

Opinnäytetyö (AMK)

Bio- ja elintarviketekniikan koulutusohjelma

Laboratoriotekniikka

2017

Kari Boelius

PILOTTIPROSESSIN PYSTYTYS

Metallisuolojen panosajoinen bioliuotus ja erottelu
ioninvaihtimilla

OPINNÄYTETYÖ AMK | TIIVISTELMÄ

TURUN AMMATTIKORKEAKOULU

Bio- ja elintarviketekniikan koulutusohjelma | Laboratoriotekniikka

2017 | 41 sivua

Kari Boelius

PILOTTIPROSESSIN PYSTYTYS

Metallisuolojen panosajoinen bioliuotus ja erottelu ioninvaihtimilla

Opinnäytetyössä esitetään panostoiminen katalyyttijätteen puhdistus ja metallien erotuksen sekä talteenotto-prosessin pystytys Harjavallan suurteollisuuspuistoon. Prosessi muutetaan laboratoriomittakaavasta suurempaan mittakaavaan. Prosessin koon muutos on n. 250-kertainen reaktoritulavuudesta laskettuna.

Tässä opinnäytetyössä esitellään bioliuotus- ja ioninvaihtomenetelmien historiaa ja periaatteita. Niiden lisäksi perehdytään myös vika- ja vaikutusanalyysin sekä poikkeamatarkastelun periaatteisiin, tarkastelun luomiseen sekä putkisto- ja instrumentointikaavioiden ja prosessia kuvaavien piirustusten luomiseen poikkeamatarkastelua varten. Opinnäytetyössä esitellään standardi SFS-4286, joka koskee PI-kaavioiden merkintätapoja ja piirrosmerkkien merkitystä sekä SFS-IEC-60300-3-9, joka määrittää vika- ja vaikutusanalyysin sekä poikkeamatarkastelun avainsanat ja tarkastelun periaatteen.

ASIASANAT:

Bioliuotus, ioninvaihto, HDS-katalyytti, kiertotalous, HAZOP, VVA

BACHELOR'S THESIS | ABSTRACT

TURKU UNIVERSITY OF APPLIED SCIENCES

Biotechnology and foodtechnology | Laboratory technology

2017 | 41 pages

Kari Boelius

ERECTION OF PROCESS PILOT

Batch mode bioleaching and separation of metal salts with ion exchange

This thesis describes the erection of a batch process for waste catalyst cleansing and metal separation and recovery in Harjavalta Industrial park. The process is scaled up from laboratory scale. The increase in process size is approximately 250-fold when comparing reactor volumes.

In this thesis, the history and principles of bioleaching and ion exchange methods are discussed, as are the principles and process of creating Failure Mode And Effects Analysis and Hazard And Operability Study. In addition the creation of Piping & Instrument diagrams and the blueprints on process. Furthermore, the standard SFS-4286 which concerns Piping & Instrument Diagrams, and the standard SFS-IEC-60300-3-9, which defines the principle and key words of Failure Mode And Effects Analysis and Hazard And Operability Study, are discussed.

KEYWORDS:

Bioleaching, ion exchange, HDS catalyst, circular economy, HAZOP, FMEA

SISÄLTÖ

| | |
|--|-----------|
| KÄYTETYT LYHENTEET JA SANASTO | 7 |
| 1 JOHDANTO | 8 |
| 2 POIKKEAMATARKASTELU | 10 |
| 2.1 Poikkeamatarkastelun historia ja tavoite | 10 |
| 2.2 Vika- ja vaikutusanalyysi | 10 |
| 2.3 Poikkeamatarkastelun avainsanoja | 11 |
| 2.4 Riskianalyysiprosessi | 12 |
| 2.5 Poikkeamasuunnitelmaa varten laaditut piirustukset ja PI-kaaviot | 14 |
| 2.6 Noudatetut standardit | 14 |
| 2.6.1 Standardi SFS 4286 | 14 |
| 2.6.2 Standardi SFS-IEC 60300-3-9 | 15 |
| 2.7 Riskin vakavuus, esiintyvyys ja kokonaisriski | 15 |
| 3 BIOLIUOTUS | 17 |
| 3.1 Historia ja esittely | 17 |
| 3.2 Bioliuotuksen periaatteet | 19 |
| 3.2.1 <i>In situ</i> -liuotus | 20 |
| 3.2.2 Reaktoriliuotus | 20 |
| 3.2.3 Kasaliuotus | 21 |
| 3.2.4 Suora ja epäsuora liuotus | 21 |
| 4 IONINVAIHTO | 23 |
| 4.1 Historia ja esittely | 23 |
| 4.2 Ioninvaihdon periaatteet | 26 |
| 5 TEHDASSUUNNITTELU | 29 |
| 5.1 Autocad-suunnitteluohjelma | 29 |
| 6 TYÖN SUORITUS | 30 |
| 6.1 Prosessin kulku | 30 |
| 6.2 Pilotin pystytys | 30 |
| 6.3 HAZOP-tarkastelu | 33 |

| | |
|------------------|-----------|
| 7 LOPUKSI | 37 |
|------------------|-----------|

| | |
|----------------|-----------|
| LÄHTEET | 38 |
|----------------|-----------|

LIITTEET

- Liite 1. Bioliuotuksen PI-kaavio.
- Liite 2. Kiteytyksen PI-kaavio
- Liite 3. Kokonaisprosessin piirustus sivusta
- Liite 4. Kokonaisprosessin piirustus edestä
- Liite 5. Kokonaisprosessin piirustus ylhäältä
- Liite 6. Poikkeamatarkastelun esimerkkitaulukko

KAAVAT

| | |
|--|----|
| Kaava 1 Suoran reaktiotien reaktiokaava (21) | 22 |
| Kaava 2 Epäsuoran reaktiotien reaktiokaava (21)..... | 22 |

KUVAT

| | |
|--|----|
| Kuva 1 <i>de re metallica</i> n puupiirros jossa kuparirikas bioliuotin (PLS) kannetaan haihdutusaltaaseen. (16) | 17 |
| Kuva 2 Bioliuotuksen mekanismeja A on tiosulfaattisen bioliuotuksen mekanismi ja B on polysulfidisen bioliuotuksen mekanismi (18) | 19 |
| Kuva 3 <i>Thiobacillus ferrooxidans</i> -bakteerin 3 erilaista käyttäytymismallia sulfidimineraalien kanssa. | 22 |
| Kuva 4 lähikuva ioninvaihtohartsista | 24 |
| Kuva 5 Mikroskoopin kuva ioninvaihtohartsihelmen pinnalle tarttuneista ioneista. (28) | 24 |
| Kuva 6 Kationin (yllä) - ja anionin(alla)vaihdon periaatteet (30) | 26 |
| Kuva 7 makrohuokoinen ioninvaihtohartsi (31) | 27 |
| Kuva 8 ioninvaihtimen periaate havainnollistettuna. (32) | 28 |
| Kuva 9 bioliuotusreaktori, ulkohalkaisija 100 cm | 31 |
| Kuva 10 ioninvaihtimet ja lämmönvaihdin, ioninvaihtimien korkeus 170 cm | 31 |
| Kuva 11 3d-piirros kävelytelineestä haihdutinreaktorin ja pystyjäähdyttimen käyttöä varten. Telineen korkeus 100 cm ja pituus 310 cm | 32 |
| Kuva 12 Pystytetty kiteytinprosessi | 32 |
| Kuva 13 Liite bioliuotuksen PI-kaavio | 1 |
| Kuva 14 Liite kiteyttimen PI-kaavio | 2 |
| Kuva 15 Liite prosessinkuvaus sivusta | 3 |
| Kuva 16 Liite prosessinkuvaus edestä | 4 |
| Kuva 17 Liite prosessin kuvaus ylhäältä | 5 |

TAULUKOT

| | |
|---|----|
| Taulukko 1 Poikkeamatarkasteluissa käytettäviä avainsanoja, jotka kuvaavat prosessin poikkeamia (10) (12) (13). | 11 |
| Taulukko 2 Poikkeamatarkastelun riskin taajuuden määrittämismatriisi (13) | 16 |
| Taulukko 3 Riskin kokonaisvakavuuden arviointimatriisi (13) | 16 |
| Taulukko 4 Muutamia erilaisia ioninvaihtohartsien aktiivisia ryhmiä jaoteltuna varauksen ja vahvuuden mukaan (26) | 25 |
| Taulukko 5 hartsin ristsidoskyvyn, huokoisuuden ja kosteuskapasiteetin suhteita (26) | 27 |
| Taulukko 6 Liite poikkeamatarkastelun esimerkkitaulukko | 6 |

KÄYTETYT LYHENTEET JA SANASTO

| | |
|----------------|--|
| Panosajo | Prosessin ajomuoto, jossa prosessissa valmistuva tuotetta valmistetaan yksi erä kerrallaan |
| HAZOP | Hazard and Operability Study, poikkeamien syiden ja seurausten tutkimiseen perustuva riskianalyysimenetelmä |
| HDS-katalyytti | Hydrodesulfidisointi-katalyytti, rikinpoistokatalyytti |
| Solmu | Mahdollisia poikkeamia tms. ongelmakohtia tuottava kohde |
| Prosessisolmu | Osaprosessiin vaikuttava poikkeama tms. ongelmakohta. Prosessisolmu ei vaikuta ko. osaprosessin ulkopuolelle |
| Globaali solmu | Prosessin osatekijöiden ulkopuolinen poikkeama tms. ongelmakohta, joka voi vaikuttaa mihin kokonaisprosessin kohtaan tahansa |
| VVA | Vika- ja vaikutusanalyysi |
| Ferro | Fe ²⁺ -ioni |
| Ferri | Fe ³⁺ -ioni |
| PLS | Pregnant Leaching Solution, hapan, metallipitoinen vesiliuos. Kasaliuotuksen alite. |

1 JOHDANTO

Opinnäytetyön aiheena oli luoda toimiva pilottikoon prosessi Crisolteq Oy:lle Harjavallan suurteollisuuspuistoon. Pilottiprosessi oli metallierotusprosessi kierrätetystä petrokemian käyttämästä HDS-katalyytistä (hydrodesulfidization, rikinpoisto) bioliuotuksen avulla. Käytetty katalyytti voidaan elvyttää ja käyttää uudestaan rikin poistoon joitakin kertoja, jonka jälkeen katalyytti hävitetään jätteenä. Katalyytti sisältää mm. alumiinia, nikkeliä ja molybdeeniä, jotka on tarkoitus pyrkiä prosessissa erottamaan mahdollisimman tehokkaasti erilaisia yksikköprosesseja hyödyntämällä. Katalyytti on alumiinioksidia, johon on kiinnittyneinä metalleja, joiden kanssa katalysoivat aineet reagoivat. (1)

Pilottiprosessi on olemassa laboratoriomittakaavassa Turun AMK:lla ja Raisiossa Crisolteqin laboratoriossa. Ylöskaalaus perustui näiden laboratoriomittakaavan prosessien testattuihin optimointituloksiin ja malleihin. Laboratorioprosessin reaktoreiden tilavuus oli noin 3*1000 ml, ja pilottiprosessin reaktorin tilavuus oli 690 litraa.

Prosessin suunnitteluun ja kuvantamiseen käytettiin AutoCad 2014 -ohjelmaa, joka on markkinoilla tunnettu suunnittelu- ja kuvantamisohjelma. Prosessin putkisto- ja instrumentointikaavioiden suunnittelu tehtiin SFS 4286 -standardin pohjalta.

HDS-katalyyttia käytetään, kunnes sen kapasiteetti sitoa rikkiä on täysi. Tämän jälkeen käytetty katalyytti korvataan uudella, koska katalyytin elvyttäminen ei enää onnistu. Elvyttäminen on tavallisesti mahdollista vain muutamia kertoja. (2) Maailmanlaajuisesti käytettyä HDS-katalyyttiä poistuu kierrosta 150-170 tuhatta tonnia vuosittain. (3)

Petrokemian käyttämät katalyytit sisältävät monia metalleja, mm. molybdeeniä, rikkiä, rautaa, alumiinia, kobolttia ja nikkeliä, jotka luokitellaan haitalliseksi jätteeksi niiden sisältämien metallien vuoksi (2) (4). Metallit voivat läjityksen jälkeen liueta käsittelemättömästä katalyytistä maaperään, josta ne kulkeutuvat vesistöihin ja pohjavesiin sekä edelleen juomaveden jakelun kautta ihmisten ja tuotantoeläinten elimistöihin. (3) (5)

Käytöstä poistettu katalyytti on mahdollista puhdistaa siinä olevista metalleista, josta seuraavia hyötyjä ovat:

1. Katalyytin läjittäminen käytön loputtua ei sisällä enää ympäristöriskiä. Tämä myös laskee katalyytin elinkaaren loppuosan kustannusarviota.

2. Katalyytin sisältämät metallit (mm. alumiini, nikkeli, molybdeeni) saadaan kierrätettyä muuta käyttötarkoitusta varten.

Ylläesitetyt huomiot ovat linjassa Crisolteq Oy:n kiertotaloutta koskevien arvojen kanssa. Erotusmenetelminä pilottiprosessissa käytetään bioliuotusta yhdistettynä ioninvaihtoon ja saadun liuoksen haihduttamista pystykolonnissa metallipitoisen liuoksen rikastusvaiheessa. Edellä mainitut menetelmät oli todettu toimiviksi tähän työhön liittyen laboratoriomittakaavassa, mutta suurempaan kokoluokkaan siirryttäessä oli prosessin optimointi varauduttava tekemään uudelleen.

2 POIKKEAMATARKASTELU

2.1 Poikkeamatarkastelun historia ja tavoite

Poikkeamatarkastelu (HAZOP) on vika- ja vaikutusanalyysin (VVA) alalaji, joka on kehittynyt 1960- ja 1970-luvulla Imperial Chemical Industries -yrityksen (ICI) ”kriittisen tarkastelun tekniikka” -menetelmän seurauksena erityisesti kemianteollisuuden tarpeita silmällä pitäen. (6) (7)

Poikkeamasuunnitelma on yksi tapa noudattaa työsuojelulain kehotusta huolehtia työn turvallisuudesta. Työturvallisuuslaki (738/2002, §8) sanoo: ”Lainsäädännössä työnantaja vaaditaan selvittämään työn ja toiminnan luonne huomioon ottaen riittävän järjestelmällisesti työstä ja työolosuhteista aiheutuvat haitat ja vaaratekijät. Työturvallisuuslain mukaan työnantajan on käytettävä ulkopuolisia asiantuntijoita, mikäli työnantajalla ei ole riittävää asiantuntemusta riskinarvioinnin toteutukseen.” (8) (9). Lain velvoittamana pyrittiin tunnistamaan mahdolliset työturvallisuutta uhkaavat työtilanteet ennakolta ja tehtiin työn vaarojen arvioinnin selvitys ja arviointi, vika- ja vaikutusanalyysi (VVA) ja erityisesti tässä tapauksessa käyttöön sopiva poikkeamatarkastelu (HAZOP).

Poikkeamatarkastelun tavoite on tuottaa prosessin mahdollisimman täydellinen kuvaus ja kuvauksen suunnitteluperuste. Kuvausta tarkasteltaessa pyritään kohta kohdalta edeten tarkastelemaan ja tunnistamaan jokainen vaihe, tapahtuma tai osa, joista suunnitteluperusteen poikkeama voisi syntyä, ja arvioimaan minkälaisiin seurauksiin nämä poikkeamat voivat johtaa esim. toimintaongelmien tai tuotanto-/henkilövaarojen suhteen. Poikkeamien määrittämiseksi käytetään erilaisia avainsanoja (10), joiden avulla voidaan läpikäydä todennäköisimmät poikkeamat käsiteltävässä prosessin vaiheessa.

2.2 Vika- ja vaikutusanalyysi

Vika- ja vaikutusanalyysi (engl. FMEA, suom. VVA) on toimintavarmuuden analysointiin tarkoitettu menetelmä, jonka pyrkimys on tunnistaa prosessin kaikki mahdolliset vikaantumistavat. Menetelmä on kehitetty 1940-luvulla Yhdysvaltojen asevoimien parissa. (11)

2.3 Poikkeamatarkastelun avainsanoja

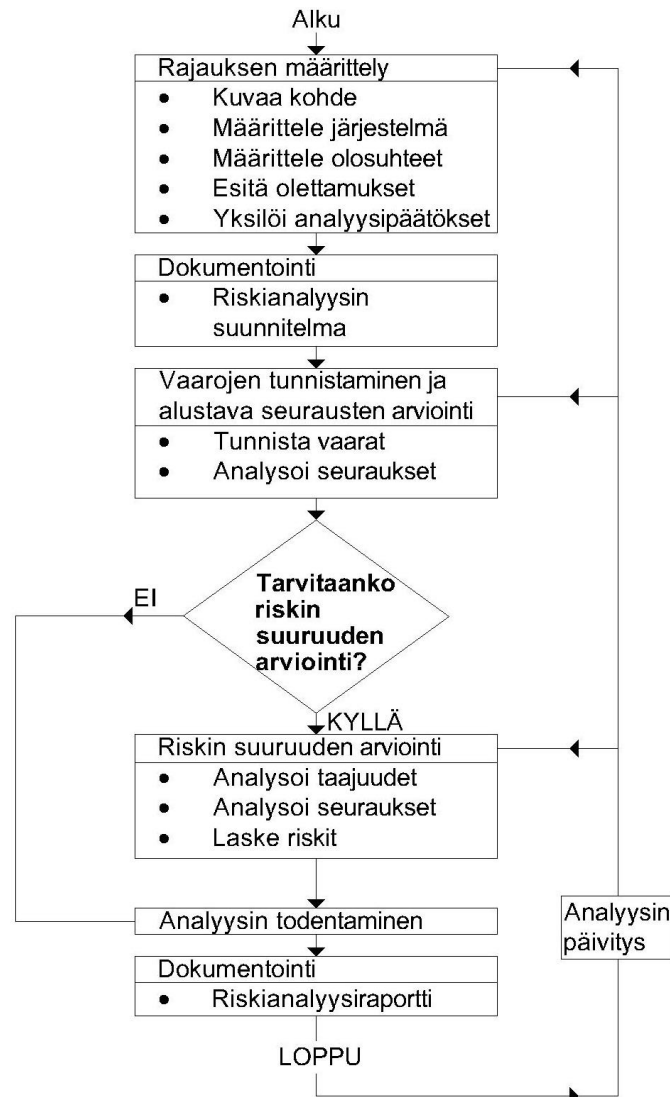
Poikkeamatarkastelussa prosessi pilkotaan pienempiin osiin ja näiden osien sisällä kaikilla osilla tulisi olla yhteinen nimittävä tekijä, ts. niiden pitää kuulua saman yksikköprosessin piiriin (12). Näitä osia arvioidaan sijoittamalla prosessin toimintaan liittyviin suureisiin taulukossa 2 olevia avainsanoja ja tarkastelemalla näin syntyvien olosuhteiden todennäköisiä syitä ja seurauksia (10) (13) (12). Esimerkiksi, jos valitaan tarkasteltavaksi suureeksi paine ja laitetaan suureen eteen avainsana ”ei”, saadaan ”ei painetta”. Seuraavaksi mietitään, miten paineen puuttuminen vaikuttaa prosessiin, aiheuttaako paineen puuttuminen riskiä tuotannolle tai työntekijöille, ja mistä tilanne voi johtua. Kyseessä olevalle poikkeamalle mietitään vaihtoehtoisia toimintatapoja, jotta saadaan pois-tettua tai vähennettyä poikkeaman mahdollisia vaikutuksia prosessiin sekä nimetään poikkeamille vastuuhenkilöt. Poikkeamatarkastelusta on esimerkkikaavio liitteissä.

Taulukko 1 Poikkeamatarkasteluissa käytettäviä avainsanoja, jotka kuvaavat prosessin poikkeamia (10) (12) (13).

| Termi | Määritelmä |
|-------------------|--|
| Ei tai ei mitään | Ei edes osaa toivotusta tuloksesta saavuteta |
| Enemmän | Määrällinen lisäys |
| Vähemmän | Määrällinen väheneminen |
| Lisäksi/sekä että | Laadullinen lisäys |
| Osittain | Laadullinen väheneminen |
| Päinvastoin | Vastakkainen toiminta |
| Muu kuin | Edes osaa tarkoituksesta ei saavuteta, tapahtuu jotain aivan muuta |

2.4 Riskianalyysiprosessi

Riskianalyysiprosessissa pyritään määrittämään tarkasteltava kohde ja luomaan toimin-



Kuva 1 Riskianalyysiprosessin suunnitelma ja prosessin kulku (12) (13)

tasuunnitelma työn varalle. Dokumentointi määritetään ennalta. Riskianalyysi on jatkuva

ja siihen palataan aina prosessin muuttuessa. Riskianalyysiprosessin valmistuminen etenee kuvan 1 mukaisesti.

Tehdyistä riskianalyysistä ja poikkeamatarkastelusta jäävät dokumentit yrityksen sisällä käytettäväksi ja arkistoitavaksi.

2.5 Poikkeamasuunnitelmaa varten laaditut piirustukset ja PI-kaaviot

PI-kaavio on lyhenne sanoista Putkisto- ja Instrumentointikaavio. Kaavio kuvaa prosessissa kulkevia putkistoja ja linjastoja, osoittaa prosessissa käytetyt aineet, näyttää instrumentointilaitteiden sijainnit ja toiminta-alueen sekä nimeää yksilöllisesti kunkin instrumentointi- ja prosessilaitteen.

PI-kaaviotyyppi on melko joustava piirrosmerkintätapa. Tiettyjen instrumenttien nimeäminen ja merkitseminen voi olla kankeaa ja kuormittavaa. PI-kaaviossa voidaan kirjaimin merkitä instrumentin tarkastelema suure. Suureen lisäksi voidaan ilmoittaa, onko kyseessä esim. säätöinstrumentti, ylä- tai alarajan tarkkailu hälytyksellä tai ilman, piirturi tai mittari ja, onko kyseisen instrumentin osoitin tai säätöpiste ohjaamossa.

PI-kaavioiden piirrosmerkkien ja instrumentointimerkintöjen tulisi olla standardoituja. Standardoinnin etuna on piirrosten ja merkintöjen yksiselitteinen ymmärrettävyys jopa pitkienkin aikojen jälkeen ilman, että alkuperäinen piirtäjä on selittämässä piirrosten sisältöä. Standardit sisältävät piirrosmerkit yleisimmille prosessilaitetyypeille, joiden merkitystä voidaan tarkentaa yhdistämällä piirrosmerkit selittävillä kirjainmerkinnöillä. Tietyn osaprosessin laitteet myös merkitään numerotunnuksilla yhteisen osaprosessin alle. Käytetty standardi pitää ilmoittaa PI-kaavion yhteydessä.

2.6 Noudatetut standardit

Poikkeamatarkastelu luotiin SFS-IEC-60300-3-9-standardin mukaan ja PI-kaaviot laadittiin noudattaen SFS 4286-standardin mukaisia piirrosmerkintöjä.

2.6.1 Standardi SFS 4286

Standardi sisältää teollisuudessa käytettyjen laitteiden ja instrumenttien piirrosmerkit sekä merkintätunnukset. Piirrosmerkkien standardien noudattaminen on merkittävää, jotta PI-kaaviot ovat ymmärrettävässä muodossa huolimatta piirustusten tulkitsijan taustasta tai ajan kulumisesta, sillä piirrosmerkkien merkitykset ovat jäljitettävissä, vaikka standardia päivitetäisiin. (14)

2.6.2 Standardi SFS-IEC 60300-3-9

Standardissa SFS-IEC 60300-3-9 määritetään yleiset vaatimukset tuotannossa tapahtuvien riskien arvioimiseksi vakavuuden ja esiintyvyyden perusteella sekä näiden riskien hallinnaksi ja riskistä aiheutuvien seurausten minimoimiseksi. Lisäksi annetaan ohjeet poikkeamatarkastelumenetelmän laatimiseksi. (13)

Työturvallisuus sisältää seuraavat asiat:

- työhön kuuluvien riskien ja vaaratilanteiden tunnistamisen ennalta
- vaaran ja riskin vakavuuden ja yleisyyden arvioinnin
- vaaratilanteita aiheuttavien tekijöiden poiston tai korvaamisen vaarattomammilla menetelmillä
- ellei näitä tekijöitä voida korvata muilla menetelmillä, niin työturvallisuus edellyttää näiden vaarallisten tilanteiden huomioimisen ja tilanteisiin varautumisen, jotta niistä ei koituisi merkittävää vaaraa työntekijöille tai tuotannolle, joko käytettyjen menetelmien tai suojavälineiden avulla

2.7 Riskin vakavuus, esiintyvyys ja kokonaisriski

Riskin vakavuus arvioidaan riskin mahdollisten seurausten perusteella. Riski jaetaan vakavuuden perusteella neljään luokkaan. Luokat ovat katastrofaalinen, suuronnettomuus, vakava ja pieni. Katastrofaalinen luokka pitää sisällään laitoksen täydellisen tuhoutumisen, järjestelmän tuhoutumisen tai useita kuolleita. Suuronnettomuudessa laitokselle koituu vakavia vahinkoja tai useita kuolemantapauksia. Vakavissa onnettomuuksissa seurauksina on vakava vamma, työperäinen sairaus tai laitokselle tai järjestelmälle koituvia merkittäviä vaurioita. Pienissä onnettomuuksissa seurauksina voi olla pieni vamma, lievä työperäinen sairaus tai järjestelmälle koituva pieni vaurio.

Tässä annetut riskin vakavuuden määritelmät voivat vaihdella laitoksen olosuhteiden ja tarpeen mukaan (13). Normaalissa HAZOP-menettelyssä ei törmätä yllämainitun kaltaisiin riskeihin, vaan vaarat ovat enemmän pieniä vikoja tuotannossa. HAZOP-poikkeamatarkastelussa tunnistetaan ja arvioidaan kohteen riskin vakavuus ja toistuvuus sekä esitetään keinoja riskin poistamiseen tai minimoimiseen. Kohteen riski arvioidaan taulukon 3, työsuojeluhallinnon mallin mukaisesti (15), riskin vakavuuden ja esiintymistiheyden perusteella, jonka jälkeen päätetään tarvittava toimenpide.

Riskin esiintyvyydellä tarkoitetaan nimetyn riskitapahtuman arvioitua esiintymistäajuutta, tapausta vuotta kohti. Korkea tapahtumataajuus on lievempien riskien tapauksessa ei-toivottavaa ja vakavampien riskin seurausten tapauksessa sietämätöntä.

Taulukko 2 Poikkeamatarkastelun riskin taajuuden määritysmatriisi (13)

| Tapahtumistaajuus | Arvioitu taajuus (vuodessa) |
|------------------------|-----------------------------|
| Hyvin todennäköinen | >1 |
| Todennäköinen | $1-10^{-1}$ |
| Satunnainen | $10^{-1}-10^{-2}$ |
| Vähäinen | $10^{-2}-10^{-4}$ |
| Epätodennäköinen | $10^{-4}-10^{-6}$ |
| Hyvin epätodennäköinen | $<10^{-6}$ |

Riskin korkeus saadaan arvioimalla riskin esiintymistäajuutta riskin vakavuuden suhteen:

Taulukko 3 Riskin kokonaisvakavuuden arviointimatriisi (13)

| Tapahtumistaajuus | Riskin vakavuus | | | |
|------------------------|------------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| | Katastrofaalinen | Suuronnettomuus | Vakava | Pieni |
| Hyvin todennäköinen | korkea | Korkea | korkea | keskinkertainen |
| Todennäköinen | korkea | Korkea | keskinkertainen | matala |
| Satunnainen | korkea | korkea | matala | matala |
| Vähäinen | korkea | korkea | matala | matala |
| Epätodennäköinen | korkea | keskinkertainen | matala | vähäpätöinen |
| Hyvin epätodennäköinen | keskinkertainen | keskinkertainen | vähäpätöinen | vähäpätöinen |

3 BIOLIUOTUS

3.1 Historia ja esittely

Bioliuotus on menetelmä, jossa metalleja erotellaan bakteerien avulla joko malmista tai muusta käsiteltävästä aineksestä. Malmeissa metallit esiintyvät tavallisesti sulfideina, jotka eivät liukene veteen. Bakteerien avulla nämä metalliyhdisteet voidaan muuttaa vesiliukoisten sulfaattiyhdisteiden muotoon. Bioliuotuksessa käytettäviä bakteereja esiintyy luonnollisesti maa-aineksessa, jolloin menetelmää voidaan pitää metallien luonnollisen elinkaaren kierron nopeuttamisena. Tarkoituksellisessa bioliuotuksessa olosuhteita voidaan manipuloida bakteerien toiminnan optimoimiseksi sekä valvoa ja ylläpitää näitä olosuhteita.

Bioliuotus on menetelmänä melko vanha. Roomalainen Gaius Plinius Secundus on kuvannut kuparin liuotusmenetelmää (23-79 JAA) (16), jonka voidaan katsoa kuvaavan bioliuotusta. Saksalainen fyysikko ja mineralogi Georgius Agricola kuvasi vuonna 1556 julkaistussa kirjassaan *de re metallica* kuparin keräämismenetelmää, joka perustui kuparipitoisen malmin bioliuottamiseen. Kirjan puupiirroksessa (kuvassa 2) näytetään miten liuotainne siirretään käsin kaivoksesta auringonvaloon haihdutettavaksi.



Der Stollen A. Der Bottich B. Der Sammelbehälter C.

Kuva 2 *de re metallica*n puupiirros, jossa kuparirikas bioliuotin (PLS, pregnant leaching solution) kannetaan haihdutusaltaaseen. (16)

Vaikka bioliuotusmenetelmällä on pitkä historia, ja vaikka pelkistyneiden sulfidiyhdisteiden hapettumisen rikkihapon muodostuksen yhteyden oli toteennäyttänyt Sergei Winogdarsky jo 1880-luvulla, ei metallisulfidien hapettumista kuvailtu ennen vuotta 1922, jolloin W. Rudolfs ja A. Helbronner esittelivät menetelmän. He havaitsivat, että sinkkisulfidi muuttui sinkkisulfaatiksi mikrobiologisesti. Tulosten perusteella sinkkipitoisen malmin jalostus biologisella menetelmällä todistettiin mahdolliseksi.

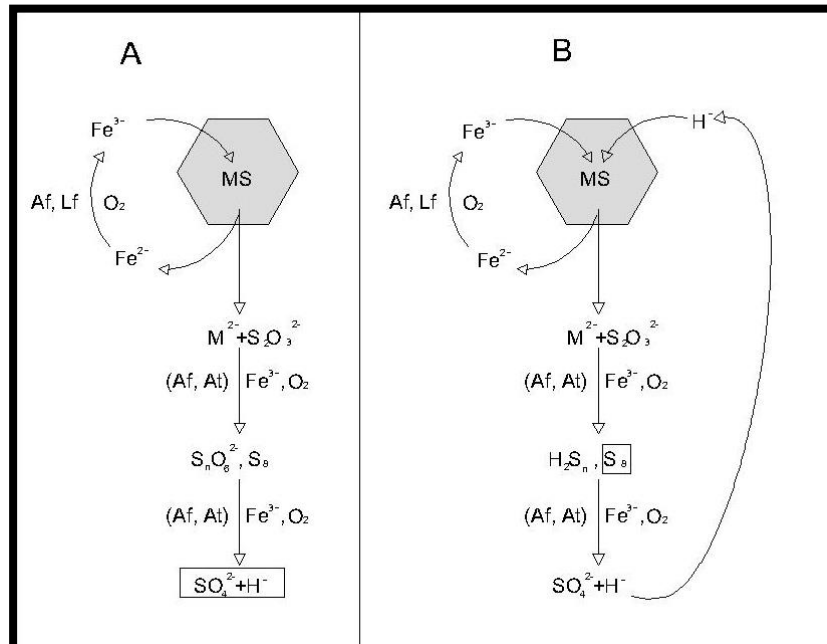
A.R. Colmer ja M.E. Hinkle löysivät *Thiobacillus ferrooxidans* -bakteerin 1947, ja ensimmäinen patentti menetelmään liittyen myönnettiin 1958 Stuart Zimmerleyille, Dean Wilsonille ja John Praterille. He selvittivät patentissaan rautasulfiitteja energiansaantiin käytävien bakteerien reaktiokierron. (17)

Menetelmän molekyyli-tason tuntemuksen selvittyä menetelmää on voitu suunnitella kaupalliseen käyttöön tehokkaammin. Bioliuotus voidaan suorittaa joko *In situ*, reaktorissa tapahtuvana liuotuksena tai näiden kahden menetelmän välimuotona ns. kasaliuotuksena. Metallisulfidien bioliuotus voi tapahtua useilla erilaisilla mikro-organismeilla (18). Kaksi yleisintä käytettävää bakteeria bioliuotuksessa ovat rautaa hapettavan *Acidithiobacillus ferrooxidans*- ja rikkiä hapettavan *Acidithiobacillus thiooxidans* -bakteerien käyttö bioliuotuksen yhteydessä. Bakteerien reaktiokierto rautasulfaattia hyödyntäen voi tapahtua joko tiosulfaattisena tai polysulfidisena reaktiokiertonä, kuten kuvassa 3 on havainnollistettu. Kuvassa MS tarkoittaa metallisulfideita, M^{2+} tarkoittaa metallikationeita, Af tarkoittaa *Acidithiobacillus ferrooxidans* -bakteereja ja At tarkoittaa *Acidithiobacillus thiooxidans* -bakteereja.

Tiosulfaattisessa reaktiokierrossa ferri-ionit (Fe^{3+} -ionit) reagoivat metallisulfidien kanssa pelkistyen ferro-ioneiksi (Fe^{2+} -ioneiksi), jotka reagoivat *Acidithiobacillus ferrooxidans* -bakteerin kanssa hapen läsnäollessa, jolloin ferroionit hapettuvat jälleen ferri-ioneiksi. Metallisulfidit luovuttavat metallikationeita ja vesiliukoista tiosulfaattia. Ferroioneja hapettavat *A.ferrooxidans*- tai *A.thiooxidans* -bakteerit katalysoivat tiosulfaatin reaktiota, jolloin reaktion välituotteina saadaan alkuainerikkiä ja sulfidiyhdisteitä. Uudelleen *A.ferrooxidans*- tai *A.thiooxidans* -bakteerin ja hapen katalysoimasta reaktiosta saadaan reaktiotuotteiksi sulfaattia.

Polysulfidisessa reaktiokierrossa reaktiokierron alku on vastaava kuin tiosulfaattisessa reaktiokierrossa, mutta metallisulfidit luovuttavat metallikationien lisäksi vetysulfidia ja divetysulfidia. Uudelleen *A.ferrooxidans*- tai *A.thiooxidans* -bakteerin katalysoimana rea-

goiduttuaan välituotteina saadaan erilaisia divetyksulfayhdisteitä ja alkuainerikkiä. Reaktion toistuttua reaktiotuotteena on sulfaattia ja vetykationeja, jotka voidaan palauttaa alkuperäiseen metalli-ionien reaktioon.



Kuva 3 Bioliuotuksen mekanismeja. A on tiosulfaattisen bioliuotuksen mekanismi ja B on polysulfidisen bioliuotuksen mekanismi (18)

3.2 Bioliuotuksen periaatteet

Bioliuotuksen biokemia on vielä melko uusi tieteenala, jonka kaikkia periaatteita ei vielä tunneta. Bioliuotuksessa bakteerien avulla metallien erotus tapahtuu kolmen eri reaktiotien avulla, asidolyysillä, kompleksolyysillä ja pelkistämällä. Mikro-organismit mobilisoivat metalleja joko muodostamalla orgaanisia tai epäorgaanisia happoja, hapetus- ja pelkistysreaktioilla ja kompleksisten välittäjäaineiden avulla (16).

Bioliuotus voidaan jakaa kolmeen eri alatyyppeihin; *In situ*-liuotukseen, kasaliuotukseen ja reaktoriliuotukseen. Jokaisella alatyypillä on omat ominaispiirteensä.



Reaktori- ja *In situ* -liuotus ovat menetelmän ehdottomia ääripäitä. Kasaliuotusmenetelmä on näiden kahden välinen kompromissi. Yllä olevassa piirroksessa on eritelty joitakin menetelmien hyviä ja huonoja puolia. (19)

3.2.1 *In situ* -liuotus

In situ -liuotuksessa happo, vesi ja bakteerikanta sekä mahdollisesti lisättävä rautasulfaatti lasketaan suoraan kaivokseen, josta malmia kerätään. Bakteerikannan annetaan reagoida metallien erottamiseksi ja vesiliuos pumpataan kaivoksesta ulos liuoksen jatkokäsittelyä ja metallien erottelua varten. Olosuhteiden valvominen ja ylläpito on vaikeaa tässä ympäristössä, jolloin prosessia ei voida optimoida kovin tarkasti. Liuotin voi muodostaa ns. hapanta kaivosvalumaa (AMD, Acid Mine Drainage), jota pidetään yhtenä vakavimmista kaivosten ympäristöongelmista. Hapan kaivosvaluma, ja kaivostoiminnan sivutuotteena syntyvien sulfidien reagoiminen hapen kanssa muodostaen rikkihappoa, saattaa aiheuttaa pohjavesien likaantumista, maaperän saastumista ja pintavesien laadun heikkenemistä (19) (20). *In situ* -liuotuksessa pystytään käsittelemään suuria määriä materiaalia, eikä se vaadi paljonkaan pääomaa.

3.2.2 Reaktoriliuotus

Reaktoriliuotuksessa käytettävä metallipitoinen aines säilötään reaktoriin, jonne lisätään käytettävä bakteerikanta ja vettä. Tämän jälkeen säädetään pH ja lämpötila bakteerin toiminnan kannalta otolliseksi ja ylläpidetään näitä olosuhteita. Olosuhteista valvotaan ennen kaikkea lämpötilaa, koska se muuttuu nopeimmin ympäristön vaikutuksesta. Prosessi on otollisten olosuhteiden ylläpidon vuoksi nopeampi kuin *in situ* -liuotuksessa.

3.2.3 Kasaliuotus

Kasaliuotus on *In situ*-liuotuksen ja reaktoriliuotuksen välimuoto ja sen ominaispiirteetkin ovat näiden kahden menetelmän kompromissi. Se ei ole yhtä nopea menetelmä kuin reaktoriliuotus, eikä yhtä vaikeasti hallittava kuin *In situ*-liuotus. Sama pätee myös kustannuksiin ja käsiteltäviin ainemääriin. Menetelmässä käytettävä mineraalipitoinen aines hienonnetaan karkeasti murskaamalla, jonka jälkeen murske pinotaan kasoiksi. Kasat kastellaan bakteeripitoisella vesi-rikkihappoliuoksella (21). Kasat pitää olla järjestetty niin, että materiaalin ilmastaminen onnistuu tarvittaessa, koska bakteeri vaatii happea.

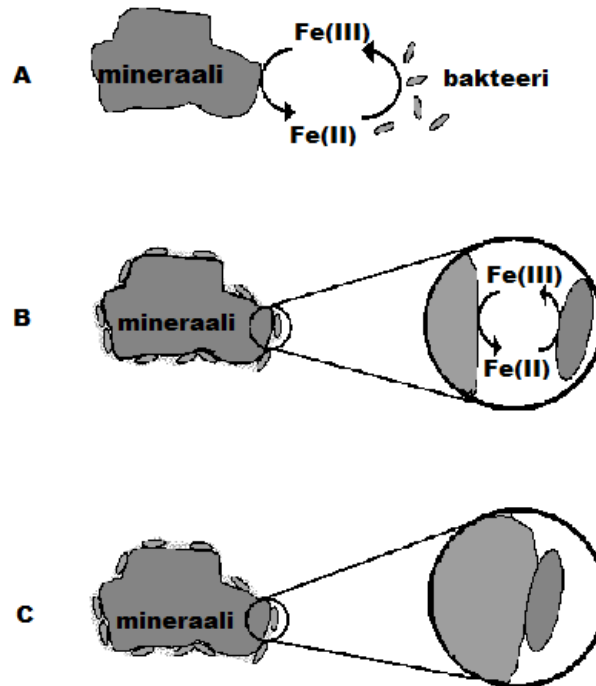
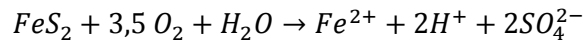
Kun bakteeripitoinen liuotin valuu kasan läpi, bakteerit erottavat käsiteltävästä aineksesta metalleja liuottimeen. Liuotin laskeutuu kasan pohjalle, josta se kerätään talteen. Kuten *In situ*-liuotuksessa, kasaliuotuksessaakin on vaarana happaman kaivosvaluman (AMD) pääseminen ympäristöön, mutta tilanne on helpommin hallittavissa kuin *In situ*-liuotuksessa.

3.2.4 Suora ja epäsuora liuotus

Liuotus voidaan suorittaa myös suoran tai epäsuoran reaktiotien menetelmällä ja suoran kontaktin menetelmällä. Teoria näistä on kiistanalainen ja määritelmät epätarkkoja, mutta käsitys reaktioteiden toiminnasta tarkentunee tulevaisuudessa. (22) Kuvassa 4 esitellään kolme erilaista bioliuotuksen reaktiotietä. Kohta A on epäsuora reaktiotie, jossa liuoksessa vapaana olevat bakteerit hapettavat ferroioneja liuoksessa ferri-ioneiksi, jotka siten liuottavat mineraaleja. Kohta B on epäsuora kiinnittyvä reaktiotie, jossa mineraalin pintaan kiinnittyneet bakteerit hapettavat ferroioneja ferri-ioneiksi bakteerikerroksen ja eksopolymeerisen materiaalikerroksen sisällä, jossa ferri-ionit liuottavat mineraaliin. Kohta C on suoran kontaktin reaktiotie, jossa mineraaliin kiinnittyneet bakteerit hapettavat mineraalin suoraan biologisilla tavoilla. Bakteerilla ei ole tarvetta ferro- tai ferri-ioneille reaktiossa (23).

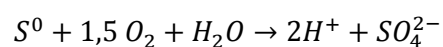
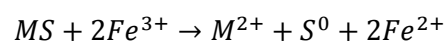
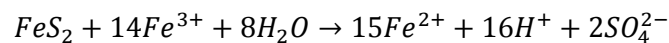
Määritelmän mukaisesti suorassa mekanismissa metallin sulfidiin kiinnittynyt solu hapettaa mineraalin entsyymisysteemistä reaktiotietä hapen avulla sulfaateiksi ja metallikatio-neiksi. Molekyylin rikkiosa hapettuu biologisesti ilman havaittuja välivaiheita. (22) (23)

Kaava 1 Suoran reaktiotien reaktiokaava (22)

Kuva 4 *Thiobacillus ferrooxidans* -bakteerin 3 erilaista käyttäytymismallia sulfidimineraalien kanssa.

Vastavuoroisesti epäsuorassa mekanismissa ferri(FeIII)-ionien hapettumisreaktiot liuottavat metallisulfidit. Lisäksi ferro(FeII)ionit ja alkuainerikki (S_8) muodostuvat reaktioiden yhteydessä. Syntyneet yhdisteet hapettuvat biologista reaktiotietä ferri-ioneiksi ja sulfaattiksi. Tämä mekanismi ei edellytä solujen kiinnittymistä sulfidimineraaliin, vaan solut voivat olla sulfideista erillään. (22) (23) (24)

Kaava 2 Epäsuoran reaktiotien reaktiokaava (22)



4 IONINVAIHTO

4.1 Historia ja esittely

Ioninvaihto on huomattavan vanha tekniikka. Vanhimmat ioninvaihdoksi tulkitut viittaukset löytyvät jo 2. Mooseksen kirjasta (15, 22-25), jossa Mooses heitti oksan lähteeseen, jolloin lähteen kitkerän juomakelvoton vesi muuttui juotavaksi. Myös Aristoteles (kirjoittajasta/-jista on epävarmuutta ja spekulatioita) kuvasi kirjassaan *Ongelmat*, ioninvaihtoon perustuvan vedenpuhdistustekniikan, jolla merivedestä voitiin puhdistaa suolaa (25) (26).

Ensimmäinen käyttökelpoinen ioninvaihtoa koskeva patentti kuuluu R. Gansille, joka patentoi Saksassa vuonna 1906 menetelmän, joka käyttää luonnon zeoliittia veden puhdistamisessa ja pehmentämisessä (patentin numero 174097, 1906) (26).

Ioninvaihtotekniikassa tapahtui läpimurto 1930-luvulla, jolloin kehitettiin ensimmäiset orgaaniset ioninvaihtohartsit kondensoimalla fenolia ja sen johdannaisia formaldehydillä. Näin saadut hartsit olivat ylivertaisia edeltäjiinsä verrattuna (25). Tämän keksinnön seurauksena ioninvaihtohartsien käyttö ja kehitys kiihtyi suuresti. Ioninvaihtoon perustuvia analyysimenetelmiä käytettiin menestyksekkäästi jopa Manhattan-projektissa ydinreaktorin fissiotuotteiden analysoinnissa plutoniumin valmistuksessa (25). Nykyään käytetyt hartsit ovat usein divinyylibentseenillä käsiteltyjä polystyreenejä.

Tässä opinnäytetyössä ioninvaihtomenetelmää käytettiin metallien talteenottamiseksi bioliuotusliuoksesta sekä bioliuottimen puhdistuksessa.

Ioninvaihto tarkoittaa menetelmää, jossa kaksi eri ainetta vaihtavat ioneja. Menetelmä on käytössä monissa erotusta vaativissa tekniikoissa, kuten erilaisissa analyysimenetelmissä (esim. kromatografiassa), sekä aineen puhdistus- ja talteenottotekniikoissa. Puhdistus- ja talteenottomenetelmissä ioninvaihdossa on kaksi faasia, joista toinen on liikkuva faasi, josta ainetta tyypillisesti erotetaan ja toinen stationäärifaasi eli paikallaan pysyvä faasi, johon aine kiinnittyy. Stationäärifaasi on tavallisesti kiintoainehartsia (kuva 6) ja liikkuvana faasina on neste.

Hartsin raekoko on tavallisesti 0,5-1 mm, mutta raekoon määritykseen käytetään myös rakeen läpäisevyyttä seulapohjasta. Seulapohjan koko eli mesh-arvo määritetään reikien

lukumääränä neliötuumaa kohden. Hartsin läpäisevyys esitetään esim. 20-50 mesh. Tällöin hartsi läpäisee seulapohjan, jossa on 20 reikää neliötuuman alueella, mutta ei enää seulapohjaa, jossa on 50 reikää neliötuuman alueella. Seulapohjan reiän koko on halkaisijaltaan milleissä ilmaistuna 0,85-0,3 mm. (26) (27)

Liikkuva faasi kulkee stationäärifaasin läpi ja liikkuvan faasin ionit tarttuvat hartsin pintaan (kuva 7). Kun hartsi on kylläinen, eli täynnä kiinnittyneitä ioneja, se huuhdellaan, eli eluoidaan, joko happamalla tai emäksisellä liuoksella, jolloin hartsiin kiinnittyneet ionit irtoavat. Hartsin väri ja tilavuus saattavat muuttua, kun ionit kiinnittyvät siihen. On oletettu, että ioninvaihtotapahtuma on mahdollinen hartsin helmessä, johtuen pienestä ulkopinta-alasta ja suuresta kapasitanssista, 2-10 mekv/g (26).



Kuva 5 lähikuva ioninvaihtohartsista



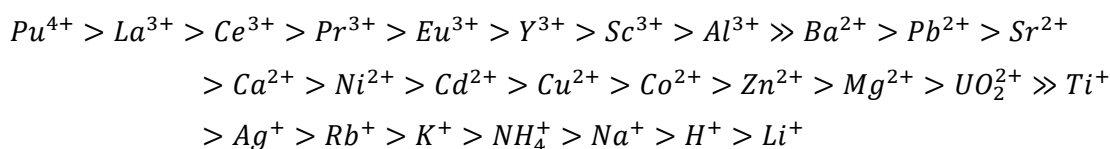
Kuva 6 Mikroskoopin kuva ioninvaihtohartsihelmen pinnalle tarttuneista ioneista. (28)

Ioninvaihtohartsit ovat tavallisesti perusrungoltaan divinyylibentseeni-polystyreenejä, joihin on kiinnittynyt erilaisia funktionaalisia ryhmiä. Eri hartseilla on täten eri atomeja kohtaan eri vahvuisia vetovoimia. Näiden vetovoimien avulla voidaan tehdä selektiivisiä valintoja puhdistettavan liuoksen suhteen.

Taulukko 4 Muutamia erilaisia ioninvaihtohartsien aktiivisia ryhmiä jaoteltuna varauksen ja vahvuuden mukaan (26)

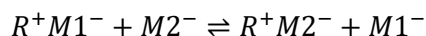
| | kationinvaihtajat | Anioninvaihtajat |
|----------|-------------------------------------|--|
| Vahvoja | $-\text{SO}_3\text{H}^+$ | $-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3, \text{Cl}^-$ |
| | $-\text{COO}\cdot\text{H}^+$ | $-\text{N}^+(\text{CH}_3)_2 \text{CH}_2\text{OH}, \text{Cl}^-$ |
| | $-\text{CH}_2\text{SO}_3\text{H}^+$ | $-\text{N}^+\text{R}_2\text{H}, \text{Cl}^-$ |
| Heikkoja | $-\text{O}\cdot\text{H}^+$ | $-\text{N}^+\text{RH}_2, \text{Cl}^-$ |
| | $-\text{S}\cdot\text{H}^+$ | $-\text{N}^+\text{H}_3, \text{Cl}^-$ |
| | $-\text{HPO}_2\text{H}^+$ | |

Eri kationien selektiivisyys, eli vetovoiman määrä on erilaisia metalliatomeja kohtaan erilainen. Alla on esitetty yleinen kationin selektiivisyys eri aineita kohtaan määritettynä vetovoiman määränä suurempi kuin -periaatteella toista ainetta kohtaan (29):



Erilaisten hartsien affiniteettia voidaan kuvata seuraavanlaisella kaavalla, jossa R^+ on ioninvaihtohartsi ja M1^- ja M2^- ovat eri metallianioneja (29)

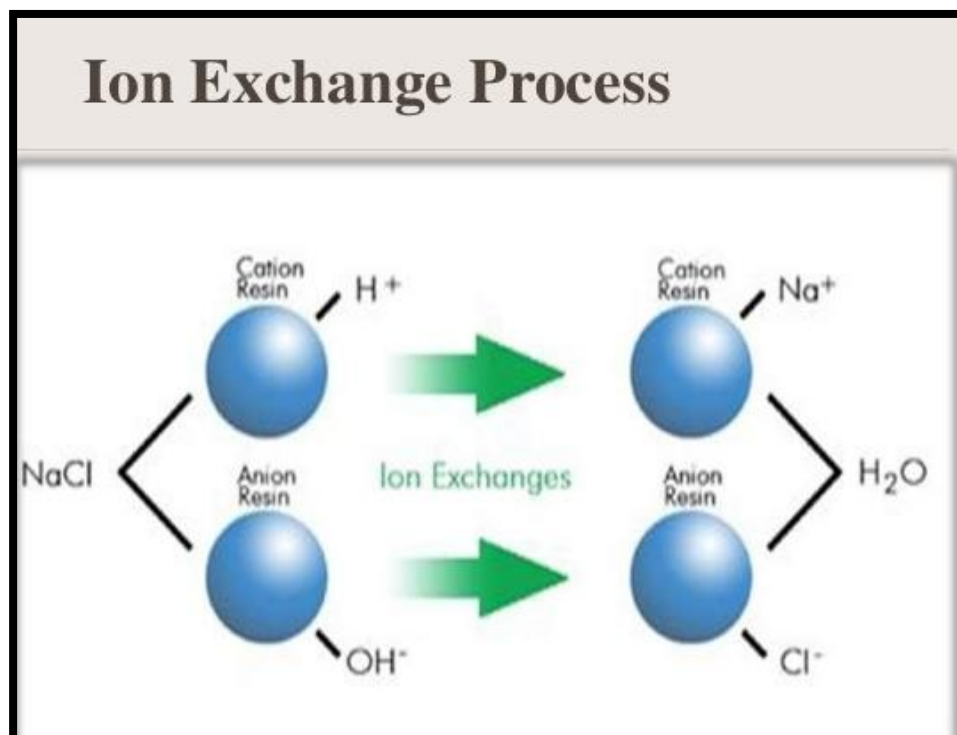
Kaava 3 hartsien affiniteetti



Hartsin affiniteettiin vaikuttavat ionien varaus, ionin koko ja ioninvaihtohartsin huokoisuus.

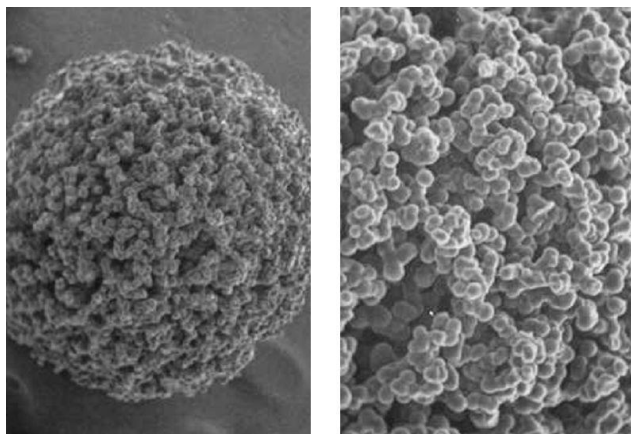
4.2 Ioninvaihdon periaatteet

Ioninvaihtohartsit aktivoidaan hapolla, jolloin hartsi luovuttaa elektronin hapolle, ja näin ollen hartsin varaus muuttuu. Aine, josta ioneita erotellaan, johdetaan varautuneen hartsin läpi, jolloin aineen ioni tarttuu hartsin pintaan. Ioninvaihtohartsin ei tulisi päästä kuumaan kolonnissa käytön aikana. Ioninvaihto jaetaan tavoiteltavien ionien perusteella kationin- ja anioninvaihtimiin (kuva 6). Ioninvaihtohartsin varauksen avulla voidaan eritellä, mitä ioneja erotetaan liikkuvasta faasista. Kationeja vaihdettaessa hartsi on negatiivisesti varautunut ja vetää puoleensa positiivisesti varautuneita atomeja. Anioneja vaihdettaessa hartsi on positiivisesti varautunut ja vetää puoleensa negatiivisesti varautuneita atomeja.



Kuva 7 Kationin- ja anioninvaihdon periaatteet (30)

Hartsin valikoivuuteen ioneja kohtaan vaikuttaa lisäksi ionin koko ja ioninvaihtohartsin hiukkasten huokoisuus. Hartsin yksittäiset helmet näyttävät paljaalla silmällä sileitä, mutta voivat olla todellisuudessa hyvinkin huokoisia (kuva 7). Huokoisuus on sidoksissa hiukkasten kykyyn ylläpitää kosteutta ja solmia kovalenttisia ristisidoksia, kuten taulukossa 5 on esitetty.

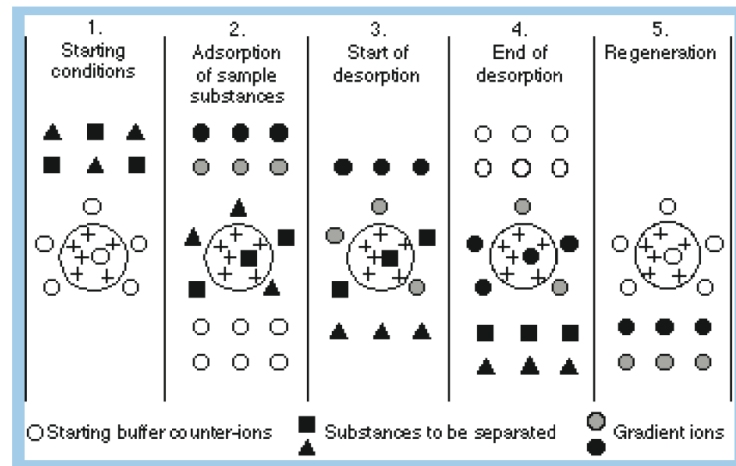


Kuva 8 makrohuokoinen ioninvaihtohartsin (31)

Taulukko 5 hartsin ristosidoskyvyn, huokoisuuden ja kosteuskapasiteetin suhteita (26)

| Ristisidosten määrä | Huokoisuus | Kosteuskapasiteetti % |
|---------------------|---------------------|-----------------------|
| 2X | Korkea | 85-95 |
| 4X | Suhteellisen korkea | 58-65 |
| 8X | Keskihuokoinen | 44-48 |
| 12X | Suhteellisen matala | 40-44 |
| 16X | Matala | 37-41 |

Aluksi ioninvaihtohartsin aktivoidaan joko hapolla tai emäksellä, jolloin hartsin varaus muuttuu negatiiviseksi tai positiiviseksi. Liuos, josta atomeja erotetaan, saatetaan kosketuksiin hartsin kanssa, jolloin hartsin varauksen vastakkaiset atomit tarttuvat hartsin pintaan. Kiinnittyneet atomit irrotetaan hartsista, joko hapolla tai emäksellä. Tämän jälkeen hartsin regeneroidaan jälleen aktiiviseksi käyttämällä samaa liuosta, jolla se aktivoidaan. Kuvan 9 kohdassa 1 esitetään alkutilanne, jossa varautunut stationääri faasin läpi ajetaan eroteltava liuos. Kohdassa 2 valikoitu osa kiinnittyneistä atomeista eluoidaan hartsista. Kohdassa 3 eluoidaan toiset atomit. Kohdassa 4 hartsin regeneroidaan happamalla tai emäksisellä liuoksella. Kohdassa 5 hartsin on regeneroituneena. (32)



Kuva 9 ioninvaihtimen periaate havainnollistettuna. (32)

5 TEHDASSUUNNITTELU

5.1 Autocad-suunnitteluohjelma

Pilotin piirustukset piirrettiin Autocad-suunnitteluohjelmalla. Apuna käytettiin jo olemassa olevia piirustuksia, joiden avulla mallinnettiin reaktorisäiliöiden koko ja asema, kun otettiin huomioon käytetty mittakaava kuvissa. Osa kuvatuista kohteista on mallinnettu fyysisesti mittaamalla, ja piirtämällä mittausten perusteella kuva tietokoneella, sillä kaikista kohteista ei ollut saatavilla ilmoitettuja mittoja. Tämän lisäksi mallinnettiin käytettävä putkilinjasto pilottiin sekä tarkistettiin piirustuksissa käytetyt mitat.

Olemassaolevat piirustukset, joiden mittakaava oli 25:1, skannattiin JPEG -muotoon ja liitettiin piirustusten pohjaksi instert raster image -toiminnon avulla. Kuvien mittakaava suurennettiin alkuperäisestä kaksinkertaiseksi tarkemman piirtojaljen aikaansaamiseksi, jolloin piirustusten mittakaavaksi tuli 12,5:1. Mittakaava muutettiin lopuksi vastaamaan alkuperäisten piirustusten mittakaavaa 25:1.

6 TYÖN SUORITUS

6.1 Prosessin kulku

Tulevan pilotin toiminta ja vaaditut osaprosessit määriteltiin ennen pilotin pystytystä prosessin vaiheiden mukaisesti. Prosessi alkaa reaktorissa tapahtuvasta bioliuotuksesta joko *Acidithiobacillus thiooxidans*- tai *Acidithiobacillus ferrooxidans* -bakteereilla, jolloin käytetty katalyytti laitetaan reaktoriin bakteeriliuoksen kanssa. Liuokseen lisätään myös Fe^{2+} -atomeja, jotka ”ruokkivat” bakteerikantaa. Bakteeri hapettaa Fe^{2+} :n Fe^{3+} :ksi, joka pelkistää muita metalleja, palaten itse Fe^{2+} -muotoon. Liuos ajetaan lämmönvaihtimen läpi, joka lämmittää liuoksen noin 30°C :een. Tämän jälkeen liuos ajetaan ioninvaihdin-kolonniin läpi, jossa liuoksesta erotetaan alumiinia, nikkeliä ja molybdeenä, ja palaute-taan takaisin reaktoriin. Kiertoa jatketaan, kunnes ioninvaihtohartsin on kylläinen, eli se on sitonut itseensä maksimimäärän ioneja. Hartsin on kylläinen noin kahden viikon ionin-vaihdon jälkeen.

Seuraavaksi ioninvaihtimet eluoidaan sopivalla eluaatilla ja pestään vedellä. Saadut alu-miini- ja nikkeli-pitoiset liuokset siirretään kontteihin toimitusta varten, ja molybdeeniliuos siirretään kiteytyskolonniin veden poistoa varten. Käytetty katalyytti on puhdas metal-leista ja voidaan läjittää ilman ympäristövaaraa. Ioninvaihtohartsin elvytetään eluoinnin jälkeen.

Kiteytyskolonnissa molybdeeniliuos lämmitetään yli 100°C :een, jolloin vesi poistuu kie-humalla liuoksesta. Vesihöyry nousee pystyjäähdyttimeen, jossa se tiivistyy ja laskeutuu keräilyastiaan, josta se voidaan laskea suoraan viemäriin tai tarvittaessa analysoida. Näin molybdeeniliuos saadaan konsentroitua haluttuun pitoisuuteen, tässä tapauksessa täysin vedettömäksi molybdeenisuolaksi.

6.2 Pilotin pystytys

Pilotin pystytyksessä käytettiin laboratoriossa testatun prosessin mallia, johon tehtiin muutoksia tarpeen mukaan, kuten lisättiin toinen ioninvaihtokolonni alkuperäiseen mal-liin. Pilotin bioliuotusosa koostuu bioreaktorista, lämmönvaihtimesta ja kahdesta ionin-vaihtimesta, joiden sisällä on kahta erilaista hartsia. Näiden lisäksi pilotin toisessa

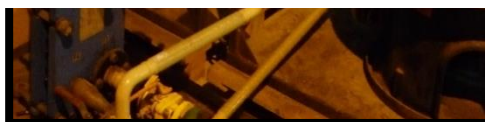
osassa on kiteytysreaktori sekä pystyjäähdytin saadun metalliliuoksen vesifaasin haihduttamiseksi.

Ensiksi tehdashallista mitattiin pilotin vaatima tila. Määritelty lattiapinta-ala hiottiin ja maalattiin vesiliukoisella betonimaalilla. Pilotille varatun ja valmistellun tilan ympärille rakennettiin metallinen valumareunus, jotta mahdollisen prosessin vikaantumisen tai linjastovuodon sattuessa prosessiliuosten valuminen saadaan rajattua ennaltamäärätylle alueelle. Metallisen valumareunuksen ja betonilattian saumakohtat tiivistettiin saumausmassalla. Koska käytettävässä alueessa ei ole yhteyttä tehdasalueen viemäriverkkoon, niin valuma-alueen alimpaan nurkkaan porattiin valumakaivo, jonne asennettiin manuaalitoiminen uppopumppu, joka on yhteydessä tehdasalueen viemäriverkkoon. Näin vältettiin viemärintöiden aiheuttama häiriö ja mahdolliset tuotantokeskeytykset alueella.

Bioreaktori, lämmönvaihdin ja ioninvaihtokolonnit asetettiin paikalleen haarukkakuormaajien ja vastapainotrukin avulla. Laitteita varten ei tarvinnut rakentaa erityisiä telineitä. Laitteet jätettiin kuvassa 11 mukaisesti trukkilavojen päälle halliin.

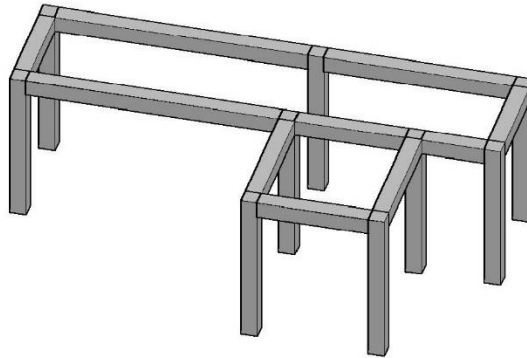


Kuva 10 bioliuotusreaktori, ulkohalkaisija 100 cm, tilavuus 0,69 m³



Kuva 11 ioninvaihtimet ja lämmönvaihdin, ioninvaihtimien korkeus 170 cm

Haihdutinreaktorin ja pystyjäähdyttimen käyttöä varten piti asentaa kävelyteline. Teline on 100 cm korkea ja 3100 cm pitkä. Kävelytelineen päällä on kävelyritilä.



Kuva 12 3d-piirros kävelytelineestä haihdutinreaktorin ja pystyjäähdyttimen käyttöä varten. Telineen korkeus 100 cm ja pituus 310 cm

Kävelytelineen jalustat pakotettiin oikeille paikoilleen taivuttamalla kuormaliinojen avulla telineettä, koska teline oli käytetty ja joko vanhan prosessin purkutöiden tai kuljetuksen jäljiltä vääntynyt. Tämän jälkeen teline ankkuroitiin betonilattiaan kiila-ankkureilla, joita varten betonilattiaan porattiin reiät. Reaktorit ja pystyjäähdytin asetettiin kävelytelineen ylätasoon korkeudelle, jotta reaktorien pohjassa sijaitsevat tyhjennysventtiilit ovat paremmalla käyttökorkeudella. Tämän takia reaktoreita ja pystyjäähdytintä varten rakennettiin lisäksi omat telineensä, jotka tuettiin kävelytelineeseen hitsaamalla.



Kuva 13 Pystytetty kiteytinprosessi

Bioliuotuksen desinfiointimahdollisuutta ei tarvinnut ottaa huomioon prosessin ja tilan suunnittelussa, koska prosessiliuoksen pH-arvo on niin alhainen, että ei-toivotut mikrobit eivät pysty elämään liuoksessa.

Työn toimeksiantajan toiveesta valmistuvasta pilottiprojektista laadittiin piirustukset ja PI-kaaviot kaikista prosessin osaprosesseista. Piirustukset ja PI-kaaviot ovat liiteosiossa. Piirustusten laatimisessa tehdastiloissa tapahtuva mittaminen oli merkittävässä roolissa, jotta mallinnettavat laitteet saatiin piirrettyä oikean kokoisina. Mittavälineinä käytettiin Stanleyn 5 metrin ja Lufkin 3 metrin mittarullia. Vanhojen prosessilaitteiden piirustusten tutkiminen oli tärkeää, koska osa prosessilaitteistosta saatiin kopioitua valmiista piirustuksista. Olemassaolevat piirustukset käännettiin skannerin avulla tietokoneella käytettävään JPEG-muotoon. Skannatuista kuvista saatiin mitattua Autocad-ohjelman avulla piirustuksissa kuvattuja objekteja suurella tarkkuudella, ja siten voitiin mitätöidä piirustusten kappaleiden manuaalisesta mittauksesta inhimillinen virhetekijä sekä mittavälineistä johtuva mittavirhe. Näin saatiin mitattua kohteina olevien komponenttien koko ja asemointi tehdashallissa. Kalustollisten puutteiden vuoksi ei ollut mahdollista käyttää tietokonetta ja Autocad-ohjelmaa kohteen välittömässä läheisyydessä, vaan mitat jouduttiin ylöskirjaamaan ja valokuvaamaan sekä luonnostelevaan kohteet paperille ja piirtämään ne Autocad-ohjelmalla vasta myöhemmin. PI-kaavioita varten tutustuttiin SFS 4286 -standardiin ja sen piirrosmerkkeihin, sekä piirrettiin standardoidut PI-kaaviot prosessin osaprosesseista. Katso liiteosion kuvat 14 ja 15.

6.3 HAZOP-tarkastelu

HAZOP-suunnitelma laadittiin yhteispalaverissa monialaisena työryhmänä, jossa määritettiin työskentelymetodit. Näiden sovittujen metodien mukaisesti jatkettiin työntekoa itsenäisenä työskentelyinä. HAZOP-suunnitelman laadinnassa noudatettiin SFS-IEC-60300-3-9 -standardia. Poikkeamatarkastelun avulla pyrittiin tunnistamaan prosessin suunnittelussa huomiotta jääneet mahdolliset riskitekijät ja ongelmakohdat. Näihin kohteisiin pyrittiin löytämään vaihtoehtoisia toimintatapoja tai varautumiskeinoja riskien ja ongelmien tunnistamiseksi sekä riskin seurausten vakavuuden minimoimiseksi. Tavoitteena oli myös löytää sopiva tapa toimia poikkeamatilanteessa. Poikkeamatarkastelun luomisessa käytettiin apuna prosessin piirustuksia sekä PI-kaavioita. Poikkeamatarkastelu toi esille joitakin mahdollisia solmukohtia, joihin tehtiin ehdotelmia poikkeamamah-

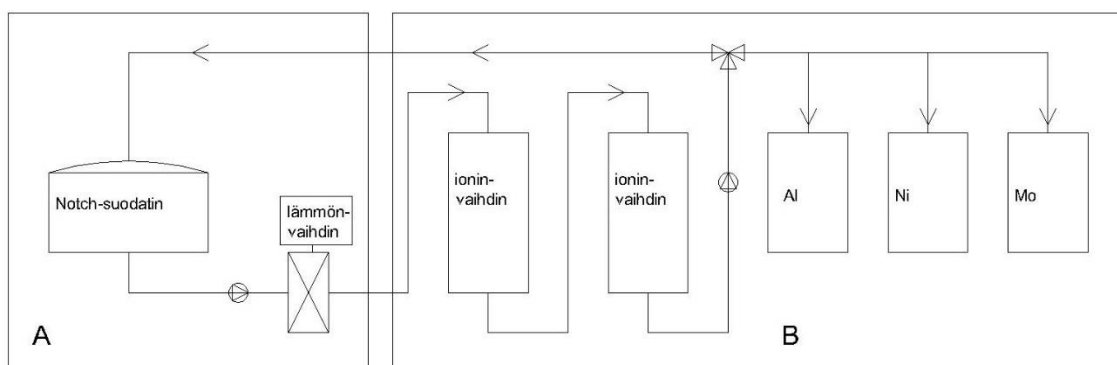
dollisuuden pienentämiseksi tai mitätöimiseksi. Joissakin kohteissa poikkeaman mahdollisuus oli niin pieni ja seuraukset niin vähäiset, että korjaaviin toimenpiteisiin ei ryhdytty. Mahdolliset seuraukset eivät sisältäneet henkilövaaroja aiheuttavia häiriöitä, eivätkä vakavia häiriöitä tai vikaantumisia prosessilaitteistolle.

Prosessissa käytettävät *A. ferrooxidans*- ja *A. thiooxidans* -bakteerien reaktiot ovat hie- man eksotermisiä, mutta eivät työturvallisuuden kannalta merkittäviä, eikä prosessissa käytetä paloarkoja tai räjähdysvaarallisia reagensseja. Tislauskolonnissa käytettävä lämmitin on höyrykäyttöinen, joten kovat paineiskut höyryventtiiliin liian voimakkaalla avauksella saattavat vahingoittaa prosessilaitteistoa. Ainoat mahdolliset vaaratekijät prosessissa ovatkin kuuma vesi, höyry ja happamat tai emäksiset reagenssit. Inhimillisestä tekijästä johtuvia mahdollisia vaaroja koitetaan ehkäistä työntekijöiden koulutuksella ja perehdytyksellä. Liite-osiossa on esimerkki poikkeamatarkastelun lomakkeesta.

Poikkeamatarkastelusuunnitelman riskit on luokiteltu ottaen huomioon riskin esiintymis- taajuus ja riskin vakavuus. Pilottiin ei kuulu räjähdysvaarallisia osaprosesseja tai kovia paineita, mikä laskee riskin vakavuuden tasoa. Nopeassa tarkastelussa yleisin riski on tuotannon viivästyminen, joka lasketaan minimalistisen pieneksi riskiksi luokaltaan.

HAZOP-tarkastelua laadittaessa on tärkeää jakaa kokonaisprosessi sopivankokoisiin osiin, jolloin havaittuihin riskeihin ja poikkeamiin on helpompi puuttua. Osaprosesseja olivat bioliuotus, ioninvaihto ja haihdutus.

Osaprosesseja tarkasteltiin PI-kaavioista ja piirustuksista, jotka oli laadittu pystytetyn pi- lottiprosessin perusteella. Osaprosesseista tarkasteltiin avainkohdat, jotka käytiin yksi- tyiskohtaisesti pienissä osissa läpi, ja arvioitiin kaikki mahdolliset poikkeamat käyttäen



HAZOP-menetelmän avainsanoja hyväksi.

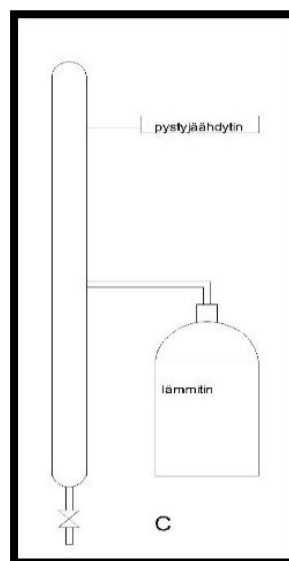
Kuva 14 prosessin bioliuotus- ja ioninvaihto-osat

Pilottiprosessissa oli päätetty jaotella poikkeamasuunnitelma pilotin osaprosessien mukaan. Kuva 14 osoittaa osaprosessit A: bioliuotus ja B: ioninvaihto, joihin viitataan osaprosessien kuvauksessa. Kuva 15 näyttää osaprosessin C: kiteytys.

A: Bioliuotus

Bioliuotus kattaa bioliuotusprosessin reaktorissa, ja liuoksen lämmityksen lämminvesivaarajalla lämmitetyssä lämmönvaihtimessa ennen ioninvaihtokolonnieja. Bioliuotusosaan kuuluu myös pH:n mittausta ja säätöä.

B: Ioninvaihto



Kuva 15 Prosessin kiteytysosa

Ioninvaihdossa metalleja sisältävä liuos ajetaan ioninvaihtimen läpi. Ioninvaihtimen on täytetty tarkoitukseen sopivalla ioninvaihtohartsilla, jonka pintaan spesifisti tietyt metalli-ionit tarttuvat. Metallionit saadaan erotettua hartsista eluoimalla, eli huuhtelemalla hapolla tai emäksellä niin, että hartsin pH-arvo muuttuu haluttuun suuntaan. Tällöin tarttuneet ionit irtoavat hartsista, ja metalli-ionit virtaavat kolonnista pois. Seuraava askel on huuhtella hartsia vedellä, kunnes harts on pH-arvoltaan neutraali ja voidaan elvyttää. Ioninvaihto-osa kattaa liuoksen kulun ioninvaihtimien läpi, takaisinpumpkauksen bioliuotusreaktoriin sekä liuosten siirron kontteihin. Metallit saadaan eluoitua kukin erikseen ioninvaihtimista.

C: Kiteytys

Kiteytys kattaa molybdeeniliuoksen kuumentamisen tislaukskolonnissa ja haihdutetun veden hävittämisen kaatamalla se viemäriin. Kiinteä molybdeenisuola, josta vesi hävitettiin, kerätään reaktorin pohjaluukun kautta talteen.

7 LOPUKSI

Pilottiprojekti saatiin pystytetyksi suunnitelman mukaisesti Harjavallan suurteollisuuspuistoon. Projektin aikataulu venyi n. 4 kuukautta. Poikkeamatarkastelu tehtiin prosessista, mahdolliset vaaratekijät tunnistettiin ja laadittiin toimenpide-ehdotukset poikkeamatilanteiden ehkäisemiseksi ja poikkeamatilanteissa toimimiseksi. Pystytetty pilottilaitteisto soveltuu aiotusti metallipitoisen katalyyttijätteen puhdistamiseen ja metallien erottamiseen prosessiliuoksesta. Pilotin ympäristöstä saatiin muokattua pilotin tarpeille ja mahdollisille vikaantumisille sopiva ja turvallinen ympäristö. Saatiin varmistettua trukiliikenteen esteetön kulku prosessin luokse. Prosessista saatiin tehtyä PI-kaaviot ja piirustukset.

Päättötyön aikana pilotin prosessiparametrien ja prosessin ajo-olosuhteiden uudelleenoptimointia ei ehditty tehdä aikataulun venymisestä johtuen.

Huomionarvoista on, että projektin aikataulu venyi moninkertaiseksi alkuperäiseen suunnitelmaan nähden. Tämä johtuu eri toimintojen hajauttamisesta useille tekijöille, jolloin työt valmistuivat hajanaisella tahdilla. Tämä asia pitää huomioida tulevien projektien kohdalla, eli aikataulun valvonta pitää suorittaa järjestelmällisemmin. Aikataulun venymistä lukuunottamatta, pilotin pystytyksessä ei kohdattu ongelmia, joita ei olisi saatu ratkaistua.

LÄHTEET

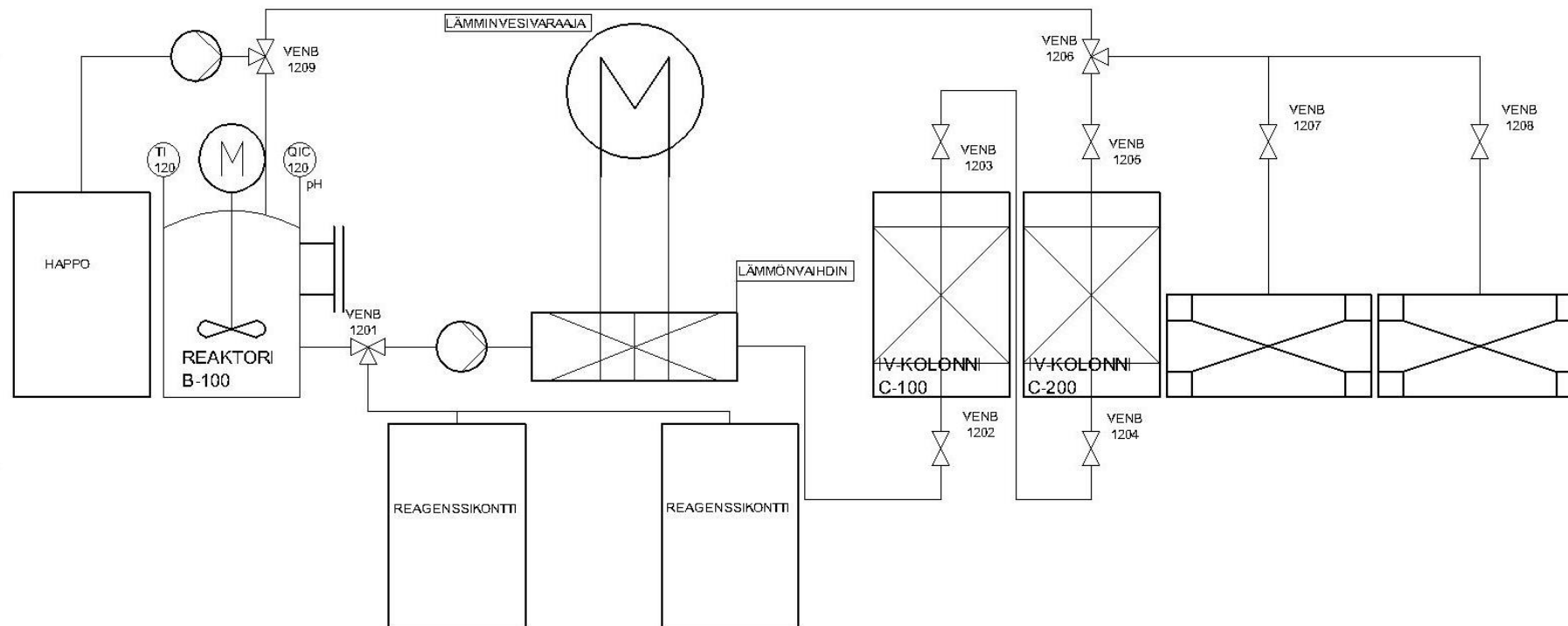
1. **Columbia university.** www.columbia.edu. [Online] Columbia university , 2016. [Viitattu: 27. 12 2016.] <http://www.columbia.edu/cu/chemistry/groups/parkin/hds.html>.
2. *A review of metal recovery from spent petroleum catalyst and ash.* **Ata Ackil, Francesco Veglio, Francesco Ferella, Mehida Demet Okudan, Aysenur Tuncuk.** 45, L'Aquila, Ispaita : Waste Management, 2015, Osa/vuosik. 2015.
3. *Biorecovery of nickel from spent petroleum catalyst using Acidithiobacillus thiooxidans DSM-11478.* **Mohita Sharma, Varsha Bisht, Pratiksha Jain, Ajoy K Mandal, Banwari Lal, Priyangshu M. Sarma.** 53, New Delhi : Indian journal of experimental biology, 2015, Osa/vuosik. 2015.
4. **Euroopan Unioni.** COMMISSION DECISION of 3 may 2000 replacing Decision 94/3/EC establishing a list of wastes pursuant to Article 1(a) of Council Directive. s.l. : euroopan unionin komissio, 2000.
5. *Biorecovery of heavy metals from a petroleum spent catalyst using Acidithiobacillus thiooxidans in a slurry bubble column bioreactor.* **M. Shahrabi-Farahani, S. Yaghmaei, S.M. Mousavi, F. Amiri.** 132, Tehran : Separation and purification technology, 2014, Osa/vuosik. 2014.
6. **Jordi Dunjo, Vasilis Fthenakis, Juan A. Vilchez, Josep Arnaldos.** Hazard and operability (HAZOP) analysis. A literature review. *Hazard and operability (HAZOP) analysis. A literature review.* New York : Journal of hazardous materials, 2010. 173.
7. *a Functional Hazop Methodology.* **Netta Liin Rossin, Morten Lind, Niels Jensen, Sten Bay Jorgensen.** 34, Lyngby : Computers and Chemical Engineering, 2010, Osa/vuosik. 2010.
8. **työterveyslaitos.** ttl.fi. [Online] 10. 9 2014. [Viitattu: 2. 8 2016.] http://www.ttl.fi/fi/tyoturvallisuus_ja_riskien_hallinta/riskien_hallinta/sivut/default.aspx.
9. **Suomen valtio.** finlex.fi. [Online] 23. 8 2002. [Viitattu: 2. 8 2016.] <http://www.finlex.fi/fi/laki/ajantasa/2002/20020738>.

10. **Junkeon Ahn, Daejun Chang.** Fuzzy-based HAZOP study for process industry. *Fuzzy-based HAZOP study for process industry*. Daejeon : journal of hazardous materials, 2016. Osa/vuosik. 2016, 317.
11. **ramentor.** FMEA (Failure Mode and Effect Analysis) - Vika- ja vaikutusanalyysi. [Online] ramentor. [Viitattu: 3. 12 2016.] <http://www.ramentor.com/etusivu/teoria/fmea/>.
12. *Conducting HAZOPs in continuous chemical processes*: **Jordi Dunjó, Vasilis M. Fthenakis, R.M. Darbraa, Juan A. Vílchez,** 89, s.l. : Process Safety and Environmental Protection, 2011, Osa/vuosik. 2011.
13. **SFS.** SFS-IEC 60300-3-9. 2000.
14. **PSK standardointiyhdistys ry.** PSK 3601, prosessiteollisuuden virtauskaavioiden piirrosmerkit, 2. painos. s.l. : PSK standardointiyhdistys ry, 2007. Osa/vuosik. 2007.
15. **työsuojeluhallinto.** tyosuojelu.fi. [Online] 2013. [Viitattu: 2. 8 2016.] http://tyosuojelujulkaisut.wshop.fi/documents/2013/11/Riskinarviointi_TSO14_2013.pdf.
16. **Brandl, Helmut,** *Biotechnology Set, Second Edition Ch.8 Microbial Leaching of Metals*, 192 s. Zürich : s.n., 2008.
17. **Stuart R Zimmerley, Dean G Wilson, John D Prater.** *cyclic leaching process employing iron oxidizing bacteria*. US2829964 A 8. huhtikuu 1958.
18. *Progress in bioleaching: fundamentals and mechanisms of bacterial metal sulfide oxidation- part A.* **Mario Vera, Axel Schippers, Wolfgang Sand.** s.l. : Applied Microbiology and Biotechnology, 2013, Osa/vuosik. 97.
19. **talvivaara mining company.** talvivaara.com. [Online] 6.. toukokuu 2010. [Viitattu: 21. marraskuu 2016.] http://www.talvivaara.com/files/talvivaara/Presentations/Talvivaara_Technical_Seminar_London_May_Presentation.pdf.
20. **luonnonsuojeluliitto, suomen.** suomen luonnonsuojeluliitto. *Kaivostoiminta: ympäristö ja terveys*. [Online] 25. Helmikuu 2016. [Viitattu: 22. Marraskuu 2016.] <http://www.sll.fi/mita-me-teemme/kaivostoiminta/ymparisto-ja-terveys>.

21. *Progress in bioleaching: Part B. applications of microbial processes by the minerals industries*. **Corale L, Brierley, James A. Brierley**. 97, Berlin : Applied Microbiology and Biotechnology, 2013, Osa/vuosik. 2013.
22. *(Bio)chemistry of bacterial leaching - direct vs. indirect bioleaching*. **Wolfgang Sand, Tilman Gehrke, Peter-Georg Jozsa, Alex Schippers**. 59, Hamburg : Hydrometallurgy, 2000, Osa/vuosik. 2000.
23. *How do bacteria interact with minerals?* **F.K.Crundwell**. 71, Randburg : Hydrometallurgy, 2003, Osa/vuosik. 2003.
24. *Bioleaching: A microbial process of metal recovery; A review, s.5*. **Debaraj Mishra, Dong-Jin Kim, Jong-Gwan Ahn, Young-Ha Rhee**. 11, Daejeon : METALS AND MATERIALS International, 2005, Osa/vuosik. 2005.
25. **Lucy, Charles A**. Evolution of ion-exchange: from Moses to the Manhattan Project to. *A journal of chromatography*. s.l. : A journal of chromatography, 2003. Osa/vuosik. 2003, 1000.
26. **Meloan, Clifton E**. *Chemical separations: Principles, Techniques and Experiments*. Manhattan : John Wiley & sons, inc., 1999.
27. **New Zealand institute of chemistry**. New Zealand institute of chemistry website. [Online] New Zealand institute of chemistry. [Viitattu: 27. 11 2016.] <http://nzic.org.nz/ChemProcesses/water/13D.pdf>.
28. **Skjerseth, Doug**. Marshunting. [Online] [Viitattu: 26. 11 2016.] <http://www.proseth.com/images/metal/ion.htm>.
29. **Harris, Daniel C**. *Quantitative chemical analysis, 5. ed*. New York : Freeman, 1999.
30. **apec water**. Water Purification Technologies - Ion Exchange. [Online] apec water. [Viitattu: 26. 11 2016.] <http://www.freedrinkingwater.com/water-education/quality-water-filtration-method-ion-exchange.htm>.
31. **Zbigniew Hubicki, Dorota Kołodyńska**. www.intechopen.com. [Online] 2012. [Viitattu: 27. 11 2016.] <http://www.intechopen.com/books/ion-exchange-technologies/selective-removal-of-heavy-metal-ions-from-waters-and-waste-waters-using-ion-exchange-methods>.

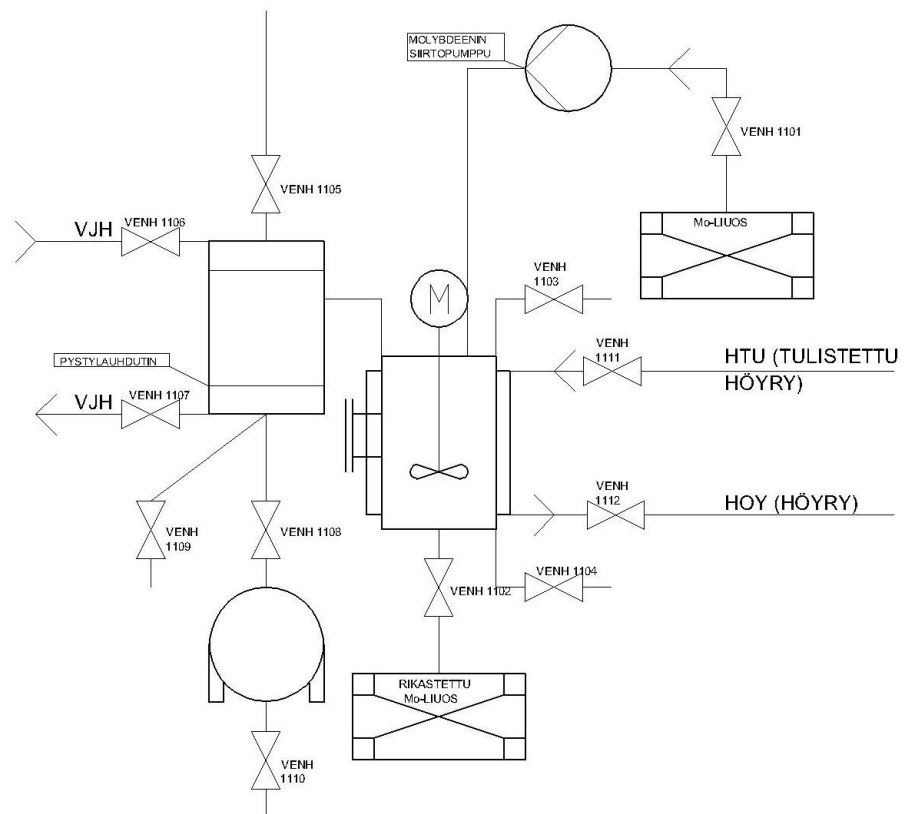
32. **intech.** intecopen.com. [Online] intech, 7. 11 2012. [Viitattu: 26. 11 2016.] <http://www.intechopen.com/books/ion-exchange-technologies/the-role-of-ion-exchange-chromatography-in-purification-and-characterization-of-molecules>.
33. **Jorge Valdés, Inti Pedroso, Raquel Quatrini, Robert J Dodson, Herve Tettelin, Robert Blakell, Jonathan A Eisen and David S Holmes.** *Acidithiobacillus ferrooxidans metabolism: from genome sequence to industrial applications*. s.l. : BioMed Central, BioMed central, 2008.
34. **Meier, Frederick A.** A P&ID standard: What, why, how? *ISA transactions*. Chapel hill : ISA transactions, 2002. Osa/vuosik. 2002, 41.
35. **Soininen, Henna.** *Bioheapleaching of nickel ore*. tampere : s.n., 2006.

Bioliuotuksen PI-kaavio



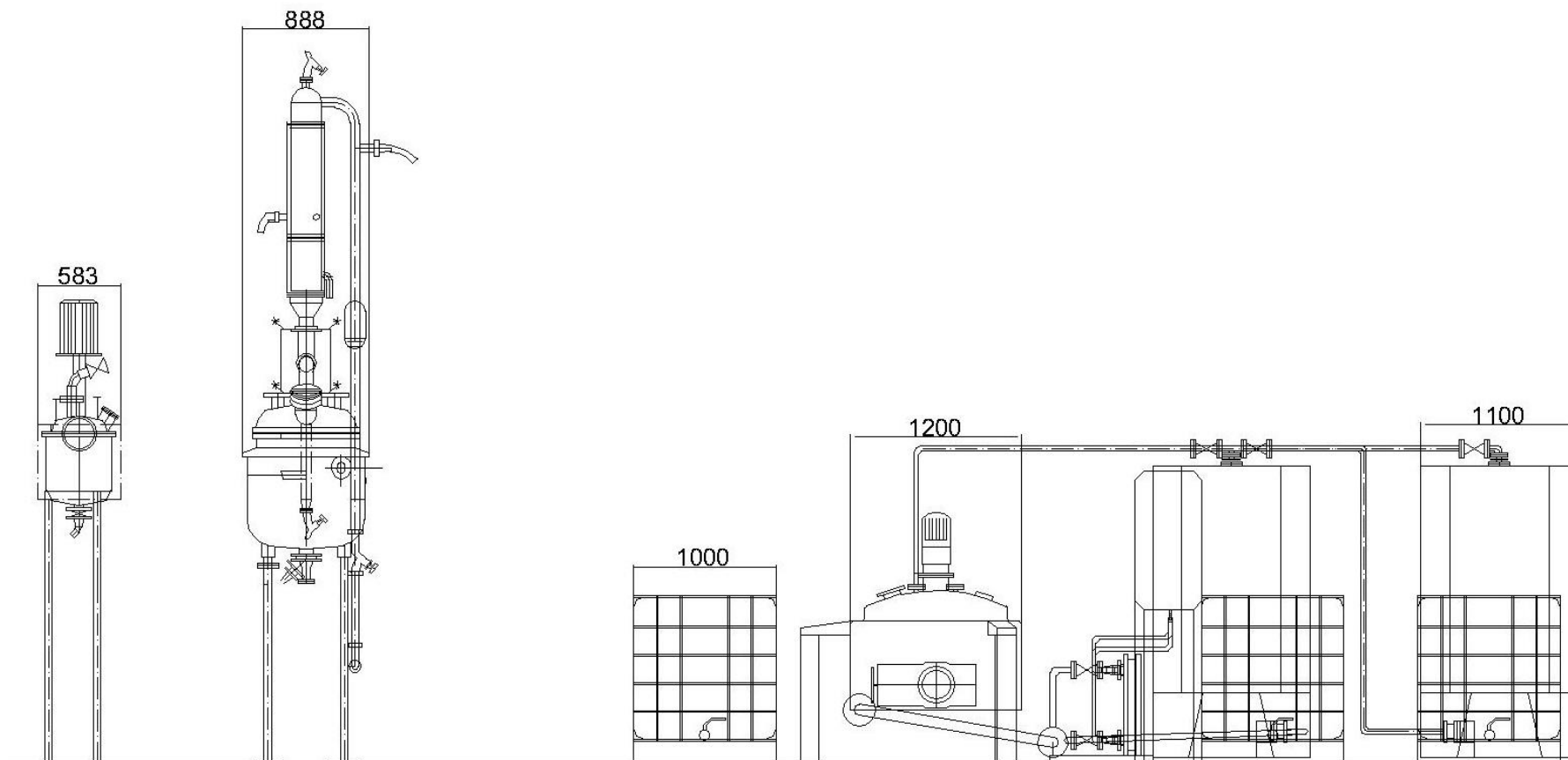
Kuva 16 Liite bioliuotuksen PI-kaavio

Kiteytyksen PI-kaavio



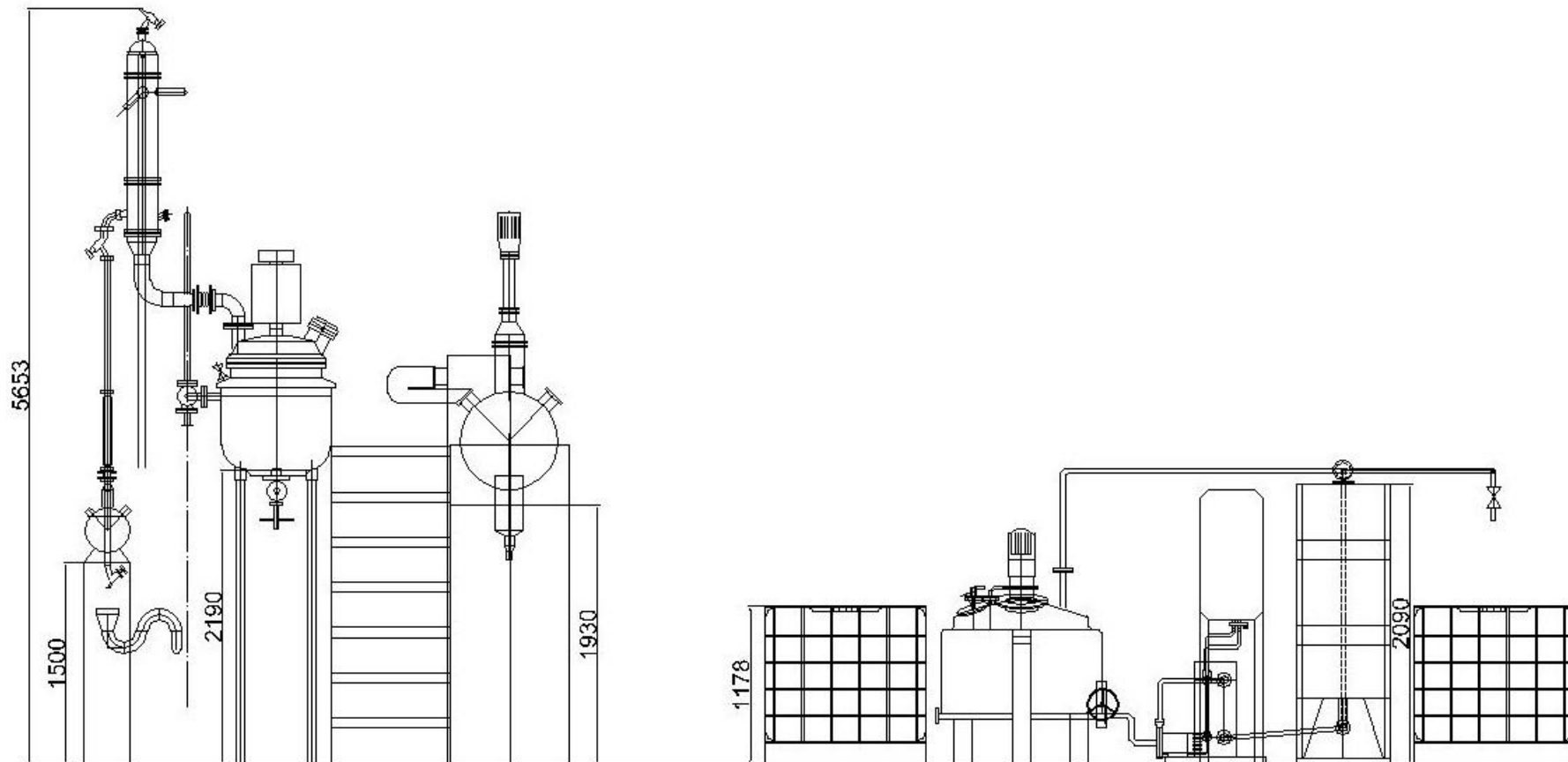
Kuva 17 Liite kiteyttimen PI-kaavio

Kokonaisprosessin piirustus sivusta



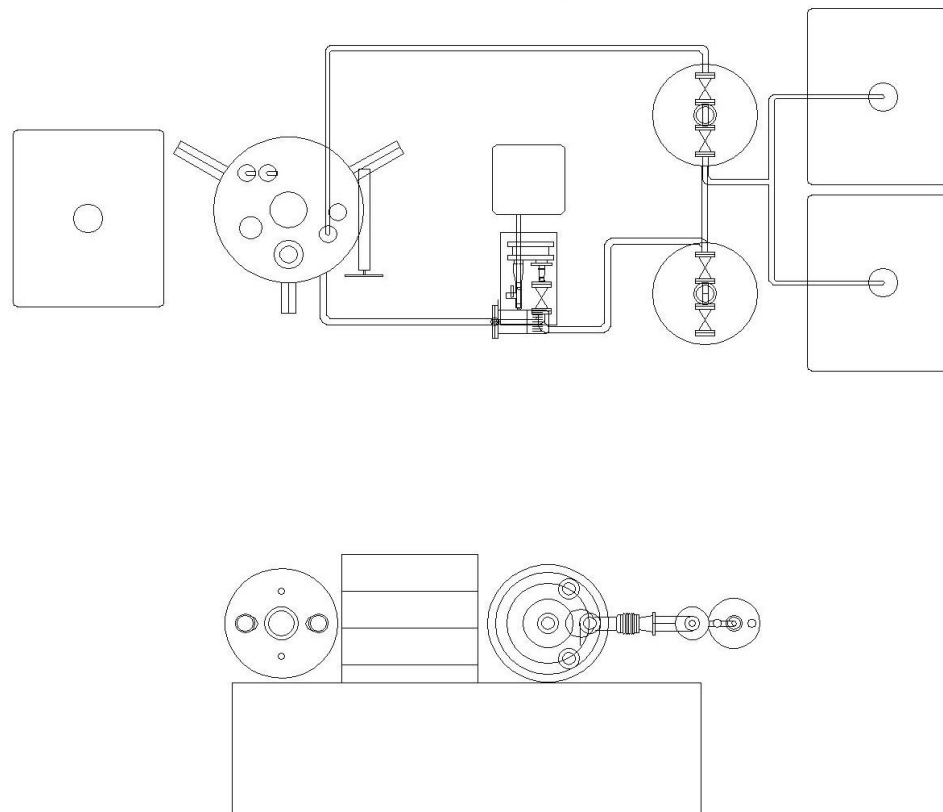
Kuva 18 Liite prosessinkuvaus sivusta

Kokonaisprosessin piirustus edestä



Kuva 19 Liite prosessinkuvaus edestä

Kokonaisprosessin piirustus ylhäältä



Kuva 20 Liite prosessin kuvaus ylhäältä

Poikkeamatarkastelun esimerkkitaulukko

Taulukko 6 Liite poikkeamatarkastelun esimerkkitaulukko

| Poikkeama | Mahdolliset syyt | Seuraukset | Riski | Varautuminen ja havaitseminen | Toimenpide-ehdotukset | Vastuuhenkilö |
|--|---|--------------------------------------|-------|---|--|---------------|
| Vaihe: Tyhjiöpumppaaminen R-100:aan | | | | | | |
| Tyhjiötä ei synny. | Pumppu ei päällä tai rikki. Venttiilejä auki. Linjat jäätyneet. | Tuotantoviivästyminen. | | Pumppu käynnistetään sekä venttiilit suljetaan. | Tarkastettava pumpun, linjaston sekä venttiilien tila. | |
| Tyhjiö syntyy liian nopeasti. | | Linjasto heikkenee paineiskun myötä. | | | | |
| Tyhjiö vuotaa. | Venttiilejä auki. Linjastossa vuoto. | Tuotantoviivästyminen. | | Venttiilit suljettava ennen tyhjiöpumppausta. Linjasto tarkastettava. | Kts. ylempää | |

