

Jesse Seppä

Rokanol L3A:n korvaaminen spodumeenin vaahdotuksessa

**Opinnäytetyö
CENTRIA-AMMATTIKORKEAKOULU
Kemiantekniikan koulutusohjelma
Syyskuu 2019**

TIIVISTELMÄ OPINNÄYTETYÖSTÄ

Centria-ammattikorkeakoulu	Aika Syyskuu 2019	Tekijä/tekijät Jesse Seppä
Koulutusohjelma Kemiantekniikka		
Työn nimi Rokanol L3A:n korvaaminen spodumeenin vaahdotuksessa		
Työn ohjaaja Laura Rahikka		Sivumäärä 25 + 5
Työelämäohjaaja Ville Vähäkangas		
<p>Tämän opinnäytetyön tarkoituksena oli löytää korvaava kokoojakemikaali Rokanol L3A:lle spodumeenin vaahdotuksessa. Korvaavia vaahdotuskemikaali-vaihtoehtoja olivat MIBC-vaahdotte, mäntyöljy ja Cyquest 3223/Cytec. Vaahdotuskokeissa syötteenä käytetty kivi oli Keliberin kiveä.</p> <p>Vaahdotuskokeita suoritettiin yhteensä yhdeksän kappaletta. Jokaista tutkittavaa kemikaalia kokeiltiin kolmesti eri määrillä. Kokeissa käytetyt kemikaalimäärät olivat 100 g/t, 200 g/t ja 300 g/t. Määrät olivat kaikilla kemikaaleilla samat. Ensimmäiset kolme koetta suoritettiin MIBC-vaahdotteella. Seuraavat kolme koetta suoritettiin mäntyöljyllä ja viimeiset kolme suoritettiin Cyquest 3223/Cytec:llä.</p> <p>Jokaisen suoritettujen vaahdotuskokeiden jälkeen sekä jätteet että rikasteet otettiin talteen ja kuivattiin. Kuivaus tapahtui Centrian prosessi- ja kemianlaboratoriossa. Kuivauksen jälkeen sekä jätteet että rikasteet pakattiin ja lähetettiin Labtium Oy:lle Outokumpuun analysoitaviksi.</p>		
Avainsanat Kokoojakemikaali, Rokanol L3A, Spodumeeni, Vaahdotuskoe		

ABSTRACT

Centria University of Applied Sciences	Date September 2019	Author Jesse Seppä
Degree programme Chemistry engineering		
Name of thesis Replacing of Rokanol L3A in spodumene flotation		
Instructor Laura Rahikka	Pages 25 + 5	
Supervisor Ville Vähäkangas		
<p>The purpose of this thesis was to find a replacing collector for Rokanol L3A in spodumene flotation. Possible options as collectors were MIBC emulsion, tall oil and Cyquest 3223/Cytec. The raw materials used in froth flotation were provided by Keliber.</p> <p>A total of nine flotation tests were performed. Each examined chemical was tested three times with different amount. The amount of chemicals used in tests were 100 g/t, 200 g/t and 300 g/t. First three tests were performed with MIBC emulsion. Second three tests were performed with tall oil and last three were performed with Cyquest 3223/Cytec.</p> <p>After each froth flotation test both waste and concentrate were gathered and dried. The drying process was performed at the process and chemistry laboratory of Centria University of Applied Sciences. After drying and packaging of the waste and concentrate the samples were sent to Labtium Oy at Outokumpu for analyzing.</p>		
Key words Collector, Flotation test, Rokanol L3A, Spodumene.		

SISÄLLYS

1 JOHDANTO	1
2 KELIBERIN ESITTELY	2
3 LITIUMIA SISÄLTÄVÄT MINERAALIT	3
VAAHDOTUKSEN TEORIA	4
5 VAAHDOTUSKEMIKAALIT	5
5.1 Kokoojat	5
Anioniset kokoojat	7
5.2 Vaahdotteet	8
5.3 Säännöstelijät	10
5.3.1 Aktivoijat	10
5.3.2 Painajat	10
5.4 pH:n vaikutus vaahdotukseen	11
6 RASVAHAPOT	12
7 RASVAHAPPOJEN KÄYTTÖ SPODUMEEINIVAAHDOTUKSESSA	13
8 SPODUMEEININ VAAHDOTUSOMINAISUUDET	14
9 KOESUUNNITELMA	15
9.1 Murskaus, jauhatus ja seulonta	15
9.2 Vaahdotus	16
9.3 Työssä käytettävät kemikaalit	17
9.4 Näytteiden talteenotto	17
10 KOKEIDEN SUORITUS	18
10.1 Vaahdotuskokeet	18
10.2 Näytteiden käsittely	20
11 TULOKSET	21
12 JOHTOPÄÄTÖKSET	24
LÄHDELUETTELO	25
LIITTEET	1

1 JOHDANTO

Tässä työssä tutkittiin eri vaahdotuskemikaaleja Keliberin vaahdotusprosessiin. Työn tavoitteena oli löytää paras vaahdotuskemikaali korvaamaan Rokanol L3A. Kemikaalit saatiin Keliber Oy:ltä, joten tehtäväksi jäi muiden ajoparametrien määrittäminen. Korvaavia vaahdotuskemikaali-vaihtoehtoja olivat MIBC-vaahdotus, mäntyöljy ja Cyquest 3223/Cytec. Tavoitteena oli saada selville, mitä näistä kolmesta kemikaalista kannattaisi lähteä tutkimaan tarkemmin, jotta sillä voitaisiin korvata Rokanol L3A.

Työn alussa esitellään Keliberiä yhtiönä, sen perustamista ja sen toimintatapaa sekä arvoja. Yritysesittelyn jälkeen siirrytään opinnäytetyössä vaadittavaan teoriaan. Teoriaosio sisältää litiumia sisältävät mineraalit, vaahdotuksen peruserätykset ja siihen käytettävät kemikaalit. Myös spodumeenin vaahdotusominaisuuksia käydään läpi tässä osiossa.

Teoriaosion jälkeen vuorossa on koesuunnitelma. Koesuunnitelmassa esitellään kokeessa tulevat tapahtumat, sekä käydään läpi kokeen eri vaiheet.

Koesuunnitelman jälkeen vuorossa on kokeiden suoritus, jossa käydään tarkemmin läpi töiden suoritusta. Erityisesti tässä osiossa käydään läpi sitä, miten vaahdotus tapahtui, sekä huomioita siitä, mitä tapahtui vaahdotuskokeiden aikana. Viimeisenä tässä osiossa käsitellään näytteenottoa ja niiden käsittelyä.

Tuloksissa käsitellään vaahdotuskokeiden tuloksia. Tässä osiossa lukija näkee kuinka opinnäytetyön vaahdotuskokeet ovat onnistuneet. Viimeisenä tulevat työntekijän johtopäätökset, jotka perustuvat näytteiden analyysiin.

2 KELIBERIN ESITTELY

Keliber Oy on suomalainen kaivosyhtiö, joka tuottaa tulevaisuudessa akkulaatuista litiumhydroksidia. Keliberin pitkäaikaisena tavoitteena on tuottaa yli 12 000 tonnia litiumhydroksidia akkumarkkinoille. (Keliber Oy 2019.)

Keliberin omistuksessa on monia tutkittuja litiumesiintymiä yli 500 neliökilometrin kokoisella alueella Keski-Pohjanmaalla. Keliberillä on voimassa olevat kaivosluvat Syväjärven ja Ullavan Längän esiintymään sekä malminetsintälupia ja valtauksia useisiin muihin esiintymiin. (Keliber Oy 2019.)

Keliberin suurimpia omistajia ovat Suomen Malmijalostus, Nordic Mining, joka on kaivosalan sijoitusyhtiö, Jorma Takanen ja Mine Invest. Yhtiön omistajat ovat yli 80-prosenttisesti suomalaisia instituutionaalisia sijoittajia sekä yksityissijoittajia. (Keliber Oy 2019.)

Keväällä 1999 syntynyt Keliber-työryhmä teki varaukset viiteen litiumesiintymään. Saman vuoden syksynä alkoi rahoituksen etsintä. Rahoitus saatiin Etelä-Pohjanmaan TE-keskuksen maaseutuosastolta, joka myönsi projektille EU-rahoitusta. 2000 vuoden alussa käynnistyi alustava tutkimusprojekti, ja se jatkui aina vuoden 2001 syksyyn asti. Tutkimusprojektin alustavat tulokset olivat todella lupaavia, joten tutkimus- ja kehitysyritys Keliber Resources Ltd perustettiin. (Keliber Oy 2019.)

Vuonna 2001 - 2006 Keliber Resources Ltd ja Outotec kehittivät yhteistyössä uuden litiumkarbonaatin tuotantoprosessin. Tämä prosessi oli räätälöity Keski-Pohjanmaan esiintymiä varten. Ympäristö- ja kaivosluvat saatiin Ullavan Längtään 2006. Samalla saatiin myös ympäristölupa litiumtuotannolle Kaustisen Kalavedelle. Vuonna 2006 yhtiön nimi muutettiin Keliber Oy:ksi. Keliberillä on Syväjärven ja Längän kaivosluvan lisäksi useita malminetsintälupia ja valtauksia Keski-Pohjanmaalla. Nykyisin suurimman osan yhtiöstä omistavat kotimaiset sijoitusyritykset ja yksityiset sijoittajat. (Keliber Oy 2019.)

3 LITIUMIA SISÄLTÄVÄT MINERAALIT

Tiedetään, että noin 150 eri mineraalia sisältää litiumia, ja niistä vain 30 sisältää litiumia huomattavasti. Näitä kuvataan yleensä joko silikaatteina tai fosfaatteina. Litiumia voi esiintyä myös karbonaateissa, sulfaateissa, nitraateissa sekä wolframiiteissa. Litiumpitoisia mineraaleja esiintyy Pohjois-Amerikassa, Etelä-Amerikassa, Euroopassa sekä Afrikassa. (Bulatovic 2015, 42-43.)

Vain viidessä litiummineraalissa on riittävästi litiumia, jotta sen louhinta olisi taloudellisesti kannattavaa. Spodumeeni kuuluu silikaattiryhmään, ja se sisältää noin 8 % litiumoksidia eli Li_2O . Spodumeenia esiintyy yleensä graniittipegmatiiteissa kiteisessä muodossa ja eri kokoluokissa. Spodumeenin kanssa esiintyy myös kvartssia, amblygoniittia, berylliumia sekä tantaalia. Spodumeeni on kiiltävä sekä keltainen tai sininen väriltään. (Bulatovic 2015, 42.)

Lepidoliitti sisältää litiumia vähemmän kuin spodumeeni. Mineraalina lepidoliitti on epävaka mineraali, sisältäen 1,5 % - 5,5 % litiumia. Kiderakenteeltaan se on samanlainen kuin muskoviitti, ja väriltään mineraali on violetti. (Bulatovic 2015, 42.)

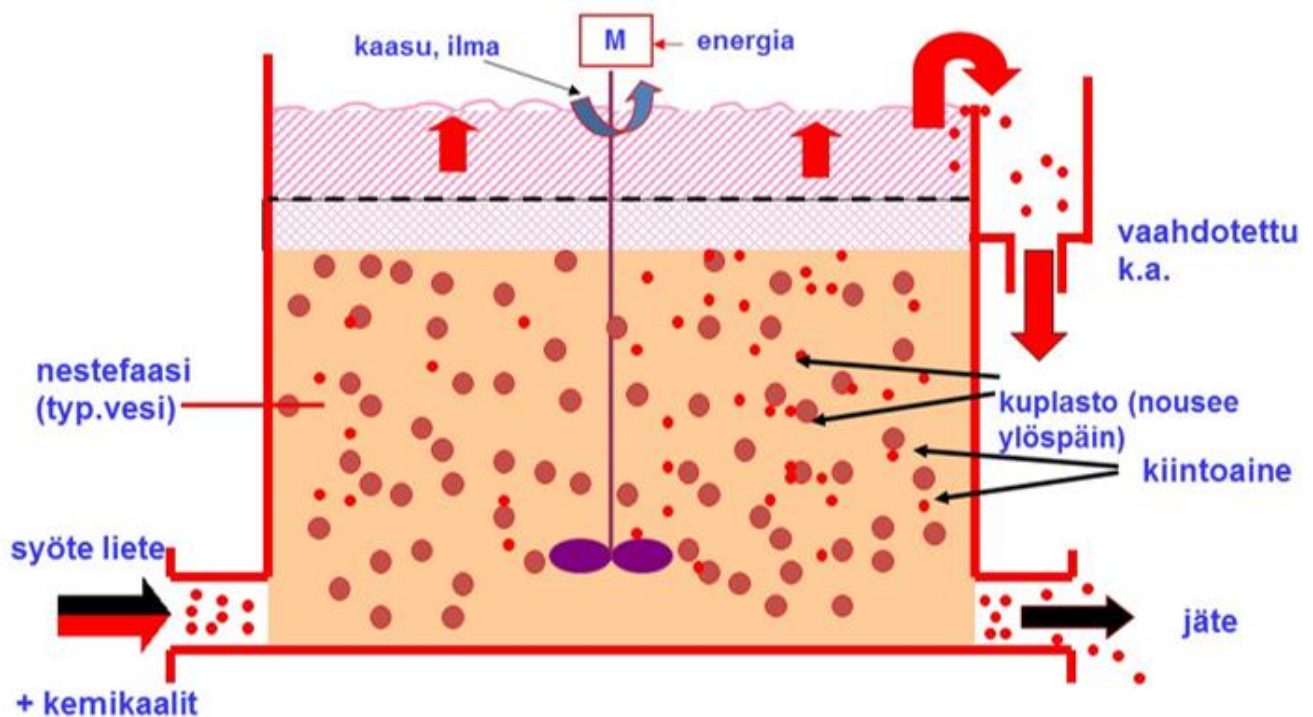
Amblygoniitti on litiumfosfaatti, joka sisältää aina 10 %:n asti Li_2O . Vaikka kyseisessä mineraalissa on paljon litiumia, sillä on toissijainen rooli litiumin tuotannossa sen sisältämän suuren fosforipitoisuuden takia. Amblygoniitti esiintyy väriltään aina valkoisesta. (Bulatovic 2015, 42.)

Petaliitti on alumiinisilikaatti, joka sisältää 4,8 % Li_2O . Petaliittia esiintyy vain pegmatiitin tyyppisissä esiintymissä aggregaatin muodossa. Mineraalilla on harvoin kiteistä muotoa. (Bulatovic 2015, 43.)

4 VAAHDOTUKSEN TEORIA

Vaahdotus on erotusmenetelmä, jolla voidaan erottaa hienojakoinen mineraali toisesta mineraalista tai nesteestä. Vaahdotus perustuu mineraalien hydrofobisuuteen eli vedenhylkivyyteen. Haluttu mineraali saadaan kemikaalien avulla hydrofobiseksi, jolloin se hylkii vettä. Taas ei halutut mineraalit jäävät hydrofiiliseksi, eli vesiliukoiseksi.

Veteen joutuessaan miltei kaikki mineraalit saavat pinnallensa vesimolekyylejä. Tämä johtuu mineraalien sähkövarauksista. Ne vetävät vesimolekyylin H^+ tai O^- -ioneja puoleensa. Vetovoima riippuu, siitä onko mineraalin pinta varautunut positiivisesti vaiko negatiivisesti. Muutamat mineraalit ovat luonnostaan varaukseltaan neutraaleja, eli ne ovat hydrofobisia. Hydrofobisuutta voidaan kuitenkin muuttaa kemikaalien avulla. Pintaan noustessaan kuplat muodostavat kuplaston, jota kutsutaan vaahdotatjaksi. Patjan paksuutta säätelemällä voidaan lisätä saantia tai pitoisuutta. Kuvassa 1 (Kallioinen GTK) on esitetty vaahdotuksen toimintaperiaate. (Wills 2006, 267-269; Pekkala 2019.)

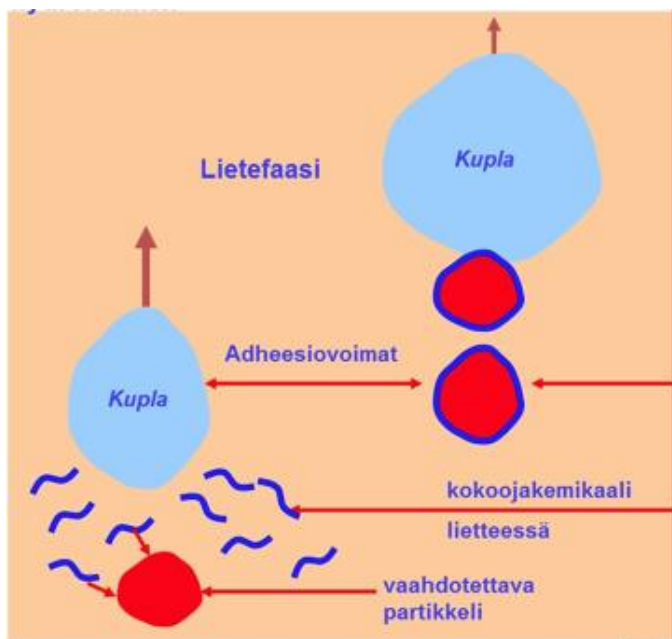


KUVA 1 Vaahdotuksen periaate (Kallioinen 2019.)

5 VAAHDOTUSKEMIKAALIT

5.1 Kokoojat

Ennen kuin mineraalia voidaan vaahdottaa, täytyy monet mineraalit saada hydrofobisiksi, jotta ne nousevat ilmakuplien mukana pintaan. Hydrofobisuus saadaan aikaan lisäämällä lietteeseen kokoojakemikaalia. Kokoojan lisäys tapahtuu valmistuksen aikana, jolloin kokooja adsorboituu partikkelin pinnalle. Kokoojat ovat orgaanisia yhdisteitä, jotka muodostavat partikkeleiden pinnalle kalvon, joka tarttuu ilmakuplaan kiinni sekä hylkii vettä. Toisin sanoen kokoojakemikaalit muuttavat partikkeleiden pintaominaisuuksia. (Wills 2006, 270.) Kuvassa 2 (Kallioinen GTK) on esitetty kokoojakemikaalien toimintaperiaate.

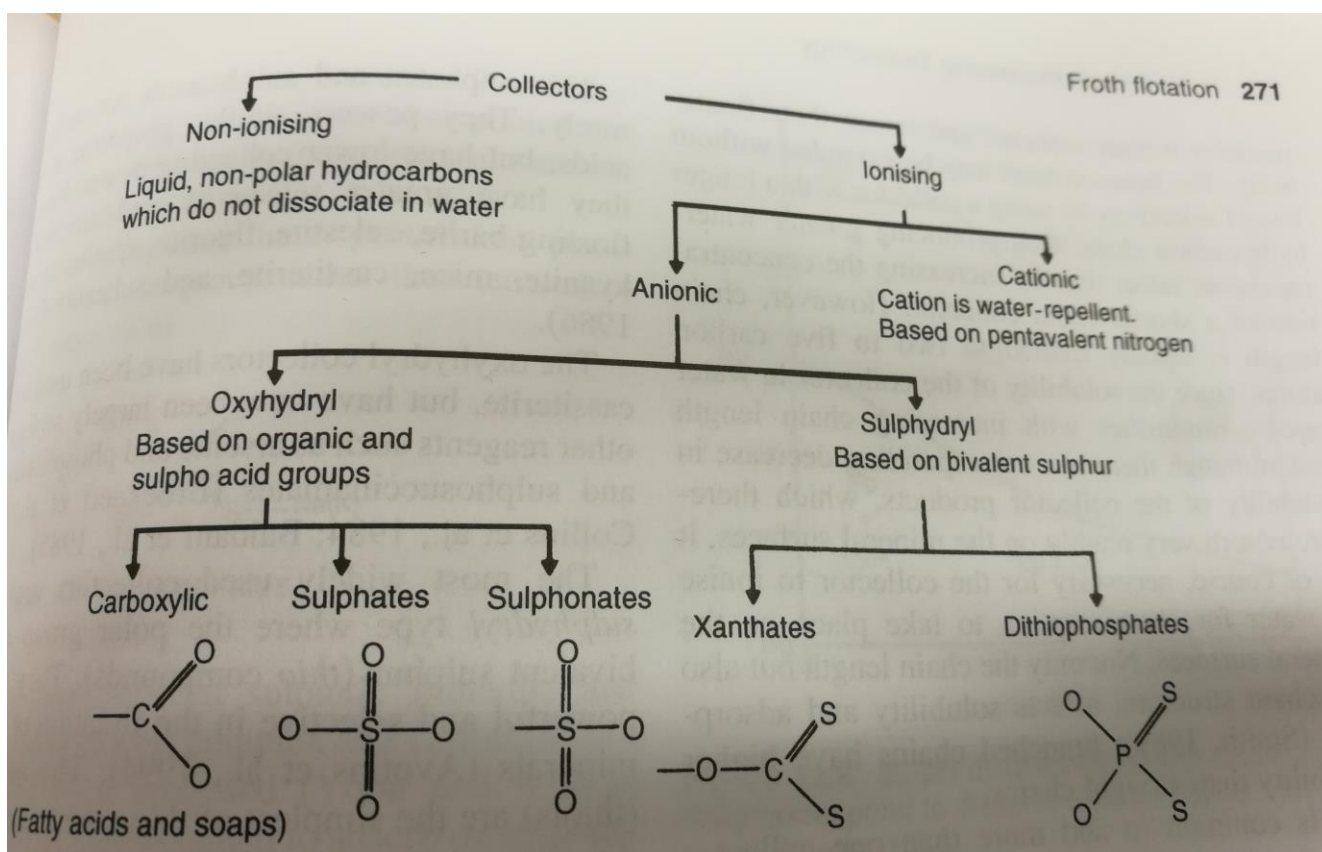


KUVA 2 Kokoojien toimintaperiaate (Kallioinen 2019.)

Kokoojamolekyylit voivat olla joko ionisoivia yhdisteitä, jotka hajoavat ioneiksi veteen, tai ionisoitumattomia yhdisteitä, jotka ovat käytännössä hajoamattomia ja aiheuttavat mineraalille vettä hylkivän kalvon sen pinnalle. Näin ollen kokoojakemikaalit voidaan jakaa kahteen eri luokkaan, ionisoiviin ja ei-

ionisoiviin kokoojakemikaaleihin. Kuvassa 3 (Wills 2006, 271.) on esitetty kokoojakemikaalien luokittelu (Wills 2006, 270.)

Ionisoiville kokoojakemikaaleille on löydetty monia käyttökohteita vaahdotusprosesseissa. Niillä on monimutkainen molekyylirakenne, joka on epäsymmetrinen ja on heteropolaarinen. Molekyylissä sisältää sekä polaarisen ryhmän että polaarittoman hiilivetyryhmän. Polaariton ryhmä on se, joka luo mineraalille vettä hylkivän pinnan. Ionisoivat kokoojakemikaalit voidaan jakaa kahteen eri ryhmään: anioni- ja kationiyhdisteisiin. Teoriaosiossa käsitellään anionisia kokoojia tarkemmin, sillä opinnäytetyössä käytettävät kokoojat ovat rasvahappoja, jotka lukeutuvat anionisiin kokoojiin. (Wills 2006, 270.)



KUVA 3. Kokoojien luokittelu (Wills 2006, 271.)

Anioniset kokoojat

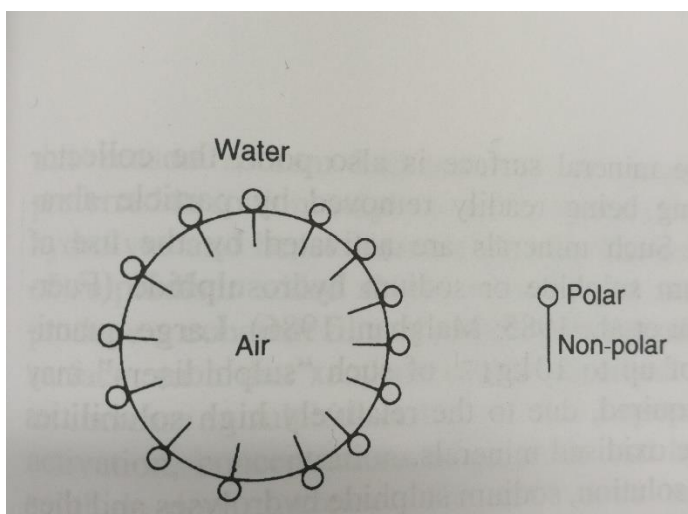
Anioniset kokoojat ovat käytetyimpiä kokoojia vaahdotuksessa, ja ne voidaan jakaa kahteen eri ryhmään polaariryhmien perusteella: oksihydryyleihin ja sulfuhydryyleihin. Oksihydryylit sisältävät orgaanisen sekä sulfuhappo anioinit niiden polaariryhminä, ja kuten kaikille anionikokoojille tyypillisenä piirteenä, kationilla ei ole suurta merkitystä reagenssi – mineraali-reaktiossa. (Wills 2006, 272.)

Oksihydryylikokoojat tunnetaan myös orgaanisina happoina sekä saippuoina. Oksihydryylit voidaan jakaa kolmeen eri ryhmään: karboksylaatteihin, sulfaatteihin ja sulfonaatteihin. Karboksylaatteja eli rasvahappoja esiintyy luonnollisesti kasviöljyissä sekä eläinrasvoissa, josta ne jalostetaan tislamalla sekä kiteyttämällä. Oleiinihapon sisältämät suolat, kuten natriumoleaatti sekä linolihappo, ovat yleisesti käytettyjä. Kaikille ionisoiville kokoojille tyypillisenä piirteenä on, että mitä pitempi kokoojan hiilivetyketju on, sitä tehokkaamman vettä hylkivän ominaisuuden kokooja antaa mineraalille, mutta liukoisuus laskee. Saippuat (rasvahapon suolat) ovat liukoisia, vaikka niillä olisikin pitkä hiilivetyketju. Karboksylaattit ovat tehokkaita kokoojia, mutta niiden selektiivisyys on verrattain alhainen. (Wills 2006, 272.)

5.2 Vaahdotteet

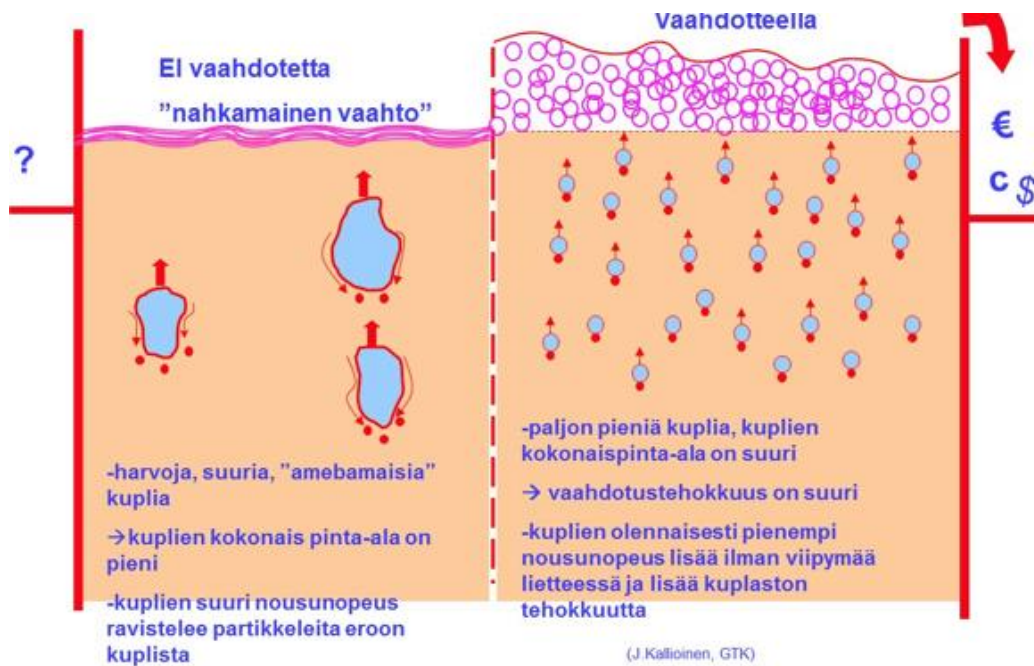
Vaahdotteet ovat pääsääntöisesti heteropolaarisia pinta-aktiivisia orgaanisia reagensseja, jotka pystyvät absorboitumaan ilma-vesi-rajapinnassa. Kun molekyylit reagoivat veden kanssa veden dipolit yhdistyvät polaariryhmän kanssa hydratoiden sen, mutta se ei reagoi polaarittoman hiilivedyn kanssa juuri ollenkaan. Heteropolaarisen rakenteen johdosta vaahdotemolekyylit ovat adsorptuvia. Kuvassa 4 on esitetty vaahdotteiden toiminta.

(Wills 2006, 276.)



KUVA 4. Vaahdotteen toiminta (Wills 2006, 277.)

Vaahdotteet lisätään valmistusvaiheessa, jotta kuplasto olisi riittävän stabiili ja halutun tyyppinen vaahdotusta varten. Valmistusvaihe on erittäin tärkeä hyvän vaahdotustuloksen aikaansaamiseksi. Kuva 5 (Kallioinen 2019.) havainnollistaa, millainen vaikutus vaahdotteella on. (Wills 2006, 276.)



KUVA 5 vaahdotteiden toiminta periaate (Kallioinen 2019.)

5.3 Säännöstelijät

Säännöstelijät tai modifioijat ovat laajalti käytettyjä vaahdotuksessa. Niiden tehtävä on helpottaa kokoojan tehtäviä, joko lisäämällä tai vähentämällä veden hylkivyyttä mineraalin pinnassa. Näin ollen ne tekevät kokoojista selektiivisempiä tiettyjä mineraaleja kohtaan. Säännöstelijät voidaan jakaa kolmeen eri ryhmään: aktivoijat, painajat tai pH:n muuttajat. (Wills 2006, 277.)

5.3.1 Aktivoijat

Aktivoijat muuttavat mineraalin pintaominaisuuksia siten, että mineraalista tulee hydrofobinen eli vettä hylkivä. Aktivoijat ovat pääsääntöisesti liukoisia suoloja, jotka ionisoituvat liuokseen, jolloin ionit reagoivat mineraalin pinnan kanssa. (Wills 2006, 278.)

5.3.2 Painajat

Painajakemikaaleja käytetään lisäämään vaahdotuksen selektiivisyyttä. Kun painajakemikaali lisätään lietteeseen, se tekee ei-toivotuista mineraaleista hydrofiilisiä ja näin ollen estää niiden tarttumisen ilmapuoliin. Painajat voidaan jakaa kahteen eri ryhmään: epäorgaanisiin painajiin sekä polymeerisiin painajiin. Painajakemikaaleja on useita erilaisia, ja niiden toiminta on monimutkainen ja vaihteleva, eikä useimmissa tapauksissa sitä ole täysin ymmärretty. (Wills 2006, 279.)

5.4 pH:n vaikutus vaahdotukseen

Lietteen pH:lla on tärkeä, mutta monimutkainen rooli vaahdotuksessa, ja käytännössä, selektiivisyys monimutkaisissa erotuksissa on riippuvainen tasapainosta eri reagenssien ja pH:n välillä. Emäksisyyttä kontrolloidaan lisäämällä kalkkia, natriumkarbonaattia eli soodaa, sekä vähemmissä määrin natriumhydroksidia ja ammoniakkaa. Rikkihappoa tai rikkipitoisia happoja lisätään laskemaan pH:ta tarvittaessa. (Wills 2006, 282.)

Rikkihappoa tai rikkipitoisia kemikaaleja käytetään usein merkittävässä määrin vaahdotusprosesseissa. Vaikka kyseiset kemikaalit ovat halvempia kuin kokoojat ja vaahdotteet, niiden hinta on todellisuudessa korkeampi, sillä niitä tarvitaan enemmän käsiteltyä liettonnia kohden kuin muita prosessissa käytettyjä kemikaaleja. Esimerkiksi kalkin hinta rikkipitoisen mineraalin vaahdotuksessa on karkeasti kaksinkertainen verrattuna käytetyn kokoojan hintaan, joten merkittävät säästöt saadaan aikaiseksi käyttämällä pH:n säätäjiä viisaasti. (Wills 2006, 282.)

6 RASVAHAPOT

Rasvahapot ovat tyypillisiä oksidien, eräiden silikaattien ja suolatyypisten mineraalien, vaahdotuksessa käytettyjä kokoojakemikaaleja. Vaahdotuksessa kokoojina käytetään pitkäketjuisia rasvahappoja, joissa on yleensä hiilivetyketjuissa 8-20 hiiliatomia. Rasvahapot voidaan jakaa kahteen eri ryhmään niiden sisältämien hiiliatomien välisten sidosten mukaan. Jos rasvahappo ei sisällä kaksoissidosta, käytetään siitä termiä tyydyttynyt rasvahappo. Jos taas rasvahapossa on kaksoissidos, käytetään termiä tyydyttymätön rasvahappo. Teolliseen käyttöön jalostetut rasvahapot eivät ole puhtaita aineita vaan happojen seoksia, joita kutsutaan dominoivimman hapon nimellä. (Lukkarinen 1987, 57 - 58.)

Monien eri metallien kanssa rasvahapot muodostavat vaikealiukoisia suoloja eli saippuoita ja sopivat siten niiden metallien kokoojakemikaaleiksi. Myös hapot itsessään ovat vaikealiukoisia. Rasvahappojen alkalisaippuat ovat helppoliukoisia, ja ne ovat runsaassa käytössä teollisuudessa. Ennen käyttöä rasvahappo emulgoidaan, jotta sen vaikutus tehostuisi. (Lukkarinen 1987, 59.)

Rasvahappojen käyttöalue on laaja, sillä se alkaa jo 4–5 pH:n alueelta aina 12 pH asti. Rasvahappoja tulisi säilyttää lämpimässä, sillä jäähtyessään rasvahapot pisaroituvat, ja näin ollen niiden annostus vaikeutuu. Kun rasvahapon lämpötila nousee, niiden liukoisuus paranee. (Lukkarinen 1987, 60.)

7 RASVAHAPPOJEN KÄYTTÖ SPODUMEENIVAHDOTUKSESSA

Tutkimuksessa, jonka rahoittivat National Science ja Technology Support program of the People's Republic of China, saatiin hyviä tuloksia oleiinihapon käytöstä spodumeenin vaahdotuksessa. Vaahdotuksen maksimisaanti ja adsorption määrä kokoojalle saatiin hieman alle korkean pH:n olosuhteissa. Seoksen kemiallinen analyysi osoitti, että oleiinihappo hydrolysoitui muodostaen ioneja (RCOO^-) korkean pH:n alueella ja molekyyliä (RCOOH) happamissa sekä neutraalissa pH:ssa, hieman alle alkalisen pH alueen. Laskelmien ja analyysien mukaan spodumeenin vaahdotuksen saanti saavuttaa maksimiarvonsa korkeassa pH:ssa, jossa ioni-molekulaarikompleksit saavuttavat maksiminsa. (Rasvahappo vaahdotuskemikaalina Yu F., Wang Y., Zhang L., Zhu Guangli 2019)

8 SPODUMEEENIN VAAHDOTUSOMINAISUUDET

Vaahdotuksen tyyppi ja ominaisuudet riippuvat pitkälti siitä, mitä sivumineraalia kivessä esiintyy. Raskasmetallikationeiden määrä vaikuttaa myös spodumeenin vaahdotusominaisuuksiin. Rikastettaessa spodumeenia massan esikäsittely on tärkeää hyvän lopputuloksen kannalta. (Bulatovic 2015, 44.)

Esikäsittely voidaan suorittaa kahdella eri tavalla. Ensimmäisessä käytettiin natriumhydroksidia, jota lisättiin 0,5 - 1 kg/t 20 - 30 minuutin ajaksi. Natriumhydroksidi lisätään 10 minuutin intervalleissa. Pintakäsittelyn jälkeen massa putsattiin limasta, jonka jälkeen siirryttiin spodumeenin vaahdotukseen käyttäen öljyhappoa. Toisessa menetelmässä esikäsittelyssä käytettiin natriumsulfidia, joka toi myöskin hyvän lopputuloksen. Öljyhappo todettiin olevan paras kokoojareagenssi spodumeenin vaahdotukseen. (Bulatovic 2015, 44 - 45.)

9 KOESUUNNITELMA

Koesuunnitelmassa käydään läpi kokeiden suoritusjärjestys sekä se, miten ja missä kokeiden eri vaiheet tehdään. Koesuunnitelmassa pyritään selittämään kaikki vaiheet pääpiirteittäin, sillä vaiheet käydään tarkemmin läpi myöhemmin.

9.1 Murskaus, jauhatus ja seulonta

Ensimmäisessä vaiheessa Keliberiltä saatu kivi murskattiin, jauhettiin ja seulottiin, jotta se saatiin haluttuun raekokoon (150 µm). Kaikki edellä mainitut vaiheet suoritettiin Centria-ammattikorkeakoulun murskauslaboratoriossa käytettävissä olevilla laitteilla. Murskaus tapahtui Retsch-merkkisellä leukamurskaimella. Murskauksen jälkeen siirryttiin jauhatukseen, joka suoritettiin kuulamylyllä, jossa käytettävät jauhinkappaleet olivat rautaa. Jauhatuksessa syötteen raekooksi täytyi saada vähintään 150 µm. Jauhatuksen jälkeen siirryttiin seulontaan. Seulonta tapahtuu Retsch merkkisellä seulasarjalla. Seulontan tuloksena saatiin lopullinen, vaahdotuksessa tarvittava syöte. Näiden vaiheiden laitteet näkyvät kuvista 6, 7, 8 ja 9.



KUVA 6. Keliberin kiveä



KUVA 7. Leukamurskain



KUVA 8. Kuulamylly



KUVA 9. Seulasarja

9.2 Vaahdotus

Vaahdotuskokeet tehtiin Denver-merkkisellä vaahdotuskennolla laboratoriomittakaavassa Centrian prosessilaboratoriossa. Vaahdotuskokeet suoritettiin Syväjärven malmilla. Tarkoituksena oli selvittää, mitä kemikaalia kannattaa lähteä tutkimaan tarkemmin. Kokeessa käytettävät vaahdotuskemikaalit olivat MIBC-vaahdote, mäntyöljy ja Cyquest 3223/Cytec. Muita työssä käytettyjä kemikaaleja olivat natriumhydroksidi (NaOH), rikkihappo (H_2SO_4), rasvahappokokooja Prifac 8944 (RFSA) ja kokoojakemikaali Rokanol L3A. Lietteen pH oli 7,5, jota pidettiin vakiona. Vaahdotus suoritettiin esivaahdotuksena, jossa muuttujina toimi kemikaalien määrät ja näytteen keruu-aika. Kokeita oli tarkoitus tehdä yhteensä noin 10 kappaletta. Lietetiheys valmennuksessa on 60 % ja vaahdotuksessa 30 %. Vaahdotuskokeet suoritettiin vaahdotuskennolla, joka on kuvassa 10.



KUVA 10. Vaahdotuskkenno

9.3 Työssä käytettävät kemikaalit

Kokeissa käytettävät vaahdotuskemikaalit olivat MIBC-vaahdote, mäntyöljy ja Cyquest 3223/Cytec. Muita kemikaaleja olivat NaOH, H₂SO₄, rasvahappokokooja Prifac 8944 (RFSA) ja kokoojakemikaali Rokanol L3A. Prifac:in määrä spodumeenivaahdotuksessa on 1500 g/t. Rokanol L3A:n korvaavia kemikaaleja eli MIBC:tä, mäntyöljyä sekä Cyquest 3223/Cytec:iä testattiin sekä pienemmällä että suuremmalla määrällä. Rokanolin määrä koevaahdotuksessa oli 375 g/t, mikä on 25 % prifac määrästä. Rokanolin korvaajia kokeiltiin kolmella eri määrällä: 100 g/t, 200 g/t ja 300 g/t. Edellä mainitut määrät ovat käytössä kaikille kolmelle kemikaalille, joita tutkitaan

9.4 Näytteiden talteenotto

Vaahdotuksen tuotteet kerättiin talteen vaahdotuksen aikana, ja ne kuivattiin uunissa Centrian kemianlaboratoriossa, jotta niistä saatiin poistettua vesi. Sen jälkeen ne pakattiin analysoitavaksi.

10 KOKEIDEN SUORITUS

Ennen vaahdotuksen aloitusta täytyi määrittää seulonnan tuotteelle ominaispaino. Tätä tarvitaan, kun halutaan määrittää vaahdotuksen syötteelle lietetiheys. Näytteen massaksi saatiin 128,2 g/100 ml eli 1,282 kg/dm³. Lietetiheyden halutaan olevan valmennuksen aikana 60 %, joten lietteen kokonaismassa on tällöin 1,15 kg, josta kiintoainetta on 690 g. Itse vaahdotuksen aikana lietetiheyden halutaan olevan 30 %, joten kokonaismassa saadaan kaavasta:

$$p = \frac{m}{m+x} \quad (1)$$

$$30 \% = \frac{690g}{(690g+x)} = x = 1610g$$

x = veden määrä lietteessä

690 g, kiintoaineen määrä lietteessä

Kokonaismassa on

$$x + 690 \text{ g} = 2300 \text{ g}$$

10.1 Vaahdotuskokeet

Rokanolin korvaajia koitetaan kolmella eri määrällä: 100 g/t, 200 g/t ja 300 g/t. Edellä mainitut määrät ovat käytössä kaikille kolmelle testattavalle kemikaalille.

Prifacin määrä vaahdotuskokeissa.

$$\frac{1500g/t}{1000} = 1,5g/kg$$

Rokanolin määrä vaahdotuskokeissa

$$\frac{375g/t}{1000} = 0,375g/kg$$

Vaahdotukset suoritettiin koesuunnitelman mukaisesti. Lietetiheys oli 60 % valmennuksen aikana ja 30 % vaahdotuksen aikana. Vaahdotukset tehtiin järjestyksessä aloittaen MIBC:stä. MIBC:tä käytettäessä vaahdotuksen vaahto oli hyvin sameaa ja kuramaista. MIBC:llä suoritettiin kolme koetta, joissa kemikaalimäärät olivat 100 g/t, 200 g/t ja 300 g/t. Kokeiden jälkeen siirryttiin mäntyöljyyn.

Mäntyöljyllä suoritettiin kolme koetta, joissa oli käytössä samat kemikaalimäärät, eli 100 g/t, 200 g/t ja 300 g/t. Mäntyöljyllä vaahdotettaessa kuplille muodostui niin kutsuttu ”silmä”, jota ei edellisellä kemikaalilla ollut.

Viimeisenä kemikaalina toimi Cyquest 3223, jolla suoritettiin viimeiset kolme koetta samoilla määrillä kuin aiemminkin. Ensimmäinen vaahdotuskoe oli lähes samankaltainen, kuin aiemmilla kemikaaleilla, mutta kaksi seuraavaa koetta olivat silmin nähden heikompia, kuin mikään muu koe. 200 g/t ja 300 g/t olivat liian isoja määriä tämän kokeen perusteella, sillä vaahtoa ei juurikaan syntynyt. Taulukossa 1 on esitetty kokeessa käytetty kokoojakemikaali ja kokeessa käytetty kemikaalin määrä.

TAULUKKO 1. Koontitaulukko vaahdotuskemikaaleista ja niiden annosteluista

Kemikaali	Kemikaalin määrä
MIBC 1	100 g/t
MIBC 2	200 g/t
MIBC 3	300 g/t
Mäntyöljy 1	100 g/t
Mäntyöljy 2	200 g/t
Mäntyöljy 3	300 g/t
Cyquest 1	100 g/t
Cyquest 2	200 g/t
Cyquest 3	300 g/t

10.2 Näytteiden käsittely

Vaahdotuskokeista saadut näytteet kuivatettiin uunissa, sen jälkeen ne pussitettiin. Pussin paino oli 4,5 g, ja jokainen näyte pakattiin samanlaiseen yhden litran pussiin. Tuotehäviöt pyrittiin minimoimaan näyteastioiden tarkalla puhdistuksella, joka onnistui hyvin, joten häviöt jäivät pieniksi. Taulukossa 2 on esitetty prosessin jälkeiset massat kaikille kokeista saaduille tuloksille. Ensimmäisessä ryhmässä on käytetty MIBC-vaahdotetta. 1. on 100 g/t kemikaalia 2. on 200 g/t kemikaalia ja 3. on 300 g/t kemikaalia. Toisena ryhmänä on mäntyöljy, jolla suoritettiin samat kemikaalimäärät kuin MIBC:llä. Viimeisenä ryhmänä on Cyquest 3223 kemikaali. Myös Cyquest 3223 kemikaalilla kemikaalimäärät pysyivät samana.

TAULUKKO 2. Ainetase

Kemikaali	Jäte/g	Rikaste/g	Häviö	Häviö %
MIBC 1	300,4	369,2	20,4	3,04
MIBC 2	330,2	352,2	7,6	1,11
MIBC 3	313,6	360,2	16,2	2,40
Mänty 1	375,4	287,7	26,9	4,05
Mänty 2	419,3	256,3	14,4	2,13
Mänty 3	411,2	269,3	9,5	1,39
CyQue 1	386,4	283,7	19,9	2,96
CyQue 2	540,9	121,4	27,7	4,18
CyQue 3	586	76,3	27,7	4,18

Näytteet pakattiin yhden litran pusseihin, ja ne lähetettiin Labtiumille analysoitavaksi.

11 TULOKSET

Tässä luvussa käsitellään vaahdotuskokeista saatuja tuloksia pintapuoleisesti. Varsinainen pohdinta vaahdotuskokeista, sekä tuloksista tapahtuu luvussa 12. Taulukossa 3 esitetään Labtium Oy:ltä saatu- jen analyysien perusteella saadut rikasteiden pitoisuudet. Taulukossa 4 on esitetty jätteen pitoisuudet. Tämän perusteella voidaan huomata, kuinka paljon jätteeseen on jäänyt rikasteeksi sopivaa litiumia. Taulukossa 5 on esitetty vaahdotuskokeiden saanti. Saannin laskennassa käytetty kaava on esitetty kaavassa 2. Saannon taulukosta huomataan, kuinka matalaksi vaahdotuskokeiden saannot ovat jääneet. Kuvassa 11 esitetään litiumtappioita, josta huomataan, kuinka varsinkin Cyquest 3223 kemikaalilla suoritettut vaahdotuskokeet ovat olleet heikkoja.

TAULUKKO 3. Rikasteen pitoisuudet.

Kemikaali	Pitoisuus % (Rikaste)
MIBC 1	0,453
MIBC 2	0,409
MIBC 3	0,515
Mänty 1	0,702
Mänty 2	0,668
Mänty 3	0,634
CyQuest 1	0,680
CyQuest 2	0,857
CyQuest 3	0,464
Syöte	0,571

TAULUKKO 4. Jätteen pitoisuudet.

Kemikaali	Pitoisuus % (Jäte)
MIBC 1	0,354
MIBC 2	0,359
MIBC 3	0,473
Mänty 1	0,546
Mänty 2	0,462
Mänty 3	0,562
CyQuest 1	0,465
CyQuest 2	0,475
CyQuest 3	0,552
Syöte	0,571

Saanti laskettiin alla olevalla kaavalla.

$$s = R * \frac{S*J}{S*(R-J)} * 100 \quad (2)$$

s = saanti

R = Rikasteen litiumpitoisuus

S = Syötteen litiumpitoisuus

J = Jätteen litiumpitoisuus

TAULUKKO 5. Saanti.

Kemikaali	Saanti %
MIBC 1	61,13
MIBC 2	54,86
MIBC 3	55,57
Mänty 1	49,63
Mänty 2	46,92
Mänty 3	42,49
CyQuest 1	51,78
CyQuest 2	28,82
CyQuest 3	10,37

Litiumtappio laskettiin alla olevalla kaavalla

$$L_t = 100\% - s \quad (3)$$

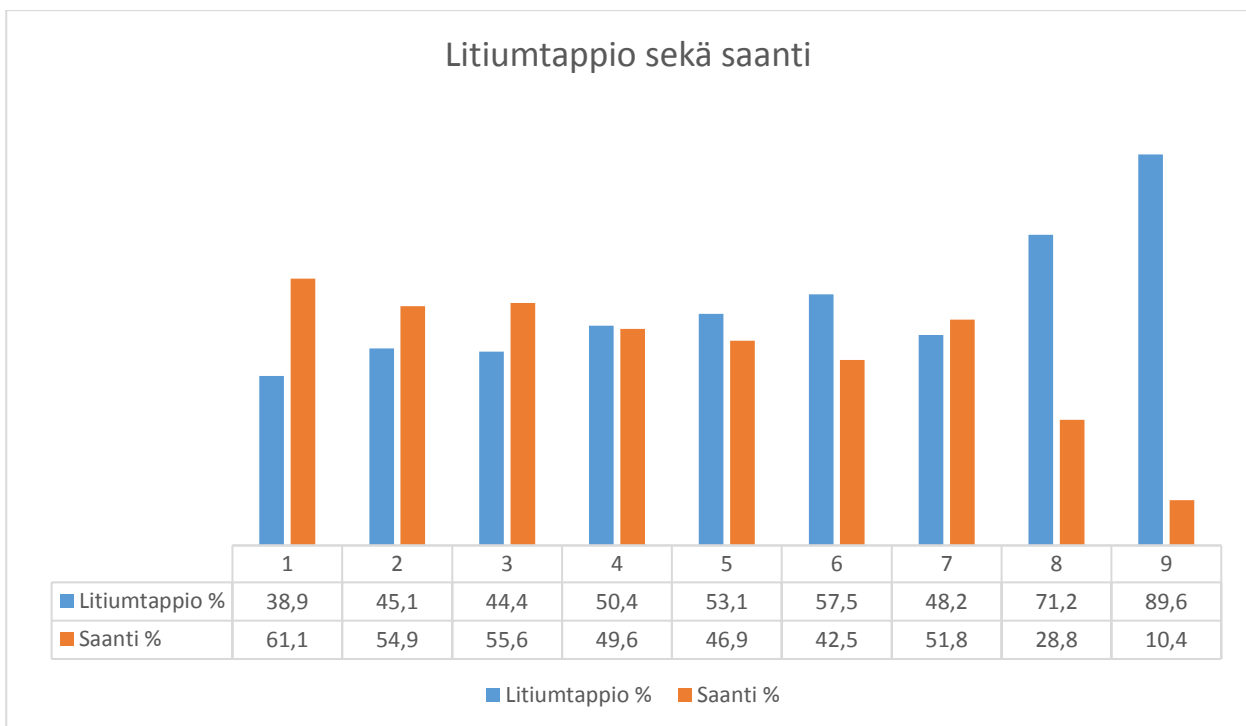
L_t = Litiumtappio

s = Kemikaalin saanti

Taulukossa 6 on esitetty litiumtappio.

TAULUKKO 6. Litiumtappio.

KEMIKAALI	LITIUMTAPPIO %
MIBC 1	38,869
MIBC 2	45,143
MIBC 3	44,433
Mänty 1	50,369
Mänty 2	53,084
Mänty 3	57,510
CyQuest 1	48,223
Cyquest 2	71,178
CyQuest 3	89,627



KUVA 11. Litiumtappio sekä saanti.

12 JOHTOPÄÄTÖKSET

Vaahdotuskokeissa testattiin kolmea eri kemikaalia, jotka olivat ennalta valittuja kyseiseen opinnäyte-työhön. Työssä testatut kemikaalit olivat MIBC-vaahdote, mäntyöljy ja Cyquest 3223/Cytec. Kokeelli-
sessa osuudessa suoritettiin yhteensä yhdeksän koevaahdotusta, joissa käytettiin kolmea eri vaahdotus-
kemikaalia kolmella eri annosmäärällä. Annosmäärät olivat 100 g/t, 200 g/t ja 300 g/t.

Vaahdotuskokeiden analyysien sekä laskelmien perusteella kemikaaleista parhaiten suoriutui MIBC-
vaahdote, sillä kaikki kolme annosmäärää ylittivät yli 50 prosentin saannin. Myös kemikaalin litiumhä-
viö oli pienin. MIBC-vaahdotteen ensimmäinen annostelumäärä eli 100 g/t oli kolmesta kemikaalilla
suoritetusta kokeista paras.

Mäntyöljy toimi vaahdotuskokeissa tasaisesti, mutta sen saanti ei yltänyt MIBC-vaahdotteen tasolle.
Cyquest oli jo kokeiden aikana silminnähden heikoin kyseisistä kemikaaleista, sillä vaahdotuskokeissa
ylitteen määrä jäi todella vähäiseksi.

Parhaiten kaikilla kemikaaleilla toimi kemikaalien ensimmäinen annostelumäärä, joka oli 100g/t. Tämä
voisi mahdollisesti johtua siitä, että kemikaalien määrät olivat muissa kokeissa liian suuria, joten saannot
jäivät niiden vuoksi huonoksi, sillä liiallinen kemikaalin annostelu huonontaa vaahdotuksen saantia, ku-
ten teoriaosiossa on mainittu. Toinen syy heikkoihin vaahdotustuloksiin voisi olla se, että vaahtopatja
sekä kuplasto olivat rakenteeltaan heikkoja eivätkä kaikki halutut mineraalit näin ollen päässeet ylittee-
seen. Vaahtopatjallahan säädettiin saantia ja pitoisuutta. Kokeissa vaahtopatja oli lähes poikkeuksetta
ohut sekä sen sisältämät kuplat hajosivat helpohkosti.

LÄHDELUETTELO

Bulatovic Srdjan M. P. 2015. Handbook of flotation reagents. 1. painos. Amsterdam: Elsevier

Wills Barry A. P. 2006. Wills's Mineral Processing Technology. 7. painos. Amsterdam: Elsevier

(Rasvahappo vaahdotuskemikaalina Yu F., Wang Y., Zhang L., Zhu Guangli 2019) Saatavissa: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S089268751400329X> 21.7.2019, viitattu 21.7.2019

Lukkarinen Toimi. P. 1987. Mineraalitekniikka osa 2 Mineraalien rikastus. 1. painos. Helsinki: Insinööritieto Oy

Keliber 2019. Saatavissa: www.keliber.fi 7.8.2019, viitattu 7.8.2019

Pekkala, T. 2019 Metallurgiset prosessit. Luentomateriaali

Kallioinen J. 2019. GTK

Test report

LABTIUM

Report No.: 054502

27.5.2019

1 (5)

Keliber Oy
Pertti Lamberg
Toholammintie 496
69600 KAUSTINEN

Request: S19-15928
Customer referral number: Keliber Jesse Seppä
Order number: S19-15928
Received on: 6.5.2019

Results

Analytical method: 180X

Analytical method description: Multi-element analysis by XRF (MP10)

Analytical method code	180X	180X	180X	180X	180X	180X	180X	180X
Parameter	SiO2	TiO2	Al2O3	Cr2O3	V2O3	FeO	MnO	MgO
Unit	%	%	%	%	%	%	%	%
Detection Limit	0.1	0.005	0.006	0.002	0.002	0.01	0.01	0.05
Sample id / LIMS sample id / Sample description								
MIBC1 J / S19047945 /	77.9	<0.005	13.9	<0.002	<0.002	0.19	0.016	<0.05
MIBC1 R / S19047946 /	73.3	0.011	15.9	0.0430	<0.002	0.85	0.14	0.06
MIBC2 J / S19047947 /	77.8	<0.005	14.1	0.004	<0.002	0.20	0.017	<0.05
MIBC2 R / S19047948 /	74.1	0.008	15.7	0.0360	<0.002	0.70	0.10	0.06
MIBC3 J / S19047949 /	78.0	<0.005	14.3	0.004	<0.002	0.20	0.020	<0.05
MIBC3 R / S19047950 /	73.4	0.010	16.4	0.0350	<0.002	0.77	0.10	0.07
Mänty1 J / S19047951 /	76.7	0.005	15.5	0.003	<0.002	0.28	0.022	<0.05
Mänty1 R / S19047952 /	73.8	0.008	16.4	0.0360	<0.002	0.74	0.12	0.05
Mänty2 J / S19047953 /	76.2	<0.005	15.2	0.008	<0.002	0.30	0.020	<0.05
Mänty2 R / S19047954 /	71.8	0.013	17.4	0.0430	<0.002	0.97	0.18	0.07
Mänty3 J / S19047955 /	77.6	<0.005	14.8	0.004	<0.002	0.23	0.021	<0.05
Mänty3 R / S19047956 /	72.7	0.011	17.2	0.0330	<0.002	0.79	0.13	0.06
CyQue1 J / S19047957 /	76.0	0.005	15.7	0.007	<0.002	0.34	0.024	0.05
CyQue1 R / S19047958 /	74.4	0.006	16.1	0.0310	<0.002	0.69	0.13	0.05
CyQue2 J / S19047959 /	76.8	<0.005	15.1	0.007	<0.002	0.31	0.023	<0.05
CyQue2 J (2) / S19047959 (2) /	76.6	0.005	15.1	0.007	<0.002	0.31	0.023	<0.05
CyQue2 R / S19047960 /	69.8	0.015	18.0	0.0660	<0.002	1.33	0.29	0.07
CyQue3 J / S19047961 /	75.4	0.007	15.7	0.0170	<0.002	0.48	0.063	<0.05
CyQue3 R / S19047962 /	72.9	0.011	16.6	0.0260	<0.002	0.78	0.11	0.05
Syöte / S19047963 /	75.6	0.006	15.7	0.0170	<0.002	0.46	0.069	<0.05

Analytical method code	180X	180X	180X	180X	180X	180X	180X	180X
Parameter	CaO	Rb2O	SrO	BaO	Na2O	K2O	ZrO2	P2O5
Unit	%	%	%	%	%	%	%	%
Detection Limit	0.01	0.002	0.01	0.01	0.01	0.01	0.001	0.01
Sample id / LIMS sample id / Sample description								
MIBC1 J / S19047945 /	0.16	0.0440	<0.01	<0.01	4.60	2.81	0.001	0.16
MIBC1 R / S19047946 /	0.84	0.0500	<0.01	0.0100	4.72	3.09	0.003	0.69
MIBC2 J / S19047947 /	0.13	0.0450	<0.01	<0.01	4.64	2.81	0.002	0.12
MIBC2 R / S19047948 /	0.60	0.0490	<0.01	0.0140	4.76	3.07	0.003	0.50
MIBC3 J / S19047949 /	0.11	0.0420	<0.01	<0.01	4.42	2.66	0.001	0.11

Labtium Oy
Tutkijankatu 1
83500 Outokumpu

Report No.: 054502

27.5.2019

Analytical method code	180X	180X	180X	180X	180X	180X	180X	180X
Parameter	CaO	Rb2O	SrO	BaO	Na2O	K2O	ZrO2	P2O5
Unit	%	%	%	%	%	%	%	%
Detection Limit	0.01	0.002	0.01	0.01	0.01	0.01	0.001	0.01
Sample id / LIMS sample id / Sample description								
MIBC3 R / S19047950 /	0.60	0.0520	<0.01	0.0110	4.58	3.13	0.002	0.49
Mänty1 J / S19047951 /	0.10	0.0470	<0.01	<0.01	4.21	2.87	0.002	0.11
Mänty1 R / S19047952 /	0.60	0.0440	<0.01	<0.01	4.40	2.76	0.003	0.58
Mänty2 J / S19047953 /	0.14	0.0510	<0.01	<0.01	4.60	3.15	0.001	0.13
Mänty2 R / S19047954 /	0.94	0.0530	<0.01	<0.01	4.29	3.11	0.003	0.80
Mänty3 J / S19047955 /	0.11	0.0420	<0.01	<0.01	4.30	2.64	0.001	0.11
Mänty3 R / S19047956 /	0.60	0.0510	<0.01	<0.01	4.38	3.07	0.003	0.59
CyQue1 J / S19047957 /	0.14	0.0520	<0.01	<0.01	4.30	3.08	0.001	0.13
CyQue1 R / S19047958 /	0.60	0.0400	<0.01	<0.01	4.46	2.57	0.003	0.60
CyQue2 J / S19047959 /	0.12	0.0470	<0.01	<0.01	4.46	2.91	0.002	0.13
CyQue2 J (2) / S19047959 (2) /	0.12	0.0470	<0.01	<0.01	4.48	2.94	0.001	0.13
CyQue2 R / S19047960 /	1.52	0.0460	<0.01	<0.01	4.26	2.85	0.004	1.33
CyQue3 J / S19047961 /	0.36	0.0480	<0.01	<0.01	4.46	2.97	0.002	0.33
CyQue3 R / S19047962 /	0.72	0.0570	<0.01	<0.01	4.37	3.30	0.003	0.57
Syöte / S19047963 /	0.37	0.0470	<0.01	<0.01	4.38	2.87	0.002	0.34

Analytical method code	180X	180X	180X	180X	180X	180X	180X	180X
Parameter	OxSumm	Cu	Ni	Co	Zn	Pb	Ag	S
Unit	%	%	%	%	%	%	%	%
Detection Limit		0.0005	0.001	0.01	0.001	0.005	0.005	0.005
Sample id / LIMS sample id / Sample description								
MIBC1 J / S19047945 /	100	<0.0005	0.003	0.024	0.002	0.008	<0.005	0.009
MIBC1 R / S19047946 /	99.9	0.0040	0.014	0.014	0.027	0.010	<0.005	0.098
MIBC2 J / S19047947 /	100	<0.0005	0.003	0.016	0.003	0.009	<0.005	0.009
MIBC2 R / S19047948 /	99.9	0.0030	0.012	0.019	0.020	0.010	<0.005	0.078
MIBC3 J / S19047949 /	100	<0.0005	0.002	0.017	0.002	0.009	<0.005	0.007
MIBC3 R / S19047950 /	99.9	0.0030	0.012	0.020	0.018	0.010	<0.005	0.077
Mänty1 J / S19047951 /	99.9	<0.0005	0.003	0.018	0.003	0.009	<0.005	0.005
Mänty1 R / S19047952 /	99.9	0.0020	0.012	0.018	0.015	0.009	<0.005	0.054
Mänty2 J / S19047953 /	100	<0.0005	0.004	0.019	0.002	0.009	<0.005	0.012
Mänty2 R / S19047954 /	99.9	0.0020	0.014	0.026	0.023	0.010	<0.005	0.073
Mänty3 J / S19047955 /	100	<0.0005	0.003	0.015	0.002	0.008	<0.005	0.005
Mänty3 R / S19047956 /	99.9	0.0020	0.012	0.015	0.016	0.009	<0.005	0.051
CyQue1 J / S19047957 /	99.9	<0.0005	0.003	0.021	0.003	0.008	<0.005	0.010
CyQue1 R / S19047958 /	99.9	0.0020	0.010	0.021	0.015	0.009	<0.005	0.048
CyQue2 J / S19047959 /	100	<0.0005	0.004	0.013	0.002	0.009	<0.005	0.012
CyQue2 J (2) / S19047959 (2) /	100	<0.0005	0.004	0.012	0.003	0.009	<0.005	0.012
CyQue2 R / S19047960 /	99.9	0.0040	0.020	0.028	0.036	0.011	<0.005	0.10
CyQue3 J / S19047961 /	99.9	<0.0005	0.006	0.019	0.004	0.009	<0.005	0.015
CyQue3 R / S19047962 /	99.9	0.0040	0.010	0.021	0.046	0.010	<0.005	0.12
Syöte / S19047963 /	99.9	<0.0005	0.006	0.016	0.009	0.009	<0.005	0.021

Report No.: 054502

27.5.2019

Analytical method code	180X	180X	180X	180X	180X	180X	180X	180X
Parameter	As	Sb	Bi	Te	Y	Nb	Mo	Sn
Unit	%	%	%	%	%	%	%	%
Detection Limit	0.003	0.01	0.01	0.005	0.001	0.001	0.01	0.001
Sample id / LIMS sample id / Sample description								
MIBC1 J / S19047945 /	<0.003	<0.01	<0.01	<0.005	0.001	0.002	<0.01	0.005
MIBC1 R / S19047946 /	0.012	<0.01	<0.01	<0.005	0.001	0.007	<0.01	0.006
MIBC2 J / S19047947 /	<0.003	<0.01	<0.01	<0.005	0.001	0.002	<0.01	0.005
MIBC2 R / S19047948 /	0.005	<0.01	<0.01	<0.005	0.002	0.006	<0.01	0.005
MIBC3 J / S19047949 /	<0.003	<0.01	<0.01	<0.005	0.001	0.002	<0.01	0.004
MIBC3 R / S19047950 /	0.004	<0.01	<0.01	<0.005	0.002	0.006	<0.01	0.007
Mänty1 J / S19047951 /	<0.003	<0.01	<0.01	<0.005	0.002	0.002	<0.01	0.006
Mänty1 R / S19047952 /	0.007	<0.01	<0.01	<0.005	0.002	0.005	<0.01	0.007
Mänty2 J / S19047953 /	<0.003	<0.01	<0.01	<0.005	0.002	0.002	<0.01	0.005
Mänty2 R / S19047954 /	0.014	0.010	<0.01	<0.005	0.002	0.007	<0.01	0.009
Mänty3 J / S19047955 /	<0.003	<0.01	<0.01	<0.005	0.001	0.002	<0.01	0.005
Mänty3 R / S19047956 /	0.008	<0.01	<0.01	<0.005	0.002	0.006	<0.01	0.007
CyQue1 J / S19047957 /	<0.003	<0.01	<0.01	<0.005	0.002	0.002	<0.01	0.006
CyQue1 R / S19047958 /	0.009	<0.01	<0.01	<0.005	0.001	0.006	<0.01	0.007
CyQue2 J / S19047959 /	<0.003	<0.01	<0.01	<0.005	0.001	0.002	<0.01	0.006
CyQue2 J (2) / S19047959 (2) /	<0.003	0.010	<0.01	<0.005	0.001	0.003	<0.01	0.006
CyQue2 R / S19047960 /	0.027	<0.01	<0.01	<0.005	0.002	0.011	<0.01	0.010
CyQue3 J / S19047961 /	<0.003	<0.01	<0.01	<0.005	0.002	0.004	<0.01	0.006
CyQue3 R / S19047962 /	0.038	<0.01	<0.01	<0.005	0.002	0.005	<0.01	0.009
Syöte / S19047963 /	<0.003	<0.01	<0.01	<0.005	0.001	0.004	<0.01	0.007

Analytical method code	180X	180X	180X	180X	180X	180X	180X	180X
Parameter	W	Cl	Th	U	Cs	La	Ce	Ta
Unit	%	%	%	%	%	%	%	%
Detection Limit	0.002	0.007	0.001	0.01	0.002	0.001	0.001	0.002
Sample id / LIMS sample id / Sample description								
MIBC1 J / S19047945 /	<0.002	<0.007	<0.001	<0.01	0.005	0.004	<0.001	0.002
MIBC1 R / S19047946 /	<0.002	0.021	<0.001	<0.01	0.004	<0.001	<0.001	0.006
MIBC2 J / S19047947 /	<0.002	<0.007	<0.001	<0.01	0.006	0.001	<0.001	0.002
MIBC2 R / S19047948 /	<0.002	0.012	<0.001	<0.01	0.004	0.003	0.001	0.005
MIBC3 J / S19047949 /	<0.002	0.007	<0.001	<0.01	0.004	0.002	<0.001	<0.002
MIBC3 R / S19047950 /	<0.002	0.014	<0.001	<0.01	0.003	0.001	<0.001	0.004
Mänty1 J / S19047951 /	<0.002	<0.007	<0.001	<0.01	0.004	0.003	<0.001	0.002
Mänty1 R / S19047952 /	<0.002	0.027	<0.001	<0.01	0.005	0.003	<0.001	0.004
Mänty2 J / S19047953 /	<0.002	0.011	<0.001	<0.01	0.005	<0.001	<0.001	<0.002
Mänty2 R / S19047954 /	<0.002	0.023	<0.001	<0.01	0.006	0.002	<0.001	0.008
Mänty3 J / S19047955 /	<0.002	<0.007	<0.001	<0.01	0.004	0.001	<0.001	0.002
Mänty3 R / S19047956 /	<0.002	0.018	<0.001	<0.01	0.005	0.002	0.002	0.005
CyQue1 J / S19047957 /	<0.002	0.009	<0.001	<0.01	0.005	0.002	<0.001	0.002
CyQue1 R / S19047958 /	<0.002	0.016	<0.001	<0.01	0.006	0.002	<0.001	0.004
CyQue2 J / S19047959 /	<0.002	0.008	<0.001	<0.01	0.005	0.003	<0.001	<0.002
CyQue2 J (2) / S19047959 (2) /	<0.002	0.009	<0.001	<0.01	0.004	0.002	<0.001	<0.002
CyQue2 R / S19047960 /	<0.002	0.028	<0.001	<0.01	0.003	0.001	0.001	0.010
CyQue3 J / S19047961 /	<0.002	0.014	<0.001	<0.01	0.005	0.001	<0.001	0.004
CyQue3 R / S19047962 /	<0.002	0.018	<0.001	<0.01	0.005	0.004	0.001	0.005
Syöte / S19047963 /	<0.002	<0.007	<0.001	<0.01	0.002	0.002	<0.001	0.002

Report No.: 054502

27.5.2019

Analytical method code	180X	180X	180X	180X	180X	180X	180X	180X
Parameter	LOI	Ga	Si	Ti	Cr	V	Fe	Mn
Unit	%	%	%	%	%	%	%	%
Detection Limit		0.003	0.05	0.003	0.001	0.001	0.005	0.008
Sample id / LIMS sample id / Sample description								
MBC1 J / S19047945 /	0.0000	<0.003	36.4	<0.003	0.001	<0.001	0.15	0.012
MBC1 R / S19047946 /	0.0000	<0.003	34.3	0.006	0.030	0.001	0.66	0.11
MBC2 J / S19047947 /	0.0000	<0.003	36.4	<0.003	0.003	<0.001	0.16	0.013
MBC2 R / S19047948 /	0.0000	<0.003	34.7	0.005	0.025	<0.001	0.55	0.078
MBC3 J / S19047949 /	0.0000	<0.003	36.5	<0.003	0.003	<0.001	0.16	0.016
MBC3 R / S19047950 /	0.0000	<0.003	34.3	0.006	0.024	0.001	0.60	0.078
Mänty1 J / S19047951 /	0.0000	<0.003	35.9	0.003	0.002	<0.001	0.21	0.017
Mänty1 R / S19047952 /	0.0000	<0.003	34.5	0.005	0.025	0.001	0.58	0.093
Mänty2 J / S19047953 /	0.0000	<0.003	35.6	<0.003	0.006	<0.001	0.23	0.016
Mänty2 R / S19047954 /	0.0000	<0.003	33.6	0.008	0.029	<0.001	0.75	0.14
Mänty3 J / S19047955 /	0.0000	<0.003	36.3	<0.003	0.002	<0.001	0.18	0.016
Mänty3 R / S19047956 /	0.0000	<0.003	34.0	0.007	0.022	<0.001	0.62	0.10
CyQue1 J / S19047957 /	0.0000	<0.003	35.5	0.003	0.005	<0.001	0.26	0.019
CyQue1 R / S19047958 /	0.0000	<0.003	34.8	0.004	0.021	<0.001	0.54	0.099
CyQue2 J / S19047959 /	0.0000	<0.003	35.9	<0.003	0.005	<0.001	0.24	0.018
CyQue2 J (2) / S19047959 (2) /	0.0000	<0.003	35.8	0.003	0.005	<0.001	0.24	0.018
CyQue2 R / S19047960 /	0.0000	<0.003	32.6	0.009	0.045	<0.001	1.03	0.22
CyQue3 J / S19047961 /	0.0000	<0.003	35.2	0.004	0.011	<0.001	0.39	0.049
CyQue3 R / S19047962 /	0.0000	<0.003	34.1	0.006	0.018	<0.001	0.61	0.087
Syöte / S19047963 /	0.0000	<0.003	35.3	0.003	0.011	<0.001	0.36	0.053

Analytical method code	180X	180X	180X
Parameter	Mg	Ca	Ba
Unit	%	%	%
Detection Limit	0.03	0.004	0.004
Sample id / LIMS sample id / Sample description			
MBC1 J / S19047945 /	<0.03	0.11	<0.004
MBC1 R / S19047946 /	0.04	0.60	0.009
MBC2 J / S19047947 /	<0.03	0.094	0.004
MBC2 R / S19047948 /	0.04	0.43	0.013
MBC3 J / S19047949 /	<0.03	0.079	<0.004
MBC3 R / S19047950 /	0.04	0.43	0.010
Mänty1 J / S19047951 /	<0.03	0.074	<0.004
Mänty1 R / S19047952 /	0.03	0.49	0.004
Mänty2 J / S19047953 /	<0.03	0.10	<0.004
Mänty2 R / S19047954 /	0.04	0.67	<0.004
Mänty3 J / S19047955 /	<0.03	0.076	0.004
Mänty3 R / S19047956 /	0.03	0.49	<0.004
CyQue1 J / S19047957 /	0.03	0.10	<0.004
CyQue1 R / S19047958 /	0.03	0.49	0.004
CyQue2 J / S19047959 /	<0.03	0.086	<0.004
CyQue2 J (2) / S19047959 (2) /	<0.03	0.090	<0.004
CyQue2 R / S19047960 /	0.04	1.09	0.007
CyQue3 J / S19047961 /	0.03	0.26	<0.004
CyQue3 R / S19047962 /	0.03	0.53	0.006
Syöte / S19047963 /	<0.03	0.26	<0.004

Report No.: 054502

27.5.2019

Analytical method: 305A

Analytical method description: Element determination by FAAS technique after HF dissolution

Analytical method code	305A
Parameter	Li
Unit	%
Detection Limit	0.001
Sample id / LIMS sample id / Sample description	
MBC1 J / S19047945 /	0.354
MBC1 R / S19047946 /	0.453
MBC2 J / S19047947 /	0.359
MBC2 R / S19047948 /	0.409
MBC3 J / S19047949 /	0.473
MBC3 R / S19047950 /	0.515
Mänty1 J / S19047951 /	0.546
Mänty1 R / S19047952 /	0.702
Mänty2 J / S19047953 /	0.462
Mänty2 R / S19047954 /	0.668
Mänty3 J / S19047955 /	0.552
Mänty3 R / S19047956 /	0.634
CyQue1 J / S19047957 /	0.465
CyQue1 R / S19047958 /	0.680
CyQue2 J / S19047959 /	0.475
CyQue2 R / S19047960 /	0.857
CyQue3 J / S19047961 /	0.522
CyQue3 R / S19047962 /	0.464
Syöte / S19047963 /	0.571

Additional note Jesse Seppä, Centria, Opinnäytetyö Keliber

27.5.2019 Pekka Parvinen
Erikoisasantuntija / Senior specialist