

SUMEA

Sulan metallin analysointimenetelmillä
kansainväliseksi tiennäyttäjäksi



SUMEA

Sulan metallin analysointimenetelmillä kansainväliseksi
tiennäyttäjäksi

Hannu Henttinen, Dacil Merelles, Leena Nolvi, Joonas Rouhiainen ja Timo Santa-Nokki

Satakunnan ammattikorkeakoulu | RoboAI Green

Pori 2024



SATAKUNTALIITTO



Euroopan unionin
osarahoittama

innokaupungit

JULKAISUN KIRJOITTAJAT

Hannu Henttinen

Insinööri (AMK), tutkija, Satakunnan ammattikorkeakoulu

Dacil Merelles

Insinööri (AMK), tutkija, Satakunnan ammattikorkeakoulu

Leena Nolvi

DI, lehtori, Satakunnan ammattikorkeakoulu

Joonas Rouhiainen

Insinööri (AMK), tutkija, Satakunnan ammattikorkeakoulu

Timo Santa-Nokki

FM, erityisasiantuntija, Satakunnan ammattikorkeakoulu

Sisällysluettelo

<i>Julkaisun kirjoittajat</i>	3
<i>Esipuhe</i>	5
1 Sulan metallin mittauskokeilu	6
Johdanto	6
Alkusanat	6
Laitteisto	6
Yhteenveto	8
2 Sulan metallin spektroskopia	9
Spektroskooppiset menetelmät	9
LIBS menetelmä	10
Teolliset LIBS-laitteet	12
3 Alkuaineiden etätunnistus sulista alumiiniseoksista	16
Alkusanat	16
Johdanto	16
Mittaukset	17
Tulokset	22
Johtopäätelmät	24
4 Modernit sulatot	25
Johdanto	25
Kuparin valmistus	25
Modernit sulatot	26
Uusimmat sulatot	32
Metallien kierrätys ja alkuaineiden katoaminen	33
5 Kierrätysraaka-aineen käytön lisäämistä estävien tekijöiden tunnistaminen	35
Yrityshaastattelut	35
6 LIBS-menetelmän soveltaminen teollisuudessa	39
Johdanto	39
Jatkoideat	39
7 Lähdeluettelo	41
8 Liitteet	43

ESIPUHE

Tässä loppuraportissa on koottu yhteen ”*Sulan metallin analysointimenetelmillä kansainväliseksi tiennäyttäjäksi (SUMEA)*” EAKR-hankkeen tulokset ja havainnot. Hanke on toteutettu ajalla 1.1.2023-31.12.2024.

Hankkeen tavoitteena on ollut edistää teknologiametallien kierrätystä. Korkealaatuisten teknologiametallien valmistus edellyttää tarkkaa prosessiohjausta. Tähän vaaditaan prosessiosaamista, kokemusta, mutta myös raaka-ainekoostumuksen tietämistä tarkasti. Kierrätysraaka-ainejakeiden osuuden kasvattaminen prosessissa tuo uusia haasteita. Kierrätysraaka-aineen saatavuus vaihtelee suuresti ja toimituserät voivat olla pieniä ja epähomogeenisia. Epähomogeeninen raaka-aine vaikeuttaa prosessin optimointia, sillä prosessista ei ole saatavissa online-dataa raaka-aineiden koostumuksesta. Alkuainetiedot saadaan prosessin optimoinnin kannalta tavallisesti turhan myöhään. Kierrätysjakeen mukana tulleet epäpuhtaudet saattavat myös aiheuttaa ongelmia prosessilaitteistoille.

SUMEA-hankkeessa on selvitetty sulan metallin analysointia laserspektroskopisin menetelmin. Laserspektroskopiaa hyödyntämällä on mahdollista saada koostumustieto reaaliaikaisesti online jo varhaisemmassa prosessivaiheessa, jolloin sulan koostumustietoa on mahdollista hyödyntää prosessinohjauksessa. Prosessiparametrejä on mahdollista säätää analyysitiedon pohjalta tai vaihtoehtoisesti jopa estää vääranlaisen sulan pääsy prosessissa eteenpäin ja sekoittumaan suurempaan raaka-ainemäärään.

Nopeammalla analyysitiedolla prosessin optimointi helpottuu ja kierrätysjakeen koostumusmuutoksiin on helpompi ja nopeampi reagoida prosessissa. Laserspektroskopian hyödyntäminen on sovellettavissa kaikkien sulien metallien analysointiin.

Hankkeen pääpaino on ollut sulaa kuparia käsittelevässä teollisuudessa. Hankkeessa on selvitetty kuparisulattojen teknologian tasoa ja selvitetty niiden primääri- ja kierrätysraaka-aineiden käyttöä ja käsittelyä. Myös kupariteollisuudessa kuvattuja koneita, laitteita ja prosesseja on selvitetty ja vertailtu niiden tehokkuuksia. Hankkeessa on vierailtu useissa yrityksissä ja haastateltu yritysten edustajia ja pyritty tunnistamaan kierrätysraaka-aineen käytön lisäämistä edistäviä tekijöitä.

Hankkeessa on myös selvitetty sulan metallien analysointiin soveltuvia menetelmiä sekä suunniteltu ja toteutettu laboratorio-olosuhteissa koejärjestely, jossa hyödynnettiin laserspektroskopiaa sulan metallin koostumuksen analysoimiseksi. Hankkeen aikana on kartoitettu sovelluksia ja paikkoja, joissa sulan metallin spektroskopiaa olisi mahdollista pilotoida prosessiteollisuudessa sekä valmisteltu jatkoprojektia, jossa lupaavinta menetelmää olisi mahdollista pilotoida satakuntalaisessa teollisuuslaitoksessa.

Hanke on ollut esillä SAMKin omassa viestinnässä, yritystapahtumissa ja hankkeesta on kirjoitettu asiantuntijajulkaisu Materia 3/2024 ja Valimoviehti 1/2025 -lehtiin. Hankkeessa tehdystä kehitystyöstä sulan metallin analysoimiseksi laserspektroskopisin menetelmin on kirjoitettu tutkimusjulkaisu SeAMK-SAMK-Centria Tutkimusfoorumiin, mikä julkaistaan SeAMKin julkaisusarjassa kevään 2025 aikana.

1 Sulan metallin mittauskokeilu

Hannu Henttinen, Insinööri (AMK), tutkija

Dacil Merelles, Insinööri (AMK), tutkija

Johdanto

Tällä testillä selvitämme, pystymmekö mittaamaan sulaa metallia nykyisellä laitteistolla vai pitääkö laitteistoa muokata enemmän, jotta se soveltuu mittaamaan sulaa metallia. Julkaistussa kirjallisuudessa ja tutkimuksissa kyseisestä aiheesta olemme huomanneet, että käytetyn laserin teho on aina ylittänyt 10mJ rajan. Tämän takia on välttämätöntä tehdä tämä testi, koska meidän laitteistossamme oleva laserin pulssiteho on 4,5mJ.

Alkusanat

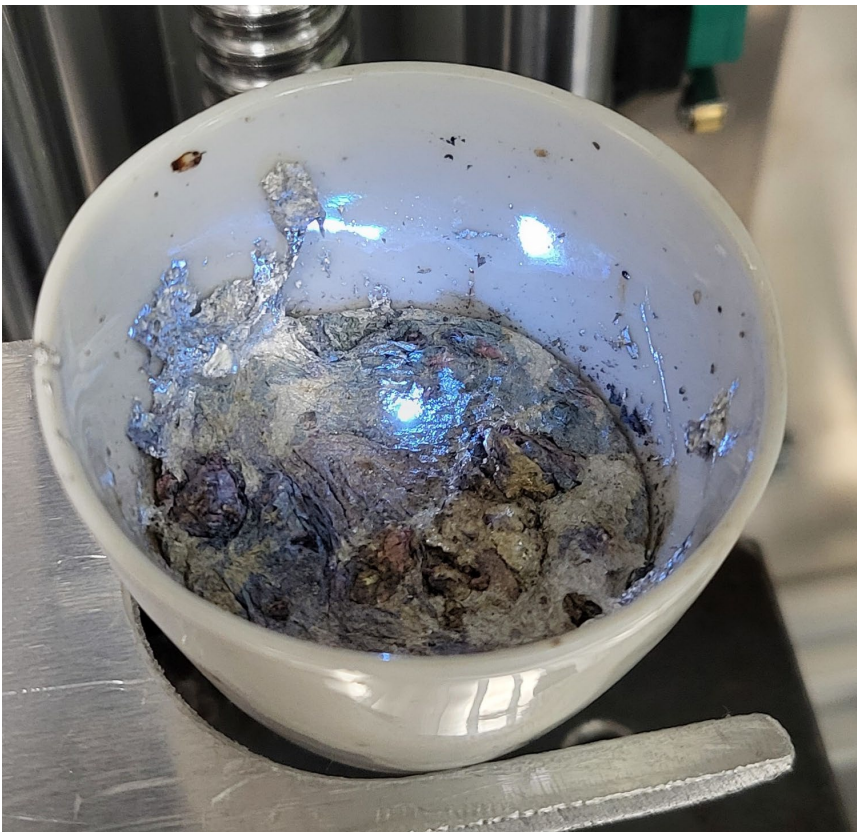
Yhteiskunnan sähköistyminen kasvaa tasaiseen tahtiin, lisäten teknologiametallien käyttöä ja niiden tarvetta. Rajallisten saatavuuksien ja geopolittisten tilanteiden varjossa, kierrättämistä pitää tehostaa näiden materiaalien valmistuksessa. Tällä tutkimuksella pyrimme auttamaan Satakunnan teknologiametallien klusterin kierrätysraaka-aineiden käyttöä erityisesti kuparisulatoissa, mutta tätä menetelmää pystyttäisiin myös käyttämään muissa sulatoissa. Käytämme laseratomiemissiospektrometriaa, jossa laserin avulla näytteestä höyrystetään pieni määrä materiaalia plasmaksi, josta mitataan näytteen koostumus. Tämä mahdollistaa nopeamman reaktion prosessissa tapahtuviin muutoksiin, joita voi seurata kierrätysmateriaalin lisäämisestä, verrattuna muihin analyysihin, kuten atomiabsorptiospektrometria (AAS), röntgenfluoresenssispektroskopia (XRF), valokaariatomiemissiospektrometria (OES), induktiivisesti kytkettyyn plasma-atomiemissiospektrometria (ICP-OES), induktiivisesti kytkettyyn plasma massaspektrometria (ICP-MS), jotka vaativat esikäsitteilyä kiinteälle näytteelle, joka hidastaa analyysiä ja reagointia, verrattuna suoraan sulasta tehtyyn mittaukseen, joka voidaan liittää prosessiohjaukseen antamaan tietoa sulan tilanteesta [1] [2].

Laitteisto

Laitteisto on alun perin suunniteltu käytettäväksi mittaamaan kiinteiden metallinäytteiden koostumusta, josta se on mahdollisimman vähäisellä muokkauksella koitettu saada mittaamaan sulan metallin pitoisuuksia.

Kokeellinen kokoonpano koostuu liikuteltavasta teollisuusinduktiolämmittimestä, Q-kytkimellä varustetusta Nd:YAG-laserista, tarkennusoptiikasta, kuituoptisista elementeistä, korkean resoluution CMOS-spektrometristä. Laser on "silmaturvallisella" 1574 nm aallonpituudella ja 4-5 mJ pulssienergialla, joka muodostaa plasman tinanäytteen pinnalle posliiniupokkaassa (kts. Kuva 1-1), joka on telineessä, minkä alle voidaan sijoittaa induktiolämmittimen kela ja lämmittää näyte sulamispisteeseen. Laser on kohdistettu päällystämättömällä UVFS-plano-kuperalla linssillä, jonka polttoväli on 125 mm, kohtisuoraan sulan pintaan nähden. Plasman emissio kerätään kaksoiskuperan linssin kautta kuituoptiikkaan, joka on 19 kuituinen nippu, haarautuen kahteen eri päähän. Nämä päät menevät spektrometreihin, jotka ovat samaa mallia, mutta kalibroitu eri aallonpituuksille. Ensimmäinen spektrometri sisältää 1200 viivaa/mm hilan ja se on kalibroitu 190–450 nm alueelle, toinen spektrometri sisältää 600 viivaa/mm hilan ja se on kalibroitu 350–879 nm alueelle. Näytettä pommitettiin 1 Hz taajuudella, mahdollistaen induktiivisten pyörrevirtojen sekoittavan näytettä tuoden uutta materiaalia pintaan sekä vähentäen mahdollisten roiskeiden syntymistä höyrystymisestä.

Ongelmaksi muodostui tarve siirtää keräysoptiikkaa kauemmaksi näytteestä, koska kuidun valmistuksessa käytetty epoksi ei kestä korkeaa lämpöä, sekä eristäen mahdollisten roiskeiden osuminen keräysoptiikkaan.



Kuva 1-1 Laserin aiheuttama plasma tinan pinnalla

Yhteenveto

Emme onnistuneet saamaan plasmasta mitattua mitään, mikä olisi näkynyt spektrometrissä, vaikka pystyimme näkemään ja kuulemaan plasman muodostumisen näytteen pinnalle. Tähän voi vaikuttaa laserin pieni pulssienergia, joka tuottaa liian pienen plasman eikä emittoi tarpeeksi spektrometrien tarpeeseen. Toinen ongelma voi olla meidän keräysoptiikassamme, joka on alun perin suunniteltu kiinteiden näytteiden mittaukseen ja on vaatinut muutoksia, jotta olemme voineet tehdä tämän kokeilun sulametallien mittaukseen.

Jatkoa ajatellen meidän pitää valmistaa laitteisto tai kokeiluympäristö, joka on suunniteltu suoraan sulan metallin mittaamiseen alusta lähtien. Tähän suunnitteluun käytämme kokeissamme opittuja asioita sekä eri julkaisuja, joissa käsitellään eri materiaalien sulan mittausta [3].

2 Sulan metallin spektroskopia

Timo Santa-Nokki, FM, erityisasiantuntija

Spektroskooppiset menetelmät

Sulaa metallia käsittelevissä sulatoissa ja valimoissa tavallisimmat materiaalitutkimusmenetelmät perustuvat näytteenottoon, sulan materiaalien jäädyttämiseen ja mittausten suorittamiseen kiinteästä näyttemateriaalista. Tyypillisimmät spektroskooppiset mittausten menetelmät ovat kipinä-OES (Optical Emission Spectroscopy) ja XRF (X-Ray Fluorescence). Mikäli halutaan määrittää tarkempia pitoisuuksia, niin vaihtoehtoina ovat tavallisesti ICP-OES, ICP-MS tai AAS. Näissä menetelmissä näyttemateriaali pitää liuottaa esimerkiksi happojen avulla nestemäiseen muotoon analyysien tekemistä varten. AAS (Atomic Absorption Spectroscopy) menetelmässä nestemäinen näyttemateriaali höyrystetään joko liekin (FAAS) tai grafiittiuunin (GFAAS) avulla ja tutkitaan tunnetun valonlähteen absorptiota höyrystettyyn atomipilveen. ICP (Inductively Coupled Plasma) menetelmässä nestemäinen näyttemateriaali injektoidaan tyypillisesti induktiokeloilla luotuun argon plasmaan. Plasman lämpötilaan kuumentuneen näyttemateriaalin analyysi perustuu joko sen lähettämään emissiospektriin (ICP-OES) tai ionisoidun näyttemateriaalin massaspektriin (ICP-MS).

LIBS menetelmä soveltuisi kuitenkin suoraan sulan metallin analysointiin. Menetelmä on hyvin samankaltainen kuin kipinä-OES, mutta valokaarikipinän sijaan laserpulssi höyrystää näytteestä plasmapilven, jonka emittoima säteily mitataan.

Muita sulan materiaalin tutkimiseen mainittuja menetelmiä ovat laser indusoitu fluoresenssi (LIF), diffuusio heijastus spektroskopia (DRS) ja Raman spektroskopia sekä passiivisista menetelmistä hyperspektraalikuvaus. LIF tekniikassa näyttemateriaali viritetään laserilla ja mitataan näytteen emittoima fluoresenssi. DRS tekniikassa mitataan näytteestä heijastuvan valon määrää. Heijastunut valo antaa tietoa näytteen kemiallisesta koostumuksesta ja rakenteesta, kun näytteeseen absorboitunut valo siroutuu useita kertoja ennen kuin se heijastuu takaisin. Raman spektroskopia perustuu myös valon epäelastiseen sirontaan näytteestä, jolloin fotonin energia ei siis säily. Noin yksi kymmenestä miljoonasta fotonista siroaa näytteestä epäelastisesti. Siroavan fotonin energia voi olla alkuperäistä pienempi tai suurempi. Näyttemateriaalin molekyyli siis joko absorpoo tai luovuttaa energiaa. Näistä ensin mainittu on yleisempi tapahtuma. Raman spektroskopiaa käytetään laajasti kemiallisessa analyysissä antamaan tietoa näytteen kemiallisesta koostumuksesta ja rakenteesta.

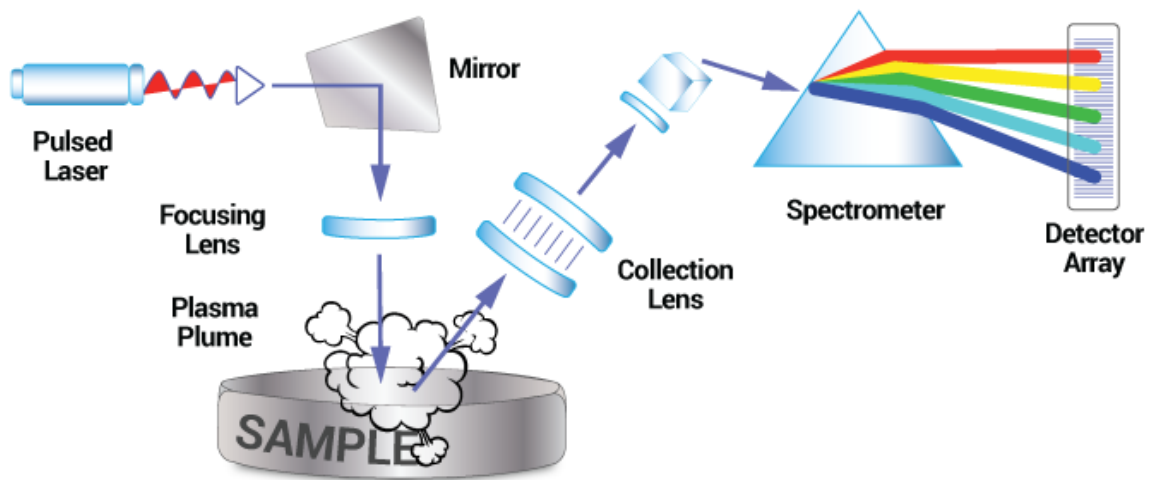
Sulan metallin suoraan analysointiin voisi käyttää myös neutroni aktivointi analyysiä (NAA), missä näyttemateriaalin ytimiä pommitetaan neutroneilla. Näyteatomien ytimien kaapatessa neutronin, se muodostaa uuden isotoopin ja emittoin säteilyä, joka on tyypillinen kullekin isotoopille. NAA menetelmän herkkyys on Cu, Al, Ni ja Br:lla suuruusluokkaa ppb eli 10^{-9} g /g.

LIBS menetelmä

Kuvassa 2-1 on esitetty yleisesti LIBS-laitteiston toimintaperiaate. Pulssilaserin säde johdetaan optiikan avulla ja fokusoidaan materiaalin pinnalle.

Näytteen pinnalla osa laserin säteilystä heijastuu ja osa absorboituu riippuen materiaalien optisista ominaisuuksista ja laserin aallonpituudesta. Absorboituminen on useimmilla materiaaleilla voimakkaampaa lyhyemmällä aallonpituuksilla kuin pidemmällä. Laservalon tunkeutuminen materiaaliin on metalleilla tyypillisesti suuruusluokkaa muutama nanometri. Metalleissa atomien tyypillinen lähinaapurietäisyys on suuruusluokka 0,25 nm eli neljän atomikerroksen paksuus on 1 nm. [4] [5]

Fokusalueella laserin energia muuttuu välittömästi lämmöksi eli atomien ja elektronien liike-energiaksi ja materiaalin pinta alkaa höyrystyä. Suurilla valaisutehoilla myös pinnan alapuoliset atomikerrokset saavuttavat höyrystymislämpötilan lämmön johtumisen kautta. Atomien välisen lämmönsiirtymisen aikaskaala on suuruusluokkaa 50fs. Alempien atomikerrosten atomit saavuttavat nopeasti pintakerrosta korkeamman lämpötilan, koska pintakerroksen atomien lämpötila laskee lähinaapuriatomien höyrystymisen kautta. Alempien atomikerrosten suurempi liike-energia johtaa pinnan alaiseen paineeseen ja räjähdykseen eli laser-ablaatioon. [6]



Kuva 2-1 LIBS laitteiston toimintaperiaate [7]

Ablaation jälkeinen höyry on osittain ionisoitunut lämpövaikutuksesta tai multi-fotoni ionisaation kautta. SAMK:n LIBS-laitteistossa käytetyn 1570 nm:n laserin yksittäisen fotonin energia on 0,8 eV, mikä ei yksinään riitä ionisoimaan yhtään elektronia. Höyryn elektronitiheys kasvaa pääasiassa käänteisen jarrutussäteilyn, elektronien ja neutraalien atomien sekä elektronien ja ionien törmäyksien kautta.

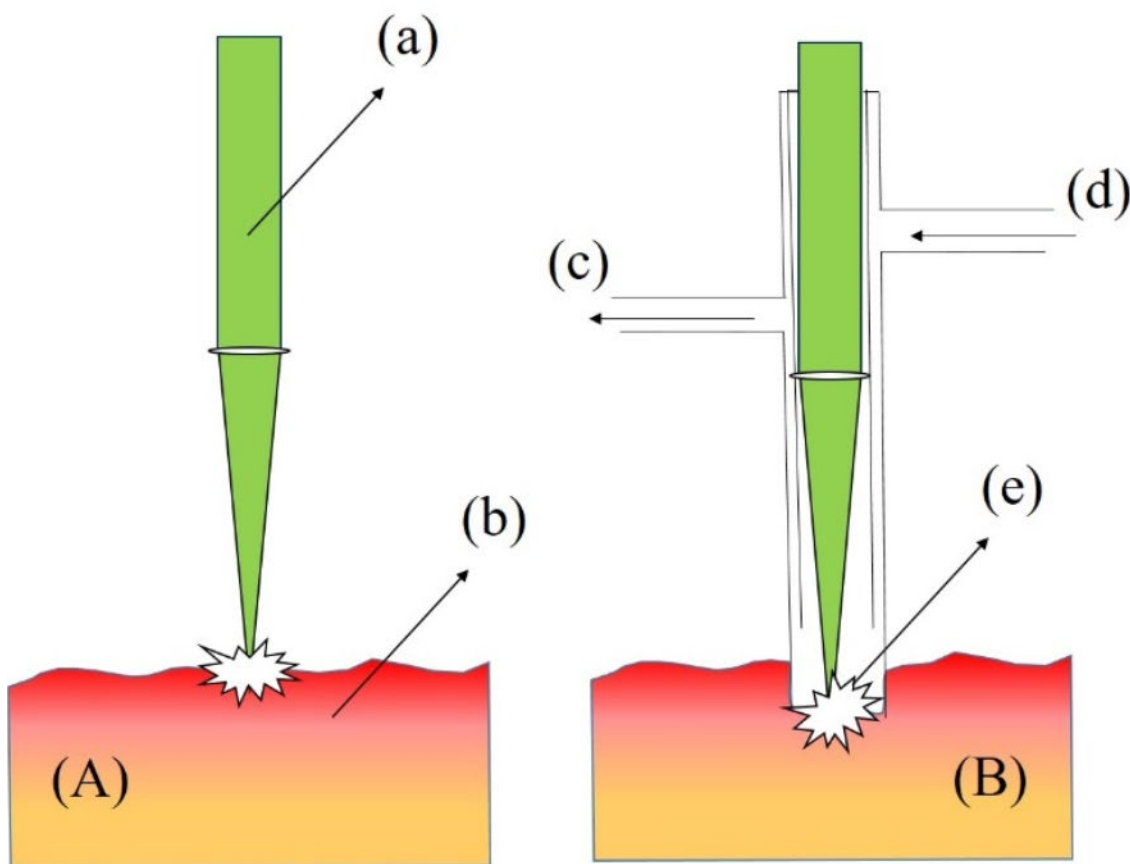
Kuuman korkeapaineisen plasman laajentuessa ympäristöön se luo shokkiaallon, akustisen pulssin, joka voidaan helposti kuulla. Syntynyt plasma sisältää vapaita atomeja, elektroneja, ioneja, molekyylejä ja atomiryypäitä. Plasman elinikä voi vaihdella 300 ns:sta 100 μ s:iin. Nesteiden tapauksessa muodostuneen plasman elinikä on tyypillisesti lyhyempi. [6]

Plasman emittoima karakteristinen säteily kerätään kuvan 2-1 mukaisesti spektrometrille, joka hajottaa valon kennolle ja tuloksena saadaan valon intensiteettijakauma aallonpituuden funktiona. Emissiospektrin kukin piikki vastaa tiettyä karakterista atomin tai ionin energiatilasiirtymää.

Kuvassa 2-2 on esitetty kaksi erilaista LIBS mittaustapaa sulalle metallille. Kuvassa 2-2 (A) lasersäde on fokusoitu suoraan näytteen pinnalle. Tämä tapaa soveltuu erityisesti tilanteisiin, joissa halutaan selvittää pinnalle muodostuvan kuonan koostumusta.

Kuvassa 2-2 (B) on taas mittapään putki, joka työnnetään sulaan metalliin. Putkeen johdettavan suojakaasun paineen avulla nestemäisen materiaalin pinta saadaan pidettyä halutulla korkeudella. Tämä tapa soveltuu tilanteisiin, joissa halutaan tietää nestemäisen materiaalin koostumus ja mahdollisesti eri syvyyksillä.

Kuvassa 2-2 vihreä keila kuvastaa lasersädettä ja sen fokusointia.



Kuva 2-2 Kaksi erilaista mittaustapaa LIBS:llä. Kuvassa (A) laserpulssi on fokusoitu näytteen pinnalle. Kuvassa (B) lasersäde kulkee mittapään putken sisällä, johon johdettavan suojakaasun paine pitää sulan pinnan korkeuden halutulla tasolla. [3]

LIBS-laitteiston luoman plasman lämpötilan ja elektronitiheyden on havaittu olevan korkeammat sulan kuin kiinteän teräksen tapauksessa.

Sulan metallin korkeissa lämpötiloissa näytteen lämpösäteily alkaa häiritä merkittävästi LIBS-mittausta näkyvän valon aallonpituudella. Yleisesti ilmiö näkyy yli 500 nm aallonpituusalueella.

Sulan metallin LIBS-tutkimuksissa on havaittu, että emissiospektrin intensiteetti kasvaa lineaarisesti, kun näytemateriaalin lämpötilaa kasvatetaan 25°C:sta 70°C:een yli materiaalin sulamispisteen. Samaisessa tutkimuksessa määritettiin eri epäpuhtausalkuaineiden havaintotarkkuutta matalan sulamispisteen omaavissa metalleissa, jotka olivat suuruusluokkaa kymmeniä ppm. Tulokset ovat esitetty alla olevassa taulukossa 2-A.

Taulukko 2-A Alla olevassa taulukossa on esitetty boldattuna epäpuhtaudet, jotka on havaittu LIBS:llä.

Epäpuhtauspitoisuudet on määritetty ICP-MS-laitteistolla.

Perusmetalli	Epäpuhtaudet (mg/kg)
Bi	Cu (35), Fe (58), Pb (76), Ag (25)
Ga	Cu (20), Fe (32), Ca (9), Sc (9)
In	Ca (25), Pb (61), Ni (94)
Pb	Sn (221), Zn (178), Sb (122)
Sn	As (102), Pb (206), Cu (95), Fe (103), Zn (58), Cd (11)
Zn	Fe (42), Pb (52)

Teolliset LIBS-laitteet

Kuvissa 2-3 ja 2-4 on esitetty Tecnar yhtiön LIBS analysaattoreita, joita yhtiö markkinoi erityisesti sinkkiä ja alumiinia sulattavalle teollisuudelle. Alla olevissa kuvissa näkyy selkeästi laitteen toimintaperiaate. Mittapää, johon johdetaan suojakaasu, upotetaan sulaan metalliin. Mittapään korkeutta voidaan säätää lineaarijohteen avulla.



Kuva 2-3 Tecnar'in LIBS analysaattori



Kuva 2-4 Tecnar'in LIBS analysaattori tehdasympäristössä [8]

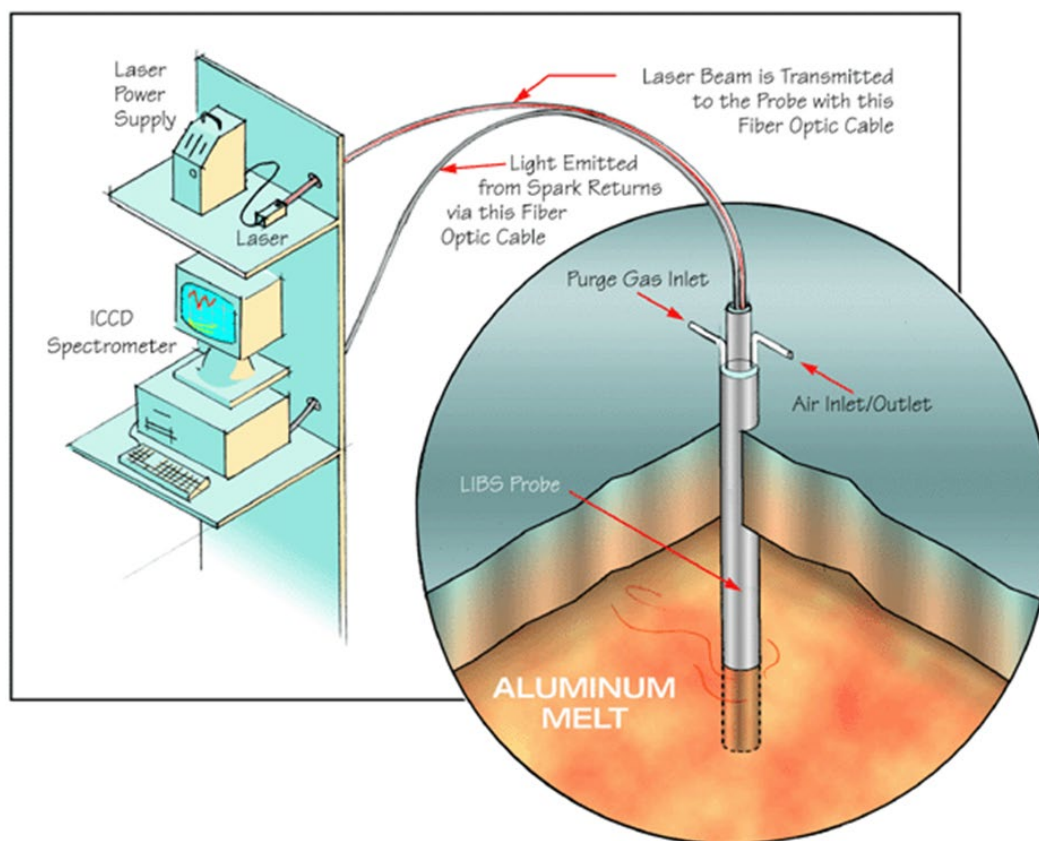
Kuvassa 2-5 on esitetty Energy Research Company:n (ERCo) OnSpec® LIBS-laitteisto. Järjestelmän prototyyppiä on nyt testattu useissa eri alumiinitehtaissa eri puolilla maailmaa. ERCo on tehnyt yhteistyökumppanin ALTEKin kanssa järjestelmän teollisen version ja sitä markkinoidaan rekisteröidyllä tavaramerkillä OnSpec®.

Kuvassa 2-5 mittauspää on upotettu sulaan alumiiniin.



Kuva 2-5 ERCO:n OnSpec(R)-LIBS laitteisto mittaamassa sulaa alumiinia.

Laitteiston mittaustapa on hyvin samankaltainen kuin edellä esitetyn Tecnar:n laitteiston. Laitteiston toimintaperiaate on esitetty kuvassa 2-6.



Kuva 2-6 ERCo:n LIBS-laitteiston toimintaperiaate.

3 Alkuaineiden etätunnistus sulista alumiiniseoksista

Hannu Henttinen, Insinööri (AMK), tutkija

Dacil Merelles, Insinööri (AMK), tutkija

Joonas Rouhiainen, Insinööri (AMK), tutkija

Alkusanat

SUMEA-hankkeen tavoitteena on edistää kiertotaloutta tutkimalla spektroskooppisia menetelmiä kierrätysjärjestelmän prosessinohjauksen parantamiseksi ja epäpuhtauksien erottamiseksi korkealaatuisten teknologisten metallien tuotannossa Satakunnan alueen metallivalimoissa.

Tässä tutkimuksessa arvioidaan LIBS-tekniikan soveltuvuutta valettuihin alumiiniseoksiin. Näytteet pidettiin sulatusuunissa nestemäisessä faasissa, ja laitteiston suojaamiseksi otettiin käyttöön optinen etäkeräysjärjestelmä ja laser, jotka olivat tietyllä etäisyydellä uunista. Tavoitteena oli tutkia, onko mahdollista saada tarkkoja emissiospektrejä sulasta näytteestä ja voidaanko optisella etäkeräysjärjestelmällä havaita luotettavasti alumiiniseosten ainesosat. Tämä tutkimus antaa merkityksellistä tietoa LIBS-tekniikan mahdollisuuksista metallien alkuaineanalyysissä korkeissa lämpötiloissa sekä asianmukaisesta kokoonpanosta, jolla voidaan toimia turvallisesti äärimmäisissä lämpötilaolosuhteissa.

Johdanto

Laser indusoitu atomiemissiospektroskopia (LIBS) on kehittynyt nopeasti analyysitekniikkana kolmen viime vuosikymmenen aikana. Tekniikassa käytetään matalaenergiisiä pulssilasereita (tyypillisesti kymmeniä tai satoja mJ pulssia kohti) ja fokuointilinssiä plasman tuottamiseen, joka höyrystää pienen määrän näytettä. Osa plasman valosta kerätään talteen ja ohjataan kuituoptiikan avulla spektrometriin. Spektrometri hajottaa plasmassa olevien virittyneiden atomien, ionien ja yksinkertaisten molekyylien lähettämän valon, detektori tallentaa emissiosignaalit ja elektroniikka huolehtii tulosten digitalisoinnista ja näyttämisestä. LIBS on houkutteleva tekniikka verrattuna moniin muihin alkuaineanalyysityyppeihin, koska LIBS-mittauksen suorittamiseen tarvittavan laitteen perustaminen on hyvin yksinkertaista. Näytteeseen, joka voi olla kaasu, neste, aerosoli tai kiinteä aine, kohdistetaan vain laserpulssi mikroplasman muodostamiseksi ja emittoituneen spektrin avulla määritetään näytteen alkuainepitoisuudet. [4]

Satakunnan alue on erikoistunut tuottamaan korkean teknologian metalleja, kuten kuparia, nikkeliä, kultaa ja hopeaa, sekä jalostamaan metallituotteita ja kemikaaleja, kuten suprajohhteita, kestopagneetteja ja akkumateriaaleja. Laadukkaan metallinvalmistuksen saavuttaminen edellyttää

tehokasta prosessinhallintaa. Kierrätettyjen raaka-aineiden lisääntyvä käyttö tuo uusia haasteita tuotantoprosessien seurantaan ja ohjaukseen. Tällä alalla sulan metallin analysointi spektroskopian avulla on yhä tärkeämpää. Tämän tekniikan avulla voidaan havaita varhaisessa vaiheessa epäpuhtaudet syötemateriaalissa jo ennen kuin se yhdistetään suurempiin määriin sulaa metallia. Tehostettu prosessinvalvonta mahdollistaa kierrätysmateriaalien käytön entistä suuremmassa määrin, mikä parantaa lopputuotteiden ekologista kestävyyttä että laatua.

RoboAI Green pyrkii SUMEA-hankkeensa kautta asemoimaan Satakunnan teollisuusalueen yritykset sekä kansallisiksi että globaaleiksi johtaviksi yrityksiksi korkean teknologian metallien kierrätyksessä ja jalostuksessa.

Mittaukset

Koejärjestelyt

Näytteitä säteilytettiin 1064 nm:n Nd:YAG-salamalamppu laserilla, jonka nimellisteho oli 25 mJ pulssia kohti ja pulssin kesto alle 4 ns. Laseria ohjattiin Avantes StarLine AvaSpec-ULS4096CL-EVO spektrometrin digitaalisen IO-portin ja AvaSoft-ohjelmiston kautta, jolla laserin pulssitus synkronoitiin ja spektrin kerääminen aloitettiin.

Käytimme alumiininäytteiden sulattamiseen Graficarbon GF 1100 ND05 -sähköuunia. Tämä uuni valittiin sen kompaktin koon ja yläosastaan avattavan kannen vuoksi, jolloin laser ja keräysoptiikka pääsevät suoraan käsiksi sulaan näytteeseen.

Käyttämällä alumiiniprofiilista tehtyä kehystä, voimme asentaa laserin ja keräysoptiikan uunin yläpuolelle tukevalla liitoksella ja kulmalla siten, että uunin lämpö ei vahingoita laserin tarkennuslinssiä tai spektrometrin keräysoptiikan linsejä.



Kuva 3-1 Kuva SUMEA-asetelmasta, jossa näkyvät laser, keräysoptiikka ja uuni.

Taulukko 3-A LIBS-laitteen osat

Laser	
Tyyppi	Kigre MK367
Aallonpituus	1064nm
Pulssin kesto	< 4ns
Pulssin energia (nimellinen)	25 mJ
Toistonopeus	1 Hz
Optiikka	
Tarkennuslinssin materiaali	UV-luokan sulatettu piidioksidi
Kvantamislinssin materiaali	UV-luokan sulatettu piidioksidi
Tunnistusjärjestelmä	
Spektrometri	Avantes StarLine AvaSpec-ULS4096CL-EVO
Aallonpituusalue	190-450 nm
Rako	10 μ m
Hila	1200 viivaa/mm
Kenno	Hamamatsu S13496
Integrintiaika	0,1ms
Uuni	
Malli	GF 1100 ND05
Maksimilämpötila	1120°C

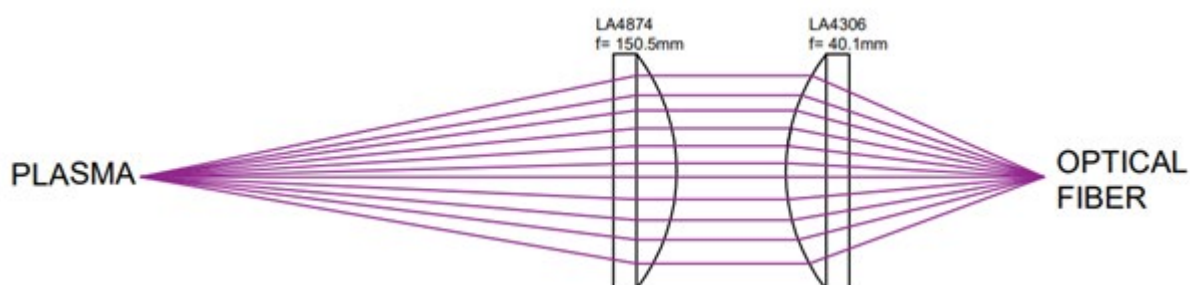
Taulukko 3-B Laserin ja spektroskoopin asetukset.

Laserasetukset	Spektrometrin asetukset
Dioditaajuus: 1 Hz	Integrintiaika: 20 μ s
Pulssit laukaistu: 100	Integrintiviive: 36190 μ s
	Keskiarvoistus: 1
	Laukaisutila: Sisäinen
	Dynaaminen taustakohinan korjaus: Käytössä

Optinen järjestelmä

Tällä LIBS-asetelmalla kehitämme sulan metallin analysointia, ja on tärkeää sijoittaa kuitukimppu turvalliselle etäisyydelle. Tämä varotoimi on tarpeen, koska tämän tyyppisissä mittauksissa käytetään korkeita lämpötiloja. Jotta kaikki aselman komponentit voidaan suojata mahdollisilta lämpöaurioilta tai sulan materiaalin roiskeilta, kuitukimppu ja muut komponentit on pidettävä turvallisesta etäisyyden päässä sekä sulasta näytteestä että uunista, jota käytetään näytteen sulattamiseen. Tätä varten tarvitaan optinen linssijärjestelmä. Saadaksemme viitteitä ja tietääksemme, miten se tehdään, tutkimme eri artikkeleita seuraavasti. [9] [10]

Kuten kuvassa 3-2 on esitetty, käytimme Ø1" UV Fused Silica Plano-Convex Lens, päällystämätöntä linssiä, jonka polttoväli muodostettuun plasmaan on 150mm etäisyydellä ja sitten käytimme Ø1" UV Fused Silica Plano-Convex Lens, päällystämätön linssiä 40mm:n polttovälillä tarkentaaksemme säteen kuitukimppuun.



Kuva 3-2 Esimerkki siitä, miten linssit sijoitettiin, jotta kuitukimppu voitiin sijoittaa etäälle plasmasta.

Näytteet

Tässä tutkimuksessa käytettiin neljää eri alumiiniseosta, joiden pitoisuudet on esitetty seuraavissa taulukoissa 3-C, 3-D, 3-E ja 3-F:

Taulukko 3-C EN AW 6082

Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Zn	Ti	Muut yksittäin	Muut yhteensä
0,70-1,30	max. 0,50	max. 0,10	0,40-1,00	0,60-1,20	max. 0,25	max. 0,20	max. 0,10	max. 0,05	max. 0,15

Taulukko 3-D EN AW 2011

Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Zn	Bi	Pb	Muut yksittäin	Muut yhteensä
0,70	0,7	5,0-6,0	-	-	0,30	0,20-0,60	0,20-0,39	max. 0,05	max. 0,15

Taulukko 3-E EN AW 7075

Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Zn	Ti	Huom.	Muut yksittäin	Muut yhteensä
0,40	0,50	1,2-2,0	0,30	2,1-2,9	0,18-0,28	5,1-6,1	0,20	max. 0,25 Zr+Ti	max. 0,05	max. 0,15

Taulukko 3-F EN AW 5083

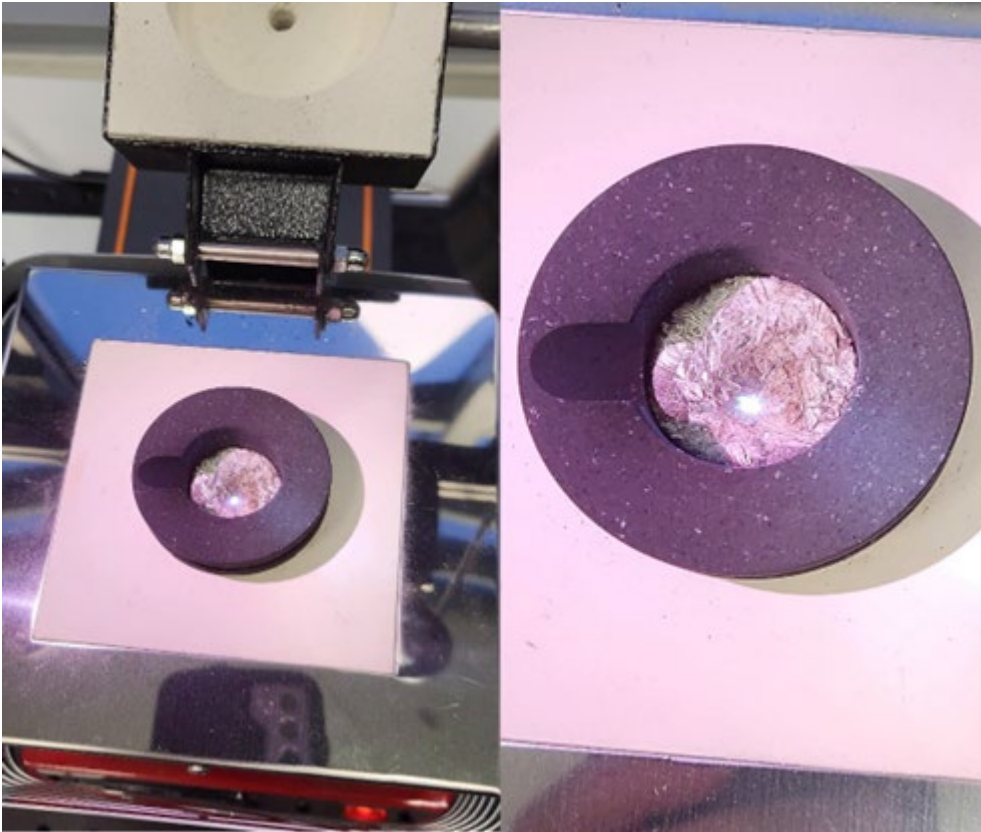
Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Zn	Ti	Muut yksittäin	Muut yhteensä
0,40	0,40	0,10	0,40-1,00	4,0-4,9	0,05-0,25	0,25	0,15	Max. 0,05	max. 0,15

Valitsimme nämä neljä seosta seosaineiden erilaisten pitoisuuksien vuoksi, jotta voimme nähdä myös muiden alkuaineiden piikit saaduissa spektreissä ja tunnistaa ne.

Mittausmenetelmä

Näytteet olivat halkaisijaltaan 20 mm:n ja pituudeltaan 3000 mm:n sylinterimäisiä tankoja. Ne leikattiin paloiksi, jotta ne mahtuivat uuniin laitettaviin upokkaisiin. Asetimme uunin 750 °C:n lämpötilaan varmistaaksemme, että näytteet sulivat kokonaan, sillä näiden seosten sulamispiste on noin 600 °C:ssa. Kun näytteet sulivat, lisäsimme tarvittaessa lisää pieniä näytekappaleita, jotta saimme optisen keräinjärjestelmän ja laserjärjestelmän polttovälin optimaalisen pituuden sulaan näytteeseen, jonka olimme aiemmin laskeneet kiinteällä näytteellä parhaan signaalin saamiseksi.

Kun näyte oli täysin sulanut, laser suunnattiin sulan metallin pintaan 200 mm:n etäisyydeltä ja energiaa säädettiin siten, että varmistettiin tehokas ablaatio ja vakaan plasman muodostuminen aiheuttamatta liiallista metallin hajoamista. Laseria ammuttiin 100 laukauksen kierroksina 1 Hz:n taajuudella. Plasman lähettämä signaali kerättiin ja analysoitiin spektrometrillä ja spektrien tarkasteluun sekä tulosten tallentamiseen käytettiin Avantes-ohjelmistoa.



Kuva 3-3 Kuva upokkaasta, jossa on sulanut alumiiniseosnäyte ja pinnalla laserin tuottaman ablaation muodostama plasma.

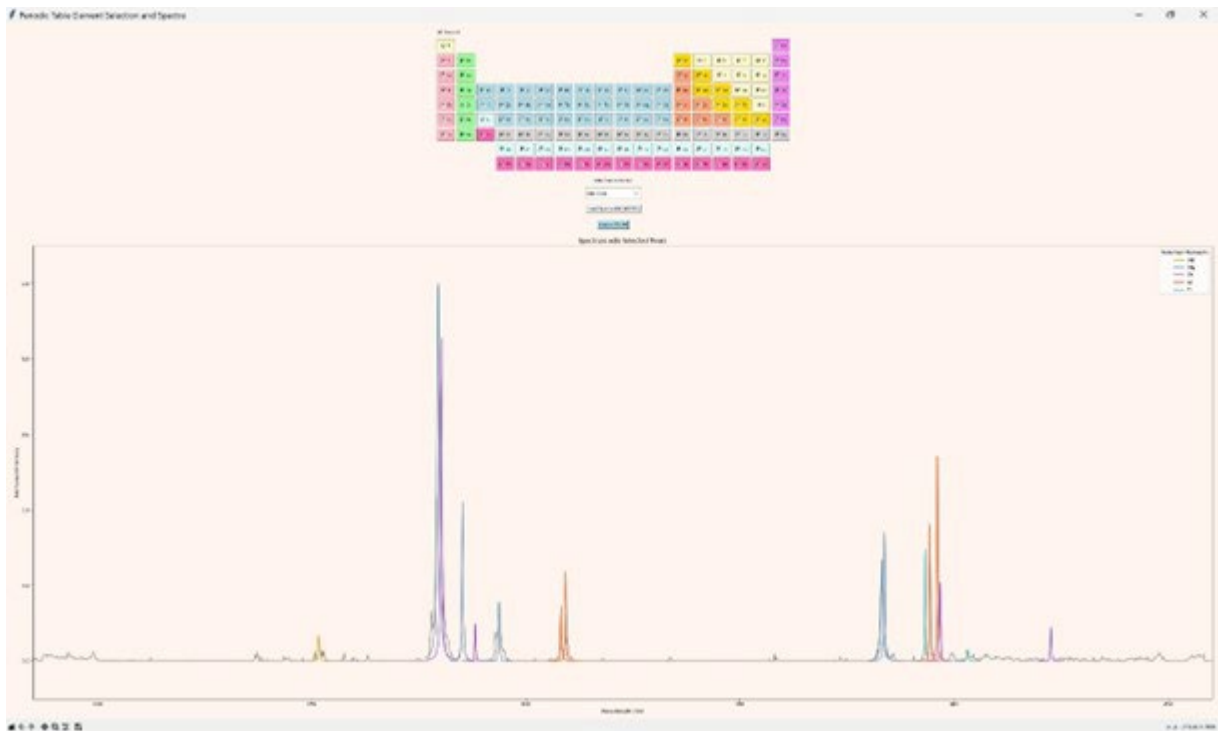
Mittausdatan käsittely

Raakaspektrit analysoitiin tässä hankkeessa kehitetyllä erikoisohjelmistolla. Kun spektri oli siirretty ohjelmistoon, se esikäsiteltiin kolmessa vaiheessa:

- **Tasointi:** Kohinan vähentämiseksi käytettiin Gaussin suodatinta.
- **Lähtötason korjaus:** Perusviivaa korjattiin käyttämällä polynomin sovituksen ja vuorottelevien pienimpien neliöiden (ALS) menetelmien yhdistelmää, jonka tuloksena saatiin keskiarvoistettu perusviiva.
- **Normalisointi:** Näin varmistetaan, että mittaukset ovat keskenään yhdenmukaisia.

Näillä vaiheilla varmistetaan, että spektrit valmistellaan tarkkaa ja luotettavaa analyysia varten.

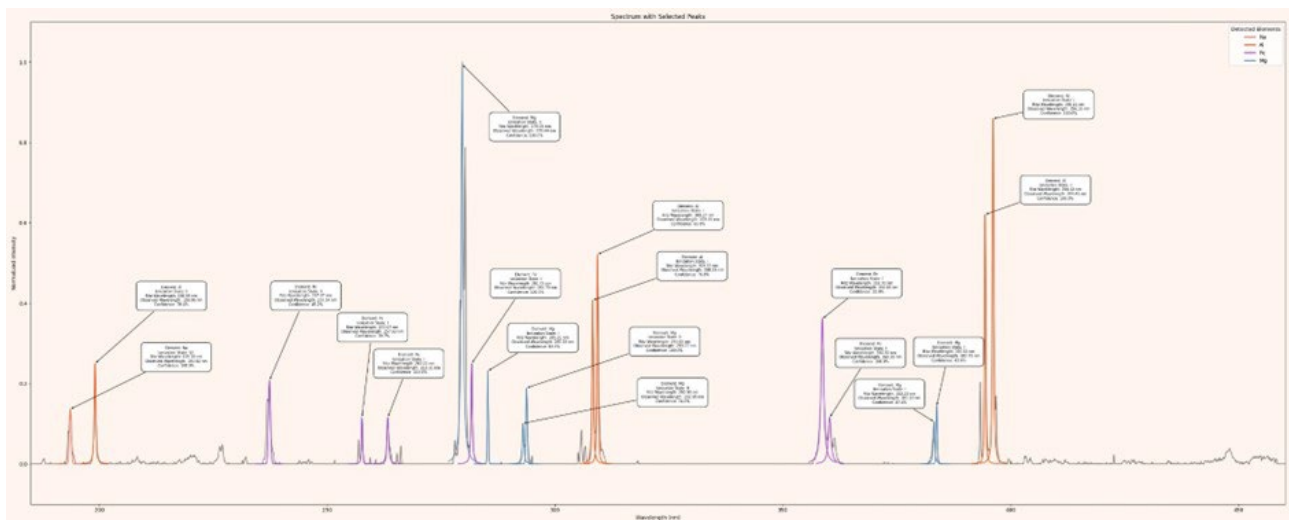
Esikäsiteltyjen spektrien piikit tunnistetaan ja sovitetaan Voigt-profiilin avulla. Tämän jälkeen elementit määritetään käyttämällä painotettua pisteytysjärjestelmää, jossa otetaan huomioon siirtymätodennäköisyydet, tilastolliset painot, havaitun ja kandidaattiaallonpituuden välinen etäisyys, viivatyypin, viivan voimakkuus ja elementtikohtainen paino. Lopullista pistemäärää säädetään rankaisemalla sovitusvirheistä ja palkitsemalla ehdokkaita, joilla on useita havaittuja piikkejä.



Kuva 3-4 Näyttökuva mittausohjelmistosta

Tulokset

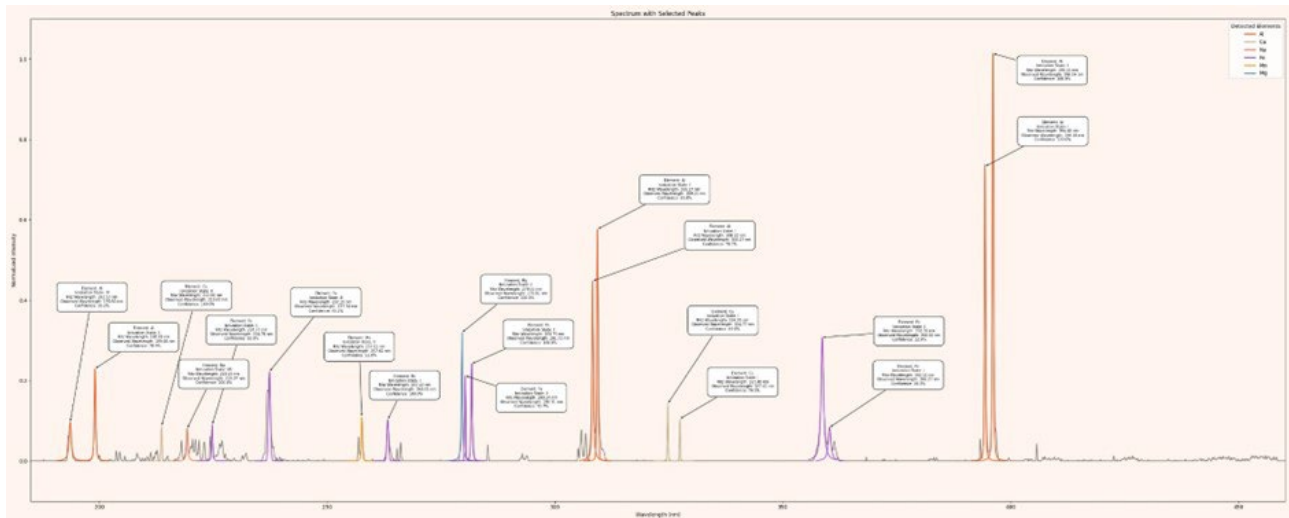
Tässä jaksossa tarkastellaan saatuja tuloksia ja keskustellaan niistä lyhyesti. Alla olevissa kuvissa 3-5, 3-6, 3-7 ja 3-8 esitetään kunkin analysoidun alumiiniseoksen keskimääräiset spektrit:



Kuva 3-5 Näytteen EN AW 6082 spektri

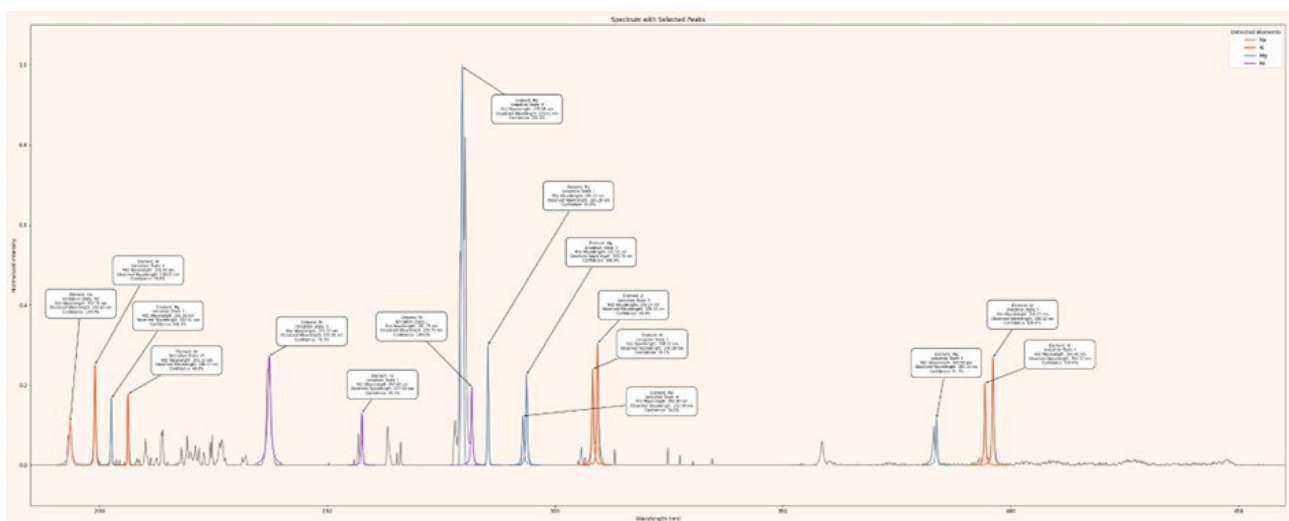
EN AW 6082 -seos koostuu pääasiassa Al:sta, mutta siinä on myös pieniä määriä muita alkuaineita, joista Mg:tä ja Si:tä on eniten. Spektristä nähdään, että Al:iin ja Mg:hen liittyvät viivat erottuvat, Si-

viivoja ei pystytty havaitsemaan. Myös Fe-viivat näkyvät seoksessa, mutta ne ovat vähäisiä, koska niiden pitoisuus on pieni.



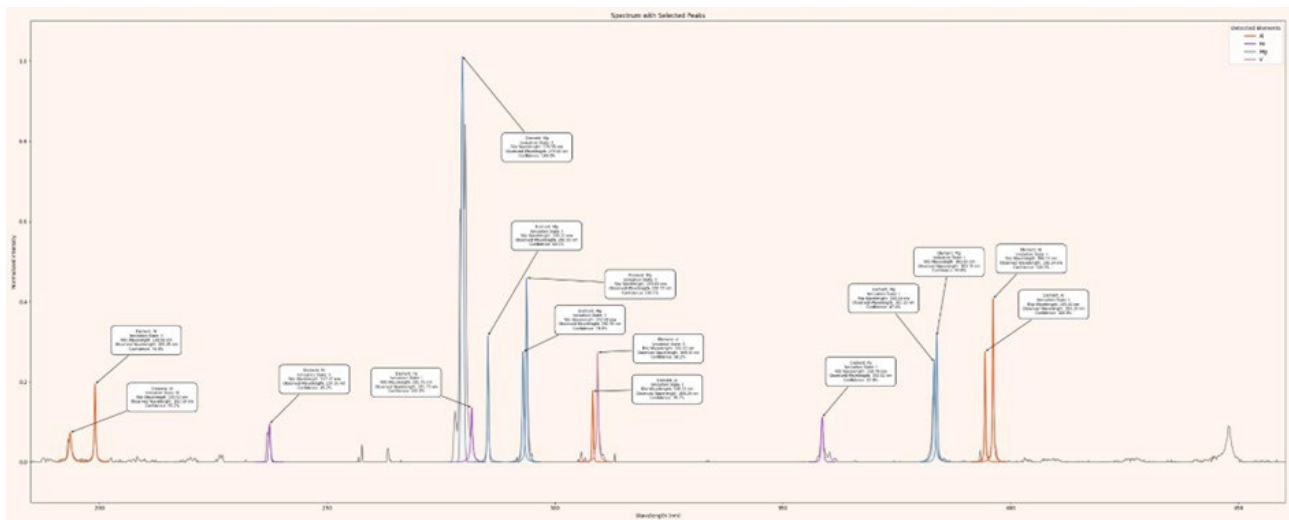
Kuva 3-6 Näytteen EN AW2011 spektri

Näyte EN AW2011 on alumiiniseos, jossa on korkea kuparipitoisuus. Spektrissä näkyy voimakkaita viivoja, jotka vastaavat Al:ta ja Cu:ta, ja lisäksi voidaan nähdä Fe:n jäämiin liittyviä viivoja.



Kuva 3-7 Näytteen EN AW7075 spektri

Näyte EN AW7075 sisältää Zn:ää, mutta emme pysty havaitsemaan sitä spektrissämme. Voimme nähdä, että Mg-viivat ovat selvemmin näkyvissä, koska jopa alhaisissa pitoisuuksissa joillakin niiden viivoilla on suuri intensiteetti. Myös Fe:n jäljet näkyvät.



Kuva 3-8 Näytteen EN AW 5083 spektri

EN AW5083:ssa Mg on tärkein seosaine. Mg-viivat näkyvät selvästi Al:n viivojen ohella. Myös Fe:n jälkiä esiintyy.

Yllä esitetyt spektrit ovat esitetty suurempina liitteissä 1-4.

Johtopäätelmät

Tämän kokeen avulla olemme voineet nähdä, että LIBS-mittaukset pidemmällä etäisyydellä näytteestä ovat toteuttamiskelpoisia, jotta vältetään mahdolliset vauriot, joita saavutetut korkeat lämpötilat voivat aiheuttaa laitteistolle. Olemme kuitenkin kohdanneet myös joitakin rajoituksia. Koska käytetty laser oli vanha ja sen teho oli rajallinen, pulssien taajuus ja energia olivat epä johdonmukaisia, mikä esti yhtenäisten spektrien saamisen, ja tämä vähensi herkkyyttä havaita alkuaineita pieninä pitoisuuksina. Toisaalta näytteiden pinnalle fuusioprosessin aikana muodostuneet epätasaisuudet ja oksidit vaikuttivat materiaalin tasaiseen ablaatioon, mikä vaikeutti laadukkaan plasman tuottamista. Saattaa olla, että Ongelma oli suurimman Zn-pitoisuuden omaavan seoksen (EN-AW7075) mittaustuloksissa, joissa oksidien häiritsevän vaikutuksen vuoksi kyseistä elementtiä ei voitu havaita.

Näistä rajoituksista huolimatta pystyttiin tunnistamaan hallitsevat elementit eri analysoiduissa seoksissa, mikä vahvistaa LIBS:n potentiaalin alumiiniseosten karakterisoinnissa, mutta meidän tapauksessamme päivitys uudenaikaisempaan ja tehokkaampaan laserjärjestelmään olisi olennaisen tärkeää tietojen laadun ja toistettavuuden parantamiseksi tulevaisuudessa.

4 Modernit sulatot

Timo Santa-Nokki, FM, erityisasiantuntija

Johdanto

Kupari on tärkeä alkuaine vihreässä siirtymässä ja yhteiskunnan sähköistymisessä. Kuparin tärkein ominaisuus on tietenkin sähköjohtavuus, joka on toiseksi paras kaikista sähköä johtavista metalleista hopean jälkeen. Laajaan käyttöön soveltuvista metalleista ainoastaan alumiini, jonka sähköjohtavuus on puolet pienempi kuin kuparin, on kilpaileva vaihtoehto kuparille.

Kuparin toinen tärkeä ominaisuus on sen hyvä lämmönjohtavuus, mikä tulee esille perinteisten lämmönvaihtimien lisäksi myös sähkömoottoreissa, joissa moottorin ominaisuudet rajoittuvat pitkälti koneen lämpenemiseen ja korkeimpaan sallittuun käyttölämpötilaan. Korroosionkesto ja muokattavuus ovat myös kuparin hyviä ominaisuuksia.

Kuparin käyttö on lisääntynyt 2000-luvulle tultaessa noin 2–3% vuosittain. Vihreä siirtymä ja päästöttömän sähkön tuotanto tuulivoimalla on lisännyt kuparin kysyntää 2010-luvulta alkaen. Vielä suuremman kysynnän kasvun on aiheuttanut 2020-luvulta alkanut päästöttömän liikenteen suosiminen ja erityisesti sähköautojen käyttöönotto. Yhteiskunnan yhä jatkuva sähköistyminen tulee jatkamaan kuparin käytön lisääntymistä.

Kupariesiintymiä on kuitenkin eri puolilla maailmaa ja uusia esiintymä löytöjä tehdään jatkuvasti. Suuri osa siitä kuparista, joka tähän mennessä on kaivettu esiin, on yhä käytössä. Sitä on vain kierrätetty, puhdistettu ja mahdollisesti seostettu useita kertoja yhä uudelleen käytettäväksi. Kuparin kierrätys on ollut pitkään globaalia toimintaa ja samalla hyvällä tasolla raudan kierrätyksen kanssa. [11]

Kuparin valmistus

Kuparia on enimmäkseen sulfidi- tai oksidimalmeissa, joissa sitä on tyypillisesti vähemmän kuin 1 %. Louhitun malmin ensimmäinen käsittelyvaihe on murskaaminen ja jauhaminen. Haluttujen arvomineraalien irrottaminen voidaan seuraavassa vaiheessa toteuttaa vaahdotusprosessilla malmivesilietteestä.

Täten tuotetun kuparirikasteen arvometallipitoisuus on tyypillisesti suuruusluokkaa 20–30 %. Loppuosa rikasteesta on pääosin rikkiä, rautaa, piitä sekä muita alkuaineita. Sulfidimalmeista saatavien kuparirikasteiden käsittely Suomessa ja muissakin kuparisulatoissa tapahtuu Outokumpu Oy:n kehittämällä liekkisulatusmenetelmällä, joka pohjautuu rikasteiden palamislämmön

hyväksikäyttöön sulattamisessa. Rikki poltetaan rikkidioksidiksi, joka voidaan käyttää rikkihapon valmistamiseen.

Liekkisulatusuunista saatava kuparikivi jatkokäsitellään konverttereissa, jotka ovat lieriömäisiä, tiilivuorattuja, kääntyviä uuneja. Konverttereissa kuparisulasta poistetaan rautaa ja rikkiä puhaltamalla siihen runsashappista ilmaa. Konverttereista saatava raakakupari, ns. blister-kupari, sisältää noin 98 % kuparia. Anodiunikäsitteilyllä tästä poistetaan vielä rikkiä sekä happea ja näin saatu noin 99 % kupari valetaan anodikupariksi.

Jäljellä olevat epäpuhtaudet voidaan poistaa sulamenetelmällä lieskauunissa FRTP-kupariksi tai elektrolyyttisesti kuparikatodeiksi. Elektrolyttinen menetelmä soveltuu erityisesti korkean sähkönjohtavuuden omaavien kuparituotteiden valmistamiseen.

Elektrolyysissä anodien kupari liukenee happamassa kuparisulfaattiliuoksessa sähkövirran vaikutuksesta ja tarttuu puhtaasta kuparista valmistettuun katodisiemenlevylle. Näin saatujen katodien kuparipitoisuus on tyypillisesti vähintään 99,90 % Elektrolyysissä saadaan talteen myös anodikuparien sisältämät jalometallit, jotka saostuvat anodiliejuun elektrolyysialtaan pohjalle.

Kuparituotteita valmistavissa laitoksissa käytetään raaka-aineena malmista saatavan kuparin ohella puhdistettua kuparimetalliromua. Kupariromu sulatetaan yhdessä muun raaka-aineen kanssa ja seostetaan halutuilla lisäaineilla valmistettavan kuparituotteen ja -laadun mukaan. Erittäin puhtaiden kuparituotteiden valmistuksessa ei voida kuitenkaan hyödyntää romukuparia, koska sen sisältämät epäpuhtaudet ja seosaineet ylittäisivät puhtaalle kuparille asetut rajat, jotka ovat esimerkiksi Bolidenin valmistamalle puhtaalle katodikuparille 50 ppm epäpuhtauksien määränä. Tässä tapauksessa kupariromu pitää kierrättää kuparin jalostuslaitoksen kautta elektrolyysiprosessiin, mikä on tietysti enemmän energiaa kuluttava kuin suoraan kuparivaluprosessin kautta kierrättäminen. [11] [12]

Modernit sulatot

Boliden Harjavalta

Boliden on ruotsalainen kaivos- ja metalliteollisuusyhtiö, jolla on kuparin jalostukseen erikoistuneet sulatot Suomessa Harjavallassa ja Ruotsissa Rönnskär:ssä. Bergöen sulatto on erikoistunut lyijyn kierrätykseen. Kokkolan ja Oddan sulatot ovat taas erikoistuneet sinkin jalostukseen. Kuvassa 4-1 on esitetty Bolidenin kaikki sulatot, kaivokset ja toimipaikat. [13]



Kuva 4-1 Bolidenin sulatot, kaivokset ja toimipaikat [13]

Historia

Outokumpu Oy:n kuparisulatto aloitti toimintansa 1936 Imatralla, mutta se siirrettiin Harjavaltaan nykyiselle paikalle 1944. Outokumpu Oy:n kehittämä liekkisulatusprosessi otettiin kuparisulatossa käyttöön 1949. Vuonna 2004 Harjavallan kuparisulatto liittyi osaksi Boliden konsernia. [14]

Tuotanto

Harjavallan kuparisulattolle kuparirikaste tulee sekä Bolidenin omista että ulkopuolisista kaivoksista. Bolidenin omista kaivoksista Kevitsa on ollut merkittävin Harjavallan kuparisulaton raaka-ainetoimittaja. Kevitsasta louhitun malmin metallipitoisuudet ovat olleet keskimäärin: Cu 3275 ppm, Ni 2088 ppm, Co 100 ppm, Au 124 ppm, Pd 165 ppm ja Pt 269 ppm. Kaivoksen tuottamaan rikasteeseen, jossa Cu ja Ni pitoisuudet ovat olleet 25,1% ja 9,0%, on saatu talteen: Cu 90 %, Ni 66 %, Co 64 %, Au 54 %, Pd 66 % ja Pt 55% malmin sisältämistä metalleista.

Kuparirikasteen kuparipitoisuus on tyypillisesti 20–30 %. Sulaton vuosittain käsittelemän rikasteen määrä on noin 550 ktn, vaihdelleen viimeisen kymmenen vuoden aikana noin välillä 500-600 ktn. Sulatto hyödyntää myös toissijaisia raaka-ainelähteitä noin 26 ktn verran vuosittain, mikä vastaa noin 4,5 % sulaton käyttämästä raaka-aineesta. Toissijaisen kierrätysmateriaalien vaihteluväli on ollut noin 20-30 ktn vuodessa.

Harjavallassa valetut kuparianodit kuljetaan vielä Bolidenin Porin elektrolyysilaitokselle jatkojalostettavaksi. Boliden Harjavallan kuparisulatto valmistaa vuosittain noin 134 ktn puhdasta katodikuparia, jonka kuparipitoisuus on 99,998 % tai suurempi, sekä noin 30 ktn nikkelikiveä, joka sisältää noin 50 % nikkeliä. Kuparin sulatuksessa talteen otettu rikki jalostetaan rikkihapoksi, jonka vuosittainen tuotantomäärä on noin 685 ktn. Elektrolyysiprosessissa saadaan talteen myös jalometalleja. Kullan ja hopean osalta vuosittaiset tuotantomäärät ovat olleet viimeisen kymmenen vuoden aikana noin 5,3 tn ja 82,3 tn. Samalla on saatu talteen myös palladiumia ja platinaa sisältää palladiumrikastetta 2,8 tn vuosittain. [15]

Prosessi

Raaka-aineen sulatus tapahtuu Harjavallassa liekkisulatusprosessilla, jossa hyödynnetään rikin ja raudan hapettumisreaktion luovuttama lämpö. Liekkisulatusuuniin muodostuu päälimmäiseksi kuonakerros ja sen alle kuparikivikerros, jonka kuparipitoisuus on noin 64 %.

Syntynyt kuparikivi siirretään konvertteriuuniin, jossa siitä erotetaan mm. rautaa, rikkiä ja muita epäpuhtauksia runsashappisen ilmavirran avulla. Konvertteriin voidaan lisätä myös kuparista kierrätysmetallia. Konvertteri uunista saadaan kuparikiven hapettamisen jälkeen noin 98 % raakakupari.

Raakakupari käsitellään tämän jälkeen anodiunissa happipitoisuuden pienentämiseksi ja valetaan kuparianodilevyiksi, joiden kuparipitoisuus on noin 99 %. Elektrolyysiprosessissa anodilevyillä oleva kupari liukenee happamaan sulfaattiliuokseen ja siirtyy sähkökentän vaikutuksesta katodilevyille. Muodostuvien kuparikatodilevyjen kuparipitoisuus on yli 99,998 %. Elektrolyysiprosessi kuparianodilevyistä irtoaa myös jalometalleja, kuten Au, Ag, Pt ja Pd, jotka saostuvat elektrolyysialtaan pohjalle. [11] [14]

Boliden Rönnskär

Historia

Rönnskärin sulatto valmistui vuonna 1930 käsittelemään erityisesti Bolidenin alueelta löydettyä malmia. Sulaton suunnittelu vaiheessa 1920-luvun lopulla oli maailmassa vain kaksi sulattoa, jotka pystyivät käsittelemään runsaasti arseenia sisältävää Boliden-malmia. Vuonna 1933 rakennettiin jalometallitehdas ottamaan talteen kuparimalmin sisältämiä jalometalleja, kuten kultaa ja hopeaa. Vuonna 1976 Rönnskärissä otettiin käyttöön maailman ensimmäinen Kaldon-prosessiin perustuva lyijytehdas hyödyntämään kuparisulaton jäännöstuotteita. Vuonna 1980 aloitettiin elektroniikkaromun kierrätys. Kaldon-prosessi on osoittautunut erittäin joustavaksi ja hyvin soveltuvaksi erilaisille sulatusmateriaaleille. Prosessilla on myös ollut huomattavia ympäristöetuja.

Vuonna 2012 avattiin uusi elektronikkaromun kierrätyslaitos, mikä samalla vahvisti Bolidenin asemaa johtavana elektronikkaromun käsittelijänä. [16] [17]

Tuotanto

Boliden Rönnskärin sulatto on maailman johtava elektronikkaromun kierrättäjä ja yksi maailman tehokkaimmista kuparisulatoista. Rönnskärin sulatto on Bolidenin suurin tuotantoyksikkö.

Kupari- ja lyijyrikasteet tulevat Rönnskäriin Bolidenin sekä omilta että ulkopuolisilta kaivoksilta. Bolidenin omista kaivoksista Aitik on merkittävin Rönnskärin raaka-aine toimittaja. Aitikista louhitun malmin metallipitoisuudet ovat olleet keskimäärin: Cu 2290 ppm, Au 113 ppm ja Ag 1526 ppm. Kaivoksen tuottamaan rikasteeseen, jossa Cu pitoisuus on ollut 24,2 %, on saatu talteen: Cu 89 %, Au 56 % ja Ag 75 % malmin sisältämistä metalleista.

Rönnskärin sulaton vuosittain käsittelemän rikasteen määrä on noin 650 ktn, vaihdelleen viimeisen kymmenen vuoden aikana noin välillä 600-700 ktn. Sulatto hyödyntää myös toissijaisia raaka-ainelähteitä noin 168 ktn verran vuosittain, mikä vastaa noin 20,5 % sulaton käyttämästä raaka-aineesta. Toissijaisen kierrätysmateriaalien vaihteluväli on ollut noin 140-180 ktn vuodessa. Tästä toissijaisesta raaka-aineesta noin 79 kt on peräisin elektronikkaromusta, mikä vastaa noin 9,7 % koko kuparisulaton raaka-ainemäärästä. Kuvassa 4-2 on esitetty piirikorttijakeen käsittelyä Rönnskärin laitoksella.



Kuva 4-2 Piirikorttijakeen käsittelyä Boliden Rönnskärin sulatolla [16]

Boliden Harjavaltaan verrattuna Rönnskärin sulatolla käytetään huomattavasti enemmän toissijaisia raaka-ainelähteitä. Suhteellinen ero on lähes viisinkertainen.

Taulukossa 4-A on esitetty tyypillisen matkapuhelimista tehdyn piirilevymurskan sisältämiä metallipitoisuuksia sekä vastaavien metallien maailman markkinahinta. Piirilevyjen metallipitoisuus voi vaihdella 30-40 % välillä ja arvometallien osuus voi olla alle 0,1 % piirilevyjakeen painosta, mutta niiden arvo voi olla jopa 80 % koko jakeen arvosta. Kuparisulaton kannalta on huomattavaa, että piirikorttijakeen kuparipitoisuus on noin 10 %-yksikköä pienempi kuin tyypillisessä kaivostuotannon rikasteessa. [18]

Taulukko 4-A Matkapuhelimien piirilevymurskan metallipitoisuudet ja arvo [18]

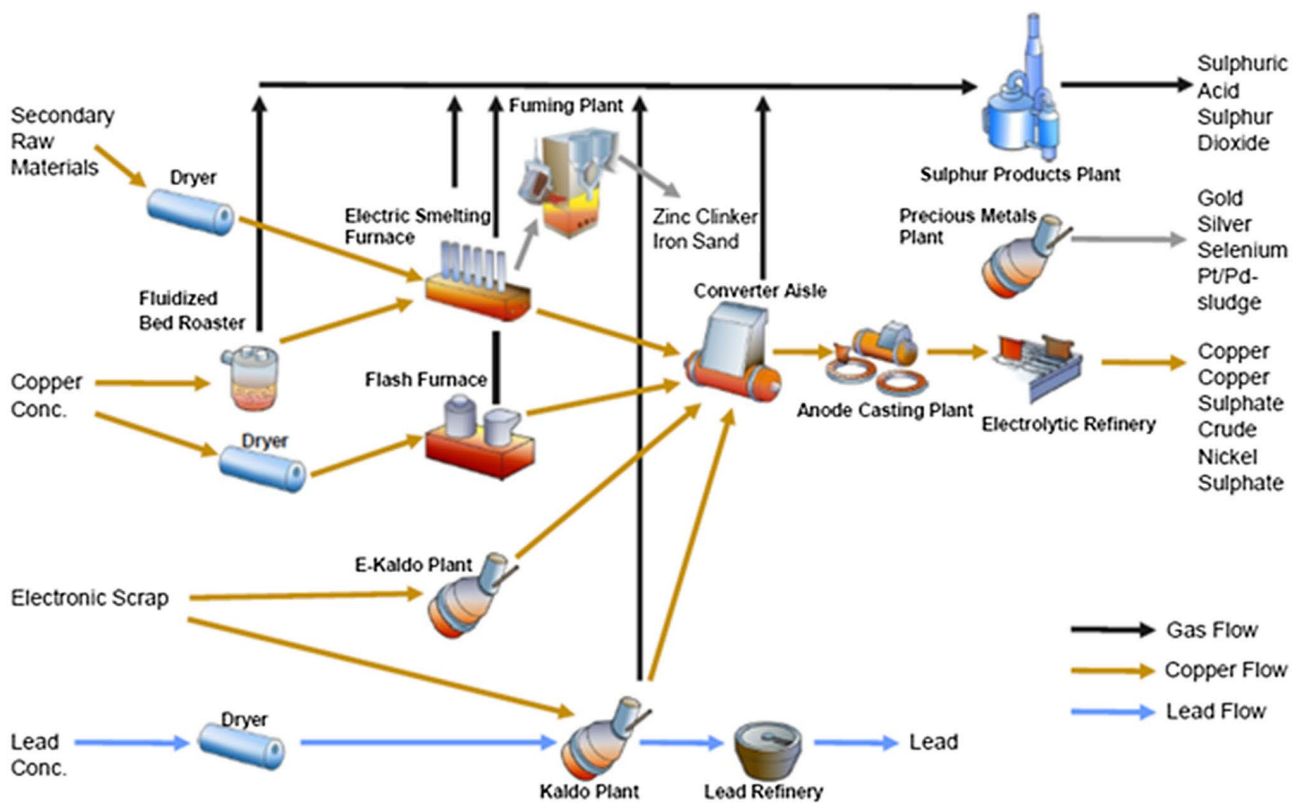
Alkuaine	Pitoisuus	Pitoisuus	Arvo jakeessa	Markkinahinta	Osuus arvosta
	mg /kg	%	€/t	€/kg	%
Kulta (Au)	700 ± 300	0,07 %	26 390 €	37 700 €	83,4 %
Palladium (Pd)	180 ± 12	0,02 %	3 496 €	19 420 €	11,1 %
Platina (Pt)	3,3 ± 0,5	0,00 %	100 €	30 300 €	0,3 %
Hopea (Ag)	1200 ± 140	0,12 %	648 €	540 €	2,0 %
Kupari (Cu)	163000 ± 12000	16,30 %	673 €	4,13 €	2,1 %
Koboltti (Co)	140 ± 60	0,01 %	3 €	23,60 €	0,0 %
Nikkeli (Ni)	20000 ± 8000	2,00 %	174 €	8,70 €	0,6 %
Tina (Sn)	9000 ± 3000	0,90 %	152 €	16,90 €	0,5 %
Yhteensä		19,42 %	31 636 €		

Kesäkuussa 2023 Rönnskärissä tapahtui tulipalo-onnettomuus, jonka vuoksi kuparisulatto on nyt valmistanut anodikuparia aiemmin valmistetun ja puhtaamman katodikuparin sijaan.

Rönnskärin kuparisulatto on aiemmin valmistanut vuosittain noin 216 ktn katodikuparia, mutta vuonna 2023 kuparin tuotanto jäi vain 96 ktn:iin. Kullan ja hopean osalta vuosittaiset tuotantomäärät ovat olleet viimeisen kymmenen vuoden aikana noin 12,6 tn ja 472,3 tn. [15]

Prosessi

Kuvassa 4-3 on esitetty Boliden Rönnskärin tuotantoprosessikaaviota. Harjavallan kuparisulattoon verrattuna elektroniikkaromulle ja lyijyrikasteille käytetään Kaldo-prosessia liekkisulatusuunin sijaan.



Kuva 4-3 Boliden Rönnskärin sulaton prosessikaavio [19]

Rikkipitoisista sulfidimalmeista otetaan talteen rikkikaasut ja niistä jalostetaan rikkihappoa aivan kuten Harjavallassakin.

Konvertteriuunin on anodiunikäsittely ja kuparianodilevyjen valu sekä elektrolyyttinen puhdistus katodikupariksi aivan kuten Harjavallankin laitoksella. [19]

Aurubis Hampuri

Aurubis on Euroopan suurin kuparintuottaja ja yksi maailman johtavista kuparin kierrättäjistä. Porin kuparipuistossa Aurubiksella on integroitu kuparivalssaamo ja -valimo, jossa valmistetaan tuotteita mm. sähköautoihin ja tuulivoimaloihin. [20]

Aurubis Hampurin kuparisulattoa pidetään yleisesti erittäin modernina laitoksena. Sulatto sijaitsee aivan Hampurin kaupungin ytimessä ja on siksi joutunut panostamaan merkittävästä ympäristövaikutusten minimointiin ja puhtaaseen, vähäpäästöiseen teknologiaan.

Sulatus- ja jalostuslaitokset vaativat jatkuvaa ylläpitoa sekä päivitys- ja kehitystyötä pysyäkseen kaupallisesti kannattavina. Eurooppalaisilla laitoksilla saattaa olla myös suurimmat vastuut ympäristöstä, hiilidioksidipäästöistä ja yhteiskuntavastuusta. Uusimmat sulatot maailmalla eivät välttämättä käytä uusinta ja moderneinta ympäristöteknologiaa.

Elokuussa 2023 Metso Oyj ja Aurubis AG ilmoittivat päätöksestä investoida anodiuneihin, jotka hyödyntävät vetyä pelkistysprosessissa. Anodiunit asennetaan yrityksen Hampurin kuparisulatolle

Saksaan. Anodikuparin jalostusprosessissa tullaan käyttämään Metson teknologiaa, joka koostuu vetyä hyödyntävistä Outotec-anodiuneista, poistokaasuhuvista ja lisälaitteista.

Aurubis arvioi, että uusi teknologia tulee tuomaan jopa 5 000 tonnin säästöt CO₂-päästöissä. Hampurin tehdas tulee olemaan yksi maailman ensimmäisistä kuparisulatoista, joka käyttää vetyä maakaasun sijasta anodiuniensa pelkistysprosessissa. Muutokset Hampurin tehtaalla toteutetaan osana keväälle 2024 suunniteltua tehtaan rutiinihuoltoseisokkia. [21] [22]

Uusimmat sulatot

PT Amman Mineral Industri (AMIN)

PT Amman Mineral Industri on toinen Indonesiaan rakenteilla oleva kuparisulatto. Sulaton tuotantomäärä tulee olemaan 220 ktn katodikuparia, mikä on yli 60 % suurempi kuin esimerkiksi Boliden Harjavallan tuotanto. Raaka-aine 90 0ktn kuparirikastetta tulee Batu Hijau kaivokselta.

Non-Ferrous Metal Industry's Foreign Engineering and Construction Co Ltd:n (NFC) toimii laitoksen pääurakoitsijana. NFC hankkii projektin teknologian ja patentoidut laitteet merkittäviltä laitevalmistajilta ympäri maailmaa, kuten kiinalaiselta NERIN & Yanggu sulatus- ja konvertteriteknikan, yhdysvaltalaiselta MECS:ltä kaasunpuhdistus- ja rikkihappolaitokset, Kumera & Metso-Outotec:ltä anodiunit ja valupyörät. [23] [24]

PT Freeport Indonesia (PTFI)

PT Freeport Indonesia kuparisulaton on tarkoitus olla täydessä käytössä vuoden 2024 lopussa. Sulaton on tarkoitus tuottaa 600 ktn katodikuparia vuodessa. Suunniteltu katodikuparin tuotanto on siis yli nelikertainen Boliden Harjavallan nykyiseen tuotantoon verrattuna. Sulatto perustuu Kennecott-Outotec:n kaksoisliekkiteknologiaan. Samaan aikaan laajennetaan PT Smelting Gresik sulattoa, jonka tuotantokapasiteetti on 300 ktn katodikuparia vuodessa. PT Smelting Gresik sulaton omistavat yhdessä Freeport Indonesia 40 % ja Mitsubishi 60 % ja sen teknologia perustuu Mitsubishin jatkuvaan prosessiin.

Uuden ja PT Smelting Gresik sulaton ansiosta PT Freeport Indonesian rikaste voidaan käsitellä 100%:sesti paikallisesti Itä-Javalla. [25]

Nanfang Nonferrous

Nanfang Nonferrous:n uusi kuparitehdas nostaa kuparin vuosituotannon 300 ktn:sta 700 ktn:iin. Uusi 400 ktn:n kuparisulatto sijaitsee Chongzuon kaupungissa Guangxin perfektuurissa. Uuden sulaton on tarkoitus olla tuotannossa vuoden 2024 puoliväliin mennessä. [26]

Metallien kierrätys ja alkuaineiden katoaminen

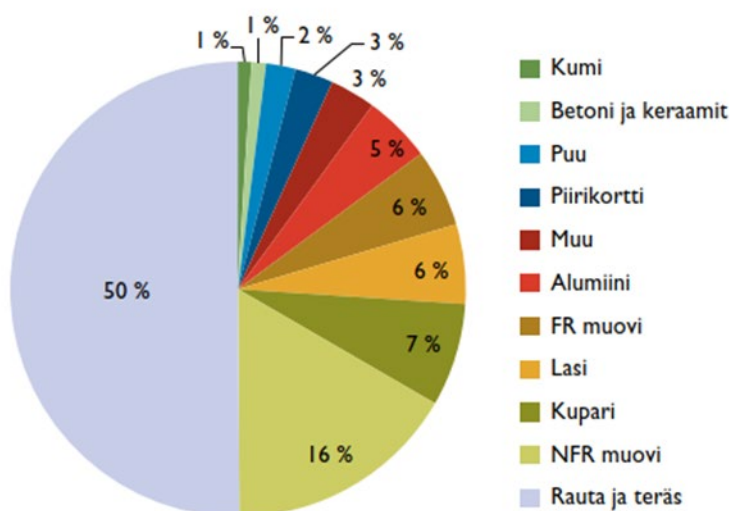
Hyvä sähkönjohtavuus on kuparin tärkein ominaisuus ja sitä käytetään paljon sähkölaiteissa. Helpon muokattavuuden ja pehmeiden vuoksi siitä voidaan valmistaa helposti muodoltaan erilaisia sähkönjohteita: putkia ja lankoja. Suurissa sähkönsiirtolinjoissa, joissa taipuisuudella tai johteen koolla ei ole merkitystä, käytetään kuitenkin useimmiten alumiinia halvemman hinnan vuoksi.

Kuvassa 4-4 on esitetty tyypillisen sähkö- ja elektroniikkaromun koostumusta. Kuvaajasta voidaan helposti havaita, että raudan ja teräksen osuus on erittäin merkittävä, puolet koko romun painosta. Toisaalta myös muoviosien osuus merkittävä, yhteensä noin 22 %. Tilavuusprosentteina muovin osuus vielä selvästi suurempi. Rautaan verrattuna muovin tiheys on noin kymmenkertaa pienempi.

SER-laitteiden kierrätyksessä ensimmäinen vaihe on tyypillisesti murskaus tai silppuaminen. Syntyneestä murskeesta erotellaan esimerkiksi kevyet materiaalit ilmavirran avulla ja ferromagneettiset rautaosat ja ei-ferromagneettiset materiaalit magneetti- ja pyörrevirtaerottimien avulla.

Kuparin osuus SER-jakeesta on vain 7 %. Osa tästä kupariromusta takertuu kuitenkin määrällisesti selvästi suuremman rautaromuun sekaan ja ajautuu raudan kierrätysprosesseihin. Kuparin osuus on kuitenkin selvästi pienempi kuin kaivosten toimittaman kuparirikasteen, jonka Cu-pitoisuus on Kevitsan ja Atikin rikasteissa on 25,1 % ja 24,2 %.

Osasta sähkö- ja elektroniikkalaitteita voidaan erottaa ns. piirilevyjake ennen laitteiden murskausta. Isoissa kodinkoneissa tämä on kallista käsityötä. Puhelimien ja kannettavien tietokoneiden osalta tämä voidaan automatisoida, koska elektroniikan määrä on merkittävä koko laitteen painosta. Aiemmin esitettyssä taulukossa A esitettiin matkapuhelimista kerätyn piirilevyjakeen koostumusta. Tässä kuparin osuus oli jo selvästi suurempi 16,3 % kuin keskimääräisessä SER-romussa, mutta kuitenkin yli kolmanneksen pienempi kuin tyypillisessä kuparirikasteessa. Kuparipitoisen romun kierrättämisen haasteena ovat myös metallipitoisuuksien suuret vaihtelut.



Kuva 4-4 SER-romun keskimääräinen koostumus [27]

Puhtaat kuparituotteet ja seokset voidaan kierrättää suoraan kuparivalimoissa uusien kuparituotteiden valmistamiseen. Erityisen puhtaan kuparin valmistamiseksi kierrätysmateriaali on kierrätettävä kuparisulatuksen ja elektrolyysiprosessin kautta riittävän puhtaan lopputuotteen saavuttamiseksi.

Maailmanlaajuisesti raudan kierrättäminen on kaikkein merkittävintä. Osa kuparituotteista ajautuukin metallienkierrätyksessä rautaromun sekaan ja terästuotteiden sulatusprosesseihin. Kupari liukenee sulaan rautaan ja esiintyy teräslopputuotteissa merkittävänä epäpuhtausmateriaalina. Tyypillisesti kierrätettävässä rautaromussa ei saisi olla yli 0,7 % kuparia. Valmiisiin terästuotteisiin kulkeutunut kupari katoaa kuparinkiertoprosessista. Terästuotteissa kupari toimii laatua heikentävänä epäpuhtautena ja raja-arvot ylittävien kuparipitoisuuksien pienentämiseksi terässulaton on lisättävä puhdasta rautaa raaka-aineen sekaan.

5 Kierrätysraaka-aineen käytön lisäämistä estävien tekijöiden tunnistaminen

Leena Nolvi, DI, lehtori

Timo Santa-Nokki, FM, erityisasiantuntija

Yrityshaastattelut

Kierrätysraaka-aineen käytön lisäämistä estävien tekijöiden tunnistamiseksi tehtiin useita vierailuja ja haastatteluja sulaa metallia käsitteleviin yrityksiin Satakunnassa (Boliden Harjavalta, Luvata Pori, Aurubis Finland Oy, Heikki Laiho Oy, Componenta Oy ja Ulefos Oy). Lisäksi keskustelimme Boliden Rönnskärin yksikön kanssa.

Boliden Harjavalta Oy

Harjavallan liekkisulatusuuni on parhaimmillaan primäärisen raaka-aineen käsittelyssä.

Elektroniikkaromukierrätysraaka-aineen mukana tulee mukana halogeeneja (klooripitoista raaka-ainetta) ja hiiltä, mikä hankaloittaa prosessin käyttöä. Elektroniikkaromun käyttö tuo mukanaan myös hiilidioksidipäästöjä, mitä pyritään pikemminkin pienentämään. Jos romun seasta poistettaisiin hiilidioksidipäästöjä aiheuttava muovi, tarvittaisiin prosessin ylläpitämiseen lisää ulkopuolista energiaa.

Kuparinvalmistusprosessissa liekkisulatusuunia seuraava konvertointi tehdään panosprosessina. Kemiallisen koostumuksen online-mittaamisesta voisi olla suurin hyöty, jos se saataisiin selville sulatusprosessin jälkeen ja ennen konvertteriuunia. Konvertteriproessissa kuparikiven joukosta poistetaan mm. rikkiä (S) ja rautaa (Fe), jolloin tuloksena saadaan 98% raakakuparia.

Myös rikkihappotehtaalla olisi tarvetta online-mittauksille. Kiinnostavia alkuaineita olisivat sulatolta tulevan kaasuvirran fluori, rikki ja happi. Rikistä: SO₂-pystytään mittaamaan online, mutta ei SO₃, joka olisi myös kiinnostava saada mitatuksi online.

Aurubis Finland Oy

Aurubiksella Porin teollisuuslaitoksessa primäärisen ja kierrätysraaka-aineen suhde on noin 50/50 %. Suuri osa käytetystä kierrätysraaka-aineesta on yrityksen sisäistä kiertoa.

Yritykselle on valikoitunut luotettavat kierrätysraaka-aineen toimittajat. Kierrätysraaka-aineilla on hyvä seuranta, jotta tiedetään tarkasti, kenen toimittajan kierrätysmateriaalit ovat käytössä. Vielä paremmalla kupariromun lajittelulla voisi olla mahdollista nostaa kierrätysromun määrää myös puhtaiden kuparien osalta. Myös kupariromun muodolla on merkitystä, mitä on mahdollista syöttää kuilu-uuniin. Prosessin kannalta tärkeiden alkuaineiden pitoisuudet liikkuvat ppm-tasolla.

Luvata Pori Oy

Luvata valmistaa erittäin puhtaan kuparin tuotteita, joten käytettävä kupariraaka-aine on pääosin puhdasta katodikuparia. Luvatalla käytettävä kierrätysmateriaali on kaikki yrityksen omaa sisäistä kiertoa ja muualta ei tule kierrätysmateriaalia prosessiin. Sisäisenkin kierrätysraaka-aineen käytössä epäpuhtauden rikastuvat prosessin myötä. Haasteena on muun muassa kierrätysmateriaaliastioista siirtyvä kontaminaatio.

Online-analyysiä hyödyntämällä voisi olla mahdollisuus prosessin ajamiseen sallitun epäpuhtauspitoisuuden ylärajalla.

Puhtaiden kuparien analyysitarkkuudet ovat niin korkeat, että puhtaan kuparin online-mittaukseen laserspektroskopiaa ei todettu soveltuvaksi.

Puhtaiden kuparien osalta kaasut, kuten vety ja happi, ja muut epäpuhtaudet kiinnostavat enemmän. Myös rautapitoisuuden (Fe) seuranta muutaman ppm:n tasolla olisi kiinnostavaa.

Seoskuparien osalta sinkkipitoisuuden (Zn) analysoiminen 0,5 % tarkkuudella messinkivaluissa voisi olla hyödyllistä. Samoin CuZrCr-seosten koostumuksen määrittäminen.

Keskusteltiin myös, että laserspektrometrilla saadaan koostumus sulan pinnasta, ongelmana voi olla myös sulan epätasalaatuisuus pinnassa, koska pinnassa metalli voi olla hapettunut ja siinä voi olla kuonaa.

Näkemys oli myös, että primääriraaka-aineiden ehtymisen myötä raaka-ainepohja heikkenee, mutta samalla vaatimukset todennäköisesti kiristyvät.

Heikki Laiho Oy

Yritys käyttää valussa vain yhtä messinkiseosta (CW770S) ja kuumapuristimella sekä tankokoneistuksessa useampi laatuja mm. CW625N ja CW602N. Messinkiseoksille on useita toimittajia, joista Nordic Brass on yksi.

Prosessissa syntyvät koneistuslastut kierrätetään yrityksestä muualle (Saksaan ja Ruotsiin), josta materiaali tulee valmiina seoksena takaisin.

Sulalle ei tehdä yrityksessä kemiallista analyysitestausta, vaan analyysi tehdään valmistajalla. Välillä kuitenkin sulan laatua valvotaan valetun sauvan mekaanisella testauksella. Testauksella voidaan arvioida kuparin ja sinkin suhdetta ja siten sinkinkadon kestävyyttä.

Yritys keskittyy lopputuotteen laadullisiin ominaisuuksiin. Ei ole merkittävää testata prosessin välituotetta, valukappaletta. Valuun käytetään valmista seosharkkoa eli yritys ei seosta sulaa itse.

Hiekkakeernojen valmistukseen käytetään Viasveden hiekkaa, johon yritys itse laittaa sidosaineet keernoja valmistaessaan. On tärkeää, että keernat saadaan valun jälkeen helposti poistettua täytyksessä. Keernahiekkoihin jää jonkin verran metallijäämiä. Hiekat toimitetaan kuparisulatolle edelleen prosessoitavaksi metalliksi.

Yritys käyttää oman kiertoromunsa takaisin valuprosessiin. Kerralla kiertoromua voidaan käyttää noin 15–20 %. Valussa seoksesta palaa hieman sinkkiä pois ja siten kuparin ja lyijyn suhteellinen osuus kasvaa.

Componenta Oy

Componenta Oy:n Porin Valimo valmistaa sekä pallo- että suomugrafiittisia valurautakappaleita. Valutuotteiden koko vaihtelee tyypillisesti 1kg ja 100kg välillä.

Valmistuksessa käytetään jopa 65-70 % kierrätettyä teräsromua. Kemiallinen koostumus voidaan mitata kiinteästä näytekappaleesta kipinä-OES (Optical Emission Spectroscopy) laitteella. Tuotannossa syntyvä romu voidaan kierrättää 100 %:sesti uudelleen tuotannossa, koska sen kemiallinen koostumus tunnetaan hyvin.

Metallituotteiden seostuksen lisääntyminen ja monipuolistuminen haittaa niiden kierrätettävyyttä valimoissa. Puhtaaseen rautaromuun on helppo lisätä tarvittavat lisäaineet, mutta romun mukana tulleet alkuaineet ovat usein vain epäpuhtauksia valmistettavassa lopputuotteessa.

Ulefos Oy

Ulefos Oy/ Niemisen valimo Harjavallassa valmistaa päätuotteinaan valurautaisia kansistoja vesihuoltotekniikkaan sekä erilaisia teollisuusvaluja. Harjavallan valimolla työskentelee n. 50 henkilöä. Valimon päätuote on valurautaiset kaivonkansistot. Kansistojen valmistuksessa voidaan hyödyntää romumetallia ja vanhat kansistotuotteet sekä tuotannosta syntyvät romukappaleet voidaan hyödyntää 100-prosenttisesti uusien tuotteiden valmistuksessa.

Valimo toimii EU:n teollistoimintaa koskevan direktiivin 2008/1/EY pohjautuvan valimoiden parasta käytettävissä olevaa tekniikkaa (BAT päätelmää) soveltaen. Lopputuotteissa oleellimmat asiat ovat mekaaniset ominaisuudet, kansistotuotteiden kemiallinen koostumus tai sen vaihtelua eivät ole niin kriittisessä asemassa.

6 LIBS-menetelmän soveltaminen teollisuudessa

Leena Nolvi, DI, lehtori

Timo Santa-Nokki, FM, erityisasiantuntija

Johdanto

Hankkeen aikana yritysten kanssa käytyjen keskustelun pohjalta on todettu, että sulan metallin laserspektroskopisella online-mittauksella olisi teollisuudessa useita sovelluskohteita. Hankkeen tavoitteena oli myös valmistella kahta jatkoprojektia. Näitä ideoita ovat mm. ”*Raskasmetallien online spektroskopia Satakunnassa – ROSS*” -hanke, Boliden Harjavallan konvertteriuunille menevän sulan analysointi sekä Boliden Rönnskärin Kaldo-prosessissa sulatetun elektroniikkaromun analysointi.

Jatkoideat

Spektroskopian hyödyntämistä on edelleen tavoitteena selvittää ”*Raskasmetallien online spektroskopia Satakunnassa (ROSS)*” -hankkeessa, josta on jätetty hankehakemus syksyllä 2024. Reaaliaikainen raskasmetallipäästöjen online-seurantajärjestelmä mahdollistaisi raskasmetallipäästöjen tarkan ja jatkuvan mittauksen teollisuusprosesseissa. Tarkka reaaliaikainen päästöjen mittaus mahdollistaa nopean reagoinnin mahdollisiin poikkeamiin ja parantaa päästöjen hallintaa ja teollisuuden sopeutumista tiukentuneisiin ympäristövaatimuksiin.

Laserspektroskopisella online-mittauksella olisi erityistä mielenkiintoa myös kuparisulatoilla. Kuparin liekkisulatusprosessissa konvertteriuuniin syötetään kuparikiveä, jossa siitä erotetaan mm. rautaa, rikkiä ja muita epäpuhtauksia runsashappisen ilmavirran avulla. Konvertteriin voidaan lisätä myös kierrätysmetallia. Konvertteriuunista kaadetaan senkkaan noin 98 % raakakupari, mikä siirretään anodiuuniin edelleen käsiteltäväksi ja happipitoisuuden pienentämiseksi. Mikäli raakakuparisulan analyysi saataisiin konvertteriuunin kaadon yhteydessä määritettyä online-mittauksin, se toisi merkittävää etua prosessin säätämiseksi anodiuunilla.

Boliden Rönnskärin kuparisulatolla Kaldo-prosessia puolestaan käytetään elektroniikkaromulle. Kaldo-prosessin jälkeen sula metalli siirretään PS-konvertterille. Koska elektroniikkaromu tulee pienissä erissä ja kemiallinen koostumus on epähomogeenista, prosessin optimoiminen kemiallisen koostumustiedon pohjalta Kaldo-prosessin jälkeen konvertterilla ei ole mahdollista, sillä analyysi saadaan prosessin säädön kannalta liian myöhään. Mikäli sulan metallin koostumus olisi mahdollista määrittää reaaliaikaisesti online jo Kaldo-prosessin jälkeen, myös PS-konverttorin prosessinsäätö olisi mahdollista.

7 Lähdeluettelo

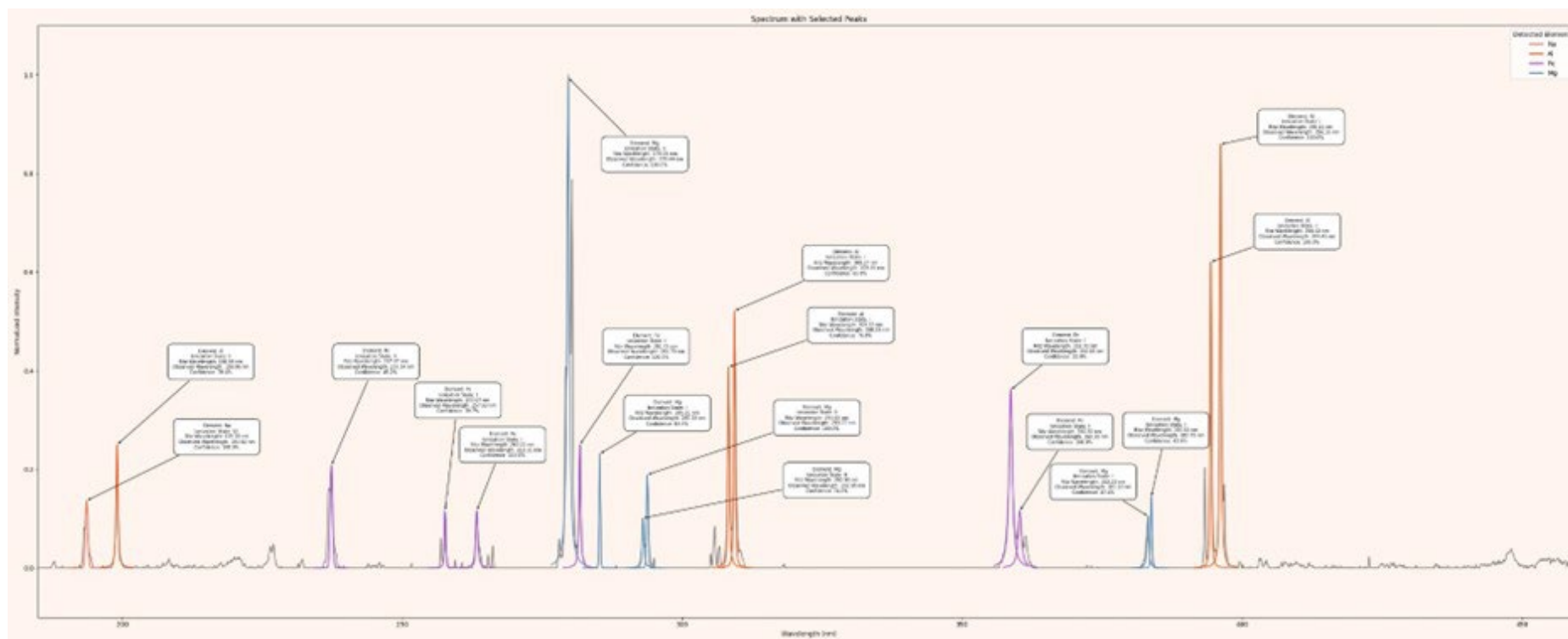
- [1] S. W. Hudson, J. Craparo, R. De Saro ja D. Apelian, "Applications of Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS) in Molten Metal Processing," *Metallurgical and Materials Transactions B*, osa/vuosik. 48, nro 5, pp. 2731-2742, 10 2017.
- [2] T. Vaculovič, Z. Zvěřina, V. Otruba ja V. Kanický, "Laser-Induced Breakdown Spectroscopy of Molten Metals: Influence of Sample Temperature," *Zeitschrift für Naturforschung A*, osa/vuosik. 66, nro 10-11, pp. 643-648, 11 2011.
- [3] A. K. Myakalwar, C. Sandoval, M. Velásquez, D. Sbarbaro, B. Sepúlveda ja J. Yáñez, "LIBS as a Spectral Sensor for Monitoring Metallic Molten Phase in Metallurgical Applications—A Review," *Minerals 2021, Vol. 11, Page 1073*, osa/vuosik. 11, nro 10, p. 1073, 9 2021.
- [4] D. Cremers ja L. Radziemski, *Handbook of Laser-Induced Breakdown Spectroscopy*, Wiley, 2013.
- [5] C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, John Wiley & Sons, Inc., 1996.
- [6] S. Kaski, *Development of methods and applications of laser-induced plasma spectroscopy in vacuum ultraviolet*, Jyväskylä: University of Jyväskylä, 2005.
- [7] Quantum RX, "LIBS Principle," [Online]. Available: <https://quantum-rx.com/en/libbs-principle/>. [Haettu 2022].
- [8] Tecnar, "Automating molten metal chemistry measurement with LIBS," [Online]. Available: <https://moltenmetalanalyzer.tecnar.com/why-libbs/>.
- [9] M. G. Fernández-Manteca, M. Martínez-Mincherro, A. García-Escárzaga, A. A. Ocampo-Sosa, J. Mirapeix, J. J. Valdiande, J. M. López-Higuera, L. Rodríguez-Cobo ja A. Cobo, "Comparison of light capturing approaches in Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS) for multichannel spectrometers," *Spectrochim Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, osa/vuosik. 201, 2023.
- [10] P. M. a. S. M. B. Sallé, "Laser-Induced Breakdown Spectroscopy in open-path configuration for the analysis of distant objects," *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, osa/vuosik. 62, pp. 739-768, 2007.
- [11] Metalliteollisuuden Keskusliitto, *Kuparimetallit - Raaka-ainekäsikirja -sarja*, Tampere: Metalliteollisuuden Kustannus Oy, 2001.
- [12] Boliden, "Copper Product Sheet," 1 2 2024. [Online]. Available: <https://www.boliden.com/products/our-products/copper/>. [Haettu 1 2 2024].
- [13] Boliden, "Boliden Harjavalta - One of the most efficient copper and nickel producers in the world," Boliden, 12 2 2024. [Online]. Available: <https://www.boliden.com/operations/smelters/boliden-harjavalta/>. [Haettu 12 2 2024].
- [14] Boliden, "Boliden Harjavalta - Yritysesite," 23 1 2024. [Online]. Available: <https://www.boliden.com/operations/smelters/boliden-harjavalta/>. [Haettu 23 1 2024].
- [15] Boliden, "Boliden Annual and Sustainability Report 2023," Boliden, Stockholm, 2023.
- [16] Boliden, "Boliden Rönnskär - A world leader in recycling electronics," Boliden, 2 2 2024. [Online]. Available: <https://www.boliden.com/operations/smelters/boliden-ronnskar/>. [Haettu 2 2 2024].

- [17] Boliden, "Strategic port location," Boliden, 2 2 2024. [Online]. Available: <https://www.boliden.com/operations/smelters/boliden-ronnskar/history/>. [Haettu 2 2 2024].
- [18] A. Väisänen, "Kriittisten raaka-aineiden selektiivinen talteenotto SE-romusta," Jyväskylän yliopisto, 2018.
- [19] A. Lennartsson, F. Engström, C. Samuelsson, B. Björkman ja J. Pettersson, "Large-Scale WEEE Recycling Integrated in an Ore-Based Cu-Extraction System," *Journal of Sustainable Metallurgy*, nro 4, pp. 222-232, 2018.
- [20] Aurubis, "Aurubis Finland Oy - Puhtaasti porilaista kuparia maailmalle," [Online]. Available: <https://www.aurubis.fi/>. [Haettu 12 1 2024].
- [21] Aurubis, "Lehdistötiedote: H2-valmis: Aurubis investoi vetykäyttöisiin anodiuneihin Hampurin tehtaalla," 4 8 2023. [Online]. Available: <https://www.aurubis.com/en/medien/pressemitteilungen/pressemitteilungen-2023/h2-ready-aurubis-investiert-in-wasserstoffaehige-anodenoefen-im-werk-hamburg>.
- [22] Metso Oyj, "Metso toimittaa teknologiaa Aurubiksen kuparisulatolle hiilidioksidipäästöjen vähentämiseksi," 29 9 2023. [Online]. Available: <https://www.metso.com/fi/yritys/media/uutiset/2023/9/metso-toimittaa-teknologiaa-aurubiksen-kuparisulatolle-hiilidioksidipaastojen-vahentamiseksi/>.
- [23] International Mining Team Publishing Ltd, "AMMAN copper smelter & precious metal refinery in West Sumbawa set for construction with China's NFC as main contractor," 17 1 2024. [Online]. Available: <https://im-mining.com/2021/12/31/ammen-copper-smelter-precious-metal-refinery-west-sumbawa-set-construction-chinas-nfc-main-contractor/>. [Haettu 17 1 2024].
- [24] AMMAN, "AMMAN MINERAL INDUSTRI (AMIN)," 17 1 2024. [Online]. Available: <https://www.aman.co.id/aman-mineral-industri/>. [Haettu 17 1 2024].
- [25] Freeport Indonesia, "Fact About Freeport - Copper Smelter," 10 4 2024. [Online]. Available: <https://ptfi.co.id/en/facts-about-freeport-indonesia>. [Haettu 10 4 2024].
- [26] Reuters, "Exclusive: China's Nanfang to open major copper smelter ahead of expectations," 10 8 2023. [Online]. Available: <https://www.reuters.com/markets/commodities/chinas-nanfang-open-major-copper-smelter-ahead-expectations-2023-08-10/>. [Haettu 15 1 2024].
- [27] S.-M. Ignatius, "Sähkö- ja elektroniikkaromun käsittely Suomessa," Suomen ympäristökeskus, 2009.

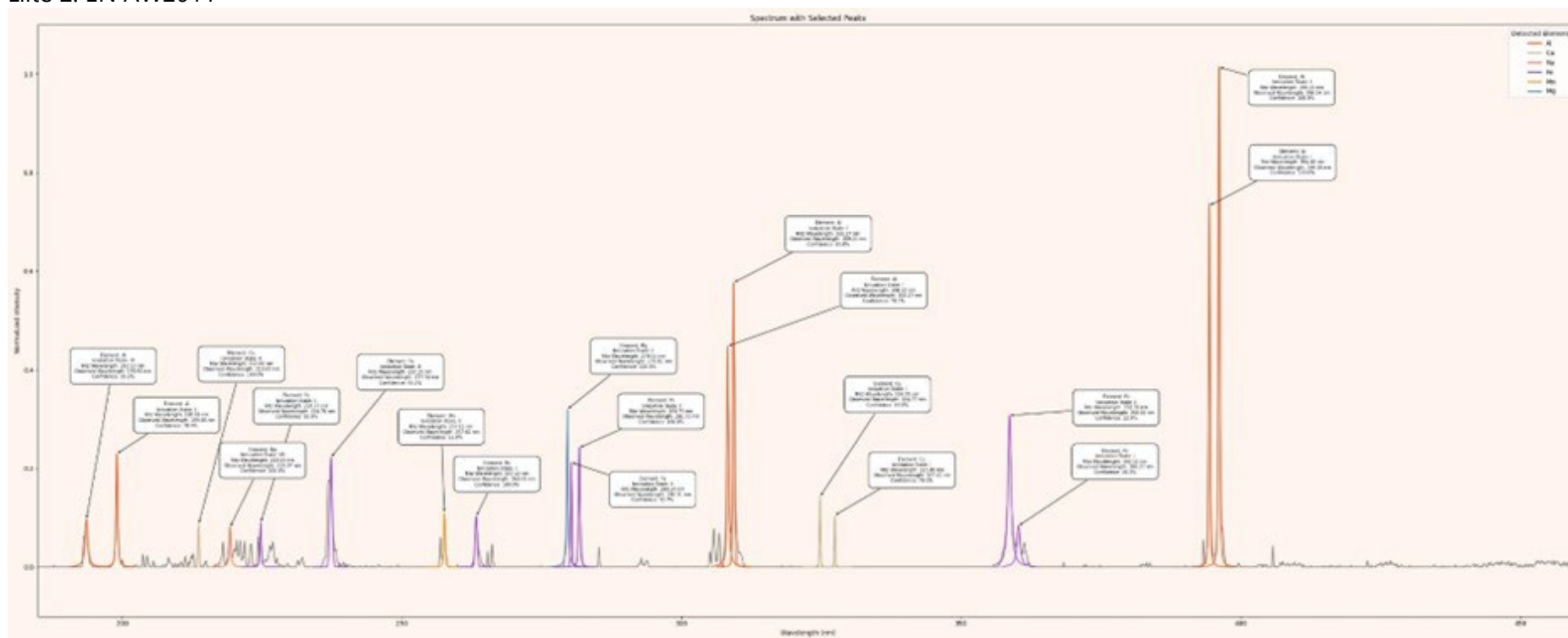
8 Liitteet

1. EN AW 6082
2. EN AW2011
3. EN AW7075
4. EN AW5083

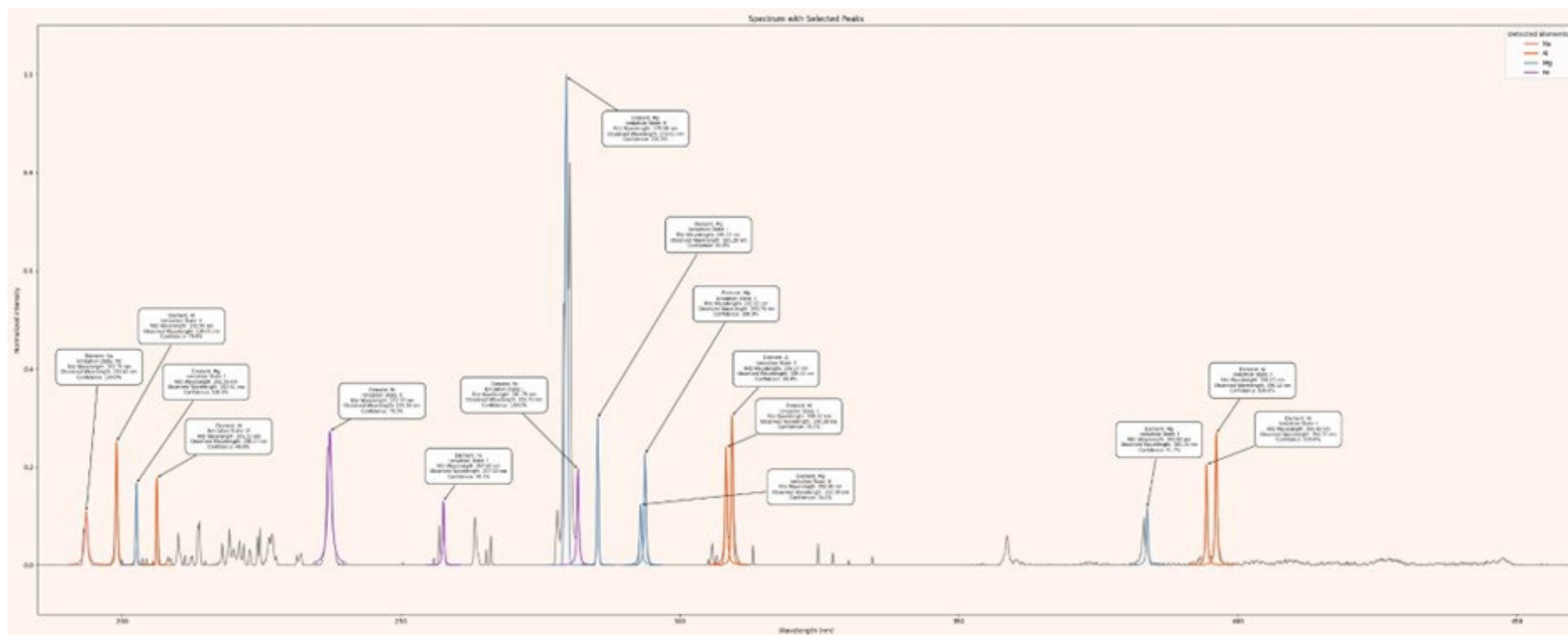
Liite 1: EN AW 6082



Liite 2: EN AW2011



Liite 3: EN AW7075



Liite 4: EN AW5083

