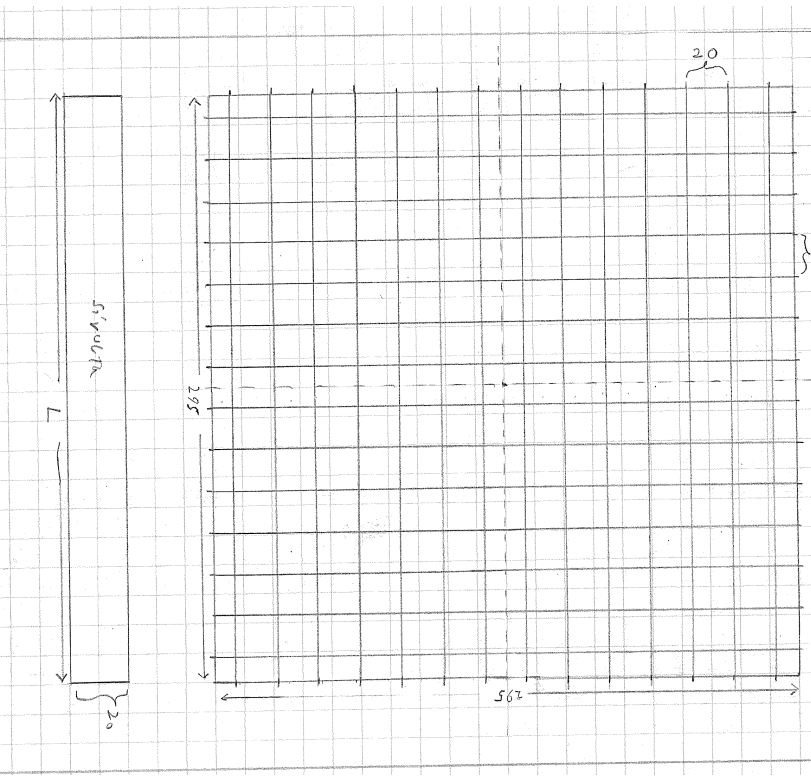


Liite 4. Suppilon piirustukset

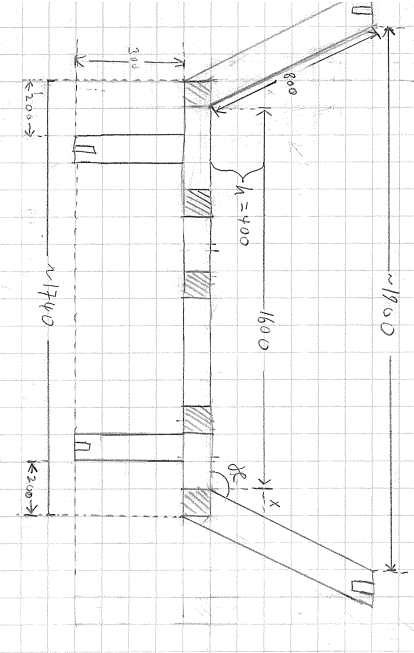
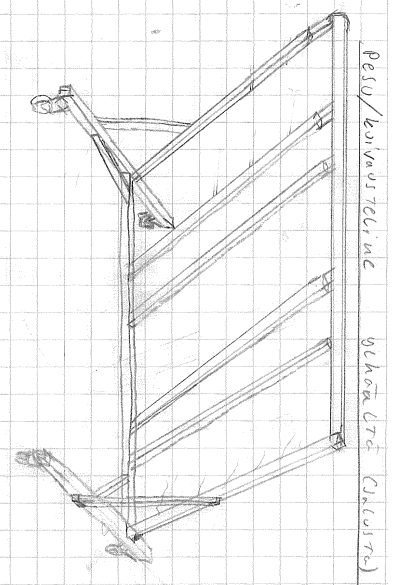


MILLYN RITILÄ

- Tehdään pöytäkirja Yhtiö, ei ulko kesästä
- Pöytäkirja RITILÄ 2008 (Pöytäkirja RITILÄ, ei m/ten sopii on kaikkien)
- Terveystie ja nuorkin koulun osasta pöytäkirja
- Pöytäkirja = 20x20 mm



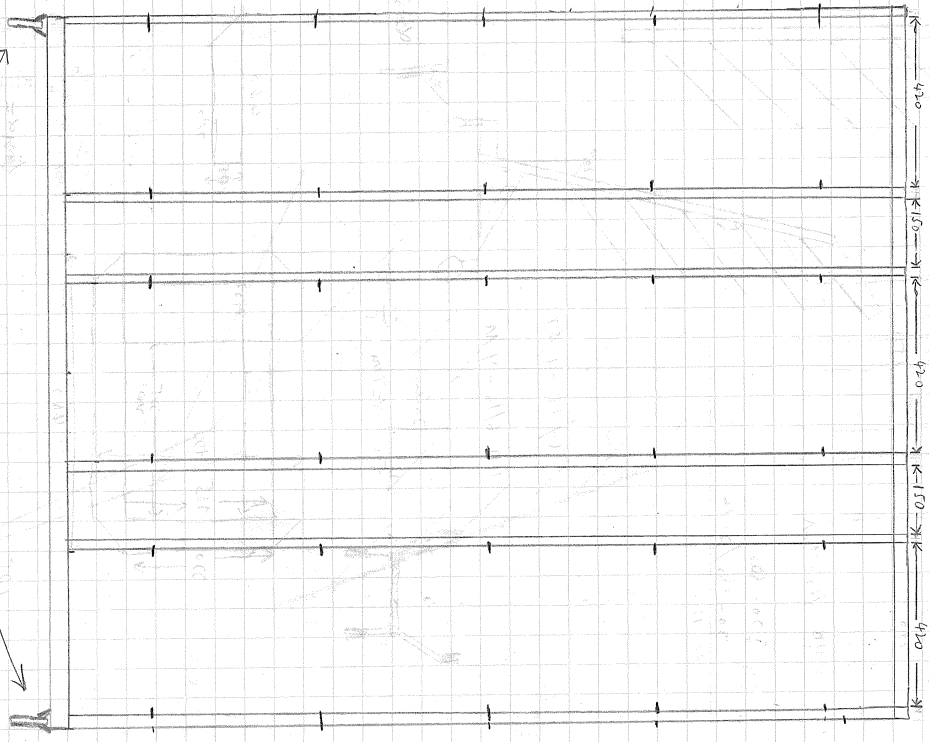
Liite 5. Kuivaustelineen piirustukset



$X = 700 =$  materiaalin vakavuus?  
 $h = 400$   
 $\alpha = 100^\circ$

Idea on se, että telineite voi piirata siinä kabinin  
 sitten että alustat ovat kuivumassa. Runkoon s. s. s. s.  
 on se, että vakiintune 40cm tilaa jotta talle  
 keuhk mekko ei ole sukatu vaiv. eli Runkoon ja  
 se on vain yon don välillä on 40cm tilaa.

Resu/kuivausteline etelä



pyöristet ovat kääntyvissä kulmissa  
 myös talle

