

Arseenin ja sulfidien poistaminen Kopsan rikastushiekasta eri rikastusmenetelmillä

A. Taskinen, T. Korhonen, N. Heino, M. Kurhila,
M. Lehtonen, M. Tiljander, P. Kauppila

Geologian tutkimuskeskus

KaiHaMe-projektin loppuseminaari
18.4.2018



kemira



Elinkeino-, liikenne- ja
ympäristökeskus



Endomines

Kestävää kasvua ja työtä -ohjelma

Vipuvoimaa
EU:lta
2014–2020



Euroopan unioni
Euroopan aluekehitysrahasto



Mineraalitekniikka ja materiaalit, GTK

- Outokumpu
 - Prosessimineralogia
 - Rikastustutkimukset (laboratorio ja koetehdas)
- Espoo
 - Mineralogia ja isotooppigeologia



(GTK Mintec)

Kestävää kasvua ja työtä

Vipuvoimaa
EU:lta
2014–2020



Euroopan unioni
Euroopan aluekehitysrahasto



Sisältö

- Työn tavoitteet
- Menetelmät ja materiaalit
- Tuloksia
 - Prosessimineralogia
 - Vaahdotus
 - Painovoimaerotus
 - Magneettierotus
 - Luokitus
- Yhteenveto

Työn tavoitteet

- Vähentää Kopsan rikastushiekasta haitta-aineita, varsinkin arseenia ja rikkiä
 - vähemmän läjitettävää, vaarallista jätettä
 - enemmän hyödyntämiskelpoista jätettä esim. maarakentamiseen
 - ympäristövaikutusten hallinta helpottuu → taloudellisia säästöjä
- Parantaa arvoaineiden (kulta, kupari) talteenottoa
 - toiminnan taloudellinen kannattavuus voi parantua
 - vähemmän läjitettäviä jätteitä
 - jätteistä voi olla vähemmän haittaa ympäristölle



Menetelmät

- Työssä sovellettiin mineraalitekniisiä menetelmiä Kopsan rikastushiekan muokkaamiseksi

Hienonnus

- murskaus
- jauhatus

Partikkelikoon hallinta

- seulonta
- luokitus

Rikastus (erotus)

- vaahdotus
- magneettierotus
- ominaispainoerotus

Vedenpoisto

- sakeutus
- suodatus
- kuivaus

- Laboratoriomittakaavan panoskokeita
- Ei hydrometallurgisia menetelmiä

Kestävää kasvua ja työtä -ohjelma

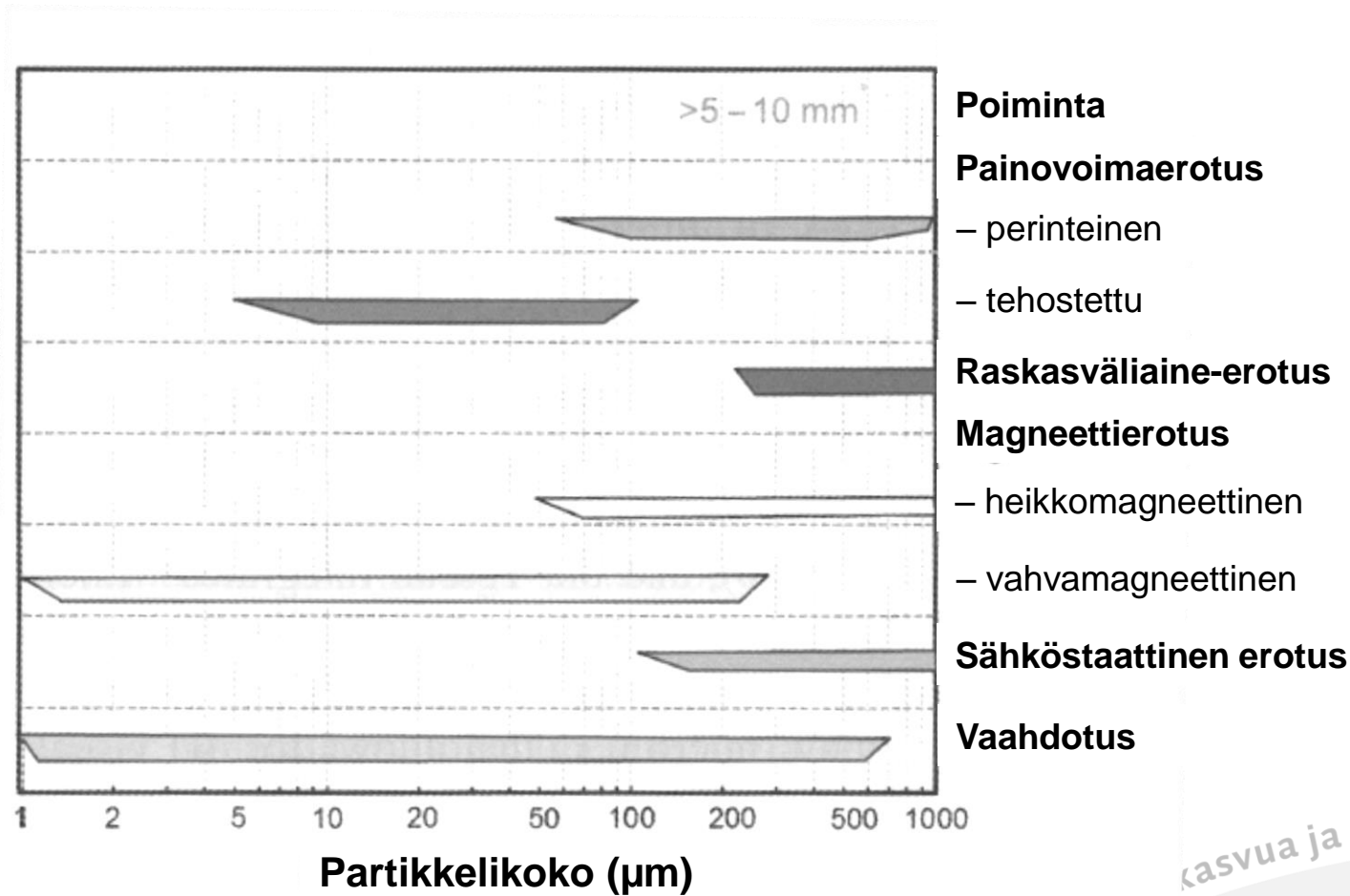


Rikastusmenetelmät

- Erotetaan mineraaleja toisistaan niiden fysikaalisten ominaisuuksien perusteella
 - Optiset ominaisuudet (esim. väri- tai tummuuserot): poiminta
 - Partikkelikoko: seulonta, luokitus
 - Pintaominaisuudet (hydrofobisuus): vaahdotus
 - Tiheys: keskipakovoima-, painovoima- ja raskasväliaine-erotukset
 - Magneettinen susceptibiliteetti: magneettierotus
 - Sähkönjohtavuus: sähköstaattinen rikastus



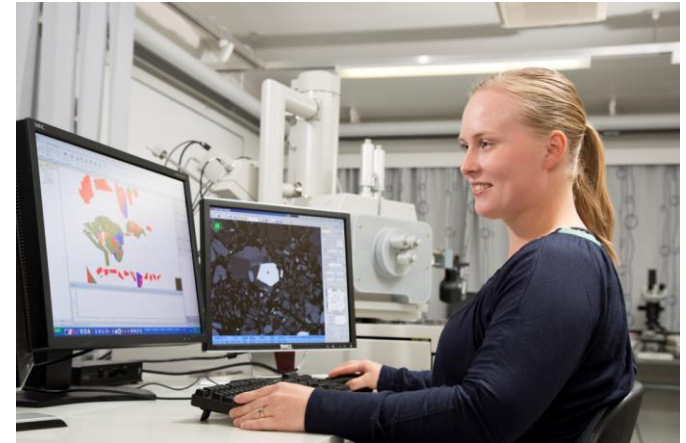
Rikastusmenetelmien soveltuvuus



(Wills & Finch 2016, muokattu)

Rikastuksen lähtötiedot

- Rikastusprosessi on helpompi suunnitella, kun materiaalin kemiallinen koostumus ja mineralogia tiedetään
- Alkuaineet (XRF, Eltra, FA, GFAAS)
 - määrät
- Mineraalit (MLA, EPMA)
 - määrät
 - tarkka alkuainekoostumus → missä arvokkaat ja haitalliset alkuaineet
 - raekoot → jauhatustaste, rikastusmenetelmä
 - liberaatio i. vapausaste → onko materiaali jauhettu tarpeeksi hienoksi
 - assosiaatio → missä muissa mineraaleissa tietty mineraali on kiinni



(GTK Mintec)

Kopsan malminäytteet (rikastushiekkaa ei olemassa)

Mineralogiaa

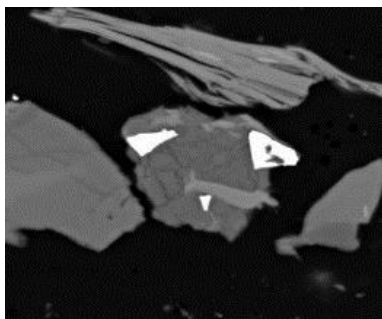
- Silikaatteja, mm. kvartsi, plagioklaasi, kalimaasälpä, biotiitti, aktinoliitti, epidootti, muskoviitti
- Sulfideja: arseenikiisu, magneetikiisu, kuparikiisu, rikkikiisu
- As-pitoiset mineraalit: As-kiisu FeAsS , löllingiitti FeAs_2 , erilaiset arsenaatit, götiitti $\text{FeO}(\text{OH})$
- Kulta esiintyi puhtaana kultana ja elektrumina



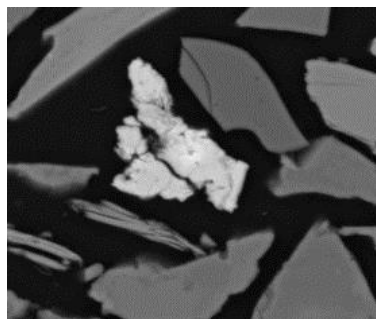
Kopsan malminäytteet

Malminäyte	Alkuainepitoisuus (%)					Mineraalipitoisuus (%)			
	Au (g/t)	Ag (g/t)	Cu	As	S	Arseenikiisu	Arsenaatit	Löllingiitti	Muut sulfidit
Lajittelematon	0,82	0,9	0,056	0,48	0,38	1,10	0,010	0,016	0,63
Lajiteltu	0,99	2,4	0,104	0,74	0,59	1,71	0,039	0,012	1,01

Arseenikiisu



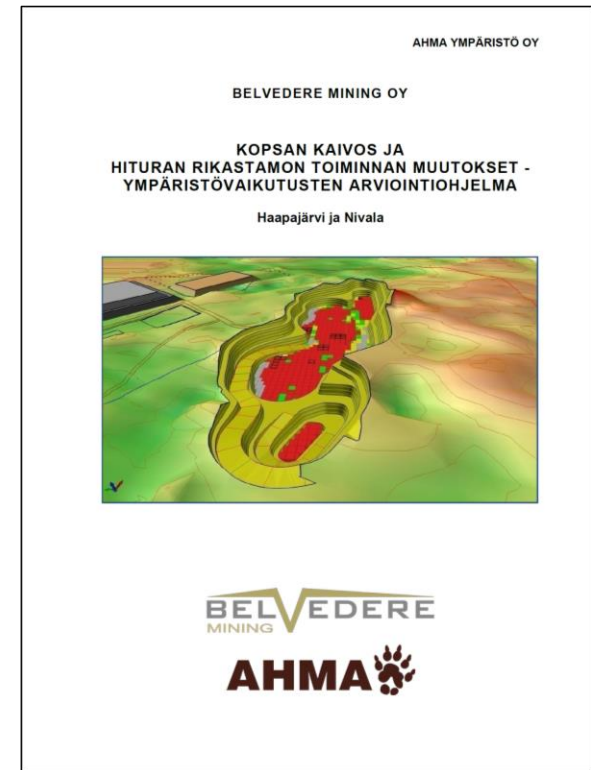
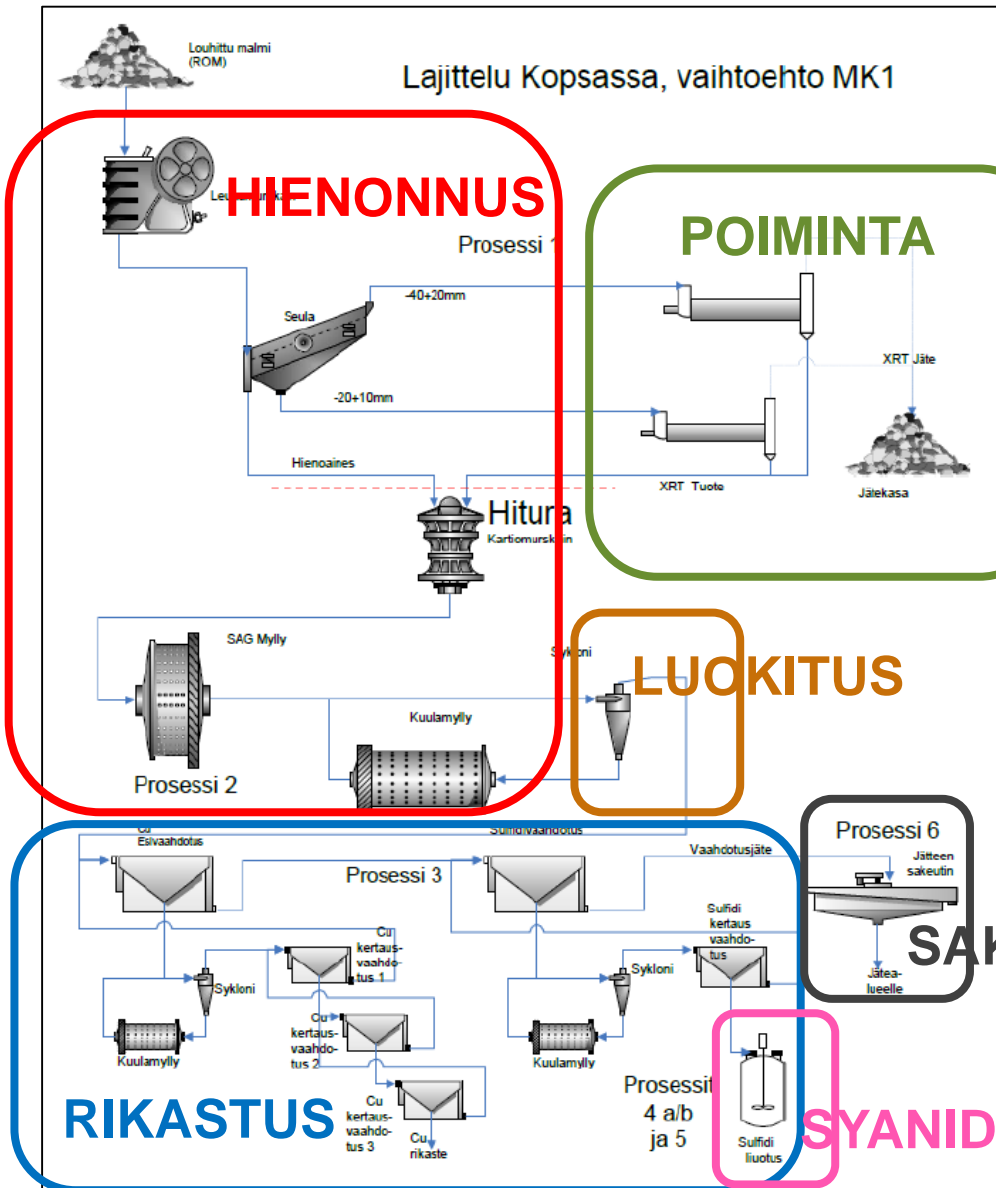
Arsenaatti



Löllingiitti



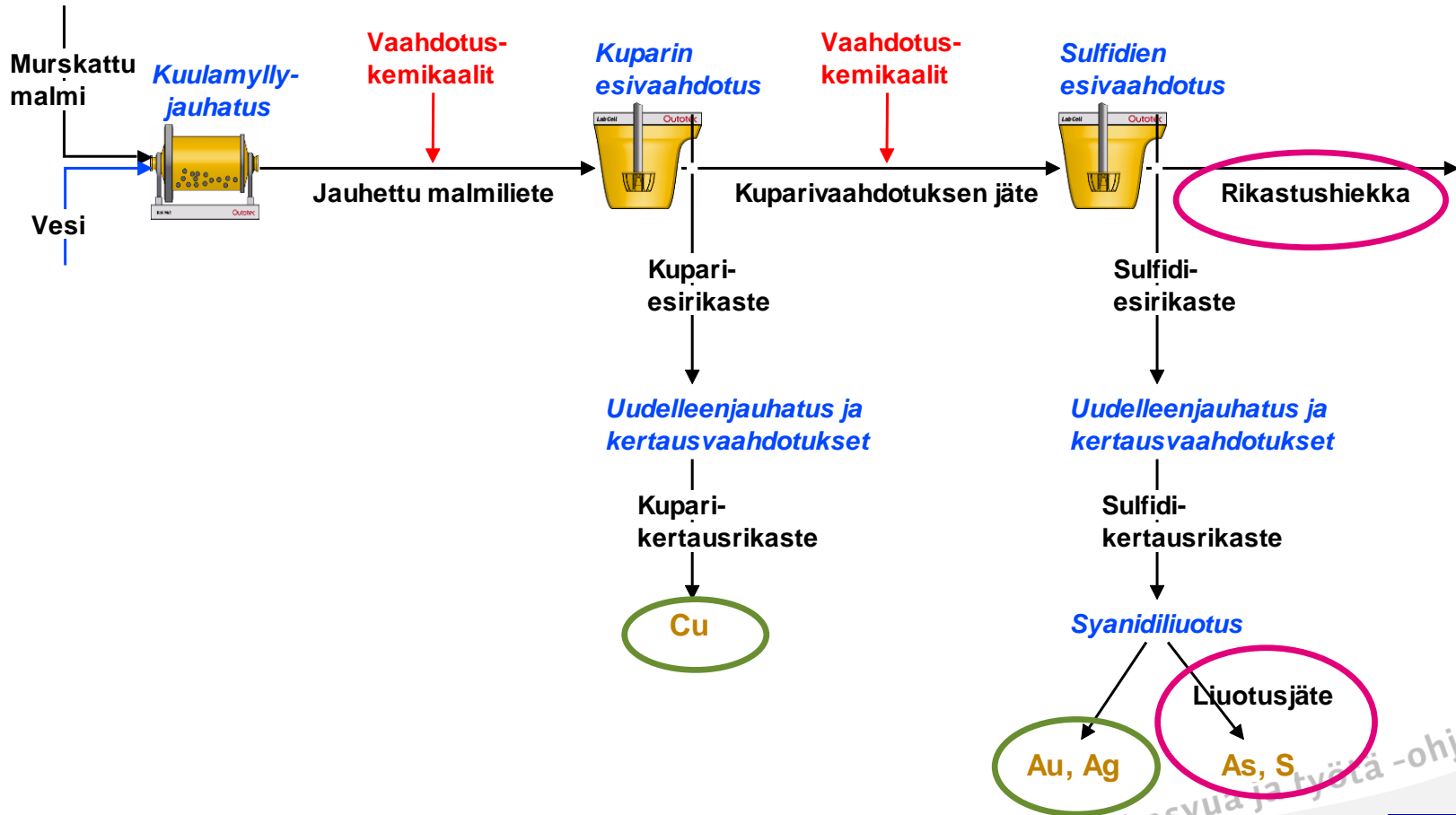
Kopsan malmin rikastuskaavio (Belvedere)



...stävää kasvua ja työtä -ohjelma



Yksinkertaistettu rikastuskaavio

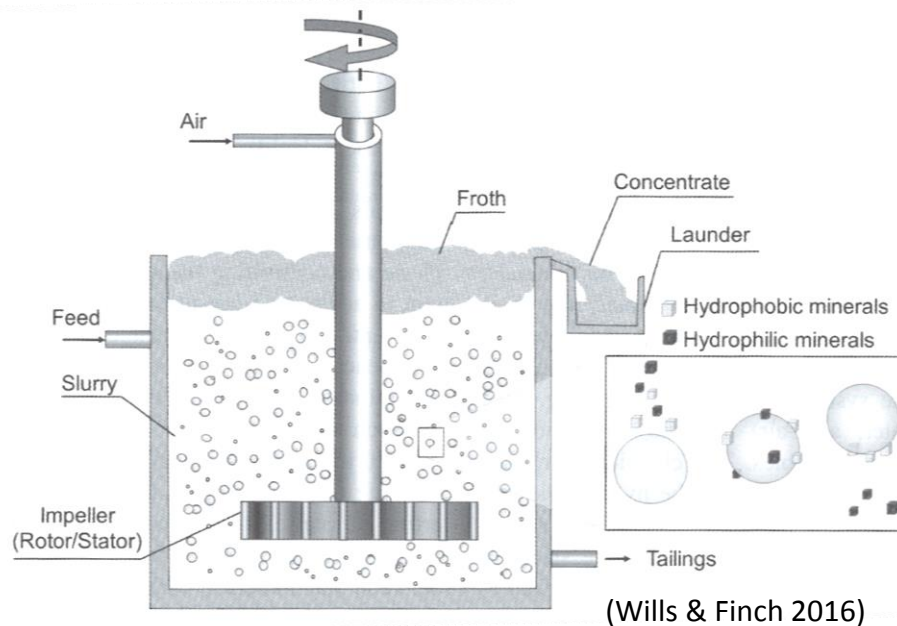


Kestävää kasvua ja työtä -ohjelma

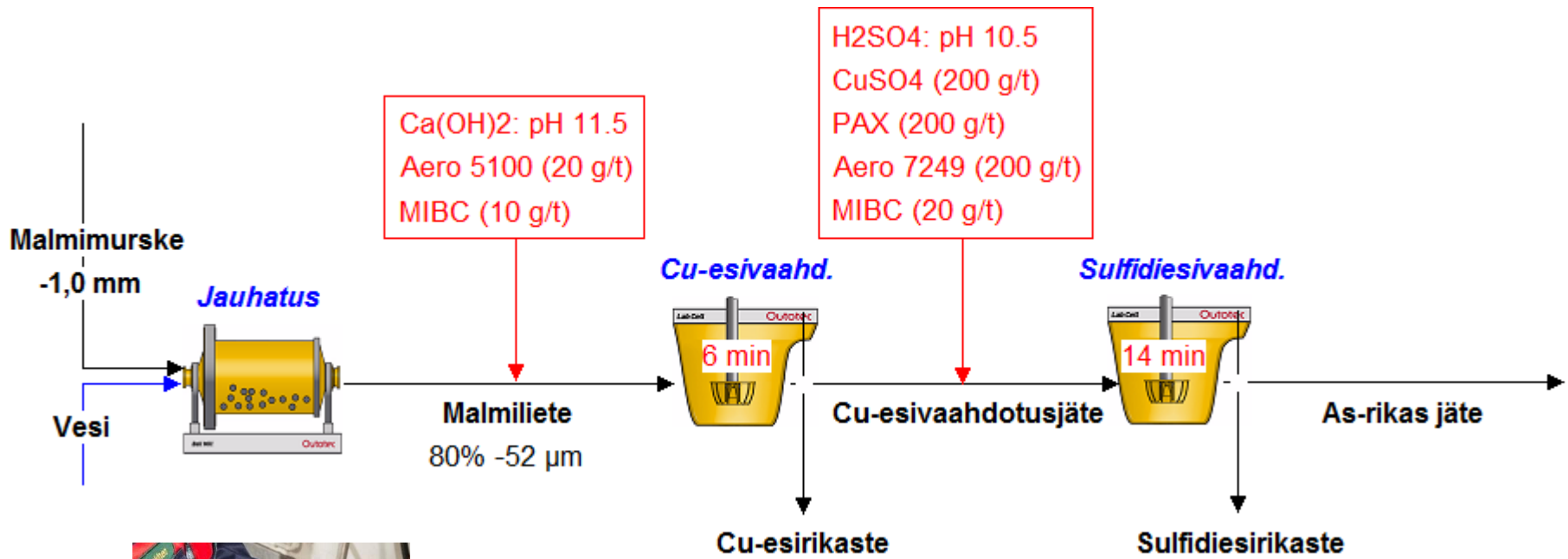


Vaahdotus

- Monipuolisin (ja ehkä monimutkaisin) rikastustekninen menetelmä erottaa mineraaleja toisistaan
- Yhdistelmä mineralogialla, pintakemialla, hydrodynamiikkaa, kinetiikkaa, rakeiden ja kuplien välisiä fysikaalisia vuorovaikutuksia sekä kaikkien näiden yhteisvaikutuksia
- Perustuu mineraalipintojen hydrofobisuuseroihin
- Pintojen hydrofobisuutta voidaan säätää erilaisilla kemikaaleilla



Belvederen mallin mukainen prosessi



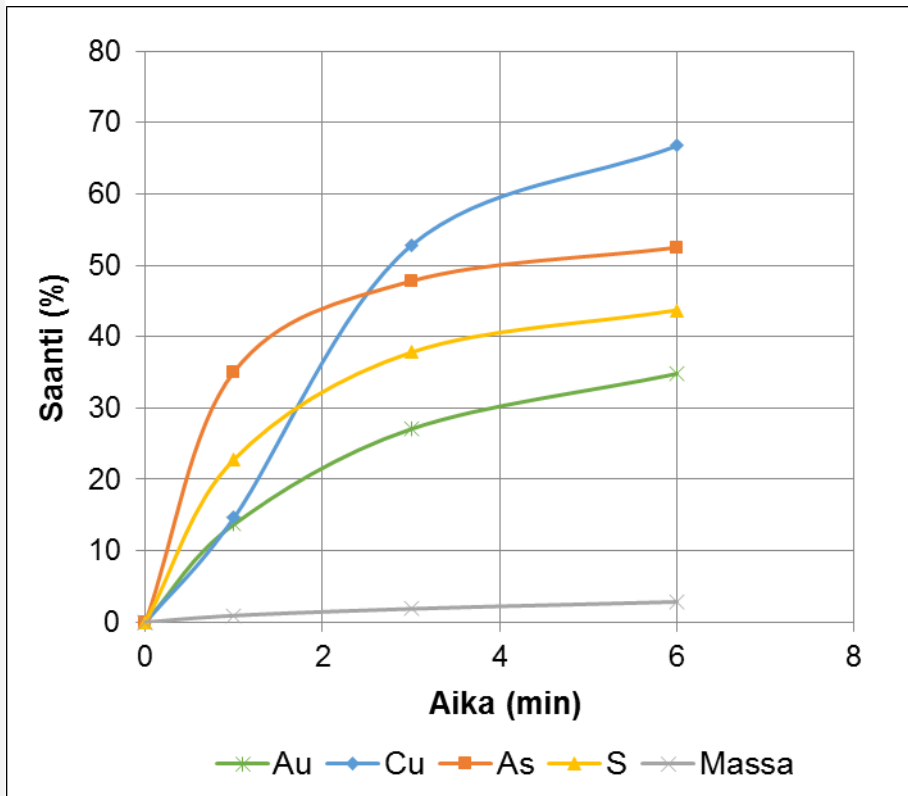
(GTK Mintec)



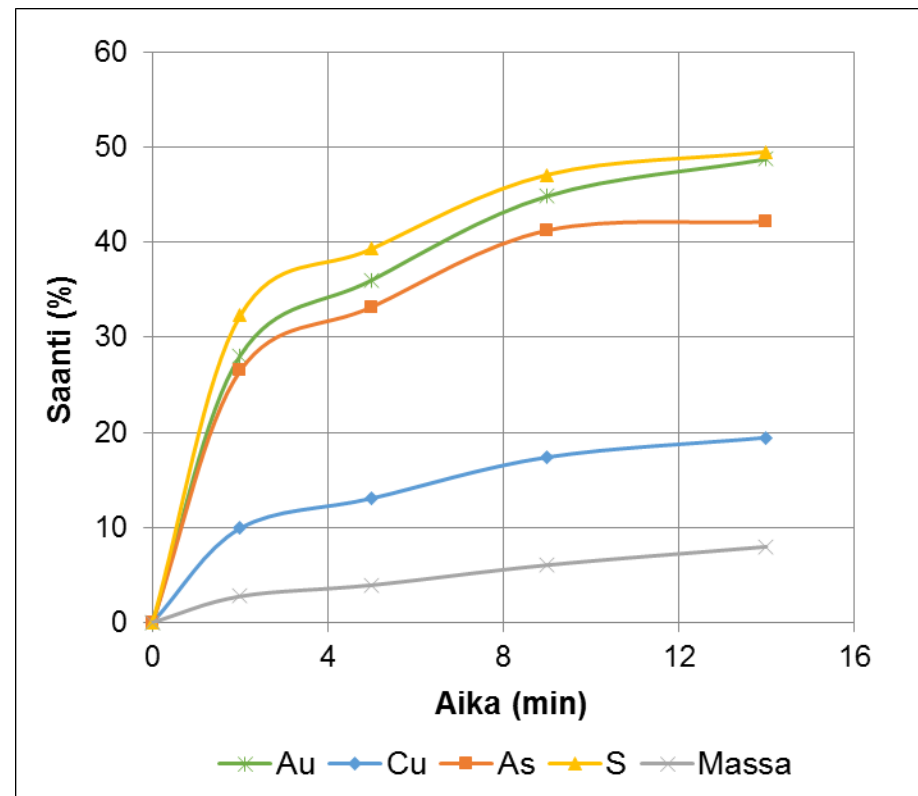
(GTK Mintec)

Alkuperäinen prosessi (lajiteltu näyte)

Kuparivaahdotus



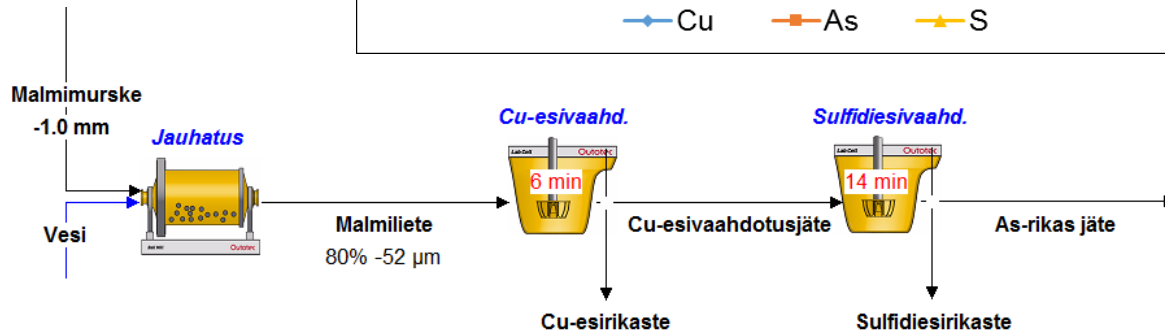
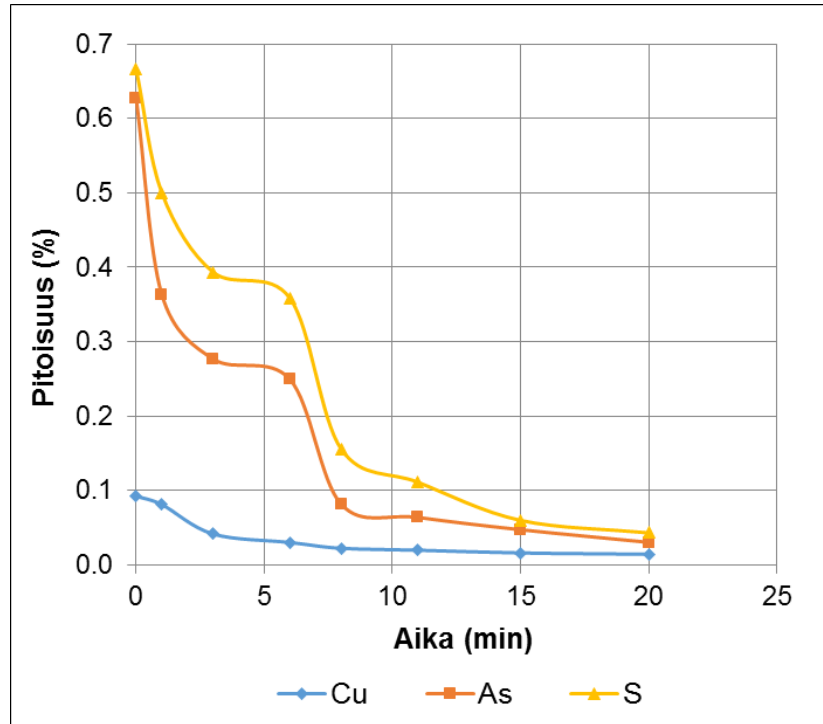
Sulfidivaahdotus



Kestävää kasvua ja työtä

Alkuperäinen prosessi (lajiteltu näyte)

Vaahdotusjäte



ävää kasvua ja työtä -ohjelma

Alkuperäinen prosessi → As-rikas jäte

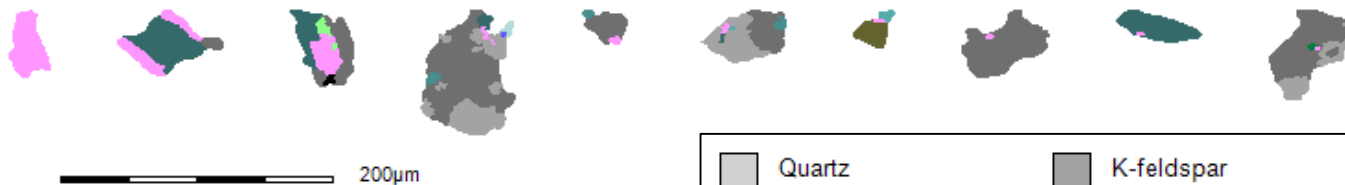
Malmi- näyte	Prosessi- näyte	Massa (%)	Alkuainepitoisuus (%)					Mineraalipitoisuus (%)			
			Au (g/t)	Ag (g/t)	Cu	As	S	Arseeni- kiisu	Arse- naatit	Löllin- giitti	Muut sulfidit
Lajiteltu	Syöte	100,0	0,99	2,4	0,104	0,74	0,59	1,71	0,039	0,012	1,01
	As-rikas jäte	90,1	0,21	—	0,015	0,025	0,064	0,015	0,024	n.d.	0,094

- Suurin osa arseenikiisusta ja löllingiitistä saatiin poistettua
- Iso osa arsenaatista jäi rikastushiekkaan
- Sulfidipitoisuus laski noin kymmenesosaan
- Suurin osa arseeni- ja sulfidimineraaleista alle 20 µm partikkeleissa

As-rikas rikastushiekka

- Arseenikiisu ja arsenaatit hyvin liberoituneet. Esim. arsenaatit:

+45 μm partikkelit



20–45 μm partikkelit



–20 μm partikkelit



Quartz	K-feldspar	Plagioclase
Plagioclase_mix	Hornblende	Actinolite
Titanite	Epidote	Olivine
Tourmaline	Zircon	Allanite
Biotite	Muscovite	Chlorite
Serpentine	Smectite	Kaolinite
Apatite	Calcite	Gypsum
Jarosite	Scheelite	Rutile
FeOx	Goethite	Pyrrhotite
Pyrite	Chalcopyrite	Covellite
Sphalerite	Arsenopyrite	Lollingite
Arsenate	Bismuthinite	Hedleyite
Bismuth	Electrum	Contamination
Unclassified		

As-rikas rikastushiekka

- Kuparikiisun liberaatioaste vain 5 %

+45 µm partikkelit



20–45 µm partikkelit



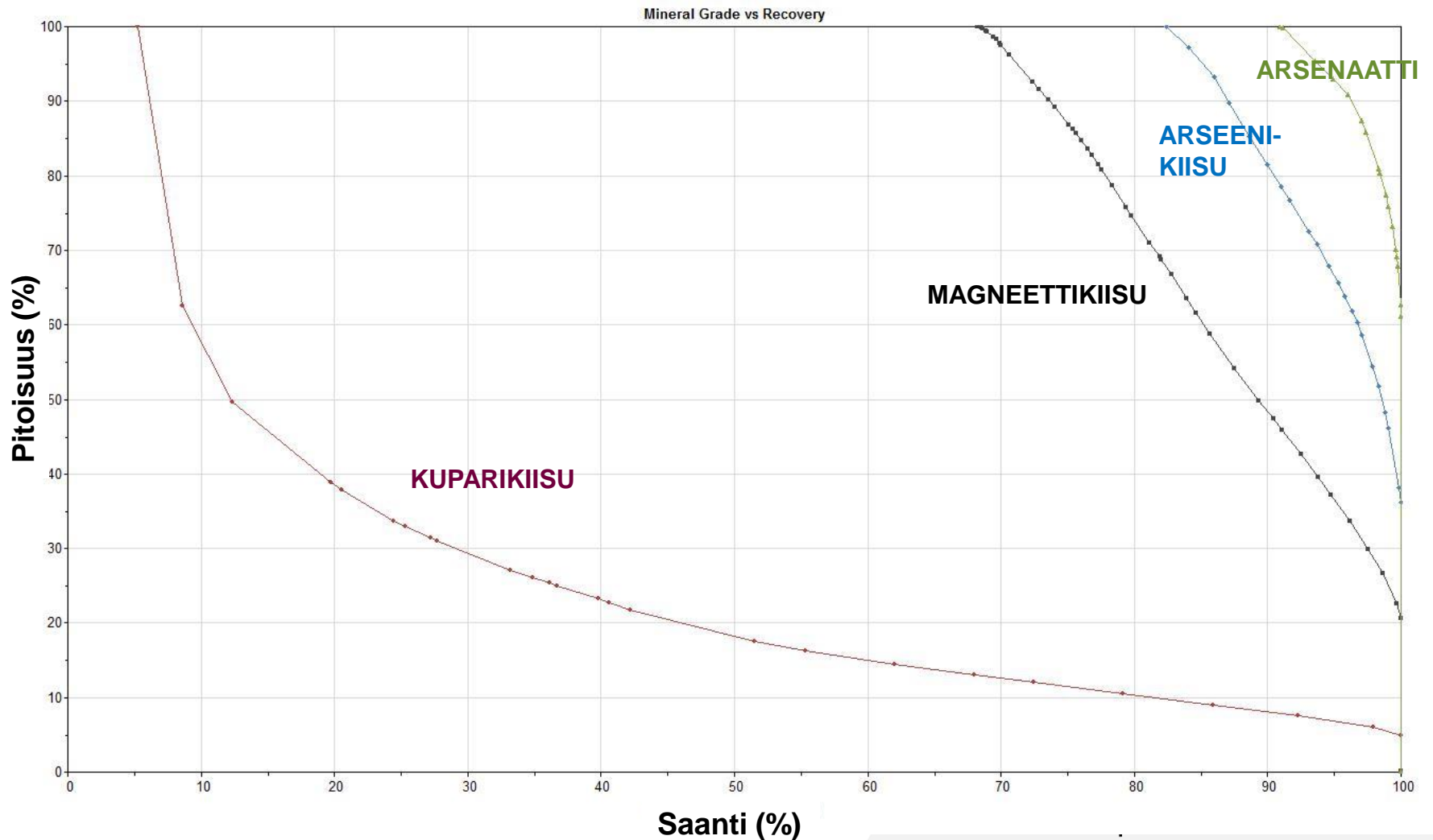
–20 µm partikkelit



Quartz	K-feldspar	Plagioclase
Plagioclase_mix	Hornblende	Actinolite
Titanite	Epidote	Olivine
Tourmaline	Zircon	Allanite
Biotite	Muscovite	Chlorite
Serpentine	Smectite	Kaolinite
Apatite	Calcite	Gypsum
Jarosite	Scheelite	Rutile
FeOx	Goethite	Pyrrhotite
Pyrite	Chalcopyrite	Covellite
Sphalerite	Arsenopyrite	Lollingite
Arsenate	Bismuthinite	Hedleyite
Bismuth	Electrum	Contamination
Unclassified		

As-rikas rikastushiekka

- Mineraalien teoreettiset saanti-pitoisuuskäyrät



Miten vähentää haitallisia (ja arvokkaita) alkuaineita rikastushiekasta ja lisätä kuparivaahdotuksen selektiivisyyttä?

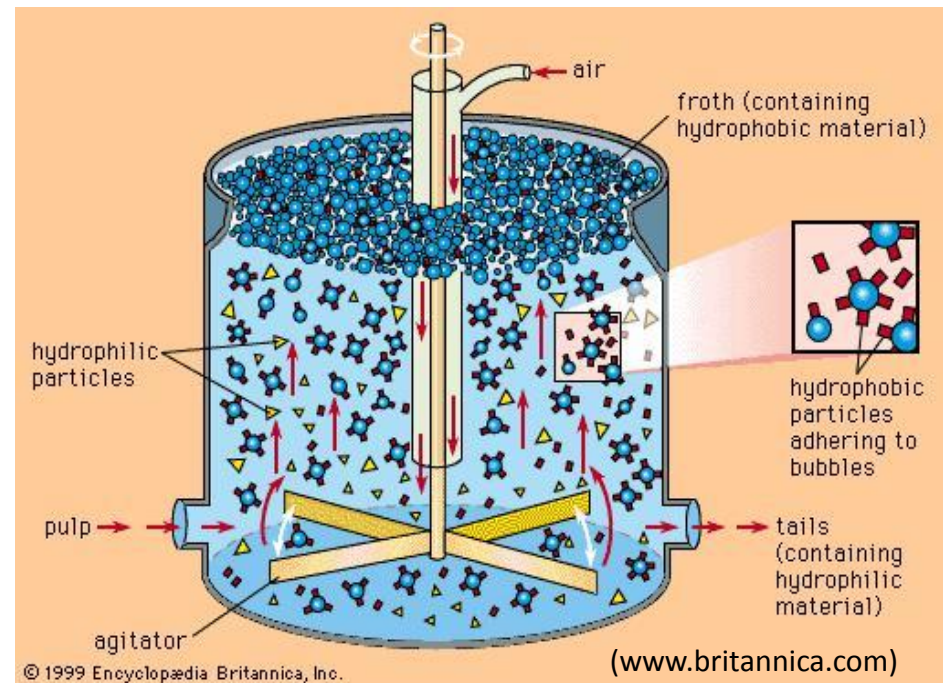


Kestävää kasvua ja työtä -ohjelma

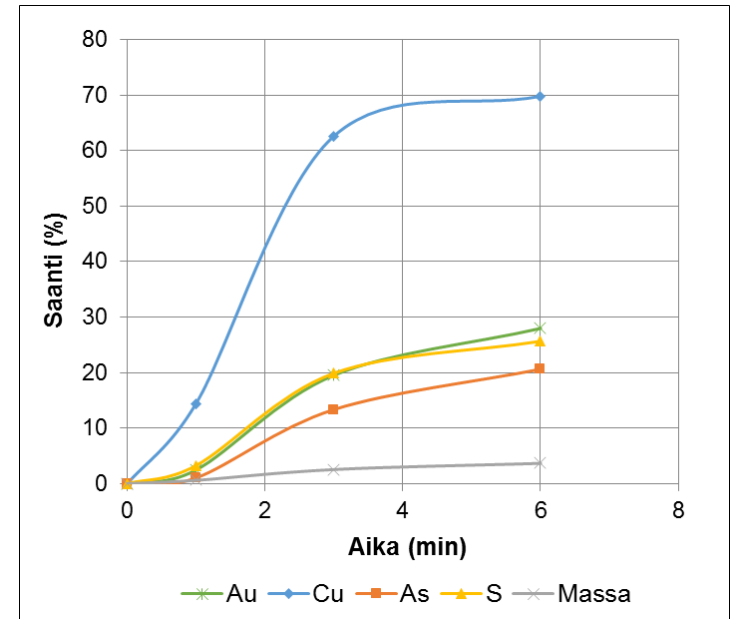
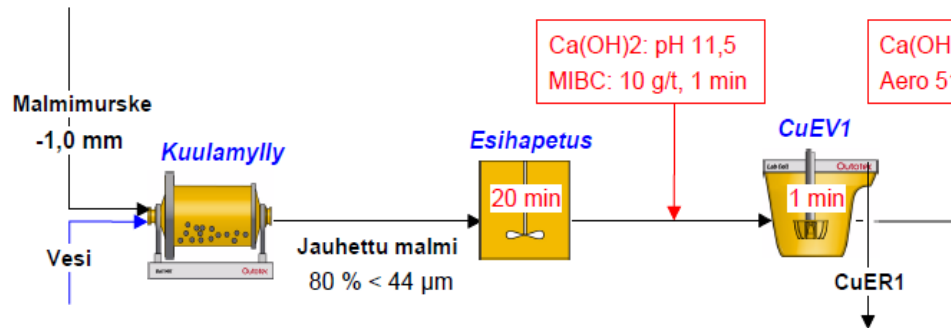


Vaahdotustulokseen vaikuttavia seikkoja

- Näytteen mineralogia
- Jauhatusolosuhteet: jauhinmateriaali, jauhatusilmakehä
- Hienojen partikkelien muodostuminen (lieju)
- Valmennusmenetelmät: esihapetus, hierrevalmennus, ultraääni,...
- Prosessivesi (esim. liuenneet raskasmetallit, prosessikemikaalit)
- Mineraalien väliset galvaaniset vuorovaikutukset
- Reagenssit ja niiden annostukset
- Vaahdotusnopeus ja viipymäaika
- Hapetus-pelkistyspotentiaali
- Lietteiden pH
- Vaahdotuskaasu
- ...



Vaahdotuksen muokkaus: esihapetus



- Lietteen esihapetuksella pystyttiin parantamaan kuparivaahdotuksen selektiivisyyttä
- Esihapetuksen vuoksi rikastushiekan As- ja S-pitoisuudet jäivät suuremmiksi kuin alkuperäisessä prosessissa, vaikka sulfidivaahdotusaikaa pidennettiin

Vaahdotuksen muokkaus: kalkki myllyyn

- Parempi keino lisätä kuparin esivaahdotuksen selektiivisyyttä oli annostella kalkki $\text{Ca}(\text{OH})_2$ jo myllyyn, malmin jauhatukseen
- Ei vaikuttanut haitallisesti rikastushiekan Cu-, As- tai S-pitoisuuksiin

Tuote ^a	Massa (%)	Pitoisuus (%)					Saanti (%)				
		Au (g/t)	Ag (g/t)	Cu	As	S	Au	Ag	Cu	As	S
CuER	1,0	20,8	90,9	7,0	5,4	12,9	21,0	28,0	72,9	9,8	21,2
CuKR1	0,4	32,4	169	15,7	3,3	19,6	12,9	20,5	64,6	2,3	12,7
CuKR2	0,2	29,7	199	22,5	1,2	24,2	6,2	12,6	48,2	0,4	8,2
Jäte	89,4	0,23	1,60	0,015	0,021	0,054	20,2	42,8	13,6	3,3	7,7

^a ER = esirikaste, KR = kertausrikaste.

Kestävää kasvua ja työtä -ohjelma

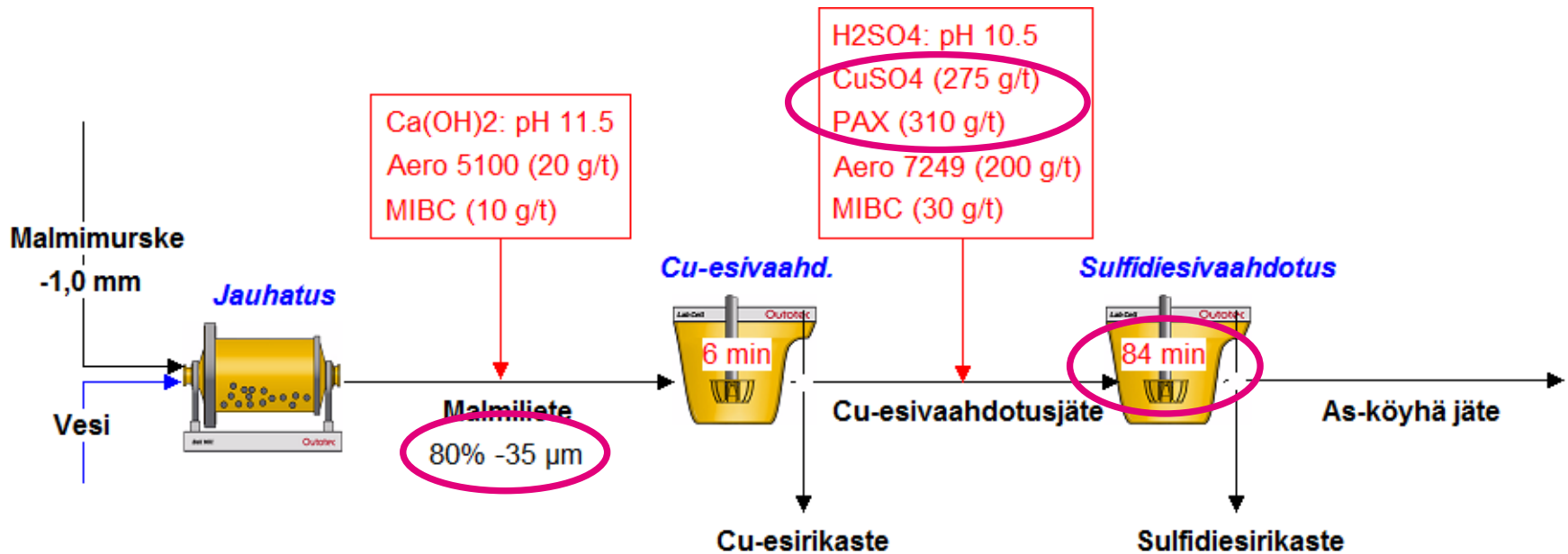
Vipuvoimaa
EU:lta
2014–2020



Euroopan unioni
Euroopan aluekehitysrahasto

Vaahdotuksen muokkaus

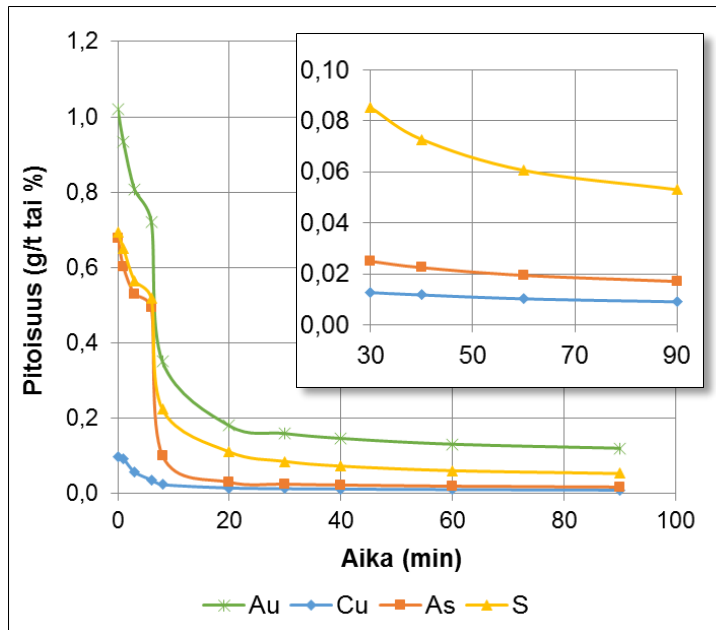
- Hienompi jauhatus, pidempi sulfidivaahdotus, enemmän vaahdotuskemikaaleja



Kestävää kasvua ja työtä -ohjelma

Vaahdotuksen muokkaus → As-köyhä jäte

Malmi-näyte	Prosessi-näyte	Massa (%)	Alkuainepitoisuus (%)					Mineraalipitoisuus (%)			
			Au (g/t)	Ag (g/t)	Cu	As	S	Arseeni-kiisu	Arse-naatit	Löllin-giitti	Muut sulfidit
Lajiteltu	Syöte	100,0	0,99	2,4	0,104	0,74	0,59	1,71	0,039	0,012	1,01
	As-rikas jäte	90,1	0,21	—	0,015	0,025	0,064	0,015	0,024	n.d.	0,094
	As-köyhä jäte	77,8	0,12	—	0,009	0,017	0,053	0,011	0,021	n.d.	0,042



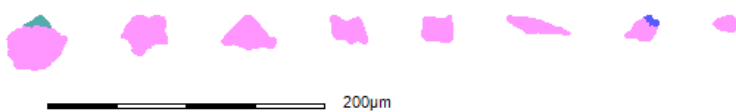
As-köyhä rikastushiekka

- Arseenikiisu ja arsenaatit hyvin liberoituneet, esim. arsenaatit:

+45 µm partikkelit



20–45 µm partikkelit



–20 µm partikkelit



Quartz	K-feldspar	Plagioclase
Plagioclase_mix	Hornblende	Actinolite
Titanite	Epidote	Olivine
Tourmaline	Zircon	Allanite
Biotite	Muscovite	Chlorite
Serpentine	Smectite	Kaolinite
Apatite	Calcite	Gypsum
Jarosite	Scheelite	Rutile
FeOx	Goethite	Pyrrhotite
Pyrite	Chalcopyrite	Covellite
Sphalerite	Arsenopyrite	Lollingite
Arsenate	Bismuthinite	Hedleyite
Bismuth	Electrum	Contamination
Unclassified		

As-köyhä rikastushiekka

- Kuparikiisun liberaatioaste vain 20 %

+45 µm partikkelit



20–45 µm partikkelit



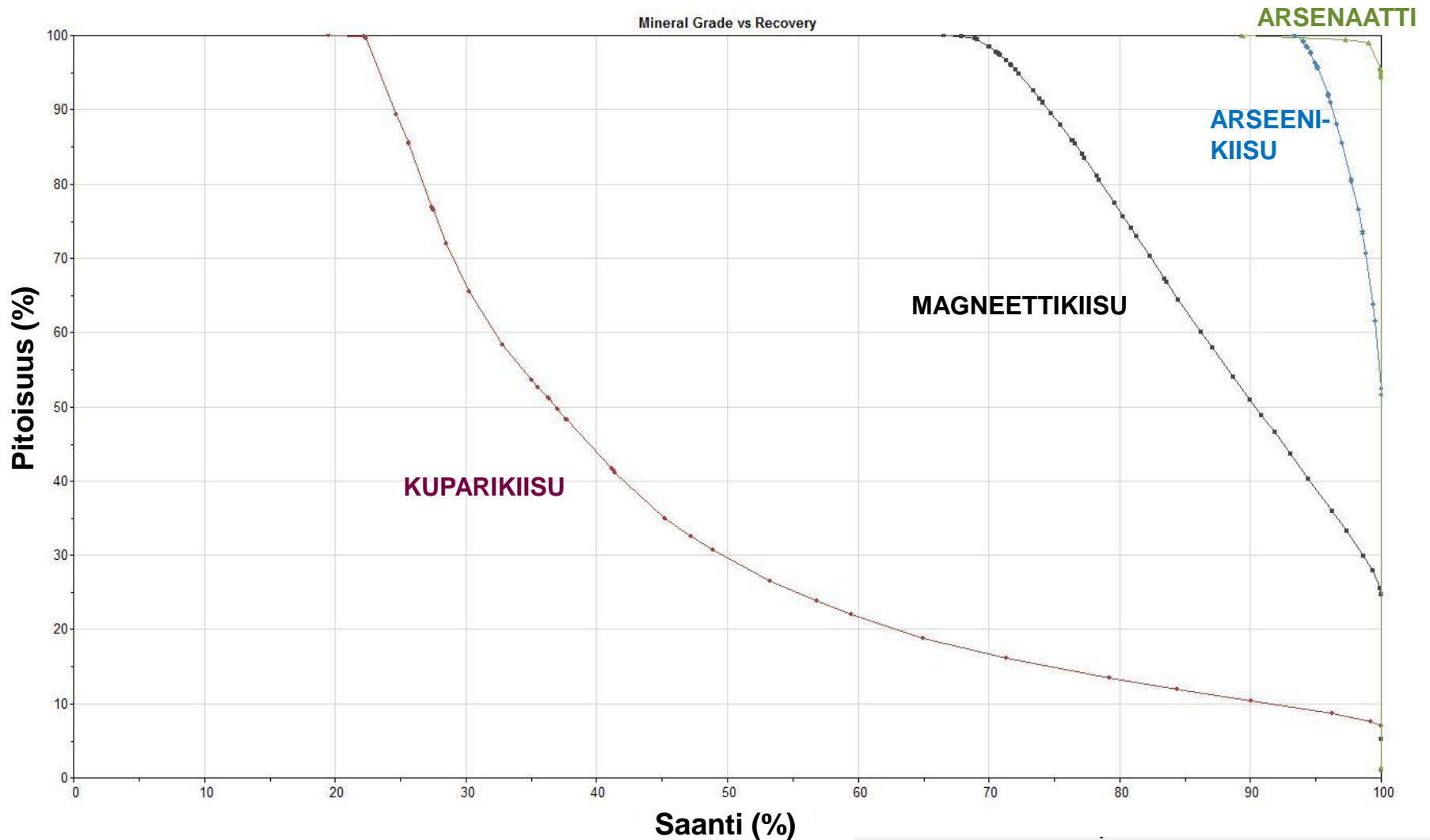
-20 µm partikkelit



	Quartz		K-feldspar		Plagioclase
	Plagioclase_mix		Homblende		Actinolite
	Titanite		Epidote		Olivine
	Tourmaline		Zircon		Allanite
	Biotite		Muscovite		Chlorite
	Serpentine		Smectite		Kaolinite
	Apatite		Calcite		Gypsum
	Jarosite		Scheelite		Rutile
	FeOx		Goethite		Pyrrhotite
	Pyrite		Chalcopyrite		Covellite
	Sphalerite		Arsenopyrite		Lollingite
	Arsenate		Bismuthinite		Hedleyite
	Bismuth		Electrum		Contamination
	Unclassified				

As-köyhä rikastushiekka

- Mineraalien teoreettiset saanti-pitoisuuskäyrät



Mineralogisten tutkimusten päätulokset

- Arseenimineraalien liberaatio rikastushiekassa hyvä, magneettikiisun ja varsinkin kuparikiisun liberaatio huono
 - As-mineraalien vähentäminen rhk:sta vaahdottamalla on mahdollista ilman rhk:n lisähienonnusta, kuparikiisun ei niinkään
- Arseenimineraaleista arsenaattien (oksidi) vähentäminen haasteellisempaa kuin arseenikiisun (sulfidi)

Vaahdotuksen lisätutkimukset

- Tutkittiin monien vaahdotusparametrien vaikutusta
 - Jauhinmateriaali (hiiliteräs vs. ruostumaton teräs)
 - Selektiivinen vs. bulk-vaahdotus
 - Erityyppiset kokoojat
 - Erilaiset vaahdotteet
 - pH 3–12
 - Lietteen sulfidointi
 - Typpivaahdotus

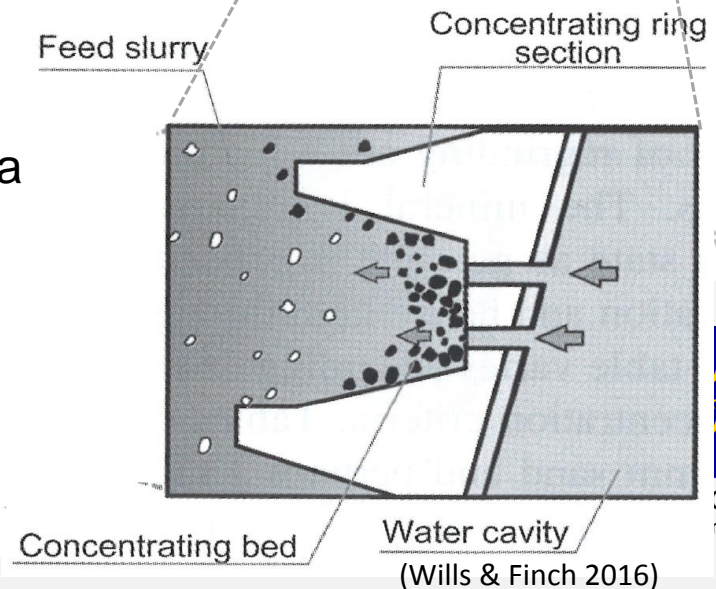
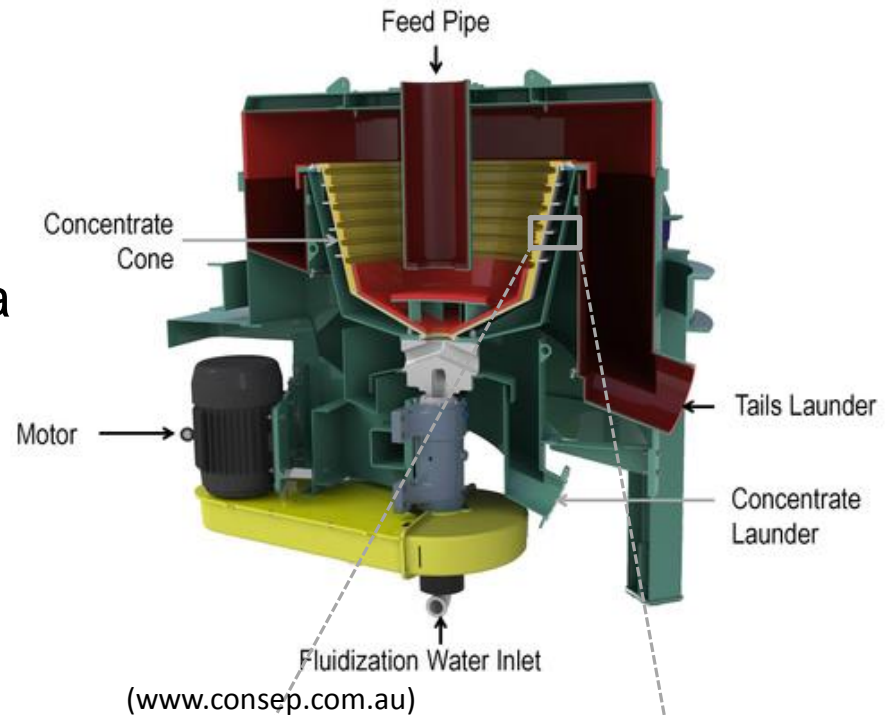


(GTK Mintec)

- Vaahdottamalla ei päästy $<0,01$ % arseenipitoisuuteen eikä $<0,02$ % rikki-pitoisuuteen

Painovoimaerotus

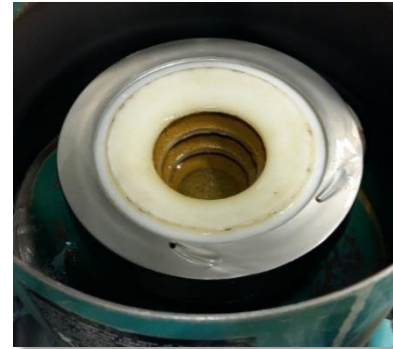
- Perustuu mineraalien tiheyseroihin
- Suhteellisen yksinkertaisia, edullisia ja saasteettomia tekniikoita
- Enenevässä määrin käytetään ottamaan talteen vaahdotusjätteeseen jääneitä raskaita mineraaleja
- *Keskipakovoimaerottimet*
 - soveltuvat hyvin silloin, kun rikastettavaa mineraalia on hyvin vähän (< 0,05 %) syötemateriaalissa kuten esim. kaivannaisjätteissä
 - 10 μm – 6 mm partikkeleille



As-köyhän jätteen Knelson-tutkimukset



3" Knelson-erotin GTK
Mintecissä



	Syöte	Rikaste	Jäte
Massa (%)	100,0	5,3	94,7
Au (g/t)	0,015	0,071	0,012
Cu (%)	0,007	0,020	0,006
As (%)	0,010	0,032	0,009
S (%)	0,033	0,043	0,033

Magneettierotus

- Perustuu mineraalien erilaisiin magneettisiin ominaisuuksiin, joita kuvaa magneettinen *suskeptibiliteetti* χ
 - $\chi < 0$: diamagneettiset ("ei-magneettiset"), esim. kulta, kvartsi
 - $\chi > 0$: paramagneettiset (heikosti magneettiset), esim. arseenikiisu, kuparikiisu
 - $\chi \gg 0$: ferromagneettiset, esim. magnetiitti, magneetikiisu
- Partikkeliin magneettikentässä kohdistuva voima

$$F_x = V(\chi_p - \chi_m)H \frac{dB}{dx}$$

Magneettikentän voimakkuus

Magneettivuon tiheys

Partikkelin tilavuus

Partikkelin ja väliaineen susceptib.

Tyhjiön permeabiliteetti

, missä $B = \mu_0 H(1 + \chi_p)$



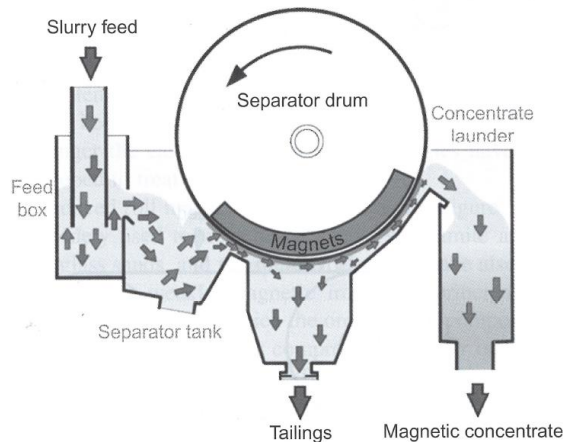
Magneettierottimet

- Voidaan jakaa kahteen pääryhmään:
 - Heikkomagneettiset erottimet (LIMS): $< \sim 0,3$ T
 - Vahvamagneettiset erottimet (HIMS): jopa 2 T
 - vahvamagneettiset suurgradienttierottimet HGMS (jopa 14 T/mm)
 - suprajohtavat magneettierottimet (jopa 15 T)
- HGMS:ää ja suprajohtavia erottimia käytetään entistä enemmän jätteiden käsittelyyn

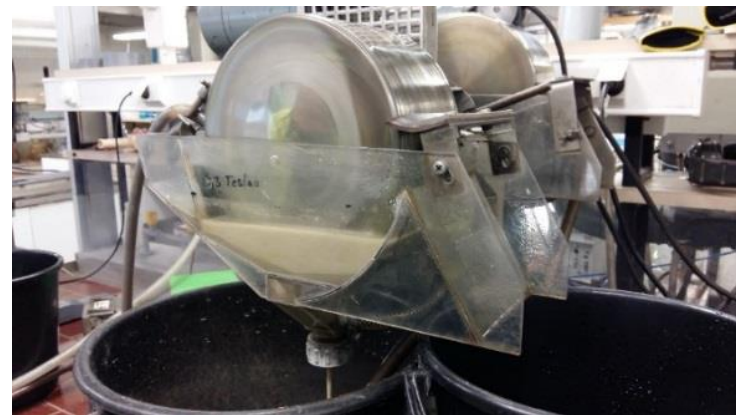


Heikkomagneettinen erotus

- Ferromagneettisten ja vahvasti paramagneettisten mineraalien rikastukseen



(Wills & Finch 2016)



(GTK Mintec)

- 0,07 T ja 0,30 T rumpuerottimilla pystyi vähentämään vain vähän rikkiä Kopsan vaahdotusjätteestä eikä ollenkaan arseenia

Vahvamagneettinen erotus

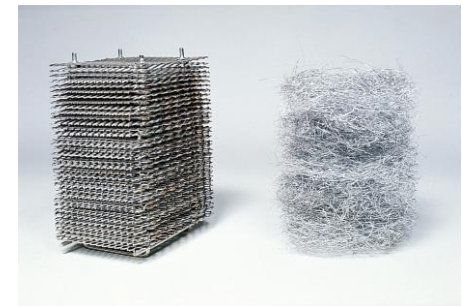
- Heikosti paramagneettisten mineraalien erotukseen
- Märkäerotus sopii myös hyvin pienille partikkeleille
- HGMS:ssä suuria magneettikentän gradientteja luodaan asettamalla magneettikenttään matriisielementtejä (teräsverkko, teräsvilla) → vahvempi partikkeliin kohdistuva voima
- Sekä panos- että jatkuvatoimisia



(www.metso.com)



(www.outotec.com)



(www.metso.com)

Kestävää kasvua ja työtä -ohjelma

Vipuvoimaa
EU:lta
2014–2020

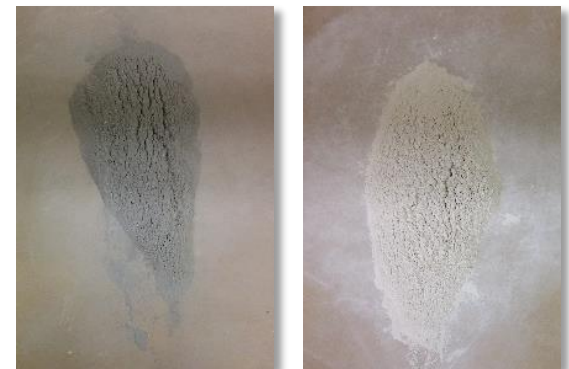


Euroopan unioni
Euroopan aluekehitysrahasto

As-köyhän jätteen HGMS-tutkimukset

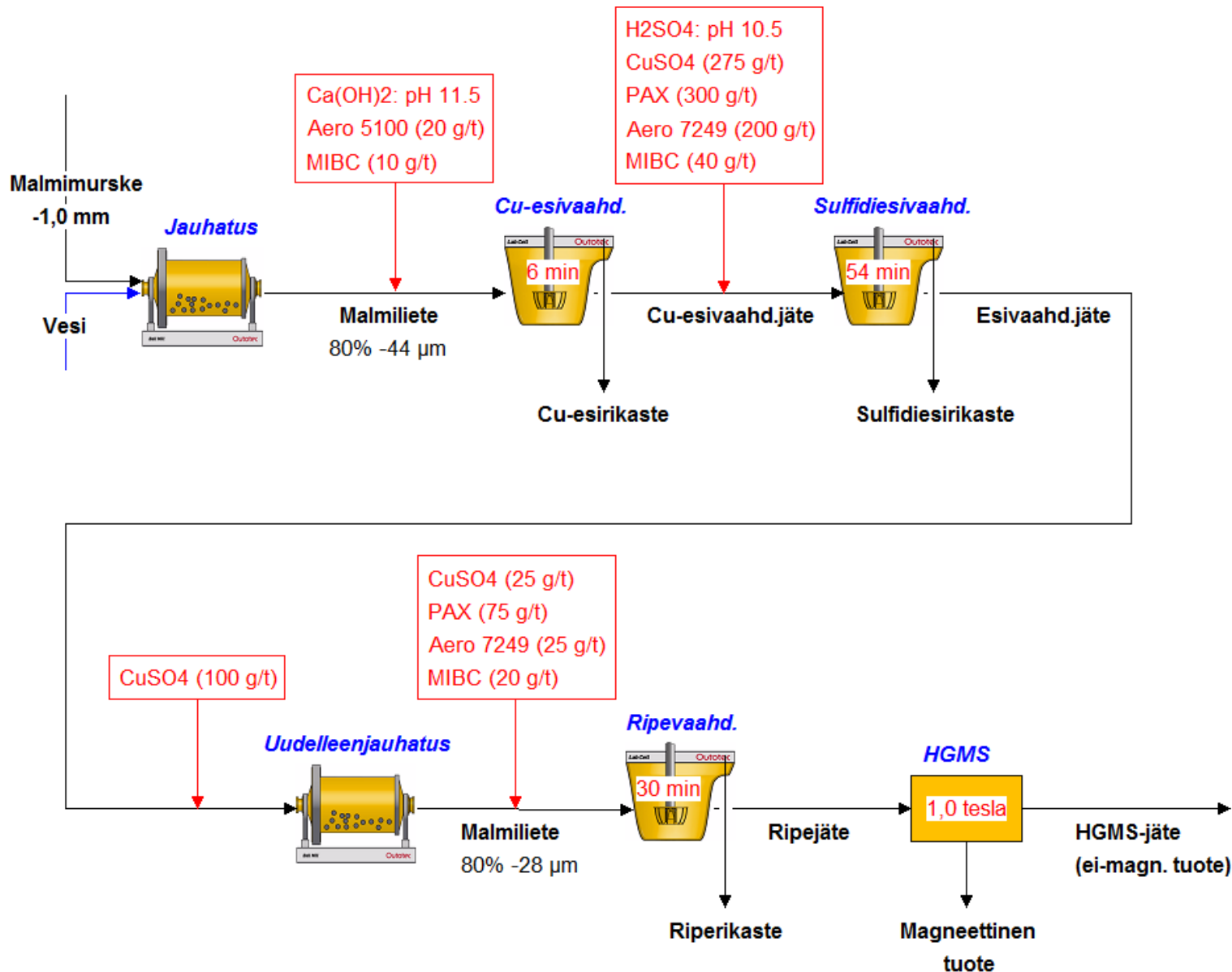


Vahvamagneettinen suurgradienttieroitin (HGMS) GTK Mintecissä



B = 1 tesla	Syöte	Magn.	Ei-magn.
Massa (%)	100	45,6	54,4
Cu (%)	0,010	0,017	0,005
As (%)	0,011	0,018	0,005
S (%)	0,019	0,032	0,013
Fe (%)	2,33	4,72	0,33

Kopsan malmin "optimoitu" prosessi



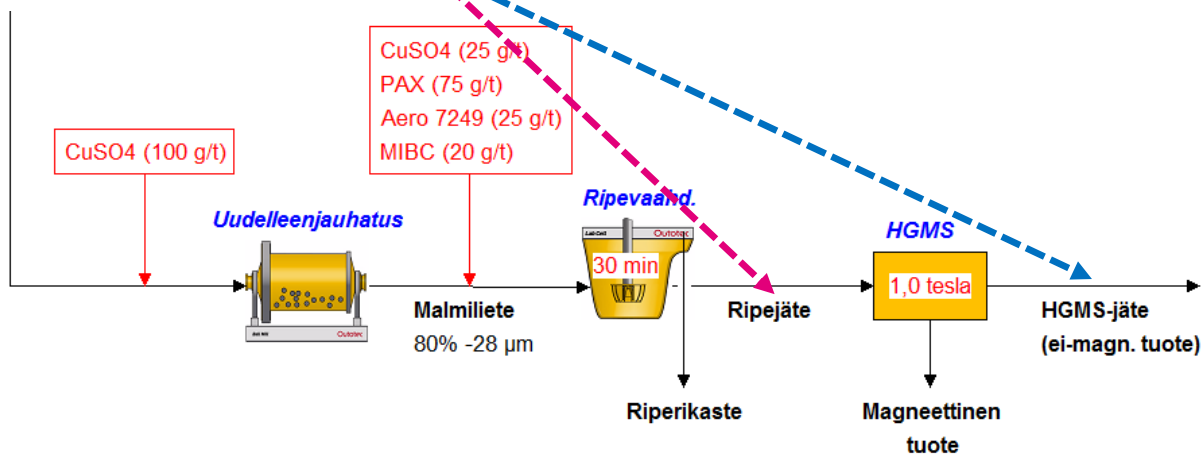
ä -ohjelma



Euroopan unioni
Euroopan aluekehitysrahasto

”Optimoitu” prosessi

Malmi-näyte	Prosessi-näyte	Massa (%)	Alkuainepitoisuus (%)					Mineraalipitoisuus (%)			
			Au (g/t)	Ag (g/t)	Cu	As	S	Arseeni-kiisu	Arse-naatit	Löllin-giitti	Muut sulfidit
Lajiteltu	Syöte	100,0	0,99	2,4	0,104	0,74	0,59	1,71	0,039	0,012	1,01
	As-rikas jäte	90,1	0,21	—	0,015	0,025	0,064	0,015	0,024	n.d.	0,094
	As-köyhä jäte	77,8	0,12	—	0,009	0,017	0,053	0,011	0,021	n.d.	0,042
	Ripejäte	74,1	0,20	1,2	0,011	0,013	0,032	0,014	0,006	0,001	0,029
	HGMS-jäte	45,5	0,18	1,0	0,005	0,008	0,017	0,001	0,001	n.d.	0,005



...ää kasvua ja työtä -ohjelma

Vipuvoimaa
EU:lta
2014–2020



Onko mahdollista tuottaa vielä puhtaampaa rikastushiekkaa rikastusmenetelmillä?

- HGMS-jätteessä arseenikiisu ja arsenaatit esiintyvät pääasiassa pienimmissä, <10 µm partikkeleissa
- *Luokitus* on hienojakoisen mineraaliseksi lajittelua kahteen tai useampaan jakeeseen sen perusteella, miten nopeasti partikkelit vajoavat fluidissa (ilma, vesi, liete)
- Esim. laminaarisen vajoamisen loppunopeus pallomaiselle partikkelille saadaan Stokesin laista

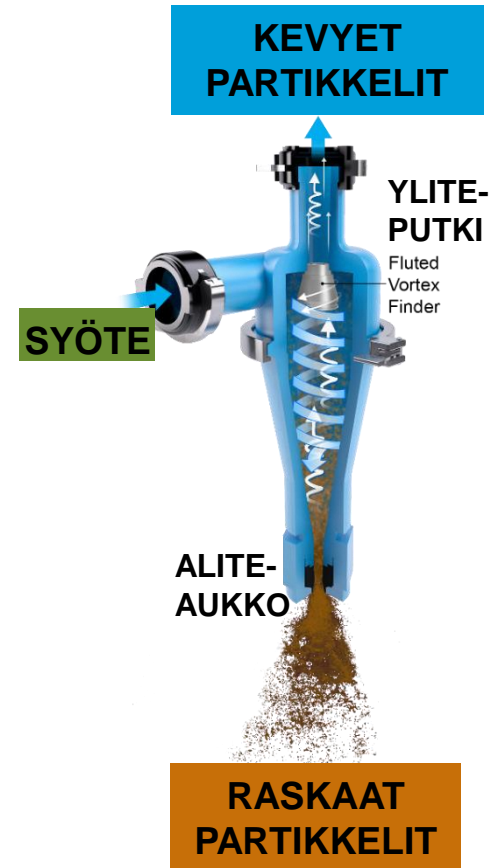
$$v = \frac{gd^2(\rho_s - \rho_f)}{18\eta}$$



Luokitus laboratoriossa... ja teollisuudessa



(GTK Mintec)



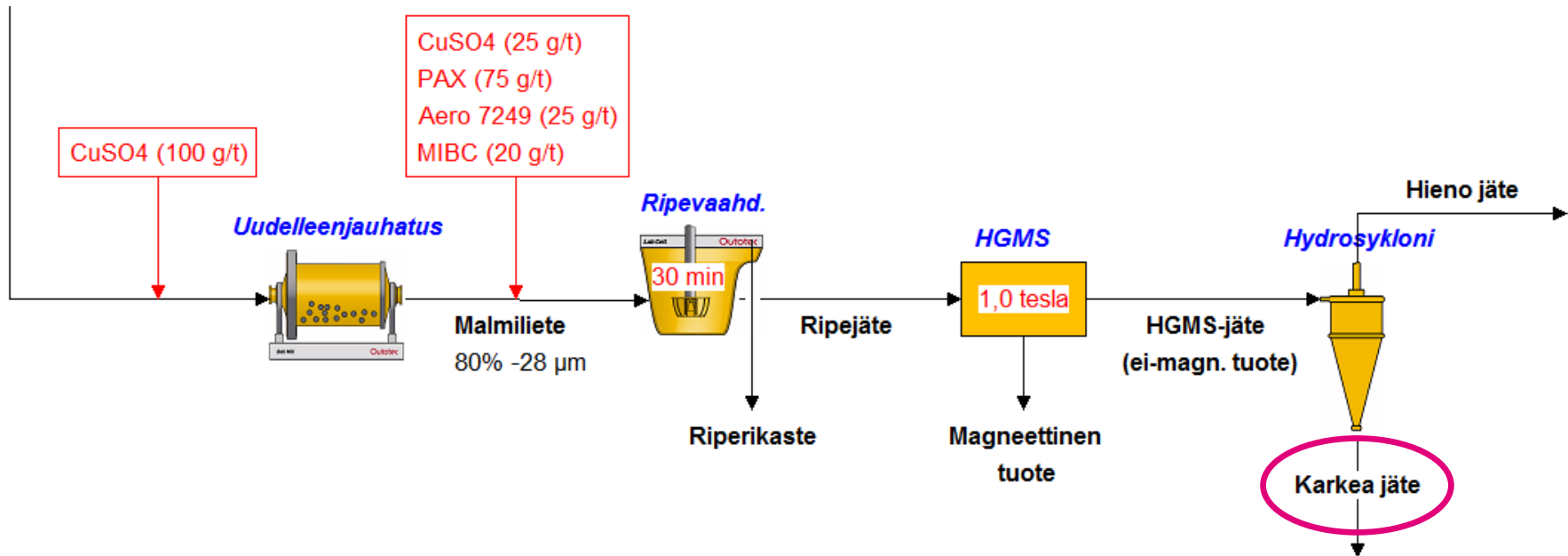
(www.ccmix.com)

Kestävää kasvua ja työtä -ohjelma

Luokitustutkimuksen tuloksia

- HGMS-jätteen As-pitoisuutta voidaan edelleen pienentää erottamalla jätteestä hienoin aines

	HGMS-jäte	-10 µm	+10 µm
Massa (%)	100,0	36,7	63,3
As (ppm; GFAAS)	82	166	33



Yhteenveto

- Materiaalin mineralogian tarkka tunteminen helpottaa tehokkaan rikastusprosessin suunnittelua
- Mineraalirakeiden uloimpien pintakerrosten tuntemus auttaisi ratkaisemaan vaahdotuksen haasteet
- Arseenin ja rikin poistaminen Kopsan rikastushiekasta oli tehokkainta seuraavien menetelmien yhdistelmällä
 - vaahdotus (sis. uudelleenjauhatuksen ja -vaahdotuksen)
 - vahvamagneettinen erotus (HGMS)
 - luokitus
- Seuraavaksi tulisi optimoida jatkuvatoiminen rikastusprosessi koetehdasmittakaavassa

Kestävää kasvua ja työtä -ohjelma



Viitteet

- Wills, B.A. & Finch, J.A. 2016. Wills' Mineral Processing Technology: An Introduction to the Practical Aspects of Ore Treatment and Mineral Recovery. 8th ed. Oxford, United Kingdom: Butterworth–Heinemann. 498 pp.



Kiitos!



Leverage from
the EU
2014–2020



European Union
European Regional
Development Fund

