

**Sebastian Sjöblom**

**Litiumin talteenotto happamien sulfaattimaiden vesistä**

**Opinnäytetyö  
CENTRIA-AMMATTIKORKEAKOULU  
Kemiantekniikka  
Lokakuu 2018**

**TIIVISTELMÄ OPINNÄYTETYÖSTÄ**

<b>Centria-ammattikorkeakoulu</b>	<b>Aika</b> Lokakuu 2018	<b>Tekijä/tekijät</b> Sebastian Sjöblom
<b>Koulutusohjelma</b> Kemiantekniikka		
<b>Työn nimi</b> LITIUMIN TALTEENOTTO HAPPAMIEN SULFAATTIMOIDEN VESISTÄ		
<b>Työn ohjaaja</b> Jana Holm	<b>Sivumäärä</b> [31 + 2]	
<b>Työelämäohjaaja</b> Anton Boman		
<p>Litium on kevyt ja reaktiivinen alkalimetalleihin kuuluva alkuaine. Sitä hyödynnetään monessa kemiallisessa tuotteessa: metalliseoksissa, lasissa, lääkkeissä ja akuissa. Malmista louhimisen lisäksi litiumia on mahdollista erottaa suolaisesta vedestä. Joillakin alueilla veden korkea suolapitoisuus mahdollistaa litiumin tuottamisen haihduttamalla suolavettä ensin altaissa ja sen jälkeen saostamalla sen suolaksi. Merivedestä talteenotto on hankalampaa alhaisten pitoisuuksien takia. Litiumin muita erotusmenetelmiä ovat adsorptio, neste-neste-uutto ja membraaniprosessit.</p> <p>Happamat sulfaattimaat ovat sedimenttejä, joiden pH on alle 4, ja ne sisältävät paljon metalleja, jotka ovat haitallisia luonnolle. Suomessa happamat sulfaattimaat esiintyvät pääasiassa länsirannikolla, jonka vesissä on kohonneita määriä eri alkuaineita, kuten kobolttia ja mangaania. Tässä opinnäytetyössä keskityttiin litiumin talteenottoon happamien sulfaattimaiden vaikuttamista vesistä dialyysillä.</p> <p>Dialyysikemio litiumioneja johtavalla keraamisella membraanilla erottimena valmistettiin mikromittakaavaan. Tuubin muotoinen membraani asetettiin lasisen näytepullon sisään, joka täytettiin 0,1-molaarisella suolahapolla. Näytepullon korkkiin tehtiin reikä, jossa membraani pysyi kiinni. SUS 304 -elektrodit sijoitettiin kennon positiiviselle ja negatiiviselle puolelle. Vesinäytteet pipetoitiin tuubiin ja Li-ionien annettiin dialysoitua näytteestä membraanin läpi happoliuokseen, aika muuttujana. Erotus suoritettiin joka vesinäytteelle yhdestä kolmeen, osalla näytteistä kahdesta neljään vuorokautta.</p> <p>Tulosten perusteella Li-pitoisuudet positiivisella puolella olivat moninkertaiset, mikä osoittaa hiukkasten irronneen membraanista. Sarjojen tulokset olivat yleisesti samanlaiset. Pitoisuudet kasvoivat alussa ja tasoittuivat viimeisessä pisteessä. Enemmän tutkimusta tarvitaan selvittämään, kuinka kennosta saadaan toimiva.</p>		
<b>Asiasanat</b> dialyysi, elektrodialyysi, hapan sulfaattimaa, membraanitekniikka		

## ABSTRACT

<b>Centria University of Applied Sciences</b>	<b>Date</b> October 2018	<b>Author/s</b> Sebastian Sjöblom
<b>Degree programme</b> Chemical engineering		
<b>Name of thesis</b> RECOVERY OF LITHIUM FROM ACID SULFATE SOIL WATERS		
<b>Instructor</b> Jana Holm	<b>Pages</b> [31+2]	
<b>Supervisor</b> Anton Boman		
<p>Lithium, one of the alkali metals, is a light and reactive element which is used in many chemical products: alloys, glass, medicine and batteries. Besides mining from ore, it can be recovered from saline water. In some areas high salinity of water makes it possible to produce it by evaporation of brine in ponds and subsequently precipitation to salt. Recovery from seawater is more difficult than from brines because of its low metal contents. Other separation methods include adsorption, liquid-liquid extraction and membrane processes</p> <p>Acid sulfate soils are sediments that have a pH below 4 and contain many metals which is harmful to nature. In Finland acid sulfate soils appear mainly on the west coast where elements such as cobalt and manganese are in high quantities. This thesis focused on the recovery of Li from waters affected by these soils with dialysis.</p> <p>A dialysis cell was prepared in micro scale with a lithium ion conducting ceramic membrane as separator. The membrane in the form of a tube was placed inside a glass vial filled with 0,1 molar hydrochloric acid. A hole was made in the cap of the vial to hold the membrane. SUS 304 electrodes were placed on the positive and negative side of the cell. Water samples were pipetted inside the tube and Li ions were dialyzed from samples through the membrane to acid solution, time as variable. Experiments for each water sample occurred from 1 to 3 and for some samples 2 to 4 days.</p> <p>The results for concentrations of Li on the positive side were many times higher, which indicates that particles have come loose of the membrane. The results of the series were similar to each other in general. The concentrations increased at the beginning and equalized in the end. Further study is needed to inspect how to get the cell functional.</p>		

### Key words

acid sulfate soil, dialysis, electrodialysis, membrane technology

**TIIVISTELMÄ**  
**ABSTRACT**  
**SISÄLLYS**

<b>1 JOHDANTO</b> .....	<b>1</b>
<b>2 LITIUM KRIITTISENÄ METALLINA</b> .....	<b>2</b>
2.1 Esiintyminen .....	2
2.2 Käyttökohteet.....	4
<b>3 HAPPAMAT SULFAATTIMAAT</b> .....	<b>6</b>
3.1 Happamissa sulfaattimaissa tapahtuvat kemialliset prosessit .....	7
3.2 Akkujen metallit happamien sulfaattimaiden vesissä.....	7
<b>4 LITIUMIN EROTUSMENETELMÄT</b> .....	<b>10</b>
4.1 Dialyysi .....	10
4.1.1 Dialyysi biokemiassa .....	11
4.1.2 Donnan- ja diffuusiodyalyysi .....	11
4.1.3 Litiumin erotus dialyysillä .....	12
4.2 Elektrodyalyysi .....	13
4.2.1 Prosessin rajoituksia .....	14
4.2.2 Litiumin erotus elektrodyalyysillä .....	15
4.3 Vakuuimembraanituslaus .....	16
4.4 Saostus .....	16
4.5 Adsorptio ja ioninvaihto .....	17
4.6 Neste-neste-uutto .....	17
<b>5 KOKEELLINEN OSUUS</b> .....	<b>19</b>
5.1 Välineet ja kemikaalit .....	19
5.2 Testiliuos.....	20
5.3 Kokeet.....	21
<b>6 TULOKSET</b> .....	<b>22</b>
<b>7 JOHTOPÄÄTÖKSET</b> .....	<b>28</b>
<b>LÄHTEET</b> .....	<b>29</b>
<b>LIITTEET</b>	

**KUVIOT**

KUVIO 1. Dialyysi .....	10
KUVIO 2. Donnan-dialyysin periaate .....	12
KUVIO 3. Dialyysikennon kaavio .....	13
KUVIO 4. Ioninvaihtomembraanin rakenne .....	14
KUVIO 5. VMD:n kaavio.....	16
KUVIO 6. Testiliuksen talteenottoaste ajan funktiona .....	23

KUVIO 7. Näytteiden 1.1–2.3 talteenottoasteet ajan funktiona (14.8.2018).....	26
KUVIO 8. Näytteiden 3.1–4.3 talteenottoasteet ajan funktiona (14.8.2018).....	26
KUVIO 9. Näytteiden 1.1–2.3 talteenottoasteet ajan funktiona (2.10.2018).....	27
KUVIO 10. Näytteiden 3.1–4.3 talteenottoasteet ajan funktiona (2.10.2018).....	27

## TAULUKOT

TAULUKKO 1. Li-pitoisia mineraaleja .....	3
TAULUKKO 2. Veden saliniteetteja.....	3
TAULUKKO 3. Akkukemikaalien pitoisuudet vesissä Länsi-Suomessa.....	8
TAULUKKO 4. Membraanin teknisiä tietoja.....	19
TAULUKKO 5. Ote kokeiden potentiaaliaroista .....	21
TAULUKKO 6. Näytteen sisältämä Li sisäliuoksessa .....	22
TAULUKKO 7. Testiliuoksen tulokset .....	23
TAULUKKO 8. Tulokset näytteille 1.1–2.3 (14.8.2018).....	24
TAULUKKO 9. Tulokset näytteille 3.1–4.3 (14.8.2018).....	24
TAULUKKO 10. Tulokset näytteille 1.1–2.3 (2.10.2018).....	25
TAULUKKO 11. Tulokset näytteille 3.1–4.3 (2.10.2018).....	25

## KUVAT

KUVA 1. Dialyysikenno mikromittakaavassa.....	20
---	----

## KÄSITTEIDEN MÄÄRITTELY

AAS	atomiabsorptiospektrometri
a.t.	alle toteamisrajan
ED	elektrodialyysi
FeS <sub>2</sub>	pyriitti
LCO	LiCoO <sub>2</sub>
LISM	Li separation membrane
LFP	litiumrautafosfaatti/LiFePO <sub>4</sub>
LMO	LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
LTO	litiumtitanaatti/Li <sub>4</sub> Ti <sub>5</sub> O <sub>12</sub>
MD	membrane distillation/membraanituslaus
MCr	membrane crystallization/membraanikristallisointi
ntu	nephelometric turbidity unit, sameuden yksikkö
PHS	potentiaalinen hapan sulfaattimaa
S-ED	selective electro dialysis/selektiivinen elektrodialyysi
THS	todellinen hapan sulfaattimaa
TOPO	trioktyylifosfiinioksidi
VMD	vacuum membrane distillation/vakuumimembraanituslaus

## 1 JOHDANTO

Opinnäytetyön aihe on litiumionien erottaminen vedestä. Litiumia tarvitaan erityisesti akkuihin, joihin suurin osa siitä päätyy. Sitä tuotetaan malmista ja suolaisesta vedestä, ja myös merivedestä on saatu talteen pieniä määriä. Kiinnostavaa on, onnistuuko talteenotto happamien sulfaattimaiden vesistä, jotka ovat happamuuden lisäksi rikastuneet metalleilla. Aihe on ajankohtainen Suomessakin, jossa on löydetty suuria litiumvarantoja Keski-Pohjanmaalla. Litiumin erottaminen vedestä dialyysillä on uusi menetelmä ja vielä kehitteillä, minkä vuoksi aihe valittiin. Työ tehdään Geologian tutkimuskeskuksen ehdotuksesta ja kokeet tehdään Centria-ammattikorkeakoulun laboratoriossa. Työ on rajattu kertomaan erilaisista erotusmenetelmistä keskittyen uusiin membraaniprosesseihin.

Tavoitteena on rakentaa dialyysikkenno mikromittakaavassa. Liuoksia on erottamassa membraani, joka joudutaan tilaamaan, kun taas muut osat valitaan laboratorion. Vesinäytteiden annetaan olla passiivisena kennossa eri aikaväleillä. Näytteiden pitoisuudet analysoidaan atomiabsorptiospektrometrillä. Näin saadaan selville, onko membraanin läpi siirtynyt haluttua ainetta. Työstä on hyötyä tulevaisuudessa, kun aiheesta saadaan lisää tutkimustietoa, jota ei vielä juurikaan ole.

Teoriaosuuden ensimmäisessä luvussa kerrotaan litiumin esiintymisestä ja tuotteista, joissa sitä käytetään. Lisäksi työssä esitellään happamia sulfaattimaita omassa luvussaan. Erotusmenetelmät-lukuun on koottu tietoa dialyysistä eri sovelluksissa ja elektrodialyysistä rajoituksineen. Muita menetelmiä käydään läpi lyhyesti. Lähteinä on käytetty uusia tutkimusartikkeleita sekä kirjallisuutta prosessitekniikasta ja kemiasta. Liitteissä on näytteiden tulokset atomiabsorptiospektrometrillä, joilla lasketaan siirtynyt määrä.

## 2 LITIUM KRIITTISENÄ METALLINA

Litium on hopeanvärinen alkalimetalli, joka kuuluu jaksollisessa järjestelmässä ensimmäiseen ryhmään, johon kuuluvat myös Na, K, Rb, Cs ja Fr. Litium on järjestykseltään ensimmäinen metalli jaksollisessa järjestelmässä ( $Z=3$ ) ja esiintyy hapetusluvulla +I. Sen atomisäde on 1,82 Å ja atomimassa 6,94. Li on pehmeä metalli ja kevyin metalleista ( $\rho = 0,534 \text{ g/cm}^3$  (20 °C)). Kuten muut alkalimetallit, se reagoi alkuainemuodossa kiivaasti veden kanssa muodostaen vetykaasua. Alkuaineen elektronegatiivisuusarvo on 0,98. Litiumilla on kaksi vakaata isotooppia:  ${}^6\text{Li}$  ja  ${}^7\text{Li}$ , joista  ${}^7\text{Li}$  esiintyy runsaimmin. (Royal Society of Chemistry 2017.)

Petaliittia, litiumpitoista mineraalia, havaittiin ensimmäisen kerran 1790-luvulla Utön saarella. Huomattiin, että aine paloi punaisella liekillä. Vuonna 1817 Johan August Arfwedson analysoi petaliittia Tukholmassa ja päätteli sen sisältävän natriumia kevyempää tuntematonta metallia. Vasta vuonna 1855 litiumia saatiin eristettyä ensimmäisen kerran elektrolyyysillä LiCl-suolasulasta. (Royal Society of Chemistry 2017.)

Litium on reaktiivinen alkuaine, joka reagoi helposti muiden alkuaineiden ja yhdisteiden kanssa. Jotkin sen suolat ovat hygroskooppisia, ja muita tavallisia yhdisteitä ovat LiOH ja LiF. Litiumilla on suurin normaalipotentiali metalleista, mikä tekee siitä tärkeän metallin teknologiassa. Sen sulamispiste on 180 °C ja ensimmäinen ionisoitumisenergia on 520,222 kJ/mol. Lämmönjohtavuus ja ominaislämpökapasiteetti ovat korkeita. (Chatterjee 2007, 108; Royal Society of Chemistry 2017.)

### 2.1 Esiintyminen

Litiumia ei esiinny vapaana luonnossa vaan kiinnittyneenä eri mineraaleissa sekä liuenneena vesissä. Mineraaleissa alkuainetta esiintyy eniten spodumeenissa. Muita tuotannon kannalta merkittäviä Li-pitoisia mineraaleja on lueteltu taulukossa 1. Li-pitoisia kivilajeja tunnetaan yli 100 ja ainetta on löydetty myös savista (hektoriitti). Maankuoressa litiumia esiintyy keskimäärin 17–20 ppm. (British Geological Survey 2016, 1–2.)



TAULUKKO 1. Li-pitoisia mineraaleja (mukailten British Geological Survey 2016)

mineraali	kaava	Li-pitoisuus (%)
spodumeeni	$\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$	3,7
lepidoliitti	$\text{K}_2(\text{Li,Al})_{5-6}\{\text{Si}_{6-7}\text{Al}_{2-1}\text{O}_{20}\}(\text{OH,F})_4$	1,39–3,6
petaliitti	$\text{LiAlSi}_4\text{O}_{10}$	1,6–2,27
amblygoniitti	$\text{LiAl}[\text{PO}_4][\text{F,OH}]$	3,4–4,7

Suolaveden (brine) määritelmän mukaan se sisältää yli 50 000 ppm liuenneita suoloja eli 50 g kilogrammassa vettä. Määrä on suurempi kuin merivedessä, jonka saliniteetti on 30 000–50 000 ppm. (TAULUKKO 2.) Eniten vesiin on liennut natrium- ja kloridi-ioneja, pienempiä määriä magnesium- ja kalsiumioneja sekä monia muita ioneja (Engineering Toolbox 2008.) Merivedessä litiumia on arviolta 0,18 ppm. Mannermaisissa suolavesissä Li-sisältö on yleensä 0,04–0,15 %. Pienempiä määriä esiintyy geotermisissä vesissä ja öljykentän suolavesissä (oilfield brine). (British Geological Survey 2016, 9.)

TAULUKKO 2. Veden saliniteetteja (mukailten Engineering Toolbox 2008)

veden tyyppi	liuenneita aineita [ppm]
suolavesi	> 50 000
merivesi	30 000–50 000
murtovesi (keskitaso)	5 000–15 000
makea vesi	< 1 000

Suurimmat Li-varannot sijaitsevat Etelä-Amerikan Andeilla. Uyunissa Boliviassa, maailman suurimmalla suolatasangolla, on merkittävä määrä litiumia suolavedessä. Sen lisäksi Argentiinassa on useita samanlaisia suolatasankoja, kuten Hombe Muerto ja Olaroz. Chiessä sijaitsee 2 300 metriä merenpinnan yläpuolella suuri Salar de Atacama, jonka veden Li-pitoisuus kohoaa 5 000 mg/l. Alue on tunnettu suuresta tuotannostaan. (Boutt, Bradley, Hyneck, Jochens, Labay & Munk 2016, 349–358.) Pegmatiittiesiintymiä on muun muassa Pohjois-Carolinassa USA:ssa sekä Greenbushesissa Australiassa, jossa tuotanto on suurinta. Uusia havaintoja ovat jadariittiesiintymät Serbiassa Jadarin alueella. Mineraalissa on 1,8 %:n  $\text{Li}_2\text{O}$ -sisältö. (British Geological Survey 2016, 5–7.) Suomessa on havaittu Keski-Pohjanmaalla

pegmatiiteissa mineraalivaroja, jotka ovat Euroopan suurimmat, arviolta 6,2 miljoonaa tonnia. Kaustisella ja Ullavassa on alkamassa kaivostoimintaa aiheeseen liittyen. (Nikula 2015.)

## 2.2 Käyttökohteet

Litiumilla on useita käyttökohteita. Sitä käytetään magnesiumin lisäksi alumiiniin sidottuna lujittamaan ja keventämään metalliseoksia, jotka soveltuvat lentokoneisiin. Voitelurasvoja valmistetaan muuttamalla LiOH monohydraattimuotoon, jota keitetään luonnollisella rasvalla. Rasvan sisältämä steariinihappo reagoi kidevedellisen suolan kanssa muodostaen litiumstearaattia. Aine toimii hyytelöimisaineena rasvoissa, jotka kestävät alhaisia lämpötiloja. (Chatterjee 2007, 110; Royal Society of Chemistry 2017.) Litiumkloridi ja -bromidi ovat hygroskooppisia suoloja, minkä takia niitä hyödynnetään ilmastointilaitteissa kosteuden säädössä. Hydroksidi- ja peroksidisuoloilla poistetaan hiilidioksidia suljetuissa tiloissa. Litiumperklooraattia on rakettien kiinteässä polttoaineessa hapen kantoaineena. (British Geological Survey 2016, 18; Chatterjee 2007, 109.)

Lasi- ja keramiikkateollisuudessa mineraalien lisäyksellä on merkitystä lukuisten ominaisuuksien takia ja prosessin energian säästämisen kannalta.  $\text{Li}_2\text{O}$ :n tai Li-pitoisten mineraalien lisäys raaka-aineseokseen alentaa lasin sulamispistettä, viskositeettia ja lämpölaajenemista. Näin voidaan vaikuttaa sulatustehoon ja uunin kapasiteettiin. (Grahnl 2004.) Lasi myös muuttuu kevyemmäksi. Läpinäkyvyys paranee lepidoliitin lisäyksellä, koska sillä on suuri taitekerroin. Keramiikassa lisätään yleensä spodumeenia tai petaliittia. (Chatterjee 2007, 108–109.)

$\text{Li}_2\text{CO}_3$  on säilynyt bipolaarisen eli kaksisuuntaisen mielialahäiriön lääkkeenä. Se on ollut lääkkeenä kyseiseen sairauteen vuodesta 1949, vaikka yhdisteen vaikutusmekanismia ei tunneta kunnolla. Viime aikoina lääkkeen toiminnalle on löydetty hypoteesi. Madoilla tehdyt kokeet antavat viitteitä, että litium inhiboi BPNT1-proteiinia ja tekee madoista vähemmän aktiivisia. Löydöt viittaavat siihen, että Li vaihementaa toimintaa neuroneissa, jotka ovat riippuvaisia tästä proteiinista. Sama proteiini vaikuttaa ihmisen aivoissa dopamiinia erittävässä neuroneissa. Vaikutusta pidetään mahdollisena, mutta aihe vaatii lisää tutkimuksia. (Trafton 2016.)

Litiumia on tietyissä primäärisissä paristoissa ja akuissa. Li:n ominaisuudet mahdollistavat paristojen olevan kevyitä ja pitkäkestoisia. Siksi niitä valitaan elektronisiin laitteisiin, joissa tarvitaan pitkää käyttöikää, kuten kelloihin ja tahdistimiin. Elektronisten laitteiden li-ioniakut ja paristot vievät 35 % metallin käytöstä. (British Geological Survey 2016, 17.) Li-ioniakut ovat sopivia ajoneuvoille, koska niillä on suuri energian varastointi akun massayksikköä kohden eli spesifinen energia (yksikkö Wh/kg). Ne siis ovat kevyempiä ja pienempiä kuin muut ladattavat akut. Energian hyötysuhde on parempi ja käyttöikä pidempi verrattuna lyijy- ja nikkelimetallihydridiakkuihin, eikä muisti-ilmiötä esiinny. Teknisiä lisäratkaisuja vaaditaan vielä. Esimerkiksi akkuja on hankala optimoida toimimaan useilla lämpötila-alueilla. (Dinger, Martin, Mosquet, Rabl, Rizoulis, Russo & Sticher 2010, 4; Gereffi, Lowe, Tokuoka & Trigg 2010, 12.)

Ladattavissa Li-ioniakuissa tapahtuu reversiibeli litiumionien sijoittaminen elektrodimateriaalissa. Elektrolyytin kautta kulkee ionivirtaus, ja sen lisäksi tapahtuu hapetus-pelkistysreaktio ulkoisen piirin kautta. Se esitettiin ensimmäisenä systeemissä, jossa on titaanisulfidi ( $\text{TiS}_2$ ) katodina ja metallinen litium anodina. Akun purkautuessa litiumionit asettuvat sulfidikerrosten väliin. Varauksen tasapaino säilyy  $\text{Ti}^{4+}$ :n pelkistyyessä  $\text{Ti}^{3+}$ :ksi. Päinvastainen reaktio tapahtuu ladattaessa akkua. (Manthiram 2009, 3–4.) Li-ioniakkujen energiatiheyttä voidaan kasvattaa kehittyneillä anodi- ja katodimateriaaleilla. Anodi- ja katodipareilla on hyviä ja huonoja puolia liittyen tehokkuuteen, turvallisuuteen ja muihin ominaisuuksiin. Katodi voi olla muotoa  $\text{Li}_x\text{M}_y\text{X}_z$ , jossa M on jokin siirtymämetalli. (Gereffi ym. 2010, 14; Manthiram 2009, 6.)

$\text{LiCoO}_2$ - (LCO),  $\text{LiNiO}_2$ - ja  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ -yhdisteiden (LMO) etuna on suuri elektrodipotentiali verrattuna metalliseen litiumiin, ja siksi yhdisteet ovat suosittuja katodeja. Edellä mainitut muodostavat noin 4 voltin jännitteen. LCO ei ole sopiva ajoneuvojen akkuihin turvallisuusriskien takia. Ni ja Mn ovat halvempia ja ympäristölle vähemmän haitallisia kuin Co. Litiumrautafosfaatti (LFP) ja litiumtitaanaatti (LTO) ovat turvallisia materiaaleja, mutta niiden spesifinen energia on alhaisempi, ja LTO on kallista. (Dinger ym. 2010, 1–3; Manthiram 2009, 9–27.)

### 3 HAPPAMAT SULFAATTIMAAT

Happamat sulfaattimaat (HS-maat) ovat rikki-pitoisia maita, jotka ovat happamoituneet maaperässä tapahtuvien reaktioiden vaikutuksesta. (Simonsson 1992). Pyriittiä ( $\text{FeS}_2$ ),  $\text{FeS}$ :ää ja muita rautasulfideja on kerrostuneena veden peittämällä mailla, joissa on paljon orgaanista ainetta ja liuennutta sulfaattia. Kun maaperän sisältämä pyriitti hapettuu, muodostuu rikkihappoa, joka laskee maan pH-arvoa alle 4:ään. Yleensä samalla on havaittavissa jarsiitin muodostamaa keltaista väriä. Happamia sulfaattimaita on savessa, turpeessa ja hiekassa. (Dent 1986, 22–24.) Sulfaattimaa voi myös olla hiesua, hietaa ja hienoa hietaa. Ne ovat ravinteikkaita, ja sen takia suuri osa sulfaattimaista on viljelysmaita. (Maaseutuverkosto 2009.)

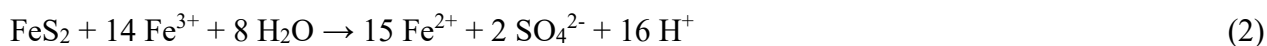
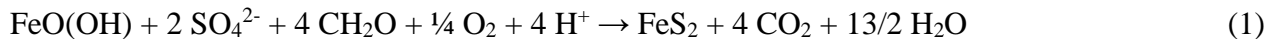
Happamat sulfaattimaat alkoivat muodostua Suomen rannikolla noin 8000–4000 vuotta sitten, kun Litorinameri oli peittänyt rannikon. Kun kasvit kuolivat ja maatuivat, alkoivat bakteerit merenpohjassa muodostaa rikkiyhdisteitä ja sulfidisavea. Sulfidi yhdistyi rautaan, ja näin saivat alkunsa rauta-sulfidimaat. Sulfidisedimenttejä muodostuu nykyäänkin merenpohjassa. Kerääntyneet sedimentit sisältävät orgaanista ainetta, huomattavia määriä pelkistettyä rauta(II)monosulfidia ja pyriittiä. Isostaattisen kohoamisen seurauksena sulfidimaat ovat merenpinnan yläpuolella. (Dent 1986, 28; Heikkinen 2008; Maaseutuverkosto 2009.) Happamia sulfaattimaita on arvioitu esiintyvän maailmalla 17 miljoonaa hehtaaria, mahdollisesti enemmänkin. Alueet sijaitsevat Länsi-Afrikassa, Australiassa, Keski- ja Etelä-Amerikassa ja Kaakkois-Aasiassa. Euroopassa HS-maita esiintyy eniten Suomessa, 43 000–130 000 ha rantatasanteella. (Boman, Fröjdö & Åström 2008.)

Happamat sulfaattimaat voidaan jakaa kahteen ryhmään. Kun sulfidimaa pysyy veden alapuolella, on kyseessä potentiaalinen hapan sulfaattimaa (PHS). PHS:t ovat väriltään mustia tai tummanharmaita, eivätkä ne aiheuta vahinkoa ympäristölle tilassaan. Sulfidimaan kohotessa merenpinnan yläpuolelle tai altistuessa hapelle maankäytön yhteydessä maa hapettuu, jolloin on kyseessä todellinen hapan sulfaattimaa (THS). THS:n väri on harmaa ja voi sisältää punaisia tai punaruskeita sävyjä. (Vimla 2018.) Ojituksessa ja muunlaisen maan kaivamisen seurauksena sulfidisavi pääsee hapen kanssa yhteyteen, minkä seurauksena muodostuu rikkihappoa. Rikkihappo liottaa maaperästä metalleja, jotka säilyvät kuivana aikana maaperässä. Sateiden aikaan ja keväisin lumien sulaessa ne valuvat vesistöihin ja aiheuttavat haittoja, esimerkiksi kalakuolemia. (Heikkinen 2008.)

### 3.1 Happamissa sulfaattimaissa tapahtuvat kemialliset prosessit

Olelliset kemialliset prosessit ovat pyriitin muodostuminen veden peittämässä ympäristössä ja sen jälkeen tapahtuva pyriitin hapettuminen kuivuuden seurauksena. Pyriitin muodostumisessa sulfaatti-ionit ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) pelkistyvät sulfideiksi bakteerien hajottaessa orgaanista ainetta. Sulfidit hapettuvat osittain alkuainerikiksi. Liuenneet sulfidit yhdistyvät raudan kanssa muodostaen rautamonosulfidia ( $\text{FeS}$ ). Rauta esiintyy  $\text{Fe}^{3+}$ -oksideina sedimentissä ja pelkistyy  $\text{Fe}^{2+}$ :ksi bakteeritoiminnan takia. Rautamonosulfidi ja rikki (S) muodostavat pyriittiä. Kokonaisreaktio tapahtumalle on kaavassa 1. Orgaanista hiiltä kuvaa reaktioyhtälöissä  $\text{CH}_2\text{O}$ . Pyriitin muodostumisen edellytyksenä on anaerobinen ympäristö. (Dent 1982, 74–77; Simonsson 1992.)

Pyriitin hapettumisella on monta vaihetta, joihin sisältyy kemiallisia ja mikrobiologisia prosesseja. Kun olosuhteet muuttuvat aerobisiksi, alkaa ilman happi hapettaa  $\text{FeS}_2$ :a ja  $\text{FeS}$ :ää. Hapettumisen jälkeen rauta on kolmenarvoisena, esimerkiksi goetiittina ja rikki sulfaattina. (Simonsson 1992.) Bomanin ym. (2008) artikkelissa hapettumisen kokonaisreaktio on esitetty reaktioyhtälöllä 2. Kun pH laskee alle 4,5:n,  $\text{Fe}^{3+}$  toimii rikin hapettimena ja aiheuttaa eniten hapettumista happamassa maassa.



### 3.2 Akkujen metallit happamien sulfaattimaiden vesissä

Alkuaineiden pitoisuudet vaihtelevat vesistöissä eri vuodenaikoina. Keväisin on piikki pohjaveden nousussa, ja sulamisvesi laimentaa pohjavesiä. Pohjaveden pinta ja kemiallinen kompositio vaihtelevat keuhäisin ja syksyisin. Alkuaineita on eniten vedessä talven lopussa, ennen kuin lumet sulavat. Syksyisin pohjavesivarat täydentyvät. Sama kuvio esiintyy purojen vesissä. (Ilmasti, Juntunen, Lahermo & Taka 1990, 13.) Purovedet rannikoilla sisältävät 5–10 kertaa enemmän liukoisia kiintoaineita kuin sisämaassa. Lisäksi purosedimenttien metallipitoisuudet eivät aina vastaa vesien metallipitoisuuksia. Tämä johtuu muun muassa sedimenttien saostumien kyvystä pidättää ioneja. Joidenkin metallien määrät ovat suurimmillaan happamissa vesissä. (Lahermo, Salminen, Tarvainen & Väänänen 1996, 114–121.)

Björklundin ja Åströmin (1995) artikkelissa kerrotaan, että HS-maiden vedet sisältävät enemmän liuenneita alkuaineita kuin puroissa tavallisesti on. Co, Mn, Ni, Zn ja Li sekä monia muita metalleja huuhtoutuu happamilta sulfaattimailta savi- ja hietasedimenttien peittämiltä valuma-alueilta. Kyseiset sedimentit vaikuttavat enemmän veden kompositioon kuin moreenin alkuainekoostumus. Myös savi- ja hietasedimenttien alkuainekoostumus vaihtelee alueittain samoin kuin moreenin. Eräiden akkumetallien pitoisuudet happamien sulfaattimaiden vaikuttamissa 74 purossa Länsi-Suomessa on esitetty taulukossa 3, jossa a.t. = alle toteamisrajan. V ja Fe eivät huuhtoudu sen enempää vesiin kuin muilta maalajeilta.

TAULUKKO 3. Akkumetallien pitoisuudet vesissä Länsi-Suomessa (mukaillen Björklund & Åström 1995)

Alkuaine	Mediaani [ $\mu\text{g/L}$ ]	Vaihteluväli [ $\mu\text{g/L}$ ]
Fe	3 050	170–10 000
Mn	820	a.t.–16 000
Zn	102	5,4–2 500
Ni	41,6	1,8–929
Li	29,7	2,2–529
Co	23,5	0,79–545
Cr	2,38	0,94–20
V	1,47	0,15–3

Veden Li-pitoisuuksia määräävät maaperän laatu ja litiumin sitoutuminen. Purovesissä mediaani on 1  $\mu\text{g/l}$  ja keskiarvo on 1,9  $\mu\text{g/l}$ . Länsirannikolla sedimentissä litiumia on vähän, vaikka alueen vesissä sitä on paljon. Purovesissä koboltin pitoisuus on 0,03–1  $\mu\text{g/l}$ , kun taas Vaasan seudulla pitoisuus nousee yli 2  $\mu\text{g/l}$ , mikä liittyy savirikkaaseen maaperään. Veden Co-pitoisuus ei riipu purosedimentin pitoisuudesta. (Lahermo ym. 1996, 70–71.) Foregsin geokemiallinen atlas näyttää purovesien Li-arvojen olevan Euroopassa väliltä 0,1–360  $\mu\text{g/l}$  ja mediaanin olevan 2,1  $\mu\text{g/l}$ . Koboltin pitoisuudet Euroopassa vaihtelevat välillä 0,01–15,7  $\mu\text{g/l}$ . Suuria pitoisuuksia kobolttia on Etelä-Ruotsissa ja -Suomessa. (Foregs a; Foregs b.)

Litiumia oli puronäytteissä noin 30 kertaa enemmän kuin aikaisemmissa, vuonna 1990 otetuissa, 1161 suodatetussa näytteessä päävesivirroista ja 47 kertaa enemmän kuin 1993 Fennoskandian joista otetuissa

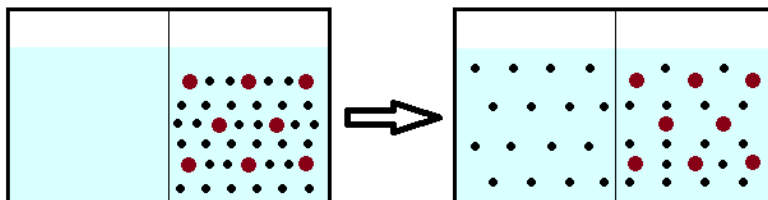
näytteissä (Björklund & Åström 1995). Happamilta sulfaattimailta tapahtuu aineen päästöjä vesiin, ja virtaus vaikuttaa vähän pitoisuuteen. Länsirannikolla keskeisellä HS-maiden alueella Sulvanjoessa mitattiin 19,6-kertainen määrä enemmän litiumia kuin Lapväärtinjoessa, johon HS-maat vaikuttavat vain vähäisesti. (Roos & Åström 2005.) HS-maiden läheisyydessä olevissa puroissa koboltin määrä oli 50-kertainen koko maan päävesivirtoihin verrattuna. Fennoskandian jokiin verrattuna määrä oli jopa 326-kertainen. Länsirannikon joissa oli koboltilla enimmillään 50-kertainen ero, kun useilla alkuaineilla oli yli 2-kertainen ero. Huomioitava on myös, että pitoisuus on sitä korkeampi, mitä suurempi virtaus on. (Björklund & Åström 1995; Roos & Åström 2005.)

## 4 LITIUMIN EROTUSMENETELMÄT

Swainin (2016) artikkelissa esitellään useita menetelmiä erottaa litiumia vedestä. Seuraavissa alaluvuissa kerrotaan muutamista. Erotus vedestä on yksi primäärisistä lähteistä, johon on kehitelty eri tapoja. Väkevistä liuoksista saadaan edullisesti suolaa haihduttamalla ja saostamalla, mikä on yleisin tapa tuottaa litiumyhdisteitä vedestä. Adsorptiota ja neste-neste-uittoa on tutkittu paljon, ja ne ovat lupaavia erotusmenetelmiä. Neste-neste-uitolla voidaan saavuttaa litiumin erotus suolapitoisista vesistä perinteisesti sekä ionisilla liuoksilla. Erotusmenetelmää on sovellettu myös meriveteen. Uusiin menetelmiin kuuluu liuosten välillä suoritettava ionien siirto selektiivisesti membraanin läpi.

### 4.1 Dialyysi

Dialyysi on osmoosin kaltainen prosessi, jolla voidaan poistaa ylimääräisiä ioneja ja molekyyliä kolloidisesta seoksesta. Liuottimen molekyylit ja liuoksen aineen molekyylit tai ionit kulkeutuvat puoliläpäisevän kalvon läpi jättäen suuremmat, kolloidiset partikkelit ulkopuolelle (KUVIO 1). Kolloidisten partikkeleiden läpimitta on 1000–1 nm:n välillä. Nettovirtaus riippuu konsentraatioista kalvon molemmilla puolilla. Ihmisen munuainen dialysoi verta poistaakseen ylimääräisiä aineita. Jotkin sairaudet haittaavat tätä ominaisuutta, jolloin puhdistukseen käytetään ulkopuolista dialyysiaattoria. (Harwood, Herring & Petrucci 2002, 564–566.) Eniten käytetty dialyysin sovellus onkin keinomunuainen. Elektrodialyysi ja ultrasuodatus ovat muuten syrjäyttäneet dialyysin erotusmenetelmänä aineensiirron hitauden ja epäselektiivisyyden takia, sillä se perustuu diffuusion. Muita käytössä olevia prosesseja ovat Donnan-, diffuusio- ja piezodialyysi. (Baker 2004, 492.)



KUVIO 1. Dialyysi (mukaillen Corrales 2017)



### 4.1.1 Dialyysi biokemiassa

Dialyysillä voidaan biokemiassa konsentroida proteiineja, jolloin putkimainen puoliläpäisevä selluloosasta valmistettu kalvo asetetaan liuoksella täytettyyn astiaan. Siirtyvien partikkeleiden kerroin saadaan laskemalla puskuriliuoksen tilavuuden ja näytteen tilavuuden suhde. Jos esimerkiksi puhdistetaan 0,1 l näytettä 10 l:aan liuosta, haluttujen epäpuhtauksien kerroin kasvaa 100-kertaiseksi tasapainotilassa. Sen takia suurta dialyysäntiliuosta pyritään käyttämään. Erotusta voidaan jatkaa edelleen uusimalla puskuriliuosta. (Hegy, Kardos, Kovács, Málnási-Csizmadia, Nyitray, Pál, Radnai, Reményi & Venekei 2013; Laiho, Perämäki & Sirén 2009, 252–254.)

Laimennettavan liuoksen konsentraatio muuttuu kertoimen  $[V_1/(V_1+V_2)]^n$  mukaan, jossa  $V_1$  on sisätilavuus,  $V_2$  ulkotilavuus ja eksponentti on laimennuskertojen määrä. Uusimalla puskuriliuos voidaan saada tehokkaampi erotus kuin yhdellä suuren tilavuuden erotuksella. Erotusta voidaan nopeuttaa sekoittamalla ulkoliuosta ja suurentamalla pinta-tilavuussuhdetta sisäliuokselle. (Hegy ym. 2013.) Nopeutta voidaan lisätä nostamalla lämpötilaa. Yleensä dialyysin nopeus hidastuu tasapainotilan lähestyessä. Suuri partikkelikoko hidastaa myös erotusta. Membraanin paksuus vaikuttaa diffuusionopeuteen. (How to improve dialysis efficiency 2015; Laiho ym. 2009, 254.)

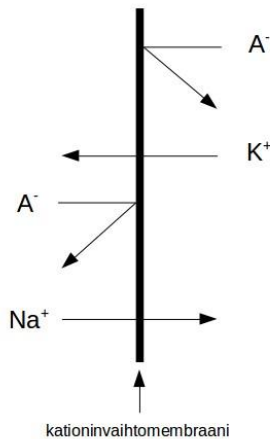
### 4.1.2 Donnan- ja diffuusiodialyysi

Donnan-dialyysissä käytetään ioninvaihtomembraaneja ionien erotukseen tai väkevöintiin. Kahden eri kationin,  $M^+$ :n ja  $N^+$ :n, jakautuminen voidaan esittää Donnanin lausekkeella 3.

$$\frac{[M]_1}{[M]_2} = \frac{[N]_1}{[N]_2} \quad (3)$$

Kaavassa 3  $[M]_1$  ja  $[N]_1$  ovat konsentraatiot syöteliuoksessa ja  $[M]_2$  ja  $[N]_2$  konsentraatiot tuoteliuoksessa. Esimerkiksi jos suolaliuokset NaA ja KA erotetaan kationinvaihtomembraanilla niin anioni  $A^-$  ei läpäise sitä (KUVIO 2). Sähköisen neutraalisuuden säilymiseksi yhtä suuret määrät  $Na^+$ :a ja  $K^+$ :a siirtyvät puolelta toiselle membraanin läpi. Tasapainotilassa kationien konsentraatioiden suhteet ovat samat molemmissa liuoksissa. Donnan-dialyysissä käytettävät membraanit ovat yleensä epäselektiivisiä. Kaikki saman varauksen ionit kulkeutuvat tuoteliuokseen samalla nopeudella. Menetelmä on tehokas ioneille, joilla on suuri hapetusluku. (Baker 2004, 494; Davis 2010.)

Diffuusiodialyysi on samantapainen prosessi. Sitä käytetään lähinnä metallien talteenottoon peittaushaipoista. Prosessi perustuu vety- ja metalli-ionien läpäisevyyseroihin membraaneilla. Syöteliuos, joka sisältää raskasmetallisuoloja ja happoa, kulkee vastavirtaan veden kanssa. Välissä on anioninvaihtomembraani, jonka läpäisevät anionien lisäksi vetyionit. Tuloksena happo siirtyy tuoteliuokseen ja metalli-ionit jäävät syötteeseen. (Baker 2004, 495–496.)



KUVIO 2. Donnan-dialyysin periaate (mukaiillen Davis 2010)

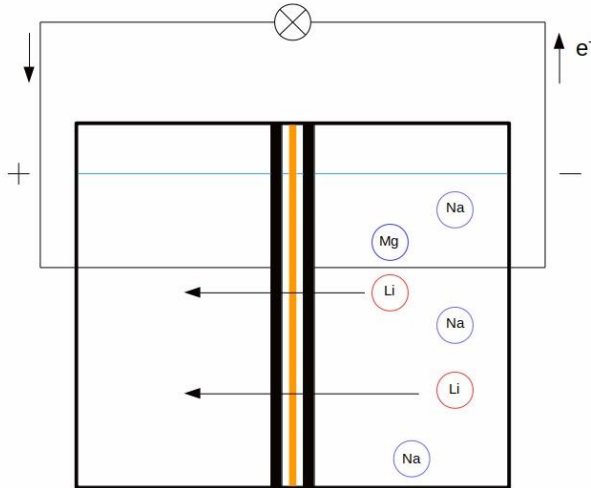
#### 4.1.3 Litiumin erotus dialyysillä

Hoshinon (2014) kehittämässä menetelmässä litiumioneja otettiin talteen merivedestä ensimmäisellä dialyysikokeella, jossa liuosten välillä oli litiumia erottava membraani (Li separation membrane = LISM). Negatiivinen ja positiivinen elektrodi olivat yhteydessä membraanin oikeaan ja vasempaan puoleen. Oikealla puolella kiersi merivesi ja vasemmalla 0,1-molaarinen suolahappoliuos. (KUVIO 3). Positiivisen ja negatiivisen elektrodin välillä oli potentiaaliero, vaikka jännitettä ei oltu asetettu. Li-ionit kulkeutuivat negatiiviselta elektrodilta positiiviselle elektrodille LISM:n läpi pitoisuuseron takia. Meriveden muut ionit jäivät negatiiviselle puolelle.

Vesimolekyylit oli irrotettava hydratoituneista ioneista, joten LISM:iin vaikutti sähköinen potentiaali elektrodeista. Kokeissa käytettävät elektrodit olivat verkkomaisia. Erotuksen jälkeen talteenottoliuos neutraloitiin vesiliuokseksi ja väkevöitiin. Lopuksi liuos saostettiin natriumkarbonaatin avulla litiumkarbonaatiksi. Litiumin talteenottoaste lasketaan kaavalla 5. Tulokseksi samassa tutkimuksessa saatiin 7

-%:n talteenottoaste kolmessa vuorokaudessa. 30 vuorokaudessa talteenottoaste oli 49,4 %. (Hoshino 2014.)

$$\text{Talteenottoaste} = \frac{c[\text{Li}^+(\text{negatiivisella elektrodilla})]}{c[\text{Li}^+(\text{positiivisella elektrodilla})]} \times 100 \% \quad (5)$$



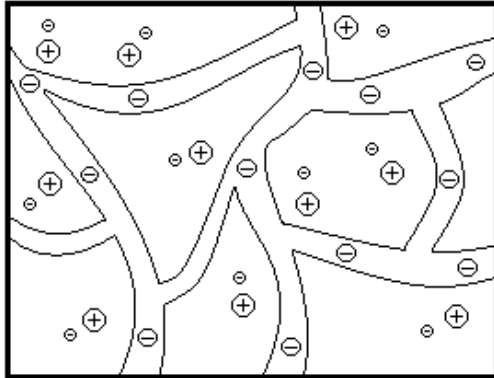
KUVIO 3. Dialyysikennon kaavio (mukaillen Hoshino 2014)

## 4.2 Elektrodialyysi

Elektrodialyysi (ED) on elektrokemiallinen erotusmenetelmä, jolla ioneja erotetaan liuoksista tasavirran avulla. Kun elektrodien välissä on sähköinen potentiaali, kationit siirtyvät negatiiviselle katodille ja anionit siirtyvät positiiviselle anodille. Membraanit ovat kationi- tai anioniselektiivisiä, eli vain positiiviset tai negatiiviset ionit liikkuvat niiden läpi. Elektrodialyysi on menetelmä suolan poistoon vedestä ja suolan valmistukseen. ED-systeemissä vesi ja tietyt partikkelit eivät läpäise membraania. Se ei sovellu bakteerien ja varauksettomien aineiden poistamiseen, joihin esimerkiksi käänteisosmoosia hyödynnetään. Jotkin aineet, kuten suuret orgaaniset anionit, voivat myös neutraloida membraanin. ED-systeemi voi sisältää satoja välikappaleita, joiden välissä kulkee kaksi päävirtausta: suolasta poistettu liuos ja konsentroitunut liuos. (Lenntech 2018; Murray 1995, 1–10.)

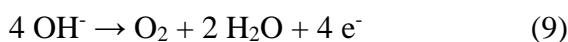
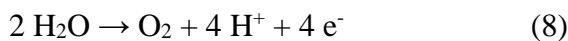
Elektrodialyysissä käytettävät ioninvaihtomembraanit sisältävät varautuneita ryhmiä, jotka ovat kiinnittyneinä membraanin pääketjuun, kuten kuviossa 3 on esitetty. Kemiallisesti sidotut varautuneet ryhmät

hylkivät saman varauksen ioneja. Anioninen membraani positiivisilla varautuneilla ryhmillä hylkii positiivisia ioneja ja päästää läpi negatiivisia ioneja. Vastaavasti kationinen membraani hylkii anioneja ja päästää läpi kationeja. (Baker 2004, 393.)



KUVIO 4. Ioninvaihtomembraanin rakenne (mukaiillen Chen ym. 2008)

Elektronien siirtyessä prosessissa katodilla tapahtuvat kemialliset reaktiot 6 ja 7, jotka ovat vähäisiä. Anodilla tapahtuvat reaktiot 8–10. Anodi voi myös liueta tai hapettua. (Chen, Gu, Gupta, Johnston, Lutz, Ma, Prudich & Su 2008, 69.)



#### 4.2.1 Prosessin rajoituksia

Elektrodin liukenemisen välttämiseksi on suositeltavaa valita passiiviset elektrodit, kuten grafiitista tai platinasta valmistetut elektrodit. Syöteliuos esikäsitellään poistamalla suuret partikkelit, jotka voivat aiheuttaa tukkimista. (Chen ym. 2008, 69). Vesisyötteen esikäsitelyyn kuuluu ainakin suspendoituneiden kiintoaineiden suodatus 10 µm:n suodattimella. Veden laadun mukaan suoritetaan lisää esikäsitelyjä.

Veden sameuden olisi hyvä olla alle 2 ntu:a (nephelometric turbidity unit), johon voidaan tarvita hiekkasuodatusta. Vetysulfidin pitoisuusraja on 0,3 mg/l. Raudalle ja mangaanille rajat ovat 0,3 mg/l ja 0,1 mg/l. Suodatuksen lisäksi ne voidaan käsitellä ilmastuksella. (Murray 1995, 26–27.)

Kun konsentraatio pienenee huomattavasti laimennetussa liuoksessa tai prosessin virtaa lisätään, ionien konsentraatio membraanilla lähestyy nollaa. Liuoksessa on liian vähän ioneja johtamaan lisää virtaa. Jännitteen nostaminen tällöin aiheuttaa veden dissosiaatiota nostaen pH:ta. pH:n nouseminen aiheuttaa rajoituksia virtauksiin, heikompaa aineensiiirtoa ja vahingoittaa membraania, kun metalliyhdisteitä alkaa kerääntyä pinnalle. (Chen ym. 2008, 68–69.)

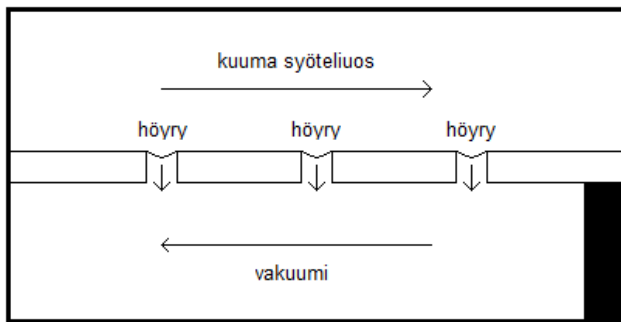
#### **4.2.2 Litiumin erotus elektrodialyysillä**

Litiumin erotukseen on ehdotettu samanlaista kokoonpanoa kuin dialyysissä kappaleessa 4.1.3. Elektrodien puolet oli vaihdettu, jolloin positiivinen katodi oli vesiliuoksessa ja negatiivinen suolahappoliuoksessa. Samassa tutkimuksessa siirtyneiden ionien pitoisuudet olivat toteamisrajan alapuolella 2 voltin ja 24 tunnin erotuksen jälkeen. 72 tunnin jälkeen LISM ei kestänyt virtaa kokeiden aikana vaan murtui. (Hoshino 2014.) Hoshinon (2013) aiemmassa tutkimuksessa otettiin talteen Li-ioneja merivedestä systeemillä, jossa anodi- ja katodipuolta erotti orgaaninen membraani kyllästettynä ionisella nesteellä. Li-pitoisuus kasvoi 5,94 prosenttiin kahdessa tunnissa 2 voltin virralla. Meriveden muut ionit eivät siirtyneet kalvon läpi. Tulosta saatiin nostettua 22,2 prosenttiin samoissa olosuhteissa peitteellä.

Muiden kationien vaikutusta Li:n erotukseen selektiivisellä elektrodialyysillä (S-ED) suolaliuoksista on tutkittu. Eri ionien suhde oli muuttujana, kun tehokkuutta ja siirtyvien Li-ionien pitoisuuksia mitattiin. Mitä suurempia pitoisuuksia ylimääräisiä kationeja liuos sisälsi, sitä heikompaa litiumin erotus oli S-ED-prosessilla, tutkimuksesta ilmenee. Kaliumionilla oli negatiivisin vaikutus erotukseen, ja yhdenarvoiset ionit heikensivät enemmän erotusta kuin kahdenarvoiset ionit. Hydratoituneiden ionien säde on todennäköinen syy tuloksiin. (Chen, Ji, Liu, Zhao, Wang & Yuan 2017.)

### 4.3 Vakuuimembraanituslaus

Membraanituslauksessa (MD) vesi siirtyy tisleenä hydrofobisen membraanin läpi paine-eron avulla. Menetelmällä voidaan puhdistaa kyllästettyjä suolaliuoksia. Vesi höyrystyy kuumalla puolella, siirtyy huokosten läpi ja tiivistyy kylmällä puolella. Vakuuimembraanituslauksessa (vacuum membrane distillation = VMD) permeaattipuolelle asetetaan tyhjiö tai alhainen paine pumpuilla. (KUVIO 6). Permeaattipuolen paineen täytyy olla alhaisempi kuin haihtuvien molekyylien saturaatiopaine. Höyry kondensoidaan moduulin ulkopuolella, ja kristallisointi tapahtuu kiteyttimessä. (Bernaola, El Bakouri, Morillo, Riaza, Rosado & Usero 2013; Loganathan, Naidu & Vigneswaran 2016.) Litiumia on otettu talteen laboratoriomittakaavassa membraanikristallisoinnilla (MCR), joka toimii samalla tekniikalla. Eri MCR-konfiguraatioista VMD:lla saavutettiin LiCl:n erotus yli 14-molaarisista synteettisistä liuoksista. (Ali, Drioli, Macedonio, Mondal & Quist-Jensen 2015.)



KUVIO 5. VMD:n kaavio (mukaillen Ali ym. 2015)

### 4.4 Saostus

Alkuaineen erotus suolavesistä on yleistä, koska tuotantokulut ovat alhaiset. Saostuksen prosessi vaihtelee veden mukaan alkaen aina liuoksen väkevöinnillä. Mannermaisat suolavedet höyrystetään aurinon lämmöllä isoissa haihdutusaltaissa. Litium on liukoisempi kuin veden muut alkuaineet, ja sen takia NaCl, KCl ja CaSO<sub>4</sub> kiteytyvät ensin jättäen liuoksen Li-pitoisuuden korkeaksi loppuvaiheessa. Ennen LiCl:n kiteytymistä väkevöity liuos viedään jatkoprosessointiin. Magnesium poistetaan, koska se häiritsee erotusta. Se tapahtuu lisäämällä Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>:a. Sen jälkeen Mg(OH)<sub>2</sub>:a kiteytetään Ca(OH)<sub>2</sub>:lla. (British Geological Survey 2016, 13–15.) Liuos viedään karbonointiprosessiin, jossa Li reagoi Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>:lla 80–90 °C:ssa ja muodostaa Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>:a. Sitä voidaan liuottaa uudelleen ja käsitellä ioninvaihdolla. (Saltworks

Technologies 2018.) Käsiteltävä vesi sisältää yleensä 200–1 400 ppm litiumia. Sillä on alhainen Mg/Li-suhde, mikä vähentää erotusprosessin häiritsemistä. Veden väkevöinti kestää muutamasta kuukaudesta kahteen vuoteen riippuen ilmastosta. (Boutt ym. 2016, 353.)

Merivesi sisältää paljon alkalimetalleja, jotka tekevät erotuksesta haastavaa, koska niillä on samanlaiset ominaisuudet. Litiumin yhteissaostukseen on löydetty reagensseja, kuten alumiinihydroksidit, kalium ja rautaperjodaatit. Yhteissaostuman liuottaminen ioninvaihdon jälkeen on väkevöinyt litiumin. (Swain 2016.)

#### 4.5 Adsorptio ja ioninvaihto

Alkuaineita on vaikeaa erottaa merivedestä, koska niiden erotus toisista alkuaineista ja kiteyttäminen on haastavaa. Suolaisesta vedestä on tehokkaampaa adsorboida kuin merivedestä. Muut alkuaineet kilpailevat vapaista paikoista materiaalissa. Adsorbenteilla täytyy olla korkea sorptiokapasiteetti sekä selektiivisyys haluttua alkuainetta kohtaan. Adsorption jälkeen aine on desorboitava kvantitatiivisesti sekä kiteytettävä kristallisoituun muotoon. Adsorboitavan aineen täytyy olla kosketuksissa adsorbentin kanssa pitkään. (Laiho ym. 2009, 161; Loganathan ym. 2016.)

Epäorgaanisia ioninvaihtosorbentteja, kuten litiumtitaanioksida ja litiummangaanioksida, voidaan käyttää litiumin talteenottoon vedestä tehokkaasti (Saltworks Technologies 2018). H-MnO<sub>2</sub>:lla on korkein adsorptiokapasiteetti litiumille merivedestä. λ-MnO<sub>2</sub>:lla on saatu merivedestä konsentroitua litiumia, minkä jälkeen kahdenarvoiset kationit erotettiin spesifisellä ioninvaihtohartsilla. Li erotettiin vielä natriumista ja kaliumista toisella adsorptioprosessilla, jolla saatiin valmistettua 99,9 % puhdasta Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>:a. (Loganathan ym. 2016.) Litiumia on myös saatu erotettua merestä asettamalla MnO<sub>2</sub>-adsorbentteja nylonpusseihin eri syvyyksiin mereen 58 päiväksi. Talteen saatiin 14–15 mg/g. (Loganathan ym. 2016 [Akagawa, Nakazawa, Ooi, Seko & Tamada 2011].)

#### 4.6 Neste-neste-uutto

Neste-neste-uutossa liuennut aine jakautuu kahden toisiinsa liukenemattoman liuoksen kesken. Vesi on yleensä toinen faasi ja toinen on jokin orgaaninen liuotin. Metallioneja ei voida yleensä uutaa suoraan

orgaaniseen faasiin, koska ioniyhdisteet ovat niukkaliukoisia niihin. Tällöin metalli-ionit muutetaan kompleksiyhdisteiksi, ja ne voidaan palauttaa vesifaasiin. (Lajunen & Saarinen 1991, 108–113.)

Orgaaninen faasi, joka koostuu kerosiinista ja uuttoaaineesta, on toiminut litiumin selektiivisessä uutossa. Uuttoaaineita ovat esimerkiksi tributyylylivosfaatti, trioktyylifosfiinioksidi (TOPO) ja  $\beta$ -diketonyhdisteet. Kyseisillä orgaanisilla faaseilla on korkeampi selektiivisyys litiumia kohtaan kuin natrium- ja magnesiumioneja. Huonoja puolia ovat korroosion aiheuttamat kulut ja se, että jäljelle jäävä vesi on puhdistettava liuottimesta. (Saltworks Technologies 2018.)

Li:n uutosta on useita tutkimuksia. Ionisilla nesteillä, jotka koostuvat orgaanisesta kationista ja orgaanisesta tai epäorgaanisesta anioniosasta, on uutettu litiumia suolavedestä, eräässä tutkimuksessa tri-isobutyylylivosfaatilla ionisessa nesteessä ja kerosiinilla (Laiho ym. 2009, 159; Swain 2016 [Belzile, Chen, Deng, Gao, Guo, Liu, Wang & Yu 2015]). Uuttoa pidetään mahdollisena Li:n erotusmenetelmänä myös merivedestä (Swain 2016).



## 5 KOKEELLINEN OSUUS

Kokeet suoritettiin Centria-ammattikorkeakoulun laboratoriossa samalla erotusmenetelmällä kuin luvussa 4.1.3. Dialyysikemmo rakennettiin mikromittakaavaan (KUVA 1). Lasinen näytepullo täytettiin 0,1 M suolahapolla, johon erotukseen käytettävä membraani asetettiin. Korkkiin tehtiin reikä, jossa membraani pysyi kiinnitettynä. Elektrodit pysyivät kiinnitettyinä statiiveilla. Näytepullo uusittiin joka kokeen jälkeen. Käytävissä oli suodatettuja sekä kestävyöityjä vesinäytteitä. Talteenottoaste laskettiin eri ajoilla analysoimalla pitoisuudet talteenottoliuoksissa ja vertaamalla niitä näytteiden pitoisuuksiin.

### 5.1 Välineet ja kemikaalit

Kokeissa käytetty litiumioneja johtava keraaminen ja lasinen membraani on Ohara inc.:n valmistama. Se on selektiivinen Li-ioneille, tuubin muotoinen ja 1 mm paksu. Putken toinen pää on suljettu. Membraanin kemiallinen kompositio on  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{P}_2\text{O}_5-\text{TiO}_2-\text{GeO}_2$ . Lisää teknisiä tietoja on esitetty taulukossa 4.

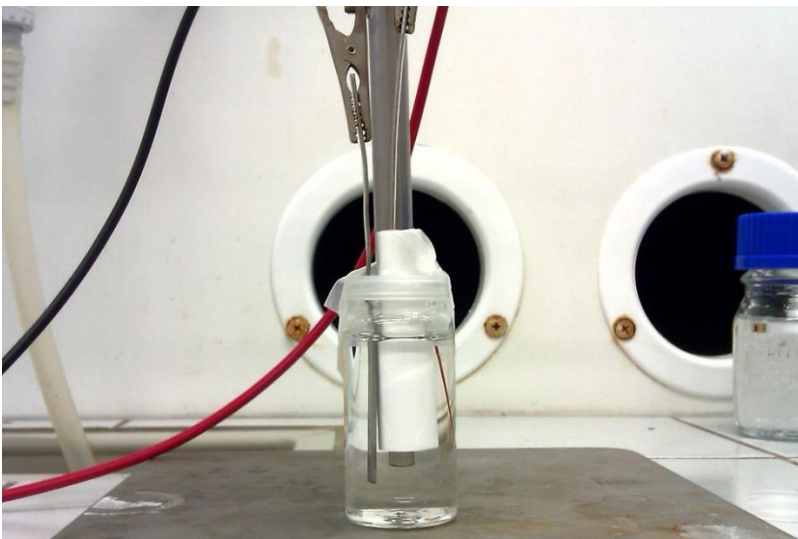
TAULUKKO 4. Membraanin teknisiä tietoja

Ulkohalkaisija	10 mm
Sisähalkaisija	8 mm
Pituus	50 mm
Sisätilavuus	2 463 mm <sup>3</sup>
Ionijohtavuus	$1 \times 10^{-4} \text{ Scm}^{-1}$ (25 °C)

Elektrodit olivat ruostumatonta terästä (SUS 304), ja niiden mitat ovat 9,3 cm × 0,4 cm × 0,1 cm ja tilavuus 0,372 cm<sup>3</sup>. Liuokseen upotetun osan pituus oli noin 4,5 cm ja tilavuus 0,18 cm<sup>3</sup> (V<sub>3</sub>). Lasisen näytepullon, joka toimii kennona, tilavuus on 20 ml (V<sub>1</sub>). Jos membraanin kennoon upotetun osan pituus on 40 mm, sen tilavuus (V<sub>2</sub>) kennossa on  $1000\pi \text{ mm}^3$ . Jäljelle jäävä tilavuus V<sub>4</sub> kennossa on  $V_1 - V_2 - V_3 = 16,678... \text{ cm}^3$ . Talteenottoliuoksen tilavuudeksi valittiin 17 ml, joka mahtuu näytepulloon. Membraanin sisätilavuus elektrodin kanssa on 2,283 cm<sup>3</sup>, ja näytteen tilavuudeksi valittiin 2 ml. Tilavuuksien suhde on siten 8,5. Muista materiaaleista valmistettuja näytepulloja ei ollut käytävissä. Laihon ym.

(2009, 51–54) kirjassa kerrotaan, että lasiastiat eivät ole suositeltuja hivenaineiden analyysissä adsorption takia, vaan esimerkiksi polyeteenistä tai polypropeenista valmistetut astiat ovat kannattavampia. Adsorptio voi mennä loppuun, jos näytteitä säilytetään pitkään. Happamat näytteet vähentävät adsorptiota.

Liuoksena näytepullossa käytettiin 0,1 M suolahappoliuosta. Vesinäyte pipetoitiin tuubiin automaattipetillä. Elektrodien välistä potentiaalieroä mitattiin yleismittarilla. Elektrodit asetettiin lähelle membraanin seinämää. Näyttekupin korkkiin tehtiin reikä, jossa tuubi pysyi tiiviisti kiinnitettynä. Parafilmiä asetettiin tuubin päähän estämään haihtumista. Kennosta kuitenkin haihtui pieni määrä liuosta.



KUVA 1. Dialyysikenno mikromittakaavassa

## 5.2 Testiliuos

Testiliuos tehtiin liuottamalla runsaasti natrium-, kalium- ja litiumkloridia tislattuun veteen, jotta se johti sähköä. Aikana erotuksessa oli 24, 48 ja 72 tuntia. Jännite kasvoi yleisesti testeissä. Ensimmäisen kokeen tulokset eivät olleet luotettavia, sillä talteenottoliuoksesta oli haihtunut huomattava määrä nestettä kokeiden aikana. Se vaikutti konsentraation kasvamiseen muutamassa vuorokaudessa. Seuraavissa kokeissa aikaväli oli sama. Uuden liuoksen Li-pitoisuus oli laskettuna 3,14 ppm ja Na-pitoisuus oli 47,5 ppm. Atomiabsorptiospektrometrin (AAS) analysoimana Li:n pitoisuus oli 2,653 ppm. Koe suoritettiin korkki paremmin kiinnitettynä purkkiin. Pintatason alenemisen takia parafilmiä oli hyvä olla putken ja korkin välissä.

### 5.3 Kokeet

Ensimmäinen koesarja ajettiin kestäväidyllä näytteellä 109 (74,4 µg/l) 1–3 vuorokauden välillä. Sen jälkeen koesarja ajettiin suodatetulla (45 µm) näytteellä samalla aikavälillä. Vesinäytteiden Li-pitoisuudet on analysoitu aikaisemmin eri tekijöiden toimesta ICP-MS-tekniikalla. Vesinäytteet analysoitiin toisella kerralla, ja niiden tuloksia käytettiin laskuissa (LIITE 2). Dialysaattien konsentraatioita positiivisella kennolla verrattiin niihin. Suodatettu näyte 111 ja kestäväity näyte 114 olivat erotuksessa 2–4 vuorokautta. Kokeen jälkeen tuubi puhdistettiin samalla laimealla suolahappoliuoksella.

Potentiaaliero käyttäytyi epäsäännöllisesti kokeiden aikana. Luku vaihteli negatiivisen ja positiivisen välillä eri kokeissa. Jännitteen arvolla oli tapana nousta loppua kohden, mutta joskus se oli pysynyt negatiivisena. Muutamat potentiaaliväliarvot on esitetty taulukossa 5. Virtaa muodostui yleismittarin mukaan yleensä ± (0,1–0,2) µA.

TAULUKKO 5. Ote kokeiden potentiaalieroista

<b>koe</b>	<b>U<sub>alussa</sub></b> <b>[mV]</b>	<b>U<sub>lopussa</sub></b> <b>[mV]</b>
2.1	-95	37
2.2	-83,7	31,6
2.3	-64,1	46,5

Systeemiä oli hankala eristää kunnolla. Korin ja putken välissä oli pieni rako, josta pääsi haihtumaan happoliuosta. Liuosten pintataso oli hieman laskenut kahden vuorokauden jälkeen keskiarvon ollessa 3,74 cm. Mittaus ei ole tarkka, koska pinta näkyi lasin läpi epäselvästi. Näytteitä säilytettiin kokeiden jälkeen jääkaapissa. Mittausten jälkeen mikroskoopilla katsoessa membraanin pohjan lähetyvillä näkyi pieniä halkeamia, jotka saattavat olla peräisin hapon tai siirron aiheuttamasta rasituksesta.

## 6 TULOKSET

Näytteiden pitoisuudet analysoitiin AAS:lla kahdesti. Ensimmäisen analysoinnin standardiliuoksina oli 0,01; 0,1; 1 ja 5 ppm litiumia laimennettuna 0,1 M HCl-liuokseen. Kalibrointisuoran kulmakerroin oli 0,586 ja korrelaatiokerroin 0,999, joten standardit olivat tarkkoja (LIITE 1). Toinen analysointi suoritettiin 2 kuukautta myöhemmin, johon käytettävät standardiliuokset olivat 0,01; 0,1 ja 1 ppm. Kulmakerron oli 0,00041 ja korrelaatiokerroin 0,999. Toisen analyysin tuloksia pienemmillä standardiliuoksilla voidaan pitää tarkempina. Sisätilavuuden liuos  $V_1$  analysoitiin toisella kerralla muutamasta näytteestä ja samalla alkuperäiset kolme vesinäytettä (LIITE 2). Sisätilavuuksissa oli liikaa litiumia verrattuna vesinäytteisiin. Pesuliuos, liitteessä 1 kohta ”empty”, sisälsi myös huomattavasti litiumia, enemmän kuin varsinaiset näytteet. Se johtui todennäköisesti haposta ja siirrosta aiheutuneesta rasiuksesta, kun tuubia puhdistettiin yhteensä 3 yön yli.

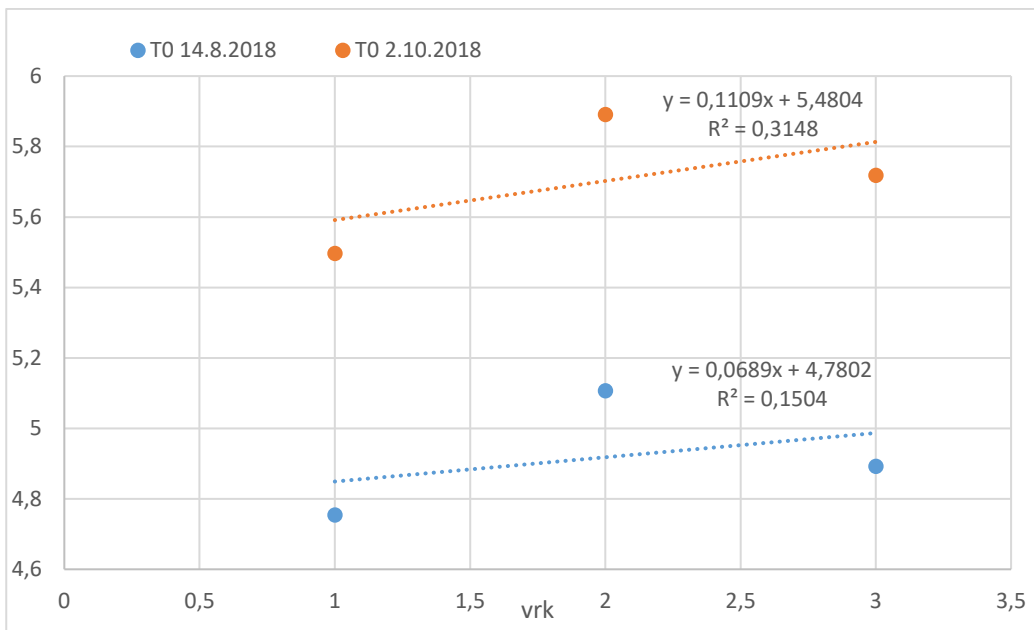
Taulukossa 6 on laskettu Li:n massa sisäliuoksessa käyttäen AAS:n tulosta testiliuoksesta. Suurin mahdollinen saanto lasketaan tällä massalla. Taulukossa on esitetty myös punnitun LiCl-suolan massasta laskettuja tuloksia. Pitoisuus muutetaan mooleiksi litrassa jakamalla moolimassalla 6,941, minkä jälkeen arvo kerrotaan 2 millilitralla. Ainemäärästä lasketaan lopuksi massa. Taulukossa 7 on testiliuoksen (T0) ja dialyysinäytteiden (T1–T3) pitoisuudet ja massat molemmista analyyseistä. Dialyysinäytteiden pitoisuudet kerrotaan tilavuudella 0,017 l. Kuviossa 7 maksimiasteet ovat graafisesti esitettynä.

TAULUKKO 6. Näytteen sisältämä Li sisäliuoksessa

suure	laskettu arvo	1. mittaus	2. mittaus	yksikkö
$c_0(\text{Li})$	3,143	2,653	2,069	mg/l
$c_1(\text{Li})$	$4,528 \times 10^{-4}$	$3,822 \times 10^{-4}$	$2,981 \times 10^{-4}$	mol/l
$V_1$	0,002	0,002	0,002	l
$n_1$	$9,056 \times 10^{-7}$	$7,644 \times 10^{-7}$	$5,962 \times 10^{-7}$	mol
$m_1$	6,286	5,306	4,138	$\mu\text{g}$

TAULUKKO 7. Testiliuoksen tulokset

näyte	c <sub>Li</sub> (14.8.) [µg/l]	m <sub>Li</sub> näytteessä (14.8.) [µg]	c <sub>Li</sub> (2.10.) [µg/l]	m <sub>Li</sub> näytteessä (2.10.) [µg]	aika [vrk]	V [l]
T0	2 653	5,306	2 069	4,138	-	0,002
T1	1 484	25,228	1 338	22,746	1	0,017
T2	1 594	27,098	1 434	24,378	2	0,017
T3	1 527	25,959	1 392	23,664	3	0,017



KUVIO 6. Testiliuoksen talteenottoaste ajan funktiona

Taulukko 8 esittää kahden ensimmäisen sarjan tulokset, joissa saman pitoisuuden vesinäytettä 109 käytettiin. Aikaväli oli 1–3 vuorokautta. Dialyysinäytteiden 1.1–2.3 Li:n massoja on verrattu tuubin ( $V_1$ ) laskettuun Li-massaan. Suhteet ovat aste-sarakkeessa. Taulukko 10 on samanlainen uudemmilla tuloksilla. Taulukot 9 ja 11 esittävät näytteiden 3.1–4.3 pitoisuudet, massat ja asteet. Sarjoissa 3 ja 4 aikavälinä oli 2–4 vuorokautta. Sarjan N3 vesinäyte 111 sisälsi 67,9 µg/l Li ja oli kestävä. Sarjan N4 vesinäyte 114 sisälsi 40,2 µg/l. Kuvioissa 9 ja 11 talteenottoasteet on esitetty graafisena.

Tulokset näyttävät samoilta melkein kaikilla näytteillä. Koesarjojen N3 ja N4 tulokset ovat lähimpänä toisiaan. Sarjojen N2 ja N3 trendiviivojen yhtälöt muistuttavat toisiaan. N3:n yhtälö vain leikkaa y-akselin ylempää. Toisen analyysin (2.10.) vesinäytteiden pitoisuuksia sovellettiin kaikkien tulosten laskuihin.

TAULUKKO 8. Tulokset näytteille 1.1–2.3 (14.8.2018)

<b>näyte</b>	<b>c<sub>Li</sub> [µg/l]</b>	<b>m<sub>Li</sub> [µg]</b>	<b>aste</b>	<b>aika [vrk]</b>
109	82,584	0,1652	-	-
N1.1	1 315	22,355	135,3	1
N1.2	3 515	59,755	361,8	2
N1.3	2 537	43,129	261,1	3
N2.1	1 205	20,485	124,0	1
N2.2	1 242	21,114	127,8	2
N2.3	1 767	30,039	181,9	3

TAULUKKO 9. Tulokset näytteille 3.1–4.3 (14.8.2018)

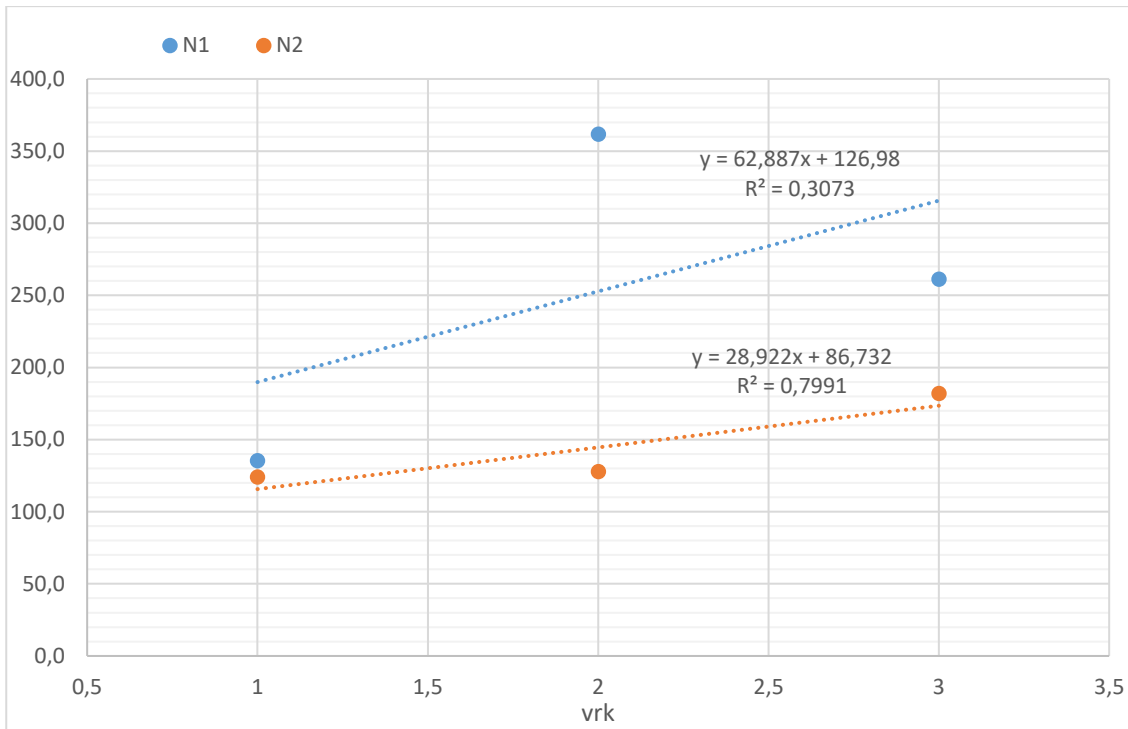
<b>näyte</b>	<b>c<sub>Li</sub> [µg/l]</b>	<b>m<sub>Li</sub> [µg]</b>	<b>aste</b>	<b>aika [vrk]</b>
111	78,068	0,1561	-	-
114	47,630	0,0953	-	-
N3.1	1 529	25,993	166,5	2
N3.2	2 082	35,394	226,7	3
N3.3	2 024	34,408	220,4	4
N4.1	1 193	20,281	212,9	2
N4.2	2 066	35,122	368,7	3
N4.3	2 017	34,289	360,0	4

TAULUKKO 10. Tulokset näytteille 1.1–2.3 (2.10.2018)

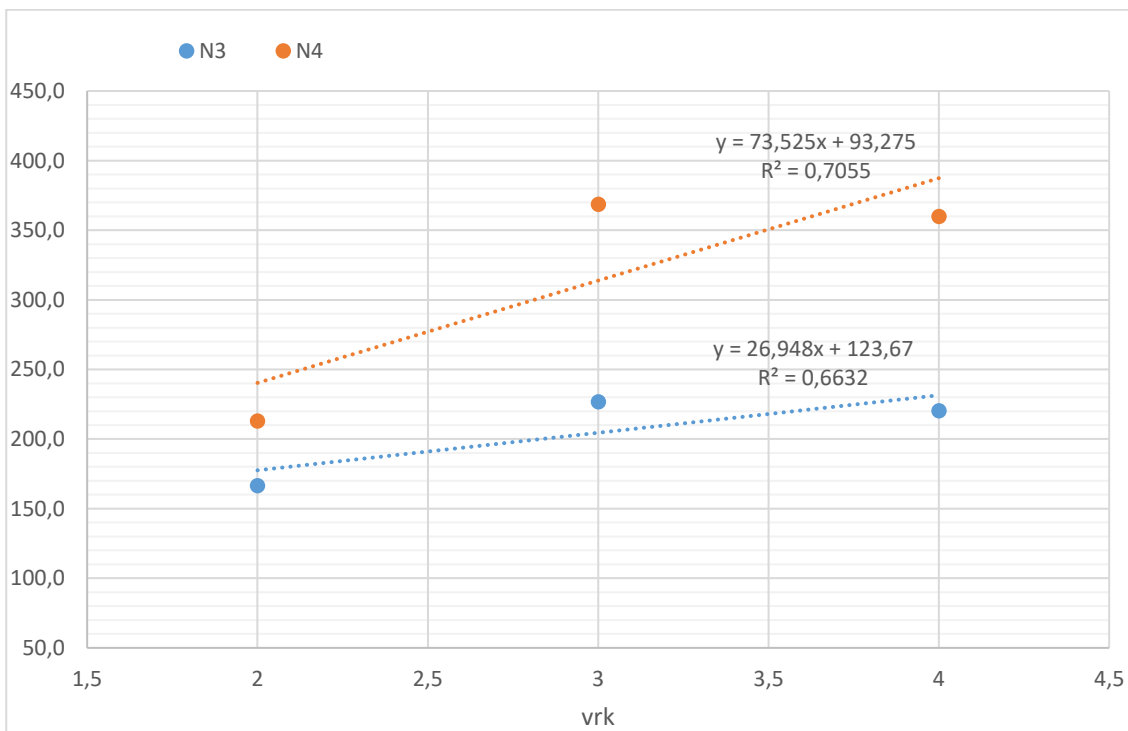
<b>näyte</b>	<b>c<sub>Li</sub> [µg/l]</b>	<b>m<sub>Li</sub> [µg]</b>	<b>aste</b>	<b>aika [vrk]</b>
109	82,584	0,1652	-	-
N1.1	1 236,671	21,023	127,3	1
N1.2	2 637,047	44,830	271,4	2
N1.3	2 082,330	35,400	214,3	3
N2.1	1 149,167	19,536	118,3	1
N2.2	1 178,362	20,032	121,3	2
N2.3	1 607,585	27,329	165,5	3

TAULUKKO 11. Tulokset näytteille 3.1–4.3 (2.10.2018)

<b>näyte</b>	<b>c<sub>Li</sub> [µg/l]</b>	<b>m<sub>Li</sub> [µg]</b>	<b>aste</b>	<b>aika [vrk]</b>
111	78,068	0,1561	-	-
114	47,630	0,0953	-	-
N3.1	1 389,662	23,624	151,3	2
N3.2	1 812,281	30,809	197,3	3
N3.3	1 767,189	30,042	192,4	4
N4.1	1 143,736	19,444	204,1	2
N4.2	1 773,447	30,149	316,5	3
N4.3	1 754,544	29,827	313,1	4

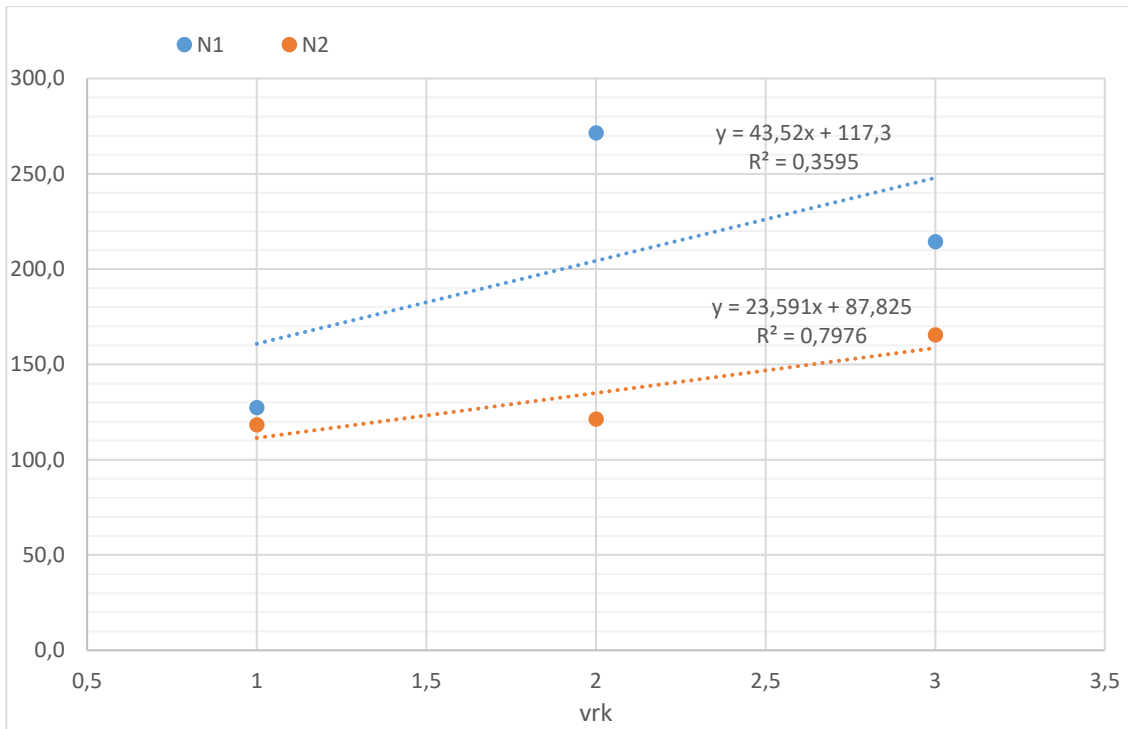


KUVIO 7. Näytteiden 1.1–2.3 talteenottoasteet ajan funktiona (14.8.2018)

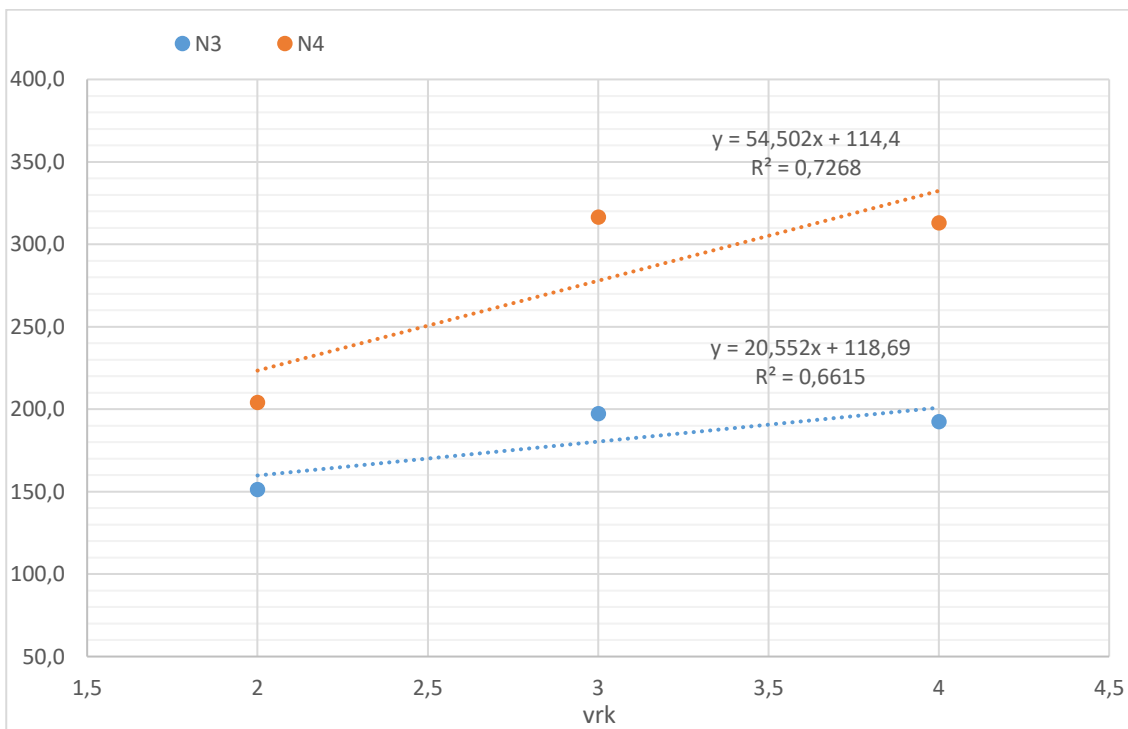


KUVIO 8. Näytteiden 3.1–4.3 talteenottoasteet ajan funktiona (14.8.2018)





KUVIO 9. Näytteiden 1.1–2.3 talteenottoasteet ajan funktiona (2.10.2018)



KUVIO 10. Näytteiden 3.1–4.3 talteenottoasteet ajan funktiona (2.10.2018)

## 7 JOHTOPÄÄTÖKSET

Analysoidut näytteet ovat tulosten perusteella Li:n määrältä moninkertaisia verrattuna alkuperäisiin, testiliuoksella 4–5-kertaisia. Pitoisuus nousee ajan funktiona laskien hieman kolmannessa pisteessä kuvajassa. Toinen näyte poikkeaa tästä. Lasku voi ehkä johtua siirron hidastumisesta. Sarjat 2 ja 3 ovat samanlaiset: trendiviivan kulmakerroin on 20 ja 23 väliltä. Pienemmät standardiliuokset antoivat tarkemman tuloksen kuin ensimmäinen analyysi. Ensimmäisten standardiliuosten kulmakerroin on kuitenkin tarkka. Toisaalta näytteet olivat 2 kuukautta pidempään jääkaapissa. Liian suuret pitoisuudet johtuvat todennäköisesti membraanista irronneista ja happoon liuenneista hiukkasista. Sen voi todeta, vaikka materiaalia ei punnittu, koska membraanissa näkyi kulumaa. Vesinäytteet eivät sisältäneet niin suuria määriä litiumia. Membraanin välissä saattoi myös olla edellisestä kokeesta peräisin olevia ioneja.

Tuloksista ei voida olla varmoja, siirtyikö vedestä ioneja. Rinnakkaistulokset olisivat olleet hyvä saada. Kuvaajat eivät näyttäneet nousevan tasaisesti, joten erotuksia yhdelle näytteelle olisi voinut lisätä, eli esimerkiksi kahdesta vesinäytteestä neljällä ajalla. Työssä olisi voinut vielä analysoida happoliuoksesta metalleja, joista membraanin materiaali koostuu, ja seurata, miten niiden pitoisuudet muuttuvat.

Aineensiirron tehokkuutta voidaan saada kasvatettua sekoituksella ja korkeammalla lämpötilalla. Siihen tarvitaan toisenlainen kenno, rakennettu esimerkiksi kahdesta säiliöstä. Väliin on laitettu tiivistettä, johon sijoitetaan tasainen sopivan muotoinen erotin. Haihtuminen vaikuttaa tulokseen, joten siihen tulisi kiinnittää erityistä huomiota. Elektrodien uusimista voi harkita. Lisäksi olisi hyvä käyttää polyeteenistä tai -propeenista valmistettuja astioita aikaisemmin mainitun adsorption takia. Samalla analysointi mahdollisimman pian kokeiden jälkeen antaa luotettavamman tuloksen.

Tavoitteena oli saada tällä systeemillä litiumia talteen vedestä. Lisää kokeita on tehtävä, sillä menetelmä on vasta laboratoriomittakaavassa. Happamien sulfaattimaiden vedet sisältävät tavallista enemmän elektrolyyttejä. Ne ovat mahdollinen lähde tuottaa yhdisteitä. Samalla toksisia alkuaineita saataisiin vähennettyä vesistöistä. Talteenotto vedestä on hyvä lisä louhimisen rinnalle, mikä todennäköisesti tulee yleistymään. Työssä käytetyillä vesillä saisi 7 %:n saannolla kuutiometrillä vettä korkeintaan 5,78 mg ainetta.

## LÄHTEET

- Akagawa, S., Nakazawa, N., Ooi, K., Seko, N. & Tamada M. 2011. Proceedings of the Ninth ISOPE Ocean Mining Symposium, 184–189.
- Ali, A., Drioli, E., Macedonio, F., Mondal, S. & Quist-Jensen, C.A. 2016. A study of membrane distillation and crystallization for lithium recovery from high-concentrated aqueous solutions. *Journal of Membrane Science* 505, 2016. 167–173.
- Baker, R.W. 2004. *Membrane Technology and Applications*. 2. painos. Chichester: John Wiley & Sons Ltd.
- Belzile, N., Chen, Y., Deng, T., Gao, D., Guo Y., Liu, M., Wang, S. & Yu X. 2015. Extraction of lithium from salt lake brine with triisobutyl phosphate in ionic liquid and kerosene. *Chem. Res. Chin. Univ.* 31, 621–626.
- Bernaola, F.-J., El Bakouri, H., Morillo, J., Riaza, A., Rosado, D. & Usero, J. 2013. Comparative study of brine management technologies for desalination plants. *Desalination* 336, 2014. 32–49.
- Björklund, A. & Åström, M. 1995. Impact of acid sulfate soils on stream water geochemistry in western Finland. *Journal of Geochemical Exploration* 55, 1995. 163–170.
- Boman, A., Fröjdö, S. & Åström, M. 2008. Sulfur Dynamics in Boreal Acid Sulfate Soils Rich in Metastable Iron Sulfide – The Role of Artificial Drainage. *Chemical Geology* 255, 2008. 68–77.
- British Geological Survey. 2016. Lithium. PDF-tiedosto. Saatavissa: <https://www.bgs.ac.uk/mineralsUK/statistics/mineralProfiles.html>. Viitattu 28.8.2018.
- Boutt, D., Bradley, D.C., Hynek, S.A., Jochens, H., Labay, K. & Munk, L.A. 2016. Lithium brines: a global perspective. Teoksessa P.L. Verplank & M.W. Hitzman (eds.) *Rare earth and critical elements in ore deposits*. Littleton, CO: Society of Economic Geologists, 339–365.
- Chatterjee, K.K. 2007. *Uses of Metals and Metallic Minerals*. New Delhi: New Age International (P) Ltd. Publishers.
- Chen, H., Gu, T., Gupta, R.B., Johnston, K.P., Lutz, H., Ma, G., Prudich, M.E. & Su, Z. 2008. Alternative Separation Processes. Teoksessa R.H. Perry & D.W. Green (Eds.) *Perry's Chemical Engineers' Handbook*. 8. painos. New York: McGraw-Hill. 1–84.
- Chen, Q-B., Ji, Z-Y., Lin, J., Zhao, Y-Y, Wang, S-Z. & Yuan, J-S. 2017. Development of recovering lithium from brines by selective-electrodialysis: Effect of coexisting cation on the migration of lithium. *Journal of Membrane Science* 548, 2018. 408–420.
- Corrales, G. Diffusion, osmosis and dialysis (IQOG-CSIC). 2017. Video. Saatavissa: <https://www.youtube.com/watch?v=tHzkRtzVmUM>. Viitattu 26.4.2018.
- Davis, T.A. 2010. Donnan dialysis. Teoksessa D. M.K. Al-Gobaisi (toim.) *Desalination and Water Resources – Membrane Processes vol. II*. UK: Eolss Publishers Co. Ltd. 230–241. Saatavissa: <http://www.desware.net/sample-chapters/d05/d09-038.pdf>. Viitattu 28.8.2018.

- Dent, D. 1986. Acid Sulphate Soils – a baseline for research and development. Wageningen: International Institute for Land Reclamation and Improvement (ILRI). Saatavissa: <http://library.wur.nl/WebQuery/wurpubs/fulltext/61984>. Viitattu 28.8.2018.
- Dinger, A., Martin, R., Mosquet, X., Rabl, M., Rizoulis, D., Russo, M & Sticher, G. 2010. Batteries for electric cars - Challenges, Opportunities, and the Outlook to 2020. PDF-tiedosto. Saatavissa: <https://www.bcg.com/documents/file36615.pdf>. Viitattu 28.8.2018.
- Engineering Toolbox. 2008. Salinity of water. Saatavissa: [https://www.engineeringtoolbox.com/water-salinity-d\\_1251.html](https://www.engineeringtoolbox.com/water-salinity-d_1251.html). Viitattu 30.5.2018.
- Foregs a. Lithium Stream Water. Saatavissa: [http://weppi.gtk.fi/publ/foregsatlas/maps/Water/w\\_icpms\\_li\\_edit.pdf](http://weppi.gtk.fi/publ/foregsatlas/maps/Water/w_icpms_li_edit.pdf). Viitattu 28.8.2018.
- Foregs b. Cobalt Stream Water. Saatavissa: [http://weppi.gtk.fi/publ/foregsatlas/maps/Water/w\\_icpms\\_co\\_edit.pdf](http://weppi.gtk.fi/publ/foregsatlas/maps/Water/w_icpms_co_edit.pdf). Viitattu 28.8.2018.
- Gereffi, G., Lowe, M., Tokuoka, S. & Trigg, T. 2010. Lithium-ion Batteries for Electric Vehicles: the US Value Chain. PDF-tiedosto. Saatavissa: [https://unstats.un.org/unsd/trade/s\\_geneva2011/refdocs/RDs/Lithium-Ion%20Batteries%20\(Gereffi%20-%20May%202010\).pdf](https://unstats.un.org/unsd/trade/s_geneva2011/refdocs/RDs/Lithium-Ion%20Batteries%20(Gereffi%20-%20May%202010).pdf). Viitattu 28.8.2018.
- Grahl, C. Glass Forming & Processing: Saving Energy with Lithium. 2004. Saatavissa: <https://www.ceramicindustry.com/articles/84228-glass-forming-processing-saving-energy-with-lithium>. Viitattu 28.8.2018.
- Harwood, W.S., Herring, F.G. & Petrucci, R.H. 2002. General Chemistry – Principles and Modern Applications. 8. painos. New Jersey: Prentice Hall.
- Hegyí, G., Kardos, J., Kovács, M., Málnási-Csizmadia, A., Nyitray, L., Pál, G., Radnai, L., Reményi, A & Venekei, I. 2013. Introduction to practical biochemistry - Dialysis. Saatavissa: <http://elte.prompt.hu/sites/default/files/tananyagok/IntroductionToPracticalBiochemistry/ch02s04.html>. Viitattu 25.6.2018.
- Heikkinen, S. Happamien sulfaattimaiden haitat halutaan kuriin. Saatavissa: <http://www.geoforum.fi/20092/sulfaattimaat.html>. Viitattu 28.8.2018.
- Hoshino, T. 2014. Innovative lithium recovery technique from seawater by using world-first dialysis with a lithium ionic superconductor. *Desalination* 359, 2015, 59–63.
- Hoshino, T. 2013. Preliminary studies of lithium recovery technology from seawater by electrodialysis using ionic liquid membrane. *Desalination* 317, 2013, 11–16.
- How to improve dialysis efficiency. 2015. G-Biosciences. Saatavissa: <https://info.gbiosciences.com/blog/how-to-improve-dialysis-efficiency>. Viitattu 25.6.2018.
- Ilmasti, M., Juntunen, R. Lahermo, P. & Taka, M. 1990. Suomen Geokemian Atlas, osa 1 – Suomen pohjavesien hydrokemiaallinen kartoitus. Espoo: Geologian tutkimuskeskus.

- Laiho, J., Perämäki, P. & Sirén, H. 2009. Esikäsittelyn käsikirja: Ohjeita vesi- ympäristö- ja prosessitekniikan sekä lääketeollisuuden laboratorioille. Helsinki: Kemian kustannus Oy.
- Lajunen, L.H.J. & Saarinen, H. 1991. Analyyttisen kemian perusteet. 4. painos. Oulu: Oulun yliopistopaino.
- Lahermo, P., Salminen, R., Tarvainen, T. & Väänänen, P. 1996. Suomen Geokemian Atlas, osa 3: ympäristögeokemia – purovedet ja sedimentit. Espoo: Geologian tutkimuskeskus.
- Lenntech. 2018. Electrodialysis. Saatavissa: <https://www.lenntech.com/electrodialysis.htm>. Viitattu 28.8.2018.
- Loganathan, P., Naidu, G. & Vigneswaran, S. 2016. Mining valuable minerals from seawater: a critical review. *Environ. Sci.: Water Res. Technol.* 3, 2017. 37–53.
- Maaseutuverkosto. 2009. Happamat sulfaattimaat. PDF-tiedosto. Saatavissa: [https://www.maa-seutu.fi/globalassets/esitteet-ja-oppaat/happamat\\_sulfaattimaat\\_b5\\_low.pdf](https://www.maa-seutu.fi/globalassets/esitteet-ja-oppaat/happamat_sulfaattimaat_b5_low.pdf). Viitattu 28.8.2018.
- Murray, P. 1995. Electrodialysis and Electrodialysis Reversal (M38). *Manual of Water Supply Practices*. Denver, USA: American Water Works Association.
- Manthiram, A. 2009. Material Aspects: An Overview. Teoksessa G.-A. Nazri & G. Pistoia (Eds.) *Lithium Batteries – Science and Technology*. New York: Springer Science + Business Media. 3–41.
- Nikula, P. 2015. Litium on sähköistä kultaa. Saatavissa: <https://www.kauppalehti.fi/uutiset/litium-on-sahkoista-kultaa/yJ9ac37e>. Viitattu 28.8.2018.
- Roos, M. & Åström, M. Hydrochemistry of rivers in an acid sulfate soil hotspot area in western Finland. 2005. *Agricultural and Food Science* vol. 14, 2005. 24–33.
- Royal Society of Chemistry. 2017. Periodic Table. Lithium. Saatavissa: <http://www.rsc.org/periodic-table/element/3/lithium>. Viitattu 5.2.2018.
- Saltworks Technologies. 2018. Lithium Brine Extraction Technologies & Approaches. Saatavissa: <https://www.saltworkstech.com/articles/lithium-brine-extraction-technologies-and-approaches/>. Viitattu 28.8.2018.
- Simonsson, M. 1992. Sura sulfatjordar - om de kemiska processerna. Saatavissa: [http://www.vax-teko.nu/html/sll/slu/ex\\_arb\\_marklara/ESM09/ESM09.HTM](http://www.vax-teko.nu/html/sll/slu/ex_arb_marklara/ESM09/ESM09.HTM). Viitattu 1.8.2018.
- Swain, B. 2017. Recovery and recycling of lithium: a review. *Separation and Purification Technology* 172, 2017. 388–403.
- Trafton, A. 2016. New clue to how lithium works in the brain. Saatavissa: <http://news.mit.edu/2016/new-clue-how-lithium-works-brain-bipolar-0707>. Viitattu 19.3.2018.
- Vimla. 2018. Sura sulfatjordar – vad är det? – En miljörisk i Norrlands kustland. PDF-tiedosto. Saatavissa: [https://www.ely-keskus.fi/documents/10191/15165589/LAPPI\\_Simojoki\\_Interreg\\_hanke\\_esite\\_SW.pdf/e81fd1ad-011e-403c-b148-019a7fb5d3dc](https://www.ely-keskus.fi/documents/10191/15165589/LAPPI_Simojoki_Interreg_hanke_esite_SW.pdf/e81fd1ad-011e-403c-b148-019a7fb5d3dc). Viitattu 28.8.2018.

=====  
Element: Li Date: 8/14/2018 Time: 11:50:54 AM

-----  
Blank 8/14/2018 11:50:54 AM  
Absorbance  
Mean: 0.001 SD: 0.0001 RSD(%): 16.6  
Autozero Performed

-----  
Blank 8/14/2018 11:51:10 AM  
Absorbance  
Mean: -0.000 SD: 0.0001 RSD(%): 70.1  
Autozero Performed

-----  
Standard 1 8/14/2018 11:52:07 AM  
Absorbance  
Mean: 0.006 SD: 0.0002 RSD(%): 2.4  
Standard 1 Applied

-----  
Standard 2 8/14/2018 11:53:05 AM  
Absorbance  
Mean: 0.047 SD: 0.0004 RSD(%): 0.8  
Standard 2 Applied

-----  
Standard 3 8/14/2018 11:54:10 AM  
Absorbance  
Mean: 0.419 SD: 0.0018 RSD(%): 0.4  
Standard 3 Applied

-----  
Standard 4 8/14/2018 11:55:11 AM  
Absorbance  
Mean: 1.540 SD: 0.0935 RSD(%): 6.1  
Standard 4 Applied  
Corr. Coef.: 0.999986 Slope: 0.58589 Intercept: 0.00000

Method 8/14/2018 11:50:42 AM

Name:

Description:

#### Lamp

Element: Li

Wavelength (nm): 670.78

Slit: 2.7/0.45

Signal: Atomic Absorption

---

#### Flame

Oxidant: Air

Oxidant Flow (L/min): 10.00

Acetylene Flow (L/min): 2.50

---

#### Parameters

Integration Time (sec): 3.0

Replicates: 3

Read Delay (sec): 0

Print: Method

Sample Handling: Manual Data Display

Calibration Equation: Nonlinear Through Zero

Units: mg/L

Standard Concentrations:

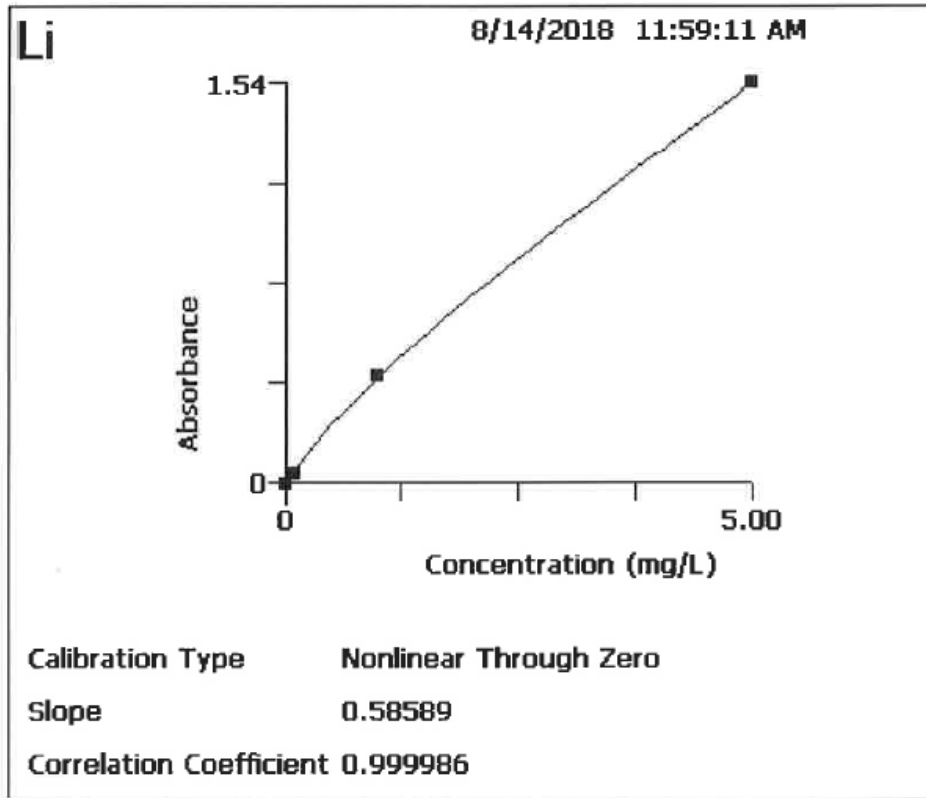
1 : 0.010

2 : 0.100

3 : 1.000

4 : 5.000

---





---

T0 8/14/2018 12:02:57 PM  
Concentration (mg/L) Factor: 1.000  
Mean: 2.653 SD: 0.0345 RSD(%): 1.3

---

T1 8/14/2018 12:04:46 PM  
Concentration (mg/L) Factor: 1.000  
Mean: 1.484 SD: 0.0113 RSD(%): 0.8

---

T2 8/14/2018 12:06:13 PM  
Concentration (mg/L) Factor: 1.000  
Mean: 1.594 SD: 0.0430 RSD(%): 2.7

---

T3 8/14/2018 12:07:51 PM  
Concentration (mg/L) Factor: 1.000  
Mean: 1.527 SD: 0.0147 RSD(%): 1.0

---

N1.1 8/14/2018 12:11:12 PM  
Concentration (mg/L) Factor: 1.000  
Mean: 1.315 SD: 0.0197 RSD(%): 1.5

---

N1.2 8/14/2018 12:12:52 PM  
Concentration (mg/L) Factor: 1.000  
Mean: 3.515 SD: 0.1600 RSD(%): 4.6

---

N1.3 8/14/2018 12:14:15 PM  
Concentration (mg/L) Factor: 1.000  
Mean: 2.537 SD: 0.0574 RSD(%): 2.3

---

N2.1 8/14/2018 12:16:20 PM  
Concentration (mg/L) Factor: 1.000  
Mean: 1.205 SD: 0.0201 RSD(%): 1.7

---

N2.2 8/14/2018 12:17:58 PM  
Concentration (mg/L) Factor: 1.000  
Mean: 1.242 SD: 0.0129 RSD(%): 1.0

---

N2.3 8/14/2018 12:19:05 PM  
Concentration (mg/L) Factor: 1.000  
Mean: 1.767 SD: 0.0413 RSD(%): 2.3

---

N3.1 8/14/2018 12:20:55 PM  
Concentration (mg/L) Factor: 1.000  
Mean: 1.529 SD: 0.0148 RSD(%): 1.0

---

N3.2 8/14/2018 12:22:19 PM  
Concentration (mg/L) Factor: 1.000  
Mean: 2.082 SD: 0.0415 RSD(%): 2.0

---

N3.3 8/14/2018 12:24:03 PM  
Concentration (mg/L) Factor: 1.000  
Mean: 2.024 SD: 0.0201 RSD(%): 1.0

---

N4.1 8/14/2018 12:26:16 PM  
Concentration (mg/L) Factor: 1.000  
Mean: 1.193 SD: 0.0158 RSD(%): 1.3

---

N4.2 8/14/2018 12:27:14 PM  
Concentration (mg/L) Factor: 1.000

Mean: 2.066 SD: 0.0114 RSD(%): 0.5

---

N4.3 8/14/2018 12:29:11 PM  
Concentration (mg/L) Factor: 1.000  
Mean: 2.017 SD: 0.0347 RSD(%): 1.7

---

EMPTY 8/14/2018 12:31:08 PM  
Concentration (mg/L) Factor: 1.000  
Mean: 2.789 SD: 0.0816 RSD(%): 2.9

=====  
Element: Li Date: 10/2/2018 Time: 12:48:07 PM

-----  
Blank 10/2/2018 12:48:07 PM  
Absorbance  
Mean: 0.034 SD: 0.0004 RSD(%): 1.3  
Autozero Performed

-----  
Standard 1 10/2/2018 12:49:24 PM  
Absorbance  
Mean: 0.006 SD: 0.0010 RSD(%): 15.8  
Standard 1 Applied

-----  
Blank 10/2/2018 12:50:22 PM  
Absorbance  
Mean: 0.001 SD: 0.0003 RSD(%): 55.1  
Autozero Performed

-----  
Standard 1 10/2/2018 12:51:01 PM  
Absorbance  
Mean: 0.004 SD: 0.0001 RSD(%): 3.1  
Standard 1 Applied

-----  
Standard 2 10/2/2018 12:51:41 PM  
Absorbance  
Mean: 0.043 SD: 0.0004 RSD(%): 0.9  
Standard 2 Applied

-----  
Standard 3 10/2/2018 12:52:18 PM  
Absorbance  
Mean: 0.408 SD: 0.0054 RSD(%): 1.3  
Standard 3 Applied  
Corr. Coef.: 0.999979 Slope: 0.00041 Intercept: 0.00000

Method 10/2/2018 12:48:01 PM

Name:

Description:

Lamp

Element: Li

Wavelength (nm): 670.78

Slit: 2.7/0.45

Signal: Atomic Absorption

---

Flame

Oxidant: Air

Oxidant Flow (L/min): 10.00

Acetylene Flow (L/min): 2.50

---

Parameters

Integration Time (sec): 1.0

Replicates: 3

Read Delay (sec): 0

Print: Method

Sample Handling: Manual Data Display

Calibration Equation: Linear Through Zero

Units: ug/L

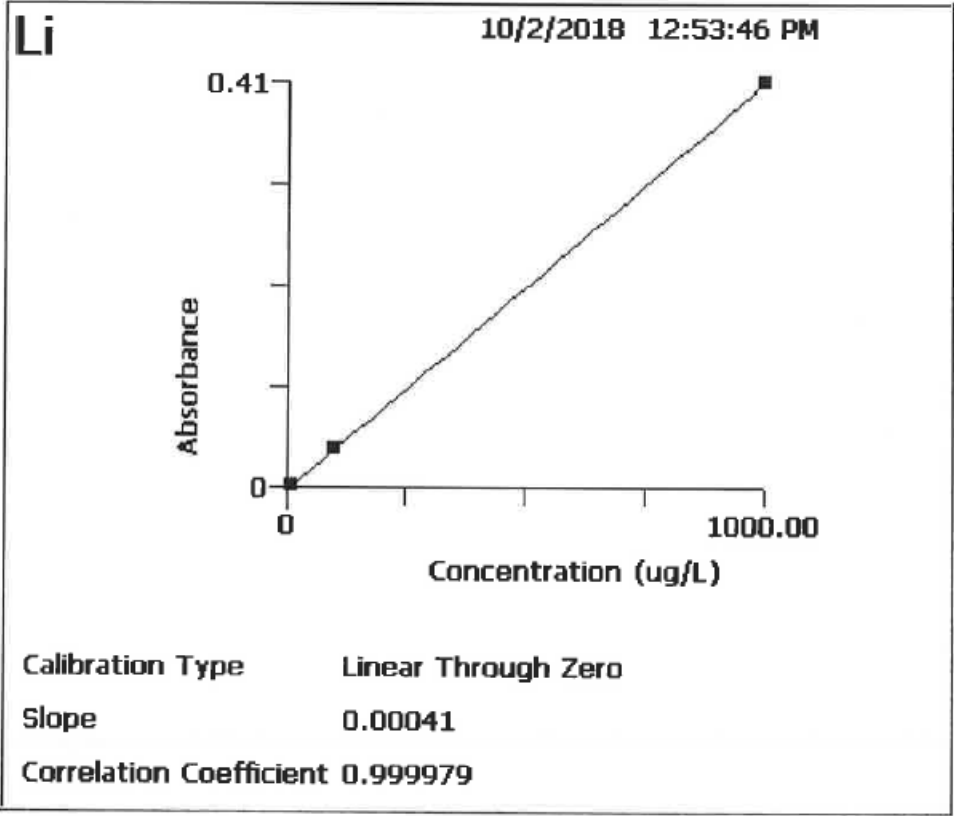
Standard Concentrations:

1 : 10.000

2 : 100.000

3 : 1000.000

---



---

T0 10/2/2018 12:57:48 PM  
Concentration (ug/L) Factor: 1.000  
Mean: 2069.211 SD: 83.64 RSD(%): 4.0  
Sample concentration is greater than that of the highest standard

---

T1 10/2/2018 12:58:52 PM  
Concentration (ug/L) Factor: 1.000  
Mean: 1338.678 SD: 12.37 RSD(%): 0.9  
Sample concentration is greater than that of the highest standard

---

T2 10/2/2018 12:59:42 PM  
Concentration (ug/L) Factor: 1.000  
Mean: 1434.113 SD: 9.747 RSD(%): 0.7  
Sample concentration is greater than that of the highest standard

---

T3 10/2/2018 1:00:40 PM  
Concentration (ug/L) Factor: 1.000  
Mean: 1392.436 SD: 10.29 RSD(%): 0.7  
Sample concentration is greater than that of the highest standard

---

EMPTY 10/2/2018 1:01:42 PM  
Concentration (ug/L) Factor: 1.000  
Mean: 2311.896 SD: 78.70 RSD(%): 3.4  
Sample concentration is greater than that of the highest standard

---

N1 10/2/2018 1:02:46 PM  
Concentration (ug/L) Factor: 1.000  
Mean: 1236.671 SD: 8.425 RSD(%): 0.7  
Sample concentration is greater than that of the highest standard

---

N1.2 10/2/2018 1:03:53 PM  
Concentration (ug/L) Factor: 1.000  
Mean: 2637.047 SD: 173.5 RSD(%): 6.6  
Sample concentration is greater than that of the highest standard

---

N1.3 10/2/2018 1:04:52 PM  
Concentration (ug/L) Factor: 1.000  
Mean: 2082.330 SD: 44.01 RSD(%): 2.1  
Sample concentration is greater than that of the highest standard

---

N2.1 10/2/2018 1:05:54 PM  
Concentration (ug/L) Factor: 1.000  
Mean: 1149.167 SD: 8.282 RSD(%): 0.7  
Sample concentration is greater than that of the highest standard

---

N2.2 10/2/2018 1:07:11 PM  
Concentration (ug/L) Factor: 1.000  
Mean: 1178.362 SD: 32.66 RSD(%): 2.8  
Sample concentration is greater than that of the highest standard

---

N2.3 10/2/2018 1:07:53 PM  
Concentration (ug/L) Factor: 1.000  
Mean: 1607.585 SD: 13.93 RSD(%): 0.9  
Sample concentration is greater than that of the highest standard

---

N3.1 10/2/2018 1:08:52 PM  
Concentration (ug/L) Factor: 1.000  
Mean: 1389.662 SD: 23.65 RSD(%): 1.7

Sample concentration is greater than that of the highest standard

N3.2 10/2/2018 1:10:06 PM

Concentration (ug/L) Factor: 1.000

Mean: 1812.281 SD: 33.60 RSD(%): 1.9

Sample concentration is greater than that of the highest standard

N3.3 10/2/2018 1:11:05 PM

Concentration (ug/L) Factor: 1.000

Mean: 1767.189 SD: 42.02 RSD(%): 2.4

Sample concentration is greater than that of the highest standard

N4.1 10/2/2018 1:12:25 PM

Concentration (ug/L) Factor: 1.000

Mean: 1143.736 SD: 16.71 RSD(%): 1.5

Sample concentration is greater than that of the highest standard

N4.2 10/2/2018 1:13:39 PM

Concentration (ug/L) Factor: 1.000

Mean: 1773.447 SD: 27.23 RSD(%): 1.5

Sample concentration is greater than that of the highest standard

N4.3 10/2/2018 1:14:39 PM

Concentration (ug/L) Factor: 1.000

Mean: 1754.544 SD: 71.93 RSD(%): 4.1

Sample concentration is greater than that of the highest standard

V1T1 10/2/2018 1:17:12 PM

Concentration (ug/L) Factor: 1.000

Mean: 3665.728 SD: 338.8 RSD(%): 9.2

Sample concentration is greater than that of the highest standard

V1T2 10/2/2018 1:18:18 PM

Concentration (ug/L) Factor: 1.000

Mean: 3866.908 SD: 261.8 RSD(%): 6.8

Sample concentration is greater than that of the highest standard

V1T3 10/2/2018 1:19:16 PM

Concentration (ug/L) Factor: 1.000

Mean: 2544.008 SD: 128.0 RSD(%): 5.0

Sample concentration is greater than that of the highest standard

V1N1.1 10/2/2018 1:20:55 PM

Concentration (ug/L) Factor: 1.000

Mean: 9721.300 SD: 0.0000 RSD(%): 0.0

Sample concentration is greater than that of the highest standard

V1N1.2 10/2/2018 1:22:19 PM

Concentration (ug/L) Factor: 1.000

Mean: 9721.300 SD: 0.0000 RSD(%): 0.0

Sample concentration is greater than that of the highest standard

V1N1.3 10/2/2018 1:23:32 PM

Concentration (ug/L) Factor: 1.000

Mean: 9721.300 SD: 0.0000 RSD(%): 0.0

Sample concentration is greater than that of the highest standard

ST1000 10/2/2018 1:25:16 PM

Concentration (ug/L) Factor: 1.000

Mean: 1021.737 SD: 12.13 RSD(%): 1.2

---

109 10/2/2018 1:26:30 PM

Concentration (ug/L) Factor: 1.000

Mean: 82.584 SD: 1.930 RSD(%): 2.3

---

111 10/2/2018 1:27:10 PM

Concentration (ug/L) Factor: 1.000

Mean: 78.068 SD: 1.408 RSD(%): 1.8

---

114 10/2/2018 1:28:01 PM

Concentration (ug/L) Factor: 1.000

Mean: 47.630 SD: 1.037 RSD(%): 2.2

---

HCL 0.1 M 29.8 10/2/2018 1:31:15 PM

Concentration (ug/L) Factor: 1.000

Mean: 1.692 SD: 0.4508 RSD(%): 26.6

---

STD1000 10/2/2018 1:33:21 PM

Concentration (ug/L) Factor: 1.000

Mean: 1012.035 SD: 19.86 RSD(%): 2.0

---

STD100 10/2/2018 1:34:08 PM

Concentration (ug/L) Factor: 1.000

Mean: 110.887 SD: 0.5047 RSD(%): 0.5

---

STD10 10/2/2018 1:34:47 PM

Concentration (ug/L) Factor: 1.000

Mean: 12.431 SD: 0.9726 RSD(%): 7.8