



TEKNILLINEN TIEDEKUNTA

Spodumeenirikasteen liuostusta edeltävä lämpökäsittely

Konsta Simonen

Prosessitekniiikan tutkinto-ohjelma

Kandidaatintyö

Tammikuu 2020

TIIVISTELMÄ

Spodumeenirikasteen liuostusta edeltävä lämpökäsittely

Konsta Simonen

Oulun yliopisto, Prosessitekniikan tutkinto-ohjelma

Kandidaatintyö 2020, 18 s.

Työn ohjaajat yliopistolla: Eetu-Pekka Heikkinen, TkT & Pekka Tanskanen, FM

Työssä tutkittiin spodumeenin lämpökäsittelyn aikana tapahtuvaa faasimuutosta. Spodumeenirikasteen faasimuutos on tärkeä litiumin liuostuksen mahdollistamiseksi. Työn tavoitteena on määrittää faasimuutoslämpötila sekä seurata faasimuutoksesta aiheutuvaa tilavuuden kasvua lämpökäsittelyn aikana.

Työssä suoritettiin kaksi erilaista koetta. Hehkutusuunikokeissa tarkasteltiin näytteessä tapahtuneita visuaalisia muutoksia lämpökäsittelyn jälkeen ja optisessa dilatometrissa tilavuuden muutosta lämpökäsittelyn aikana.

Tuloksena huomattiin spodumeenin tilavuuden kasvavan voimakkaasti 1025 °C:n lämpötilassa. Tilavuuden kasvu on merkki faasimuutoksesta. Optisesta dilatometrasta nähtiin faasimuutoksen alkavan noin 980 °C:n lämpötilasta ja puhtaan spodumeenin mahdollisuus laajentua lähes kaksinkertaiseksi faasimuutoksen aikana.

Asiasanat: Spodumeeni, Faasimuutos, Litium, Lämpökäsittely

SISÄLLYSLUETTELO

| | |
|--------------------------------|----|
| TIIVISTELMÄ | 2 |
| SISÄLLYSLUETTELO | 3 |
| 1 Johdanto..... | 4 |
| 2 Materiaali | 5 |
| 3 Hehkutusuunikokeet | 7 |
| 3.1 Kokeiden suoritus..... | 8 |
| 3.2 Tulokset ja analyysi | 10 |
| 4 dilatometrikokeet | 13 |
| 4.1 Kokeiden suoritus..... | 15 |
| 4.2 Tulokset ja analyysi | 16 |
| 5 Yhteenveto..... | 17 |
| Lähdeluettelo | 18 |

1 JOHDANTO

Spodumeeni ($\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$) sisältää litiumia, jota tarvitaan jatkuvasti enemmän mm. kasvaville akkumarkkinoille. Spodumeenimalmista voidaan erottaa litium liuotuksella, mutta tämän mahdollistamiseksi on spodumeeni ensin lämpökäsiteltävä. Lämpökäsittelyn tavoitteena on saavuttaa faasimuutos spodumeenin luonnollisesta monokliinisestä liukenemattomasta α -muodosta liukenevaan tetragonaaliseen β -muotoon. (Tanskanen ym. 2018)

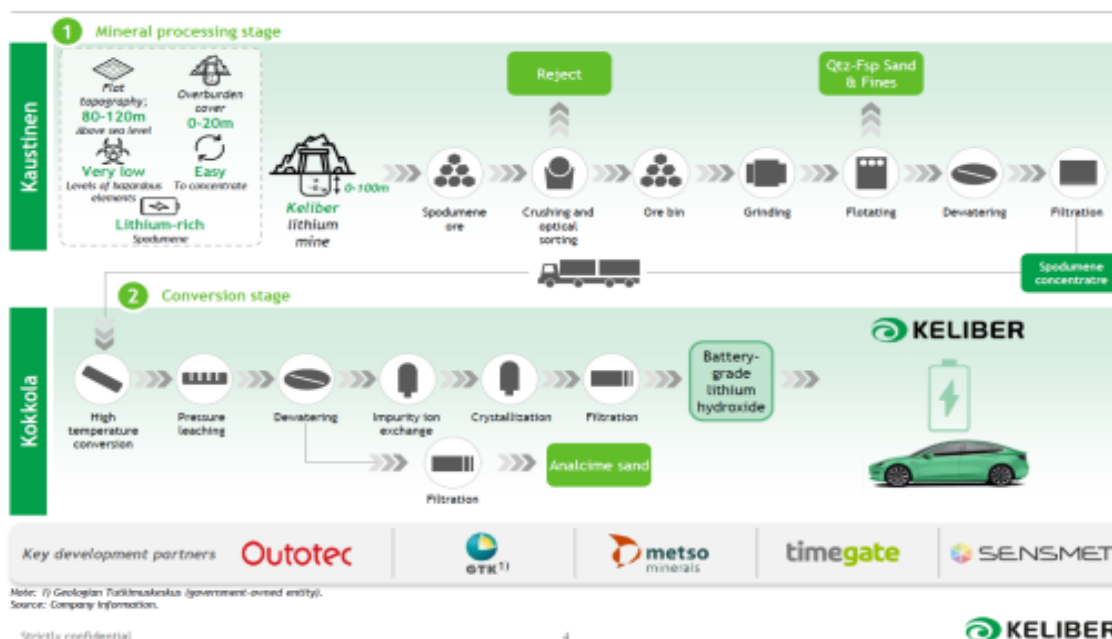
Tässä työssä tarkastellaan spodumeeninäytteiden muutosta α -muodosta β -muotoon, kun niitä lämmitetään hehkutusuunissa eri lämpötiloissa. Työ toteutettiin kahdessa osassa, joista ensimmäisessä tarkastellaan visuaalisesti näytteissä tapahtuvaa muutosta hehkutuksen aikana. Toisessa osassa muutosta tarkastellaan optisella dilatometrillä useammasta eri spodumeenimalmista. Spodumeenin faasimuutos havaitaan näytteen tilavuuden kasvuna, joka pystytään määrittelemään näytteen pinta-alan muutoksista lämpötilan kasvaessa.

Työn tavoitteena on löytää spodumeenin faasimuutoslämpötila, sekä vertailla pinta-alan muutosta lämpökäsittelyn aikana eri spodumeenimalmeille.

2 MATERIAALI

Spodumeeni ($\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$) kuuluu pyrokseenimineraaleihin ja on yksi tärkeimmistä litiumin lähteistä (Tanskanen ym. 2018). Tässä työssä tarkasteltavat Spodumeenirikasteet ovat peräisin Kaustiselta Keski-Pohjanmaalta ja saatu käyttöön Keliber Oy:ltä. Keliberillä on Kaustisen alueella kuusi selvitettyä spodumeenipegmatiitti esiintymää: Syväjärvi, Länttä, Outovesi, Rapasaari, Emmes ja Leviäkangas (Keliber Oy, 2017).

Kuvassa 1 yksinkertaistettu prosessikaavio Keliber Oy:n tuotantoprosessista litiumhydroksidimonohydraatin tuottamiseksi spodumeenipegmatiitista liuotus-
ioninvaihtoprosessilla, johon kuuluu olennaisena osana spodumeenin faasimuutos.



Kuva 1. Keliberin prosessikaavio litiumin tuotantoon (Tanskanen, 2019).

Kokeet optisella dilatometrilla tehdään kaikille Keliberin esiintymille Leviäkangasta lukuun ottamatta. Hehkutusuunissa tehtävissä kokeissa käytetään samaa spodumeenirikastetta eri lämpötiloissa. Taulukossa 1 on esitetty spodumeenipegmatiitin ja spodumeenirikasteen kemiallinen sekä mineraloginen koostumus Syväjärven malmista.

Taulukko 1. Taulukko 1. Spodumeenirikasteen/pegmatiitin kemiallinen ja mineraalinen koostumus (mukaillen Tanskanen ym. 2018).

| Komponentti | Spodumeeni -pegmatiitti (wt-%) | Spodumeeni -rikaste (wt-%) | Mineraali | Spodumeeni -pegmatiitti (wt-%) | Spodumeeni -rikaste (wt-%) |
|--------------------------------|--------------------------------------|----------------------------------|------------------|--------------------------------------|----------------------------------|
| SiO ₂ | 75,9 | 65,64 | Kvartsi | 28,35 | 8,95 |
| Al ₂ O ₃ | 15,3 | 21,68 | Spodumeeni | 18,32 | 75,12 |
| Fe ₂ O ₃ | 0,96 | 2,03 | Albiitti | 31,93 | 8,00 |
| MgO | 0,06 | 0,00 | K maasälpä | 13,07 | 2,63 |
| CaO | 0,35 | 1,26 | Muskoviitti | 5,77 | 3,14 |
| NaO ₂ | 4,04 | 1,10 | Apatiitti | 0,76 | 0,64 |
| K ₂ O | 2,71 | 0,83 | Turмалиini | 0,12 | 0,23 |
| Li ₂ O | 1,40 | 5,44 | Muut | 1,77 | 1,30 |
| TiO ₂ | 0,01 | 0,00 | | | |
| P ₂ O ₅ | 0,36 | 0,31 | | | |
| MnO | 0,08 | 0,00 | | | |
| = | 101,17 | 98,29 | | 100 | 100 |

3 HEHKUTUSUUNIKOKEET

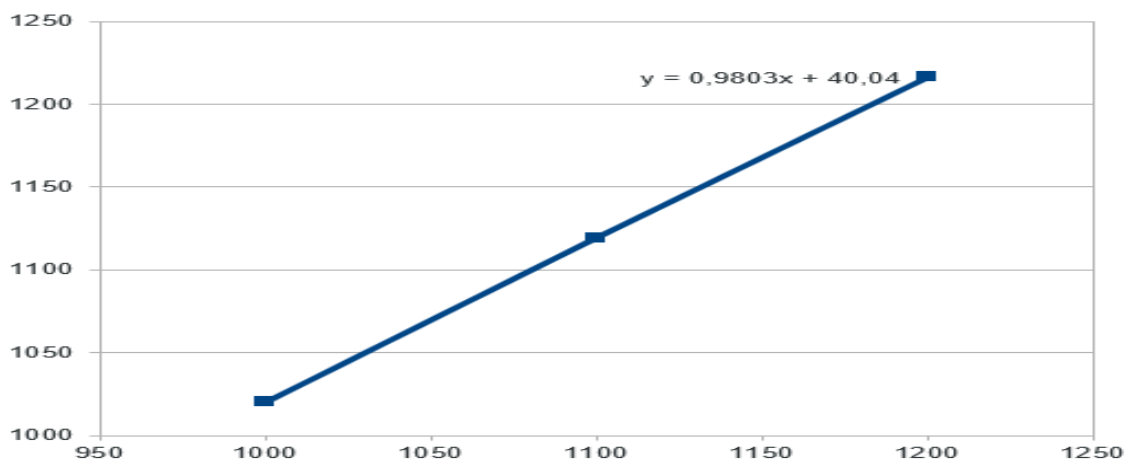
Kokeet toteutettiin Nabertherm-kammiouunissa, jonka koko on 150x150x300mm ja maksimilämpötila 1800 °C. Korkeiden operointilämpötilojen ja halutun tarkkuuden vuoksi kammiouunin lämpömittari kalibroitiin S- ja K-tyyppin termopariantureilla ennen varsinaisten kokeiden suoritusta. Termoparianturit sijoitettiin uunin keskiosaan samalle paikalle, johon näytteet kokeita suoritettaessa sijoitettiin.

Kalibroinnissa uunille asetettiin lämpötilaohjelma, joka sisälsi 60 minuutin mittaiset isotermiset kuumennukset kolmessa eri lämpötilassa: 1000 °C, 1100 °C ja 1200 °C. Ohjelman aikana kerätystä datasta laskettiin 60 minuutin aikana toteutuneet keskiarvolämpötilat molemmille antureille sekä kahden eri lämpötila-anturin antamat keskiarvot kullekin isotermille taulukon 2 mukaisesti. Saatujen tuloksien perusteella määritettiin korjaussuora uunin ilmoittaman lämpötilan ja todellisen lämpötilan laskemiseksi. Tulos on esitetty kuvana 2, jonka x-akselilla on esitetty uunin ilmoittama lämpötila ja y-akselilla uunin todellinen lämpötila. Lämpötilojen riippuvuus on esitetty yhtälössä (1), missä T_{tod} on todellinen lämpötila ja T_{mit} on mitattu lämpötila.

$$T_{\text{tod}} = 0,9803 \times T_{\text{mit}} + 40,04 \quad (1)$$

Taulukko 2. Kammiouunin lämpötilan kalibrointi kolmesta eri pisteestä.

| Kammiouuni (°C) | S-tyyppin termoparianturi (°C) | K-tyyppin termoparianturi (°C) | Keskiarvo S- ja K-tyyppin termopariantureista (°C) |
|-----------------|--------------------------------|--------------------------------|--|
| 1000 | 1017,1 | 1023,0 | 1020 |
| 1100 | 1117,7 | 1120,8 | 1119 |
| 1200 | 1215,6 | 1216,4 | 1216 |



Kuva 2. Uunin ilmoittaman ja todellisen lämpötilan välinen riippuvuus.

3.1 Kokeiden suoritus

Kokeita suoritettiin yhdeksässä eri lämpötilassa ja kahdella eri näytekoolla taulukon 3 mukaisesti. Kokeissa käytettiin samaa spodumeenirikastetta. Spodumeenirikaste kuivattiin aluksi 110 °C:n lämpötilassa kuivauskaapissa alumiinivuoassa ylimääräisen kosteuden poistamiseksi.

Taulukko 3. Suoritettavat lämpökäsittelyt ja näytemäärät.

| Näytemäärä (dl) | Haluttu lämpötila (°C) | Asetusarvo uuniin (°C) |
|-----------------|------------------------|------------------------|
| 0,5 | 950 | 928 |
| 0,5 | 975 | 954 |
| 0,5 | 1000 | 979 |
| 0,5 | 1025 | 1005 |
| 1 | 1050 | 1030 |
| 0,5 | 1075 | 1056 |
| 1 | 1100 | 1081 |
| 1 | 1150 | 1132 |
| 1 | 1200 | 1183 |

Kuivattua näytettä mitattiin aloksiupokkaksiin 0,25 dl/upokas kuvissa 3 ja 4 esitetyllä tavalla. Uunissa oli samanaikaisesti neljä upokasta ja mikäli näytemäärä oli 0,5 dl, jätettiin kaksi upokkaista tyhjäksi. Näytteen asettelussa upokkaksiin tuli ottaa huomioon näytteen tilavuuden kasvu konvertoituessa, joten näytettä ei saa tampata upokkaksiin.



Kuva 3. Esikäsitelty 975 °C:n 0,5 dl:n näyte valmiina uuniin.



Kuva 4. Esikäsitelty 1050 °C:n 1 dl:n näyte valmiina uuniin.

Näytteet sijoitettiin uuniin kuvan 5 mukaisesti. A-upokkaan taakse sijoitettiin C-upokas ja B-upokkaan taakse D-upokas. Näytekoon ollessa 0,5 dl laitettiin näytteet upokkaksiin A ja D. Lämpötilan nosto- ja jäähtytysnopeus on sama kaikille näytteillä eli 5 °C/min. Kaikkien näytteiden pitoaika tavoitelämpötilassa oli 60 minuuttia. Näytteiden annettiin jäähtyä uunissa lähelle huoneenlämpötilaa ennen uunista poistoa ja niiden tarkastelua.



Kuva 5. Aloksiupokkaiden asettelu 1050 °C:n lämpökäsittelyä varten.

3.2 Tulokset ja analyysi

Näytteistä analysoidaan tapahtunutta visuaalista muutosta lämpökäsittelyn jälkeen. Pienillä lämpötilaeroilla muutokset näytteissä ovat samankaltaisia, joten kaikkien näytteiden kuvia ei esitetä tässä työssä. Kaikki tehtyjen kokeiden näytteet näytekoon mukaan ovat kuvien 3 ja 4 mukaisia ennen lämpökäsittelyä. Lämpökäsittelyssä pyritään välttämään sintraantumista, joka on haitallinen ilmiö spodumeenirikasteen jatkokäsittelyssä. Lämpökäsitteltyiden näytteiden faasimuutoksia analysoidaan myös Raman-spektroskopiaa hyväksi käyttäen ulkopuolisessa yrityksessä Timegate Instruments Oy. Näitä analyyskejä ei kuitenkaan sisällytetä tähän työhön. Kuvissa 6-10 on esitetty näytteet viiden eri lämpötilan jälkeen poistettuina upokkaista.



Kuva 6. 0,5 dl näyte 950 °C:n lämpökäsittelyn jälkeen.



Kuva 7. 0,5 dl näyte 1025 °C:n lämpökäsittelyn jälkeen.



Kuva 8. 1 dl näyte 1050 °C:n lämpökäsittelyn jälkeen.



Kuva 9. 0,5 dl näyte 1075 °C:n lämpökäsittelyn jälkeen.

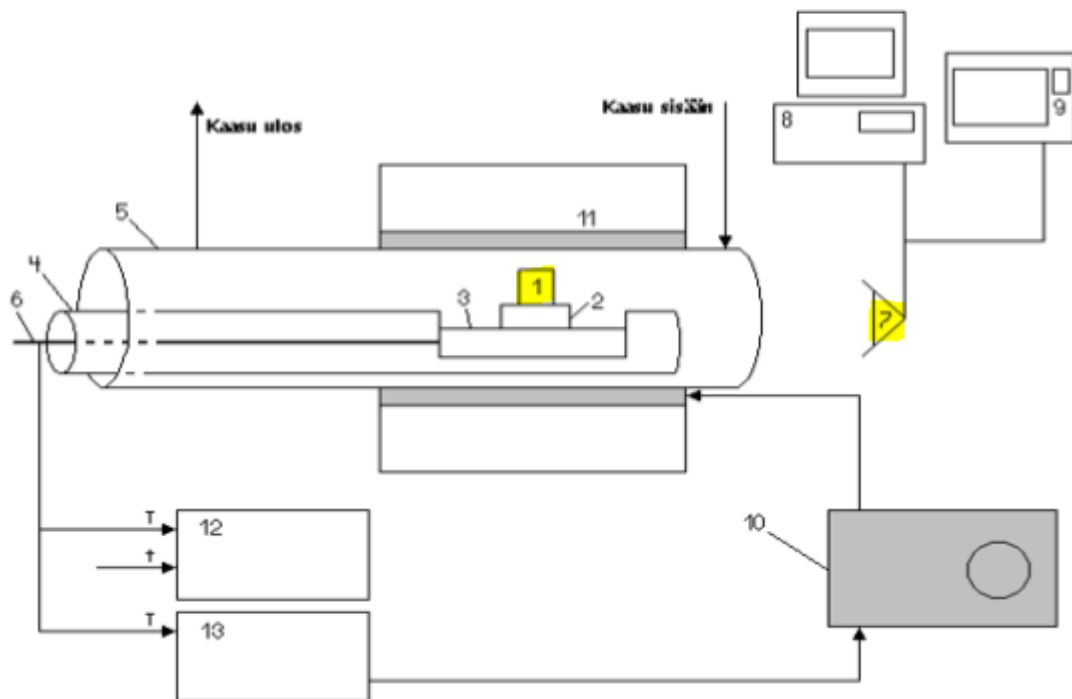


Kuva 10. 1 dl näyte 1150 °C:n lämpökäsittelyn jälkeen.

Kuvien 7 ja 8 näytteet ovat tummempia ja punertavampia sekä näytteiden tilavuus on silmämääräisesti kasvanut verrattuna kuvan 6 950 °C:n näytteeseen. Sintraantumista ei ole tapahtunut 950 °C:n lämpötilassa, mutta kuvista huomataan, että lämpötilan noustessa sintraantumista alkaa tapahtua. Kuvan 10 perusteella spodumeenirikaste alkaa sintraantumaan voimakkaasti 1150 °C:n ja sitä korkeammassa lämpötiloissa. Faasimuutos on todennäköisesti tapahtunut vain osittain 950 °C:n lämpötilassa, mutta 1025 °C:n ja sitä korkeammassa lämpötiloissa faasimuutos on tapahtunut tilavuuden kasvun ja värin muutoksen perusteella.

4 DILATOMETRIKOKKEET

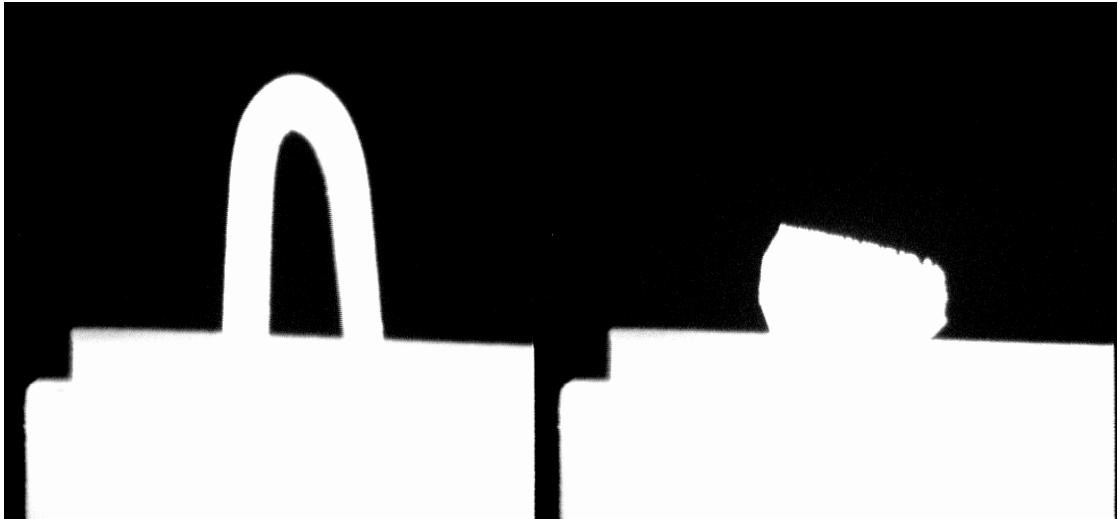
Optisella dilatometrilla mitataan näytekappaleen tilavuudessa tapahtuvaa muutosta näytettä lämmittäessä. Tilavuuden muutokset voidaan määrittää tietokoneavusteisesti valokuvista, jotka kamera automaattisesti ottaa näytteistä lämmityksen aikana. Kuvista nähdään näytteen silhuetti, jonka pinta-ala voidaan määrittää lämpötilan funktiona. Pinta-alan muutoksia seuraamalla voidaan analysoida näytteen tilavuuden kasvua, joka on seurausta spodumeenin faasimuutoksen etenemistä. Kuvassa 11 on esitetty optisen dilatometrin rakenne. Kuvassa numero 1 on näytteen paikka ja 7 on kameran paikka.



Kuva 11. Optinen dilatometri (Heikkinen, 2018).

Ennen varsinaisten kokeiden suoritusta dilatometrin lämpötilaa mittaava S-tyypin termoparianturi kalibroitiin kullan avulla. Kulta soveltuu hyvin kalibrointiin, koska sen sulamispisteen tiedetään olevan tarkasti 1064 °C.

Kalibroinnissa U:n muotoinen näyte asetetaan korundilevyn päälle ja dilatometriä lämmitetään 5 °C/min:n nopeudella 1150 °C:n lämpötilaan, jossa sitä pidetään 15 minuuttia. Tämän jälkeen näyte jäädytetään samalla nopeudella takaisin huoneenlämpötilaan. Dilatometrin kuvausohjelma asetetaan ottamaan kuva asteen välein väliltä 1010 °C-1110 °C. Kuvassa 12 on esitetty kultanäytteen sulaminen: vasemmalla puolella kultanäytteen lämpötila on dilatometrin termoparianturin mukaan 1069 °C ja oikealla puolella havaittu sulamispiste 1070 °C:n lämpötilassa.



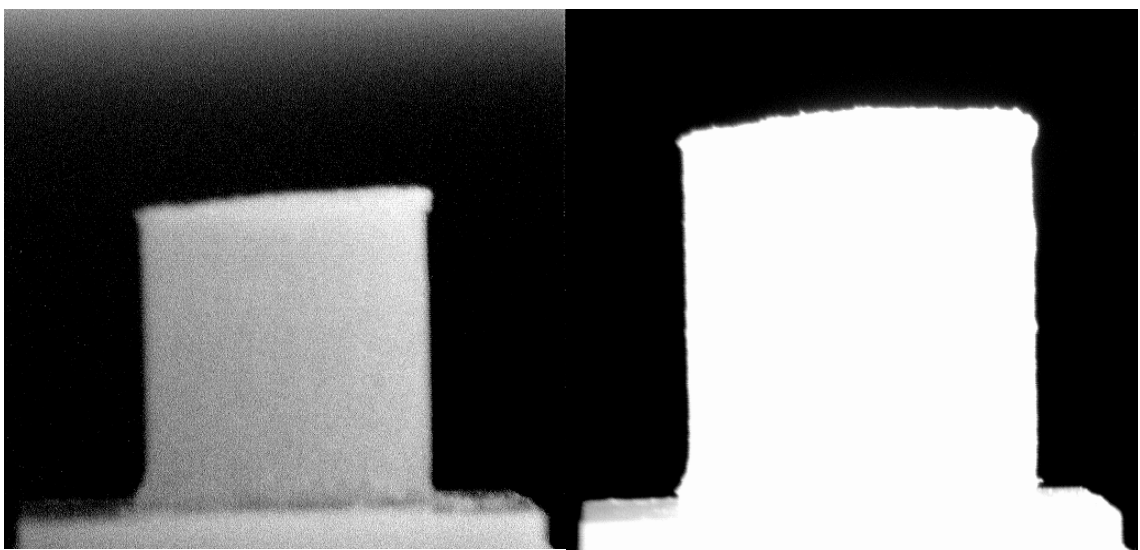
Kuva 12. Kultanäyte optisessa dilatometrissa.

Saadun tuloksen perusteella dilatometrin termoparianturissa on 6 °C:n virhe, joka otetaan huomioon varsinaisten kokeiden tuloksissa vähentämällä kuusi astetta jokaisesta lämpötilan mittauspisteestä.

4.1 Kokeiden suoritus

Kokeiden näytteet olivat rikasteita viidestä eri Keliberin esiintymistä: Länttä, Syväjärvi, Rapasaari, Outovesi ja Emmes. Aluksi spodumeenirikaste hienonnettiin akaattihuhmarissa, minkä jälkeen punnittiin 1,7 g näytettä ja lisättiin siihen tippa etanolia koossapysymisen helpottamiseksi. Lopuksi näytteestä puristettiin 4 mm halkaisijaltaan oleva sylinterimäinen briketti. Puristamisessa tuli käyttää mahdollisimman vähän voimaa, ettei briketistä tule liian haurasta.

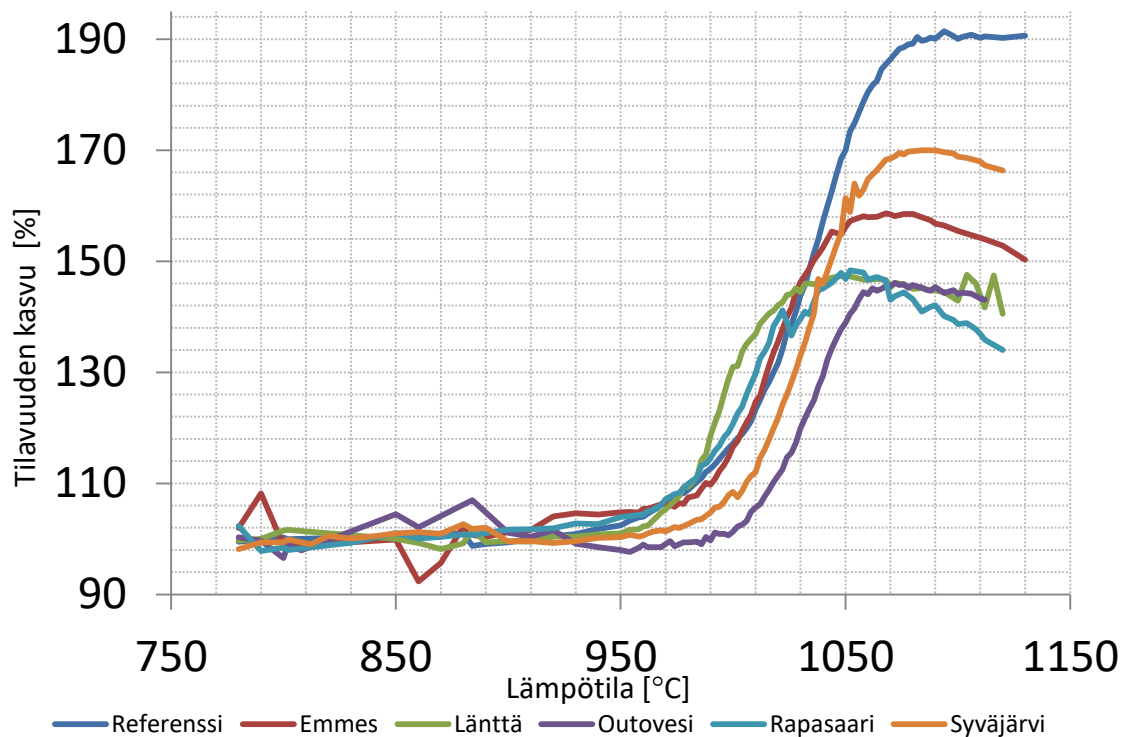
Dilatometriin asetetun näytteen lämpötilaa nostettiin 5 °C/min 1150 °C:n lämpötilaan asti. Kuvausohjelmaksi asetettiin kuva kahden asteen välein väliltä 720 °C -1120 °C. Kuvassa 13 on esitelty spodumeenibriketti Emmes rikasteesta alle 900 °C:n lämpötilassa (vasen kuva) ja yli 1080 °C:n lämpötilassa (oikea kuva). Kuvasta nähdään faasimuutos pinta-alan kasvuna. Eri lämpötiloissa on selkeä kontrastiero, joka on seurausta näytteen kuumentumisesta johtuvasta hehkumisesta korkeissa lämpötiloissa. Hehkumisen takia dilatometrin kameran eteen vaihdetaan vahvemmillä tummennuksilla olevia linsejä lämpötilan noustessa.



Kuva 13. Emmes-rikaste spodumeenibriketti optisessa dilatometrissa.

4.2 Tulokset ja analyysi

Kuvassa 14 on esitetty dilatometrilla määritetyt tilavuuden kasvut viidelle spodumeenirikasteelle sekä referenssille, joka on käsin poimittua puhdasta spodumeenia. Tilavuuden vertailutasoksi valittiin tilavuuden keskiarvo lämpötilaväliltä 780 °C-910 °C jolloin voidaan olettaa että faasimuutosta ei ole vielä esiintynyt. Läntän kokeiden aikana kameran huonon asettelun takia näyte kasvoi kuvan ulkopuolelle, eikä näin ollen ole täysin vertailukelpoinen.



Kuva 14. Spodumenirikasteiden tilavuuden kasvu lämpötilan noustessa.

Faasimuutos alkaa etenemään kuvan mukaan noin 980 °C:n lämpötilassa ja päättyy noin 1050°C:n lämpötilassa. 1080 °C:n ja sitä korkeammissa lämpötiloissa näytteet alkavat sintraantumaan, joten tilavuus pienentyy. Keskiarvoinen tilavuuden kasvu viidelle Keliberin rikasteella on noin 150 %. Referenssin tilavuuden kasvu on huomattavasti voimakkaampaa kuin muilla spodumeenirikasteilla lopullisen tilavuuden ollessa noin 190 % alkutilaan verrattuna.

5 YHTEENVETO

Työn aiheena on spodumeenin liuostusta edeltävä lämpökäsittely, jonka tavoitteena on saavuttaa faasimuutos spodumeenin luonnollisesta monokliinisestä liukenemattomasta α -muodosta liukenevaan tetragonaaliseen β -muotoon. Faasimuutos mahdollistaa litiumin liuostuksen ja jatkojalostuksen esimerkiksi Li-ioniakkukemikaalien prekursoreihin. Spodumeenin faasimuutos ilmenee tilavuuden kasvuna, joka pystytään havaitsemaan pinta-alan muutoksista. Faasimuutosta ja sen etenemistä tutkittiin kahden erilaisen kokeen avulla.

Ensimmäisessä osassa näytettä lämmitettiin yhdeksässä eri lämpötilassa kammiouunissa 60 minuutin ajan. Näytekoot hehkutusuunikokeissa olivat 0,5 dl tai 1 dl. Lämpökäsittelyn jälkeen näytteissä tapahtuneita visuaalisia muutoksia vertailtiin keskenään. Toisessa osassa optisessa dilatometrissa tutkittiin viittä eri Keliberin spodumeenirikastetta. Dilatometrissa pystytään määrittämään näytteiden pinta-alan kasvu lämmityksen aikana tietokoneavusteisesti. Dilatometrikokeissa näytteet lämmitettiin 1150 °C:n lämpötilaan.

Hehkutusuunikokeissa havaittiin spodumeenirikasteen tilavuuden kasvu sekä värin muutos noin 1025 °C:n lämpötilassa sekä näytteiden voimakkaan sintraantumisen alkavan 1150 °C:n lämpötilassa. Dilatometrikokeissa faasimuutoksen alkulämpötila viidellä spodumeenirikasteella on noin 980 °C. Tilavuuden kasvu faasimuutoksen jälkeen Keliberin rikasteilla on keskiarvoltaan noin 150 %.

LÄHDELUETTELO

Heikkinen EP., 2018. Pintoja käsittelevän luennon aineisto [yksityinen sähköpostiviesti]. Vastaanottaja: Konsta Simonen. Lähetetty 15.11.2019 klo. 15.20 (GMT +0200)

Keliber Oy, 2017. Geologia, Esiintymät [verkkodokumentti]. Saatavissa: <https://www.keliber.fi/geologia/esiintymat/> [viitattu 1.11.2019]

Tanskanen P., Lamberg P., Grönholm P., Sirén O. ja Myllymäki M. Keliber Ltd., 2018 Production of lithium carbonate from hard rock spodumene ore [verkkodokumentti].
Julkaisupaikka: Hi-Tech Metals '18

Tanskanen P., 2019. Kandintyöstä [yksityinen sähköpostiviesti].

Vastaanottaja: Konsta Simonen. Lähetetty 9.11.2019 klo. 14.32 (GMT +0200)