

Yhteenvetoraportti Agnico-Eagle Finland Oy:n rikastamon pesuripäästöjen mittauksista

Kirjoittajat: Harri Puustinen/VTT, Olli Antson/VTT

Luottamuksellisuus: Luottamuksellinen
23.10.2012

Raportin nimi Yhteenvetoraportti Agnico-Eagle Finland Oy:n rikastamon pesuripäästöjen mittauksista		
Asiakkaan nimi, yhteyshenkilö ja yhteystiedot Agnico-Eagle Finland Oy, MMEA-tutkimusohjelma	Asiakkaan viite	
Projektin nimi WP4.2.2 Sampling	Projektin numero/lyhytnimi 71091-1.2	
Raportin laatija(t) Harri Puustinen, Olli Antson	Sivujen/liitesivujen lukumäärä 11/	
Avainsanat hiukkasmittaus, in-stack menetelmä, out-stack menetelmä, pesuripäästö	Raportin numero VTT-R-	
Tiivistelmä <p style="text-align: center;"> Raportissa käsitellään Agnico-Eagle Finland Oy:n Kittilän kaivoksen rikastusprosessin (autoklaavi) hiukkaspäästöjen standardin mukaista määrittystä verrattuna vaihtoehtoiseen hiukkaspäästöjen seurannan toteutustapaan. </p>		
Luottamuksellisuus	Luottamuksellinen	
Espoo 23.10.2012 Laatijat	Tarkastaja	Hyväksyjä
Harri Puustinen Tutkimusinsinööri Olli Antson, Erikoistutkija	Tuula Pellikka, Tiimipäällikkö	Jukka Lehtomäki Teknologiapäällikkö
VTT:n yhteystiedot		
Jakelu (asiakkaat ja VTT) Agnico-Eagle Finland Oy		
<i>VTT:n nimen käyttäminen mainonnassa tai tämän raportin osittainen julkaiseminen on sallittu vain VTT:ltä saadun kirjallisen luvan perusteella.</i>		

Sisällysluettelo

1	Johdanto.....	4
2	Kohteen kuvaus.....	4
2.1	Hiukkasmittaukset.....	4
2.2	Kaasumittaukset	6
3	Tulosten tarkastelu	8
3.1	Ehdotus hiukkaspitoisuuden kontrolloimiseksi	9
4	Liitynnät MMEA-ohjelman muihin hankkeisiin.....	11
5	Yhteenveto	12
	Lähdeviitteet	12

1 Johdanto

Pohjois-Suomen ympäristölupaviraston Agnico-Eagle Finland Oy:tä koskevassa lupapäätöksissä nro 69/02/1 (1.11.2002) ja nro 29/08/1 (11.6.2008) on annettu määräyksiä koskien ilmaan meneviä päästöjä ja niiden tarkkailua. Hiukkaspitoisuudelle on ympäristöluvassa annettu päästöraja-arvo $10 \text{ mg/m}^3(\text{n})$, jonka tässä oletetaan tarkoittavan kuivan kaasun (yleensä ympäristölupapäätösten lähtökohta) pitoisuutta normaalitilassa ($p = 101,3 \text{ kPa}$, $T = 0 \text{ °C}$). Tätä ei erikseen ao. dokumenteissa mainita. Lisäksi TRS:lle ja tilavuusvirralle on annettu mittausvelvoite ympäristöluvan tarkkailusuunnitelmassa.

Tässä yhteenvedoraportissa käsitellään autoklaavin jälkeisestä puskusäiliöstä pesurin kautta ulkoilmaan johdettavien poistokaasujen pitoisuusmittaustuloksia. Tarkasteltavana ovat seuraavat poistokaasukomponentit: hiukkaset, TRS, CO_2 , CO , O_2 , H_2O sekä lämpötila ja tilavuusvirta.

2 Kohteen kuvaus

2.1 Hiukkasmittaukset

VTT teki ensimmäiset autoklaavin poistokaasujen päästömittaukset Agnico Eaglen toimeksiannosta 24.9.2009. (Tutkimusraportti VTT-R-08328-09 /1./).

Esiin tulleiden mittaushaasteiden selvittämiseksi Agnico Eagle ja VTT suunnittelivat CLEEN Oy:n MMEA- tutkimusohjelmaan uuden tavan toteuttaa autoklaavin pesurin poistokaasujen päästömittaukset. Suunnitelman mukaisesti mittaukset toteutettiin 3.-5.11.2010. (Tutkimusraportti VTT-R-02006-11 /2./).

Kokeissa tutkittiin näytteenottosondin eri osien lämmittämistä, jotta voitaisiin estää kaasumaisten aineiden kondensoituminen. Lämmittäminen ei kuitenkaan parantanut tilannetta, vaan merkittäviä määriä ainetta kertyi näytteenottimeen : näytteenottosondin imuputkeen ja karkiosaan kertyy partikkelimassaa merkittävästi enemmän kuin tyypillisissä savukaasujen mittaustuloksissa. Tulos osoitti, että ko. standardi ei sovellu käytettäväksi kyseisessä mittaustilanteessa.

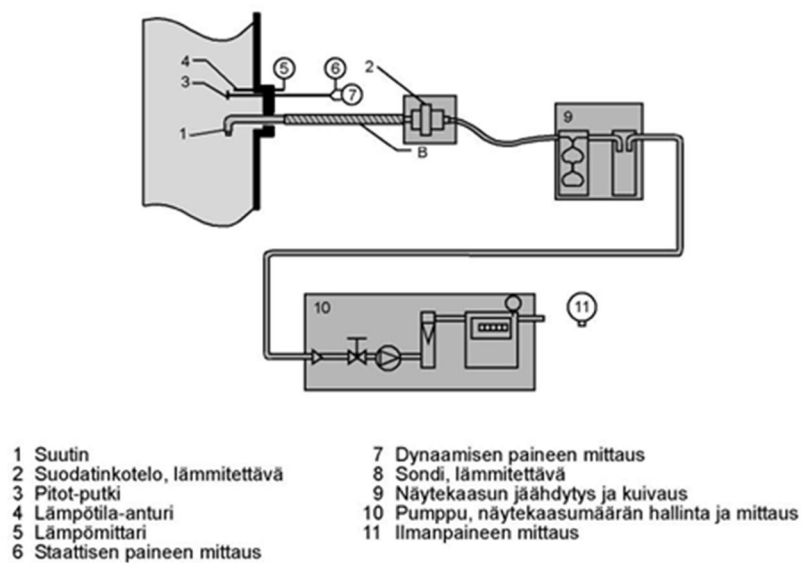
Alkuvuonna 2012 Agnico-Eagle asensi jatkuvatoimisen analysointilaitteen autoklaavin pesurin poistokaasujen hiukkaspitoisuuden mittaamiseksi. Mittaus toteutetaan optisella mittaustuloksella tulistetussa sivuvirtauksessa. Tällä menettelyllä estetään vesipisaroiden häiritsevä vaikutus mittaustulokseen.

Nab Labs Oy teki 8.3.2012 Agnico Eaglen toimeksiannosta kolmannet hiukkaspäästömittaukset CLEEN Oy:n MMEA tutkimusohjelman 2. rahoituskaudella. Mittauksissa verrattiin mm. manuaalisen mittauksen tuloksia jatkuvatoimisen hiukkasmittarin mittaustuloksiin. (Raportti nro 12R022 /3./).

Mittausten ja niiden tulosten perusteella laadituissa VTT:n raporteissa todettiin, että hiukkasmittaukset sisältävät merkittäviä haasteita savukaasujen suuren vesipitoisuuden ja näytteenotossa mahdollisesti syntyvien hiukkasten muodostumisriskien vuoksi.

Jälkimmäisessä VTT:n tutkimuksessa 3.–5.11.2010 selvitettiin mahdollisen hiukkasfaasin muodostumista näytteenotossa näytteenottolaitteen sondin ja suodattimen lämpötilojen funktiona.

Hiukkaspitoisuudet määritettiin standardin EN 13284-1 Determination of low range mass concentration of dust. Part 1: Manual gravimetric method- mukaisesti. Mittausmenetelmän periaate esitetään kuvassa 1.



Kuva 1. Out-Stack-menetelmä, standardi EN 13284-1

Nab Labs Oy teki mittaukset standardin SFS 3866 mukaisesti Out-Stack-Sampling periaatteella.

Yhteenveto hiukkasmittauksista on esitetty taulukossa 1.

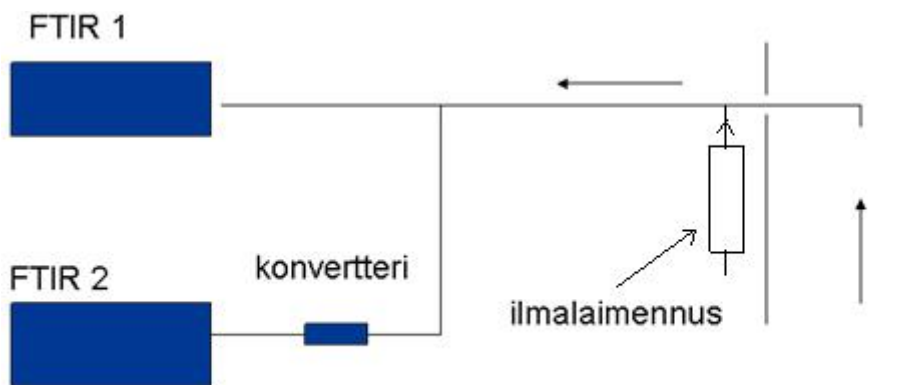
Taulukko 1. Yhteenveto autoklaavin pesurin poistokaasujen hiukkaspitoisuuksista.

Mittaaja	VTT	VTT	Nab Labs Oy	Jatkuvatoiminen
Mittaus	1	2	3	hiukkasmittari
Pvm.	24.9.2009	3.-5.11.2010	8.3.2012	8.3.2012
Mittausstandardi	EN 13284-1	EN 13284-1	SFS 3866	
Hiukkaspitoisuus mg/m ³ , NTP				
Kuivissa kaasuissa	85 - 121	147 - 337	100	
Kosteissa kaasuissa	11 - 13	13 - 33	9	
Tositilassa kanavassa			6 (5 mittauksen keskiarvo; 7, 6, 7, 6, 6)	3 (5 mittauksen keskiarvo; 3, 3, 3, 3, 3)

2.2 Kaasumittaukset

VTT:n mittaukset 24.9.2009:

Autoklaavin pesurin poistokaasujen pelkistyneiden rikkiyhdisteiden (total reduced sulphur, TRS) pitoisuudet määritettiin kahdella jatkuvatoimisella Fourier muunnokseen perustuvalla IR-laitteella (FTIR). Näytekaasu laimennettiin näytteenottosondissa lämmitetyllä ilmalla välittömästi piipun ulkopuolella. Toinen FTIR-analysaattori mittasi suoraan kostean näytekaasun SO₂-pitoisuutta ja toinen FTIR puolestaan kostean näytekaasun SO₂-pitoisuutta konvertoidusta näytekaasusta, jossa pelkistyneet rikkiyhdisteet on hapetettu rikkidioksidiksi. TRS- pitoisuus saadaan laskennallisesti näiden mittaustulosten erotuksena. Kuvassa 3 esitetään TRS-pitoisuuksien mittausjärjestely.



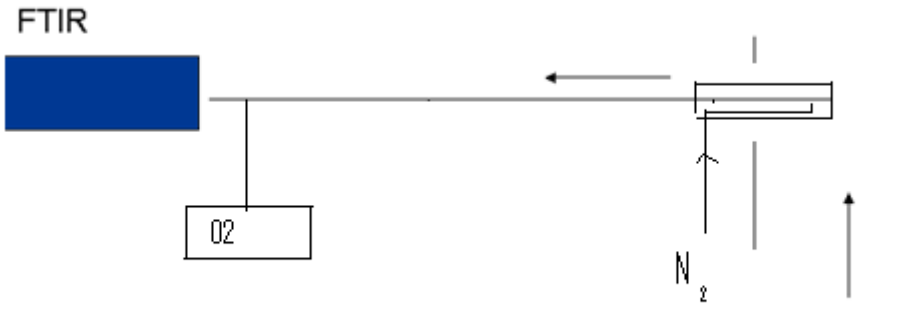
Kuva 3. TRS- pitoisuuksien mittausjärjestely 24.9.2009

CO₂ mitattiin laimennetusta näytekaasusta FTIR:llä. O₂-pitoisuus mitattiin kemiallisella kennolla hiukkasnäytteenoton kuivista poistokaasuista. Savukaasun tilavuusvirta määritettiin Pitot-putki -mittauksen avulla.

VTT:n mittaukset 3.-5.11.2010:

SO₂ ja CO₂ mitattiin FTIR:llä kuten 24.9.2009 mittauksissakin, mutta laimennus tehtiin lämmitetyllä tyypellä näytteenottosondin suuttimesta. O₂ mitattiin paramagneettisuuden perustuvalla analysaattorilla tyypellä laimennetusta kaasusta.

Kuvassa 4 esitetään SO₂, CO₂ ja O₂-pitoisuuksien mittausjärjestely.



Kuva 4. SO₂, CO₂ ja O₂-pitoisuuksien mittausjärjestely 3.-5.11.2010.

Nab Labs Oy:n mittaukset 8.3.2012:

O₂ on mitattiin paramagneettisuuteen perustuvalla mittalaitteella, CO ja CO₂ infrapuna-absorptioon perustuvalla mittalaitteella kuivatusta näytekaasusta. Savukaasun tilavuusvirta määritettiin Pitot-putken avulla.

Yhteenveto kaasujen mitaustuloksista esitetään taulukossa 2.

Taulukko 2. Yhteenveto autoklaavin pesurin poistokaasujen kaasumittauksista.

Mittaaja		VTT	VTT	Nab Labs Oy
Mittaus		1	2	3
Pvm.		24.9.2009	3.-5.11.2010	8.3.2012
Kaasupitoisuudet				
-TRS (NTP, kuiva kaasu)	mg/m ³	< 10	ei mitattu	ei mitattu
-SO ₂ (NTP, kuiva kaasu)	ppm	1110	4440 - 3950	ei mitattu
-CO ₂ (NTP, kuiva kaasu)	%	42	40 - 45	36,8
-O ₂ (kuiva kaasu)	%	53 – 67	37 - 30	41,5
-CO (kuiva kaasu)	ppm	ei mitattu	ei mitattu	357
Kaasumäärä (NTP, kuiva)	m ³ /s	0,8	0,6	0,7
Kaasun kosteus (kosteaa kaasu)	til. %	88	91	91
Kaasun lämpötila	°C	96	97	95

3 Tulosten tarkastelu

Huolimatta mittausten eriaikaisuudesta VTT:n mittauksien (24.9.2009 ja 3.-5.11.2010) hiukkaspitoisuustuloksista voidaan päätellä, että kokeissa käytetyillä näytteenottosondin ja suodattimen lämpötiloilla ei ole ratkaisevaa vaikutusta hiukkaspitoisuuteen.

Suuremmat hiukkaspitoisuudet 3.-5.11.2010 tehdyissä mittauksissa johtuvat todennäköisesti rikkiyhdisteiden konsentroitumisesta pesurin pesuveteen, koska pesuriin ei syötetty neutraloivaa kalkkia kuten 24.9.2009 mittausten aikana tehtiin. Tämä johtaa rikkiyhdisteiden lisääntymiseen poistokaasuissa ja siten myös suurempiin hiukkaspitoisuuksiin.

VTT käytti mittausmenetelmänä standardia EN 13284-1 ja Nab Labs Oy standardia SFS 3866. Molemmissa menetelmissä käytettiin lämmitettävää näytteenottosondia ja lämmitettävää kanavan ulkopuolista hiukkassuodatinta (Out-Stack –näytteenottoa). Kun verrataan VTT ensimmäisen mittauksen ja Nab Labs Oy:n mittausten tuloksia, voidaan todeta niiden olevan käytännössä samaa suuruusluokkaa huolimatta erilaisista käytetyistä mittausmenetelmistä.

Käytetyissä standardeissa EN 13284-1 ja SFS 3866 sekä asetetuissa raja-arvoissa hiukkaspitoisuudella tarkoitetaan kiinteiden partikkelien pitoisuutta virtaavassa kanavan kaasussa. VTT:n 24.9.2009 tekemissä mittauksissa hiukkaskertymä (depositio) suuttimeen ja sondiin oli 83,8 % - 83,9 % koko hiukkasmassasta. Vastaavasti suodattimelle oli kertynyt 16,2 % - 16,1 % kokonaihiukkasmassasta. VTT:n 3.-5.11.2010 tekemissä mittauksissa vastaavat luvut olivat suutin- ja sondideposition osalta 73,1 % - 93,9 %, ja suodattimen osalta 26,9 % - 6,1 %. Tulokset osoittavat, että depositiot ennen näytteenottolaitteen suodatinta olivat poikkeuksellisen suuria.

Edellisestä voidaan päätellä, että mitattavan kaasufaasin hiukkaset saattavat muodostua näytteenotossa. Vedestä kylläisen näytekaasun (kosteus n. 90 til. %) virratessa suuttimeen ja lämmitetylle sondin pinnoille, vesi höyrystyy ja höyrymäiset sulfaattiyhdisteet tarttuvat kiintoaineksi suuttimen ja sondin sisäpinnoille. Määritysmenetelmien mukaan suutin- ja sondidepositioiden massat lasketaan yhteen suodattimelle kertyneen hiukkasmassan kanssa hiukkaspitoisuuden määrittämiseksi.

Myös kenttäollakokeiden tulokset vahvistavat tätä päätelmää. Kenttäollakokeissa sondi asetetaan joksikin aikaa virtaavaan kaasuun, mutta näytekaasua ei imetä lainkaan. Kerääntyneen deposition perusteella lasketaan kenttäollakokeen hiukkaspitoisuus aikaisemmin otettujen näytekaasumäärien keskiarvon mukaan. VTT:n tutkimuksissa 24.9.2009 kenttäollakokeeksi saatiin 18 mg/m^3 (NTP, kuiva kaasu) ja vastaavasti 3. - 5.11.2010 tutkimuksissa $21 \text{ mg/m}^3 - 23 \text{ mg/m}^3$. Näin ollen jo

pelkän kenttänollakokeiden tulokset ylittivät lupaehdoissa annetun raja-arvopitoisuuden 10 mg/m^3 .

Edellä olevan perusteella voidaan arvioida, että nykyisellä puhdistinlaitetoteutuksella ei todennäköisesti ole mahdollista päästä hiukkaspitoisuuksissa raja-arvoa alittaviin arvoihin em. standardien mukaisesti mitattuna.

Tämän vuoksi VTT:n tutkimusraporteissa kyseenalaistettiin lupaehtojen mukaisen hiukkaspitoisuuden mittaamenetelmän soveltuvuus ko. prosessin pesuripäästöjen valvontaan, jos tarkoituksena on määrittää kanavassa olevan kaasun kiinteiden hiukkasten pitoisuus. Tämän takia tässä raportissa ei oteta kantaa Nab Labs Oy:n tekemien hiukkasmittausten ja jatkuvatoimisen hiukkasmittauksen tulosten vertailuun.

Nykyisten lupaehtojen mukainen hiukkaspitoisuuden raja-arvon täytyminen edellyttää puhdistinlaitemuutoksia siten, ettei rikki lisää hiukkaspitoisuutta.

3.1 Ehdotus hiukkaspitoisuuden kontrolloimiseksi

Poistokaasu voidaan lauhduttaa ja lauhdutuksen tehokkuudesta riippuu jäljelle jääneen kaasun tilavuus ja energiatarve, jolla sen lämpötila nostetaan lauhdutuksen jälkeen kastepisteen yläpuolelle. Kastepistettä korkeamman kaasufaasin hiukkaspitoisuus voidaan silloin mitata standardin EN 13284-1 In-Stack-menetelmällä, jossa näytteenottosuodatin sijaitsee kanavassa. Näytteenotto tehdään kanavan kaasun lämpötilassa, ilman erillistä näytteenottolaitteiston lämmitystä.

Tällä menetelmällä hiukkaspitoisuus on mahdollista määrittää standardin EN 13284-1 hengen mukaisesti ja tulos on silloin verrattavissa päästöraja-arvoon.

Tarvittaessa lauhdutuksen jälkeen kastepisteen yläpuolelle lämmitetty jäännöskaasu voidaan puhdistaa tekstiilisuodattimella hallitusti. Tekstiilisuodattimen jälkeen poistokaasujen hiukkaspitoisuus on kokemuksen mukaan $1 \text{ mg/m}^3 - 2 \text{ mg/m}^3$ (NTP, kuiva kaasu).

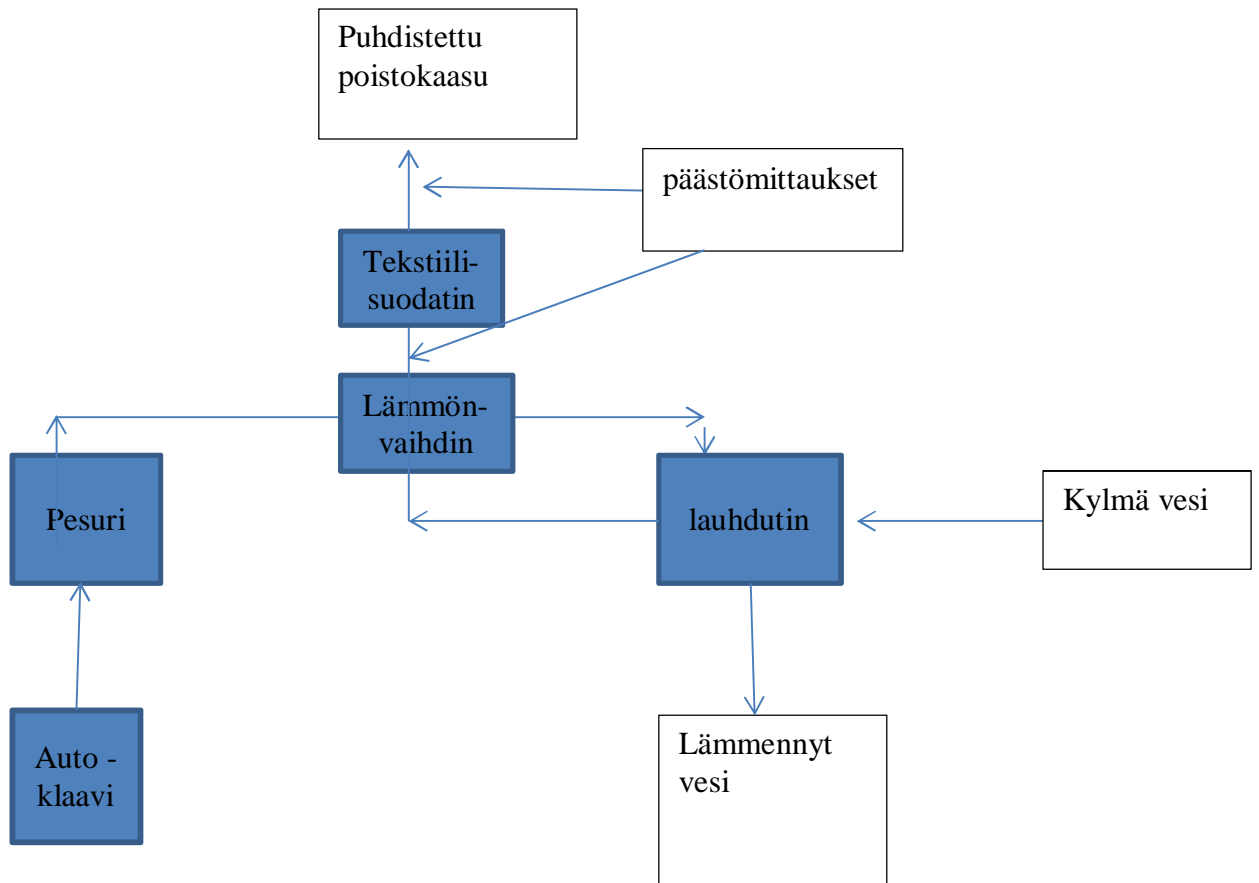
Tarvittava energia lauhdutuksen jälkeisen kaasun lämmittämiseen kastepisteen yläpuolelle saadaan lämmönvaihtimen avulla pesurin poistokaasuista.

Prosessin energiatarve on positiivinen, sillä lauhdutuksesta saadaan talteen energiaa käytettäväksi muualla.

Lisäksi poistokaasujen jatkuvatoiminen mittaaminen on huomattavasti ongelmattomampaa tulistetuista poistokaasuista.

Tekstiilisuodattimia käytetään periaatteessa edellä esitetyllä tavalla mm. jätteenpolton poistokaasujen hiukkaspitoisuuden kontrolloimiseksi pesurin jälkeen.

Kuvassa 2 on esitetty edellä ehdotettu savukaasukäsittelyn periaate.



Kuva 2. Autoklaavin poistokaasun käsittelyn periaate

4 Liitynnät MMEA-ohjelman muihin hankkeisiin

MMEA-ohjelmassa on tutkimushankkeita, jotka saattavat olla hyödyllisiä tässä työssä esille tulleen mittausongelman ratkaisemiseksi. Hiukkaspitoisuuden jatkuvatoiminen mittaus savukaasukanavassa tai toisaalta savukaasun puhdistusyksiköiden (tekstiilisuodattimet) kunnonseuranta edellyttävät mittauslaitteistolta itsepuhdistuskykyä ja stabiilisuutta mittausolosuhteissa. Edellä kuvattu lauhdutus/tulistus menettely yksinkertaistaa mittausjärjestelyjä, sillä kaasun kosteutta voidaan pienentää merkittävästi jäädyttämällä savukaasu esim. 95 °C:sta 50 °C:een. Tulistuksen jälkeen mittaaminen on luotettavampaa sekä optisilla että sähköisillä menetelmillä.

MMEA-ohjelman taskissa WP4.5.1. on testattu Pegasor Oy:n PPS-anturia laboratorio- ja prosessiolosuhteissa ja vertailtu konventionaalisiin hiukkasmittausmenetelmiin. Kauko Jankan mukaan /4./ anturi on suunniteltu jatkuvatoimiseen hiukkasmittaukseen laajalla lämpötila-alueella ja se sopii parhaiten hiukkaskokoalueelle 10 nm - 1 µm:iin. Pesurin savukaasuissa saattaa olla myös rikkihappopisaroita tai rikkihappoa alkuperäisten hiukkasten pinnalla, ja niiden vaikutus on eliminointava lämmittämällä näytelinjä riittävän korkeaan lämpötilaan. PPS-sensori kestää 200 °C:n lämpötilan. Tämän mittausmenetelmän mittauserävarmuuteen vaikuttaa keskeisesti muutokset hiukkasten kokojakautumassa ja myös näytekaasun lämpötilan muutokset, mikäli näytelinjan lämpötilaa ei ole vakioitu. Laitteen kalibrointi prosessiolosuhteissa voidaan tehdä kuvassa 2. esitetyssä järjestelyssä Out-Stack menetelmällä ja hiukkasten kokojakautuman mahdolliset muutokset prosessin eri ajo-olosuhteissa voidaan testata esim. impaktorimittauksilla.

5 Yhteenveto

MMEA-tutkimusohjelman kannalta on hyödyllistä pohtia lauhdutus/tulistusmenetelmän hyötyä laajemmin kaivosteollisuudessa tai muissa pesuritekniikkaa käytävissä prosesseissa hiukkaspitoisuuden mittaamisessa ja kontrolloimisessa. Menettelyn hyödyntämisessä myös energian talteenotto ja energiatehokkuus ovat keskeisessä roolissa. Tämän selvityksen yhteydessä ei ole arvioitu näihin prosessimuutoksiin liittyviä kustannusvaikutuksia.

Jatkotoimenpiteistä pesuripäästöjen monitoroinnissa MMEA-tutkimusohjelman puitteissa sovitaan yhdessä Agnico-Eagle Finland Oy:n kanssa syksyn 2012 aikana.

Lähdeviitteet

1. Tutkimusraportti VTT-R-08328-09, 7.1.2010.
2. Tutkimusraportti VTT-R-02006-11, 30.3.2011.
3. Nab Labs Oy, Raportti nro 12R022, 8.3.2012
4. Kauko Janka, Pegasor Oy (2012). PPS-sensori ja prosessimittaukset/MMEA-tutkimus. Sähköpostiviesti. Vastaanottaja Olli Antson. Lähetetty 2.10.2012.