

TAMPEREEN AMMATTIKORKEAKOULU
Kemiantekniikan koulutusohjelma
Kemiantekniikka

Opinnäytetyö

Hannu Heikkinen

BIOLOGINEN RIKASTUS

Työn valvoja

Lehtori Pentti Järvelin

Työn teettäjä

Tampereen ammattikorkeakoulu, lehtori Järvelin

Tampere 2008

TAMPEREEN AMMATTIKORKEAKOULU

Kemiantekniikan koulutusohjelma

Kemiantekniikka

Heikkinen, Hannu Biologinen kasaliuotus

Opinnäytetyö 33 sivua

Työn valvoja Lehtori Pentti Järvelin

Työn teettäjä Tampereen ammattikorkeakoulu

Maaliskuu 2008

Hakusanat biokasaliuotus, bioliuotus, bioprosessi, kasaliuotus, rikastus

TIIVISTELMÄ

Suomessa on tällä hetkellä meneillään yksi kaivoshanke, jossa tavoitteena on rikastaa malmeja ns. biokasaliuotuksella. Tässä opinnäytetyössä on pyritty kuvaamaan, millainen rikastusmenetelmä biokasaliuotus on. Tavoitteena on ollut saada kokonaiskäsitys biokasaliuotuksesta kokonaisprosessina, kartoittaa siihen liittyviä yksikköprosesseja ja ympäristövaikutuksia. Tutkimusmenetelminä on ollut pääsääntöisesti tutkimustuloksiin, lehtiartikkeleihin ja ympäristölupiin tutustuminen. Myös asiantuntijoita on haastateltu.

Biokasaliuotuksessa malmi murskataan kolmessa vaiheessa siten, että raekoko on lopulta noin 8 mm. Kivimurskan hienoaines sitoutuu agglomeroinnissa isompiin partikkeleihin, jonka jälkeen kivimurska kasataan kahdeksan metriä korkeaksi kasaksi. Kasan alle laitetaan bentoniittimatto ja muovikalvo. Muovikalvon päällä on kaksikerroksinen salaojakangas, jonka päälle on asetettu salaojaputkisto ja 25 cm paksu kerros karkeaa kivimurskaa. Kivimurskan päälle on asetettu ilmastusputkisto ja ilmastusputkien päälle varsinainen kahdeksan metriä korkea malmikasa.

Malmikasan päälle on asetettu kasteluputkisto. Kasteluputkistosta malmikasan päälle tulee pH-säädettyä, paikallisesta luonnosta otettua vettä. Tähän veteen lisätään tiettyjä metallien liukenemistä edistäviä bakteereja. Koska malmikasa on rakennettu 4 – 5 % toiseen suuntaan viettäväksi, valuvat liukset painovoimaisesti liuosaltaaseen.

Liutusaltaasta liuos palautetaan pH-säädön jälkeen kasan päälle, jotta liuokseen syntyisi riittävän suuri metallipitoisuus. Liuosaltaasta otetaan 10 % suuruinen sivuvirta, josta saostetaan esimerkiksi kupari, sinkki, nikkeli ja koboltti.

TAMPERE UNIVERSITY OF APPLIED SCIENCES

Degree programme in chemical engineering

Chemical engineering

Heikkinen, Hannu

Bioheapleaching

BS thesis

33 pages

Supervisor

lecturer Pentti Järvelin

Commissioned by

Tampere University of Applied Sciences

March 2008

Key words

bioheapleaching, bioleaching, heapleaching, preparation of ore, bioprocess

ABSTRACT

At the moment here in Finland is in progress a one mine project in which the objective is to concentrate ores with the so-called bioheapleaching. The target has been to get the general impression about the bioheapleaching as an overall process, to survey unit processes and environmental effects which are related to it.

In the bioheapleaching the ore will be crushed at three stages so that the particle size will be about 8 mm eventually. The rubble is agglomerated by force of the sulphuric acid whereupon the rubble is accumulated as an eight metres high heap. A bentonite carpet and a plastic film have been put under the heap. Over the plastic film there are a two storey underdrainage material and a drainpipe system. A 25 cm thick layer of coarse rubble has been set over the drainpipe system. An aeration pipe system has been set over the rubble and actual eight metres high ore heap over the aeration pipes.

An irrigation pipe system has been set over the ore heap. The irrigation pipe system has put over the ore heap and the water is taken from a local nature. This water is pH-adjusted and it contains bacteria which promotes the dissolving of metals. The ore heap has been built 4 – 5 % slanting so solutions flow into the solution basin by the gravity.

The solution is pumped out of the leaching basin over the heap after a pH-adjustment so that the metal content which is large enough would be created to the solution. A 10 % minor flow is taken from this solution. From this flow for example copper, zinc, nickel and cobalt are recovered.

ALKUSANAT

Suomessa ei ole ennen rikastettu malmia biokasaliuotusmenetelmällä. On ollut mielenkiintoista perehtyä uuteen ja edistykselliseen teknologiaan. Samalla olen saanut soveltaa Tampereen ammattikorkeakoulussa oppimiani asioita ja perehtyä uusiin asioihin. Oman haasteen tämän opinnäytetyön tekemiseen on tuonut lähes kaiken oleellisen lähdemateriaalin vieraskielisyys.

Tätä opinnäytetyötä tehdessäni olen ollut taloudellisesti riippumaton kaikista yksityisistä tahoista. Kuitenkin suurena apuna minulle on ollut Talvivaara Projekti Oy, etenkin sen teknologiajohtaja Marja Riekkola-Vanhanen. Minua ovat avustaneet myös mm. Tampereen Teknillisen Yliopiston vanhempi tutkija Anna Kaksonen ja TTY:n kirjaston henkilökunta. Tärkeimpinä tietolähteinä ovat olleet Henna Soinisen ja Nelli Rahusen diplomityöt sekä Pohjois-Suomen ympäristölupaviraston lupapäätökset. Tämän opinnäytetyön ohjannut Pentti Järvelin ja kaikki muut edellä mainitut ansaitsevat suuren kiitoksen.

Haluan myös kiittää kaikkia niitä ystäviä, joiden tuki ja kannustus ovat olleet merkittäviä itseni kehittämisen kannalta opiskellessani Tampereen ammattikorkeakoulussa.

Tampereella 13. maaliskuuta 2008

Hannu Heikkinen

SISÄLLYS

1	JOHDANTO	6
1.1	Taustaa biologiseen kasaliuotukseen	6
1.2	Lyhyt katsaus historiaan	6
1.3	Opinnäytetyön asetus ja rajaus	7
2	BIOLOGINEN KASALIUOTUS KOKONAISPROSESSINA	8
2.1	Bioliuotuskasan rakenne	8
2.2	Materiaalivirrat	9
2.3	Biologisen rikastuksen eduista	11
3	YKSIKKÖPROSESSIT	11
3.1	Murskaus	11
3.2	Agglomerointi	13
3.3	Bioliuotuskasan kokoamisesta	14
3.4	Bioliuotus kasassa	15
3.5	Saostukset ja suodatukset	16
3.6	Hönlähöyryjen käsittely	19
4	BIOLOGISEN KASALIUOTUKSEN KEMIALLINEN PERUSTA	20
4.1	Yleistä biologisesta kasaliuotuksesta	20
4.2	pH:n merkityksestä malmikasassa tapahtuvassa bioliuotuksessa	25
4.3	Lämpötilan vaikutuksesta malmikasassa tapahtuvassa bioliuotuksessa	26
4.4	Kastelu ja ilmastus kasamuotoisessa bioliuotuksessa	27
5	YMPÄRISTÖNÄKÖKOHTIA	29
6	ARVIO MALMIKASASSA TAPAHTUVASTA BIOLIUOTUKSESTA	30
	LÄHDELUETTELO	32

1 JOHDANTO

1.1 Taustaa biologiseen kasaliuotukseen

Metallien maailmanmarkkinahinnat ovat olleet viime aikoina voimakkaassa kasvussa, ja yritykset ovat kiinnostuneet kaivostoiminnasta myös Suomessa. Toisaalta uuden teknologian avulla voidaan köyhiäkin malmeja rikastaa. Suunnitelmat perustaa Sotkamoon täysimittainen kaivos ovat hyvin pitkällä. Norilsk Nickel Harjavalta Oy:n projektissa käytetään biokasaliuotusmenetelmää. /14; 15/

Suomessa on tällä hetkellä vain yksi kaivoshanke, jossa käytetään biokasaliuotusta: Talvivaara. Kittilän Suurikuusikossa on tutkittu mahdollisuuksia kullan liuottamiseen bioliuotusmenetelmällä. Tutkimustulokset eivät olleet niin lupaavia, että kaivostoiminta kannattaisi aloittaa kyseisellä menetelmällä, mutta perinteisin menetelmin rikastus on kannattavaa. /17/

Biokasaliuotus on vain yksi rikastusmenetelmä, jossa käytetään hyväksi bakteereja. Yleisemmin puhutaankin bioliuotuksesta, jota on jo pitkään käytetty lämpimissä maissa. Bioliuotus voi tapahtua kasan lisäksi läjissä, altaissa, reaktoreissa tai suoraan malmiossa. Vanhojen, jo suljettujen kaivosten toiminta voidaan käynnistää uudelleen bioliuotuksen avulla; biokasaliuotus on kannattavaa myös köyhemmillä malmeilla. /9, s. 3/

1.2 Lyhyt katsaus historiaan

Bioliuotuksen historian voidaan sanoa olla yhtä pitkä kuin bakteerien ja malmienkin historian; bioliuotus tapahtuu luonnossa itsestään ja teollinen bioliuotus on vain luontaisen ilmiön kiihdyttämistä /15/.

Kuparia on uutettu kaivosvedestä jo ennen ajanlaskumme alkua, mutta vasta 1950-luvulla opittiin tuntemaan, miten uuttaminen tapahtuu molekyyllitasolla.

Bioliuotustekniikka oli kaupallisessa käytössä jo 1950-luvulla kuparin rikastamisessa köyhistä malmeista, primääri- ja sekundäärikuparisulfidiaineksesta. /13, s. 63/

1980-luvun puolivälissä bioliuotuksen käyttö laajeni. Ensimmäinen kaupallinen sovellus oli Etelä-Afrikassa, jossa rikastettiin kultaa. /13, s. 63/

1.3 Opinnäytetyön asetus ja rajaus

Tampereen ammattikorkeakoulun kemiantekniikan opettajat olivat keksineet muutamia opinnäytetyöaiheita. Itse pidin biokasaliuotusta kaikista mielenkiintoisimpana aiheena, joten valitsin tämän. Aihe lyötiin lukkoon tammikuun 2008 alkupuolella.

Tämän opinnäytetyön nimen päättäminen on ollut hankalaa. Alan tutkimuksissa ja lehtiartikkeleissa on käytetty termiä ”biokasaliuotus”, joka on suora käänös englanninkielisestä termistä ”bioheapleaching”. Suora käänös suomeen on kumminkin huono, koska biokasa –sanayhdistelmä assosioi helposti sellaisia asioita, jotka johtavat harhaan. Tässä opinnäytetyössä on käytetty termejä osittain sekaisin.

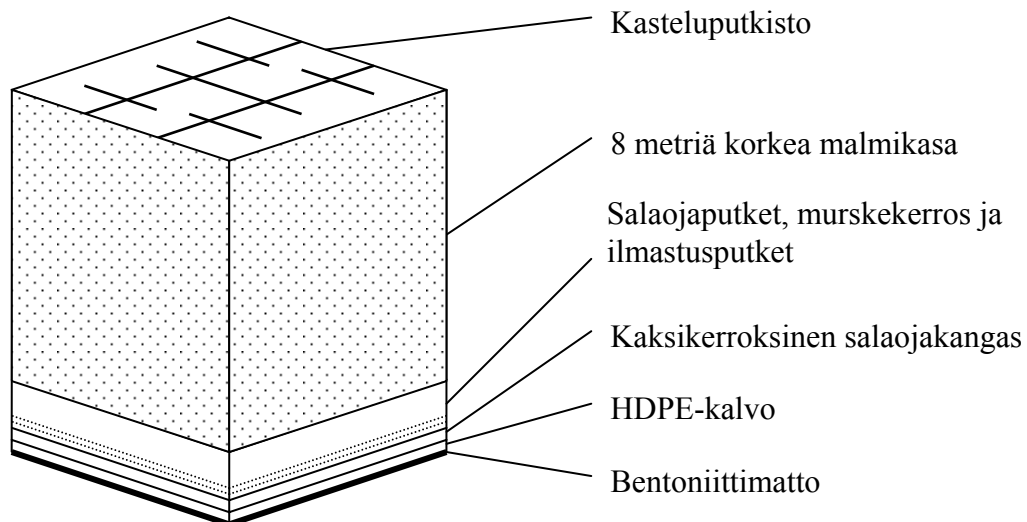
Tässä työssä on tarkoitus käsitellä pelkästään biokasaliuotusta, ja esimerkiksi vertailu muihin menetelmiin jää hyvin vähälle. Käsittelen aihetta enemmän prosessitekniikan näkökulmasta kemian sijaan. Itse biokasaliuotusmenetelmän lisäksi aion paneutua hieman ympäristönäkökulmaan, koska kaivostoiminnassa se on oleellista ja länsimaisessa yhteiskunnassamme ympäristö on entistä tärkeämmällä sijalla.

2 BIOLOGINEN KASALIUOTUS KOKONAISPROSESSINA

2.1 Bioliuotuskasan rakenne

Liutuskasa rakennetaan rinteeseen (kuva 2), jotta kasan pohjalle laskeutunut liuos valuu painovoiman avulla keräysaltaaseen. Suorakaiteen muotoinen kasa viettää 3 – 5 % toiseen suuntaan. /8, s. 14/

Lähinnä ympäristösyistä alimmaksi tulee bentoniittimatto (kuva 1) ja sen päälle 2 mm paksu HDPE-kalvo. Kalvon päälle tulee kaksikerroksinen, synteettinen salaojakangas, jonka tehtävä on suojata muovikalvoa yläpuolella olevan kiviaineksen aiheuttamilta pistekuormilta. Salaojakankaan päälle tulee salaojaputket ja 25 cm paksu karkea murskekerros. Murskekerroksen päälle tulee ilmastusputket ja niiden päälle varsinainen kasa. Kasan korkeus on 6 – 12 metriä, yleensä 8 metriä. Kasan juureen rakennetaan myös peruskallion pintaan ulottuvia tarkkailuputkia, joista voi ottaa pohjavesinäytteitä. /7; 8; 12; 15/



Kuva 1 Bioliuotuskasan rakenne /10/

Sotkamossa käynnistyvässä biokasaliuotusprojektissa itse liuotus tapahtuu kahdessa vaiheessa. Puhutaan ns. primääri- ja sekundäärivaiheista. Primäärivaiheen liuotus kestää kolme vuotta, jonka jälkeen kasa siirretään toiseen paikkaan

sekundääriliuotusta varten. Aktiivinen sekundääriliuotus kestää kaksi vuotta. Tarkoitus on, että kasan siirtämisen aikana primäärivaihteesta sekundäärivaiheeseen murske sekoittuisi niin hyvin, että liukenemattomat alueet tulevat liuotetuksi. Primäärivaiheessa liukenematta jääviä alueita ovat esimerkiksi kasan reunat ja ns. kuolleet alueet, joissa ei ole ollut virtausta. /8/ Liukenemattomuutta voi esiintyä myös kasteluliuoksen kanavoitumisen vuoksi.

Sotkamon projektissa kasa-alueen pinta-ala tulee olemaan 320 ha. Primäärikasassa on malmia 15 Mt/a ja kasan pituus on 2 400 metriä. Kasan leveys tulee olemaan 2 x 665 metriä ja lohkojen väli noin 40 metriä. /8/



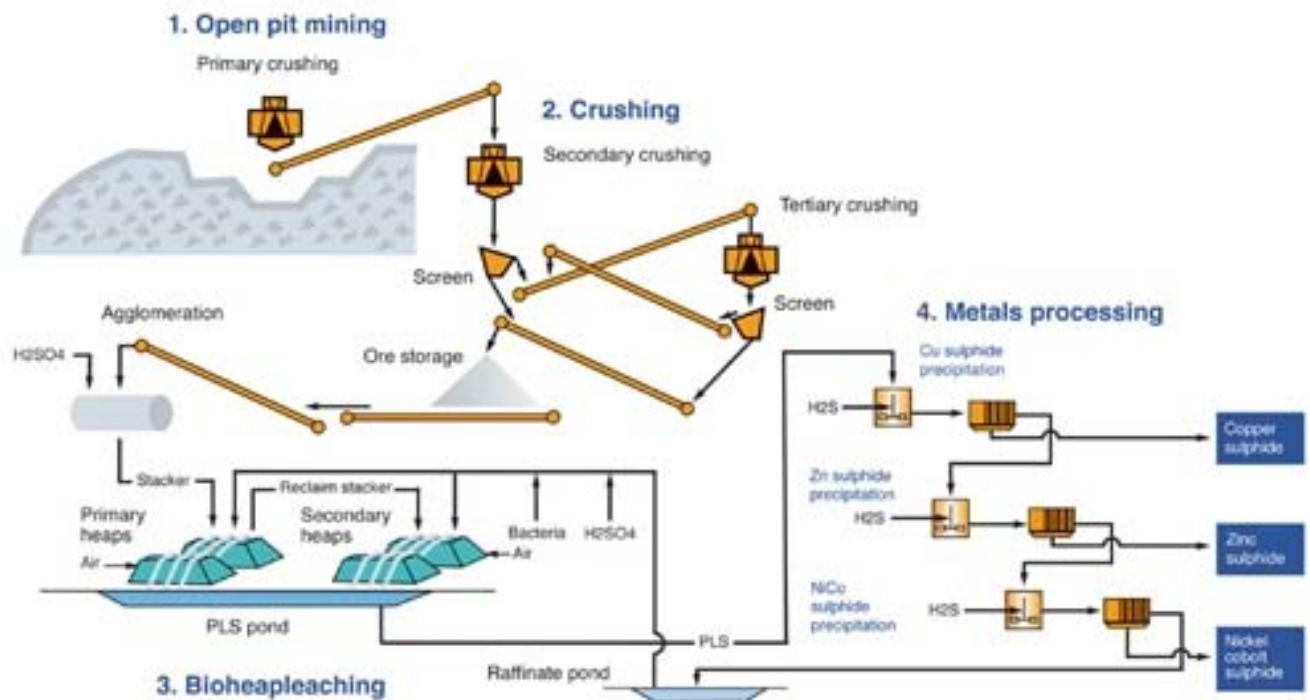
Kuva 2 Talvinen bioliuotuskasa Talvivaara-projektin pilot-vaiheesta /5/

2.2 Materiaalivirrat

Biokasaliuotus alkaa malmin avolouhinnasta (kuva 3 kokonaisprosessista). Talvivaaran projektissa rikastettavaa malmia louhitaan 15 Mt vuodessa. Keskimääräinen malmivirta on 1700 t/h, mutta mitoituskapasiteettina pidetään 3000 t/h. Louhintaa seuraa primäärimurskaus, jonka jälkeen reakoko on 150 mm. Primäärimurskauksen jälkeen murske menee tehdasalueella sijaitsevaan

kattamattomaan välivarastoon, jonka valuma- ja suotovedet kerätään ja hyödynnetään liuotusprosessissa. /8/

Sekundäärimurskauksen jälkeen on vuorossa seulonta, josta alite menee malmivarastoon, josta malmi jatkaa agglomerointiin. Ylite menee tertiäärimurskaukseen, jota jälkeen murske seulotaan. Seulonnasta alite jatkaa agglomerointiin, ylite menee uudelleen tertiäärimurskaukseen. Tavoite on, että raekoko on tertiäärimurskauksen jälkeen 8 mm. /11/



Kuva 3 Biokasaliuotus kokonaisprosessina /15/

Agglomeroitirummussa murska käsitellään rikkihapolla, jonka jälkeen se kasataan varsinaiseksi kasaksi. Kasaa kastellaan rikkihapo- ja bakteeriliuoksella ja samaan aikaan kasaa ilmastetaan. Kasasta liuos valuu keräysaltaaseen, josta liuos pumpataan takaisin kasan päälle. Liuosta kierrätetään kasan läpi, jotta metallipitoisuus kasvaisi siinä riittäväksi. Keräysaltaasta otetaan 10 %:n sivuvirta, joka menee metallien saostukseen. Samalla kiertoliuos laimenee sivuvirran verran. /11; 12/

Liuksesta saostetaan ensimmäisenä sinkki rikkivedyn (H_2S) avulla. Tämän jälkeen rikkivedyllä saostetaan kupari, sekä yhteissaostuksessa nikkeli ja koboltti. Saostusten jälkeen liuos puhdistetaan ja johdetaan raffinaattialtaaseen. Raffinaattia käytetään kasan kasteluun. /11/

2.3 Biologisen rikastuksen eduista

Biokasaliuotusmenetelmän investointi- ja käyttökustannuksia pidetään edullisina perinteisiin sulatus- ja jalostusmenetelmiin verrattuna; varsinainen prosessi tarvitsee vain vettä, ilmaa ja bakteereja. Biokasaliuotusta pidetään myös ympäristön kannalta hyvänä teknologiana. /15/

3 YKSIKKÖPROSESSIT

3.1 Murskaus

Talvivaara-projektin malmi on monimetallista mustaliusketta, josta 8 % on graniittia /13/. Sulfidimuotoinen nikkeli on jakaantunut pentlandiittiin (71 %), pyrhotiittiin (21 %) ja pyriittiin (8 %). Vastaavasti koboltti on jakaantunut pentlandiittiin (11 %), pyrrotiittiin (26 %) ja pyriittiin (63 %). Kaikki kupari on kalkopyriitissä ja kaikki sinkki sfaleriitissä. Malmin alkuainepitoisuuksia on esitetty taulukossa 1. /11/ Nykyään huonona arvometallikonsentraationa pidetään 0,5 % pitoisuutta, mutta bioliuotusmenetelmällä se pitoisuus ei ole huono /13/.

Taulukko 1 Talvivaaraprojektissa käytettävän malmin alkuainepitoisuuksia /11/

Nikkeli	0,292 %
Sinkki	0,581 %
Kupari	0,155 %
Koboltti	264 ppm
Rauta	11,1 %
Mangaani	0,284 %
Hiili	9,8 %
Rikki	9,4 %

Kiviainesanalyysin näytteet kairattiin ja räjäytettiin neljästä eri paikkaa niiden edustavuuden varmistamiseksi. Näytekiviaines sekoittui murskauksen aikana. Optimaaliseksi raekooksi on todettu 8 mm. Tämä tarkoittaa, että seula-analyysissä 8 mm seulasta kiviaineksesta massamääräisesti 80 % menee alitteeksi, 20 % jää seulan päälle. Tavoite on, että prosessiin menevästä kiviaineksesta enemmän kuin 10 % on raekooltaan pienempää kuin 250 µm. /11/

Malmin louhinta biokasaliuotukseen ei edellytä erikoistekniikkaa tai -välineitä. Se voidaan suorittaa tavanomaisella avolouhintaan, tai maaperän sisällä tapahtuvaan louhintaan, käytettävällä tekniikalla. /13, s. 16/

Murskaus suoritetaan yleensä kolmessa vaiheessa, kuten Talvivaaran projektissakin. Primäärivaiheen murskaus tehdään kartiomurskaimella tai leuka- ja iskumurskaimella. Jälkimmäisessä vaihtoehdossa murskaussuhde on suurempi pehmeiden kivilajien osalta. Useimmiten sekundääri- ja tertiäärivaiheessa käytetään kartiotyyppisiä murskaimia. /13/

Murskaaminen joudutaan suunnittelemaan erikseen jokaiselle malmityypille. Optimaalinen reakoko määritetään kolonniliuotuskokeilla ja malmin korrosioherkkyyden perusteella. Korrosioherkkyys asettaa rajoituksia malmin murskauksen ja kokoamisen väliselle varastointiajalle. Jatkuvatomisessa rikastuksessa partikkelikoon pitää olla pienempi kuin panostoimisessa

rikastuksessa. Murskaimien hyötysuhde määritetään optimaaliseksi seula-analyysillä. /13/

Murskausprosessi voidaan säätää tuottamaan kahta eri murskemuotoa: kuutiomaista ja liuskemaista mursketta. Kuutiomaisesta murskeesta näyttäisi liukenevan vähemmän metallia kuin liuskemaisesta, ja se sitoo paremmin kosteutta agglomerointivaiheessa. Toisaalta veden läpivirtaavuus kasvaa, kun murske on enemmän liuskemaista. Myös agglomeraatin varastointi näyttäisi kasvattavan veden läpivirtaavuutta. /13/

Jotta bioliuotuskasan irtotiheys ei nousisi suuren hienojaemäärän vuoksi liian korkeaksi, ovat murskaustoiminnot suunniteltava oikeanlaiseksi. Pieniraekokoinen kiviaines pitää seuloa pois ennen kiviaineksen syöttöä seuraavaan murskaimeen. Myös malmia tiivistämättömiä murskaimia ja kuljettimia pitää käyttää, sekä murskaus- ja kasausnopeus pitää olla madallettu. /13, s. 16 - 17/

3.2 Agglomerointi

Agglomeroinnin päätarkoitus on kiinnittää pienimmät partikkelit isompiin, jolloin ilman ja veden läpivirtaavuus kasassa paranee. Agglomerointi suoritetaan pyörivässä rummussa, johon syötetään laimeaa rikkihappoa, jonka pH on 1,8. Rummun pyörimisnopeus on 5 – 10 kierrosta minuutissa, ja sen täyttöaste on hyvin pieni. Rummun kaltevuuskulma on 3 – 8 astetta. Sopivat olosuhteet – esimerkiksi kaltevuuskulma - pitää tutkia kokeellisesti. Joissakin tapauksissa agglomerointirumpuun syötetään myös bakteeriliuosta. Talvivaara-projektissa ei niin tehdä, koska pilot-vaiheessa havaittiin, että bakteerit leviävät hyvin kasaan pelkän kastelun avulla. /8; 11; 12/

Agglomerointi kiihdyttää bioliuotuksen käyntiinlähtöä, koska murskeeseen muodostuu helpommin yhtenäinen pH ja rikkihappo aloittaa rakeiden pinnassa olevan sulfidin liuottamisen. Agglomerointivaiheessa voidaan myös murskeen sekaan syöttää bakteeriliuosta, jolloin mikro-organismien leviäminen tasaisesti koko murskeeseen nopeutuu. Agglomerointi minimoi kanavoitumisen kasassa ja

pitää kasan enemmän homogeenisenä sitomalla hienoimman kiviaineksen – saven ja hiesun – suurempiin partikkeleihin. Malmi hienontuu murskauksessa homogeenisesti riippumatta malmin sisältämistä eri kivilajeista, jolloin hienoaineksen sitominen isompiin partikkeleihin on hyödyllistä. Tällöin ominaispinta-ala on suurempi, ja bioliuotus lähtee nopeammin käyntiin, koska liuokseen saadaan nopeammin ferrorautaa. Rikkihappo myös inaktivoi silikaatteja. /12; 13/

Korkea savipitoisuus vaikeuttaa bioliuotuksen käyttäytymisen ennustettavuutta. Savi hankaloittaa diffuusiota, nostaa tiivistymis- ja muovautuvuusherkkyyttä ja kasvattaa malmimassan kosteudenpitoa. Suuria makropartikkeleita syntyy, kun muovautuvia partikkeleita agglomeroituu kasan pohjalla tai jos kokojakauma on hyvin yksipuolinen ennen malmin asettumista paikalleen kasassa. /13/

Talvivaara-projektissa malmi on liuskemaista (mustaliusketta), joten se näkyy myös malmin fyysisessä muodossa, kuten kuva 4 osoittaa. Esimerkiksi kuparin kasaliuotuksessa agglomeraatti on täysin erilaista: se on kauniin pyöreää. /12/

3.3 Bioliuotuskasan kokoamisesta

Malmin kasaamistapa vaikuttaa liuotuskinetiikkaan. Jos kasaaminen tehdään väärin, kasteluliuos voi muodostaa lammikoita ja kanavoituminen on voimakasta. Kanavoitumisen vuoksi huomattavia alueita jää reaktiovapaaksi. /13, s. 18/

Hellävaraisin tapa koota kasa on käyttää liikkuvaa kasaamislaitetta tai kuljetinhihnaa (kuva 4). Tällöin pakkautuminen ja erottuminen minimoituvat, koska malmiin kohdistuu vähemmän fyysistä voimaa. Toinen ääripää on käyttää raskaita kuorma-autoja ja puskutraktoria. Ne olisivat helpoimpia tapoja, mutta ne aiheuttavat malmin pakkautumista niiden kasaamistavasta syntyvän paineen vuoksi. Tästä huolimatta, jos malmi on kovaa ja sisältää hyvin vähän savea, on mahdollista ylläpitää korkeaa vedenvirtaavuutta kasassa, vaikka se olisi kasattu kuorma-auton lavalta pudottamalla. Kauhakuormaajat ja kaivurit ovat hitaita ja

niiden nostokapasiteetti on rajallinen, mutta ne mahdollistavat pakkaamattoman kasaustavan. /13/



Kuva 4 Agglomeroitavaksi menevää kivimurskaa Talvivaaran pilot-vaiheesta /5/

3.4 Bioliuotus kasassa

Talvivaaran pilot-vaiheessa kastelun määrä oli $5 \text{ l}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$. Kasteluliuoksen pH on säädetty noin 1,8:ksi ja kastelu suoritettiin kasan pinnasta lähtien. Liuos virtasi kasan läpi liuottaen samalla metalleja. Metalliliuos kerättiin salaojaputkiston avulla ja toimitettiin keräysaltaaseen. /11/

Liuoksen pH on tärkeä parametri bioliuotusprosessissa. pH-alue 1,5 – 3 on virheellisesti ajateltu sopivan vain ei-selektiivisille bakteereille ja siten vastoin kaikkia spesifisiä hapettavia asidofiilejä, joita hyödynnetään bioliuotussysteemissä. Kasteluliuoksen pH valitaan siten, että arvometallien liukeneminen on maksimaalista, mutta myös siten, että epäpuhtauksien liukeneminen olisi

mahdollisimman pientä. Silikaatin liukenemista pitäisi välttää, koska se voi muodostaa virtausesteitä muodostamalla amorfisia, hyytelömäisiä saostumia. /11/

Sotkamon kunnan alueella suoritetussa pilot-hankkeessa kävi nopeasti selväksi se, että kasteluliuosta haihtuu jonkin verran kasasta. Haihtumista tapahtui yli 15 %. Aluksi liuotuskasa oli katettu kirkkaalla, muovisella, läpäisemättömällä kalvolla, ja myöhemmin vaahtomuovimatolla. Altaat olivat myös katettuja. Katteet myös estivät vesi- ja lumisateen suoran pääsyn kosketuksiin bioliuotuskasan kanssa. Arvometalleja sisältävän liuoksen lämpötila vaihteli 40 – 50 °C ja kasan päälle suihkutettavan kasteluliuoksen lämpötila oli 20 – 40 °C. /11, s. 6/

Talvivaara Projekti Oy:n biokasaliuotusmenetelmän laboratoriokokeissa lämpötila jäi huoneenlämmön tasolle. Pilot-mittakaava on selvästi suurempi kuin laboratoriomittakaava, ja pilot-laitoksessa havaittiinkin selvästi suurempaa lämmönmuodostusta kuin laboratoriokokeissa. Tämä johtuu siitä, että malmi sisältää suuren määrän pyrrhotiittiä ja pyriittiä, jotka hapettuvat. Kasan sisällä lämpötila vaihteli 30 °C:sta lähelle 90 °C:ta. /11, s. 6/

Sulfidisten mineraalien hapetuksellinen liuotus liittyy happoa tuottaviin reaktioihin (esim. pyriitti) tai happoa kuluttaviin reaktioihin (monosulfidit). Sulfidinen malmi sisältää lisäksi ei-sulfidisia mineraaleja, jotka voivat hankaloittaa bioliuotusta (esim. kvartsi). Ei-sulfidinen malmi voi myös altistaa systeemin mielivaltaiselle liukenemiselle (esim. karbonaattimineraalit) ja sitä kautta vaikuttaa pH:seen ilman redox-reaktion myötävaikutusta. Näihin reaktioihin liittyviä reaktioita ovat Fe^{2+} :n haponkulutushapetus ja sitä seuraava happoa tuottava Fe^{3+} :n hydrolyysi. Täten hapon kokonaiskulutus, tai hapontuotanto bioliuotusprosessissa, on useiden samankaltaisten liukenemis-, saostumis-, hapetus- ja pelkistysreaktioiden summa. /11, s. 6/

3.5 Saostukset ja suodatukset

Kirjallisuuden mukaan, joko sinkkisulfidi tai kuparisulfidi saostetaan ensimmäisenä tulovesiliuoksesta (TV-liuos). TV-liuos on liuos, joka on valunut

liuotuskasan läpi ja siihen on liuennut arvometalleja. Näitä seuraa välineutralointi (alumiinin poisto) ja nikkeli- ja kobolttisulfidien saostus. Lopuksi tehdään loppusaostus. ”Sulfidisaostukset tehdään eri saostuslinjoissa, jotka ovat lähes identtisiä.” Talvivaarassa on myös mahdollisuus ottaa talteen mangaania Mn-/Fe-oksidiina. ”Potentiaalisiin prosessi on Mn-oksidin saostaminen hapettavalla saostuksella käyttäen O₂/SO₂-kaasuseosta reagenssina.” /8/

Kuparin saostus

Kuparin saostusvaiheessa liuoksen lämpötila on 40 – 50 °C. Tarvittaessa sitä voidaan nostaa epäsuoralla höyrylämmityksellä. Kupari saostetaan rikkivetykaasulla (H₂S) ja saostusreaktiota ohjataan säätämällä kuparin ja rikkivedyn moolisuhdetta. Reaktion jälkeen pH on noin 2. /8/

Kuparinpoistoreaktiot suoritetaan neljässä eri reaktorissa, joiden jokaisen tilavuus on 280 m³. Viipymäaika yhdessä reaktorissa on puoli tuntia. Reaktoreissa on lievä ylipaine ja reaktorin sekoittimen yläpuolella vesilukko. /8/

”Saostettu kupari erotetaan liuoksesta sakeuttimella, suodatetaan ja pestään vedellä.” Suotopuristimella voimistetaan emäliuoksen poistumista sakasta. Osa sakeuttimen alitteesta palautetaan saostukseen sakan laatua parantamaan.

”Sakeutukseen käytetään kahta sakeutinta, joiden halkaisijat ovat noin 30 m. -- Suodatukseen tarvitaan 2 kpl nauhasuodattimia (suodatuspinta-ala 2x20 m²) sekä puristin.” Talvivaaran tapauksessa kuparisaostuksen rikkivedyntarve on 800 kg/h. Kuparisulfidia tullaan tuottamaan 2 488 kg/h. /8/

Sinkin saostus

Sinkin saostus on hyvin samanlainen kuin kuparin, mutta reaktorin viipymä on yksi tunti, jolloin reaktoreita tarvitaan kuusi kappaletta. Saostettu sinkki erotetaan liuoksesta sakeuttimissa, josta liuos jatkaa ylitteenä neutralointivaiheeseen.

”Sakeuttimet (4 kpl, halkaisija 20 m) sijoitetaan ulos.” Osa alitteesta palautetaan saostukseen parantamaan saostusta ja pääosa menee nauhasuodattimelle pestäväksi. ”Pesun jälkeen vesipitoisuutta alennetaan 40 %:iin suotopuristimella. Nauhasuodattimien tarve on suurehko (4 kpl á 50 m²).” Talvivaarassa sinkkisulfidin tuotantomäärä on 12 100 kg/h. /8/

Välineutralointi

Kuparin ja sinkin sulfidisaostuksessa muodostunut happo neutraloidaan välineutraloinnissa, ja samalla alumiini saostuu. Rauta ei saostu vielä tässä vaiheessa. ”Nikkelin ja koboltin yhteissaostus täytyy tehdä korkeammassa pH:ssa kuin kuparin ja sinkin, jossa saostuisi mukaan myös epäpuhtauksia, erityisesti alumiinia.” Tällöin pH säädetään arvoon 4,2 – 4,5 sinkin talteenoton jälkeen. pH:n nostossa syntyvä saostuma poistetaan ennen nikkelin ja koboltin yhteissaostusta. Neutralointi suoritetaan kalsiumkarbonaatilla (CaCO₃), joka on lietetty veteen. Tätä ns. kalkkikiveä kuluu Talvivaaran tapauksessa arviolta 44 500 kg/h. /8, s. 18 - 19/

Reaktoreita on 6 kpl ja viipymä niissä on yksi (1) tunti. On arvioitu, että sakeuttimia tarvitaan 4 kpl ja niiden halkaisija on 30 m. ”Sakan kuivaukseen tarvitaan 4 kpl 120 m²:n nauhasuodattimia.” Suodatuksen jälkeen sakka ajetaan, tai pumpataan, raakku-, eli sivukivikasoille. ”Välineutralointisakan määrä on 100 t/h eli 800 000 t/a ja se sisältää 4 % alumiinia, 0,8 % rautaa, 15 % kalsiumia, 16 % rikkiä ja 1,7 % magnesiumia. Arvometallien (Cu, Zn, Ni, Co) osuus on pieni, alle 0,1 %.” /8/

Nikkelin ja koboltin yhteissaostus

Nikkeli ja koboltti saostetaan rikkivedyllä ja neutralointiaineena käytetään natriumhydroksidia. Muuten saostus on samanlainen kuin kupari- ja sinkkisaostukset. pH säädetään arvoon 4 ja rikkivetyä käytetään ekvimolaarinen

määrä. ”Reaktoreiden viipymä on noin 1 h, joten tarvitaan 6 kpl 360 m^3 :n reaktoreita. Rikkivedyn käyttömäärä on $2\,760 \text{ kg/h}$ eli $23\,200 \text{ t/v}$ ja natriumhydroksidin arviolta $5\,800 \text{ kg/h}$ eli $48\,700 \text{ t/v}$.” /8/

Saostuma erotetaan sakeuttimissa, joista liuos menee loppusaostukseen. ”Kuten aikaisemmissakin saostuksissa, osa sakasta palautetaan saostukseen. Tuote pestään ja suodatetaan nauhasuotimella. Sakeutintarve on 4 kpl (halkaisija 30 m) ja suodatukseen tarvitaan 2 kpl 50 m^2 :n nauhasuodattimia, lisäkuivaus tehdään tarvittaessa puristimilla.” Ni-/Co-sakkaa valmistuu 7500 kg/h . /8/

Loppusaostus

Kun arvokomponentit ja rauta on saatu talteen, seuraa loppusaostus. Jäljelle jääneet metallit saostetaan hydroksideina. ”Loppusaostukseen johdetaan noin 1/3 koko liuosmäärästä, muu osa kierrätetään takaisin bioliuotukseen NiCo-saostuksen jälkeen. Loppusaostuksessa pH nostetaan 10:een käyttäen Ca(OH)_2 -lietettä.” Loppusaostuksessa käytetään neljää kappaletta reaktoreita, joiden jokaisen tilavuus on 200 m^3 . ”Kipsiä sisältävä hydroksidisakka erotetaan sakeuttimella. Sakeuttimien alite pumpataan kipsisakka-altaalle laskeutumaan.” Kaikissa saostuksissa saostuman määrä riippuu siitä, kuinka hyvin bioliuotuksessa on onnistuttu. Loppusakan määrä riippuu siitä, miten raudan hapetus ja saostus onnistuvat. ”Kipsisakka-altaalla sakasta erottuu vettä, josta osa voidaan käyttää liuotukseen ja puhtaan veden tekoon. Muu osa sakasta erottuneesta vedestä (keskimäärin noin $150 \text{ m}^3/\text{h}$) johdetaan vesienkäsittely-yksikön kautta ympäristöön.” /8/

3.6 Hönkähöyryjen käsittely

Hönkähöyryt imetään sulfidireaktoreista NaOH-liuoksella täytettyyn ja sekoittimella varustettuun reaktorijärjestelmään. Hönkähöyryjen reagoimaton H_2S reagoi NaOH:in kanssa ja siitä syntyvä NaHS-liete voidaan palauttaa sulfidisaostusreaktoreihin reagenssiksi. Talvivaaran tapauksessa rikkivedyn imeytykseen käytetään kolmea kappaletta 400 m^3 :n reaktoreita. ”Tähän

imeytysreaktorijärjestelmään imetään hönkäkaasut kaikista sulfidireaktoreista. Imeytyksen jälkeen hönkäkaasut menevät vielä pesurin läpi ennen kuin H_2S -vapaa kaasu johdetaan ilmaan. Poistopisteen korkeus on 35 m maanpinnasta.” /8/

Nauhasuotimien ja neutralointireaktoreiden hönkähöyryt menevät suoraan pesurin kautta ulkoilmaan. Pesureissa höyryt pestään vedellä ja pesuvedet käytetään hyödyksi prosessissa. Sakeuttimien höngät (H_2O) menevät suoraan ilmaan. Märkäerotin on venturipesuri, jossa kaasu pakotetaan kulkemaan kapeasta raosta suurella nopeudella. Tällöin vesi hajoaa pieniksi pisaroiksi ja lopulta muodostuu sumu. ”Säädettävän venturiosan jälkeen tapahtuu varsinainen kaasunpesu ja osittainen pisanerotus. Lopullinen pisanerotus tapahtuu syklonityyppisissä pisanerottimissa.” Hyvin toimiva pesuri päästää ulkoilmaan hyvin vähän metalleja, alle 1g/h/pesuri. /8/

4 BIOLOGISEN KASALIUOTUKSEN KEMIALLINEN PERUSTA

4.1 Yleistä biologisesta kasaliuotuksesta

Mikrobeista

Bioliuotus perustuu mikrobitoimintaan. Mikrobin toimintaolosuhteiden ei tarvitse olla vapaita vieraista mikrobeista, koska lopulta bioliuotukseen osallistuvat mikrobit luovat olosuhteet, jossa muut mikrobit eivät pysty elämään. Olosuhteet kasalla eivät ole samanlaiset, joten erilaisissa olosuhteissa eläviä mikrobeja voi esiintyä samalla kasalla ja lajien adaptaatio on mahdollista. Mikrobin pääasiallinen energialähde on liuotettava mineraali, jolloin vallitseviksi mikrobikannoiksi valikoituvat tehokkaimmat mineraalin liuottajat. Tampereen Teknillisellä Yliopistolla (TTY) tehdyissä kolonnikokeissa /9/ käytettiin mikrobikantaa, jonka maantieteellinen alkuperä oli Sotkamossa. Yhdessä kolonnissa oli mikrobikanta, joka oli kotoisin japanilaisesta sinkkikaivoksen yhteydessä olevasta kuumasta lähteestä. Bioliuotuskasaa ei välttämättä tarvitse siirrostaa, koska paikallinen malmi sisältää luontaisesti liuottavia mikrobeja.

Mikrobeille syötettiin epäorgaanisia ravinteita. TTY:lla tehdyissä kolonnikokeissa liukseen syötettiin K_2HPO_4 :a, $(NH_4)_2SO_4$:a ja $MgSO_4 \cdot 7 H_2O$:a. Kutakin ravinnetta syötettiin massamääräisesti sama määrä. /4, s. 3; 9, s. 5; 13, s. 5/

Valtaosa mikrobitoiminnasta liittyy rikin ja raudan kiertoon. Anaerobiset sulfaatin pelkistäjämikrobit tuottavat rikkivetyä, joka reagoidessaan metallien kanssa muodostaa niukkaliukoisia metallisulfideja. ”Metallisulfidit voivat toimia elektronin luovuttajina aerobisille rikin hapettajille, jolloin taas syntyy sulfaatteja.” Monet metallisulfaatit ovat vesiliukoisia, joten rikkiä hapettavia mikrobeja voidaan käyttää metallien liuottamiseen mineraaliesiintymistä. /4, s. 5/

”Tärkeimmät bioliuotukseen käytettävät mikrobit ovat fysiologisesti samankaltaisia. Ne ovat kemolitoautotrofeja ja kykeneviä käyttämään kahdenarvoista rautaa ja/tai pelkistynyttä epäorgaanista rikkiä elektronilähteenään.” Rikin hapettuessa muodostuu rikkihappoa, jolloin monet bioliuotusmikrobit ovat asidofiilisiä ja suosivat pH-aluetta 1,5 - 2,0. /4, s. 5/

Bioliuotusmikrobit kasvavat parhaiten ilmastetuissa liuksissa, vaikka hapen ohella niillä voi olla muitakin elektronien vastaanottajia, esimerkiksi ferri-ioni. Valtaosa bioliuotusmikrobeista pitää ilmakehän hiilidioksidia hiililähteenään. Vähemmän tehokkaat hiilidioksidin käyttäjät tarvitsevat CO_2 -lisän, tai pienen määrän hiivauutetta kasvaakseen tehokkaasti. Bioliuotusmikrobit kestävät hyvin metalli-ioneja, mutta tulovesiliuksessa metallipitoisuudet voivat nousta niin korkeiksi, että ne ovat toksisia mikrobeille. Bioliuotuksessa vesi toimii kasvualustana ja mikrobit saavat tarvitsemansa hivenaineet vedestä ja liuotettavasta mineraalista. /4, s. 6; 13, s. 5/

Ensimmäinen bakteeri, jonka havaittiin pystyvän hapettamaan mineraaleja, oli *Acidithiobacillus ferrooxidans*. ”Samaan *Acidithiobacillus*-sukuun kuuluvat myös *A. thiooxidans* ja *A. caldus*.” Aerobinen *A. ferrooxidans* saa energiansa hapettamalla ferrorautaa tai pelkistyneitä rikkijyhdisteitä (S^0 , sulfidit), jolloin happi toimii elektronien vastaanottajana.” Tämä laji ei kuitenkaan selviydy olosuhteissa, joissa ferri-ionipitoisuus on paljon suurempi kuin ferroionipitoisuus, ja jossa on tämän vuoksi korkea redox-potentiaali. /4, s. 6/

Leptospirillum-suku muistuttaa *Acidithiobacillus*-sukua, ja sisältää hyvin happamuutta sietäviä (pH 1,5 – 1,8), gramnegatiivisia, kemolitoautotrofisia bakteereja. ”Leptospirillit käyttävät ferrorautaa ainoana energialähteenään, eikä ferri-ioni häiritse niiden kykyä hapettaa ferro-ioneja.” *Leptospirillum*-lajeja on tähän mennessä kuvattu kolme, joista yhden on havaittu kasvavan jopa pH:ssa 0,7 ja 37 °C:ssa. /4, s. 6/

Korkeissa lämpötiloissa eläviä arkkibakteereja voidaan hyödyntää vaikealiukoisten mineraalien liuottamisessa, esimerkiksi kalkopyriitin liuottamisessa. Arkit pystyvät elämään jopa 115 °C:ssa /1, s. 38/. ”Tähän asti tunnettuja arkkisukuja ovat *Ferroplasma*, *Sulfolobus*, *Metallosphaera* ja *Acidianus*. /4, s. 7/

Mineraalien biologinen hapettuminen

Liuotusprosessi käynnistyy todennäköisesti *A. ferrooxidans*-lajin avulla, ja siksi metallisulfidien liuotusta onkin tutkittu eniten sillä. Liuotustutkimuksissa on käytetty pyriittiä. Rautaa hapettavat mikrobit kiinnittyvät malmiin ja liuottavat sitä rautaa ja samalla syntyy rikkihappoa. ”Tämän jälkeen ne hapettavat raudan kolmenarvoiseksi. Hapettunut rauta liuottaa lopun pyriitin kemiallisesti. /4, s. 7/

Kemia–Kemi-lehdessä olevassa artikkelissa bakteerien rooli bioliuotuksessa selitetään seuraavasti:

Bakteerien tehtävänä prosessissa on hapettaa ferrosulfaattia ferrisulfaatiksi, joka liuotusvaiheessa hapettaa sulfidimineraaleja ja vapauttaa metallit sulfaatteina liuokseen. Sulfidien hapetusreaktiossa ferrisulfaatti pelkistyy takaisin ferrosulfaatiksi --. /3, s. 38/

Kemi–Kemi-lehden /3/ artikkelin perusteella voidaan bioliuotuksen esittää tapahtuvan kaavion 1 mukaisesti:

Kaavio 1 Lohkokaavio bioliuotuksen kulusta



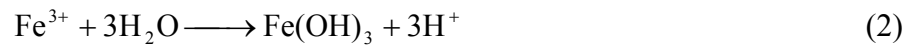
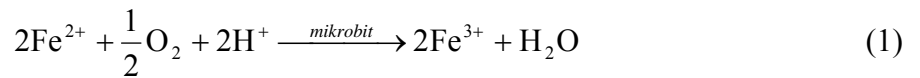
Hapetusvaihe

Liuotusvaihe

Tutkimusten perusteella on esitetty, että metallisulfidien hapettuminen tapahtuu joko kontakti-, tai ei-kontaktiliuotuksen kautta. ”Kontaktivuorovaikutuksessa mikrobit ovat välittömässä kontaktissa mineraalin pinnan kanssa aiheuttaen sen hapettumisen. Ei-kontaktivuorovaikutuksessa mikrobit tuottavat ferrirautaa ja protoneja (Fe^{3+} , H^+), jotka hapettavat metallisulfideja.” Useimmiten metallit liukenevat ionimuodossa, mutta myös sulfideina, jotka ligandien kanssa muodostavat liukoisia kompleksiyhdisteitä. Poikkeuksena on lyijysulfidi, joka ei pysy liukoisessa muodossa. ”Luonnossa kontakti- ja ei-kontaktiliuotus esiintyvät yleensä yhdessä.” /4, s. 7/

Eräissä aiemmassa bioliuotusteoriassa metallisulfidien hapetuksen on arveltu perustuneen bakteerien entsyymitoimintaan mineraalin pinnalla. Tätä niin kutsuttua suoraa hapetusta perustellaan sillä, etteivät vaikealiukoiset sulfidimineraalit esiinny liuksissa niin suurina pitoisuuksina, jotta substraattimäärä olisi riittävä hapettaville entsyymeille. Tämän teorian mukaan mikrobisolujen kiinnittyminen mineraalin pintaan tapahtuu luultavasti mikrobien tuottaman orgaanisen aineen avulla. ”Bakteerien kiinnittyminen mineraalien pinnalle ei ole satunnaista, vaan tapahtuu tietyissä paikoissa ja tietynlaisilla kidepinnoilla, erityisesti epätäydellisissä kiteissä.” /4, s. 8/

Sulfidimineraalien epäsuorassa hapettamisessa mikrobit tuottavat ferrirautaa (Fe^{3+}) liuenneesta ferroraudasta, jota muodostuu esimerkiksi pyriitin liuotessa suoran hapetuksen kautta. Ferrirauta hapettaa sulfidisia mineraaleja pelkistyen samalla itse ferroraudaksi. Näin raudanhapettajien päätehtävä on muuttaa pelkistynyt rauta takaisin ferriraudaksi. ”Useimmiten mineraalien sisältämä sulfidi hapettuu alkuainerikiksi, joka jatkaa hitaasti hapettumistaan rikkihapoksi mikrobien nopeuttaessa reaktiota.” On kuitenkin mahdollista, että rikki muodostaa hapettumista estävän kerroksen mineraalikiteiden pinnalle. Jotta ferri-ioneja olisi riittävästi metallisulfidien liuottamiseen, on liuoksen pH:n oltava alle viisi (5). Luonnossa riittävä happamuus muodostuu rikin, tai sen pelkistyneiden muotojen, hapettuessa kemiallisesti, tai biologisesti. ”Myös ferroraudan hapettuessa ja ferriraudan saostuessa ferrihydroksidina voi syntyä happoa seuraavasti:”



”Tämän reaktion tapahtuessa on yleensä läsnä sulfaattia, ja jos liuoksessa on vielä natrium-, kalium-, ammonium- tai oksoniumioneja, voi ferrihydroksidi muuntua vaikealiukoiseksi jarosiitiksi.” Jarosiitti voi rikin tavoin peittää metallisulfidien pinnan estäen hapettumisen. ”Se myös puolittaa raudan hapettuksessa syntyvien protonien määrän.” Jarosiitin mukana saattaa saostua myös kahdenarvoisia arvometalleja, kuten Zn^{2+} ja Ni^{2+} , jolloin menetetään haluttuja metalleja. /4, s. 8/

Bioliuotuksen kemiallisen taustan käsitteleminen on hankalaa, koska viime aikoina suora hapetus bioliuotusmekanismina on kyseenalaistettu. Yhden teorian mukaan mikrobien erittämä eksopolysakkaridi muodostaa mineraalin pinnalle matriisin, jossa solut lisääntyvät ja muodostavat lopulta biofilmin. ”Oletetaan, että tässä EPS-kerroksessa ferri-ioni katkaisee kemiallisesti mineraalin valenssisidokset.” /4/

On myös esitetty, että bioliuotus voi perustua joko tiosulfaatti- tai polysulfidimekanismiin. Ensimmäisenä mainitussa ferri-ioni hyökkäisi happoon liukenemattomaan metallisulfidiin, jolloin syntyy välituotteena tiosulfaattia ja lopputuotteena sulfaattia. ”Polysulfidimekanismissa happoliukoinen metallisulfidi liukenee ferri-ionien ja protonien vaikutuksesta. Tällöin välituotteena syntyy melko pysyvää alkuainerikkiä, jonka rikinhapettajabakteerit saattavat hapettaa sulfaatiksi.” /4, s. 9/

TTY:llä vuonna 2005 tehdyissä laboratoriomittakaavan kolonnitesteissä /9/ havaittiin, että reakoolla on merkittävä vaikutus kompleksisen sulfidimalmin bioliuotuksessa. Suuremmalla reakoolla havaittiin selvästi pienempi haponkulutus, ja pH-arvolla 1,5 – 2,0 suuremman reakoon (12 mm) kolonnissa havaittiin huomattavasti pienemmät metallisaannot. Bioliuotuksen lämpötilariippuvuus oli erilainen 12 mm malmille kuin 8 mm malmille. ”Ni, Zn ja Co –saannot olivat pienempiä suuremmalla reakoolla kaikissa lämpötiloissa.” /9, s. 6/

Bioliuotuksen kinetiikkaan ja metallisaantoihin vaikuttavat useat fysikaaliskemialliset, mikrobiologiset, mineralogiset ja prosessitekniset tekijät. ”Tärkeimpiin parametreihin kuuluvat mm. lämpötila, pH, mikrobidiversiteetti, mineraalin koostumus, partikkelikoko ja kasan geometria.” Tämän vuoksi seuraavissa luvuissa käsitellään erikseen pH:n, lämpötilan, kastelun ja ilmastuksen vaikutusta kasassa tapahtuvalle bioliuotukselle. /9, s. 4/

Raekoon merkityksestä

Rakeiden ominaispinta-alaa ei voida kasvattaa loputtomiin pienentämällä reakokoa. Kuitenkin tiettyyn rajaan asti sillä tavalla saadaan kasvatettua metallisaantoja; pienempi raekoko nostaa reaktiopinta-alaa ja lopulta laskee pH:ta. Jos raekoko on liian pieni, kasvaa inhiboivien ja toksisten yhdisteiden määrä. Raekoon pitäisi olla 6,3 mm:n ja 1,7 mm:n välillä. Raekoon 200 mm omaava malmi tarvitsee 100 kertaa pidemmän uuttoaajan kuin 20 mm raekoon omaava malmi. /13, s. 22/ TTY:n tutkimuksissa optimaaliseksi reakooksi havaittiin 8 mm /16, s. 7/

4.2 pH:n merkityksestä malmikasassa tapahtuvassa bioliuotuksessa

pH:n säätö on oleellista mikrobien kasvun kannalta. Kasan pH:n säätö on haastavaa; kasassa tapahtuu samanaikaisesti happoa kuluttavia ja happoa tuottavia reaktioita mineraalien liukenemisen, saostumisen, hapettumisen ja pelkistymisen yhteydessä. Myös kasan heterogeenisuus tuo omat haasteensa pH:n säätöön. ”Tavallisesti kasan pH säädetään välille 1,8 – 2,5.” /9, s. 4/ Liuoksen happamuus saattaa estää liuennetta metalli-ioneja absorboitumasta raakkuun /4, s. 4/.

TTY:llä kolonnitesteissä /9/ todettiin, että pH:lla oli merkittävä vaikutus 8 mm raekoon malmin liuotukseen. TTY:n kokeissa oli mukana myös raekoko 12 mm. Haponkulutus oli selvästi suurinta alhaisessa pH:ssa (1,5) 125 päivän jälkeen. Tällöin kulutus oli 140 g H₂SO₄ kg⁻¹ malmia. Rikkihapon aiheuttamat kustannukset tuotettua nikkeli-, kupari- ja kobolttitonnia kohti olivat yli kaksi kertaa suuremmat säädettäessä pH arvoon 1,5 kuin arvoon 2,0. Raudan hapettumista kuvaava redox-

potentiaali oli korkea kaikilla pH-arvoilla, vakiintuen tasolle 500 – 600 mV. /9, s. 5/ Yleisesti ottaen redox-mittauksella selvitetään elektronin vastaanottajan aktiivisuutta. ”Redox-mittaustulosten tulkinta on hankalaa mitattavan ilmiön epäspesifisyyden vuoksi.” /1, s. 225 – 226/

Metallisaannot riippuivat voimakkaasti pH:sta. ”Alhaisimmassa pH:ssa (1,5) saavutettiin merkittävästi suurimmat saannot 125 päivän liuotuksen jälkeen --.” Erityisen paljon alhaisella pH:lla oli vaikutusta nikkelin ja sinkin liukenemiseen; nikkelin saanto oli 46 % ja sinkin saanto 48 % 125 päivän liuotuksen jälkeen. Metallisaannot olivat toiseksi suurimmat pH:ssa 2. ”Kuparin liukenemisnopeus kasvoi huomattavasti, kun pH oli <2,5.” /9, s. 5/

TTY:n kolonnitesteissä /9/ kolmen ensimmäisen kuukauden aikana sienirihmastoja kasvoi pH:ssa 2 - 3, jolloin aiheutui letkujen tukkiutumista. ”Korkea Fe/Fe²⁺ -suhde oli osoituksena raudanhapettajamikrobien toiminnasta pH:ssa 1,5–2,5.” Kolonneista ulosvirtaavan liuoksen solumääriin pH:lla ei ollut merkittävää vaikutusta. Solumäärät (10⁶ – 10⁸ solua/ml) olivat korkeita kaikissa pH-arvoissa. ”*A. ferrooxidans* ja *L. ferrooxidans* olivat vallitsevia lajeja jokaisessa pH:ssa. Liuoksen pH:ssa > 1,5 esiintyi lisäksi *A. caldus* ja kaikissa pH:issa mikrobi, joka on läheistä sukua sekä *A. thiooxidans*- että *A. albertensis*-lajeille.”

4.3 Lämpötilan vaikutuksesta malmikasassa tapahtuvassa bioliuotuksessa

Nelli Rahunen /9, s. 6/ toteaa tutkimuksissaan, että lämpötilan vaikutus bioliuotuksessa ei ole yhtä oleellinen kuin pH:n. Kolonnista ulostulevan liuoksen pH vakiintui tasolle 2,5 – 3 kaikissa lämpötiloissa. Haponkulutus oli suurinta 50 °C, jolloin se oli 25 g/ H₂SO₄ kg⁻¹ malmia. Pienimmällä haponkulutuksella päästiin huoneenlämmössä, 9,1 g H₂SO₄ kg⁻¹ malmia. Redox-potentiaali oli hieman korkeampi huoneenlämmössä (≈ 600 mV), jolloin myös metallisaannot olivat korkeimmat. Bioliuotus lähti käyntiin viiveellä 5 °C:ssa. Mitä lämpimämmästä kolonnista oli kyse, sitä pienempi oli solujen määrä ulostuloliuoksessa. /9, s. 6/

Lämpötila muutti selvästi mikrobipopulaatiota. 5 °C:ssa vallitsevin laji oli *A. ferrooxidans*, toiseksi vallitsevin oli *A. thiooxidans/A. albertensis*.

Huoneenlämpötilassa ja 35 °C:ssa *A. ferrooxidans* ja *L. ferrooxidans* olivat vallitsevia lajeja. *A. caldus* vallitsi bakteeriyhteisössä 50 °C:ssa, mutta myös *Sulfobacillus thermosulfidooxidans*. ”Liuotusnopeudet kasvoivat 50 °C:ssa sen jälkeen, kun kolonni ympättiin viljelmällä, jossa vallitsevana lajina oli *Sulfolobus*.”
/9, s. 6/

Kesällä 2005 Sotkamossa tehdyissä pilot-kokeissa havaittiin, että liuotusaika on varsinaisessa liuotuskasassa huomattavasti lyhyempi kuin laboratoriossa. ”Tämä johtuu siitä, että pienessä mittakaavassa liuotusprosessin lämpö häviää ympäristöön nopeammin.” Liuotusprosessin havaittiin toimivan kovimmillakin pakkasilla. Silloinkin lämpötila kasan sisällä oli +40...+50 °C. /16/ ”Sulfidimineraalien biologinen hapetus on eksoterminen reaktio, jossa vapautuu energiaa.” /15/

4.4 Kastelu ja ilmastus kasamuotoisessa bioliuotuksessa

Lammikoihin ja tulvimiseen perustuva kastelumenetelmä on tehottomin, koska se edistää kanavoitumista. Sprinklereillä saadaan melko tasainen kastelulopputus, mutta tällöin korkeat virtausnopeudet ovat tarpeen, jolloin taas sprinklereiden käytettävyys heikkenee. Edullisin tapa kastella malmikasaa on käyttää tihkukastelua, joka minimoii haihtumisen ja lämpöhäviön. Haihtuminen sprinklerijärjestelmässä on usein 8 – 10 % kesällä. Tihkuttamalla haihtuminen on vain 2 – 3 %, jolloin säästyy huomattavasti vettä. Ulkolämpötilan mukaisesti, sprinklerikasteluliuos saattaa olla 3 °C kylmempää kuin tihkukastelussa, jolloin bioliuotus hidastuu. Kasteluputkisto voidaan upottaa noin 15 cm syvyyteen malmikasan pinnasta, jolloin vältetään kylmältä ulkolämpötilalta. /13, s. 19/

Sprinklerikastelussa kasan pinta vähentää helposti kastelun vaikutusta ja pisaroiden läpitukeutuminen laskee selvästi, jolloin myös metallisaannot laskevat. Tihkutusmenetelmä aiheuttaa vähemmän kasan pinnan pakkautumista ja suuremman virtaaman kasaan ilman selvää lammikoitumista. Jos liuos muodostaa

lammikoita kasan päälle, saattaa hienoaines irrota agglomeraateista, jolloin muodostuu kanavoitumista ja sitä kautta ns. sokeita alueita, joihin liuos ei virtaa. Sokeita alueita voidaan poistaa muokkaamalla kasan pintaa. /13, s. 19/

Ilmastus on välttämätöntä suurissa bioliuotuskasoissa. Kuitenkaan vakioitua O₂ – konsentraatiota ei voida aikaansaada, sillä kasan läpivirtavuudesta, hapetusmäärästä, sulfidi-rikkisisällöstä ja mikrobisesta O₂-kulutuksesta aiheutuu vaihtelua. Ilmastusprosessissa käytetään kompressoreita, mutta pienissä kasoissa riittää nesteen mukana kulkeutuva ilma. /13, s. 55/

Hapen puute voi aiheuttaa H₂S:n muodostumisen johdosta saostumista. H₂S voi reagoida nikkelin kanssa, jolloin muodostuisi liukenematonta nikkelisulfaattia ja täten hapen saanti on kriittisessä roolissa nikkelin talteenotossa. /13, s. 55/ Jos kasaan muodostuu hapettomia alueita, kehittyy sinne heterotrofinen mikrobiyhteisö ja muitakin metalleja saattaa saostua. /4, s. 4/

Tyypilliseksi mikrobiseksi elektronin siirtymistehokkuudeksi on oletettu 30 %:ksi. On olemassa yhtälö, jolla voidaan laskea mikrobisen raudan *At. ferrooxidans*:n aikaansaaman hapettumisen teoreettinen stoikiometria pH:n ollessa 2. Tätä yhtälöä ei voi kirjaimellisesti soveltaa irreversiibileihin ja dynaamisiin prosesseihin. Sitä voidaan käyttää mikrobisen kasvun kuvaamiseen substraatin kulutuksen, elektronien siirtymistehokkuuden ja mikrobisten reaktioiden vapaan energian suhteen. /13, s. 55/

CO₂-tason pitää olla 5 – 7 %, jotta kasvun mahdollisuudet olisivat optimaaliset. Suurempina määrinä CO₂ muodostuu inhiboivaksi. Tutkimuksissa on saatu erilaisia tuloksia, joten siitä voidaan päätellä, että maksimaalinen hapetusnopeus ja maksimaalinen kasvunopeus, tai soluntuotto, vaativat erilaiset CO₂-konsentraatiot. Suuremmat CO₂-pitoisuudet nostivat solun tuottoa, mutta ei vaikuttanut kasvun nopeuteen. Useimmiten ulkoilman normaali CO₂-määrä (0,03 %) on tarpeeksi korkea. /13, s. 56/

5 YMPÄRISTÖNÄKÖKOHTIA

Biologisen kasaliuotuksen etuna on sen ympäristöystävällisyys verrattuna muihin menetelmiin. Esimerkiksi sen raakku-malmi-suhde on 1,5, kun esimerkiksi autoklaavimenetelmällä se on noin 3. Talvivaaran kaivoksessa suurimmat jätelajit ovat raakku ja kipsisakka, joista ensimmäisenä mainittua käytetään hyväksi kaivoksella tapahtuvassa rakennustoiminnassa. /8, s. 32/

Bioliuotuksessa tarvitaan suuria määriä rikkihappoa. Rikkihappoa ei kuitenkaan voi korvata millään muulla kemikaalilla. Toinen ongelmallinen reagenssi on rikkivety (H_2S), joka on myrkyllinen kaasu. Talvivaaran tapauksessa rikkivety valmistetaan paikan päällä sularikin ja vedyn reaktiona. Myöskään rikkivetyä, tai vetyä, ei voida korvata millään muulla kemikaalilla. /8, s. 32/

Kalkkikiveä, ja siitä Talvivaarassa valmistettua emästä, käytetään neutralointiin. Sammutettua kalkkia ei voi käyttää pH:n nostoon. Pääosa vaarallisista ja haitallisista kemikaaleista valmistetaan Talvivaarassa paikan päällä, jolloin haittoja ei pääse syntymään maantie- tai rautatiekuljetuksissa. Räjähdyksine on sellaista, että se muodostuu räjähtäväksi vasta kairausreiässä, jossa siitä tehdään emulsio. /8, s. 32/

Pöly- ja meluhaitat minimoituvat sillä, että primäärivaiheen murskauslaitos on sijoitettu louhokseen ja sekundäärivaiheen murskauslaitos on hallissa. Melun määrä saattaa laskea sen ansiosta, että murske kuljetetaan todennäköisesti hihnakuuljettimilla kuorma-autojen sijaan. /8/

Biologinen kasaliuotus on itsessään energiaa säästävä verrattuna esimerkiksi autoklaaviliuotukseen, joka on hyvin energiaintensiivinen menetelmä. Talvivaarassa käytettävä hihnakuuljetus tuo oman säästön energiankulutukseen. Metallien talteenottolaitokselle tuleva liuos on havaittu niin lämpimäksi, ettei sitä tarvitse erikseen lämmittää saostusreaktiota varten. Tämä vähentää ratkaisevasti prosessihöyryn tarvetta. /8, s. 34/

Metallien talteenotosta vedet johdetaan puhdistuksen jälkeen pääosin takaisin prosessiin. Aivan kaikkea ei silti pysty palauttamaan, koska kierrossa vesi kyllästyy kalsium- ja sulfaatti-ionien suhteen, jolloin putkistoihin voi muodostua kipsiä. ”Ympäristöön johdettava vesi poistetaan prosessista kipsisakkalietteen mukana.” Jätevettä tullaan laskemaan paikalliseen vesistöön Talvivaaran tapauksessa keskimäärin 150 m³/h, suurimmillaan jätevettä syntyy keväällä sulamisvesien vuoksi. Jätevedessä olevat metallit ovat sitoutuneena kiintoaineeseen, jolloin niistä on vähemmän haittaa ympäristölle. Jätevettä puhdistetaan jälkiselkeyttimessä ja turvetuotannosta tutulla kosteikkokäsittelyllä. Kiintoaineesta uskotaan poistuvan käsittelyssä 80 %. /8, s. 37-38/

Keskiäänentason on tutkittu olevan kaivospiirin ulkopuolella alle 55 dB (A). Liikennemäärän kasvu ei tutkimusten mukaan kasvata oleellisesti melua yleisillä teillä, mutta yöaikaan valtioneuvoston päätöksen raja saattaa ylittyä. Laskelmissa ei ole kuitenkaan huomioitu ääntä vaimentavia ympäristötekijöitä, kuten puustoa. Talvivaaran kaivoksella ei aiheudu sellaista tärinää, että sillä olisi vaikutusta viihtyvyydelle. Vain kaikista lähimpien talojen perustuksiin saattaa tärinällä olla vaikutusta, koska tärinä saattaa ylittää heilahdusnopeuden 6,5 mm/s. Porrastamalla räjäytykset laskee tärinän määrä oleellisesti. /8, s. 44/

Paikalliset asukkaat ovat olleet huolissaan lähinnä paikallisten järvien tilasta. Alueelle joudutaan rakentamaan pato, ja sen vuoksi ollaan huolissaan rantaviivan paikan mahdollisesta vaihtumisesta. Talvivaara-nimen käyttö on hieman harhaanjohtavaa, koska Talvivaara-niminen paikka sijaitsee hieman eri paikassa kuin varsinainen kaivos. /2/

6 ARVIO MALMIKASASSA TAPAHTUVASTA BIOLIUOTUKSESTA

Kasassa tapahtuvan bioliuotuksen voidaan sanoa kuuluvan sarjaan ”the best available technology, BAT”, parhain käytettävissä oleva teknologia. Menetelmällä voidaan hyödyntää hyvinkin köyhiä esiintymiä. Suomen Sotkamossa on Euroopan laajin sulfidisen nikkelin esiintymä, joten toiminta tulee olemaan tuottoisaa ja

paikalliselle elinkeinoelämälle piristysruiske, ja samalla myös muulle yhteiskuntaelämälle Kainuussa.

Bioliuotus ei sinänsä ole mikään uusi keksintö, mutta Suomen kylmissä oloissa sitä sovelletaan nyt ensimmäistä kertaa. Alan ehdoton suomalainen huippuasiantuntija on Talvivaara Projekti Oy:n teknologiajohtaja, Marja Riekkola-Vanhanen. Häntä ei turhaan valittu vuoden luonnontieteilijäksi 2007. Marja Riekkola-Vanhanen tutki biokasaliuotusmenetelmää jo vuonna 1987. /6/

LÄHDELUETTELO

- 1 Aittomäki, E., – Eerikäinen, T., – Leisola, M., – Ojamo, H., – Suominen, I., – von Weymarn, N., Bioprosessitekniikka, 1. painos. WS Bookwell Oy. Porvoo 2002. 448 s.
- 2 Kainuun Ympäristökeskus, Yhteysviranomaisen lausunto Talvivaaran kaivoshankkeen ympäristövaikutusten arviointiselostuksesta. 30.12.2005, 40 s.
- 3 Kaksonen, A., Leppinen, J., van der Meer, T., Puhakka, J., Özkaya, B., Biotekniikan voimin kohti kestävämpää metallituotantoa. Kemia-Kemi 6/2007, s. 38 – 39.
- 4 Kuronen, Eila, Kuonan ja sulfidisen malmin bioliuotus kolonnireaktoreissa. Opinnäytetyö. Pirkanmaan Ammattikorkeakoulu. Laboratorioalan koulutusohjelma. Tampere 2005. 50 s. + 3 liites.
- 5 Laatio, Timo, Kuvia biokasaliuotuksesta?. [sähköpostiviesti.] 5.3.2008.
- 6 LAL Luonnontieteiden Akateemisten Liitto – Akademiska Naturvetarförbundet. [www-sivu]. [viitattu 28.2.2008] Saatavissa:
http://www.luonnontieteilijat.fi/portal/etusivu/etusivun_vasenpalsta/vuoden_luonnontieteilija_2007/
- 7 Pohjois-Suomen ympäristölupavirasto. Päätös, Malmin kasaliuotusta koskeva koetoiminta Kuusilammen kaivospiirin alueella, Sotkamo. 29.4.2005, 15 s.
- 8 Pohjois-Suomen ympäristölupavirasto. Talvivaaran kaivoksen ympäristö- ja vesitalouslupa, Sotkamo ja Kajaani. 29.3.2007, 193 s.
- 9 Rahunen, Nelli, Heap Bioleaching of a Complex Sulphide Ore in Boreal Conditions. Diplomityö. Tampereen Teknillinen Yliopisto. Ympäristötekniikan osasto. Tampere 2005. 100 s.

- 10 Rantanen, Mika, Tässä tämä kuva. [sähköpostiviesti, piirros lähteen /12/ pohjalta.]
10.3.2008
- 11 Riekkola-Vanhanen, Marja, Talvivaara Project – Bioheapleaching of a Complex Sulphide Ore in Boreal Conditions. Talvivaara Mining Company Ltd. Sotkamo 2008. 11 s.
- 12 Riekkola-Vanhanen, Marja, Aineistoa biokasaliuotuksesta. [sähköpostiviesti.]
4.2.2008.
- 13 Soininen, Henna, Pilot Scale Bioheapleaching of Nickel Ore. Diplomityö.
Tampereen Teknillinen Yliopisto. Ympäristötekniikan osasto. Tampere 2006.
138 s.
- 14 Talentum Oyj. [www-sivu]. [viitattu 29.1.2008] Saatavissa:
http://www.talentum.com/doc.do?f_id=704817
- 15 Talvivaara Projekti Oy. [www-sivu]. [viitattu 29.1.2008] Saatavissa:
<http://www.talvivaara.com/>
- 16 Tompuri, Vesa, Talvivaaran rakentaminen kiihtyy Sotkamossa. Tekniikka&Talous
26/2007, s. 7.
- 17 Tontti, Mikko, Geologian Tutkimuskeskuksen erikoistutkija, FL.
Puhelinhaastattelu 4.2.2008.