Litiumutvinning

Ida Strandkvist



Ida Strandkvist

- Luleå Tekniska Universitet (LTU)
- Biträdande Lektor
  - Forskare
  - Lärare
  - Administrativt
- Pyrometallurgi
  - Slagg
- Hydrometallurgi
  - Utvinning
  - Återvinning

Ni ser hur jag ser ut så vi behöver ingen riktig bild



Innehåll

- Metallurgi, vad är det
  - Pyrometallurgi
  - Hydrometallurgi

- Litium
  - Användning och egenskaper
  - Råmaterial
  - Utvinning av litium – exempel på olika metoder



Vad är metallurgi?

Vetenskapen om metaller, framställning och deras användning

- Kemin kring metallutvinning
- Metall som material
- (Inkluderar även bi-produkter)

Beroende på produktionsmetod så kan man dela upp metallutvinningen i

Pyrometallurgi (heta processer)
Hydrometallurgi (våta processer)
Elektrometallurgi (elektrokemiska processer)

Metallurgi kan även delas in i olika grupper beroende på vilka metaller man utvinner, de största grupperna är

Järnmetallurgi
Icke-järnmetallurgi

Pyrometallurgi

Använder ”höga” temperaturer för att kunna extrahera metaller

- Rostning och kalcinering (upphettning utan smältning)
- Smältning
- Raffinering



Kemiska reaktioner i höga temperaturer

För nyfikna…
skillnaden på rostning och kalcinering

Rostning

- Överskott av syre
- För att oxidera, tex $ZnS+O2(överskott) \rightarrow ZnO+SO2(g)$

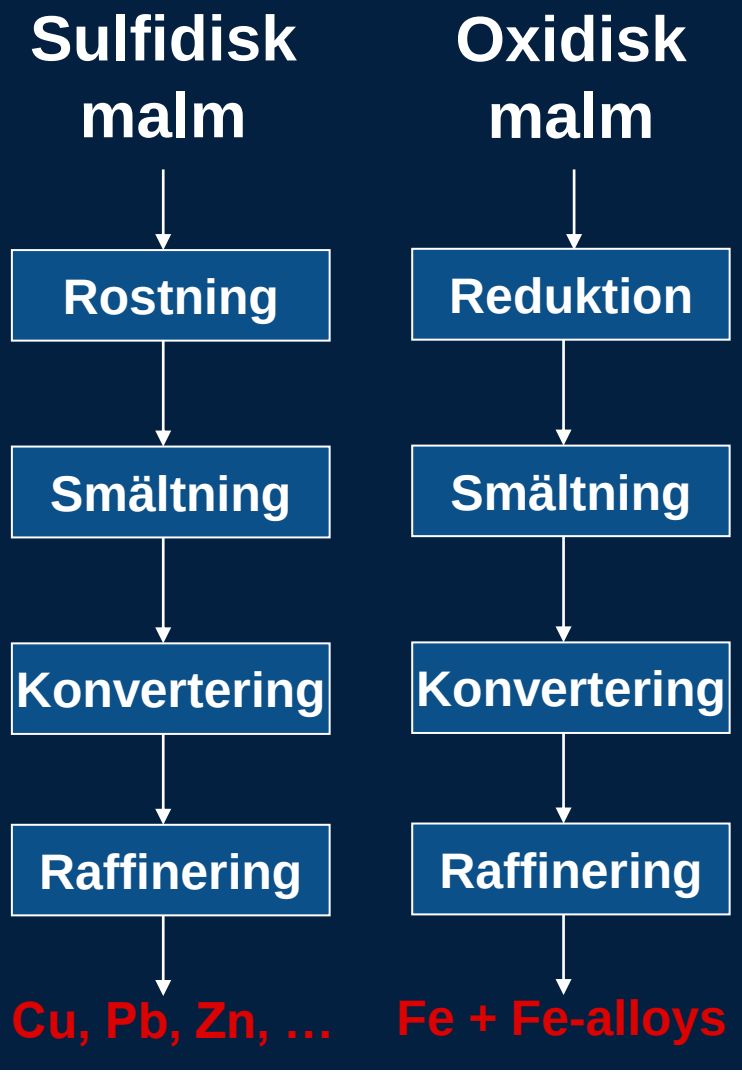
(om vi vill använda hydrometallurgi efteråt vill vi stanna vid $ZnSO4$)

Kalcinering

- Begränsad syremängd
- Värme för att sönderdela (reagera), tex $CaCO3 \rightarrow CaO+CO2(g)$

PYROMETALLURGISKA PROCESSER





Hydrometallurgi

Använder vätskor för att extrahera metaller

- Lakning
- Lösningsrening/separation
- Metallutvinning

HYDROMETALLURGISKA PROCESSER



Lakning

↓

Lösningsrening

↓

Metallutvinning

↓



Cu (från oxidisk malm)

Ni, Zn (från sulfidisk malm)

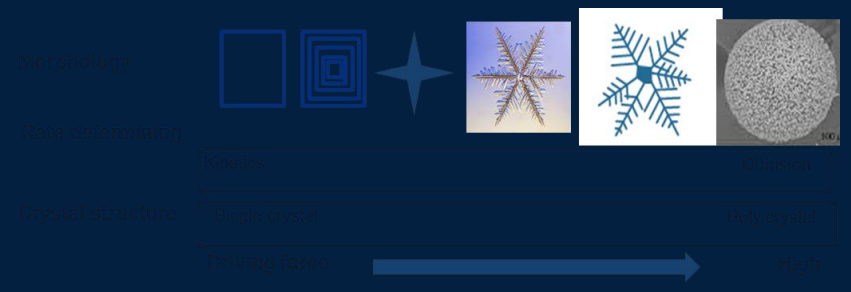
Lösningsrening/separation och utvinning några metdoer

Kemisk fällning –

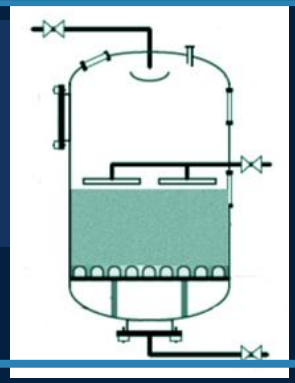
$aA(s) \rightleftharpoons cC(aq) + dD(aq)$

$K = \frac{\{C(aq)\}^c \times \{D(aq)\}^d}{\{A(s)\}^a}$

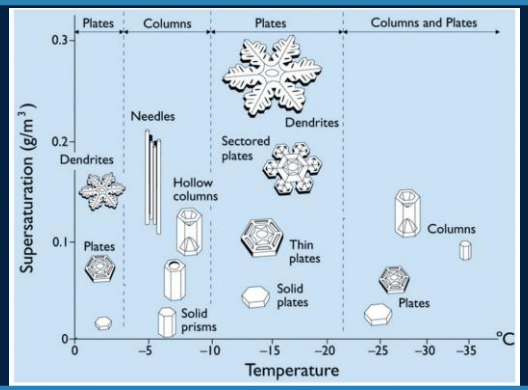
Fällning om $\mathbf{Q_s > K_s}$



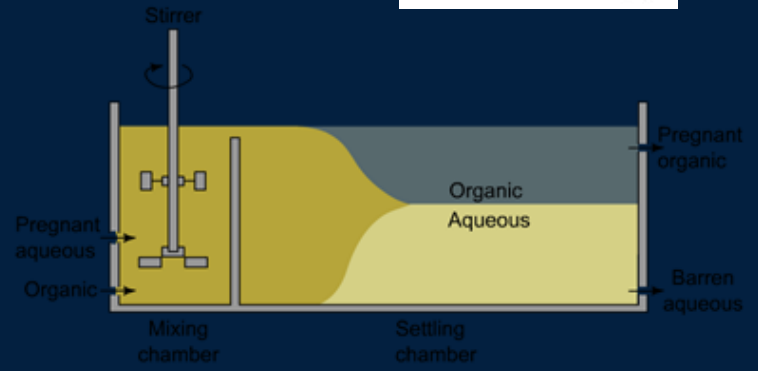
Jonbyte – lösta joner binds till en fast matris som släpper lös andra joner med samma polaritet.



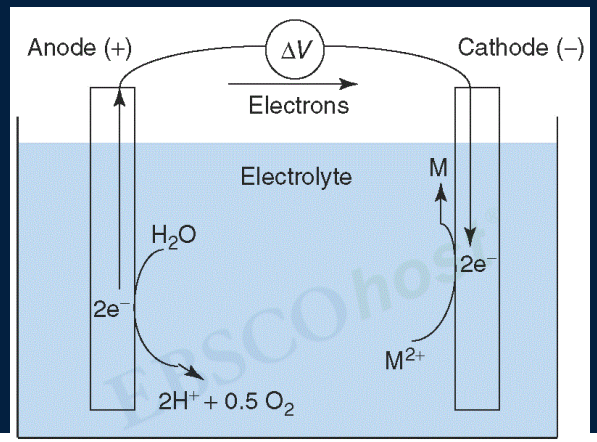
Kristallisation – lösta ämnens löslighetskonstant ($\mathbf{K_s}$) överskrids genom ändring av temperatur, koncentration, etc.



Vätskeextraktion– Lösta joner extraheras till ett lösningsmedel genom att de t.ex. ersätter vätejoner I detta.



Elektrokemiska metoder – separation av joner pga skillnad i potential för upptag av elektroner electrowinning, elektrolys, cementering





Kristallisation och fällning

- En fast fas bildas från ett material, i flesta fall en vätska
- Ofta används kristallisation och fällning om samma sak

Men….

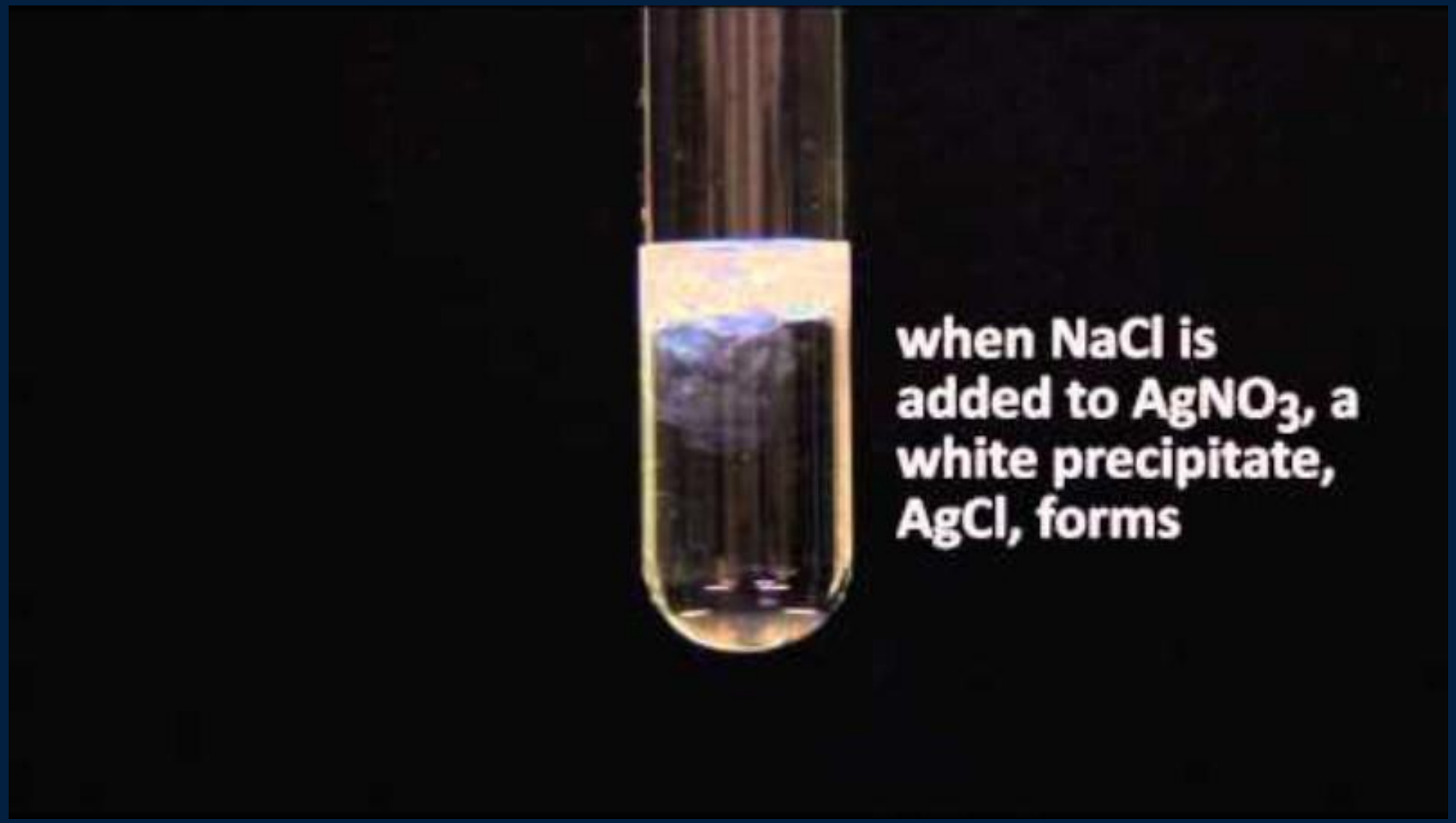
- Kristallisation använder sig av de ämnen som redan finns i vätskan och är en fysisk process
- Fällning sker när vi tillför ett annat ämne att reagera med och är en kemisk reaktion



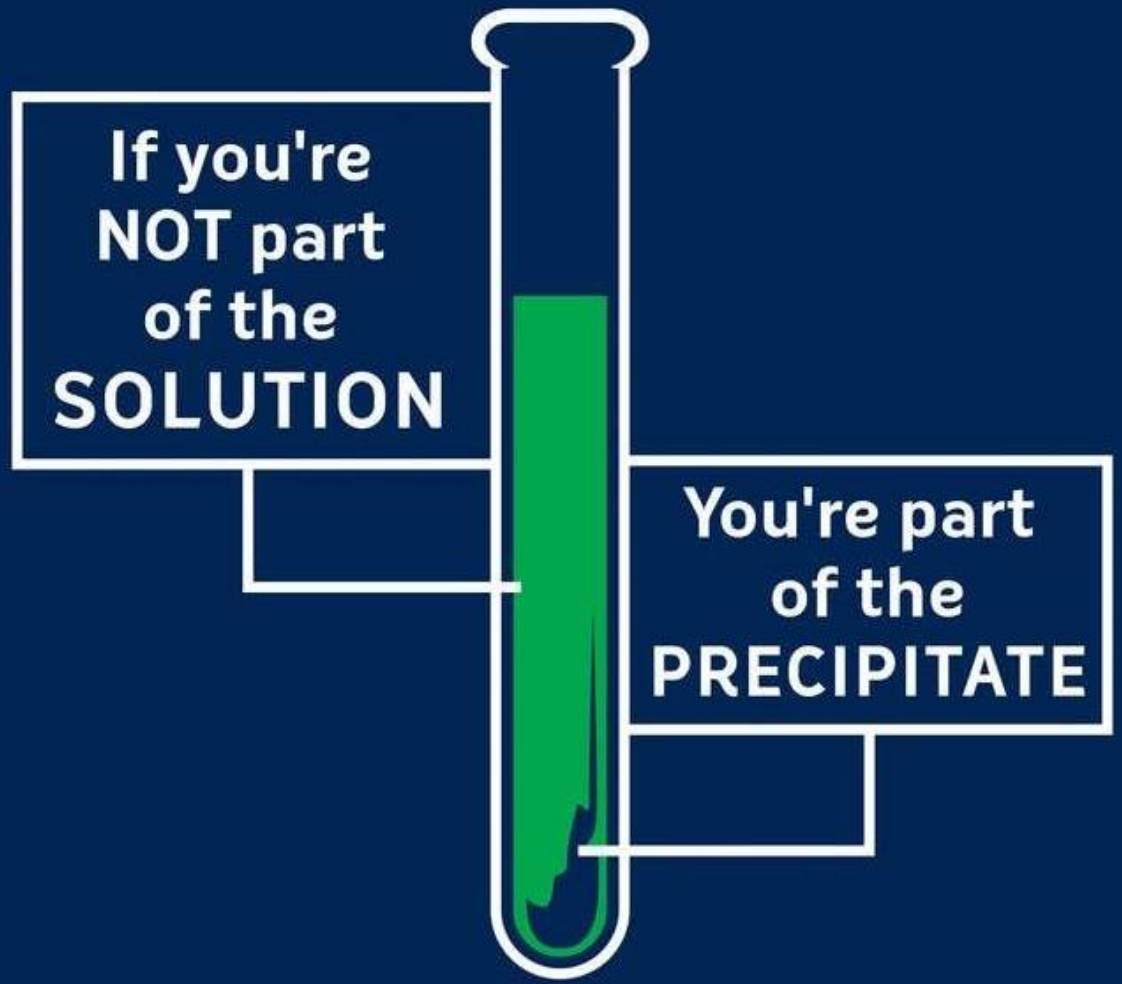
Kristallisation



Fällning



Kom ihåg…


If you're NOT part of the SOLUTION
You're part of the PRECIPITATE

Jämförelse

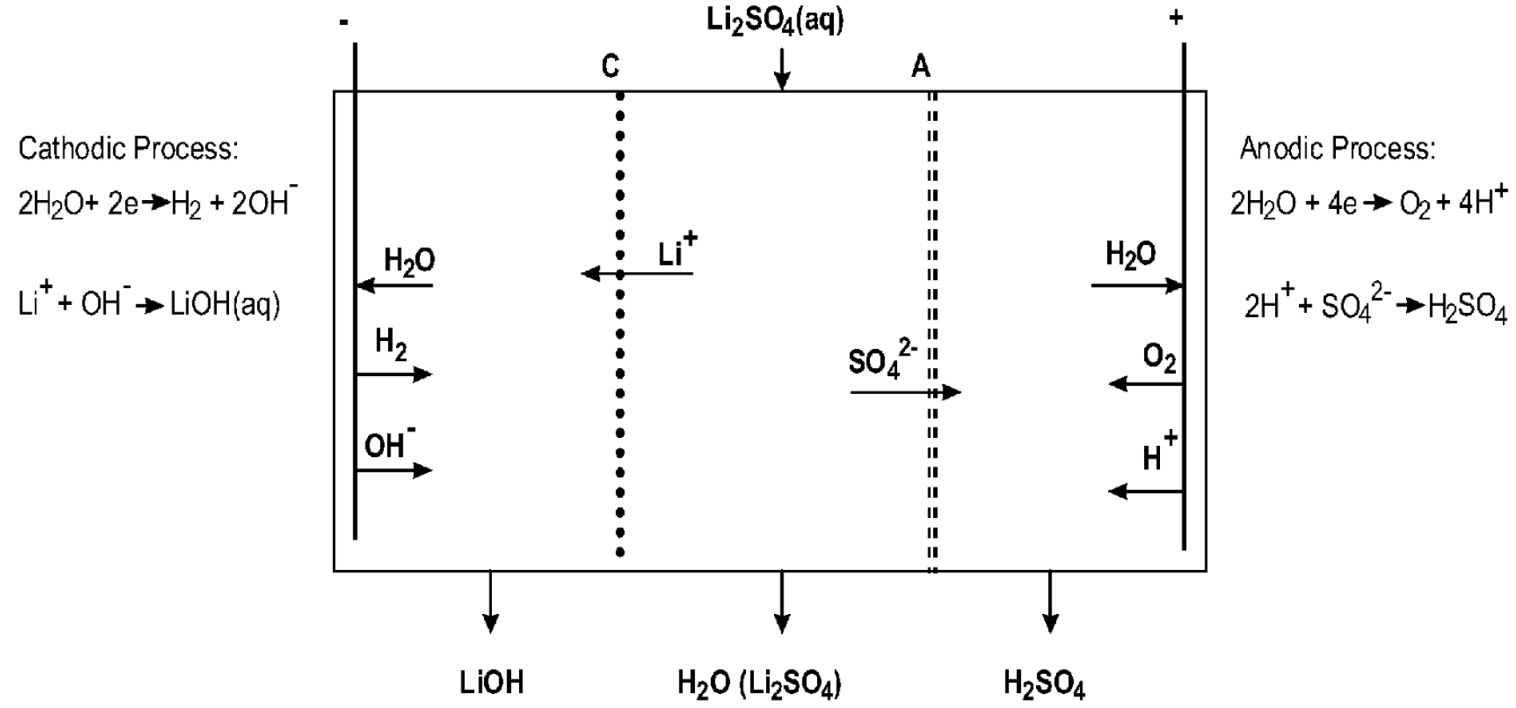
Kristallisation

- Ofta ren produkt
- Partikelstorlek och form beror på process
- Kristallin (det bildas kristaller)
- Långsam

Fällning

- Renhet beror på reaktion, ofta inte lite ren produkt som kristallisation
- Små partiklar
- Kan vara amorf
- Snabb

Membranelektrodialys av Li-sulfat



US2019/0136392 A1, BOURASSA et al. (43) Pub.Date: May 9,2019

Kombinerad pyro- och hydrometallurgi



Öppnar bättre möjligheter

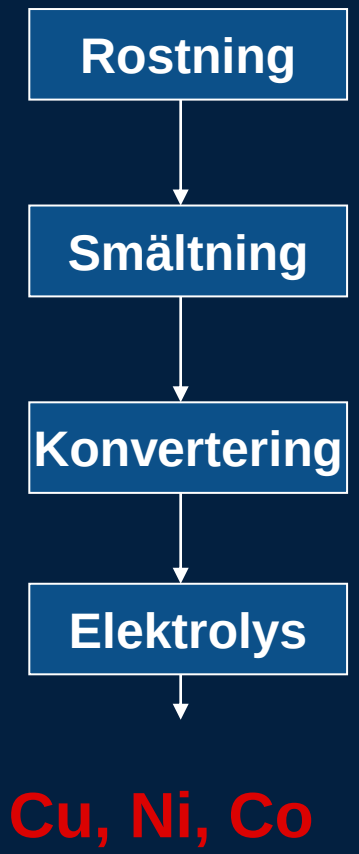
Tänk kaffe eller te!

Rostning → Lakning

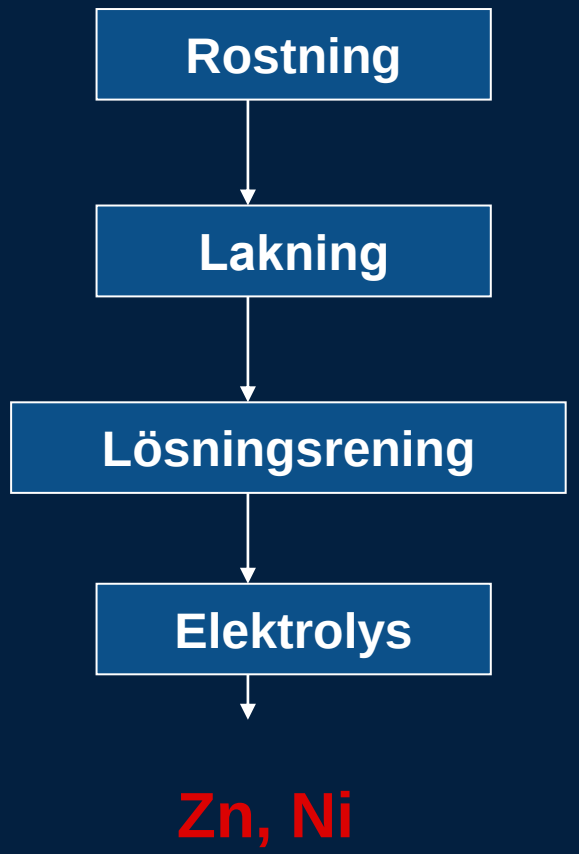
(inte metallurgisk rostning)

Anastasia Kazakova on Freepik

Framställningsvägar med både pyro och hydro processer



Cu, Ni, Co



Zn, Ni

Jämförelse hydro- och pyrometallurgi

	Hydrometallurgi	Pyrometallurgi
Materialhantering	Pumpning av slurries och lösningar	Flytande slagg och metall förflyttas i skänkar. Stora mängder gas (t.ex. med CO_2 and SO_2) och stoft behandlas i gasrening.
Sulfidiskt svavel	Blir elementärt svavel (S°), eller sulfat som i gips ($CaSO_4*2H_2O$).	Svaveldioxid (SO_2) som kan användas för produktion av svavelsyra (H_2SO_4).
Energiförbrukning	Ganska låg, goda förutsättningar för värmeåtervinning.	Hög vid användning av oxider, goda förutsättningar att återvinna värme från heta energirika gaser.
Krav på råmaterial	Komplex och lågvärdig malm kan behandlas.	Kräver ren och högvärdig malm.
Avfall	Finkorniga lakrester och fällningar, kan damma vid deponering.	Stabil slagg kan deponeras/användas. Problem kan ev. uppstå med gaser och stoft.
Ekonomi	Lämplig för småskalig produktion.	Lämplig för storskalig produktion.

Litium



Användningsområden för litiumprodukter

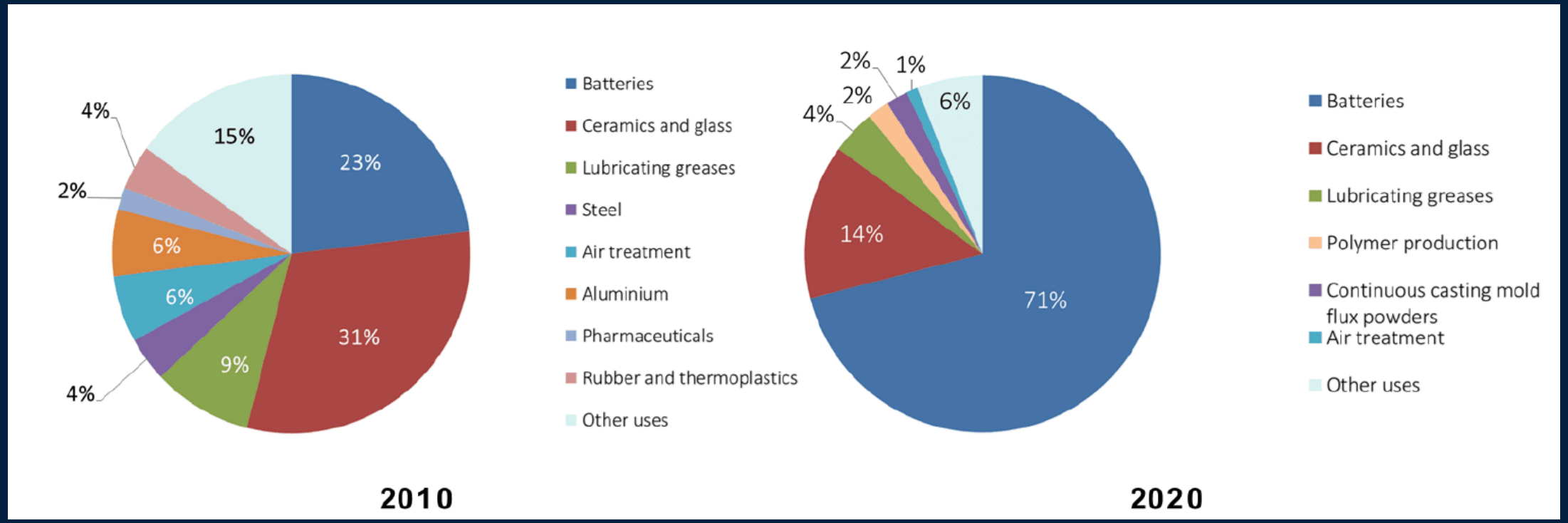


Litiumkoncentrat dvs malm som anrikats eller litiumkarbonat

- Glas, keramik
- Gjutpulver

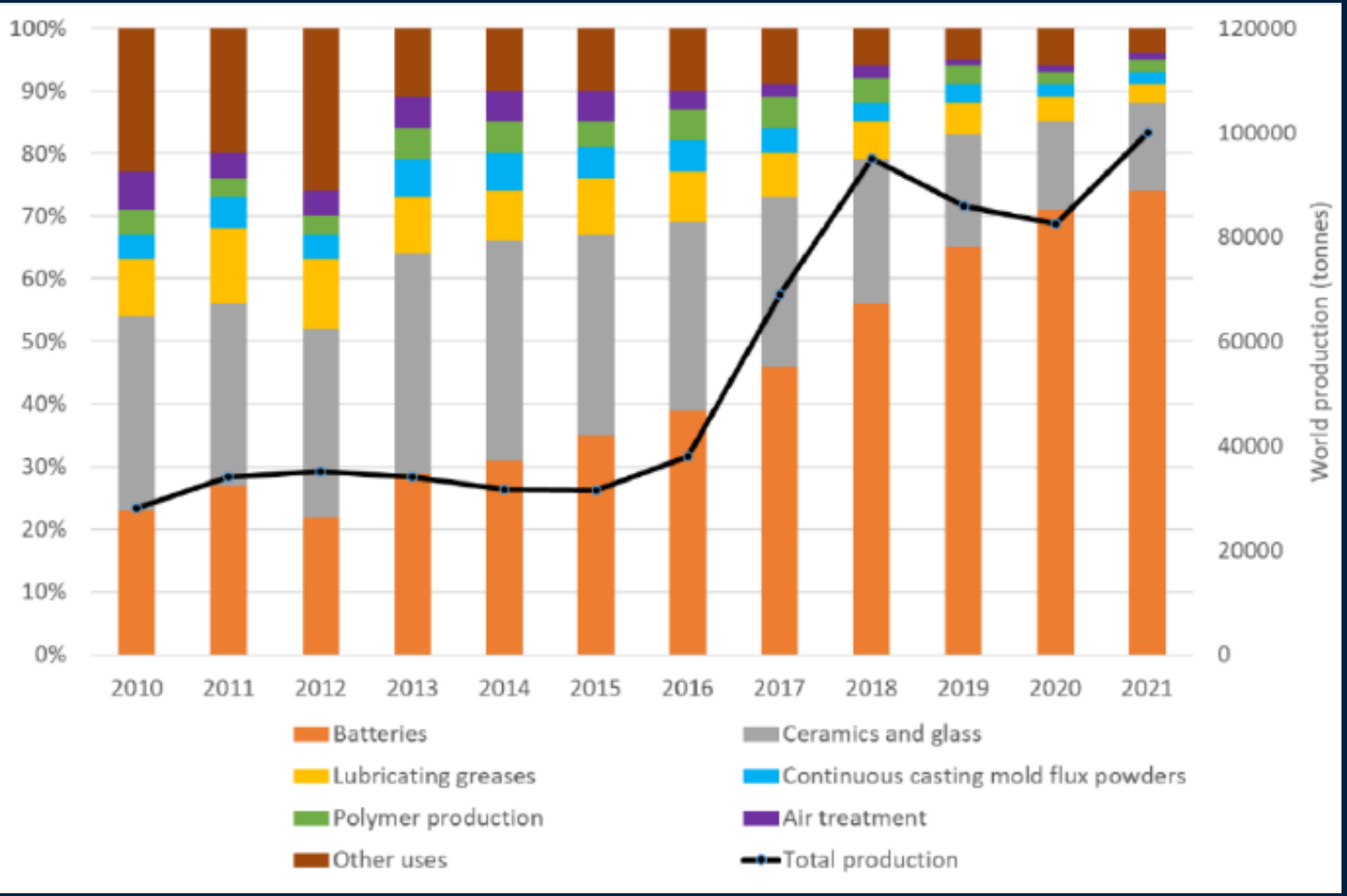
Sänker smältpunkten för glassmältan.

Användningsområden för litiumprodukter



- Ökad andel används för batterier
- Luftbehandling (air treament) främst avfuktning (LiCl, LiBr)

Litiumprodukter och totalproduktion



”Andra användningsområden”

- Elektronik
- Kärnkraft och kärnvapen
- Textilfärgning
- Cement
- Fyrverkeri
- Raketer
- Vattenbehandling
- Svetsning

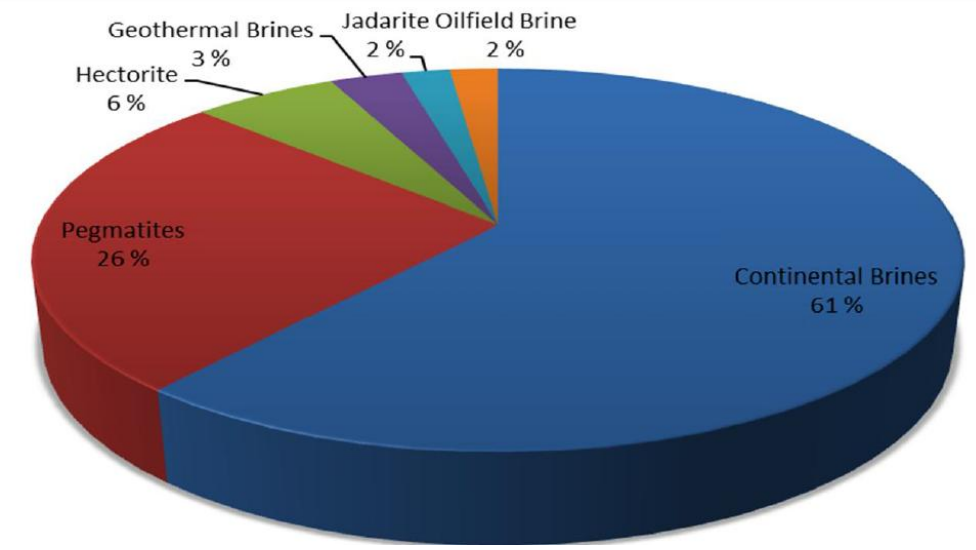
Andra element/ämnen ersätter Li-produkter, t.ex. i glas, keramik, fett.

Råmaterial för litiumutvinning

Spodumen – vanligaste mineralet för Li-utvinning
Li_2O halten i ett Li-koncentrat är c:a 6-7% vilket motsvarar 75-90% spodumen ($LiAlSi_2O_6$ or $Li_2O*Al_2O_3*4\ SiO_2$)

Principal commercial lithium minerals with composition[a].

Mineral	Formula	% Lithium content	
		Theoretical	Range in commercial minerals
Spodumene	$LiAlSi_2O_6$ or $Li_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 4SiO_2$	3.73	1.9–3.3
Lepidolite	$LiKAl_2F_2Si_3O_9$ or $LiF \cdot KF \cdot Al_2O_3 \cdot 3SiO_2$	3.56	1.4–1.9
Amblygonite	$LiAlFPO_4$ or $2LiF \cdot Al_2O_3 \cdot P_2O_5$	4.74	3.5–4.2
Triphylite	$LiFePO_4$ or $Li_2O \cdot 2FeO \cdot P_2O_5$	4.40	2.5–3.8
Petalite	$LiAlSi_4O_{10}$ or $Li_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 8SiO_2$	2.27	1.6–2.21
Bikitaite	$LiAlSi_2O_6 \cdot H_2O$	3.28	1.35–1.7
Eucryptite	$LiAlSiO_4$	5.53	2.34–3.3
Montebrasite	$Li_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$	3.93	0.9–1.8
Jadarite	$LiNaSiB_3O_7(OH)$	3.39	0.096–0.1
Zinnwaldite	$LiKFeAl_2F_2Si_3O_{10}$ or $LiF \cdot KF \cdot FeO \cdot Al_2O_3 \cdot 3SiO_2$	1.7	1.21–1.3
Hectorite	$Na_{0.3}(Mg,Li)_3Si_4O_{10}(F,OH)_2$	0.56	0.36
Zabuyelite	Li_2CO_3	18.75	–



https://www.keliber.fi/site/assets/files/1640/keliber-oy-prefeasibility-study-final-2016-14-03.pdf

Extraction of lithium from primary and secondary sources by pre-treatment, leaching and separation: A comprehensive review , Hydrometallurgy 150 (2014) 192–208

Litiumexperiment



Litiumframställning

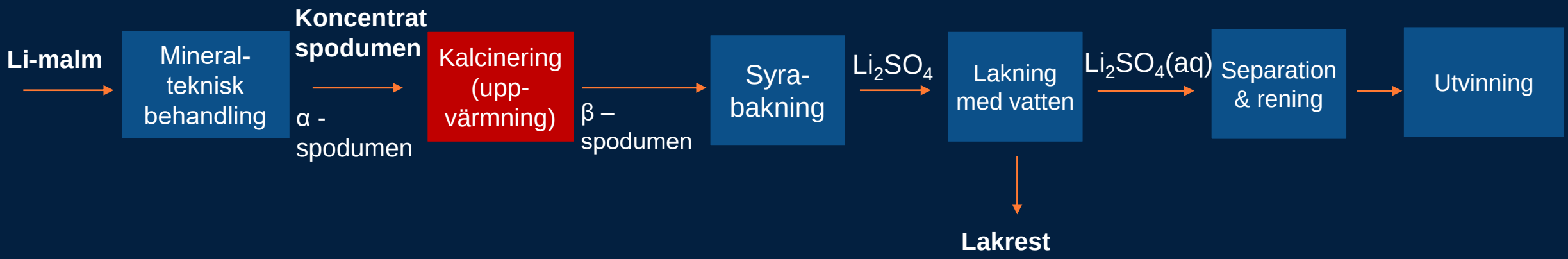






I ett projekt undersöktes Li-utvinning från spodumenkoncentrat med olika förbehandlingar (i detta fall uppvärmning)

Utvinning av litium från spodumenmalm

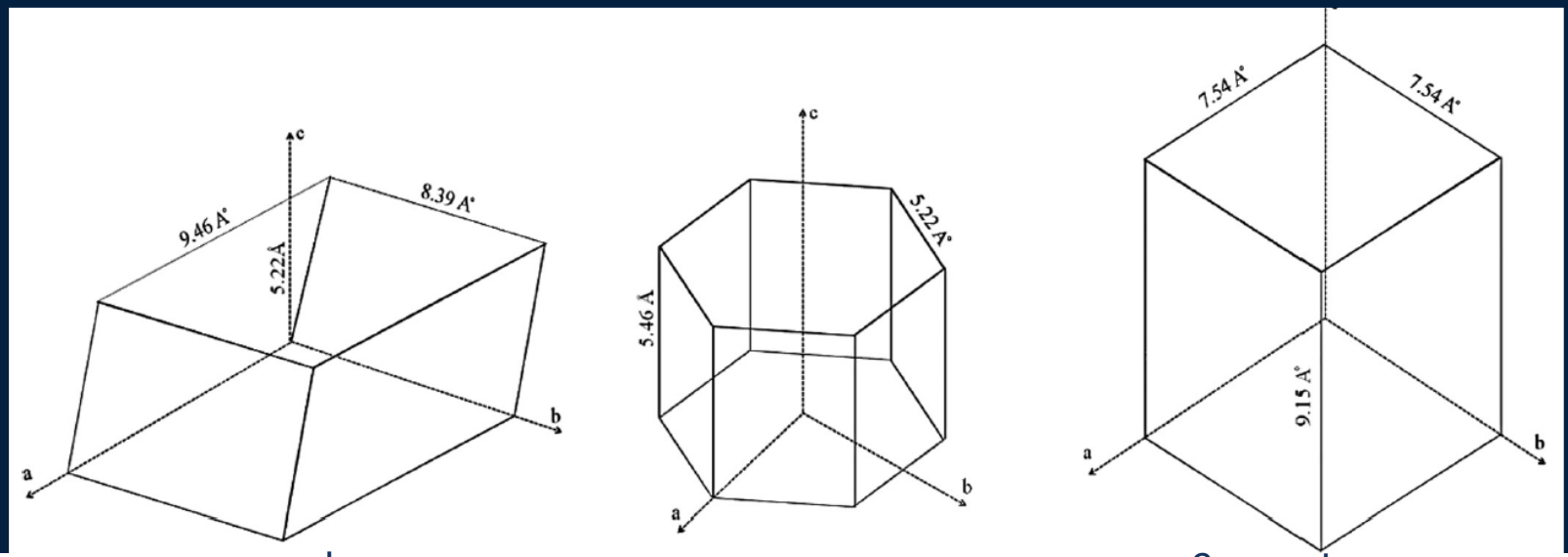


$$\beta\text{-}\ Li_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 4SiO_{2(s)} + H_2SO_{4(conc)} \rightarrow Li_2SO_{4(s)} + Al_2O_3 \cdot 4SiO_{2(s)} + H_2O_{(g}$$

Kalcinering – det sker en fasomvandling

- Spodumen kan beskrivas med kemiska formeln $Li_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 4SiO_2$
- Den kan finnas som olika kristallstrukturer, i malmen som finns α-$Li_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 4SiO_2(s)$ med låg porositet
- Vid värmebehandling, 1000-1100˚C, omvandlas α-spodumen till β-spodumen
- Detta underlättar lakning av Li

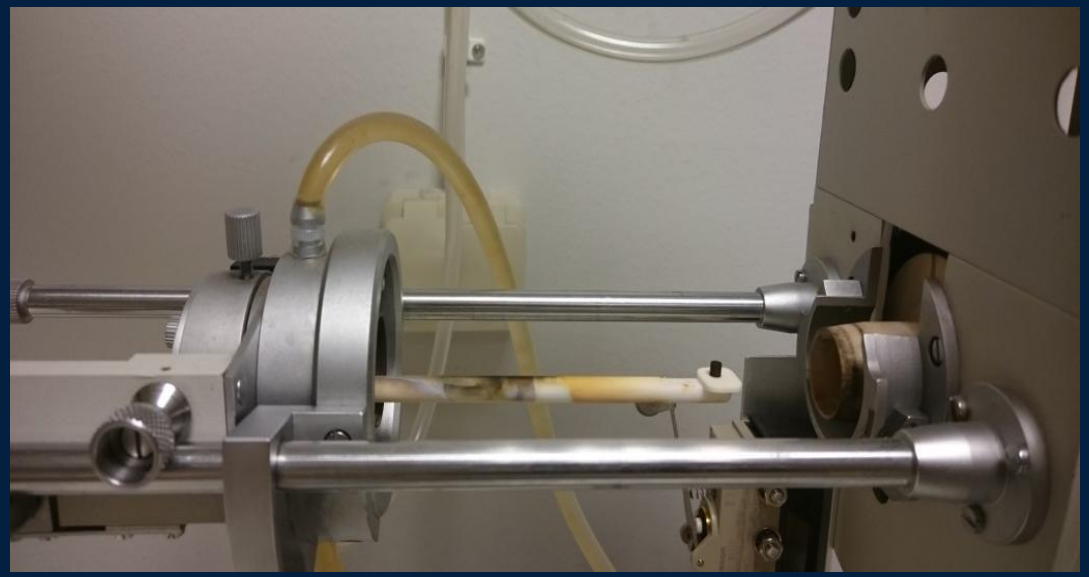
$\alpha\text{-}Li_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 4SiO_{2(s)} \rightarrow \beta\text{-}Li_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 4SiO_{2(s)}$

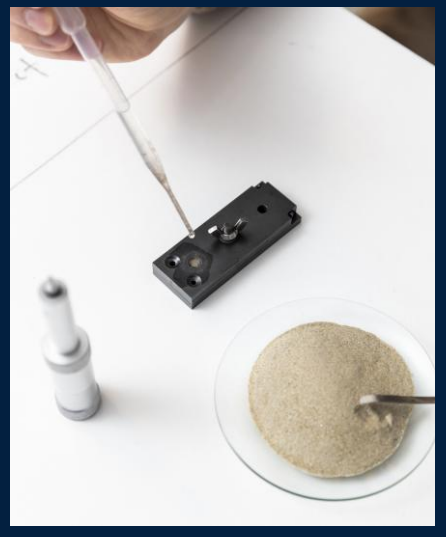


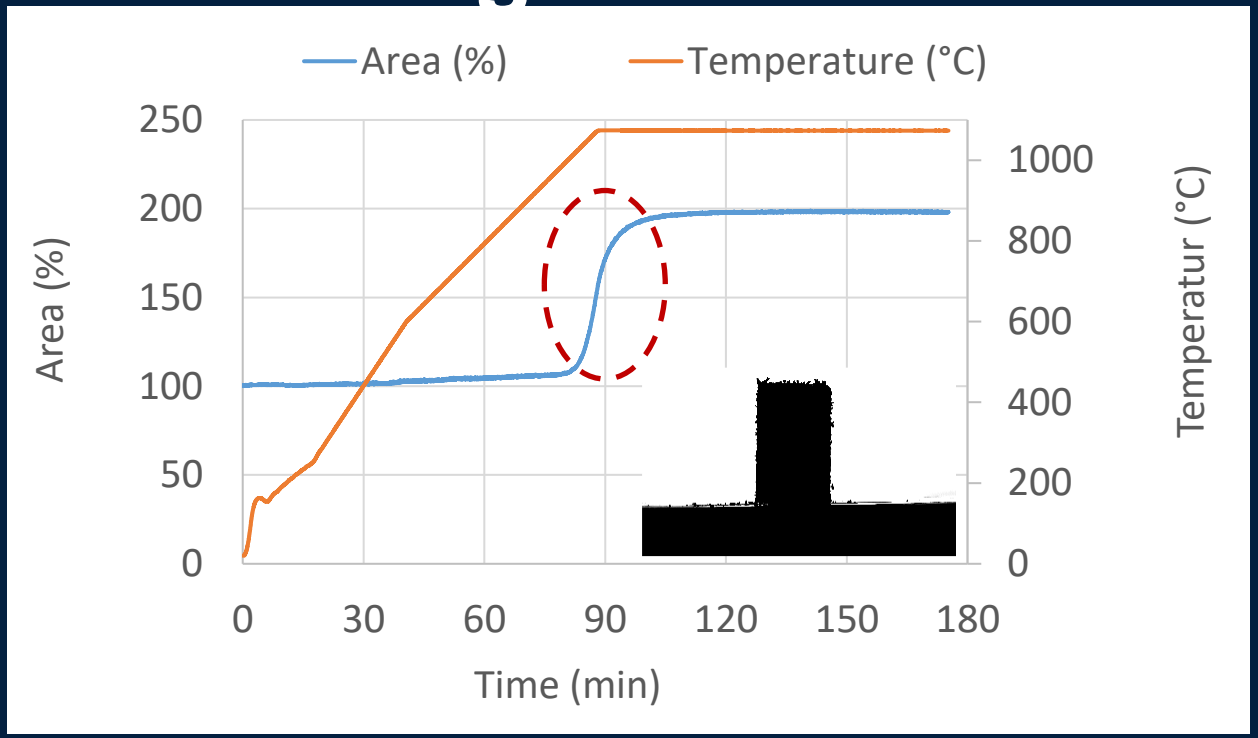
α -spodumen

β -spodumen

Volymförändring under kalcinering



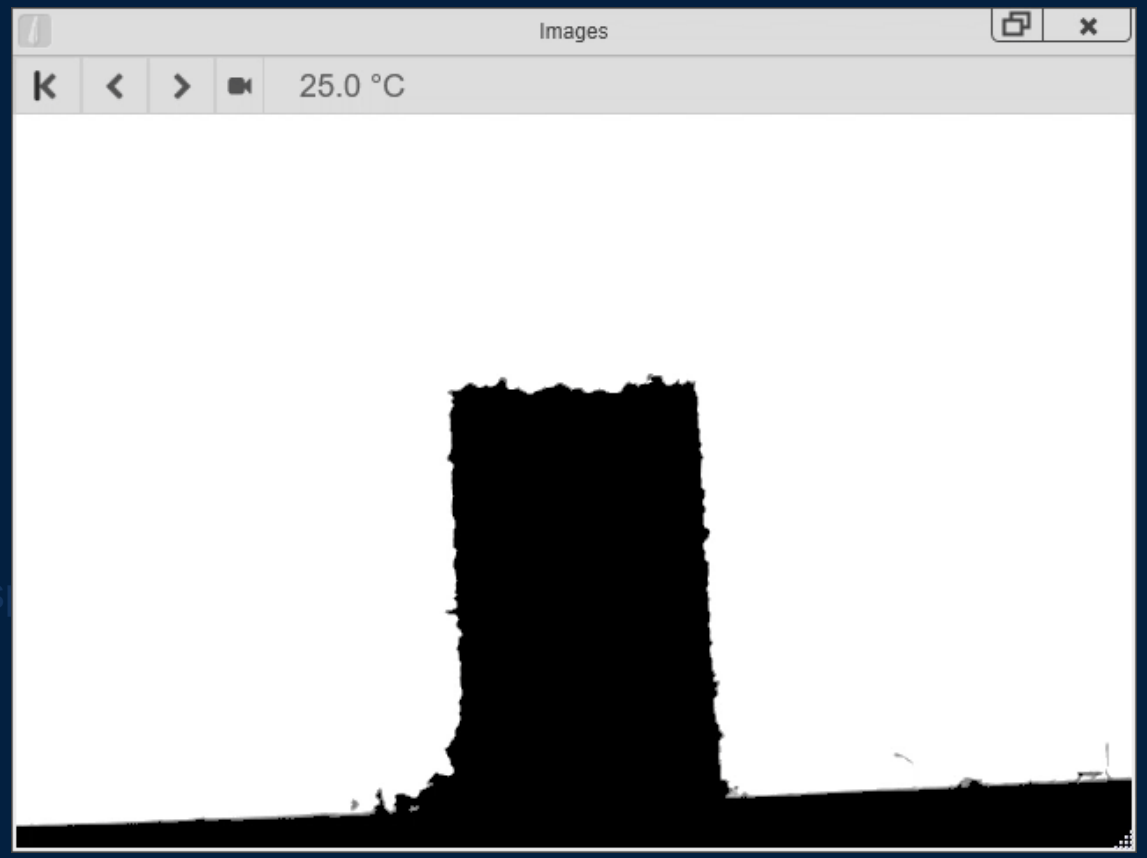




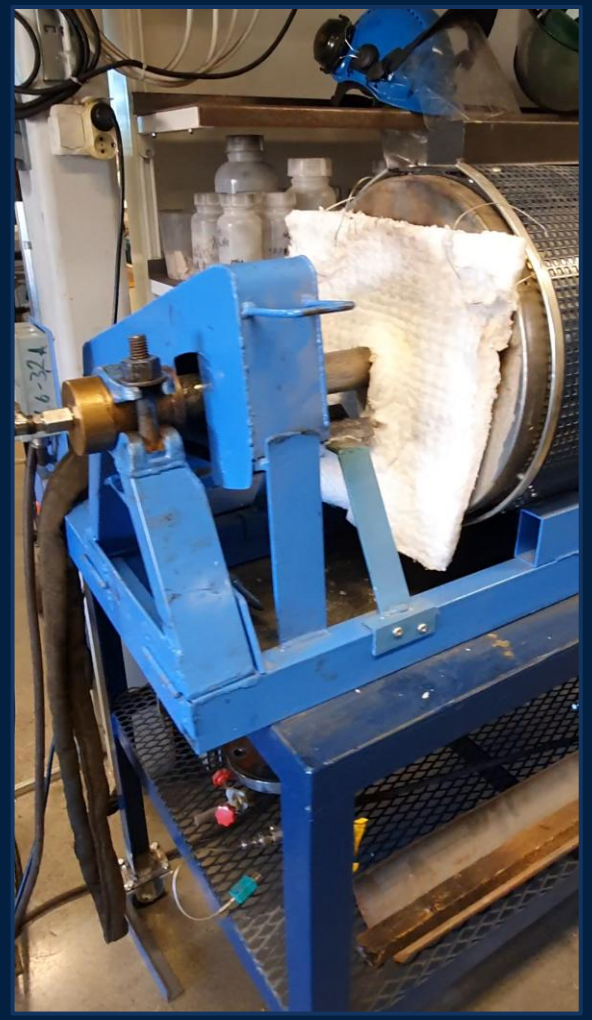
Volymökningen

- **startar vid c:a 1000 ℃ då α-spodumen omvandlas till β-spodumen.**
- **är proportionell mot fasomvandlingen och beror av andelen spodumen i koncentratet**
- **Sintring (ihopsmältning) kan bromsa volymökningen, därför görs kalcinering i roterugn eller fluidiserad bädd**

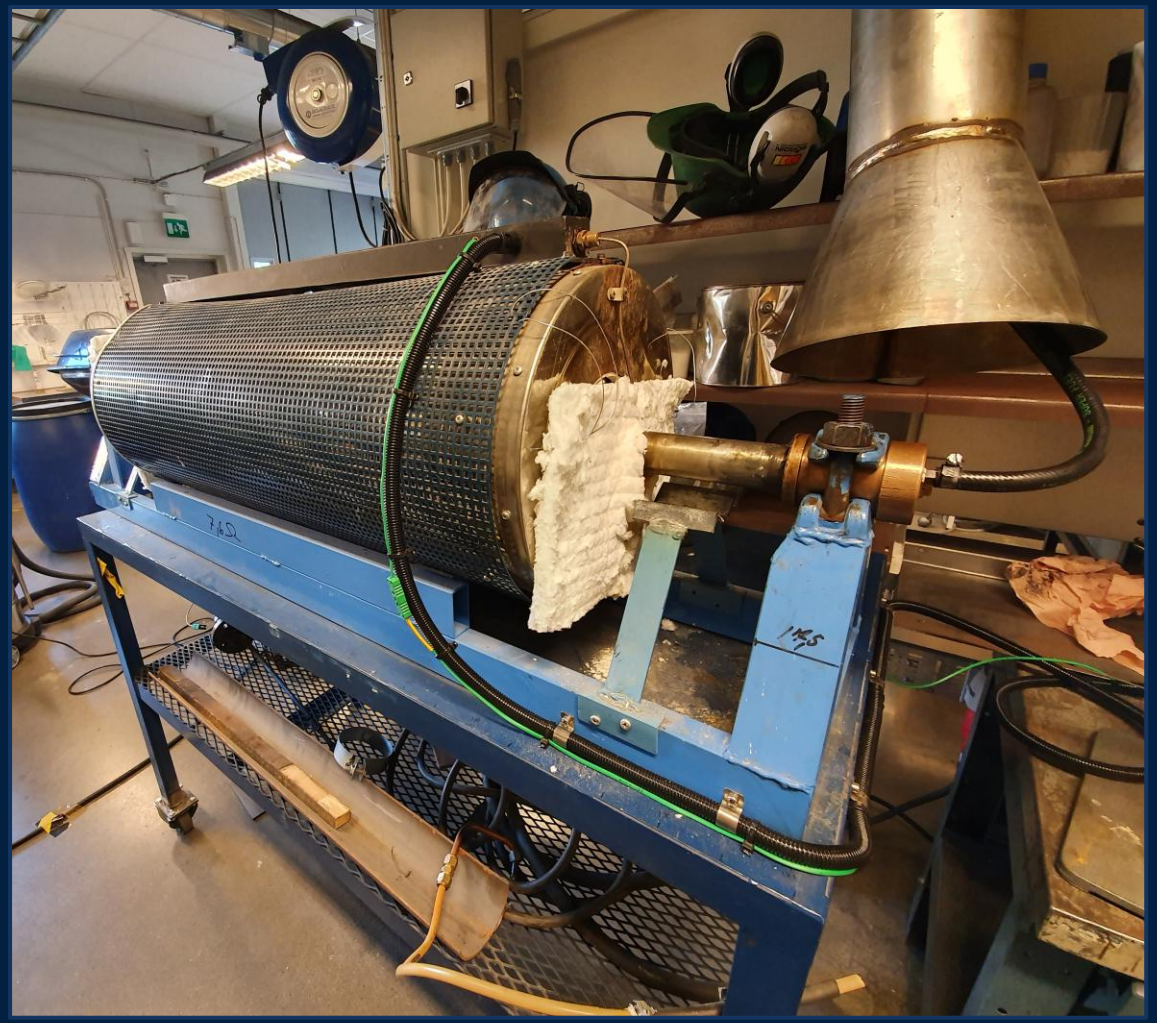
Spodumen



KALCINERING I ROTERUGN

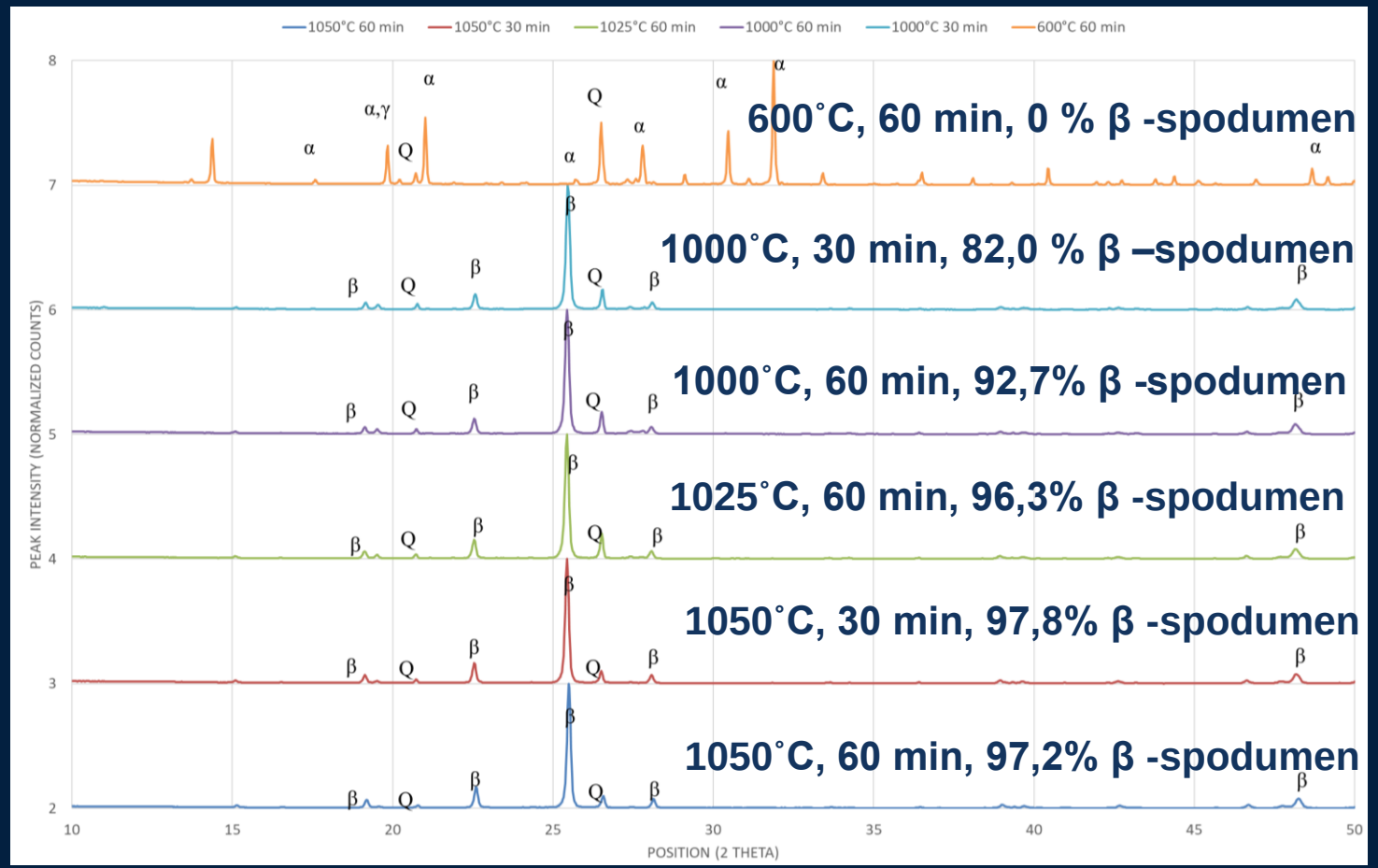






Olika råmaterial behandlas och utvärderas för optimal temperatur och Li-utbyte

Efter kalcinering - Analys med röntgendiffraktion

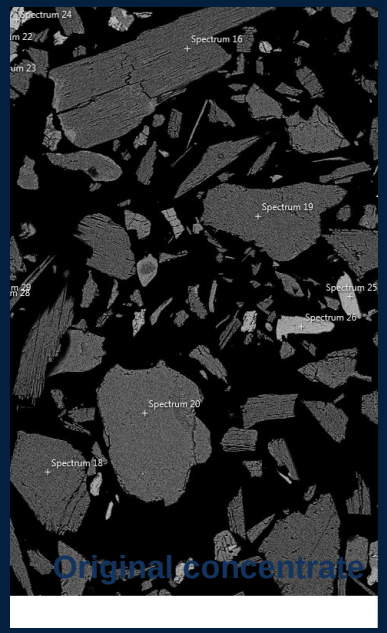


Hur stor del utgörs av β-spodumen?

Kan kvantifieras med en speciell utvärderings-metod.

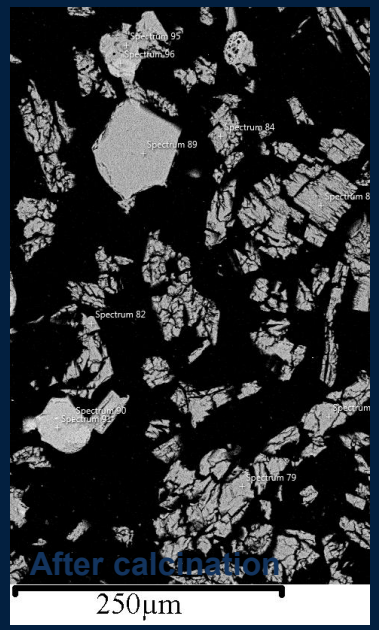
Li-utvinning från spodumen

Vad händer med råmaterialet?



Koncentrat med α-spodumene (α-$Li_2O{\cdot}Al_2O_3{\cdot}4SiO_2(s)$)

Kalcinering i roterugn vid 1000-1100°C

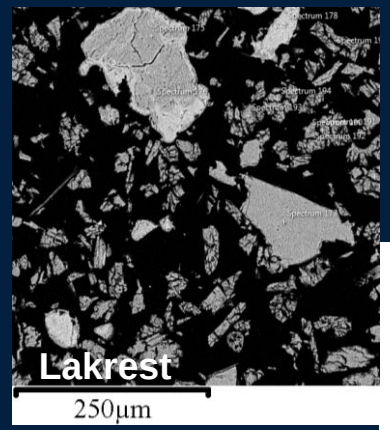


Koncentrat med β -spodumen (β -$Li_2O{\cdot}Al_2O_3{\cdot}4SiO_2(s)$)

Bakning i H_2SO_4 och vattenlakning



Li_2SO_4 & föroreningar



Rening och överföring till önskad produkt.

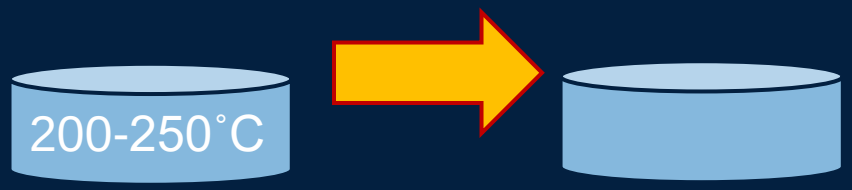


Efter kalcinering



Syrabakning

Konc. H_2SO_4



β –spodumen Litiumsulfat

$$\beta\text{-}\ Li_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 4SiO_{2(s)} + H_2SO_{4(conc)} \rightarrow Li_2SO_{4(s)} + Al_2O_3 \cdot 4SiO_{2(s)} + H_2O_{(g}$$

Utvinning av litium från β –spodumen

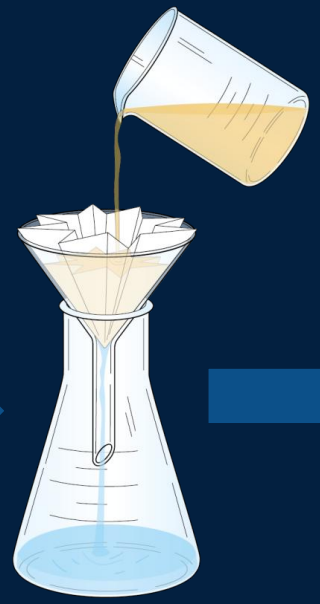
Konc. H_2SO_4

Vatten

200-250˚C

β –spodumen

Li_2SO_4



Li_2SO_4 (aq)

Rening av lösningen från joner av t.ex. Fe, Mg, Ca t.ex. genom att stegvis höja pH och fälla

- $Fe(OH)_3$
- $Ca(OH)_2$
- $Mg(OH)_2$

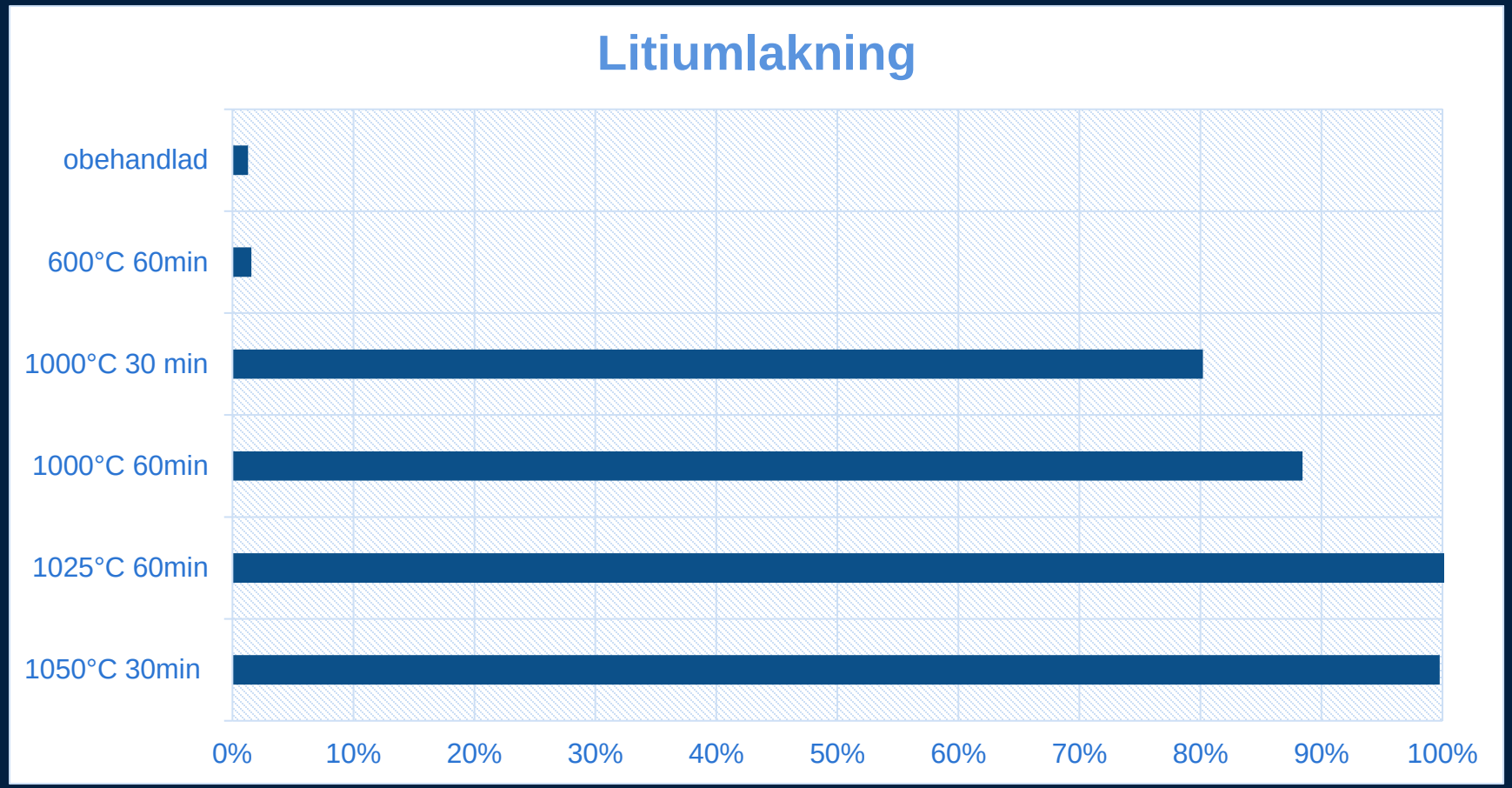
Fällning eller kristallisation av önskad Li-förening t.ex.

litiumkarbonat (Li_2CO_3)

litiumhydroxid (LiOH)

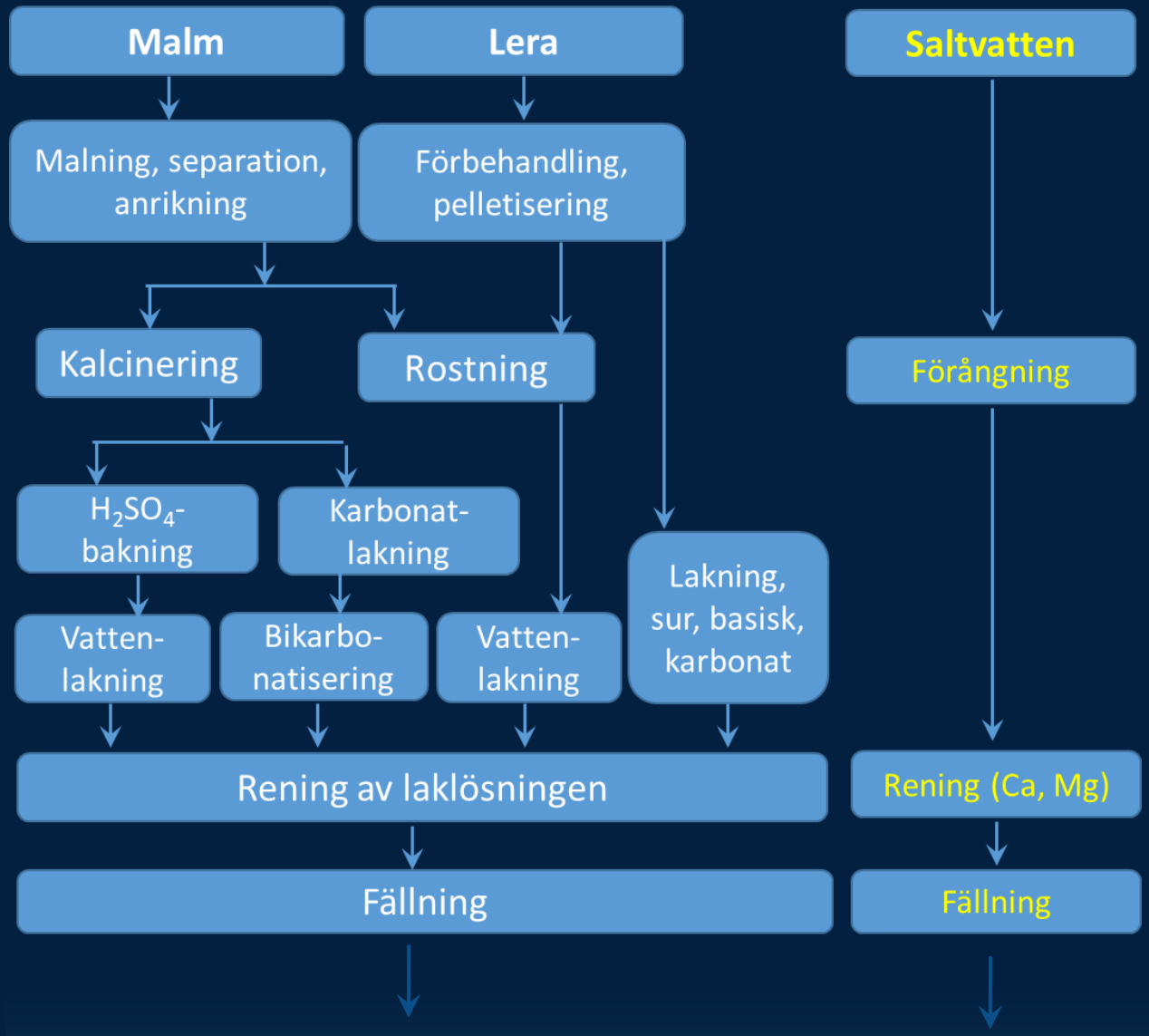
litiumfosfat (Li_3PO_4)

Resultat labb



Riktiga processexempel





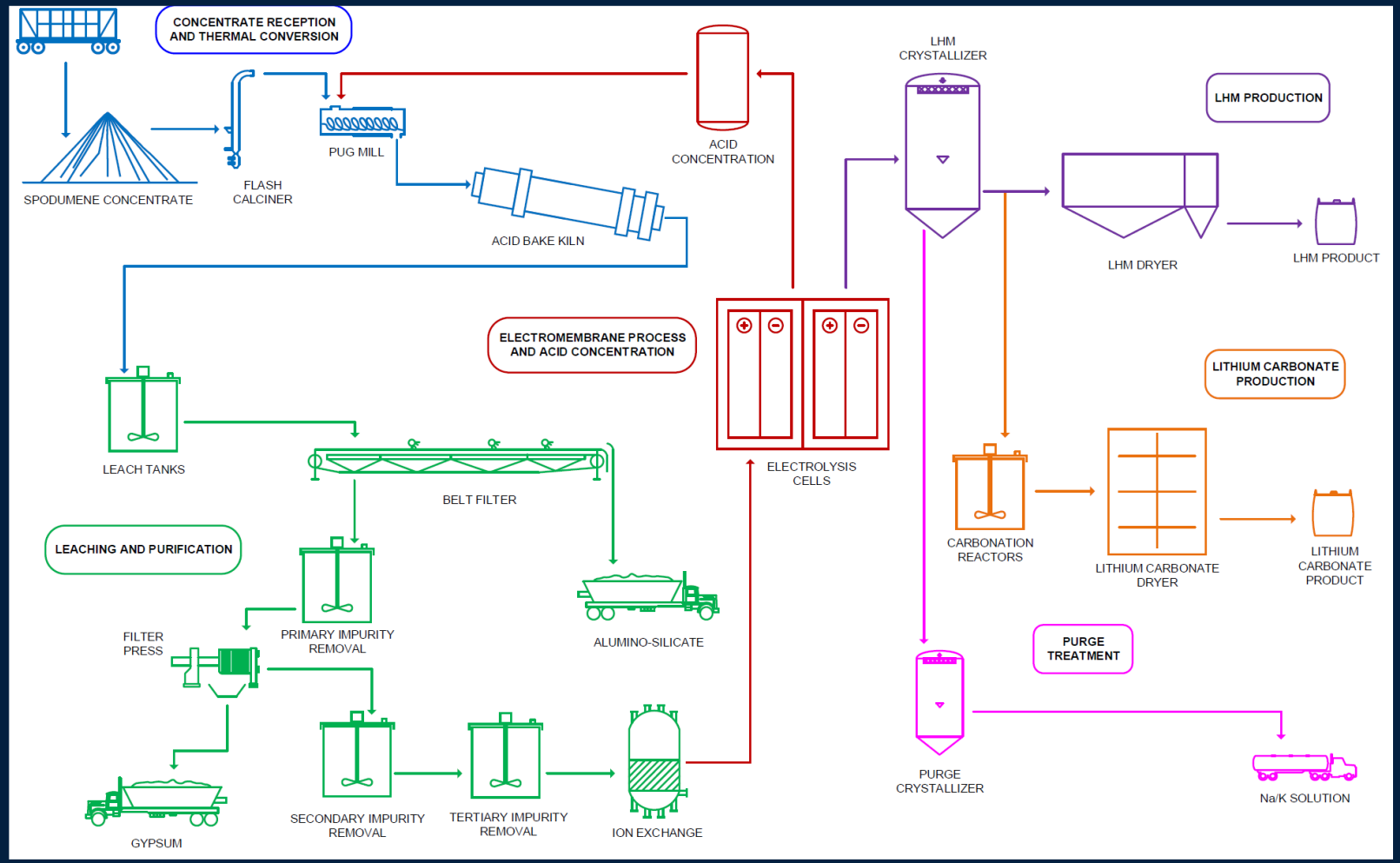
Produkter LiOH, Li_2CO_3, LiCl

Li utvinning från primära råmaterial

- Saltlösning jämfört med malmkoncentrat
  - 30-40% lägre produktionskostnad
  - Föroreningar
- Vanligast med Li- utvinning via svavelsyrabakning och vattenlakning

LULEÅ UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

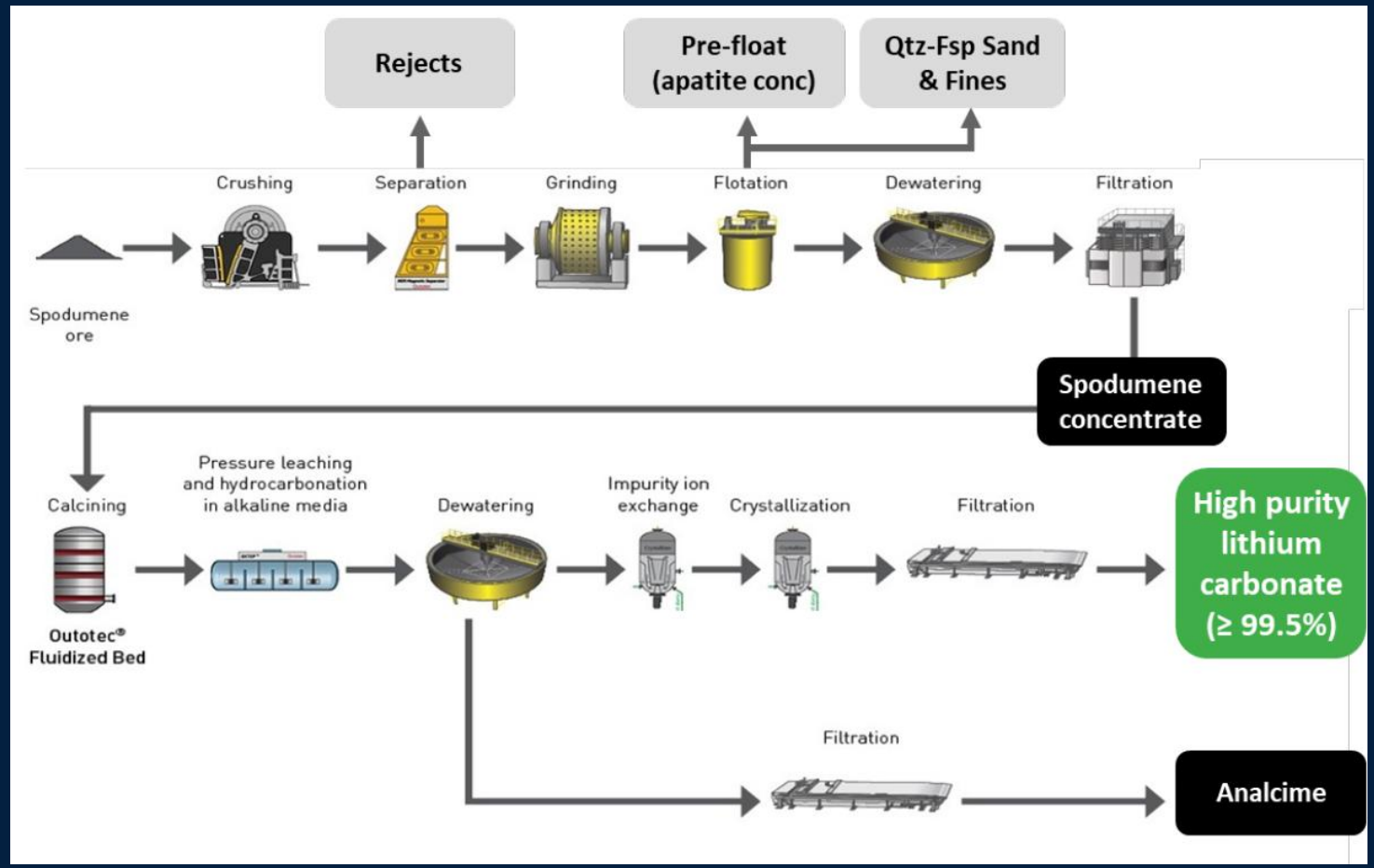
Exempel på processflöde via syralakning



- Kalcinering till β-spodumen
- Svavelsyralakning ger Li_2SO_4
- Vattenlakning
- Rening av laklösning, i flera steg (fällning, jonbyte)
- Elektrolys av Li_2SO_4 till LiOH (katodlösning) & H_2SO_4 (anodlösning)
- Kristallisation av LiOH

Nemaska's process

Exempel på processflöde via trycklakning, en variant av Kelibers process

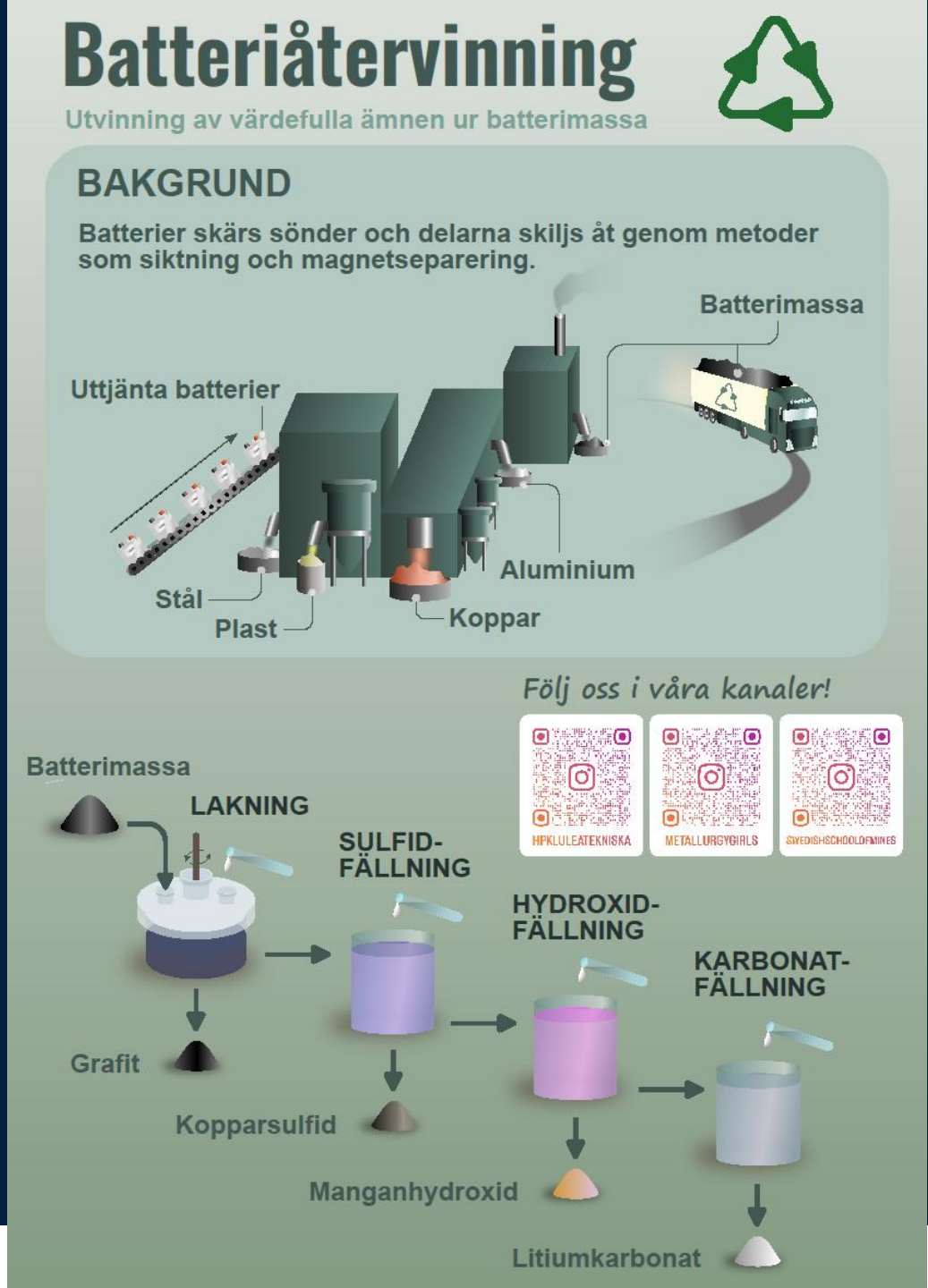


- **Mekanisk sönderdelning och separation, koncentrering**
- **Överföring av α- to β-spodumen i roterugn eller fluidiserad bädd**
- **Hydrometallurgisk process**
  - Trycklakning av β- spodumen i alkalisk miljö
  - Lösningsrening (jonbyte)
  - Fällning av Li_2CO_3

http://mb.cision.com/Public/14755/2547948/b83a99f0255413fe.pdf

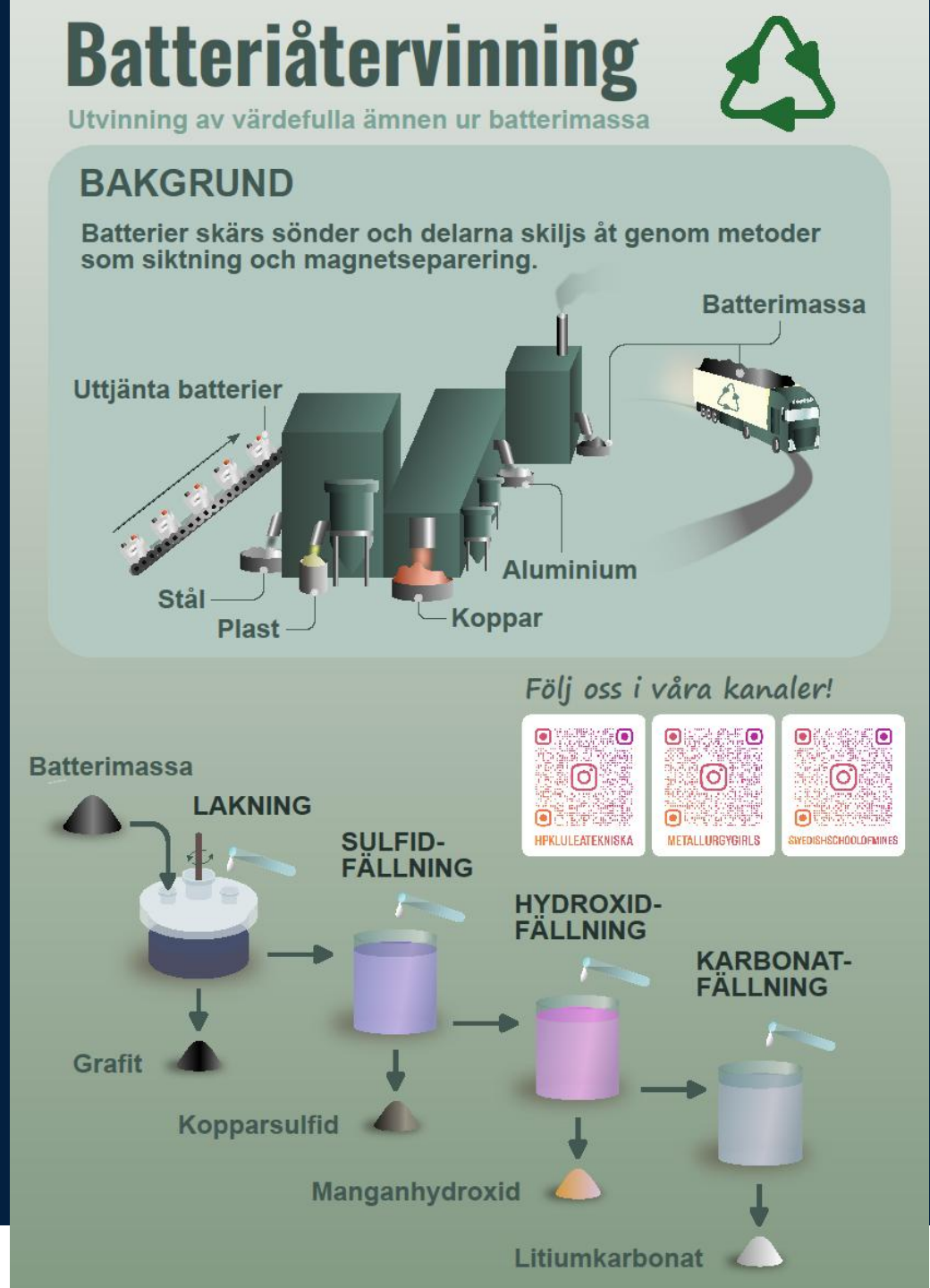
Batteriåtervinning

- En stor del av metallurgi är återvinning
- Prata även om mobile!
- Vilka svårigheter med återvinning av batterier
  - Tex byte av batteri i mobil
  - Ingen bestämd batterikemi inom samma batterikemi
  - Olika “batterikemier”
    - NMC (Ni, Mn, Co)
    - Lithium iron phosphate **($LiFePO_4$)**



Batteriåtervinning

- En stor del av metallurgi är återvinning
- Prata även om mobile!
- Vilka svårigheter med återvinning av batterier
  - Tex byte av batteri i mobil
  - Ingen bestämd batterikemi inom samma batterikemi
  - Olika “batterikemier”
    - NMC (Ni, Mn, Co)
    - Lithium iron phosphate (**$LiFePO_4$**)




LULEÅ
UNIVERSITY
OF TECHNOLOGY

såhär fällde jag som fosfat, blev ca 84% Li-utbyte. tror inte den behöver stå över natten, det gjorde jag bara för att säkerställa jämvikt

Ideer

- Spodumen-Laborationen
  - Film, Bilder och data
  - Kan beräkna utifrån riktigt exempel

Fällning som rening och eller skapande av product

- Spodumenlakningen
  - Fe, Al, Li
- Batterimetaller
  - Cu, Mn, Li
- Li-saltlösning
  - Na, Cl, Li

Fällning

Batterimetaller, spodumenlakrening

- Cu, Mn, Li (batteri)
- Fe, Li (spodumen)

Fällningsreagens

- (Na)OH
- $(Na)CO_3$

Antingen fälla med att addera “duttar” eller ta OH först och sedan överskott av CO3 för Li. Filtrera efter varje fällning, torkning, vägning för varje fällning

Fällningsfärg:

Mn, Fe – Brun

Cu – Blå

Li – Vit

Saltlösning

- Li, Cl, (Na)

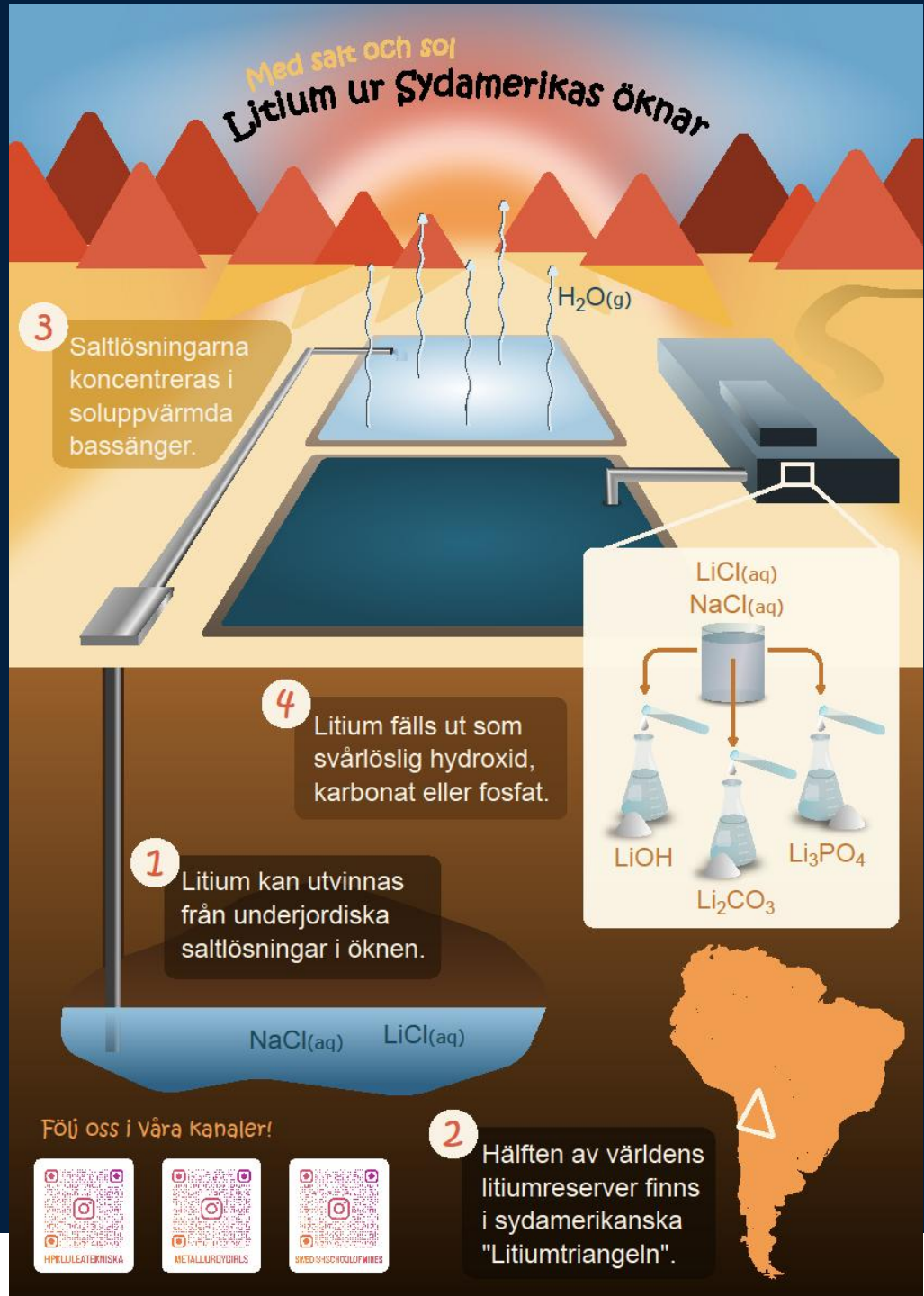
Testa bästa fällningsreagens

- $(Na)CO_3$
- (Na)OH
- H_3PO_4
- Avdunstning

Filtrering, torkning, vägning, kolla lågfärg för renhetsgrad

Diskutera vilken som är bäst: mest Li i product, separation, miljö, energi mm

Lakrest


Med salt och sol
Litium ur Sydamerikas öknar
$H_2O_{(g)}$
3
Saltlösningarna koncentreras i soluppvärmda bassänger.
$LiCl_{(aq)}$
$NaCl_{(aq)}$
4
Litium fälls ut som svårlöslig hydroxid, karbonat eller fosfat.
LiOH
Li_3PO_4
Li_2CO_3
1
Litium kan utvinnas från underjordiska saltlösningar i öknen.
$NaCl_{(aq)}$
$LiCl_{(aq)}$
Följ oss i våra kanaler!
2
Hälften av världens litiumreserver finns i sydamerikanska "Litiumtriangeln".

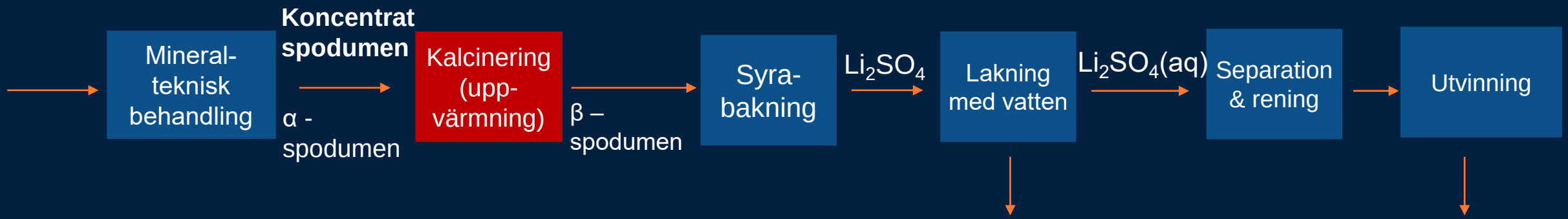
såhär fällde jag som fosfat, blev ca 84% Li-utbyte. tror inte den behöver stå över natten, det gjorde jag bara för att säkerställa jämvikt

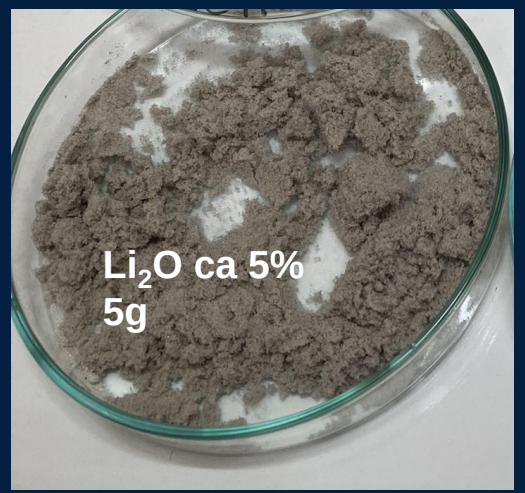
Ideer

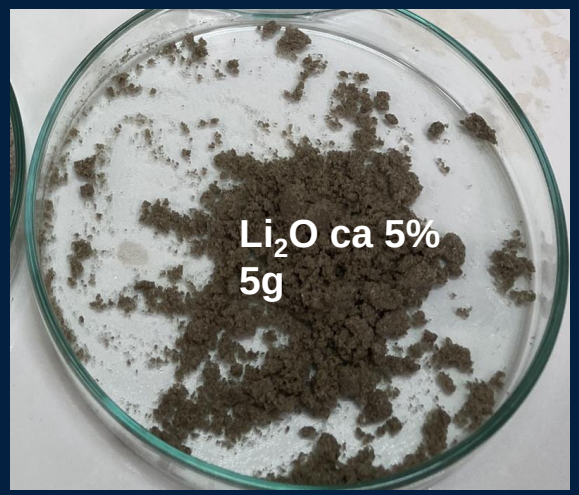
- såhär fällde jag som fosfat, blev ca 84% Li-utbyte. tror inte den behöver stå över natten, det gjorde jag bara för att säkerställa jämvikt

Phosphate precipitation was used for Li recovery by adding 20 cm^3 of 85% H_3PO_4 to the filtrate upon Mn recovery, and the pH was then adjusted to 12.5 by adding 5 M NaOH. The solution was heated to 50 °C and agitated for three hours to promote lithium phosphate (Li_3PO_4) precipitation and allowed to cool down to 20 °C overnight before filtration. All

Flödesschema

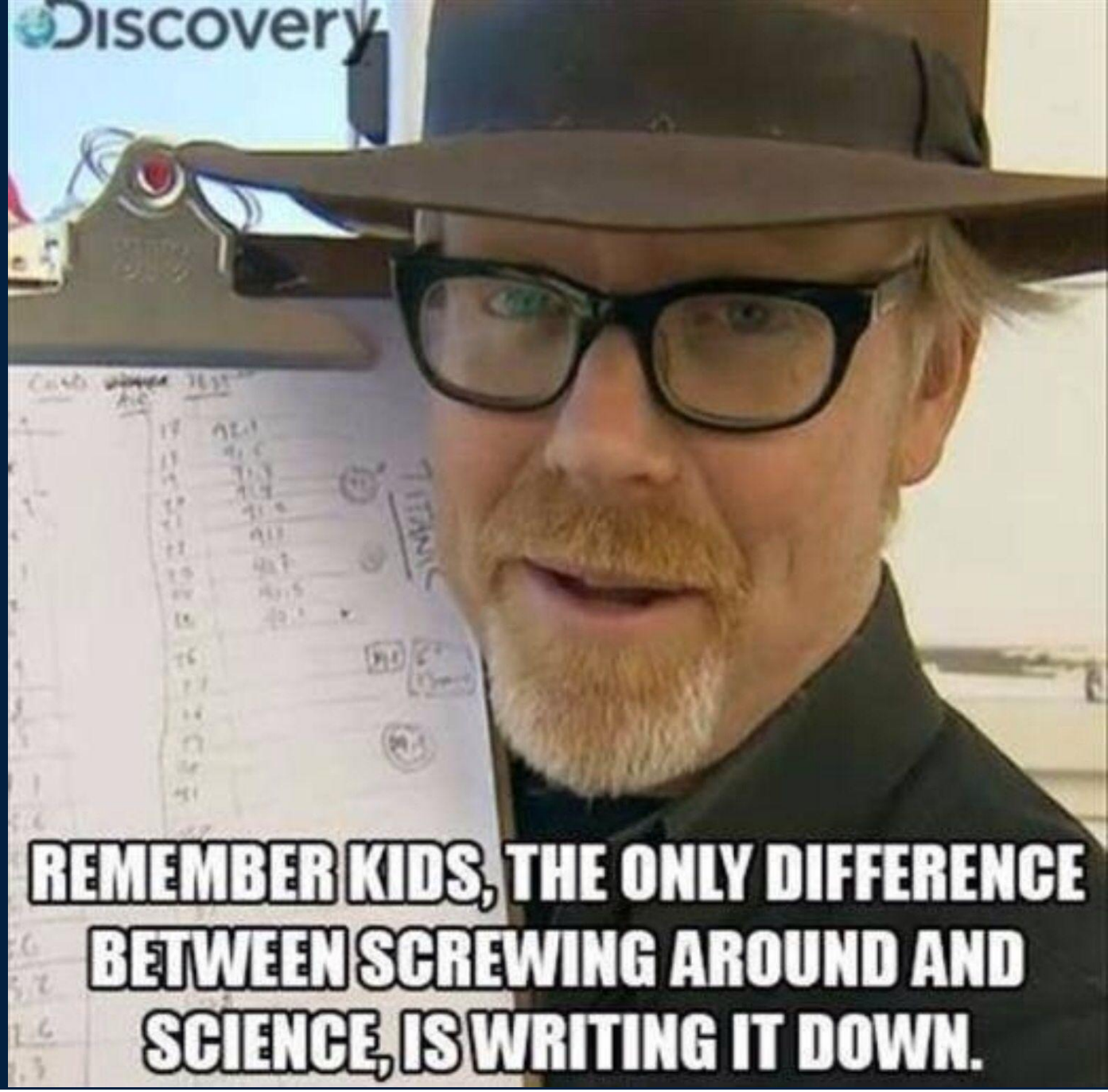








Forskning


Discovery
REMEMBER KIDS, THE ONLY DIFFERENCE BETWEEN SCREWING AROUND AND SCIENCE, IS WRITING IT DOWN.

Ståltillverkning och slagg

- Slagg är skummet
  - Slagg renar stål
  - Skyddar mot luft
  - Består av oxider
  - Flyter på vatten pga densitet
- Metallen är vattnet
- Kanelen är det vi vill tillsätta I stålet



Hur göra för att få ner det?

- Sugrör, antingen direct ner eller blåsa ett hål I skummet