

Kalle Kauppi

RASKASMETALLIEN ESIINTYMINEN, TERVEYSVAIKUTUKSET
JA NIIDEN POISTO VEDESTÄ

Kemiantekniikan koulutusohjelma
2016

RASKASMETALLIEN POISTO VEDESTÄ

Kauppi, Kalle
Satakunnan ammattikorkeakoulu
Kemiantekniikan koulutusohjelma
Toukokuu 2016
Ohjaaja: Hannelius, Timo; lehtori, SAMK
Sivumäärä: 30
Liitteitä: -

Asiasanat: raskasmetallit, nikkeli, ympäristö, teollisuus, terveysvaikutukset, talousvesi

TIIVISTELMÄ

Opinnäytetyön aiheena oli perehtyä keskeisimpien raskasmetallien esiintymiseen luonnossa ja teollisuusympäristössä, sekä näiden terveysvaikutuksiin. Kirjallisessa osassa perehdyttiin myös kahteen suureen kaivos- ja metalliteollisuuden yritykseen, sekä erityisesti yritysten aiheuttamiin ympäristöpäästöihin viime vuosien aikana.

Työn kokeellisena osana oli testata menetelmiä, joilla raskasmetalleja voidaan poistaa vedestä. Testeissä käytettiin etupäässä nikkeli, jota valmistetaan runsaasti Satakunnan alueella (Norilsk Nickel Harjavalta). Käytettyihin menetelmiin lukeutuvat pH-säätö, aktiivihiilen käyttö sekä näiden kahden yhdistäminen ja potentiaalieron/elektrolyysin käyttö.

Jokaisen käytetyn menetelmän tulokset olivat rohkaisevia jo erikseen, mutta näitä yhdistelemällä päästiin vielä parempiin tuloksiin. Jo yksinkertaisimmalla menetelmällä päästiin 70-90 %:n poistoasteeseen. Parhaimmalla testatulla menetelmällä nikkeli saatiin poistettua käytännössä kokonaan.

Oleellisin muuttuja metallien poistoon vesistä työtuloksien mukaan on pH. Kemikaalimäärät ja vaikutusaika ovat myös suuria vaikutustekijöitä.

REMOVAL OF HEAVY METALS FROM WATER

Kauppi, Kalle

Satakunnan ammattikorkeakoulu, Satakunta University of Applied Sciences

Degree Programme in Chemical Engineering

May 2016

Supervisor: Hannelius, Timo; lecturer, SAMK

Number of pages: 30

Appendices: -

Keywords: heavy metals, nickel, nature, industry, health effects, drinking water

ABSTRACT

The purpose of this thesis was to study the main heavy metals occurrence in nature and industry, as well as their health effects. The written part also takes a look into two large scale mining- and metal industry companies and their nickel emissions.

The experimental part of the study included different methods to remove heavy metals from water. The chosen metal for these tests was nickel, since nickel is widely produced and relatively harmful heavy metal. The methods used included pH- adjustment, the use of activated carbon as well as the combination of these two, and the use of potential difference / electrolysis.

The results from each separate methods were encouraging, but when combined the results were even better. Even with the simplest method used, a 70-90 % removal rate was achieved. The best tested method removed virtually all of the contained nickel from the samples.

According to the results, the most relevant variable for removing metals from water is pH. Volumes of the used chemicals and the given reaction time were also major factors.

SISÄLLYS

1	JOHDANTO.....	5
2	RASKASMETALLIT	6
2.1	Raskasmetallit ja niiden esiintyminen luonnossa	6
2.2	Raskasmetallien raja-arvot ja terveystvaikutukset.....	7
2.3	Kaivos- ja Metalliteollisuus	9
2.4	Vedenpuhdistus.....	11
3	NORILSK NICKEL	12
3.1	Yleistä	12
3.2	Harjavallan suurteollisuuspuisto.....	12
3.3	Harjavallan nikkelipäästö	13
4	TALVIVAARA.....	14
4.1	Yleistä	14
4.2	Kaivos	15
4.3	Malmiesiintymät ja tuotanto	15
4.4	Ympäristöongelmat.....	16
5	KOKEELLINEN OSIO.....	19
5.1	Mittausjärjestelyt	19
5.2	pH-säätö	20
5.3	Aktiivihiihi.....	21
5.4	pH-säätö + aktiivihiihiin käyttö	21
5.5	Potentiaaliero/Elektrolyysi.....	21
6	MITTAUSTULOKSET	23
7	JOHTOPÄÄTÖKSET.....	28
	LÄHTEET.....	29
	LIITTEET	

1 JOHDANTO

Työn tarkoituksena oli perehtyä keskeisimpien raskasmetallien esiintymiseen luonnossa ja teollisuuden parissa, sekä näiden terveysvaikutuksista ihmisiin.

Työn kokeellisessa osassa keskityttiin nikkeliin ja sen poistamiseen vedestä eri menetelmillä.

Työssä perehdyttiin myös kahteen Suomessa sijaitsevaan yritykseen, Talvivaaran nikkeli-kaivokseen ja Norilsk Nickel Harjavalta nikkelisulattamoon, sekä näiden ympäristövaikutuksiin.

2 RASKASMETALLIT

2.1 Raskasmetallit ja niiden esiintyminen luonnossa

Raskasmetallit ovat luonnossa esiintyviä alkuaineita, joiden atomipainot ja tiheydet ovat korkeita. Yleisesti metallialkuaine luokitellaan raskasmetalliksi, jos sen tiheys ylittää veden tiheyden viisinkertaisesti (5000 kg/m^3). Raskasmetallien monet käyttökohteet teollisuudessa, kotitalouksissa, maataloudessa, lääketieteessä ja teknisissä sovelluksissa ovat johtaneet niiden leviämiseen ympäristöön lisäten huolta niiden mahdollisista vaikutuksista ihmisten ja ympäristön terveydelle. Niiden myrkyllisyys riippuu useista tekijöistä, kuten annosmäärästä, altistumistavasta ja kemiallisesta yhdisteestä sekä altistuneen yksilön iästä, sukupuolesta, genetiikasta ja ravitsemustilasta. Korkeasta myrkyllisyydestä johtuen, arseeni (As), kadmium (Cd), kromi (Cr), lyijy (Pb) ja elohopea (Hg) lukeutuvat haitallisimpiin raskasmetalleihin. Nämä metallit luokitellaan systemaattisiksi myrkyiksi, joiden tiedetään aiheuttavan elinvaurioita, jopa alemmilla altistumisen tasoilla.

Vaikka raskasmetallit ovat luonnossa esiintyviä aineita, joita esiintyy kaikkialla maankuoressa, useimmat ympäristön saastumiset ja ihmisten altistumiset näille metalleille, johtuvat ihmisen antropogeenisestä toiminnasta, kuten kaivos- ja sulattoprosesseista, teollisesta tuotannosta ja käytöstä, sekä koti- että maatalouskäytöstä. Ympäristön saastuminen voi tapahtua myös metallien korroosion, ilmakehän laskeuman, maaperän metalli-ionien eroosion ja raskasmetallien huuhtoutumisen, sedimentin leijuman ja metallien haihtumisen vesivaroista maaperään ja pohjaveteen seurauksena. Luonnonilmiöt, kuten sään vaikutuksen ja tulivuorenpurkausten on myös raportoitu edistävän merkittävästi raskasmetallien saastuttamista. Teollisiin lähteisiin sisältyvät metallijalostamot, hiilen poltto voimalaitoksissa, raakaöljyn poltto, ydinvoimalat ja suurjännitelinjat, muovi-, tekstiili-, mikroelektroniikka-, puun kyllästämisen- ja paperinkäsittelylaitokset.

2.2 Raskasmetallien raja-arvot ja terveysvaikutukset

Osa raskasmetalleiksi luokitelluista metalleista on pieninä pitoisuuksina myös elämälle tärkeitä hivenaineita, esim. kupari, sinkki ja kromi, joiden haittavaikutukset tulevat esille vasta suuremmilla pitoisuuksilla tai pitkäaikaisessa altistumisessa.

Seuraavassa osassa on listattuna tärkeimpien raskasmetallien maksimi raja-arvot talousvedessä ja niiden terveysvaikutukset lyhyellä, sekä pitkällä altistumisajalla.

Taulukko 2.1 Tärkeimpien raskasmetallien maksimiraja-arvot talousvedessä.

Arseeni	10 µg/l
Cadmium	5,0 µg/l
Lyijy	10 µg/l
Elohopea	1,0 µg/l
Nikkeli	20 µg/l
Sinkki	5,0 mg/l
Kromi	50 µg/l
Mangaani	50 µg/l
Kupari	2,0 mg/l
Seleeni	10 µg/l

Edellämainittujen metallien terveysvaikutukset ihmiseen:

Arseeni on yhdistetty mm. melanoomaan, keuhko-, maksa- ja virtsarakon syöpiin.

Alhaiselle pitoisuudelle altistuminen voi aiheuttaa pahoinvointia ja oksennusta, alennettuja puna-, ja valkosolutuotantoa sekä sydämen rytmihäiriöitä. Lisäksi se vahingoittaa verisuonia ja aiheuttaa pistelyn tunnetta käsissä ja jaloissa.

Pitkäaikainen alhaiselle pitoisuudelle altistuminen voi aiheuttaa ihonvärin tummumista ja syylien muodostumista vartaloon, käsiin ja jalanpohjiin.

Kadmium ja kadmiumyhdisteet ovat tunnettuja karsinogeneenejä.

Pitkäaikaisen alhaiselle pitoisuudelle altistumisen vaikutuksena kadmium kerääntyy munuaisiin ja saattaa aiheuttaa munuaissairauksia, keuhkojen vaurioitumista ja luiden haurastumista.

Lyijy on tunnettu karsinogeeni. Se vaikuttaa laajalti ihmisen kehoon, myös hermostoon.

Aikuiselle pitkäaikainen altistuminen voi aiheuttaa suorituskyvyn heikkenemistä, heikkoutta sormissa, ranteissa tai nilkoissa, pientä verenapaineen nousua ja anemiaa. Korkealle pitoisuudelle altistuminen voi vakavasti vahingoittaa aivoja ja munuaisia ja voi pahimmassa tapauksessa johtaa kuolemaan. Raskaana oleville naisille tämä voi aiheuttaa keskenmenon, kun taas miehillä tämä voi vahingoittaa siittiöiden tuotannosta vastuussa olevia elimiä.

Elohopea ei metallisena ole erityisen haitallinen, mutta kloridi- ja metyylielohopeayhdisteet ovat tunnettuja karsinogeneenejä. Keskushermosto on hyvin herkkä kaikenlaisille elohopealle altistumisille.

Korkealle pitoisuudelle altistuminen voi pysyvästi vahingoittaa aivoja, munuaisia ja sikiötä. Aivotoimintaan vaikuttava altistuminen voi johtaa ärtyneisyyteen, ujouteen, kouristuksiin, näkö-, tai kuulohaittoihin ja muistihäiriöihin.

Lyhytaikainen altistuminen korkeille elohopeahöyryn pitoisuuksille voi aiheuttaa keuhkovaurioita, pahoinvointia, oksentelua, ripulia, verenpaineen tai sydämen rytmin nousua, ihottumaa ja silmien ärtymistä.

Nikkeli voi aiheuttaa suurina pitoisuuksina keuhko-, kurkunpää- ja eturauhassyöpää. Nikkelille altistuminen voi aiheuttaa pahoinvointia ja huimausta, pahimmassa tapauksessa keuhkoveritulpan, hengityselinten vajaatoiminnan, syntymävikoja, astman tai keuhkoputkentulehduksen.

Yleisin oire nikkelille altistumiselle on nikkeliallergian aiheuttama ihottuma.

Sinkki on pieninä pitoisuuksina ihmiselle tarpeellinen hivenaine, liian vähäinen sinkin saanti voi aiheuttaa ruokahalun menetyksen, heikentyneen maku- ja hajuaistin ja hidastuneen haavan parantumisen.

Korkealle sinkkipitoisuudelle altistuminen voi johtaa vatsakrampeihin, iho-ongelmiin, oksentamiseen, pahoinvointiin ja anemiaan. Erittäin korkeat pitoisuudet voivat vahingoittaa haimaa ja häiritä proteiinin aineenvaihduntaa ja aiheuttaa verisuonten kalkkeutumista.

Kromi (VI) –yhdisteet ovat tunnettuja myrkkijä ja karsinogenejä, kun taas Kromi (III) on olennainen hivenaine. Pitkäaikainen altistuminen voi vahingoittaa maksaa, munuaisten verenkiertoa ja hermokudosta, sekä aiheuttaa ihoärsytystä.

Mangaani voi korkeilla pitoisuuksilla aiheuttaa päänsärkyä, apatiaa, ärsytystä, unettomuutta ja heikkoutta jaloissa. Pitkäaikainen altistuminen korkeille pitoisuuksille voi vahingoittaa keskushermostoa.

Kupari on korkeina pitoisuuksina vaarallista lapsille ja ihmisille joilla on tiettyjä metabolisia häiriöitä. Toisaalta kuparin puute aiheuttaa anemiaa, kasvun estymistä ja verenkiertohäiriöitä.

Seleeni on suurina pitoisuuksina myrkyllistä, mutta pieninä määrinä se on tarpeellista solujen toiminnassa useimmille, joskaan ei kaikille eläimille. Ihmiselle seleeni on tärkeä hivenaine. Lyhytaikainen altistuminen korkeille pitoisuuksille voi aiheuttaa pahoinvointia, oksennusta ja ripulia.

Krooninen altistuminen korkeille pitoisuuksille voi aiheuttaa selenoosin. Suurimmat selenoosin merkit ovat hiustenlähtö, kynten haurastuminen ja neurologiset häiriöt.

2.3 Kaivos- ja Metalliteollisuus

Kaivannaistoiminnalla tarkoitetaan toimintaa, jossa kallioperästä louhitaan kallisarvoisia malmeja ja muita kaivannaisia teollisuuden käyttöön. Mineraalit jaetaan epämetallisiin kaivannaisiin ja malmimineraaleihin. Tärkeimpiä teollisuuden tarvitsemia metalleja ovat muun muassa alumiini, kupari ja rauta. Epämetallisia

kaivannaisia ovat muun muassa timantit, kalkkikivi ja graniitti. Kaivannaiset ovat luonnonvaroja, jotka eivät uusiudu ja vähitellen loppuvat. Louhinnalla on myös ympäristölle monia vahingollisia vaikutuksia. Nykypäivän yhteiskunta perustuu suurelta osin kaivosteollisuuden tuottamiin raaka-aineisiin, joten siitä ei voida luopua kokonaan.

Kaivosteollisuuden tuotannollisia yksiköitä ovat kaivos, rikastamo ja sulattamo.

Malmit ovat taloudellisesti merkittäviä kivilajeja, jotka sisältävät metallimineraaleja. Malmeiksi luokitellaan taloudellisesti merkittävät kivilajit, jotka sisältävät metallimineraaleja. Malmit ovat syntyneet vuorten poimuttuessa, kun kivi on ensin sulanut ja magma jähmettynyt, jolloin magmapesäkkeen alaosaan vajoavat raskaat mineraalit, kromiitti ja magnetiitti. Magmapesäkkeen yläosaan on kiteytynyt nikkeli-, kupari-, hopea-, kulta ja lyijymalmeja. Malmioiden välissä oleva kivi on vähemmän metallipitoisempaa. Malmiesiintymiä tunnetaan vanhojen poimuvuorten alueilla, joissa malmiot ovat paljastuneet rapautumisen aiheuttaman kulutuksen takia.

Kaivostoimintaan liittyvä louhinta aiheuttaa useita haittoja ympäristölle. Kun malmia louhitaan, maasta irroitetaan metallipitoisen malmin lisäksi maa-ainesta ja kalliota. Vain yhden kuparitonnin tuottaminen vaatii yli sadan tonnin verran päällysmään ja kallion louhintaa.

Rikastuksessa käytetään monia myrkkijä kuten elohopeaa, syanidia ja rikkihappoa, metalli erotetaan malmista, jonka jälkeen kuona upotetaan vesistöihin tai varastoidaan valtaviin kasoihin. Varastointi suoritetaan usein huolimattomasti, mistä seuraa ympäristöä haittaavia kemikaalivuotoja.

Metalliteollisuudella tarkoitetaan metalleja jalostavia ja metallituotteita tuottavia teollisuuden sektoreita, joihin lukeutuvat muun muassa autoteollisuus, lentokoneteollisuus, perusmetalliteollisuus ja konepajateollisuus.

Metallinjalostus yleisesti jaetaan seuraaviin kategorioihin: valaminen, muodostus, leikkaus ja liittäminen. Jokainen osa-alue sisältää useita prosesseja.

Metallin valamisella saadaan aikaan haluttu muoto kaatamalla sulaa metallia muottiin ja antamalla sen jäähtyä.

Muodostusprosessilla muotoillaan metalli- tai työkappale poistamatta materiaalia. Muotoilu tapahtuu käyttämällä mekaanisia voimia ja tarvittaessa lämpöä.

Leikkaus on kokoelma prosesseja, joissa materiaali saatetaan haluttuun geometriseen muotoon poistamalla ylimääräistä materiaalia. Leikkaamisen tuloksena on yksi tai useampi tuotetta ja ylimääräinen materiaali.

Metallin liittämisprosesseissa käytetään useita eri menetelmiä, joista päätävät ovat: hitsaus, juottaminen, kolvaus ja niittaus.

2.4 Vedenpuhdistus

Veden puhdistus voidaan jakaa kahteen päätyyppiin, talousveden puhdistukseen ja jätevedenpuhdistukseen.

Talousvedenpuhdistukseen sisältyy useita prosesseja joita käyttämällä ja yhdistelemällä vettä puhdistetaan juomakelpoiseksi.

- Esiklooraus tarvittaessa levän ja biologisen kasvun pidättämiseksi.
- Ilmastus esikloorauksen yhteydessä vieraiden hajujen ja makujen poistamiseksi, jolloin myös liuenneet mangaani- ja rautayhdisteet hapettuvat liukenemattomaan muotoon ja ovat siten paremmin suodatettavissa.
- Koagulointi humushiutaleiden muodostumiseen.
- Tarvittaessa voidaan käyttää polyelektrolyyttejä koaguloinnin parantamiseksi.
- Sedimentaatio tai flotaatio kiinteiden aineiden erottamiseen, eli suspendoituneen kiintoaineen erottaminen hiutaleista.
- Suodattaminen hiukkasten poistamiseksi vedestä.
- Desinfiointi bakteerien ja muiden taudinaiheuttajien eliminoimiseksi.

Teollisuuden vedenpuhdistukseen käytetyt menetelmät riippuvat laajalti siitä, minkä alan teollisuudesta on kyse ja mitä epäpuhtauksia vedestä pitäisi poistaa.

3 NORILSK NICKEL

3.1 Yleistä

Norilsk Nickel on venäläinen kaivos- ja metalliyhtiö, joka on maailman johtava nikkelin tuottaja noin 20 % osuudellaan. Nikkelin lisäksi yhtiö tuottaa lähes puolet koko maailman käyttämästä palladiumista (Pd). Muita merkittäviä tuotteita ovat platina (Pt) ja kupari. Sivutuotteita ovat muun muassa koboltti (Co), rhodium (Rh), hopea (Ag) ja kulta (Au).

Yhtiön toimipisteitä löytyy kolmesta maanosasta, viidestä maasta: Venäjä, Australia, Botswana, Etelä-Afrikka sekä Suomen Harjavalta.

Yhtiön strateginen avaintekijä on tuotannon laaja-alaisuus, yhtiö omaa koko tuotantoketjun: kaivannaistoiminta, rikastus, sulatus sekä jalostus.

3.2 Harjavallan suurteollisuuspuisto

Norilsk Nickel Harjavalta Oy on merkittävä ja monipuolinen nikkelimetallien ja –kemikaalien jalostaja. Sulatto- ja jalostustoimintaa on harjoitettu Satakunnassa jo yli 50 vuotta.

Yhtiön, Harjavallassa sijaitseva Suurteollisuuspuisto on lähes 300 hehtaarin kokoinen tehdasalue Kokemäenjoen varrella. Suurteollisuuspuisto syntyi, kun vuonna 1944 silloisen Outokummun kuparisulatto siirtyi Imatralta Harjavaltaan.

Vuosikymmenen päästä teollisuuspuiston alueella aloitettiin metallisen nikkelin ja alumiinipohjaisten kemikaalien tuotantoprosessi.

Nykyään suurteollisuuspuiston alueella toimii parikymmentä yritystä, joissa työskentelee yhteensä yli tuhat alan ammattilaista. Nikkelin valmistus työllistää heistä noin puolet. Yritykset ovat metallurgian, kemianteollisuuden ja prosessienergian osaajia sekä näiden toimintoja tukevien alojen erityisosaajia. Tehdasalueella liikkuu myös yli sadan alihankkijayrityksen työntekijöitä.

Suurteollisuuspuistoa käyttävien yritysten arvoihin kuuluu muun muassa tulevaisuuden vastuullinen rakentaminen erityisesti turvallisuutta, henkilöstöä sekä ympäristöä ajatellen.



Kuva 1. Harjavallan Suurteollisuuspuisto (NNH:n www-sivut)

3.3 Harjavallan nikkelpäästö

Harjavallan nikkelpäästö tapahtui 5.-6. välisenä viikonloppuna heinäkuussa 2014, kun Norilsk Nickel Harjavallan tehtaasta vuosi Kokemäenjokeen prosessivettä, joka sisälsi 66 tonnia nikkelisulfaattia. Nikkelin lisäksi jokeen pääsi lievempiä määriä lyijyä, kuparia, kadmiumia ja kobolttia. Vuoto tapahtui kun nikkelisulfaattia karkasi lämmönvaihtimen rikkoontumisen vuoksi tehtaasta käyttämään jäähdytysveten ja sen mukana Kokemäenjokeen. Vuoto jatkui ennen sen havaitsemista yli vuorokauden ajan. Kyseessä on Suomen historian suurin nikkelpäästö, esimerkiksi kaksi vuotta sitten kohua herättäneen Talvivaaran kaivoksen tapauksessa luontoon karkasi 2000 kiloa nikkeliä.

/1/ Viitattu, Wikipedia, Harjavallan nikkelpäästö

4 TALVIVAARA

4.1 Yleistä

Talvivaara Kaivososakeyhtiö Oyj on kaivannaistoiminnan rahoituksesta vastaava pörssi-yhtiö. Kaivannaistoimintaa operoi tämän tytäryhtiö Talvivaara Sotkamo Oy.

Talvivaaran malmiesiintymä on alkujaan löytynyt Geologian tutkimuskeskuksen tekemissä tutkimuksissa vuonna 1977. Esiintymä havaittiin suureksi, mutta heikkolaatuiseksi. Tästä aiheutuen sen hyödyntäminen ei ollut kannattavaa silloisilla rikastusmenetelmillä, vaan vaadittiin bioliuotusmenetelmän kehittämistä, ennen kuin malmiesiintymän hyödyntäminen tuli kannattavaksi.



Kuva 2. Talvivaaran kaivosaluetta kesäkuussa 2013 (Wikipedian sisältämät Talvivaaran www-sivut)

4.2 Kaivos

Talvivaaran minimetallikaivos sijaitsee Sotkamossa, jossa tuotetaan pääasiassa nikkeliä ja sinkkiä. Talvivaarassa käytetään bioliuotusta, kyseisellä menetelmällä tavoitellaan taloudellisesti kannattavaa metallituotantoa köyhästä malmista.

Kaivos aloitti toimintansa lokakuussa 2008. Kaivoksen ensimmäinen nikkeli-koboltisakka kuorma lähetettiin kaivokselta helmikuussa 2009 Harjavaltaan Norilsk Nickelin tehtaalle.

4.3 Malmiesiintymät ja tuotanto

Talvivaaran malmiesiintymä kattaa kaksi monimetallimalmiota: Kuusilampi ja Kolmisoppi. Malmiesiintymät sisältävät nikkeliä, kuparia, sinkkiä, mangaania, uraania ja kobolttia. Mineraalivarat on arvioitu yli 2000 miljoonaksi tonniksi, jotka tulevat riittämään useaksi vuosikymmeneksi. Esiintymä on Euroopassa yksi suurimmista tiedossa olevista sulfidisen nikkelin esiintymistä. Yhtiö on antanut arvion, että alueella olisi edelleen merkittävää malminetsintäpotentiaalia.

Tuotantoprosessi voidaan jakaa louhintaan, murskaukseen, bioliuotukseen ja metallin talteenottoon. Malmintuotantovaihe alkaa louhoksella poraus- ja panostusmenetelmillä, joilla malmi irroitetaan kallioperästä. Irroitettu malmi kuljetetaan kaivoskoneilla nelivaiheiseen murskausprosessiin. Ensin malmi murskataan alle 8 mm:n raekokoon, tämän jälkeen murske agglomeroidaan, jossa pienemmät partikkelit sitoutuvat isompiin partikkeleihin pyörivässä rummussa rikkihapon avulla. Tämän jälkeen malmi kasataan bioliuotusta varten 8 metriä korkeiksi kasoiksi. Kasoja ilmastetaan ja kastellaan happamalla liuoksella (pH = 1,5 - 3) kasteluputkien avulla, bakteeritoiminnan nopeuttamiseksi, josta vapautuu lämpöä. Bioliuotuksessa bakteerit erottavat metallit malmista.

Metallit liukenevat kasoissa kiertäviin liuoksiin, kunnes liuos saavuttaa halutun metallipitoisuuden, jonka jälkeen se otetaan talteen. Bioliuotus tapahtuu kahdessa vaiheessa: ensimmäisessä, niinsanotussa primäärikasaliuotuksessa bioliuotus

kestää 13 kuukautta, jonka jälkeen se siirtyy sekundäärikasaliuotukseen. Tuotantovaiheen lopussa biokasaliuotuksesta saatu metallipitoinen liuos saostetaan käyttämällä rikkivetyä, minkä jälkeen metallituoteseos on valmis myytäväksi.

Bioliuotuksessa käytetään ilmaa, vettä sekä bakteereja, jotka kasvavat malmissa luonnostaan. Prosessi on kustannuksiltaan edullinen, sillä siihen liittyvät investoinnit ja käyttökustannukset ovat pienempiä kuin perinteisillä jalostus- ja sulattoprosesseilla, mistä johtuen bioliuotus on puhtaampi ja ympäristöystävällisempi menetelmä. Bioliuotuksen energiakustannukset ovat myös pienempiä kuin perinteisillä jalostusprosesseilla.

Eduistaan huolimatta Talvivaaralla on ollut huomattavia ongelmia bioliuotuksen kanssa. Ongelmia aiheutui muun muassa siitä, ettei Talvivaara ollut varautunut runsaisiin sateisiin.

Talvivaara on ollut viime vuosina valtavissa talousvaikeuksissa. Yhtiöiden tulos oli tappiollinen vuosina 2009 - 2013. Talousvaikeuksien vuoksi konserni on ollut vuoden 2013 lopusta asti yrityssaneerausmenettelyssä.

4.4 Talvivaaran vesi- ja ympäristöongelmat

Talvivaaran isoimpiin ongelmiin lukeutuvat vesitaseen hallitseminen ja vesipäästöjen pienentäminen vuonna 2012 sattuneen vuodon takia. Kipsisakka-altaan vuodon seurauksena luontoon valui yli miljoona kuutiota hapanta metalli- ja sulfaattipitoista vettä. Vuodon seurauksena malmituotanto keskeytettiin ja alueelle varastoitui 6-7 miljoonaa kuutiota sade- ja kipsisakka-allasvesiä. Allasvuodosta seurasi vesien happamoitumista ja metallipitoisuuksien nousua. Sen seurauksena lähialueen vesistöissä havaittiin haitallisia muutoksia. Vesitaseella tarkoitetaan sadannan ja hauhdunnan, sekä kaivosalueelle varastoituvien vesien laskemista luontoon.

/2/ Viitattu. Wikipedia, Talvivaaran vesi- ja ympäristöongelmat

Vuodon tyrehtyttämisen jälkeen kaivos perusti Saukko-projektin, jonka tehtävänä oli löytää kestäviä ratkaisuja kaivoksen vesitaseen parantamiseksi ja vesistökuormituksen pienentämiseen, mikä käytännössä tarkoittaa

metallintuotannossa suljetun vedenkierron luomista, jossa kaivos onnistui vuonna 2013. Varoaltaita laajennettiin ja vahvistettiin. Kaivokselle rakennettiin käänteisosmoosilaitos, jonka ansiosta uutta vettä ei tarvita.

Käänteisosmoosi on suolanpoistomenetelmä, jossa puoliläpäisevän kalvon läpi suodattuu prosessivesiä korkeassa paineessa. Menetelmä on hyvä, koska suoloista vähintään 95 % voidaan poistaa vedestä. Saostusmenetelmä on parhaita kaivosvesien puhdistukseeniikoita myös Talvivaarassa, missä purkuvedet neutraloidaan kalkilla. Se nostaa veden pH:ta ja saostaa metalleja ja sulfaattia vedestä kipsiksi altaan pohjalle. Prosessissa metallit muodostavat niukkaliukoisia hydrokseja, jotka saostuvat $\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{s})$, $\text{Al}(\text{OH})_3(\text{s})$ ja vedessä esiintyvä $\text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$ saostuu kalsiumin avulla

kalsiumsulfaatiksi ($\text{CaSO}_4(\text{s})$). Poltettua kalkkia käytetään kalkin kanssa, jolloin ensimmäisessä vaiheessa rauta ja alumiini saostuvat pH 5.5-6 välillä ja toisessa vaiheessa pH 9-10 saostuvat raskasmetallit sekä mangaani.

Kaivos on onnistunut pienentämään vesistö päästöjään tuntuvasti vuonna 2014 verrattuna vuosiin 2013 ja 2012. Purkuvesiä juoksetetaan eniten tammikuusta toukokuuhun ja harvemmin syksyllä. Purkuvesissä on malmista ja rikkihaposta peräisin olevaa sulfaattia, joka aiheuttaa vesien sähköjohtavuuden kasvua, suolaantumista ja vesien kerrostumista että sulfaatin pelkistymistä sulfidiksi hapettomissa oloissa, joka häiritsee pohjasedimenttien raudan kiertoa. Se johtaa lopulta ravinnekierron häiriintymiseen ja aiheuttaa fosforin sisäisen kuormituksen kasvua järvissä eli rehevöitymistä. Kerrostuminen haittaa happitilannetta, kun päällysvesi ei sekoitu kunnolla. Hapan kaivosvesi on suolapitoista ja tiheää, mikä estää järvien vuodenaikaisdynamiikkaan kuuluvan sekoittumisen, joka mahdollistaisi alusveden hapettumisen. Talvivaaran kallioperä sisältää runsaasti sulfidimineraaleja, jotka rapautuessaan saavat aikaan herkästi happamoitumista, mikä ilmenee alueen turpeiden geokemiassa ja vesistöissä. Alueen lähivesistöt ovat myös luonnostaan happamia ja kerrostuneita, mikä herkästi pahenee happamien kaivosvesien valuttua niihin.

Esimerkiksi vesistöjen nikkelin määrä väheni 60 %, kuparin n. 2 %, mangaanin n. 60 %, natriumin n. 50 %, sinkin määrä oli kaikesta huolimatta vähentynyt 60 %, mutta se ylitti hieman luparajan ja sulfaatin määrä puolittui edelliseen vuoteen verrattuna. Päästöt pienenevät kaikkien ainemäärien osalta paitsi sinkin.

Kaivoksen päästöt ovat saaneet aikaan useita vaatimuksia kaivostoiminnan keskeyttämisestä tai lopettamisesta kokonaan.

5 KOKEELLINEN OSIO

Kokeellisessa osassa testattiin erilaisia menetelmiä nikkelin poistamiseksi vedestä. Kaikki metallianalyysit tehtiin liekki-AAS-laitteella.

5.1 Mittausjärjestelyt

Aluksi valmistettiin nikkelin perusliuos, jonka laimennosta käytettiin tutkittavana näyteliuoksena jokaisessa työn vaiheessa. Perusliuos valmistettiin kidevedellisestä nikkelisulfaattista ($\text{NiSO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$) siten, että liuoksen Ni-pitoisuustavoite oli $1 \text{ g Ni}^{2+}/\text{l}$.

Tarvittavan kemikaalimäärän laskeminen, jotta perusliuos sisältää 1 g:n nikkeliä:

$$M(\text{NiSO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}) = 262,8477 \text{ g/mol}$$

$$M(\text{Ni}) = 58,6934 \text{ g/mol}$$

$$m(\text{Ni}_{\text{PL}}) = 1,0 \text{ g}$$

Tämä voidaan ratkaista yksinkertaisella yhtälöllä:

$$\frac{1,0 \text{ g}}{x} = \frac{58,6934 \text{ g/mol}}{262,8477 \text{ g/mol}}$$

Josta ratkaistaan x:

$$x = \frac{1,0 * 262,8477 \text{ g/mol}}{58,6934 \text{ g/mol}} = 4,4783 \text{ g}$$

4,4783 g nikkelisulfaattia liuotetaan ionivaihdettuun veteen yhdeksi litraksi, lopputuloksena saadaan liuos, joka sisältää 1 g:n nikkeliä. Tästä liuoksesta laimennettiin kokeissa käytetty nikkeliuos (10 mg/l).

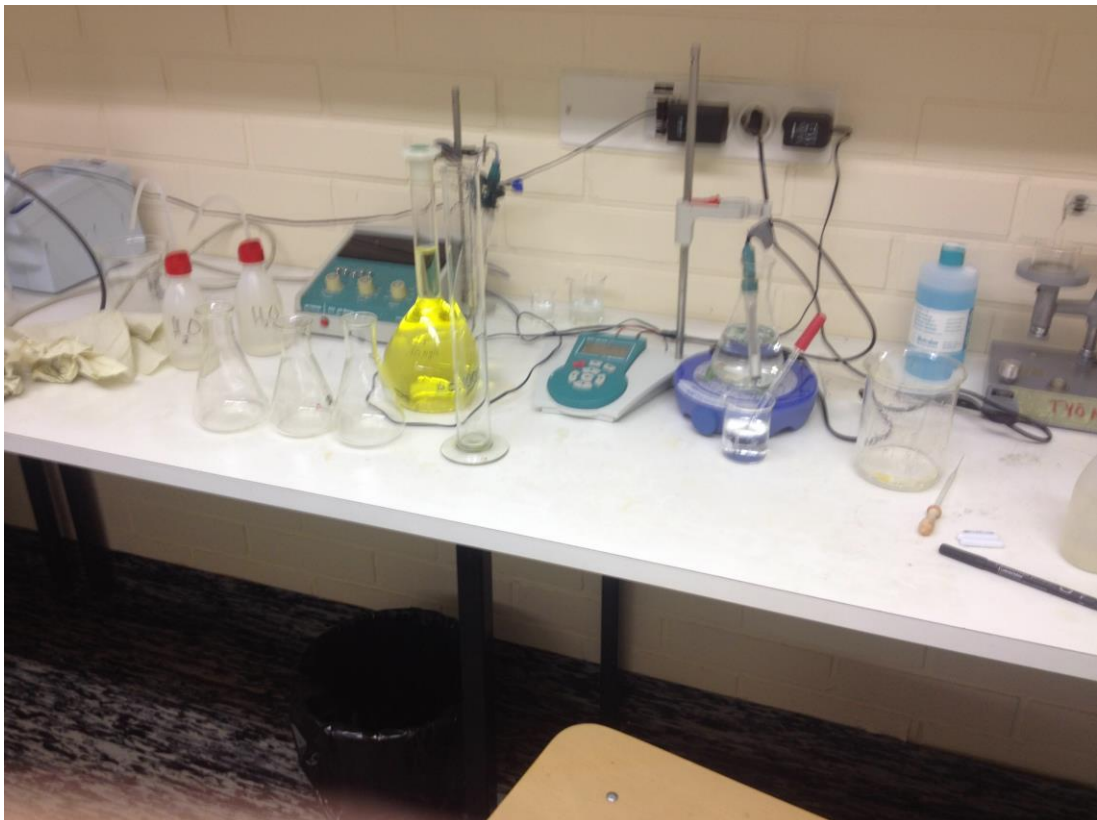
Tämän jälkeen valmistettiin AAS-laitteella käytettävät standardiliuokset laimentamalla analyysilaatuisesta 1000 mg/l:n nikkelin valmisliuoksesta 1, 2, 5 ja 10 mg/l liuokset.

Nikkelin poistamiseksi näyteliuoksesta, testasin seuraavia menetelmiä:

- pH-säätö
- Aktiivihiilen käyttö
- pH-säätö + aktiivihiili
- Potentiaaliero

5.2 pH-säätö

pH-säädössä käytettiin neljää 200 ml:n näytettä, joiden kaikkien Ni-pitoisuus oli ennen pH-säätöä 10 ppm. pH-säätö tapahtui lisäämällä näytteisiin soodaliuosta.



Kuva 3. Työssä käytetty pH-laitteisto.

pH:n säätämisen jälkeen näytesarjat seisoivat yhden tai kaksi vuorokautta ennen analyysiä, osa näytesarjoista myös hapotettiin ennen AAS-ajoa.

Testien tulokset löytyvät seuraavasta kappaleesta.

5.3 Aktiivihiihi

Aktiivihiihiin vaikutusta tutkittiin lisäämällä 50 ml:n nikkelinäytteisiin, joissa siis oli 10 ppm nikkeliä, joko 1,0 tai 0,1 g aktiivihiihtä, jonka jälkeen astiat suljettiin tiiviisti ja niitä ravisteltiin voimakkaasti muutaman minuutin ajan. Tämän jälkeen näytteitä seisoitettiin 1 tunnin, 1 vrk:n ja 2 vrk:n ajan, riippuen näytesarjasta, jonka jälkeen ne suodatettiin ja analysoitiin AAS-laitteella.

Testien tulokset löytyvät seuraavasta kappaleesta.

5.4 pH-säätö + aktiivihiihiin käyttö

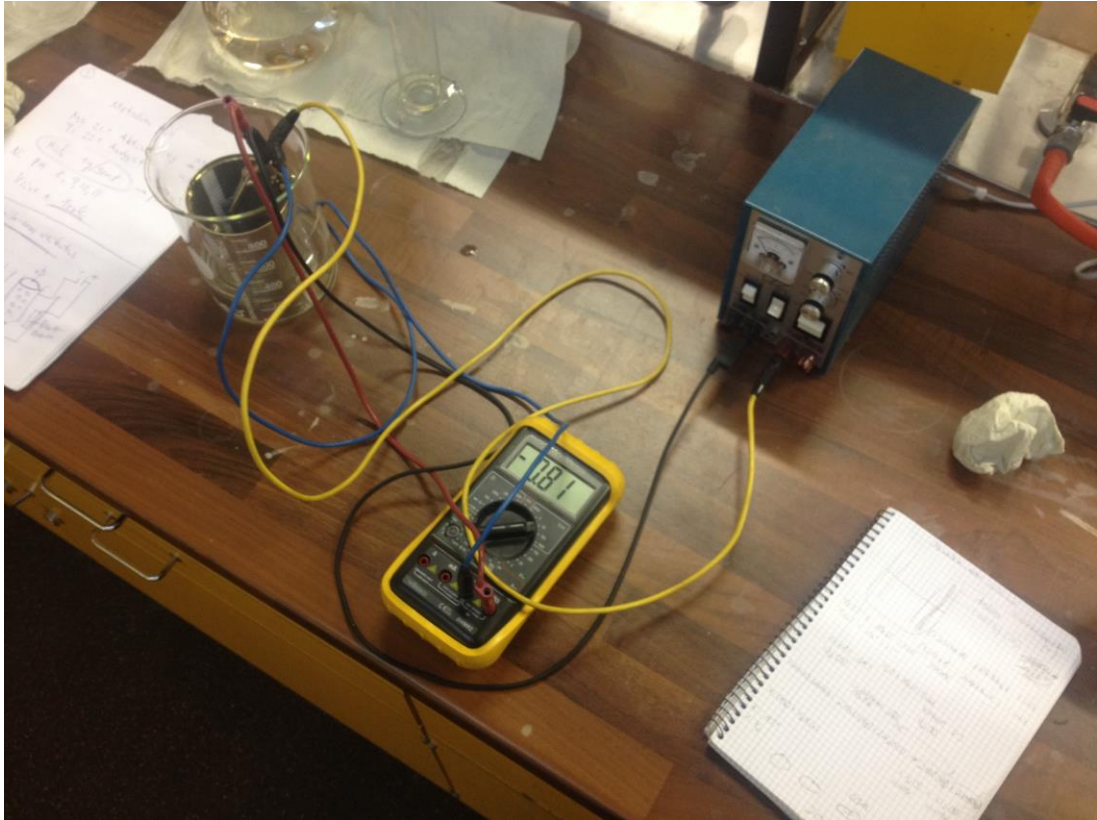
Näytesarjat sisälsivät 4x 50 ml:n 10 ppm Ni-liuosta, joiden pH:t säädettiin samalla tavalla kuin aikaisemmin, mutta tämän lisäksi näytteisiin lisättiin 0,1 g tai 1,0 g aktiivihiihtä. Näytesarjoja seisoitettiin joko 1 vrk tai 2 vrk, jonka jälkeen ne suodatettiin ja analysoitiin AAS-laitteella.

Testien tulokset löytyvät seuraavasta kappaleesta.

5.5 Potentiaaliero/Elektrolyysi

Hapetus-pelkistysreaktio eli redox-reaktio on kemiallinen reaktio, jossa yksi tai useampi elektroni siirtyy kokonaan tai osittain atomilta toiselle. Tällaisessa reaktiossa toinen reaktion osapuolista, elektroneja luovuttava aine, hapettuu ja toinen, elektroneja vastaanottava aine, pelkistyy. Kytkemällä liuokseen kastettu metallipinta negatiiviseen potentiaaliin (=katodi) saadaan positiiviset nikkelikationit pelkistymään siihen. Elektroneutraalisuus täyttyy sillä, että yhtä pelkistynyttä nikkeli-iona kohti hapetetaan anodilta yksi 2-arvoinen "haitaton" metalli.

Kyseessä on siis pienimuotoinen elektrolyysi, koska käytetään tasavirtaa.



Kuva 4. Potentiaalieron tuottamiseen käytetty laitteisto.

Tasavirtalähteen avulla muodostettiin puhdistetun peltipurkin ja sinkkilevyn välille noin yhden voltin jännite-ero. Purkki oli n. 2.5 cm:n syvyydellä nikkeliliuoksessa, eli nestepinnan korkeus oli 2.5 cm.

Ensimmäisessä testissä elektrolyysiaika oli kaksi tuntia. Myöhemmin tuloksia katsellessani huomasin että aika oli liian lyhyt reaktion tapahtumiseksi.

Toiseen testiin nostin reaktioajan 19 tuntiin.

Kolmanteen testiin nostin reaktioajan n. 3 vuorokauteen.

Testien tulokset löytyvät seuraavasta kappaleesta.

6 MITTAUSTULOKSET

Alla on listattu kaikki saamani mittaustulokset käyttämästäni menetelmästä.

pH-säätö

200 ml 10 ppm Ni-liuos:ta + pH-säätö (8, 9, 10, 11) soodaliuoksella

Ni-liuoksen tarkistettu pitoisuus oli 12,0 ppm

Taulukko 6.1 Nikkelin poisto pH:ta muuttamalla.

pH	Näytesarja 1	Näytesarja 2	Näytesarja 3 + hapotus
8	7,8 ppm	12,0 ppm	12,4 ppm
9	2,2 ppm	2,4 ppm	3,5 ppm
10	0,3 ppm	0,23 ppm	0,5 ppm
11	-	~0 ppm	0,005 ppm

Näytesarja 1 seiso i pH-säädön jälkeen noin vuorokauden, eikä näytteitä suodatettu. Tässä sarjassa pH 11 ei ollut vielä mukana.

Näytesarja 2 ja 3 seisoivat pH-säädön jälkeen noin kaksi vuorokautta, näytteet suodatettiin ennen AAS-ajoa. Näytteiden hapotus tapahtui lisäämällä näytteisiin kolme tippaa vahvaa typpihappoa ennen AAS-laitteella analysointia.

Tein vielä kaksi uusintänäytesarjaa samalla tavalla kuin edelliset (seisonta 2 vrk. + suodatus)

Taulukko 6.2 Nikkelin poisto pH:ta säätämällä (2 vrk:n seisonta-aika).

pH	Näytesarja 1	Näytesarja 2 + hapotus
8	12 ppm	17 ppm
9	3 ppm	4,9 ppm
10	0,3 ppm	0,8 ppm
11	0,03 ppm	0,05 ppm

Todetaan, että lievästi alkalinen liuos (pH= 8) ei alenna nikkelpitoisuutta. Sen sijaan pH-tasolla 9 nähdään jo selvä alenema, n. 75 %. Edelleen yli 90 %:n alenemaan päästään pH:n noustessa tasolle 10 tai yli.

Aktiivihiili

Tilavuudeltaan 50 ml:n näytteisiin, joissa oli 10 ppm:ää nikkeliä, lisättiin 0.1g tai 1.0 g pulverimaista aktiivihiiltä. Käsittelyn jälkeen näytteet suodatettiin ennen AAS-analyysiä. Alkuperäisen Ni-liuoksen pitoisuus ennen hiililisyä oli 12,0 ppm.

50 ml 10 ppm Ni-liuosta + 0,1g/1,0g aktiivihiiltä

Taulukko 6.3 Nikkelin poisto aktiivihiiltä käyttämällä.

1. sarja	seisonta 1 h	seisonta 2 vrk.
0,1 g	10,9 ppm	2,5 ppm
1,0 g	0,05 ppm	~0 ppm

2. sarja	seisonta 1 h	seisonta 1 vrk.
0,1 g	11,7 ppm	10,2 ppm
1,0 g	2,7 ppm	0,03 ppm

Seisonta-aikojen testit (1 g aktiivihiiltä + 1 tunnin seisonta-aika) poikkesivat toisistaan huomattavan paljon, näin lyhyessä ajassa näytteiden välisiin tuloksiin saattaa jo vaikuttaa aktiivihiilirakeiden pinta-alaero.

Rinnakkaisnäytteet:

Ni-liuoksen tarkistettu pitoisuus oli 9,8 ppm

Taulukko 6.4 Nikkelin poisto aktiivihiiltä käyttämällä.

1. sarja	seisonta 1 vrk.
0,1 g	7,2 ppm
1,0 g	0,16 ppm

2. sarja	seisonta 2 vrk.
0,1 g	4,24 ppm
1,0 g	0,024 ppm

Tuloksista nähdään selvästi adsorptioajan vaikutus poistotehokkuuteen. Hyviä tuloksia saavutetaan pienellä, jo vain 0,1 g:n aktiivihiiliannostuksella, kun kontaktiaika on riittävä, tässä tapauksessa 1 ja 2 vrk.

pH-säätö + aktiivihiilen lisäys

Reaktio-olosuhteet: 50 ml 10 ppm Ni-liuosta + pH säätö + 1,0 g:n aktiivihiililisäys,

1 vrk:n seisotus

Ni-liuoksen tarkistettu pitoisuus oli 11,9 ppm

Taulukko 6.5 Nikkelin poisto pH-säätöä ja aktiivihiiltä yhdistämällä

pH	5,1 (ei pH-säätöä)	8	9	10	11
AAS	0,027 ppm	0,101 ppm	0,037 ppm	0,0039 ppm	0,0037 ppm

Tästä huomattiin että 1 g:n aktiivihiilen lisäys on turhan suuri.

Tein uudet näytesarjat joihin lisäsin hiiltä vain 0,1 g.

Taulukko 6.6 Nikkelin poisto pH-säätöä ja aktiivihiiltä yhdistämällä

pH	4,9 (ei pH-säätöä)	8	9	10	11
AAS	3,97 ppm	4,32 ppm	3,05 ppm	0,59 ppm	0,12 ppm

Sarja1. Seisonta 1 vrk

Taulukko 6.7 Nikkelin poisto pH-säätöä ja aktiivihiiltä yhdistämällä

pH	4,9 (ei pH-säätöä)	8	9	10	11
AAS	4,20 ppm	5,51 ppm	1,70 ppm	0,74 ppm	0,17 ppm

Sarja 2. Seisonta 2 vrk

pH 8:n tulokset heittelevät keskenään jonkin verran, tämä saattaa johtua siitä että, liuos on vielä liian lähellä neutraalia.

pH 9:llä päästään jo n. 50-60 %:n poistoasteeseen, pH 10:llä tämä nousee jo yli 90 %:iin. pH 11:sta päästään jo liki 99 %:a.

Tuloksia katselemalla näemme että pH:ta nostaessa tulokset paranevat huomattavasti jo pelkällä 0.1 g:n aktiivihiililen käytöllä.

Potentiaaliero/Elektrolyysi

Ensimmäinen testi:

Potentiaaliero päällä 2 tuntia , jännite-ero $\Delta U = 1 \text{ V}$

Ni-liuoksen tarkistettu pitoisuus 9,0 ppm

Taulukko 6.8 Nikkelin poisto Elektrolyysillä

	AAS:n analyysitulokset
Näyte 1	10,9 ppm
Näyte 2	9,4 ppm

Testissä käytetty aika oli tuloksista päätellen liian lyhyt, sillä nikkelpitoisuudessa ei ole tapahtunut laskua.

Toinen testi:

19h seisona, 1 V:n virta

Ni-liuoksen tarkistettu pitoisuus 10,8 ppm

Taulukko 6.9 Nikkelin poisto Elektrolyysillä

	AAS:n analyysitulokset
Näyte 1	6,3 ppm

19 tuntia oli jo tarpeeksi pitkä reaktion saavuttamiseksi, nikkelpitoisuus laski reilun 40 %:n verran.

Kolmas testi:

n. 3 vrk:n seisona, 1 V:n virta

Ni-liuoksen tarkistettu pitoisuus 10,8 ppm

Taulukko 6.10 Nikkelin poisto Elektrolyysillä

	AAS:n analyysitulokset
Näyte 1	1,6 ppm

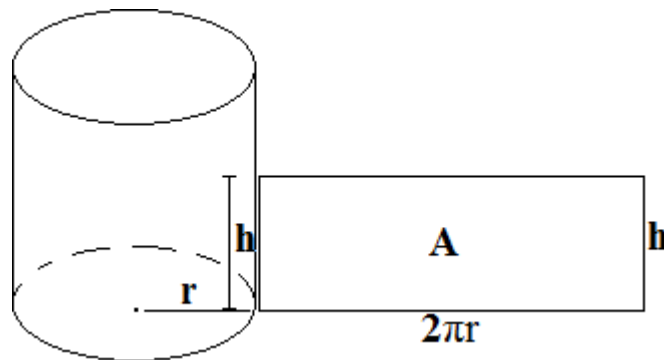
Näin pitkällä reaktioajalla päästiin jo todella lupaavaan tulokseen, nikkeli-
pitoisuus laski huomattavasti 85 %.

Testeissä katodina käytetty purkki oli upotettuna nesteeseen 2,5 cm:n syvyydelle.
Tästä voimme helposti laskea nestepinnan alapuolella olleen pinta-alan, sillä se on
tärkeä tekijä elektrolyysissä.

Pinta-alan laskeminen:

Tämä pystytään laskemaan yksinkertaisella geometrian kaavalla:

$$A = 2\pi rh$$



Kuva 5. Havainnollistava kuva purkin pinta-alan laskemisesta.

Purkki oli nesteessä 2,5 cm:n syvyydellä jolloin:

$$h = 2,5 \text{ cm}$$

Purkin halkaisija oli 7,3 cm jolloin:

$$r = \frac{D}{2} = \frac{7,3}{2} = 3,65 \text{ cm}$$

Josta pääsemmekin alkuperäisen kaavan käyttöön:

$$A = 2\pi rh = 2\pi * 3,65 \text{ cm} * 2,5 \text{ cm} = 57,33 \text{ cm}^2$$

7 JOHTOPÄÄTÖKSET

Tuloksista nähdään, että kaikilla menetelmillä nikkelpitoisuutta saatiin laskettua. Menetelmiä yhdistelemällä päästiin vielä parempiin tuloksiin.

Oleellisiin muuttujia tässä työssä, ja yleisesti raskasmetallien poistoon vesistä, on pH. Kemikaalimäärät ja niiden vaikutusaika ovat myös mainittavia muuttujia ja ne ovatkin suuria kustannustekijöitä teollisuudessa.

Testattuja menetelmiä olisi voitu vieläkin parantaa lisäämällä reaktioaikaa ja ottamalla kaikkiin menetelmiin mukaan pH:n säätö. Valitettavasti aika ei riittänyt kaiken tämän tekemiseen.

LÄHTEET

1. Harjavallan nikkelpäästö. Wikipedia:n www-sivut. Viitattu 5.5.2016. Saatavissa: https://fi.wikipedia.org/wiki/Harjavallan_nikkelip%C3%A4%C3%A4st%C3%B6
2. Talvivaaran Kaivososakeyhtiö Oyj. Wikipedia:n www-sivut. Viitattu 5.5.2016 Saatavissa: <https://fi.wikipedia.org/wiki/Talvivaara>
3. Paul B Tchounwou, Clement G Yedjou, Anita K Patlolla, ja Dwayne J Sutton. Heavy Metals Toxicity and the Environment. 2014. The National Center for Biotechnology Information:in www-sivut. Viitattu 3.5.2016 Saatavissa: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC4144270/>
4. Sosiaali- ja terveystieteiden ministeriön asetus talousveden laatuvaatimuksista ja valvontatutkimuksista. 2015. Finlex:in www-sivut. Viitattu 3.5.2016. Saatavissa <http://www.finlex.fi/fi/laki/alkup/2015/20151352>
5. Zinc in Drinking-water – Background document for development of WHO Guidelines for Drinking-water quality. 2003. World Health Organization:in www-sivut. Viitattu 3.5.2016. Saatavissa http://www.who.int/water_sanitation_health/dwq/chemicals/zinc.pdf
6. Human Health Effects of Heavy Metals. 2009. Center for Hazardous Substance Research:in www-sivut. Viitattu 3.5.2016. Saatavissa: <http://www.engg.ksu.edu/chsr/files/chsr/outreach-resources/15HumanHealthEffectsofHeavyMetals.pdf>
7. Health Effects of Metals in Drinking Water. Corrosion-doctors:in www-sivut. Viitattu 4.5.2016. Saatavissa: <http://corrosion-doctors.org/NaturalWaters/Health.htm>
8. Chemical Properties and Health Effects of Nickel. Lenntech:in www-sivut. Viitattu 4.5.2016. Saatavissa: <http://www.lenntech.com/periodic/elements/ni.htm>
9. Chemical Properties and Health Effects of Zinc. Lenntech:in www-sivut. Viitattu 4.5.2016. Saatavissa: <http://www.lenntech.com/periodic/elements/zn.htm>
10. Kaivannaistoiminta. Wikipedia:n www-sivut. Viitattu 4.5.2016. Saatavissa: <https://fi.wikipedia.org/wiki/Kaivannaistoiminta>

11. Metalworking. Wikipedia:n www-sivut. Viitattu 4.5.2016. Saatavissa: <https://en.wikipedia.org/wiki/Metalworking>
12. Water treatment. Wikipedia:n www-sivut. Viitattu 4.5.2016. Saatavissa: https://en.wikipedia.org/wiki/Water_treatment