

LAPPEENRANNAN TEKNILLINEN YLIOPISTO

LUT School of Engineering Science

BJ01A0030 Kandidaatintyö ja seminaari

**Litiumin talteenotto väkevistä kloridiliuoksista solvatoivilla
uuttoreagensseilla**

Työn tarkastaja: TkT Sami Virolainen

Työn ohjaaja: TkT Sami Virolainen

Lappeenranta 6.4.2015

Ville Ruokolainen

Tiivistelmä

Tekijä: Ville Ruokolainen

Nimi: Litiumin talteenotto väkevista kloridiliuoksista solvatoivilla uuttoreagensseilla

Lappeenrannan teknillinen yliopisto

LUT School of Engineering Science

Kandidaatintyö 2015

37 sivua, 3 taulukkoa, 17 kuvaa,

Työn ohjaaja: TkT Sami Virolainen

Tämän kandidaatintyön tarkoituksena oli selvittää voidaanko litiumia erottaa suolaliuoksesta solvatoivien uuttoreagenssien avulla suoraan ilman tavanomaisia monivaiheisia prosesseja. Kirjallisessa osassa esitellään neste-nesteuton periaatteet ja tarkastellaan litiumin talteenotossa käytettyjä uuttomenetelmiä sekä litiumin merkitystä yhteiskunnallisesti. Kokeellisessa osassa tutkittiin litiumin uuttoa litiumtetrakloroferraattina vesiliuoksesta, jonka koostumus oli lähellä Argentiinan Rinconin alueen suolajärvien vettä sisältäen litium-, kalsium-, magnesium-, sekä natriumkloridia.

Kokeet suoritettiin erotussuppiloissa huoneenlämmössä käyttäen orgaanisena faasina tributyylifosfaatin (TBP) ja kerosiini, tributyylifosfaatin ja di-isobutyyliketoinin sekä tributyylifosfaatin ja metyyli-isobutyyliketoinin seoksia. Kullakin orgaanisella faasilla tehtiin kaksi koesarjaa. Ensimmäisessä vaihdettiin liuoksen $[\text{Fe}^{3+}]/[\text{Li}^+]$ -suhdetta orgaanisen faasin TBP-pitoisuuden ollessa vakio. Toisessa muutettiin orgaanisen faasin TBP-pitoisuutta $[\text{Fe}^{3+}]/[\text{Li}^+]$ -suhteen pysyessä vakiona.

Litium saatiin talteenotettua hyvin selektiivisesti magnesiumin ja kalsiumin suhteen. Rautakonsentraation lisäyksen huomattiin lisäävän litiumin saantoa, mutta suurilla rautakonsentraatioilla selektiivisyys oli huonompi. Litiumia ei saatu erotettua kovin tehokkaasti, johtuen todennäköisesti suuresta natriumkonsentraatiosta. Suurin osa natriumista tulisi poistaa ennen uuttoa. Jos natriumin saisi poistettua tehokkaasti ennen uuttoa, voisi tutkittu menetelmä olla huomattavasti nopeampi verrattuna perinteiseen monivaiheiseen litiumin talteenottoprosessiin. Menetelmän huonona puolena on kuitenkin sen suuri raudan kulutus.

Abstract

Author: Ville Ruokolainen

Title: Direct Recovery of Lithium from Concentrated Chloride Solutions by Solvating Solvent Extraction Reagents

Lappeenranta University of Technology

LUT School of Engineering Science

Bachelor's thesis 2015

37 pages, 3 tables, 17 figures

Supervisor: D. Sc. Sami Virolainen

Purpose of this bachelor's thesis was to find out is it possible to extract lithium straight from a brine whiteout using any complex processes. Literary section consists of principles of liquid-liquid extraction and its applications for recovery of lithium. In experimental section extraction of lithium as lithium tetrachloroferrate from model brine resembling brine from Rincon, Argentina, containing lithium, calcium, magnesium and sodium chloride, was studied.

Experiments were carried out in room temperature using mixtures of tributyl phosphate (TBP) and kerosene, tributyl phosphate and di isobutyl ketone and tributyl phosphate and methyl isobutyl ketone as organic phase. With each of the organic phase two series of experiments were made. First $[\text{Fe}^{3+}]/[\text{Li}^+]$ -ratio was varied while TBP concentration was constant. Then TBP concentration was varied while $[\text{Fe}^{3+}]/[\text{Li}^+]$ -ratio was constant.

Extraction of lithium was very selective. Higher iron concentration was found to increase distribution ratio of lithium, but selectivity is worse with very high iron concentrations. Extraction of lithium was not very efficient, probably because of high concentration of sodium in brine. Most of the sodium should be removed before extraction. If sodium could be removed, this method could be faster than conventional complex method for recovering lithium. One of the biggest disadvantages of this method is its high consumption of iron.

Symboliluettelo

<i>D</i>	Jakaantumisvakio
<i>L</i>	Vesifaasin moolivirta, mol/s
<i>V</i>	Orgaanisen faasin moolivirta, mol/s
<i>x</i>	mooliosuus L-faasissa, osuus metalleista orgaanisessa faasissa
<i>y</i>	mooliosuus V-faasissa

Alaindeksit

<i>a</i>	L-faasin syöttökohta, vesifaasi
<i>n</i>	ideaaliaskelen järjestysnumero
<i>N</i>	viimeisen ideaaliaskelen järjestysnumero
<i>o</i>	orgaaninen faasi

Lyhenteet

TBP	tributyylifosfaatti
-----	---------------------

Sisällys

I Kirjallisuusosa

1 Johdanto.....	7
2 Suolajärvet.....	8
3 Neste-nesteuutto.....	10
4 Litiumin uutto suolaliuoksista.....	14
4.1 Litiumin uutto käyttäen rauta(III)kloridia ja orgaanista liuotinta.....	14
4.1.1 <i>Orgaanisen faasin koostumuksen vaikutus litiumin uuttoon käytettäessä rauta(III)kloridia ja orgaanista liuotinta.....</i>	16
4.1.2 <i>[Fe³⁺]/[Li⁺]-suhteen vaikutus litiumin uuttoon käytettäessä rauta(III)kloridia ja orgaanista liuotinta.....</i>	17
4.1.3 <i>Cl⁻, Na⁺ ja K⁺-ionien vaikutus litiumin uuttoon käytettäessä rauta(III)kloridia ja orgaanista liuotinta.....</i>	17
4.1.4 <i>pH:n ja lämpötilan vaikutus litiumin uuttoon käytettäessä rauta(III)kloridia ja orgaanista liuotinta.....</i>	18
4.1.5 <i>Pesu- ja strippausvaiheet.....</i>	18
4.2 Litiumin uutto käyttäen ionisia nesteitä.....	19
4.2.1 <i>Orgaanisen faasin koostumuksen vaikutus litiumin uuttoon käytettäessä ionista nestettä.....</i>	20
4.2.2 <i>[ClO⁻]/[Li⁺]-suhteen ja pH:n vaikutus litiumin uuttoon käytettäessä ionista nestettä.....</i>	21
4.2.3 <i>Pesu- ja strippausvaiheet.....</i>	21

II Kokeellinen osa

5 Materiaalit ja menetelmät.....	22
6 Tulokset ja niiden käsittely.....	23
6.1 Orgaanisena faasina TBP-kerosiini.....	24
6.2 Orgaanisena faasina TBP-di-isobutylyliketoni.....	28
6.3 Orgaanisena faasina TBP-metyyli-isobutylyliketoni.....	31
7 Johtopäätökset.....	33
8 Yhteenveto.....	34
Lähdeluettelo.....	35
Liitteet	

1 Johdanto

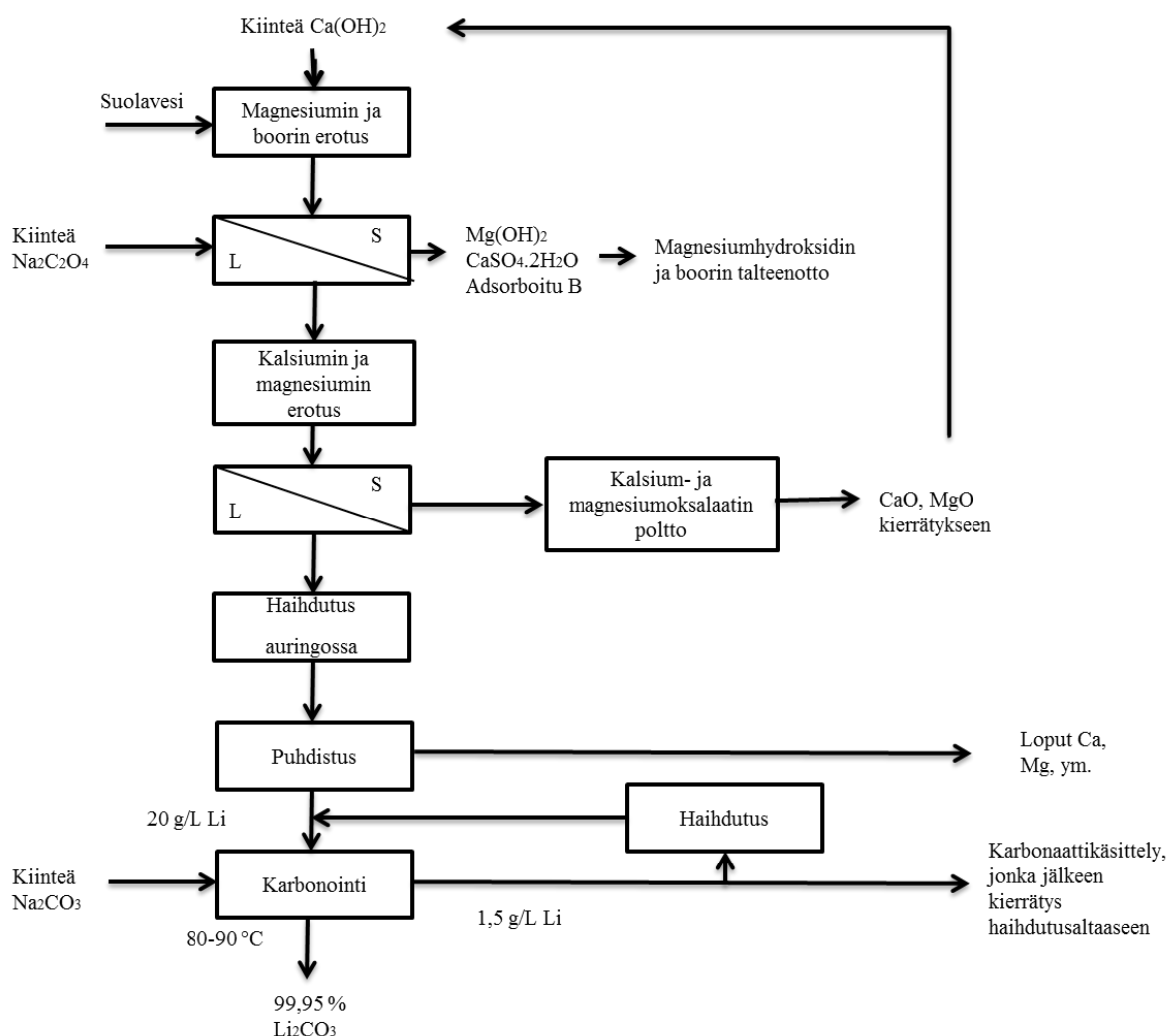
Litium on metalli, jolla on lukuisia käyttökohteita. Eräitä litiumin tärkeimmistä käyttökohteista ovat akut ja paristot. Koska litiumilla on suuri energiatiheys, korkea sähkökemiallinen potentiaali ja se on kevyttä, sitä käytetään erityisesti puhelimien, kannettavien tietokoneiden, kameroiden ynnä muiden elektronisten laitteiden akuissa. (Nari et al., 2004.) Litiumakkuja käytetään myös sähköautojen energianlähteenä. Akkumateriaalien lisäksi litiumia käytetään lasi- ja keramiikkateollisuudessa, metallurgiassa, voiteluaineissa sekä muun muassa lääkkeissä. (Garrett, 2004.) Koska litiumin käyttö elektronisten laitteiden ja liikennevälineiden akuissa on viime vuosina lisääntynyt huomattavasti, on litiumin kysyntä kasvanut. Yhä kasvava kysyntä on aiheuttanut huolta litiumvarojen riittävydestä. (Kuo, 2011.)

Eräs tärkeimmistä litiumin lähteistä ovat suolajärvet, joista litiumia erotetaan erityisesti Etelä-Amerikassa ja Kiinassa. On arvioitu, että yhteensä 66 % maailman litiumvaroista olisi suolajärvissä sekä maanalaisissa suolavesivarannoissa. (Gruber, 2010; Kesler et al., 2012.) Litiumin talteenotossa suolavedestä käytetään prosessia, johon kuuluu jopa 1-2 vuotta kestävä haihdutusvaihe, jonka aikana natrium-, kalium- ja magnesiumkloridit kiteytetään ja saostetaan. Tämän jälkeen liuos käsitellään kalkilla magnesiumhydroksidin poistamiseksi. Näin saatuun liuokseen lisätään natriumkarbonaattia, jonka jälkeen litium saadaan kiteytettyä litiumkarbonaattina. Kyseinen menetelmä on aikaa vievä ja kuluttaa runsaasti vettä. Lisäksi sillä saadaan talteen vain noin puolet litiumista eikä se sovellu käytettäväksi suurilla magnesiumpitoisuuksilla. (Garrett, 2004; Intaranont et al., 2014.) Litiumin talteenottoa voitaisiin helpottaa huomattavasti, jos litium saataisiin otettua talteen selektiivisesti suolaliuoksesta.

Tämän työn tavoitteena on selvittää, voidaanko litium ottaa talteen suoraan suolaliuoksesta ilman monivaiheisia prosesseja solvatoivien uuttoreagenssien avulla. Kirjallinen osuus koostuu uuton perusteiden esittelystä sekä litiumin uutomenetelmien tarkastelusta. Kokeellisessa osassa tutkitaan litiumin uuttoa eri uuttoreagensseilla väkevästä kloridiliuoksista, joissa on litiumin lisäksi natriumia, kaliumia ja magnesiumia. Tavoitteena on löytää systeemi, jolla litium saadaan otettua talteen niin, että saanto ja selektiivisyys ovat mahdollisimman hyvät.

2 Suolajärvet

Vaikka litiumia saadaan runsaasti mineraaleista, suurin osa maailman litiumvaroista on suolajärvissä. Suolajärvet ovat vesialtaita, joihin on liuennut runsaasti suoloja ja muita mineraaleja. Prosessiin, jolla litiumia on perinteisesti otettu talteen suolajärvien vedestä, kuuluu 1-2 vuotta kestävä haihdutusvaihe. Kyseinen menetelmä vie runsaasti aikaa ja kuluttaa runsaasti vettä. Kuvassa 1 on esitetty tähän menetelmään perustuva prosessi, joka on kehitetty käytettäväksi litiumin talteenottoon Uyuunin suolavedestä Boliviassa. Menetelmässä suurin osa magnesiumista, kalsiumista ja boorista on aluksi poistettava. Tämän jälkeen seuraa aikaa vievä haihdutusvaihe, jota seuraa puhdistus ja karbonointi. Litium saadaan talteen litiumkarbonaattina.



Kuva 1 Litiumin talteenotto karbonaattina Yyuunin suolavedestä Anin et al. mukaan (2012).

Eniten litiumia tuotetaan suolavedestä Salar de Atacaman suolatasangolla Chilessä. Muita merkittäviä litiumin tuottajia ovat Nevadan Silver Peek USA:ssa sekä Salar de Hombre Muerto Argentiinassa. Näiden alueiden suolavesissä magnesiumin moolikonsentraatio ei ole paljon litiumkonsentraatiota korkeampi. (Garrett, 2004.)

Bolivian Salar de Uyuniin suolatasangon litiumvarantojen on arvioitu olevan maailman suurimmat. Litiumin erotusta vaikeuttaa kuitenkin se, että magnesiumkonsentraatio on siellä moninkertainen litiumkonsentraatioon nähden. Lisäksi Kiinassa on useita suolajärviä, joissa on runsaasti litiumia, mutta runsas magnesiumpitoisuus hankaloittaa erotusta. Salar de Uyuniin järvissä litiumia on noin 0,1 mol/l ja magnesiumia 0,6-0,7 mol/l (An et al., 2012) kun taas Kiinassa sijaitsevassa Da Qaidamin alueen järvissä litiumia on 0,4 mol/l ja

magnesiumia 4,6 mol/l (Zhou et al., 2012). Taulukossa I on esitetty eri suolavesien koostumuksia.

Taulukko 1 Alkuaineiden osuuksia massaprosenteina eri alueiden suolavesissä (Tran et al., 2013).

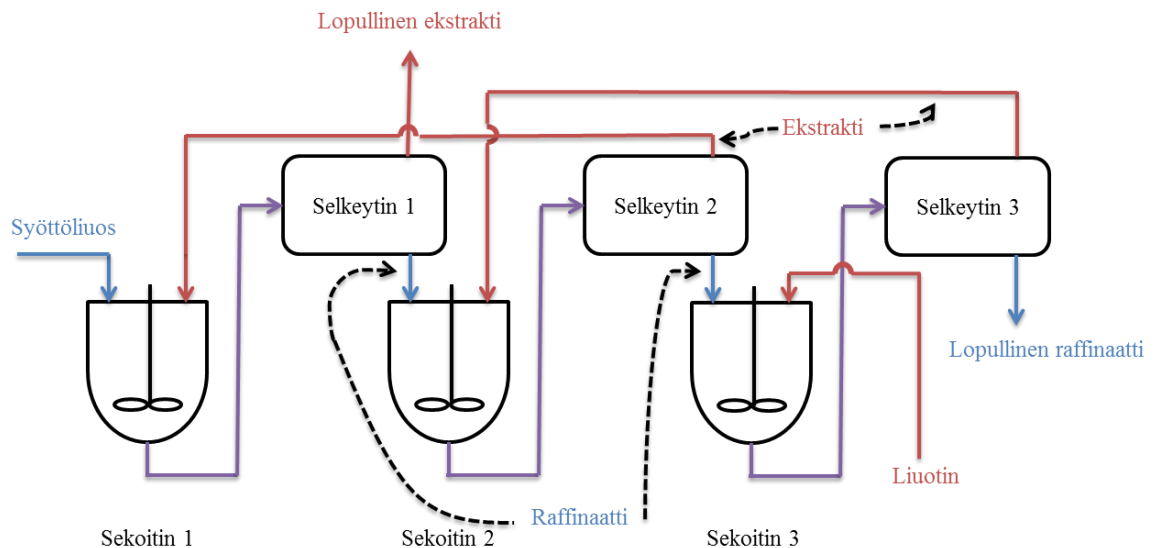
	Mg	Ca	Li	Na	K	B	Cl	SO ₄
Uyuni (Bolivia)	0.65	0.05	0.035	8.75	0.72	0.02	15.96	0.85
Atacama (Chile)	0.96	0.03	0.15	7.6	1.85	0.06	16.04	1.65
Hombre Muerto (Argentina)	0.085	0.05	0.062	9.79	0.62	0.04	15.8	0.853
Cauchari (Argentina)	0.131	0.03	0.052	9.55	0.47	0.08	14.86	1.62
Rincon (Argentina)	0.303	0.06	0.033	9.46	0.66	0.04	16.06	1.02
Maricunga (Chile)	0.96	1.31	0.104	7.14	0.75	0.08	16.06	0.06
Silver Peak (USA)	0.03	0.02	0.023	6.2	0.53	0.01	10.06	0.71

3 Neste-nesteutto

Neste-nesteutto on runsaasti niin analytiikassa kuin teollisuudessa käytetty erotusmenetelmä. Neste-nesteutossa kaksi toisiinsa liukenematonta nestefaasia saatetaan kontaktiin toistensa kanssa ja faasien välillä tapahtuu aineensiiirtoa johtuen komponenttien liukoisuuseroista tai komponenttien erilaisista reaktioista liuotinfasiin kanssa. Tämän jälkeen nestefaasit otetaan erilleen toisistaan, jonka jälkeen halutut komponentit voidaan erottaa faasista, johon ne ovat siirtyneet. Neste-nesteuttoa käytetään yleensä tapauksissa, joissa muita menetelmiä, kuten tislausta, ei voida käyttää tai ne ovat tehottomia. Neste-nesteutossa erotus perustuu komponenttien kemiallisiin eroihin eikä esim. höyrynpaine-eroihin kuten tislauksessa. (McCabe et al., 1976.)

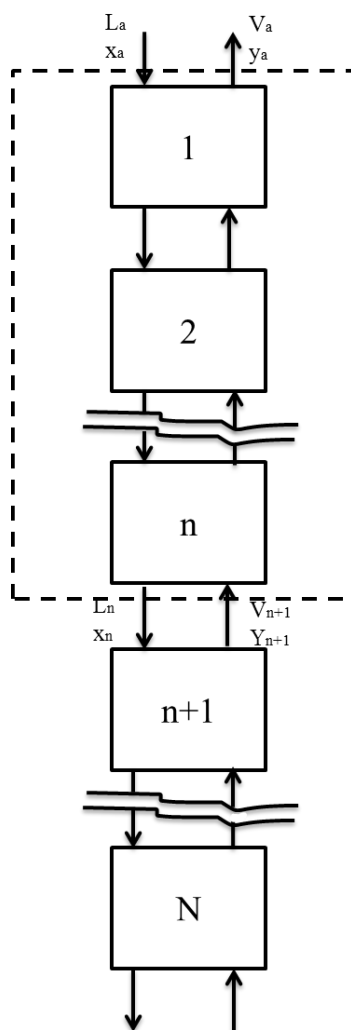
Neste-nesteutossa laitteistot voivat olla joko sekoitin-selkeytin-yhdistelmiä tai jatkuvatoimisia kolonnimaisia laitteita. Sekoitin-selkeytinlaitteet voivat toimia joko panostoimisesti tai jatkuvatoimisesti. Panostoimisessa sekoitin-selkeytinlaitteessa sekoitus ja selkeytys tapahtuvat yleensä samassa yksikössä. Syöttöliuos ja liuotin sekoitetaan toisiinsa sekoitussäiliössä, jonka jälkeen sekoitin pysäytetään ja faasit erottuvat toisistaan painovoiman vaikutuksesta. Ekstrakti, eli liuottimen ja siihen liunneen erotettavan

komponentin seos, sekä raffinaatti, eli seos, josta erotettavaa komponenttia on poistunut liuotinhaasiin, saadaan poistettua omiin säiliöihinsä. Jatkuvatoimisessa uutossa sekoitin ja selkeytin ovat erillisiä yksiköitä. Yleensä jatkuvatoimisessa uutossa käytetään useita yksiköitä, jolloin laitteisto on kuvan 2 mukainen. (McCabe et al., 1976.)



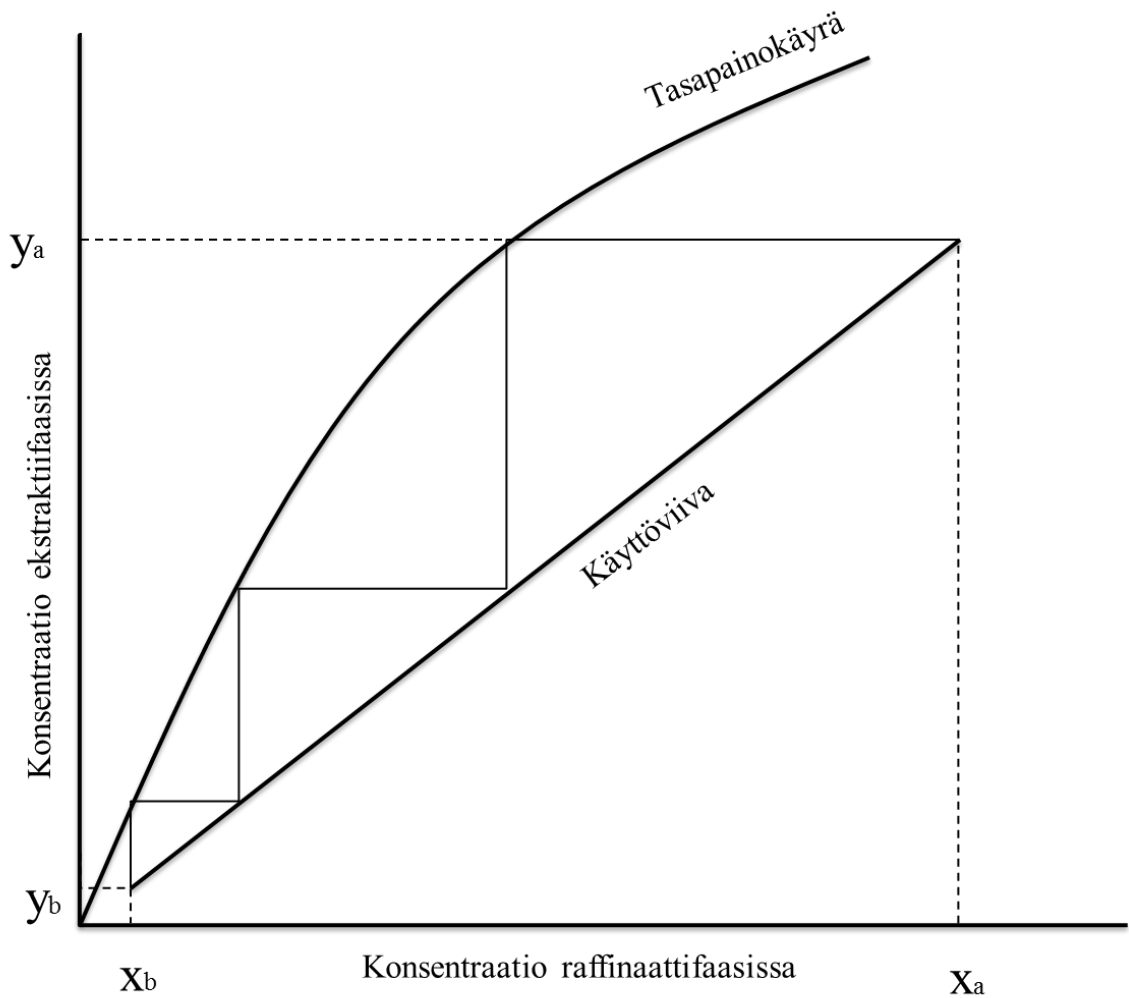
Kuva 2 Vastavirtatyypisen kolmivaiheisen sekoitin-selkeytinuuttolaitteiston virtauskaavio McCabea et al. (1976) mukailleen.

Kuvassa 3 on esitetty ainetasekaavio vastavirtatyypiselle uuttolaitteistolle. Liuotin on V-faasi, joka virtaa vaiheesta N vaiheeseen 1. L-faasi on neste, josta haluttua komponenttia poistetaan liuottimeen.



Kuva 3 Vastavirtatyypisen uuttoaaskelprosessin tasekuva McCabea et al. (1976) sekä McKettaa et al. (1993) mukaillen.

Tarvittavien uuttoyksiköiden tai kolonnin pohjien määrä voidaan ratkaista laskemalla ideaaliaskelten lukumäärä McCabe-Thiele-menetelmällä. McCabe-Thiele-menetelmän periaate on esitetty kuvassa 4.



Kuva 4 Ideaaliaskelten määrittäminen McCabe-Thiele-menetelmällä McCabe et al. (1976) sekä McKetta et al. (1993) mukailleen.

Kuvan 4 kuvaajassa x vastaa erotettavan komponentin konsentraatiota raffinaattifaasissa ja y konsentraatiota ekstraktiifaasissa. Tasapainokäyrän pisteet voidaan saada selville suorittamalla uuttokokeita eri faasisuhteilla ja mittaamalla tasapainokonsentraatiot molemmissa faaseissa kustakin kokeesta.

Käyttöviivalle saadaan yhtälö, kun kirjoitetaan ainetase n :lle ensimmäiselle askelelle. (ks. kuva 2)

$$V_{n+1} + L_a = V_a + V_n \quad (1)$$

liuennan komponentin ainetase on

$$V_{n+1}y_{n+1} + L_a x_a = V_a y_a + L_n x_n \quad (2)$$

josta ratkaistua y_{n+1}

$$y_{n+1} = \left(\frac{L_n}{V_{n+1}} \right) x_n + \frac{V_a y_a - L_a x_a}{V_{n+1}} \quad (3)$$

Yhtälö 3 on käyttöviivan yhtälö. Jos virtaukset ovat vakioita, on käyttöviiva suora, jonka kulmakerroin on L/V .

Kun käyttöviiva ja tasapainokäyrä on piirretty x-y-koordinaatistoon, voidaan ideaaliaskelten graafinen määrittäminen tehdä kuten kuvassa 2. Lähdetään liikkeelle pisteestä (x_a, y_a) , josta siirrytään vaakasuoraan tasapainokäyrälle. Tästä tasapainokäyrän pisteestä siirrytään pystysuoraan käyttöviivalle. Näin saatu kolmio edustaa ensimmäistä ideaaliaskelta. Ideaaliaskelten piirtämistä jatketaan samaan tapaan kunnes saavutaan pisteeseen (x_b, y_b) . Kuvan 2 esimerkissä ideaaliaskelten määrä on kolme. (McCabe et al., 1976; McKetta et al., 1993.)

4 Litiumin uutto suolaliuoksista

Nelli ja Arthur patentoivat 1970 litiumin erotukselle runsaasti magnesiumia sisältävistä kloridiliuoksista menetelmän, jossa litium uutetaan litiumtetrakloroferraattina tributyylifosfaatin ja di-isobutyryliketonin seosta. Tämä on edelleen käytetyin menetelmä litiumin uutolle. Viime aikoina on alettu tutkia orgaanisten liuottimien korvaamista ionisilla nesteillä. Shi et al. (2014) ovat kehittäneet litiumille uutomenetelmän, jossa käytetään orgaanisena faasina ionisen nesteen $[C4mim][PF6]$:n ja tributyylifosfaatin seosta.

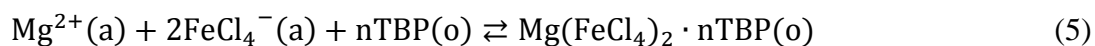
4.1 Litiumin uutto käyttäen rauta(III)kloridia ja orgaanista liuotinta

Nelli et al. (1970) patentoivat litiumin uutomenetelmän, jossa litium saadaan erotettua lisäämällä litiumkloridia sisältävään liuokseen jotakin sellaista metallisuolaa, joka happamissa olosuhteissa muodostaa litiumin kanssa neutraalin kompleksin, jonka pystyy erottamaan liuoksesta uuttamalla käyttäen sopivaa orgaanista liuotinta. Metallihalidit, erityisesti rauta(III)kloridi ja -bromidi soveltuvat käytettäväksi menetelmässä.

Rauta(III)kloridi muodostaa kloridiliuoksessa litiumin kanssa litiumtetrakloroferraattia, jonka erottamiseen voidaan käyttää useita erilaisia orgaanisia liuottimia. Liuottimen on oltava veteen liukenematonta tai huonosti veteen liukenevaa, jotta erottaminen onnistuu uuttamalla. Orgaaniset liuottimet, joihin on lisätty tietynlaisia fosforihapon estereitä, on havaittu antavan erityisen hyvän saannon. Yleisesti käytetty esteri on tributyylifosfaatti (TBP). (Nelli et al., 1970.) Käytettäessä tributyylifosfaattia litiumin erotus tapahtuu reaktioyhtälön



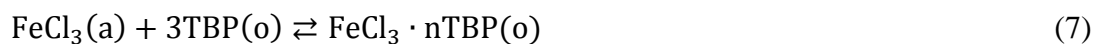
mukaan. On huomioitava, että myös magnesium reagoi samaan tapaan reaktiolla:



Kloridikonsentraation on oltava riittävä, että tetrakloroferraatti-ioneita muodostuu. Rauta(III)kloridi reagoi kloridi-ionien kanssa seuraavasti:



Jos liuoksessa ei ole tarpeeksi kloridi-ioneja, rauta(III)kloridi reagoi seuraavasti:

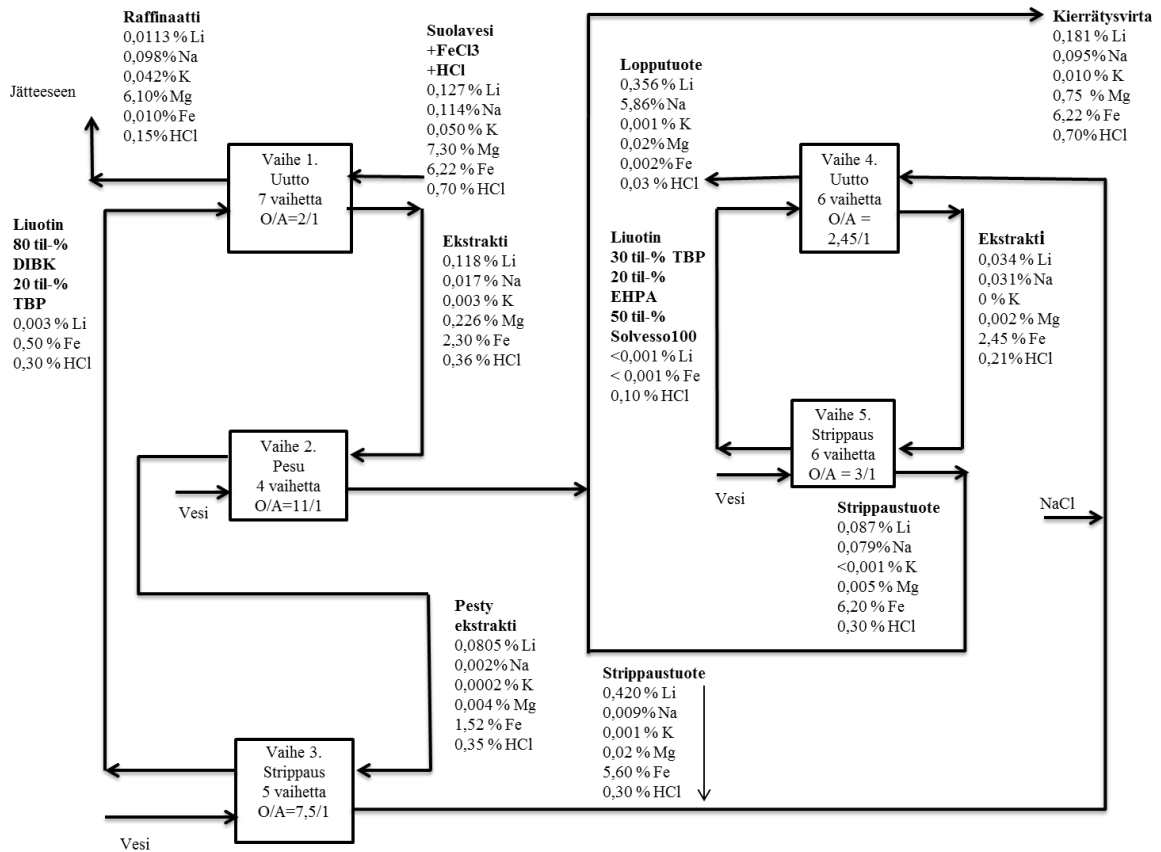


jolloin reaktioita 1 ja 2 ei pääse tapahtumaan. (Zhou et al., 2012.)

Uuttoprosessin kulku on esitetty kuvassa 5. Vaiheessa 1 suolaliuos, johon rauta(III)kloridin ja suolahapon seos on lisätty, syötetään jatkuvatoimiseen vastavirtauuttolaitteeseen. Ekstraktina saatava orgaaninen faasi, johon litiumtetrakloroferraatti on liuennut, johdetaan vaiheeseen 2, jossa se pestään puhtaalla vedellä. Tässä vaiheessa saadaan poistettua suurin osa magnesiumista. Pesty ekstrakti johdetaan strippaukseen (vaihe 3), jossa litiumtetrakloroferraatti erotetaan ekstraktista veteen.

Stripattu ekstrakti kierrätetään takaisin uuttovaiheeseen 1. Strippaustuotteeseen lisätään jotakin klooria sisältävää suolaa, kuten natriumkloridia, niin, että kloridikonsentraatio on noin 2 M. Tämän jälkeen se syötetään toiseen uuttovaiheeseen 4, jossa siitä poistetaan rauta(III)kloridia. Prosessin lopputuote saadaan uuttovaiheen 4 ekstraktina. Uuttovaiheessa 4 käytetystä liuottimesta poistetaan rauta(III)kloridi strippaamalla vaiheessa 5, jonka jälkeen liuotin kierrätetään käytettäväksi uudelleen uuttovaiheessa 4. Kun lähtöaineessa litiumin

massaosuus on 0,127 % ja magnesiumin 7,30 %, lopputuotteessa litiumia on 0,356 % ja magnesiumia vain 0,02 %. (Nelli et al., 1970.)



Kuva 1 Litiumin erotus suolavedestä Nelliä et al. (1970) mukailten. Ilmoitetut prosentiosuudet ovat paino-osuuksia.

4.1.1 Orgaanisen faasin koostumuksen vaikutus litiumin uuttoon käytettäessä rauta(III)kloridia ja orgaanista liuotinta

Nellin et al. (1970) mukaan kuvatulla reaktiolla saadaan talteen noin 90 % litiumista kun vaiheessa 1 orgaanisena liuottimena käytetään seosta, jossa on 80 % di-isobutyryliketonia ja 20 % tributyylifosfaattia ja käytetään seitsemänvaiheista sekoitin-selkeytin-laitteistoa. Di-isobutyryliketonin käytön huonona puolena ovat muun muassa sen kallis hinta ja liian suuri liukenevaisuus veteen (Zeming et al., 1998).

Nykyään Litiumin uutossa käytetyin orgaaninen liuotin on tributyylifosfaatti liuotettuna kerosiiniin (Zhou et al., 2012). Kerosiinin lisäys parantaa liuotinfasiin sekoittumis- ja

erottumisominaisuuksia uutossa, sillä puhtaan TBP:n viskositeetti on suuri ja tiheys lähellä veden tiheyttä. On havaittu että sopiva TBP-konsentraatio kerosiinissa on 50-70 %. Kerosiinin käytön ongelmana litiumin uutossa kloridiliuoksista on se, että tietyntyyppisissä oloissa se voi muodostaa kolmannen faasin orgaanisen faasin ja vesifaasin väliin. (Zeming et al., 1998.)

Zhou et al. (2012) ehdottivat kerosiinin korvaamista metyyli-isobutyryliketonilla, jolloin kolmatta faasia ei synny. Zhou et al. (2012) mukaan paras saanto saadaan kun TBP-konsentraatiometyyli-isobutyryliketonissa on 50-60%.

4.1.2 $[\text{Fe}^{3+}]/[\text{Li}^+]$ -suhteen vaikutus litiumin uuttoon käytettäessä rauta(III)kloridia ja orgaanista liuotinta

Ennen uuttoa liuokseen lisätyn rauta(III)kloridin määrä vaikuttaa litiumin erotukseen huomattavasti. Litiumin erotussuhteen (Litium-ionien ainemäärä orgaanisessa faasissa uuton jälkeen jaettuna litium-ionien ainemäärällä vesifaasissa uuton jälkeen) on havaittu kasvavan $[\text{Fe}^{3+}]/[\text{Li}^+]$ -suhteen kasvaessa. (Zeming et al., 1998; Zhou et al., 2012.) Käytettäessä orgaanisena faasina TBP-kerosiini-seosta kolmas faasi alkaa kuitenkin muodostua $[\text{Fe}^{3+}]/[\text{Li}^+]$ -suhteen ollessa yli 2,0. (Zeming et al., 1998.) Zhou et al (2012) mukaan kasvattaessa $[\text{Fe}^{3+}]/[\text{Li}^+]$ -suhdetta litiumin ja magnesiumin erotustekijä (litiumin erotussuhde jaettuna magnesiumin erotussuhteella) kuitenkin pienenee. Näin ollen paras $[\text{Fe}^{3+}]/[\text{Li}^+]$ -suhde olisi 1,2.

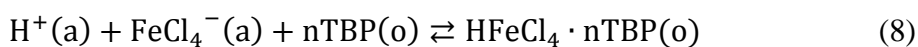
4.1.3 Cl^- , Na^+ ja K^+ -ionien vaikutus litiumin uuttoon käytettäessä rauta(III)kloridia ja orgaanista liuotinta

Litiumin saanto on korkeampi suurilla vesifaasin kloridikonsentraatioilla. Suuri kloridi-ionikonsentraatio vesifaasissa edesauttaa litium-ionien ja tetrakloroferraatti-ionien reaktiota litiumtetrakloroferraatiksi, joka saadaan uutettua orgaaniseen faasiin (reaktio 4). Suurin osa natrium- ja kaliumsuoloista olisi poistettava ennen uuttoa. Na^+ ja K^+ ovat litiumin tavoin yhden arvoisia kationeja, joten ne reagoivat uutoreagensseihin litiumin tavoin. Natrium- ja kaliumionien konsentraation kasvaessa litiumin saanto sekä uuton selektiivisyys litiumin

suhteen vähenee. Natrium vaikuttaa kaliumia enemmän litiumin saantoon. (Zeming et al., 1998.)

4.1.4 pH:n ja lämpötilan vaikutus litiumin uuttoon käytettäessä rauta(III)kloridia ja orgaanista liuotinta

Litiumin erotussuhteen on havaittu pienenevän vesifaasin happamuuden kasvaessa. H^+ -ionit reagoivat tetrakloroferraatti-ionien kanssa kuten litium-ionit reaktion noudattaessa yhtälöä:



Suolahappoa on silti lisättävä rauta(III)kloridin saostumisen estämiseksi. Liuoksen pH tulisi parhaan saannon saamiseksi pitää noin arvossa 2. Litiumin erotus tapahtuu eksotermisena reaktiona. Litiumin jakautumisvakion on havaittu pienenevän lämpötilan kasvaessa. Käytännössä uuttolämpötilana on usein 20–25 °C. (Zeming et al., 1998; Nelli et al., 1970.)

4.1.5 Pesu- ja strippausvaiheet

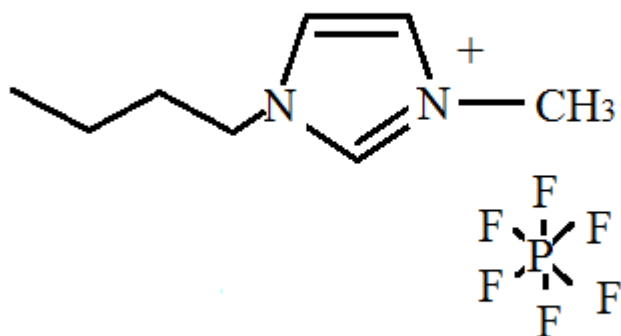
Nellin et al. mukaan (1970) uutossa saatu ekstrakti pestään magnesiumin poistamiseksi vaiheessa 2. vedellä nelivaiheisena vastavirtaprosessina. Strippausvaiheissa käytetään myös strippausnesteenä vettä ja prosessi on nelivaiheinen vastavirtaprosessi.

Zhou et al. (2012) ehdottivat litiumin erotukselle prosessia, joka muistuttaa Nellin et al. prosessia (kuva 4) ilman vaiheita 4. ja 5., niin että strippausvaiheessa 3. rauta(III)kloridi jää orgaaniseen faasiin ja lopputuote on vaiheen 3. strippaustuote. Magnesiumin pesuun ekstraktista käytetään litiumkloridin ja suolahapon seosta ja litiumin strippaukseen pestystä ekstraktista ammoniumkloridin ja suolahapon seosta. Suolahapon havaittiin toimivan sekä pesussa että strippauksessa, mutta koska suolahappo syövyttää laitteistoja, Zhou et al. päätyivät litiumkloridin ja suolahapon sekä ammoniumkloridin ja suolahapon seokseen.

4.2 Litiumin uutto käyttäen ionista nestettä

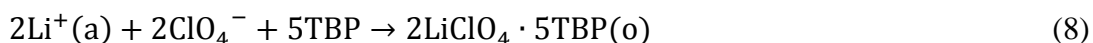
Edellä kuvatut menetelmät kuluttavat liuottimena haihtuvia orgaanisia yhdisteitä (VOC), minkä takia litiumin uutossa syntyvät päästöt ovat suuria. Lisäksi käytetyt laitteet altistuvat korroosiolle johtuen happamista olosuhteista uuttolaitteistossa. Huoneenlämpöisiä ionisia nesteitä (Room temperature ionic liquids, RTILs) pidetään varteenotettavina korvaajina orgaanisille liuottimille, jolloin edellä mainitut ongelmat voidaan välttää. (Shi et al., 2014.)

Shi et al. esittivät litiumin uuttolalle menetelmän, jossa käytetään ionista nestettä 1-butyyli-3-metyyli-imidazoliumheksafluorofosfaattia ([C4mim][PF6], rakennekaava esitetty kuvassa 6). Menetelmässä litiumia sisältävään suolaliuokseen lisätään natriumperklooraattia ja se uutetaan käyttäen orgaanisena faasina [C4mim][PF6]:n ja TBP:n seosta. Tällä tekniikalla litiumin saanto on huomattavasti korkeampi kuin perinteisellä menetelmällä. Yhdellä uuttovaiheella raportoitiin saatavan erotettua 87,28 % litiumista, kun taas kolmivaiheisella vastavirtauuttolaitteistolla saavutettiin jopa 99,12 %:n erotustehokkuus. Menetelmä on melko selektiivinen litiumin suhteen. Vaikka litiumin lisäksi magnesiumia siirtyy orgaaniseen faasiin, on litiumin erotustehokkuus moninkertainen magnesiumin erotustehokkuuteen nähden.



Kuva 2 1-butyyli-3-metyyli-imidazoliumheksafluorofosfaatin rakennekaava

Shin et al. mukaan erotus tapahtuu seuraavien yhtälöiden mukaan:



Kuten yhtälöstä 8 nähdään litium muodostaa perkloraatti-ionien kanssa litiumperkloraattia, joka saadaan erotettua orgaaniseen faasiin. Lisäksi tapahtuu myös yhtälön 9 mukainen reaktio, jossa tapahtuu kationinvaihtoa faasien välillä. Ioninen neste ei siis toimi ainoastaan liuottimena, vaan se osallistuu itse reaktioon. Tämän takia menetelmällä saavutetaan niin suuri erotustehokkuus verrattuna tavanomaisten orgaanisten liuottimien käyttöön orgaanisessa faasissa.

4.2.1 Orgaanisen faasin koostumuksen vaikutus litiumin uuttoon käytettäessä ionista nestettä

Shin et al. (2014) menetelmässä orgaanisena faasina käytetään orgaanisena faasina [C4mim][PF6] -ionista nestettä liuotettuna TBP:hen. Litiumin erotustehokkuuden on havaittu kasvavan ionisen nesteen pitoisuutta kasvattaessa, niin että paras erotustehokkuus saavutettiin ionisen nesteen tilavuusosuuden orgaanisessa faasissa ollessa 20 %. Tätä suuremmilla pitoisuuksilla litiumin erotustehokkuus huononee. Tällöin litium-ionien ja TBP:n välisen reaktion todennäköisyys vähenee kun ionista nestettä on orgaanisessa faasissa enemmän.

4.2.2 [ClO⁻]/[Li⁺]-suhteen ja pH:n vaikutus litiumin uuttoon käytettäessä ionista nestettä

Kuten yhtälöstä 8 voidaan päätellä, vaikuttaa ClO⁻-ionien konsentraatio suoraan litiumin erotukseen. [ClO⁻]/[Li⁺]-suhteen kasvattamisen on havaittu kasvattavan litiumin erotustehokkuutta, niin että erotustehokkuus on parhaimmillaan suhteen ollessa yli 2.

Shin et al. mukaan pH arvo ei juuri vaikuta litiumin erotustehokkuuteen. pH-arvon ollessa 8 oli litiumin erotustehokkuus hieman suurempi ja magnesiumin hieman pienempi, kuin pienemmillä pH-arvoilla. Tämä saattaa johtua magnesiumin saostumisesta magnesiumhydroksidina emäksisissä olosuhteissa.

4.2.3 Strippausvaiheet

Shin et al. ehdottamassa prosessissa uuttoa seuraa strippausvaihe, jossa ekstraktista erotetaan litium ja magnesium käyttäen strippausnesteenä vettä. Strippauksen on havaittu tehostuvan kasvattaessa lämpötilaa ja vesifaasin tilavuuden suhdetta orgaanisen faasin tilavuuteen. Litiumista raportoitiin saatavan talteen 93,8 %, kun lämpötila oli 80 °C ja vesifaasin tilavuusvirta oli kaksinkertainen orgaaniseen faasiin nähden.

Strippaustuotteena saadaan neste, jossa on magnesiumia ja litiumia. Shin et al. mukaan prosessilla on saatu aikaan liuos, jossa magnesiumin ainemäärän suhteen litiumin ainemäärään on 3,33. Kyseinen suhde on 92,76 kertaa pienempi, kuin alkuperäisessä liuoksessa. Magnesium poistetaan strippaustuotteesta lisäämällä liuokseen emästä, jolloin magnesium saostuu magnesiumhydroksidina. Litium voidaan tämän jälkeen saostaa litiumkarbonaatiksi lisäämällä natriumkarbonaattia. Natriumperkloriattia sisältävä vesiliuos voidaan kierrättää prosessissa.

II Kokeellinen osa

5. Materiaalit ja menetelmät

Työssä käytetyt kemikaalit olivat seuraavat: Litiumkloridi (≥ 99 %, VWR), Magnesiumkloridi-4,5h-ydraatti (≥ 99 %, VWR), kalsiumklorididihydraatti (≥ 99 %, Sigma-Aldrich), natriumkloridi (≥ 99 %, VWR), Tributyylifosfaatti (97 %, Aldrich), Diisobutyylimetoni (for synthesis, Merck-Schuchardt), Isobutyylimetyylimetoni ($\geq 98,5$ %, Sigma-Aldrich) ja kerosiini (Exxsol D80).

Tutkittava suolaliuos valmistettiin liuottamalla veteen litiumkloridia, Magnesiumkloridi-4,5-hydraattia, kalsiumklorididihydraattia sekä natriumkloridia niin, että massaosuudet suolaliuoksessa olivat lähellä Argentinan Rinconin suolaveden massaosuuksia (Tran et al.,

2013), jotka on esitetty taulukossa 1. Tämän jälkeen liuokseen lisättiin suolahappoa, niin että liuoksen pH:ksi saatiin noin kaksi. Näin saadusta liuksesta valmistettiin vielä rauta(III)kloridia lisäämällä yhdeksän liuoksen sarja, joissa rauta(III)ionien konsentraatiot olivat 1-2,6 kertaisia litiumkonsentraatioihin nähden.

Taulukko 2 Eri alkuaineiden pitoisuudet valmistetussa liuksessa

Alkuaine	Osuus (m-%)
Magnesium	0,303
Kalsium	0,06
Litium	0,033
Natrium	9,46
Kalium	0,66
Kloori	16,06

Orgaanisina faaseina käytettiin TBP:n ja kerosiin seosta, TBP:n ja di-isobutyylketonin seosta sekä TBP:n ja metyyli-isobutyylketonin seosta. Kullakin orgaanisella faasilla tehtiin kaksi koesarjaa. Ensimmäisessä muutettiin liuoksen $[\text{Fe}^{3+}]/[\text{Li}^+]$ -suhdetta orgaanisen faasin TBP-pitoisuuden ollessa vakio. Toisessa muutettiin orgaanisen faasin TBP-pitoisuutta $[\text{Fe}^{3+}]/[\text{Li}^+]$ -suhteen pysyessä vakiona.

Uutto suoritettiin 50 ml erotussuppiloissa, joihin laitettiin 25 ml liuosta sekä 25 ml orgaanista faasia. Erotussuppiloiden annettiin sekoittua yön yli sekoitinlaitteessa, jonka jälkeen niiden annettiin asettua 15 minuuttia jotta faasit erottuivat toisistaan. Vesifaaseista otettujen näytteiden metallikonsentraatiot määritettiin ICP-AES-laitteella (Iris Intrepid II XDL, Thermo Electron Corporation). Konsentraatioiden määrittämistä varten näytteet laimennettiin suhteessa 1:10 käyttäen liuottimena 10 % suolahappoa, johon oli lisätty 1 mol/l natriumkloridia. ICP-AES-laitteen antamat tulokset on esitetty liitteessä.

6. Tulokset ja niiden käsittely

Litiumin konsentraatiot vesifaasissa mitattiin ICP-AES-laitteella ja konsentraatiot orgaanisessa faasissa laskettiin vähentämällä alkuperäisestä liuoksesta mitatusta konsentraatiosta konsentraatio vesifaasissa. Näiden tulosten perusteella laskettiin litiumin jakautumisvakio $D(\text{Li})$ kussakin koepisteessä kaavalla:

$$D(\text{Li}) = \frac{[\text{Li}^+]_{(o)}}{[\text{Li}^+]_{(a)}}, \quad (10)$$

jossa $[\text{Li}^+]_{(o)}$ Litiumionikonsentraatio orgaanisessa faasissa

$[\text{Li}^+]_{(a)}$ Litiumionikonsentraatio vesifaasissa.

Uuton selektiivisyyden tutkimiseksi laskettiin litiumin osuus orgaanisen faasin metalleista eli uuttamalla saadun litiumin puhtaus kaavalla:

$$x(\text{Li}) = \frac{[\text{Li}^+]_{(o)}}{[\text{Li}^+]_{(o)} + [\text{Mg}^{2+}]_{(o)} + [\text{Ca}^{2+}]_{(o)}} \quad (11)$$

jossa $[\text{Mg}^{2+}]_{(o)}$ Magnesiumionikonsentraatio orgaanisessa faasissa

$[\text{Ca}^{2+}]_{(o)}$ Kalsiumionikonsentraatio orgaanisessa faasissa.

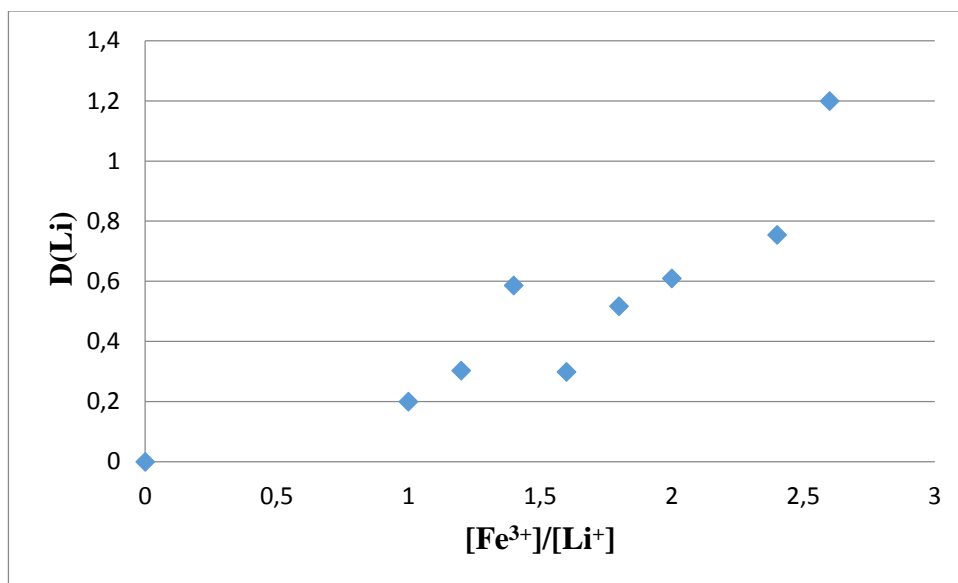
Vastaavasti laskettiin magnesiumin ja kalsiumin osuudet $x(\text{Mg})$ ja $x(\text{Ca})$ yhtälöillä:

$$x(\text{Mg}) = \frac{[\text{Mg}^{2+}]_{(o)}}{[\text{Li}^+]_{(o)} + [\text{Mg}^{2+}]_{(o)} + [\text{Ca}^{2+}]_{(o)}} \quad (12)$$

$$x(\text{Ca}) = \frac{[\text{Ca}^{2+}]_{(o)}}{[\text{Li}^+]_{(o)} + [\text{Mg}^{2+}]_{(o)} + [\text{Ca}^{2+}]_{(o)}} \quad (13)$$

6.1. Orgaanisena faasina TBP-kerosiini

Kuvassa 7 on esitetty litiumin jakautumisvakioille lasketut arvot eri $[\text{Fe}^{3+}]/[\text{Li}^+]$ -suhteilla käytettäessä orgaanisena faasina TBP:n ja kerosiinin seosta, jossa TBP-pitoisuus oli 50 %. Kuvasta nähdään että litiumin jakautumisvakio kasvaa kun raudan määrää kasvatetaan, mikä johtuu siitä, että tällöin uutossa erottuvaa litiumtetrakloroferraatti-kompleksia pystyy muodostumaan enemmän. Zemingin et al.(1998) tulosten mukaan jakautumisvakio kasvaa aluksi kasvatettaessa raudan määrää, mutta pysyi samana $[\text{Fe}^{3+}]/[\text{Li}^+]$ -suhteen ollessa yli 1,5 kun kaikki mahdollinen litium oli muodostanut kompleksin. Tässä kokeessa litiumin jakautumisvakio kasvoi vielä sen jälkeenkin.

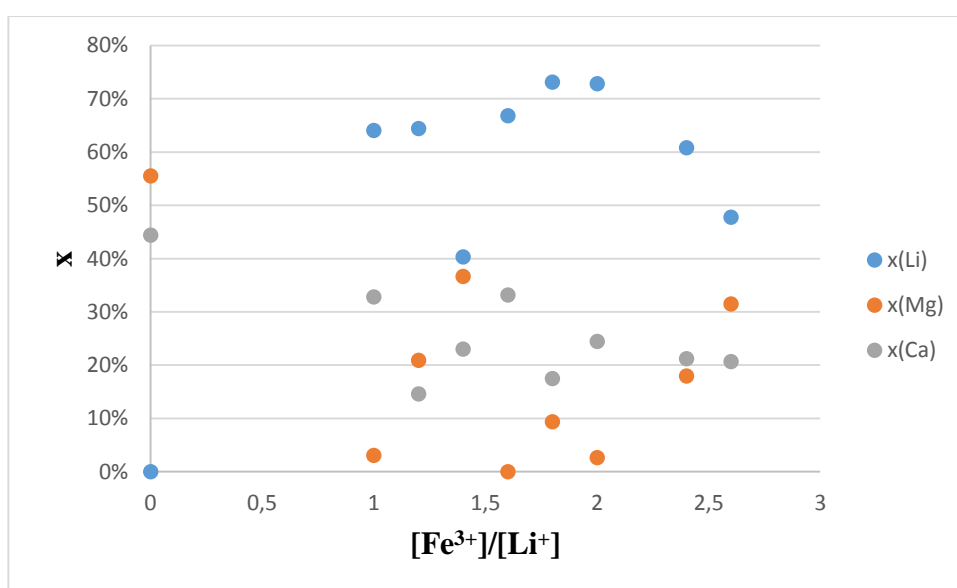


Kuva 7 Litiumin jakautumisvakio vesifaasin $[\text{Fe}^{3+}]/[\text{Li}^+]$ -suhteen funktiona. Orgaanisena faasina 50 % TBP 50 % kerosiini.

Zemingin et al. kokeissa litiumia uutettiin vesiliuoksesta, jossa oli ainoastaan litiumkloridia sekä magnesiumkloridia, jolloin litiumin jakautumisvakio oli parhaimmillaan yli 5. Tässä kokeessa jakautumisvakioksi saatiin kuitenkin korkeimmillaan vain 1,2. Todennäköisesti alhaiset jakautumisvakion arvot johtuvat suuresta natriumkonsentraatiosta. Zemingin et al. (1998) mukaan natrium pienentää litiumin jakautumisvakion arvoa. Yhdenarvoisena

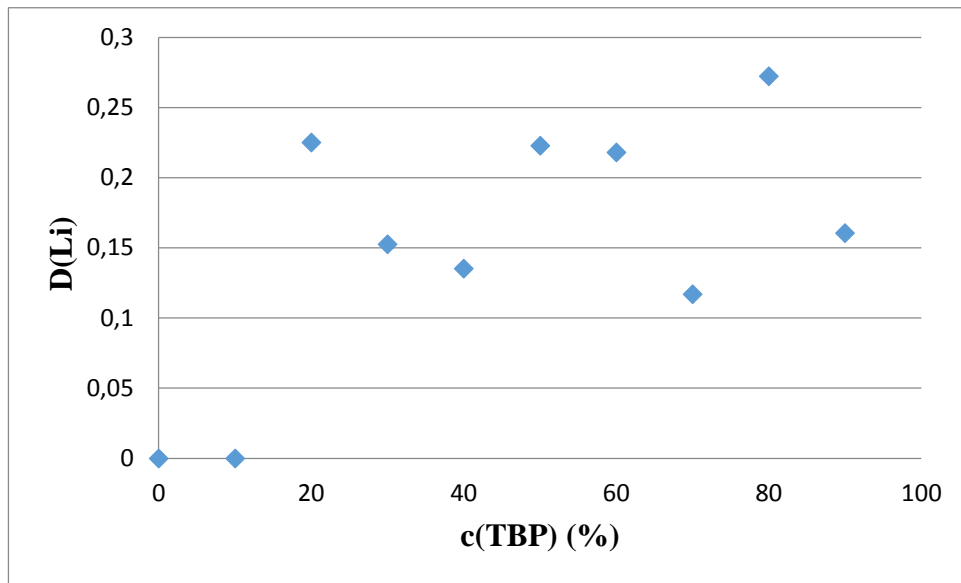
kationina natrium reagoi uuttoreagensseihin litiumin tavoin ja näin ollen alentaa litiumin saantoa sekä selektiivisyyttä. Zemingin et al. mukaan natriumkonsentraation kasvattaminen nollassa kolminkertaiseksi litiumkonsentraatioon nähden pienentää jakautumisvakiota 3,6:sta 2,6:een. Tutkitussa liuoksessa natriumkonsentraatio oli noin satakertainen litiumkonsentraatioon nähden.

Kuvassa 8 on esitetty litiumin, magnesiumin ja kalsiumin osuudet talteen otetuista ioneista kuvan 5 mittauspisteissä. Litiumin kannalta selektiivisyys oli paras $[\text{Fe}^{3+}]/[\text{Li}^+]$ -suhteella 1,8-2 (73 %). Koska natriumin pitoisuuksia ei tutkittu, natriumia ei ole huomioitu laskuissa.



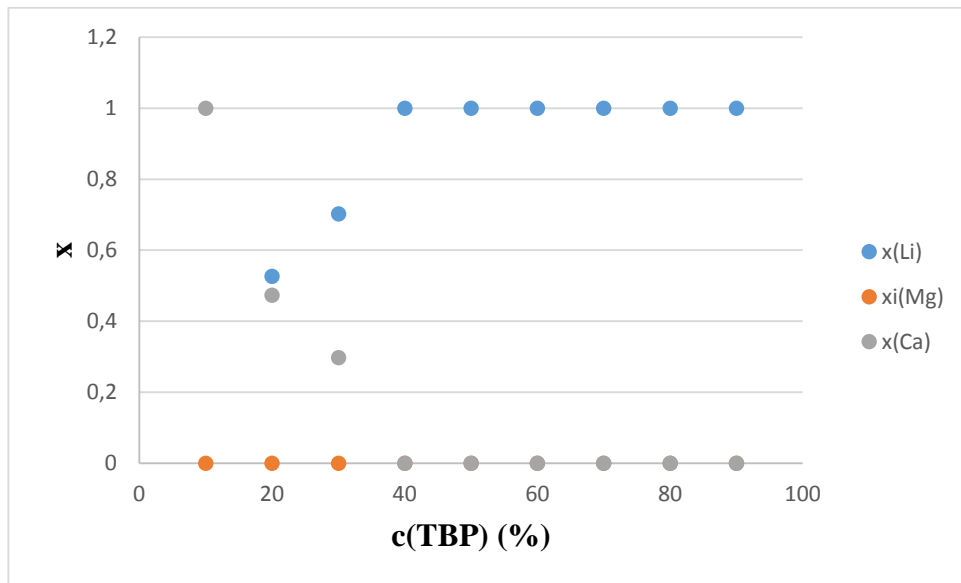
Kuva 8 Litiumin, magnesiumin ja kalsiumin osuudet orgaanisen faasin metalleista vesifaasin $[\text{Fe}^{3+}]/[\text{Li}^+]$ -suhteen funktiona. Orgaanisena faasina 50 % TBP 50 % kerosiini.

Kuvassa 9 on esitetty litiumin jakaantumiskertoimen orgaanisen faasin TBP-pitoisuuden funktiona. Saatu kuvaaja on melko lähellä Zemingin et al. (1998) esittämiä tuloksia, joiden mukaan litiumin jakaantumiskertoimen on suurimmillaan TBP-pitoisuuden ollessa 50–70 % kerosiinissa. TBP-pitoisuuden arvoilla 20,80 ja 90 % laskettujen jakaantumiskertoimien arvot eivät näytä asettuvan samalle käyrälle muiden tulosten kanssa. Poikkeavat tulokset johtuvat mahdollisesti siitä, että mittausdatassa esiintyy analyysistä johtuvaa hajontaa. Kyseiset pisteet eivät selvästi asetu samalle käyrälle muiden tulosten kanssa.



Kuva 9 Litiumin jakaantumiskertoimen orgaanisen faasin TBP-pitoisuuden funktiona. Orgaanisena faasina TBP-kerosiini. Vesifaasin $[\text{Fe}^{3+}]/[\text{Li}^+]$ -suhde 1,2.

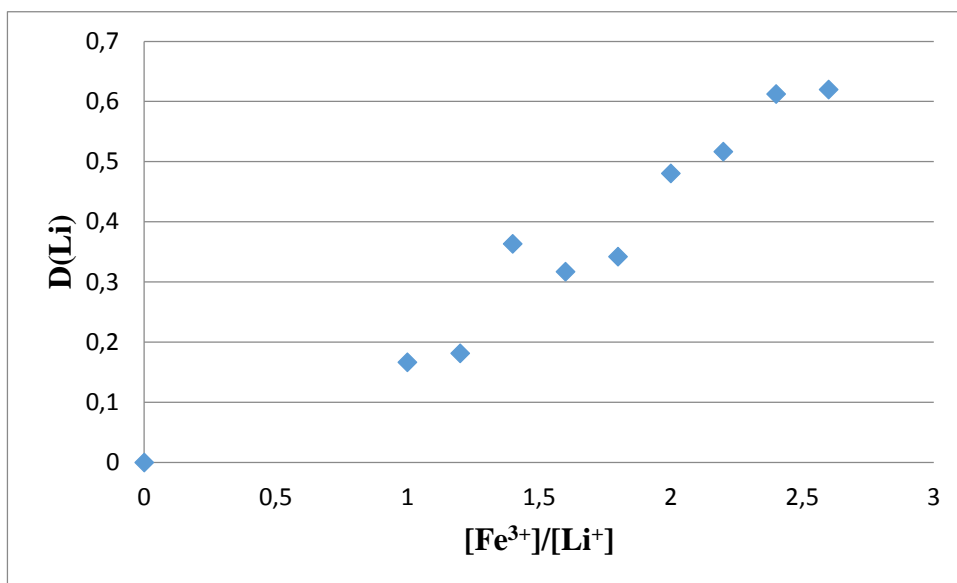
Kuvassa 10 on esitetty metallien osuudet orgaanisessa faasissa kuvan 9 pisteissä. TBP-pitoisuuden ollessa yli 40% litiumin erotus on hyvin selektiivistä litiumin osuuden ollessa 100 %. Magnesiumin osuus jokaisessa pisteessä on 0 %, mikä saattaa johtua epätarkkuudesta analyysissä.



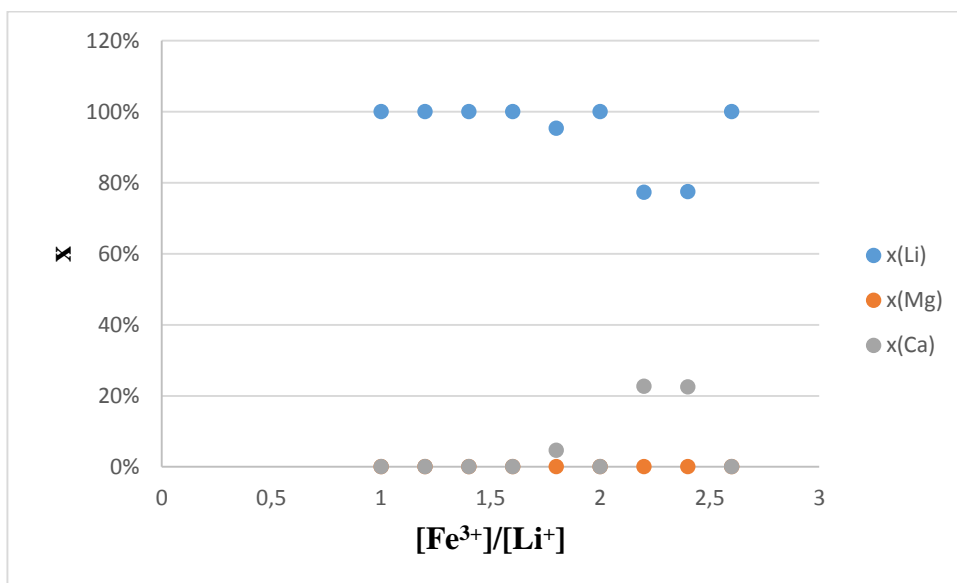
Kuva 10 Litiumin, magnesiumin ja kalsiumin osuudet orgaanisen faasin metalleista orgaanisen faasin TBP-pitoisuuden funktiona. Orgaanisena faasina TBP-kerosiini. Vesifaasin $[\text{Fe}^{3+}]/[\text{Li}^+]$ -suhde 1,2.

6.2. Orgaanisena faasina TBP-di-isobutyliketoni

Kuvassa 11 on esitetty litiumin jakaantumiskviele lasketut arvot eri $[\text{Fe}^{3+}]/[\text{Li}^+]$ -suhteilla käytettäessä orgaanisena faasina 50 % TBP 50 % di-isobutyliketoni –seosta. Tässäkin tapauksessa rautapitoisuuden kasvattaminen kasvattaa litiumin erotustehokkuutta. Kuvassa 12 on esitetty kuvan 11 mittauspisteitä vastaavat ionipitoisuudet orgaanisessa faasissa. Kuten kuvassa 8 tässäkin tapauksessa litiumin selektiivisyys huonontuu $[\text{Fe}^{3+}]/[\text{Li}^+]$ -suhteen kasvaessa yli kahteen vaikka litiumin jakaantumiskvion arvo kasvaa.



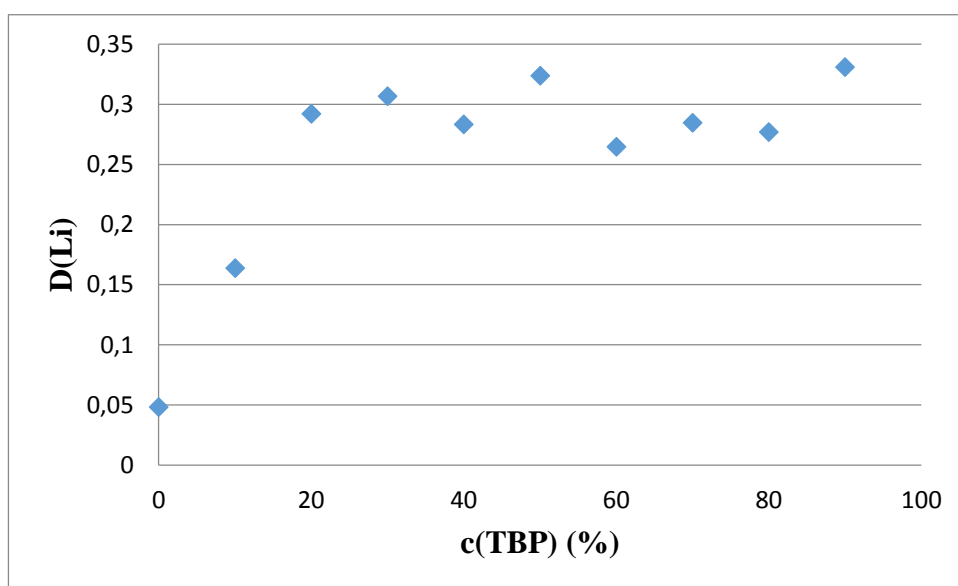
Kuva 11 Litiumin jakaantumiskvotio vesifaasin $[\text{Fe}^{3+}]/[\text{Li}^+]$ -suhteen funktiona. Orgaanisena faasina 50 % TBP 50 % di-isobutyyliketoni.



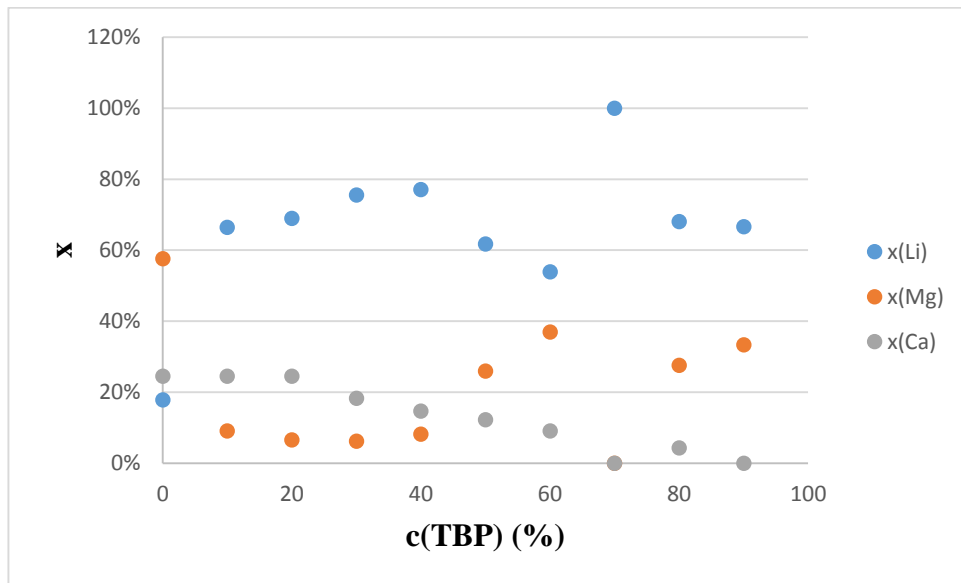
Kuva 12 Litiumin, magnesiumin ja kalsiumin osuudet orgaanisen faasin metalleista vesifaasin $[\text{Fe}^{3+}]/[\text{Li}^+]$ -suhteen funktiona. Orgaanisena faasina 50 % TBP 50 % di-isobutyyliketoni.

Kuvassa 13 on esitetty litiumin jakaantumiskvotio eri TBP:n konsentraatioilla di-isobutyyliketoniissa. Erotustehokkuus on parhaillaan TBP-pitoisuuden ollessa yli 20 %.

Vastaavat ionipitoisuudet on esitetty kuvassa 14. Selektiivisyys kasvaa TBP-pitoisuuden lähestyessä arvoa 40 %. Tämän jälkeen selektiivisyys alkaa taas laskea.



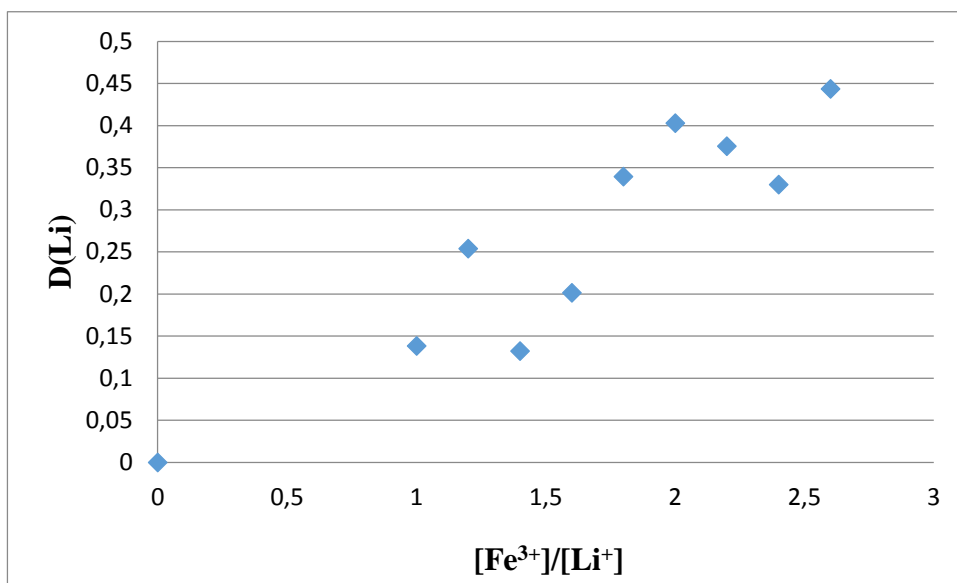
Kuva 13 Litiumin jakaantumiskertoimen funktiona orgaanisen faasin TBP-pitoisuuden. Orgaanisena faasina TBP-di-isobutyryliketoni. Vesifaasin $[\text{Fe}^{3+}]/[\text{Li}^+]$ -suhde 1,2.



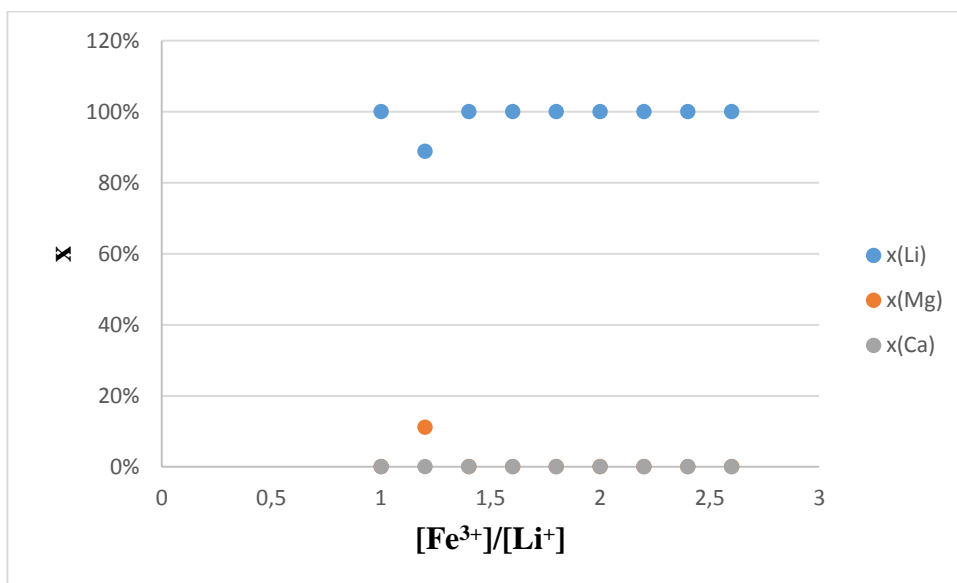
Kuva 14 Litiumin, magnesiumin ja kalsiumin osuudet orgaanisen faasin metalleista orgaanisen faasin TBP-pitoisuuden funktiona. Orgaanisena faasina TBP-diisobutyryliketoni. Vesifaasin $[\text{Fe}^{3+}]/[\text{Li}^+]$ -suhde 1,2.

6.3. Orgaanisena faasina TBP-metyyli-isobutyryliketoni

Kuvassa 15 on esitetty litiumin jakaantumiskviele lasketut arvot eri $[\text{Fe}^{3+}]/[\text{Li}^+]$ -suhteilla käytettäessä orgaanisena faasina 50 % TBP 50 % metyyli-isobutyryli –seosta. Kuvasta nähdään jakaantumiskvion kasvavan lisättäessä rautapitoisuutta. Vastaavat ionipitoisuudet on esitetty kuvassa 16, josta nähdään litiumin erottuvan hyvin selektiivisesti.



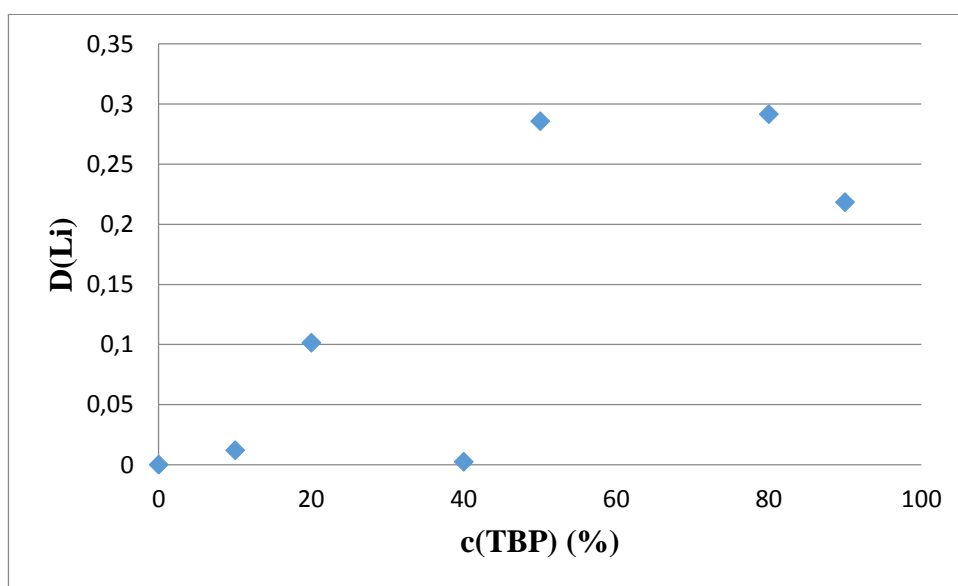
Kuva 15 Litiumin jakaantumiskvatio vesifaasin $[\text{Fe}^{3+}]/[\text{Li}^+]$ -suhteen funktiona. Orgaanisena faasina 50 % TBP 50 % metyyli-isobutyyliketoni.



Kuva 16 Litiumin, magnesiumin ja kalsiumin osuudet orgaanisen faasin metalleista vesifaasin $[\text{Fe}^{3+}]/[\text{Li}^+]$ -suhteen funktiona. Orgaanisena faasina 50 % TBP 50 % metyyli-isobutyyliketoni.

Kuvassa 17 on esitetty litiumin jakaantumiskvotion arvot eri TBP:n konsentraatioilla metyyli-isobutyylissä. Korkeimmat jakaantumiskvotion arvot saavutetaan tulosten mukaan

TBP-pitoisuuden ollessa 50-80 % Kuvassa esitetyt tulokset ovat linjassa Zhoun et al. raporttoimien tulosten kanssa, joiden mukaan paras litiumin jakaantumiskerto saatiin TBP-pitoisuuden ollessa 60 % käytettäessä orgaanisena faasina TBP:n ja metyyliisobutyryliketonin seosta. Kaikille kuvan 17 mittauspisteille lasketuiksi litiumin osuuksiksi metalleista orgaanisessa faasissa saatiin 100 %.



Kuva 17 Litiumin jakaantumiskerto orgaanisen faasin TBP-pitoisuuden funktiona. Orgaanisena faasina TBP-metyyliisobutyryliketoni. Vesifaasin [Fe]/[Li]-suhde 1,2.

7. Johtopäätökset

Lasketut litiumin jakaantumiskerto olivat niin pieniä, että käytetty menetelmä ei sovi litiumin talteenottoon teollisuudessa. Litiumia ei saada tutkitun laisesta suolaliuoksesta uutettua tehokkaasti, ellei suurinta osaa natriumista poisteta ennen uuttoa. Talteen otetun litiumin määrää voisi parantaa ainakin hiukan lisäämällä raudan määrää liuoksessa, mutta tällöin uuton selektiivisyys on huonompi ja rautaa menee hukkaan.

Litiumin ja natriumin lisäksi uutossa orgaaniseen faasiin siirtyy usein myös kalsiumia ja magnesiumia. Vaikka magnesiumia ja kalsiumia oli enemmän kuin litiumia, uutto oli melko selektiivistä litiumin suhteen.

Jos natrium saadaan tehokkaasti poistettua ennen uuttoa, tutkittu menetelmä voisi olla perinteistä monivaiheista prosessia nopeampi keino litiumin talteenottoon. Menetelmän huono puoli on kuitenkin se, että se kuluttaa runsaasti rautaa. Tämän takia parempi menetelmä litiumin talteenottoon teollisuudessa voisi olla uutto käyttäen ionista nestettä.

8. Yhteenveto

Työssä tutkittiin litiumin uuttoa kloridiliuoksesta, joka sisältää litiumin lisäksi natriumia, magnesiumia ja kalsiumia. Uuttoreagenssina käytettiin TBP:n ja kerosiinin, TBP:n ja diisobutyylketonin sekä metyyli-isobutyylketonin seoksia. Uuttoa tutkittiin eri rautapitoisuuksilla vesifaasissa sekä orgaanisen faasin eri TBP-pitoisuuksilla.

Litiumin talteenoton havaittiin paranevan rautapitoisuutta kasvatettaessa. Suurilla rautapitoisuuksilla uuton selektiivisyys litiumin suhteen on kuitenkin huonompi. Paras litiumin saanto ja selektiivisyys orgaanisen faasin koostumuksilla 40 % TBP 60 % diisobutyylketoni, 50–80 % TBP 20–50 % metyyli-isobutyylketoni sekä 50–60% TBP 40–50% kerosiini, joista paras saanto saavutettiin TBP-di-isobutyylketoni-seoksella ja paras selektiivisyys TBP-metyyli-isobutyylketoniseoksella.

Litiumia saatiin kussakin koesarjassa talteen melko vähän, mikä todennäköisesti johtuu vesiliuoksen suuresta natriumkonsentraatiosta. Tulosten perusteella litiumia ei ole kannattavaa erottaa uuttamalla suolaliuoksesta, jos suurinta osaa natriumista ei poisteta ennen uuttoa. Huonona puolena on myös menetelmän suuri raudan kulutus. Tämän takia uutto ionista nestettä käyttäen voisi olla soveltuvampi menetelmä litiumin talteenottoon teollisuudessa.

Lähteet

McCabe W.L., Smith J.C., Harriott P., Unit Operations of Chemical Engineering, McGraw-Hill Inc., 3th Ed., 1976.

Chenglong Shi, Yongzhong Jia, Chao Zhang, Hong Liu, Yan Jing, 2014. Extraction of lithium from salt lake brine using room temperature ionic liquid in tributyl phosphate. *Fusion Engineering and Design* 90 (2015) p. 1–6.

Garrett, D.E., 2004. *Handbook of Lithium and Natural Calcium Chloride: Their Deposits, Processing, Uses and Properties*, 1st ed. Elsevier, Amsterdam, The Netherlands, p. 0-12.

Gou Zeming, Zhu Shenlin, 1998. Extraction of lithium from brine containing high concentration of magnesium by tri-n-butyl phosphate dissolved in kerosene. *Chinese Journal of Chemical Engineering* 6(2) p. 124-129.

Gruber, P.M.P., 2010. *Global Lithium Availability Thesis—Master in Science University of Michigan, USA.*

Jeon Woong An a, Dong Jun Kang a, Khuyen Thi Tran b, Myong Jun Kim b, Tuti Lim c, Tam Tran, Recovery of lithium from Uyuni salar brine. *Hydrometallurgy* 117–118 p. 64–70.

McKetta J.J., *Unit Operations Handbook Volume 1*, Marcel Dekker Inc, 1993.

Kesler, S.E., Gruber, P.W., Medina, P.A., Keoleian, G.A., Everson, M.P., Wallington, T.J., 2012. Global lithium resources: relative importance of pegmatite, brine and other deposits. *Ore Geol. Rev.* p. 48, 55–69.

Khuyen Thi Tran, Tri Van Luong, Jeon-Woong An, Dong-Jun Kang, Myong-Jun Kim, Tam Tran, 2013. Recovery of magnesium from Uyuni salar brine as high purity magnesium oxalate. *Hydrometallurgy* 138. p. 93–99

Kuo, I., 2011. Is One Million Electric Cars by 2015 Too Ambitious? *VB News* February 10, 2011. <http://venturebeat.com/2011/02/10/one-million-electric-cars-2015/> [online 1. 2. 2015]

Nazri, G.-A., Pistoia, G., 2004. *Lithium Batteries —Science and Technology*. Kluwer Academic Publishers, Boston.

Nelli J.R., Arthur T.E., 1970. Recovery of lithium from bitterns. U.S. Patent 3,537,813.

Noramon Intaranont, Nuria Garcia-Araez, Andrew L. Hector, J. Andy Milton, John R. Owen, 2014. Selective lithium extraction from brines by chemical reaction with battery materials. *Journal of Materials Chemistry, A*. 2014, 2, 6374.

Zhiyoung Zhou, Wei Quin, Shengke Liang, Yuanzhong Tan, Weiyang Fei, 2012. Recovery of lithium using tributyl phosphate in methyl isobutyl ketone and FeCl_3 . *Industrial & Engineering Chemistry Research* 51. p. 12926-12932.

Liite I:

ICP-AES-laitteelta saadut tulokset

Taulukossa 3 on esitetty ICP-laitteen antamat tulokset. Laskuissa käytettiin litiumin konsentraatioille aallonpituudella 6707 saatuja arvoja. Kalsiumin konsentraatioille käytettiin aallonpituuksia, joilla säännöllisin välein ajettujen standardiliuosten konsentraatiot saatiin lähimmäksi todellisia arvoja (A-B: 1338, C: 3158, D-F: 3933).

Taulukko 3 ICP-AES-laittelta saadut tulokset.

	Ca1838	Ca1838	Ca1840	Ca2112	Ca3158	Ca3933	Li6103	Li6707	Mg2795	Na5889
Feed	57.72	57.74	57.4	49.81	55.59	69.87	s -105.8	50.32	275.1	13820
A1	55.05	55.1	54.81	47.73	58.11	70.79	s -77.71	51.98	271.8	13510
A2	53.43	53.45	53.21	46.19	55.9	67.59	s -84.75	41.95	274.7	13290
A3	55.1	55.09	54.82	48.32	55.32	66.57	s -85.09	38.62	271.3	13240
A4	46.94	47.13	46.66	41.28	48.5	60.45	s -85.56	31.72	258.2	13370
A5	51.96	51.99	51.7	45.54	55.66	67.34	s -96.57	38.74	275.3	13230
A6	53.65	53.64	53.36	47.34	53.02	65.34	s -100.3	33.17	272.9	13270
A7	51.44	51.34	51.24	45.8	51.57	60.64	s -85.49	31.25	274.4	13340
A8	-1.055	-1.055	-1.173	-0.7049	-1.273	-3.664	300.5	-4.383	-16.5	331.9
A9	49.97	50.19	49.81	44.44	48.71	58.79	s -113.6	28.68	268.7	13420
A10	45.77	45.87	44.65	48	52.01	51.56	s 77.75	22.88	257	13640
Feed	49.4	49.77	48.04	52.73	62.47	58.69	s 101.9	39.9	259.7	13210
B1	49.59	50.36	47.95	52.12	62.17	59.72	s 100.0	40.33	261	13250
B2	40.81	41.28	39.34	42.55	57.09	55.73	s 96.19	43.12	269.8	12770
B3	42.45	43.18	41.39	44.42	52.84	53	s 90.54	32.57	262.9	13150
B4	46.7	47.53	45.76	47.65	58.89	58.72	s 71.80	34.62	269.7	12980
B5	49.53	50.38	48.59	49.57	61.22	63.8	s 45.97	35.15	271.9	13130
B6	49.23	49.91	48.42	48.75	58.87	59.65	s 41.78	32.63	268.5	13060
B7	51.46	52.11	50.67	50.13	57.52	59.42	s 16.10	32.76	270.2	13400
B8	52.08	52.53	51.25	50.29	61.05	62.19	s 17.54	35.72	276.7	13180
B9	52.29	52.78	51.39	50.02	55.57	58.91	s -.5448	31.36	266.3	12880
B10	53.31	53.72	52.57	51.2	59.69	62.83	s 11.30	34.38	276.2	13320
Feed	53.69	54.07	53.03	50.67	62.38	66.02	s 3.084	47.51	276.7	13120
C1	51.04	51.42	50.29	46.31	63.52	71.37	s -48.50	49.92	279.7	14230
B2	54.32	54.67	53.37	49.35	62.4	70.41	s -84.51	40.73	287.5	13640
C3	54.45	54.74	53.61	49.51	64.22	69.19	s -66.24	40.22	286.5	13540
C4	55.96	56.29	55.09	51.07	60.15	65.73	s -74.15	34.85	278.5	13810

Taulukko 4

ICP-AES-laittelta saadut tulokset (jatkoa edelliseltä sivulta).

C5	55.45	55.79	54.66	50.09	62.08	69.2	s -79.74	36.07	284	13670
C6	53.28	53.71	52.67	47.98	61.79	69.62	s -93.80	35.4	283.8	13420
C7	54.77	55.29	53.97	49.33	60.54	68.03	s -83.48	32.09	281.7	13400
C8	52.25	52.5	51.5	47.05	57.63	65.64	s -97.78	31.33	283.9	13580
C9	53.29	53.74	52.56	48.5	57.14	65.25	s -95.55	29.46	282.8	13590
C10	54.03	54.4	53.44	49.16	62.59	69.33	s -74.82	29.33	280.4	13310
Feed	54.6	54.96	54.03	49.13	60.74	67.85	s -76.22	46.63	279.3	13710
D1	53.88	54.41	53.1	46.16	56.96	64.92	s -86.55	44.49	272.4	13740
D2	53.17	53.68	52.59	47.45	57.89	65.43	s -88.17	40.07	278.4	13990
D3	53.66	54.05	53.12	48.23	55.72	64.11	s -117.2	36.09	278.3	14090
D4	54.89	55.34	54.18	49.32	57.05	65.2	s -113.0	35.69	278.4	14020
D5	53.87	54.36	53.29	48.38	57.78	65.89	s -107.9	36.34	278.2	13550
D6	55.61	56.02	54.89	49.51	56.58	65.58	s -119.6	35.23	274.5	13870
D7	53.67	54.05	52.86	47.87	57.47	66.2	s -87.64	36.87	272.6	13590
D8	60.48	60.9	59.6	54.1	58.22	70.04	s -117.2	36.3	279.6	14190
D9	54.67	55.2	54.07	48.82	58.15	67.21	s -118.2	36.52	275.2	13910
D10	56.58	57.02	55.96	51.11	56.45	65.75	s -117.6	35.04	273.5	14270
Feed	54.15	54.65	53.51	48.19	54.75	65.31	s -127.7	43.38	266.4	14030
E1	55.25	55.53	54.52	49.03	59.26	67.73	s -113.5	48.28	270.7	14050
E2	55.98	56.41	55.39	49.97	56.56	66.11	s -127.3	38.11	266.5	13980
E3	54.42	54.98	53.84	48.02	53.85	65.59	s -141.0	34.6	265.3	14270
E4	54.82	55.42	54.27	48.75	59.46	70.52	s -134.1	38.32	273.1	14120
E5	54.16	54.58	53.42	47.81	56.32	66.49	s -131.6	36.11	270.2	14020
E6	54.62	55.03	53.41	50.35	58.05	63.94	s -72.02	32.39	269.4	13890
E7	57.32	57.72	55.9	52.11	57.32	64.59	s -46.91	30.92	267.3	13880
E8	57.28	57.99	55.87	50.72	56.43	69.89	s -87.77	31.54	275.3	13980
E9	53.45	53.86	52.44	46.16	57.12	68.97	s -142.5	32.62	278.4	14010
E10	53.88	54.47	52.8	46.83	53.59	63.89	s -133.6	30.05	268.3	14090
Feed	55.8	56.26	54.63	48.74	53.66	63.47	s -124.5	44.69	261.4	14160
F1	54.43	54.88	53.27	47.06	59.52	70.55	s -57.91	47.38	272	13670
F2	54.52	54.83	53.17	47.38	58.83	68.89	s -122.3	44.16	274.7	14010
F3	55.14	55.68	53.94	47.96	57.63	66.26	s 4.196	s 40.57	270.5	13830
F4	55.28	55.57	53.99	48.78	56.39		s 14.63	49.62	^ *****	^ *****
F5	56.75	57.27	55.54	49.71	55.79		s 10.30	44.58	^ *****	^ *****
F6	57.15	57.65	55.9	49.77	53.93	65.17	s -26.13	34.76	265.8	13960
F7	54.83	55.31	53.81	47.57	56.44	68.23	s 7.942	^ *****	274.7	^ *****
F8	53.75	54.21	52.58	47.44	54.61		s 10.03	^ *****	270.4	^ *****
F9	53.69	54.22	52.6	47.18	52.02		s 17.21	34.6	^ *****	^ *****
F10	54.83	55.53	53.72	48.02	57.48	68.03	s -80.42	36.68	272.6	13900