

LAPPEENRANNAN TEKNILLINEN YLIOPISTO
LUT SCHOOL OF ENGINEERING SCIENCES
KEMIANTEKNIKAN KOULUTUSOHJELMA

Kandidaatin tutkinnon opinnäytetyö

**Kalsiumuuttojen vertailu uutettaessa nikkeliä
sulfaattipitoisista liuoksista**

**Comparison of different calcium extractions in extracting
nickel from sulfate solutions**

Leo Bruk

Tarkastaja Eveliina Repo

Ohjaaja Eveliina Repo

TIIVISTELMÄ

Lappeenrannan teknillinen yliopisto
LUT School of Engineering Science
Kemiantekniikan koulutusohjelma

Leo Bruk

Kalsiumuuttojen vertailu uutettaessa nikkeliä sulfaattipitoisista liuoksista

Kandidaatintyö
Kevät 2018

39 Sivua, 33 kuvaa, 5 taulukkoa

Työn tarkastaja ja ohjaaja: TkT Eveliina Repo

Hakusanat: Uuttoliuos, kalsium, nikkeli, erotusmenetelmät

Kirjallisuustyön tavoitteena on vertailla nikkelisulfaatin käsittelyn kalsiumuuttovaiheen uuttoliuoksen eri vaihtoehtoja sekä löytämään optimaalisin kalsiumuuttoliuos ottaen huomioon prosessiolosuhteet, sekä uutettavat aineet prosessissa. Työssä esitellään ensiksi nikkelimarkkinoiden laajuutta, sen tärkeimpiä sovelluskohteita, sekä kalsiumin poiston merkitystä sovellutusalaakohtaisesti, jonka jälkeen kuvaillaan pääpiirteissään neste-nesteuutto johtuen sen laajasta käytöstä nikkelin ja kalsiumin erotuksessa.

Vertailtavien uuttotapojen kappaleessa esitellään viisi uuttoliuosta, D2EHPA, D2EHPA + Cyanex 272, V10, V10 + LIX84-IC ja V10 + Cyanex 301, sekä faasieroihin perustuva uuttosysteemi ATPS, jonka jälkeen vertailuosiossa vertaillaan esiteltyjä uuttotapoja muun muassa uutettavien aineiden, lämpötilan, happamuuden, tehon ja ympäristöystävällisyyden suhteen. Vertailuosion tietojen perusteella lopputuloksiin on koottu vertailussa optimaalisimmiksi uuttotavoiksi osoittautuneet vertailukohteet. Lopputulosten johtopäätökset on tehty parametrikaikaisesti. Optimoitaessa ympäristöystävällisyyttä V10 on laimeana karboksyylihappona mielekkäin vaihtoehto uuttoliukseksi. Prosessiolosuhteiden happamuutta optimoitaessa D2EHPA ja sitä sisältävät sekoitukset ovat paras vaihtoehto kalsiumuuton liuoksiksi pH-välillä 2-4. Jos pH:n arvo nousee yli arvon 4, V10 ja sitä sisältävät sekoitukset ovat optimaalisempia valintoja uuttoliuoksiksi johtuen niiden optimaalisimman selektiivisen uuton pH-välin arvosta, joka sijoittuu välille 3,5-6.

Sisällysluettelo

1	JOHDANTO	4
1.1	Abstract	4
2	NIKKELIMARKKINAT	6
2.1	Nikkeli teräksen seosaineena	7
2.2	Nikkeli akkuteollisuudessa	8
2.3	Muut merkittävät nikkelin sovellutuskohteet.....	9
2.4	Kalsiumin poiston merkitys sovellutusaloittain	9
2.4.1	Nikkelin puhtaus ruostumattomassa teräksessä	9
2.4.2	Nikkelin puhtaus akuissa	10
3	NESTE-NESTEUUTON ESITTELY	11
4	ERILAISET UUTTOLIUKOKSET	12
4.1	D2EHPA	12
4.2	D2EHPA + Cyanex 272.....	14
4.3	ATPS.....	19
4.4	V10.....	24
4.5	V10 + Cyanex 301	25
4.6	V10 + LIX84-IC	27
5	VERTAILUOSIO	31
5.1	Uuttautumisprosentit.....	31
5.2	Lämpötila	31
5.3	Happamuus.....	32
5.4	Faasisuhde	33
5.5	Teho	33
5.6	Ympäristöystävällisyys	34
5.7	Strippautuvuus	34
6	LOPPUTULOKSET JA JOHTOPÄÄTÖKSET	36
6.1	Keskustelu ja tutkimuksen jatkaminen	37
7	LÄHDELUETTELO.....	38

1 JOHDANTO

Nikkeli on käyttösovellutuskohteiltaan hyvin laajalti käytetty raaka-aine, jota käytetään useilla teollisuudenaloilla sekä kuluttajatuotteissa, esimerkiksi sähkökitaroiden kielissä, magneeteissa, ladattavissa paristoissa sekä metallien erikoisseoksissa. Vuonna 2017 maailmassa tuotettiin arviolta 2 250 000 tonnia nikkeliä ja sen hinta vaihteli välillä 9000-12000 Yhdysvaltain dollaria tuhatta kiloa kohden. [1] Tulevaisuudessa nikkelin merkitys raaka-aineena kasvaa sähköautojen yleistyessä johtuen sen käytöstä pidennettäessä esimerkiksi yleistyvien sähköautojen litiumioniakkujen käyttöikä [2], sekä sen osuudesta valmistettaessa ruostumatonta terästä, jonka käyttö rakennuselementtinä on lisääntymässä [3]. Nikkelin tuotantoprosessi on lueteltujen seikkojen valossa erittäin tärkeä prosessi niin taloudelliselta, kuin tieteelliseltä viitekehyseltään ja sen eri osa-alueiden tunteminen parantaa tuotantotuloksien optimointimahdollisuuksia. Tässä kirjallisuustyössä pyritään vertailemaan nikkelisulfaatin käsittelyn kalsiumuuttovaiheen uuttoliuoksen eri vaihtoehtoja sekä löytämään optimaalisin kalsiumuuttoliuos ottaen huomioon prosessiolosuhteet, sekä uutettavat aineet prosessissa.

Luvussa 2 esitellään nikkelimarkkinoiden laajuutta ja tärkeimpiä sovellutuskohteita nikkelille, sekä kuvaillaan nikkelin merkitys akku- ja terästeollisuudelle. Lisäksi luvussa kerrotaan perustelut nikkelin puhtauden optimoimiselle ottaen huomioon akku- ja terästeollisuuden segmenttien vaatimukset raaka-aineille. Luku 3 käsittelee neste-nesteuuton toimintaperiaatetta, sillä kyseessä on käytetyin yksikköprosessi nikkelin ja kalsiumin uuttamiseen. Luvussa 4 esitellään viisi eri kalsiumuuttoliuosta, sekä konsentraatioeroihin perustuva uuttosysteemi ATPS. Luvussa 5 vertaillaan eri optimoitavien parametrien näkökulmasta uuttotapojen eroja, jonka jälkeen lukuun 6 on tiivistetty lopputulokset ja johtopäätökset siitä, minkälaisiin olosuhteisiin tietty uuttoaine parhaiten soveltuu.

ABSTRACT

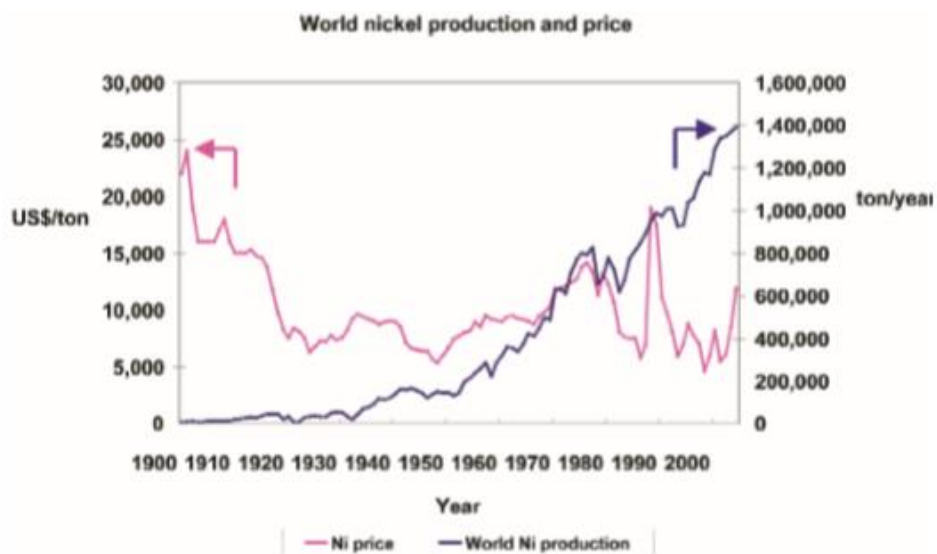
Nickel is a widely used raw material for its applications, and is used in many industries as well as consumer products, for example in electric guitar strings, magnets, rechargeable batteries, and special alloy metals. In the year 2017, global production of nickel reached an estimated 2 250 000 thousand kilograms and its price ranged between 9000-12000 US dollars per thousand kilograms. In the future the importance of nickel will grow for example due to its use in increasingly growing electric car industry as a battery life extender, and due to its share in the manufacturing stainless steel whose use as a building element is increasing. Based on the things listed above, nickel production process is very important process both economically and scientifically observing and knowing its different areas will improve optimization of production results. This literature review seeks to compare different

extraction solutions of extracting calcium in processing nickel sulfate, and to find the most optimal calcium extraction solution considering the process conditions and extractive substances in the process.

In the chapter 2 is presented the size of nickel market, most important application areas for nickel, and a depiction of the importance of nickel in the battery- and steel industry. Chapter 2 also contains arguments regarding the importance of optimization of purity of nickel in the battery- and steel industry. Operational principle of liquid-liquid extraction is presented in the chapter 3 due to its wide usage in the field of extracting nickel and calcium. Chapter 4 contains presentations of five different calcium extraction solutions, and one concentration difference-based extraction method, ATPS. Comparison between the presented extraction options is presented in the chapter 5. Chapter 6 contains results and conclusions on which presented extraction option the most suitable for specific process conditions.

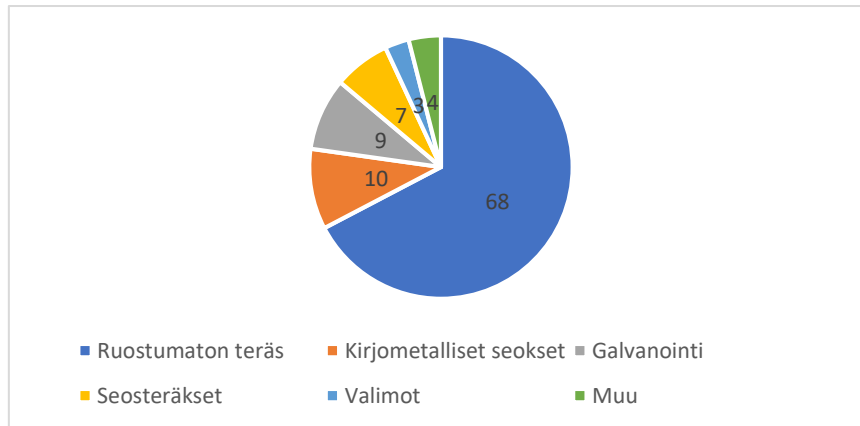
2 NIKKELIMARKKINAT

Nikkelin tuotannon kokonaismäärä on vuodesta 1900 vuoteen 2012 kokenut lähes jatkuvaksi tulkittavan kasvun trendin lukuun ottamatta paria tuotannon supistumisen aikakautta, jotka voidaan selittää joko maailmanpolitiikan tilanteella (1940-1945) tai taloussuhdanteella (2008-2009). Vuonna 2008 alkaneen taloustaantumien seurauksena rakentamissektori passivoitui, jonka seurauksena nikkelin tuotanto supistui, kun tarve ruostumattomalle teräkselle väheni [4]. Edellä esitellyn syy-seuraussuhteen perusteella voidaan päätellä nikkeliteollisuuden olevan vahvasti sidoksissa vallitsevaan maailman taloustilanteeseen. Kuvassa 1 on kuvattu maailman nikkeli tuotannon kokonaismäärä sekä nikkelin hinta vuodesta 1900 arvioidusti vuoteen 2020.



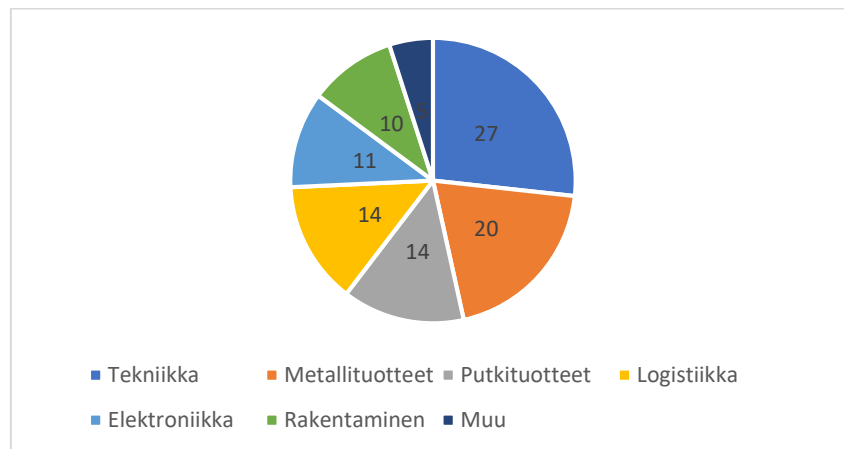
Kuva 1 Nikkelin maailmanlaajuinen vuosittainen tuotanto sekä hinta. [5]

Kuvassa 2 on kuvattu nikkelin maailmanlaajuisen tuotannon arvioitu jakautuminen alkutuotantoon sektoreittain vuonna 2015. Kuvatun ympyrädiagrammin rakenteesta voidaan nähdä ruostumatonta terästä hyödyntävien teollisuudenalojen sidonnaisuus nikkelin tuotantoon. Lähes 70% nikkelin alkutuotannosta keskittyy ruostumattomaan teräkseen, lisäksi muihin seosmetalleihin kuluu lähes 20% tuotetusta nikkelistä alkutuotannossa.



Kuva 2 Nikkelin tuotannon jakautuminen prosentteina alkutuotantoon vuonna 2015. [6]

Kuvassa 3 on kuvattu nikkelin maailmanlaajuisen tuotannon arvioitu jakautuminen jatko tuotantoon sektoreittain vuonna 2015. Tekniikka ja metallituotteet muodostavat suurimman osuuden jatko tuotannon nikkelistä. Nikkelin tärkeimpiä sovelluskohteita ovat muun muassa ruostumaton teräs sekä akkuteollisuus. Edellä mainittuihin sovelluskohteisiin on perehdytty tarkemmin kappaleissa 2.1 ja 2.2.

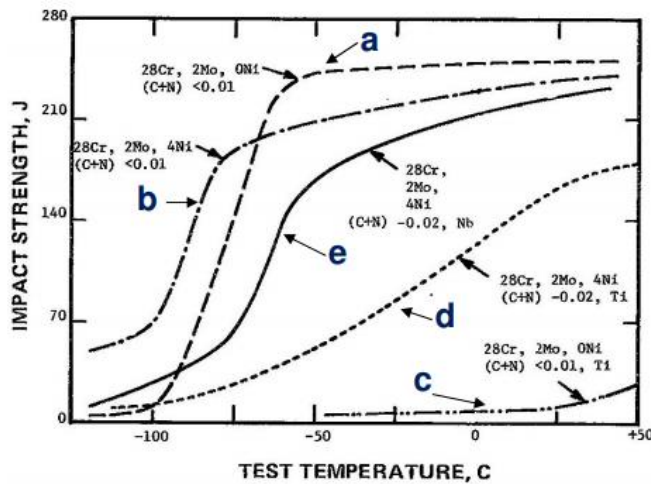


Kuva 3 Nikkelin tuotannon jakautuminen prosentteina jatko tuotantoon vuonna 2015. [6]

2.1 Nikkeli teräksen seosaineena

Nikkelin käyttö ruostumattoman teräksen valmistuksessa johtuu sen kyvystä stabiloida raudan austeniittirakennetta. [7] Kyseinen nikkeliä sisältävä kiderakenne tekee teräksestä käytännössä epämagneettisen ja vähemmän hauraan matalissa lämpötiloissa. Muita nikkelin lisäämisen positiivisia seurauksia on esimerkiksi erinomainen hapettumisensietokyky ja lisääntynyt vahvuus korkeissa lämpötiloissa. [8] Tämä johtuu nikkelin ominaisuudesta lisätä mahdollista kromin lisäystä ja silti muodostaa austeniittia korkeissa lämpötiloissa. [7]

Kuvassa 4 on esitetty eräiden ferriittisen metalliseosten iskunkesto lämpötilan funktiona. Kuvan kuvaajista a ja b näkee nikkelin vaikutuksen matalassa lämpötilassa iskunkestävyyden lisääjänä.



Kuva 4 Eräiden ferriittisten metalliseosten iskunkestävyys lämpötilan funktiona. Kuvan käyrät: a: 28Cr2Mo ELI ilman nikkeliä, b: 28Cr2Mo ELI johon lisätty 4% nikkeliä (28Cr2Mo4Ni), c: 28Cr2Mo sisältäen pienen määrän titaania, d: 28Cr2Mo4Ni sisältäen pienen määrän titaania, e: 28Cr2Mo4Ni sisältäen pienen määrän niobiumia. [7]

2.2 Nikkeli akkuteollisuudessa

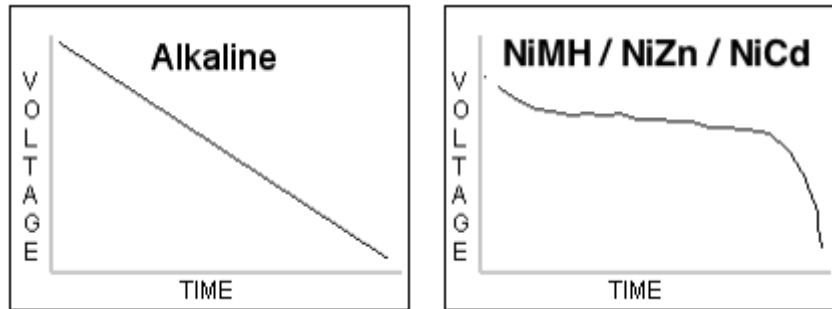
Nikkeliä sisältävien akkujen markkinoiden arvon on arvioitu nousevan 7,5 miljardiin dollariin. [9] Nousun voidaan katsoa selittyvän yhä yleistyvien litiumioniakkujen katodeissa käytettävästä nikkelistä, koska litiumioniakkujen tärkein sovellutuskohte on sähköautot, joissa vaadittu akkukapasiteetti on suurempi kuin perinteisten akkujen vastaavat. Sähköautoteollisuuden odotetaan kasvavan lähitulevaisuudessa ja syrjäyttävän markkinaosuudeltaan perinteisten nikkeliakkutuotteiden osuuden. [10]

Perinteisesti nikkeliä on käytetty akkusegmentillä erityisesti NiMH- ja NiCd-akuissa, sekä NMC- ja NCA-katodimateriaalina, joskin käyttö näihin sovellutuskohteisiin on lisääntymässä, esimerkiksi NMC-katodi on sisältänyt aikaisemmin nikkeliä, kobolttia ja mangaania samassa suhteessa, suhde on muuttunut nikkelpainotteisemmaksi sisältäen kahdeksan osaa nikkeliä, yhden osan kobolttia ja yhden osan mangaania. Sekoitussuhteen muutoksen seurauksena akun käyttöteho paranee. [10] Arviot nikkelin tarpeesta litium-ioniakkuihin ovat erittäin riippuvaisia oletuksista koskien sähkökäyttöisten tuotteiden tuontia markkinoille, sekä kuluttajien, tuottajien ja hallitusten asenteista.

Esimerkiksi Kiina ollessaan suurin yksittäinen yksityismatkustuksen markkina-alue, suhtautuu erittäin positiivisesti sähköautojen käyttöönottoon. [10] Saksassa tähdätään siihen, että kaikki uudet myydyt

kulkuneuvot olisivat sähkökäyttöisiä vuonna 2030, ja samanlaista keskustelua käydään myös Ruotsissa ja Alankomaissa. Näiden trendien perusteella nikkelin tarpeen litiumioniakkuihin on arvioitu kasvavan 400 000 kiloa vuoteen 2025 mennessä, vuoden 2016 tasosta 1 900 000 kiloa. [10]

Kuvasta 5 nähdään, että nikkeli-pariston jännityksensäilytyskyky on perinteistä alkaliparistoa parempi. Tämä antaa nikkeli-valmisteisille virtalähteille paremman lähtökohdan toimia esimerkiksi kannettavien sähkölaitteiden energiantuottajana.



Kuva 5 Perinteisen alkalipariston varauskäyrä verrattuna nikkeli-valmisteisen pariston varauskäyrään. [12]

2.3 Muut merkittävät nikkelin sovellutuskohteet

Ruostumattoman teräksen, metalliseosten ja akkuteollisuuden lisäksi mainittavia nikkelin sovellutuskohteita ovat esimerkiksi erilaiset korut ja kolikot, tupakansytyttimet, yleiselektroniikka ja kellojen rannekkeet. [13] Kyseessä on erittäin laajalle levinnyt raaka-aine, jonka käyttöä on vaikea välttää modernissa maailmassa.

2.4 Kalsiumin poiston merkitys sovellutusalaakohtaisesti

Kappaleissa 2.4.1 ja 2.4.2 on käsitelty syyt, miksi kalsium, sekä muut epäpuhtaudet on pyrittävä erottamaan nikkelistä.

2.4.1 Nikkelin puhtaus ruostumattomassa teräksessä

Nikkeli on puhtaimmillaan tärkeä seosaine teräkseen johtuen sen kyvystä muuttaa teräksen kiderakennetta tilakeskeisestä kuutiomallista pintakeskeiseen kuutiomalliin, lisätä vahvuutta korkeissa lämpötiloissa, sekä toimia hidastavana tekijänä alkaneelle korroosiolla. Jotta halutut ominaisuudet ilmenevät, on nikkelin oltava mahdollisimman puhdasta. Mitä enemmän epäpuhtauksia lisättävä aine sisältää, sitä heikommin toivotut ominaisuudet ilmenevät. [14]

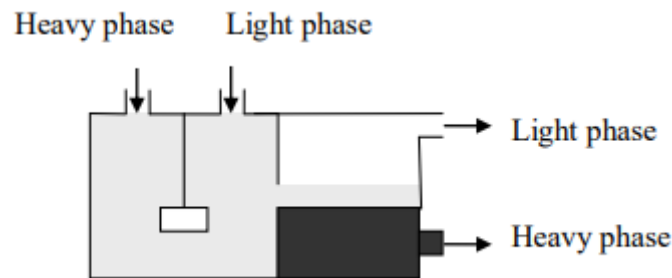
2.4.2 Nikkelin puhtaus akuissa

Akkuteollisuudessa NiCd-, sekä NiMH-akut ovat erittäin käytettyjä akkutyyppisiä johtuen niiden elektrodeilla tapahtuvien lataus- ja purkausreaktioiden sisältämän varauskapasiteetin, sekä akkujen energiatiheyden vuoksi. [15] Jotta vaadittu laskennallinen varauskapasiteetti voidaan saavuttaa, on käytettävien partikkeleiden epäpuhtausprosentti saatava mahdollisimman alhaiseksi. Kalsium elektrolyyttiliuossysteemin väliseinällä vaatii nostamaan jännitettä, jotta voidaan ylittää lisääntynyt väliseinän sähköinen resistanssi, jonka seurauksena jännitteen jakautuma kennon sisällä voimistuu sekä häiriö tarvittavan katodipotentiaalin nikkeli-varauksen talteen saamiseksi katalyyttiliuoksesta kasvaa. [5]

Jotta tuotettu nikkeli olisi mahdollisimman puhdasta ja myyntikelpoista, on kehitettävä mahdollisimman tehokkaita tapoja rikastaa ja puhdistaa sitä. Tärkeimpiä optimoitavia parametreja tällaisille prosesseille ovat kustannusystävällisyys, joka optimoidaan käyttökustannuksien ja valmistuskustannuksien kautta, ympäristöystävällisyys, tehokkuus, kierrätettävyys, sekä prosessiympäristö, johon vaikuttavat pH, panosuuton kesto ja lämpötila.

3 NESTE-NESTEUUTON ESITTELY

Neste-nesteuutto on käytetyin yksikköprosessi erotettaessa nikkelistä epäpuhtauksia, kuten magnesiumia, kalsiumia, kobolttia tai mangaania. Sen toimintaperiaate perustuu uuttoprosessissa olevien aineiden kemiallisiin eroavuuksiin ja aineensiirtoon eri faasien välillä. [16] Nikkelin uuttoprosesseissa neste-nesteuutto tapahtuu orgaanisen faasin ja vesifaasin välillä, joista orgaanisessa faasissa sijaitsee uuttoaine ja vesifaasissa uutettavat aineet. Kuvassa 6 on esitetty yksinkertaistettu neste-nesteuuttokenno. Kuvassa oleva ”Heavy phase” vastaa vesifaasia ja ”Light phase” orgaanista faasia.



Kuva 6 Neste-nesteuuttokennon yksinkertaistettu rakenne. [17]

Neste-nesteuutto voidaan toteuttaa joko jatkuvatoimisena tai panostoimisena prosessina ja se sisältää sekoituksen ja selkeyttämisen askelprosessit. Sekoitusvaiheessa uuttokennossa olevat faasit saatetaan kontaktiin keskenään, jolloin haluttu erotettava aine siirtyy vesifaasista orgaaniseen faasiin.

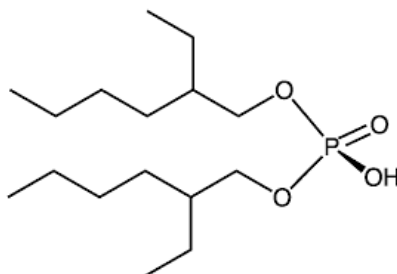
Sekoittamisen jälkeen faasit selkeytetään, jonka jälkeen vesifaasin liuos voidaan siirtää prosessin seuraavaan käsittelyvaiheeseen. Orgaanisen faasin erotettavalla aineella latautunut liuos siirretään strippausvaiheeseen, jossa nimensä mukaisesti liuos stripataan sen sisältämästä siirrettävästä aineesta. Liuosta jossa sijaitsee liuennut komponentti, kutsutaan ekstraktiksi. Stripattua liuosta kutsutaan raffinaatiksi. Stripauksen jälkeen raffinaatti voidaan palauttaa takaisin uuttoprosessiin. [16]

4 ERILAISET UUTTOLIUKOKSET

Tässä kappaleessa esitellään vertailtavat uuttoaaineet. Näihin uuttoaineisiin lukeutuvat D2EHPA, D2EHPA + Cyanex 272, V10, V10 + LIX84-IC sekä V10 + Cyanex 301. Lisäksi kappaleessa esitellään konsentraatioeroihin perustuva uuttomenetelmä ATPS.

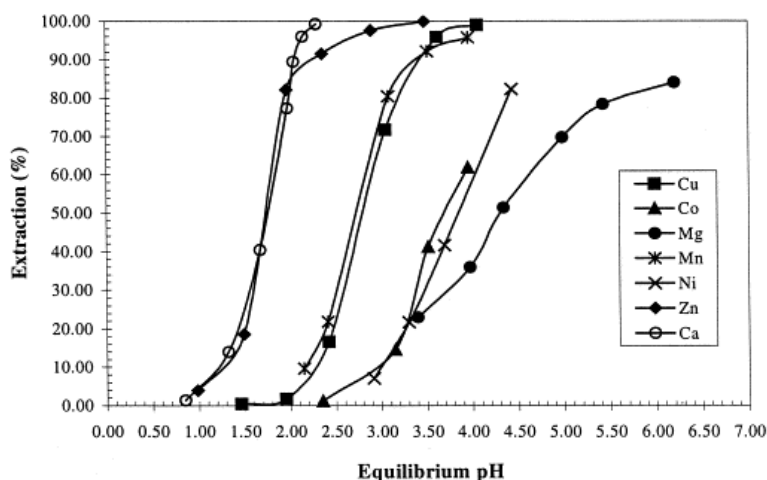
4.1 D2EHPA (Di-(2-etyyliheksyyli)fosforihappo)

D2EHPA on laajalti käytetty uuttoaaine harvinaisille maametalleille ja sitä käytetään erityisesti uutettaessa sulfaatti-, kloridi-, ja perklooraattianioneja. Uuttoa, joka tapahtuu D2EHPAlla, sanotaan Dapex-menetelmäksi. [18] Kuvassa 7 on esitetty D2EHPAn rakennekaava. D2EHPA-molekyylillä on monihaarainen hiiliketju, jonka kiralia-atomina toimii fosfori.



Kuva 7 D2EHPAn rakennekaava [18]

D2EHPA esiintyy yleensä dimeerinä poolittomissa orgaanisissa uuttoluoksissa, kuten kerosiinissa johtuen sen muodosta pitkäketjuisena fosforihappona. [19] Kuvassa 8 on esitetty eri metallien, mukaan luettuna kalsiumin uutautumiskäyrät pH:n funktiona uutettaessa D2EHPA:lla 23 °C:n lämpötilassa. Kuvasta nähdään ainekohtainen optimaalinen pH-ikkuna. Kalsiumin ja nikkelin erotuksessa tässä tapauksessa optimaalinen happamuus asettuu noin arvoon 2.



Kuva 8 Eri metallien uutautumiskäyrät pH:n funktiona uutettaessa D2EHPA:lla 23 °C:n lämpötilassa. [19]

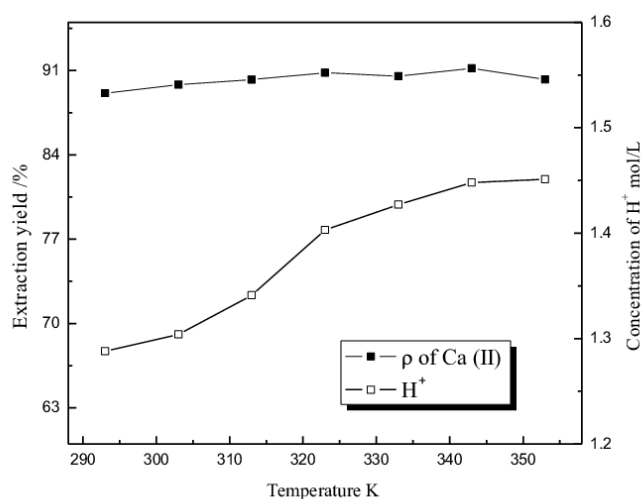
Taulukossa I on esitetty vesifaasin ja orgaanisen faasin suhteen vaikutus nikkelin ja kalsiumin uuttautumiseen. Luvut on esitetty uuttautuneen mangaanin suhdelukuna.

Taulukko I Vesifaasin ja orgaanisen faasin suhteen vaikutus nikkelin ja kalsiumin uuttautumiseen D2EHPA:lla. [19]

A/O-suhde	Nikkeli	Kalsium
1:2	197,8	0,07
1:1	229,0	0,08
2:1	198,1	0,09
5:1	19,8	0,10
10:1	8,2	0,11

Taulukon I tiedoista voidaan tehdä johtopäätös, että kaikista optimaalisin faasisuhde uutettaessa D2EHPA:lla on 1:1, sillä silloin nikkelin ja kalsiumin uuttautumisen suhde on suurimmillaan.

Kuvassa 9 on esitetty lämpötilan ja kalsiumin uuttautumisen suhde uutettaessa kalsiumia D2EHPA:lla. Kuvaajan perusteella voidaan sanoa, että uuttolämpötilalla ei ole suurta merkitystä uuttoprosenttiin, sillä lämpötilan muuttuessa välillä 18-77 °C kalsiumin uuttautumisprosentti vaihtelee arviolta korkeintaan viiden prosentin verran.



Kuva 9 Lämpötilan vaikutus kalsiumin uuttautumisprosenttiin uutettaessa D2EHPA:lla [20]

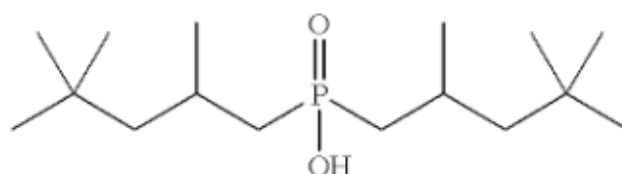
Stripatessa ladattua D2EHPA-liuosta rikkihapolla saattaa muodostua kalkkia ja rautaa ei saada tämän seurauksena välttämättä poistetuksi kylläisestä liuoksesta. Vaihtoehto pelkästään rikkihapolla

strippaamiseen on tehdä strippaus kahdessa vaiheessa. Ensimmäisessä vaiheessa rikkihappoa käytetään strippaamaan selektiivisesti mangaani ja kupari pH:n ollessa välillä 2,3-2,5. Toisessa vaiheessa suolahapon liuoksella strippataan liuokseen jäänyt kalsium ja rauta. [19]

Metallien uuttautumisen järjestys D2EHPA:ssa on vahvasti riippuvainen vesifaasin pH:sta. Kalsiumin uuttautumisen maksimi johtuu sakkautumisesta, joka johtuu lisääntyneestä nikkelin uuttautumisesta korkeammilla pH-arvoissa. Kuten kappaleen 4.2 kuvan 11 kuvaajassa a) näkyy, kalsium saa D2EHPA:lla uutettaessa maksimiarvonsa 81% pH-välillä 3-3,5 matalan nikkelin samanaikaisen uuton kanssa, jolloin uuttautumissuhteeksi tulee Ca/Ni = 94 pH-arvossa 3. [21]

4.2 D2EHPA + Cyanex 272

D2EHPA- ja Cyanex 272-uuttoliuoksen yhdistämisellä pyritään kalsiumin ja magnesiumin yhtäaikaisen uuton optimointiin. D2EHPA-liuos on selektiivinen kalsiumin suhteen, tosin yli 3,5 pH:n happamuudessa nikkeli syrjäyttää kalsiumin uuttautumisosuudeltaan. Cyanex 272:lla on korkea selektiivisyys magnesiumille pH-arvon ollessa yli 5. Nafteenihappo, mikäli lisätty, hylkii molempia metalleja pH-välillä 2-6. [21] Kuvassa 10 on esitetty Cyanex 272:n rakennekaava. Kyseessä on moniketjuinen molekyyli, jonka kiralia-atomi on D2EHPAn tavoin fosfori.



Kuva 10 Cyanex 272:n rakennekaava. [22]

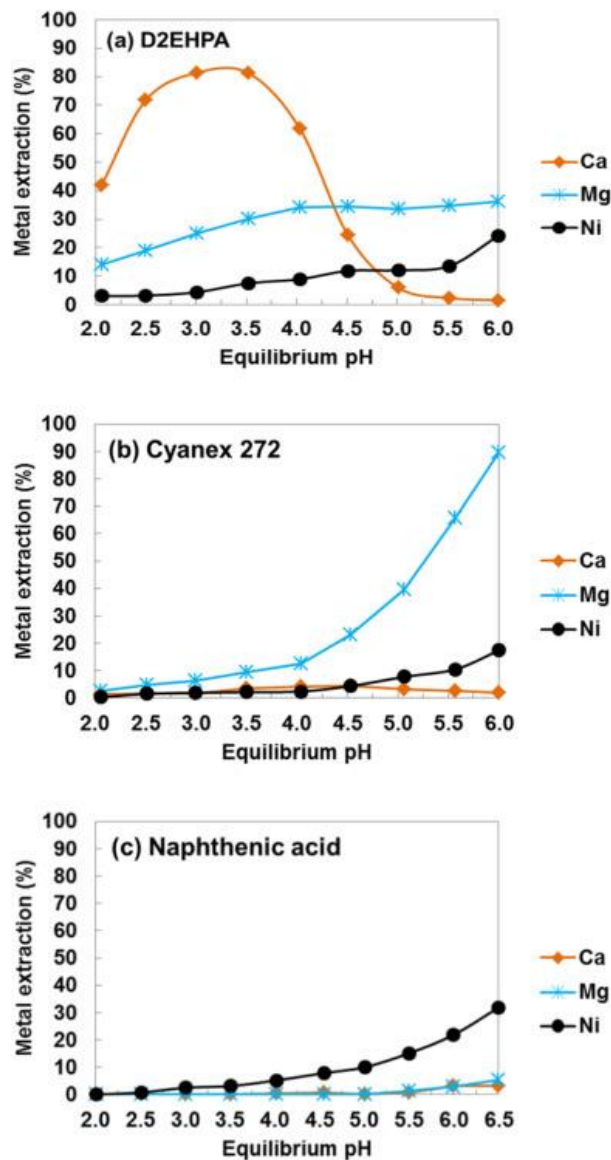
Välttääkseen sakan muodostumisen, selektiivinen kalsiumin ja magnesiumin uutto pitäisi suorittaa pH:n ollessa alle 6, mieluiten jopa alle 5. Nikkeli voidaan selektiivisesti strippata ladatusta D2EHPA + Cyanex 272:sta käyttäen laimennettua rikkihappoliuosta ja kalsium ja magnesium voidaan strippata kokonaan käyttäen väkevää rikkihappoliuosta. Suolahappoakin voi käyttää strippaamiseen, mutta rikkihappoa suositellaan prosessin yksinkertaistamisen vuoksi. [21]

D2EHPAn ja nafteenihapon sekoituksella on affiniteetti vain kalsiumiin, kun taas systeemi D2EHPA + Cyanex 272 uutaa kalsiumia ja magnesiumia samanaikaisesti. Lisäksi Cyanex 272:n sekoittaminen D2EHPA:an vähentää nikkelin syrjäyttävää vaikutusta uutossa. [21] Kalsium/nikkeli-uuttautuvuusratio D2EHPA + Cyanex 272-systeemissä riippuu vesifaasin pH:sta ja orgaaniseen

faasiin lisätyn D2EHPAN konsentraatiosta. Tämän orgaanisen sekoituksen käytön seurauksena synergistiset vaikutukset olivat intensiivisempiä kalsiumin ja magnesiumin uutossa, kuin nikkelin uutossa. [21]

Sakkaa muodostui kaikissa orgaanisissa systeemeissä, joita testattiin pH:ollessa yli 6. Tästä voidaan päätellä, että pH:n rajoittaminen on oivallinen tapa puhdistaa nikkeliliuosta, efektiivinen uuttoalue sijaitsee siis noin 2-4 välillä.

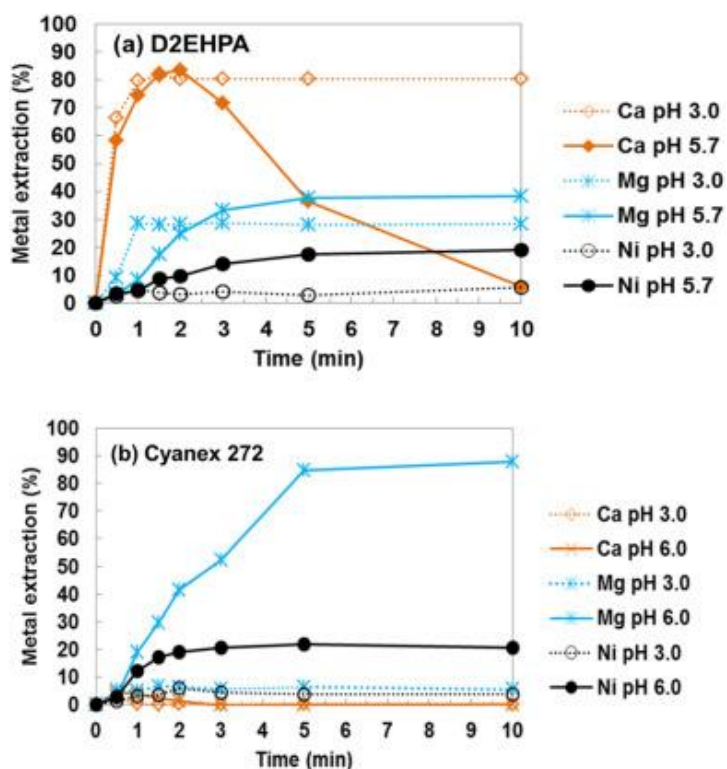
Kuvassa 11 on kuvattu D2EHPA:n, Cyanex 272:n ja nafteenihapon uuttokäyrät pH:n funktiona. Kuvaajista on luettavissa D2EHPA:n selektiivisyys kalsiumille, Cyanex 272:n selektiivisyys magnesiumille ja nafteenihapon nikkeliille.



Kuva 11

D2EHPA:n, Cyanex 272:n ja nafteenihapon uuttokäyrät pH:n funktiona [21]

Kuvassa 12 on kuvattu kineettiset testit eri happamuuksissa. Kuvaajasta a on luettavissa, että pH:n ollessa 3 kalsiumin uuttautuminen pysyi noin 80%:ssa. Uuttautumisaste putosi merkittävästi pH:ta nostettaessa arvoon 5,7. Tämä ilmiö on selitettävissä nikkelin uuttautumisella, jonka alkukonsentraatio on 176 kertaa korkeampi kuin kalsiumilla. pH:n ollessa 3, alle kahdeksan prosenttia nikkeliä uutettiin, siinä missä melkein 20% nikkelistä uutettiin pH:n ollessa 5,7. Toisin sanoen nikkeli syrjäytti 74% kalsiumista ladatussa D2EHPA-liuoksessa 2-10 minuutin aikavälillä.



Kuva 12 Kineettisten testien kuvaajat D2EHPA:lle ja Cyanex 272:lle erikseen [21]

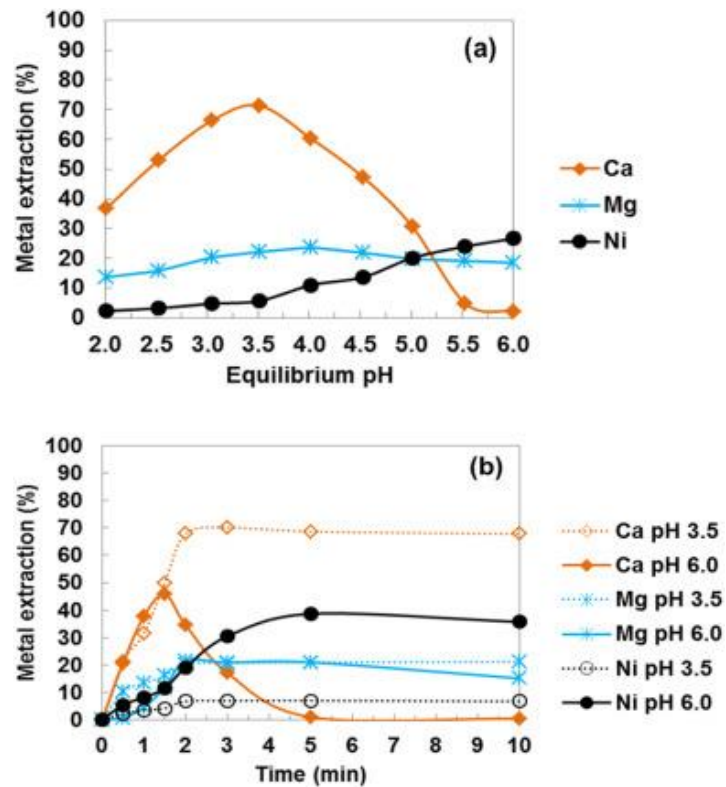
Kuvassa 13 on kuvattu kalsiumin, magnesiumin ja nikkelin uutto D2EHPA:n (10% v/v) ja nafteenihapon (20% v/v) sekoituksella a) pH:n funktiona b) ajan funktiona. Kyseisellä sekoitussuhteella tehty testi johtaa samaan uuttautumisjärjestykseen ja samanlaisiin uuttokäyriin, kuin pelkästään D2EHPA:lla (20% v/v) tehdyissä testeissä (kuva 11). Kalsiumin uuton piikki (n. 70%) saavutettiin pH:n ollessa 3,5, ja sen lasku yli 3,5:n pH:ssa johtui nikkelin syrjäyttävästä vaikutuksesta (kuva 8b). Magnesiumin uutto lisääntyi pH:n arvoa 4 kohden, saavuttaen maksiminsa 24%, josta seurasi pieni pH:n arvон aleneminen, mahdollisesti johtuen nikkelin syrjäyttävästä vaikutuksesta, mikä ei ollut kuitenkaan yhtä laaja kuin vastaava kalsiumille. Nikkelin uuttautuminen lisääntyi pH:n lisäyksen mukana. [21]

Taulukossa II on esitetty kalsiumille ja nikkeliille, sekä magnesiumille ja nikkeliille uuttautumissuhteet uutettaessa D2EHPA:lla tai Cyanex 272:lla.

Taulukko II Ca/Ni-, ja Mg/Ni-uuttautumissuhteet uutettaessa D2EHPA:lla tai Cyanex 272:lla [21]

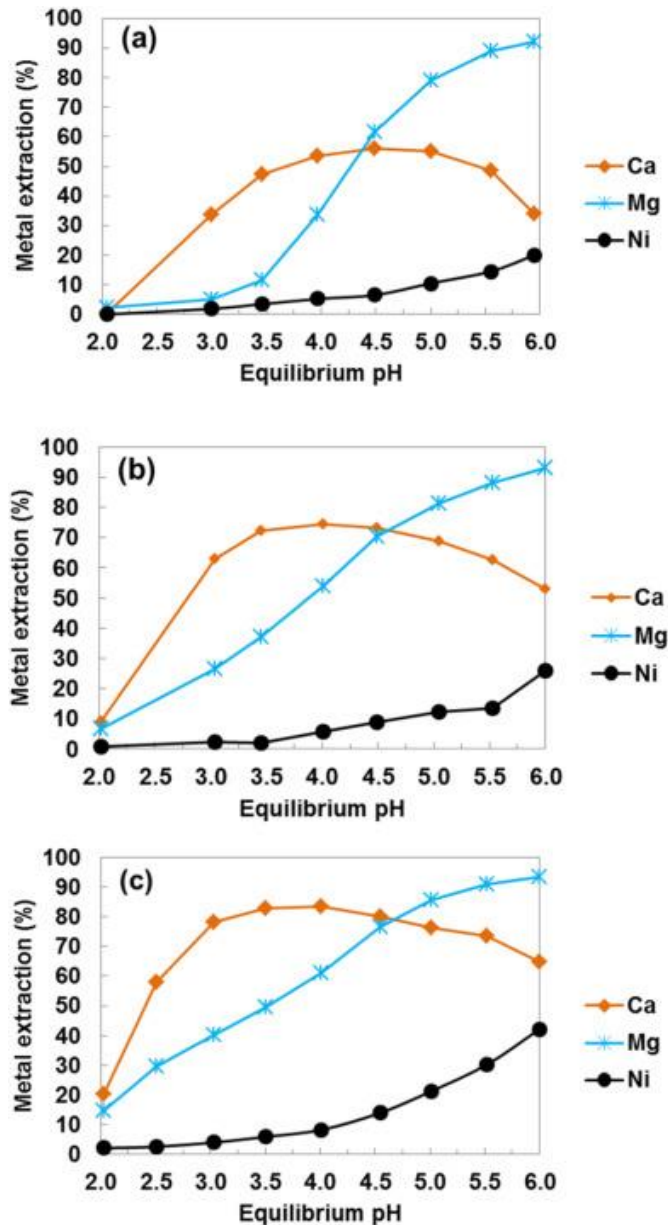
pH	D2EHPA		Cyanex 272	
	β Ca/Ni	β Mg/Ni	β Ca/Ni	β Mg/Ni
2	23	5	5	9
2,5	77	7	1	3
3	94	7	1	3
3,5	53	5	2	5
4	17	5	2	6
4,5	2,4	4	1	7
5	0,45	4	0,4	8
5,5	0,15	3	0,2	16
6	0,05	2	0,1	41

Kuten taulukosta II käy ilmi. kalsiumin ja nikkelin uuttautumissuhteelle (Ca/Ni) muodostuu piikki pH 3-3,5:n kohdalla, siinä missä uuttautumissuhde magnesiumille (Mg/Ni) laskee tasaisesti pH:n lisäyksen mukana. Magnesiumille ja nikkeliille suoraa synergian aluetta ei löytynyt, tästä johtuen tyydyttävää selektiivisyyttä Mg/Ni-uuttautumissuhteelle ei löytynyt pH-välillä 2-6. [21]



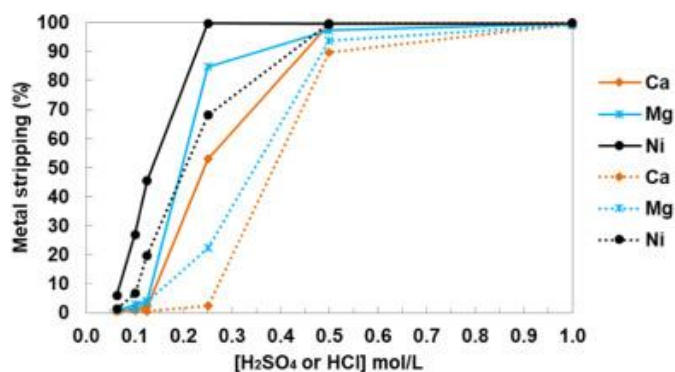
Kuva 13 Kalsiumin, magnesiumin ja nikkelin uutto D2EHPA:lla a) pH:n funktiona b) ajan funktiona. [21]

Kuvassa 14 on näytetty D2EHPA:n lisäyksen vaikutus uuttautumiseen, kun lisäys tapahtuu 20%-tilavuusprosentista Cyanex 272 sisältävään orgaaniseen faasiin. Kuten odotettua, D2EHPA:n korkeampi konsentraatio johtaa suurempaan metallien uuttautumiseen koska reagenttia on enemmän tarjolla. Kuvaajista nähdään kalsiumin maksimiuutto-osuuden nousevan 54%:sta 83:n prosenttiin, kun D2EHPA:n konsentraatio nousee viidestä prosentista 20:n prosenttiin. Lisättäessä konsentraatiota on myös huomattavissa optimaalisen pH:n alueen laskevan väliltä 4-5 välille 3-4,5.



Kuva 14 pH:n vaikutus uuttautumiseen kalsiumille, magnesiumille ja nikkelle, kun yhdistetään Cyanex 272 (20% v/v) ja D2EHPA a) (5% v/v)-, b) (10% v/v)-, c) (20% v/v):n vahvuisena. [21]

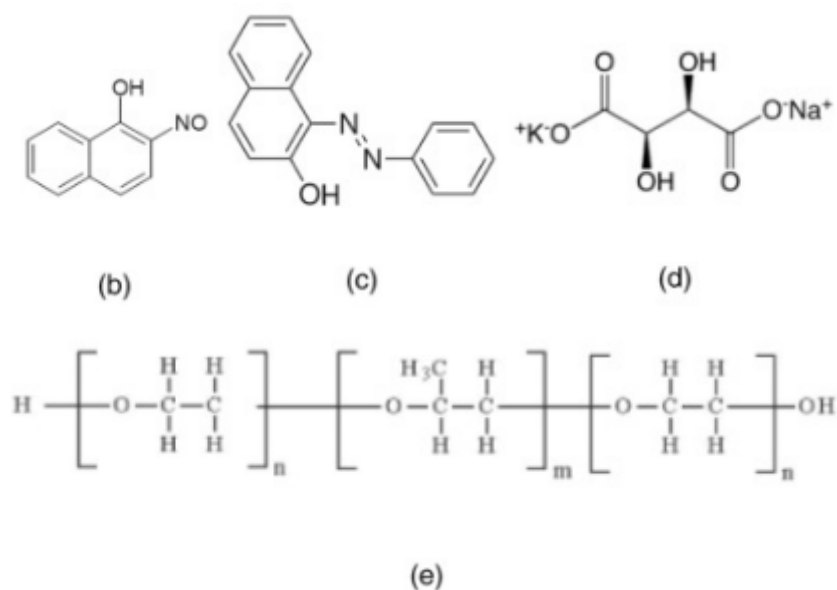
Kuvasta 15 selviää, että optimaalisin rikkihapon konsentraatio stripata nikkeliä ladatusta uuttoliuoksesta on noin 0,1-0,13 mol/l, jolloin nikkelistä 27-46%:a uuttautuu pois samalla, kun kalsiumia ja magnesiumia uuttautuu vain 1-2,1% ja 2,8-4,1%. Tässä vahvuudessa suhdeluvut nikkeliin uuttautumiselle ovat $Ni/Ca = 36-40$ ja $Ni/Mg = 13-20$. Tästä seuraa, että nikkeli voidaan selektiivisesti stripata uuttoliuoksesta. Yli 99% kalsiumista ja magnesiumista pystytään strippaamaan uuttoliuoksesta käyttäen vahvuudeltaan 1 mol/l-vahvuista rikkihappoa. [21]



Kuva 15 Rikkihapon konsentraation vaikutus kalsiumin, magnesiumin ja nikkelin strippaamiseen latautuneesta D2EHPA (20%) + Cyanex 272 (20%)-liuoksesta. [21]

4.3 ATPS (Aqueous Two Phase Systems)

ATPS-systeemi koostuu kahdesta faasista, joista toisessa on erotettavat elektrolyytit Ca, Mg ja Ni sekoitettuna natriumtartraattiin ja toisessa polymeeriä L64, sekä uuttoainetta. Uuttoaineena voi toimia esimerkiksi Cyanex 272, 1N2N (1-nitroso-2-naftoli), tai PAN (1-(2-pyridylylatso)-2-naftoli). Kuvassa 16 on esitetty edellä mainittujen uuttoaaineiden, sekä polymeerin L64 rakennekaavat. [23]

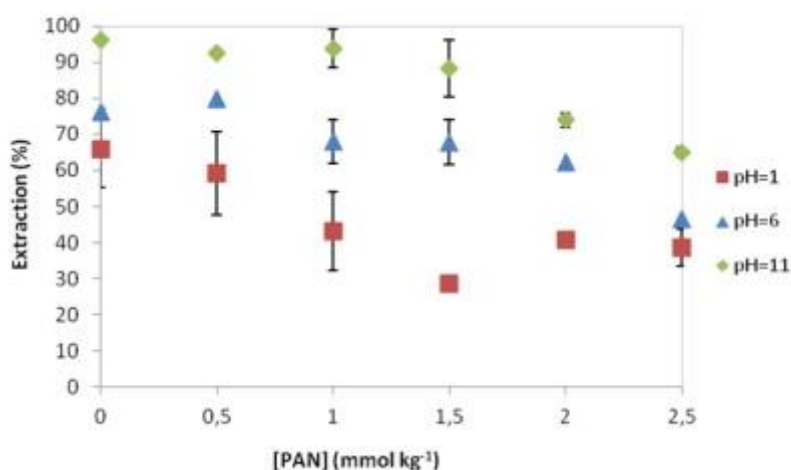


Kuva 16 1N2N:n (b), PAN:n (c), natriumtartraatin (d) ja L64:n (e) rakennekaavat [23]

Kun sekä uuttoaineen sisältävä, että uutettavat aineet sisältävä faasi saatetaan reagoimaan keskenään kolmessa kontaktivaiheessa, kalsiumin määrä putoaa elektrolyyttifaasissa noin 99% optimoiduissa olosuhteissa ja itse uuttoprosessi on hyvin selektiivinen. ATPS:llä on kolme suurta etua perinteisiin

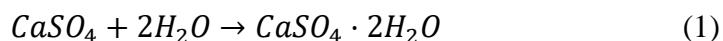
uuttotapoihin verrattuna: se ei vaadi erikseen uuttoainetta optimoitaessa muita parametrejä, pH voi säilyä matalana ja uuttotulos on riippumaton uutettavan liuoksen konsentraatiosta. Nikkelin uuttautuminen riippuu pitkälti pH:sta ja uuttoaineen konsentraatiosta, kun taas magnesiumin uuttautumiseen ei pysty vaikuttamaan parametrejä säätämällä.

Kuvassa 17 on kuvattu pH:n vaikutus kalsiumin uuttautumiseen nikkeliä ja magnesiumia sisältävästä sulfaattiliuoksesta ATPS:llä, kun uuttava faasi muodostuu PAN:sta ja L64:stä. Kuvaajista voidaan lukea optimaalisimman pH:n arvon olevan n. 11. Koska kalsiumin uuttautuminen ei ole sidoksissa uuttoaineen konsentraatioon, uuttautumisprosentin kohoamisen voidaan ehdottaa olevan seurausta esimerkiksi suolojen vuorovaikutuksesta alemmassa faasissa. Kyseessä on ioni-ionivuorovaikutus. [23] Lisäksi kuvaajien muodosta voidaan päätellä, että uuttoaineen konsentraatio on merkityksetön ATPS-systeemissä, sillä selvää korrelaatiota uuttautumisen ja uuttoaineen konsentraation välillä ei ole nähtävissä.



Kuva 17 pH:n vaikutus kalsiumin uuttautumiseen nikkeliä ja magnesiumia sisältävästä sulfaattiliuoksesta ATPS:llä, kun uuttavassa faasissa L64 ja PAN. [23]

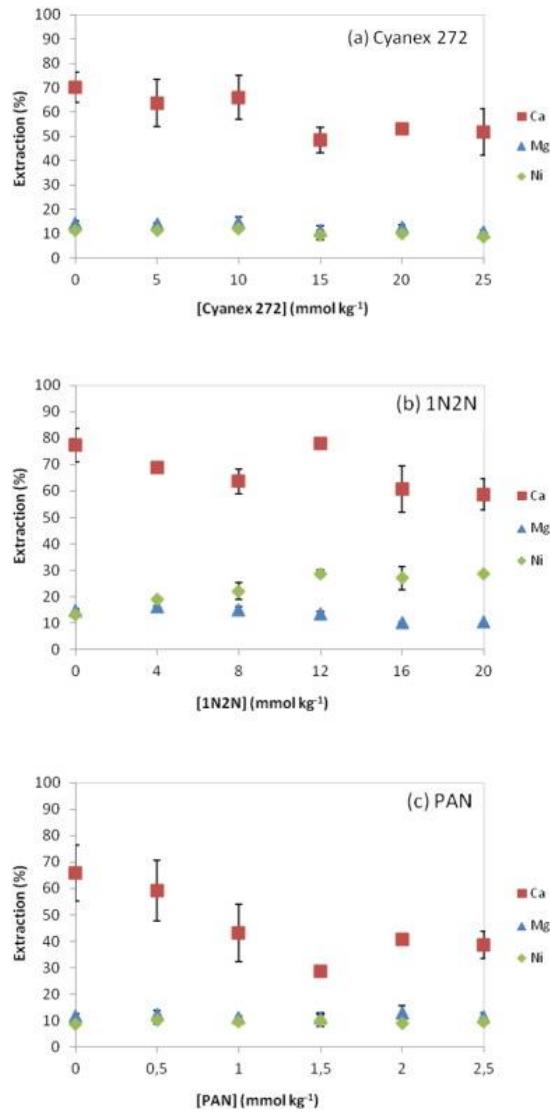
Koska alempi faasi ATPS:llä on konsentroitua uutettavilla metallielektrolyytilä ja natriumtartaatilla, kalsium saattaa uuttautua ylempään vesifaasiin, jossa on enemmän vapaita vesimolekyylejä. Yhtä lailla uuttoaineen lisäys ylempään faasiin saattaa vähentää vapaiden vesimolekyyleiden määrää, jolloin kalsiumin uuttautuminen vähenee. Tämän selityksen perusteella kalsiumin uuttautuminen riippuu siis kalsiumia sitovista vesimolekyyleistä. [23] Esimerkki tällaisen kemiallisen reaktion rakennekaavasta on esitetty kaavassa (1), jossa kalsiumsulfaatti ja vesi muodostaa vesipitoista kalsiumsulfaattia:



Toinen mahdollinen selitys kalsiumin voimakkaammalle uuttautumiselle, kun uuttoaaine puuttuu voi olla seurausta kationien ja polymeerien poolisten osien välisten puoleensa vetävien voimien vaikutuksesta, samoin kuin siitä seuraavan vesimolekyylien lisääntyneen translaatioentropian seurauksena. [23] Uuttavan faasin sisältämän L64-polymeerin kyky vetää kationeita puoleensa tässä tapauksessa häiriintyy samassa faasissa olevasta uuttoaaineesta ja uuttautuminen ei tapahdu niin tehokkaasti kuin ilman uuttoaainetta.

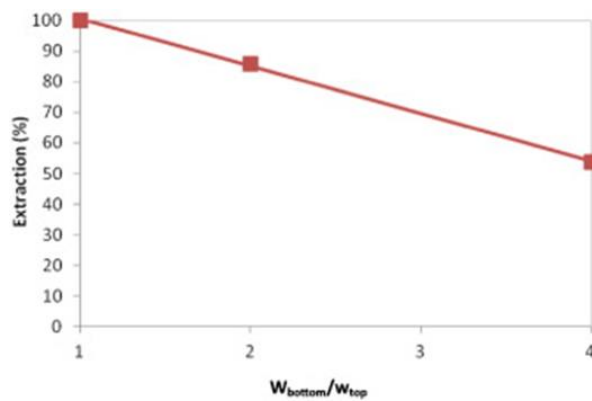
Kuvassa 18 on esitetty uuttoaineen ja sen konsentraation vaikutus metallien uuttautumiseen: pH:n ollessa 1. Kuvaajien perusteella voidaan tehdä johtopäätös, että kalsiumin uuttautuminen ei ole riippuvainen uuttoaineesta, sillä kalsiumin uuttautuminen väheni uuttoaineen lisäyksen myötä riippumatta uuttoaineen koostumuksesta.

Mahdollinen selitys kalsiumin selektiiviselle uuttautumiselle uuttoaineen puuttuessa on kalsiumsulfaatin heikko liukoisuus verrattuna esimerkiksi magnesiumsulfaatin vastaavaan liukoisuuteen (CaSO_4 0,24g/100ml vs. MgSO_4 25,5g/100ml vs NiSO_4 65g/100ml). [23]



Kuva 18 Uuttoaineen ja sen konsentraation vaikutus metallien uuttautumiseen: ATPS (L64 + natriumtartaatti pH:n ollessa 1. [23]

Ylemmän faasin pieneminen on suoraan sidoksissa kalsiumin uuttautumiseen. Kuvassa 19 on esitetty kalsiumin uuttautuminen suhteessa faasien suhdeteration muutokseen.

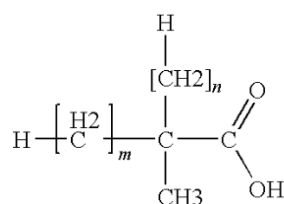


Kuva 19 Faasien kokoration vaikutus kalsiumin uuttautumiseen. [23]

Vesipohjainen kaksifaasinen järjestelmä (ATPS) on todistettavasti toimiva korvaava tapa selektiivisesti poistaa kalsiumia nikkeli-pitoisista sulfaattiliuoksista. Tämä metodi sisältää seuraavia ominaisuuksia: 1. uuttoreagenssia ei tarvita, 2. kalsium voidaan kokonaan poistaa sekä emäksisissä, että happamissa olosuhteista kierrättämällä uutto usean kontaktivaiheen kautta ja 3. metodi on tehokas tapa käsitellä sekä matalan- että korkean konsentraation liuoksia. Kahdesta ensimmäisestä ominaisuudesta voi olla hyötyä sekä ekonomisessa, että ekologisessa viitekehyksessä, kun taas kolmas ominaisuus laajentaa mahdollisia sovellutusaloja ATPS:lle. [23]

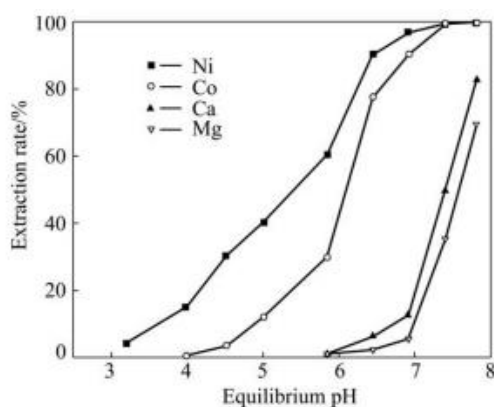
4.4 V10-happo

Versatic 10-happoa voidaan käyttää myös yksinään uuttoaineena, joskin sen uutto-ominaisuuksia voidaan parantaa sekoittamalla siihen muita uuttoaineita. Kuvassa 20 on esitetty V10-hapon rakennekaava. Kyseessä on monihaarainen karboksyylihapo, jossa on yksi karboksyyli-ryhmä. Karboksyylihapot ovat laimeita orgaanisia happoja, joten V10-hapon voidaan todeta olevan suhteellisen luontoystävällinen uuttoaine.



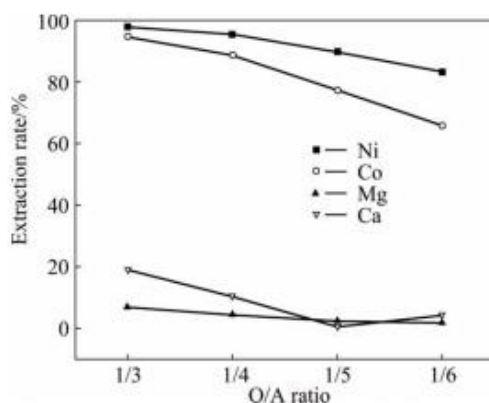
Kuva 20 Versatic 10-hapon rakennekaava. [24]

Kuvassa 21 on esitetty uutettavien aineiden uutautumisosuudet käytettäessä vain V10-happoa. Uuttokäyristä nähdään, että yksinään V10-hapolla uutettaessa optimaalisin selektiivinen alue nikkelin ja kalsiumin uutolle on pH:n arvon ollessa n. 6, jolloin nikkelin ja kobolttin uutautuminen on maksimoitu verrattuna kalsiumin ja magnesiumin uutautumiseen.



Kuva 21 Aineiden uutautumisosuudet, kun uutettavan faasin tilavuudesta 20% on Versatic 10-happoa [25]

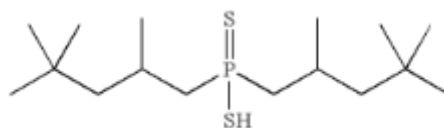
Kuvassa 22 on kuvattu orgaanisen ja vesifaasin suhteen vaikutus aineiden uuttautumiseen uutettaessa pelkästään V10-hapolla. Kuvaajista huomataan trendi vähentyvän uuton ja suurenevan faasien kokoeron välillä. O/A-ration ollessa 1:5 saavutetaan piste, jossa kalsiumin ja magnesiumin uuttautumisosuus on hyvin lähellä nollaa. Mainittu faasisuhde on suurella todennäköisyydellä optimaalisin nikkelin ja kalsiumin erotukseen, mikäli uutto tehdään ilman Cyanex 301:tä tai LIX84-IC:tä.



Kuva 22 Orgaanisen ja vesifaasin ration vaikutus aineiden uuttautumisosuuksiin, kun uutttavan faasin tilavuudesta 20%:a on V10-happoa [25]

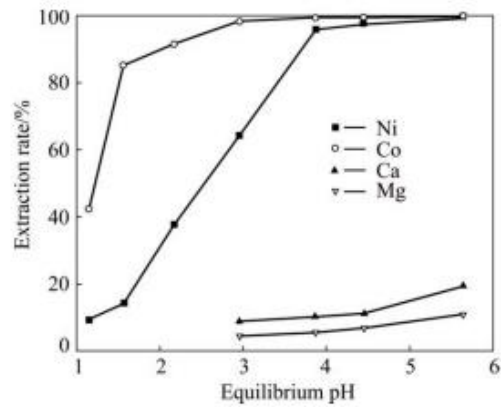
4.5 V10-happo + Cyanex 301

Käytettäessä pelkästään V10-happoa uutttamiseen pH tasapainotilassa on liian korkea, mikä johtaa alkalien tarpeeseen ja raffinaatin uutttojätteeseen ohjaamiseen. Uuttoliuosta voidaan optimoida lisäämällä siihen Cyanex 301:ia laskemaan tasapainotilan pH:ta. Kuvassa 23 on esitetty Cyanex 301:n rakennekaava.



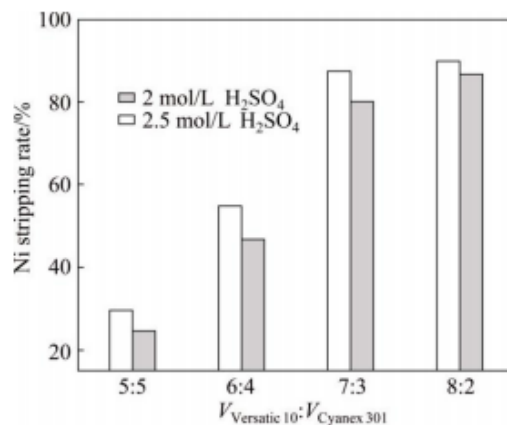
Kuva 23 Cyanex 301:n rakennekaava [26]

Kuvassa 24 on kuvattu metallien uutttokäyrät pH:n funktiona, kun V10:n ja Cyanex 301:n tilavuudet ovat suhteessa 7:3. Kuvasta nähdään Cyanex 301:n lisäyksen laskevan uutttosysteemin optimaalista pH:ta arvosta 6 arvoon 3,5. Verrattaessa kuvia 21 ja 24 nähdään Cyanex 301:n kasvattavan nikkelin ja koboltin uutttautumisosuuksia kalsiumin ja magnesiumin uutttautumisosuuksiin verrattuna.



Kuva 24 Metallien uuttokäyrät pH:n funktiona, kun $V(V10):V(\text{Cyanex 301}) = 7:3$ [25]

Kuvassa 25 on esitetty Versatic 10 ja Cyanex 301-uuttoaineiden suhteen vaikutus nikkelin strippautuvuuteen. Pylväsdiagrammeista huomataan, että suhteella 7:3 saadaan myös nikkelin strippautuvuus optimoitua. Uuttoainesuhde V10:Cyanex 301 arvoilla 8:2 tuottaa myös hyvän strippautuvuusprosentin, joskin kyseinen ainesuhde nostaa uuttosysteemin pH:ta ainesuhteen 7:3:n tarjoamasta 3,5:stä.

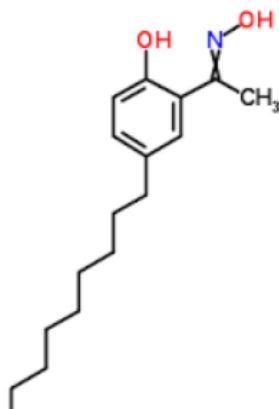


Kuva 25 Uuttoliuoksien Versatic 10 ja Cyanex 301 suhteen vaikutus nikkelin strippausprosenttiin [25]

Kuvien 24 ja 25 tietojen perusteella voidaan tehdä johtopäätös, että paras sekoitussuhde V10-hapolle ja Cyanex 301:lle on 7:3, mikä johtaa optimaaliseen pH:n asettumiseen arvoon 3,5. Tässä happamuudessa selektiivisyys koboltille ja nikkeliä on korkeimmillaan verrattuna magnesiumin ja kalsiumin uuttautumiseen. Ladatun uuttoliuoksen strippaus konsentraatioltaan 2 M H_2SO_4 -liuoksella faasisuhteella 1:2 johtaa yli 80%:n strippautumisprosenttiin. [25]

4.6 V10-happo-LIX84-IC

V10-happo ja LIX84-IC uuttaa sekä nikkeliä, magnesiumia että kalsiumia. Nikkelin uuttokäyrän optimaalinen pH-alue siirtyy eniten uutettavista aineista lisättäessä LIX84-IC:tä V10-happoon. Tämä osoittaa suurimman selektiivisyyden nikkelille uutuosyhteissä, toisin sanoen optimaalisimman pH-välin etsiminen V10-LIX84-IC-liuoksille tapahtuu vaikuttamalla LIX84-IC:n konsentraatioon. Kuvassa 26 on esitetty LIX84-IC:n rakennekaava.

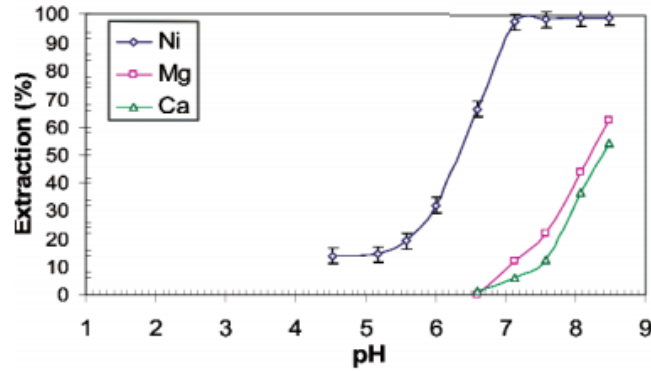


Kuva 26 LIX84-IC:n rakennekaava [27]

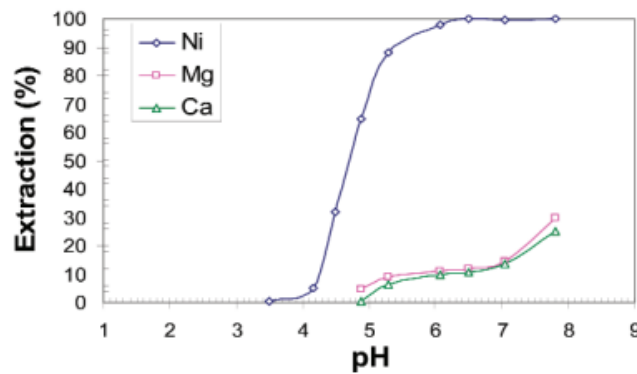
V10-LIX84-IC-systeemin pH-välin ollessa 5-6 nikkeli uuttautuu lähes täydellisesti. Systemi voi mahdollisesti tarjota säästöä orgaanisen reagentin kuluissa, koska orgaanisen faasin ja vesifaasin suhde 1:2 antaa yhtä hyviä tuloksia kuin suhde 1:1. Säästöä voi myös koitua johtuen matalasta pH:sta nikkelin optimaaliselle uuttautumisalueelle, kun kulut neutralointireagentteihin pienenevät.

V10 on todistanut antavansa positiivisia tuloksia nikkelin erotteluksi liuoksista, joskin on mainittava, että V10:llä on alhainen selektiivisyys, kun suhteutetaan nikkelin uuttautuminen magnesiumin ja kalsiumin uuttautumiseen. [5]

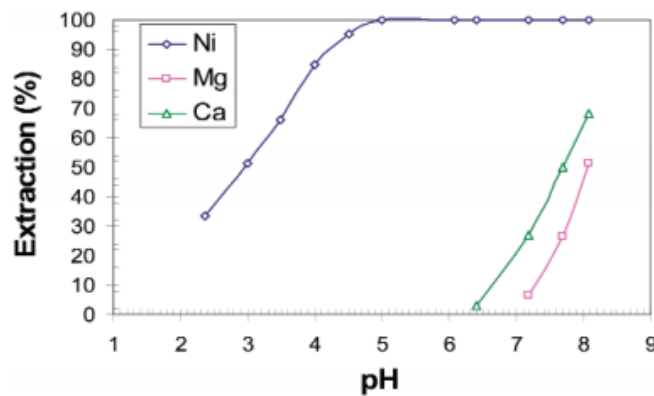
Kuvien 27, 28 ja 29 koejärjestelyssä vesifaasi sisältää 3 g/l Ni²⁺, 15 g/l Mg²⁺, 0,5 g/l Ca²⁺ ja se sekoitetaan NiSO₄·H₂O, MgSO₄·7H₂O, CaSO₄·2H₂O:a sisältävään liuokseen. Orgaaninen faasi muodostetaan lisäämällä V10:iä ja LIX84-IC:tä ksyleeniin niin, että lisättyjen aineiden konsentraatio on 0,5 M. Koejärjestelyn on tarkoitus simuloida perinteistä uutuosyhteitä.



Kuva 27 Nikkelin, magnesiumin ja kalsiumin uuttautuminen pH:n funktiona 0,5 molaariseen V10-happoon ksyleenissä, kun faasisuhde on 1:1 [5]



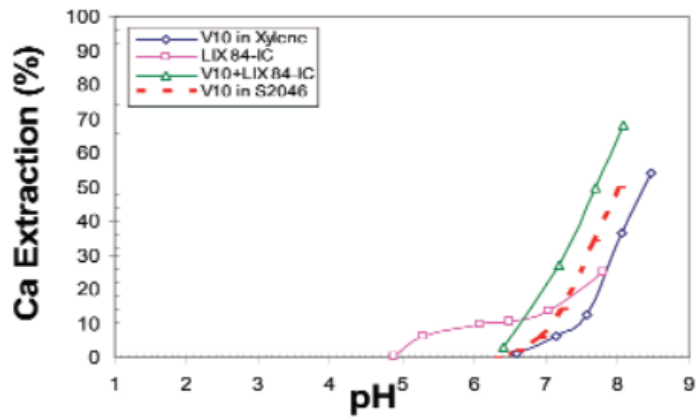
Kuva 28 Nikkelin, magnesiumin ja kalsiumin uuttautuminen pH:n funktiona 0,5 molaariseen LIX®84-IC:hen ksyleenissä, kun faasisuhde on 1:1 [5]



Kuva 29 Nikkelin, magnesiumin ja kalsiumin uuttautuminen pH:n funktiona 0,5 molaariseen LIX®84-IC:hen ja V10-happoon ksyleenissä, kun faasisuhde on 1:1 [5]

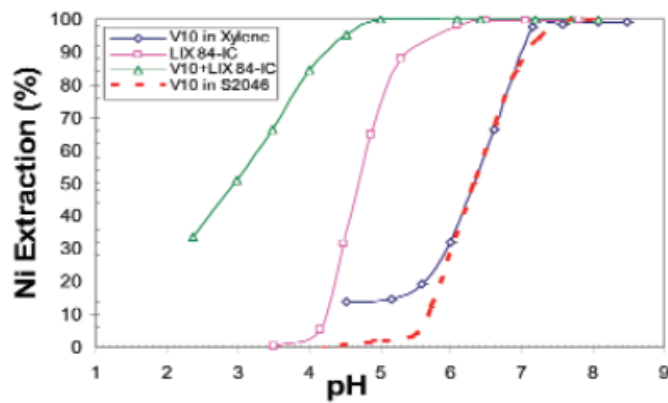
Kuvissa 30, 31 ja 32 on eri uuttoliuosten uuttokäyrät ainekohtaisesti. Kuvien vertailuliuokset ovat V10 ksyleenissä, LIX84-IC, V10 + LIX84-IC ja V10 S2046:ssa. V10 + LIX84-IC:n uuttokäyrät ovat mielekkäimpiä johtuen korkeimmasta mahdollisesta kalsiumin uuttautumisprosentista, sekä laajasta

nikkelin uuttautumisen pH-välistä, joka mahdollistaa selektiivisyyden säätämisen happamuuden kautta.



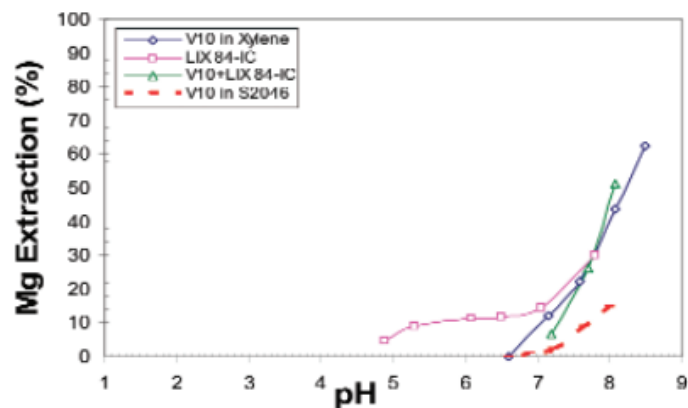
Kuva 30

Kalsiumin uuttautuminen pH:n funktiona eri uuttoliuksille. [5]



Kuva 31

Nikkelin uuttautuminen pH:n funktiona eri uuttoliuksille. [5]

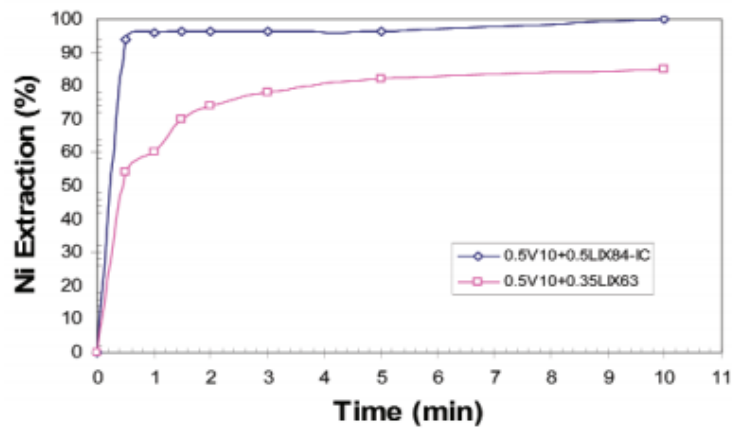


Kuva 32

Magnesiumin uuttautuminen pH:n funktiona eri uuttoliuksille. [5]

Optimaalisin uuttosysteemi saadaan aikaiseksi V10-LIX84-IC:llä, kun molempien uuttoaineiden konsentraatio on 0,5 M, pH on 5 ja faasisuhde orgaanisen ja vesifaasin välillä on 1:2. Kun luetellut parametrit toteutuvat, on nikkelin talteenotto sulfaattiliuoksesta, jossa on magnesiumia ja kalsiumia voimakkaimmillaan. Lisäksi kulut kyseiselle systeemille ovat kohtalaisen matalat johtuen uuttoliuoksien vähäisestä määrästä, kun orgaaninen faasi on kooltaan vain puolet vesifaasin koosta.

Kuvassa 33 on verrattu nikkelin strippausnopeutta V10-LIX63:lle faasisuhteella O:A = 1:1 ja V10-LIX84:lle faasisuhteella O:A = 1:2 pH:n ollessa 5. Kuvasta nähdään V10-LIX84-IC-systeemin nikkelin strippaantuvan liki täydellisesti verrattuna V10-LIX63:n strippaantumisprosentin jäädessä maksimissaan noin 80%:iin.



Kuva 33 Nikkelin strippausnopeus V10-LIX63:lle faasisuhteella O:A = 1:1 ja V10-LIX84:lle faasisuhteella O:A = 1:2 pH:n ollessa 5. [5]

5 VERTAILUOSIO

5.1 Uuttautumisprosentit

Esitellyt uuttoaineet ja niiden sekoitukset uuttavat useita aineita kalsiumin lisäksi. Tämän kirjallisuustyön lähteinä käytetyissä tutkimuksissa jokaisesta esitellystä uuttosysteemistä on esitelty kalsiumin ja nikkelin uuttautumisen lisäksi myös magnesiumin uuttautuminen. Taulukossa III on listattu kalsiumin, magnesiumin ja nikkelin optimoidut uuttoprocentit käytettäessä eri uuttoaineita uuttamiseen.

Taulukko III Uutettavien aineiden optimoidut uuttoprocentit eri uuttoliuksilla

	Kalsium	Magnesium	Nikkeli
D2EHPA	100%	80%	80%
D2EHPA+ Cyanex 272	85%	90%	40%
ATPS	99%	15%	30%
V10	60%	20%	100%
V10 + LIX84-IC	70%	30%	100%
V10-Cyanex 301	20%	20%	100%

Taulukon (III) arvoista on huomautettava, että kyseiset uuttoprocentit ovat korkeimmat mahdolliset uuttoprocentit uutettaessa tietyllä uuttoliuksella. Uuttoprocenttia säädellään muilla parametreilla kuten happamuudella ja faasiratiolla, pyrkien riippuen uuttoprosessista kohti mahdollisimman erottavaa uuttoreaktiota. Esimerkiksi ATPS:ää käytettäessä uuttoliukseen voi siirtyä lähes kaikki uutettavissa oleva kalsium ja vain pieni osa nikkeliä, joten on järkevämpää rakentaa laitteisto niin, että vesifaasiin jää nimenomaan nikkeli ja kalsium siirtyy orgaaniseen faasiin, jossa uuttoliuos sijaitsee. Käytettäessä V10-Cyanex 301:iä taas toisinpäin: koska nikkeli saadaan kokonaan uutettua uuttoliukseen, on perusteltavaa rakentaa prosessilaitteisto niin, että epäpuhtaudet jäävät vesifaasiin.

5.2 Lämpötila

Lämpötilalla ei ole tässä kirjallisuustyössä esiteltyjen uuttoaineiden toimintaan merkittävää vaikutusta. Esimerkiksi D2EHPA:n koesarjoissa, joissa testattiin uuttotehon sidonnaisuutta lämpötilaan (kuva 9), uuttautumisessa ei tapahtunut merkittäviä muutoksia lämpötilavälillä 17-87 °C. ATPS:n kaikki koesarjat suoritettiin 25 °C:ssä johtuen muiden parametrien, kuten happamuuden ja uuttoaineiden konsentraatioiden säätämällä saavutettujen tuloksien mielekkyydestä. Myöskään V10:n ja sen sisältämien sekoitusten uuttokyvylle ei ollut suoranaista suhdetta prosessiympäristön

lämpötilaan. Sopiva lämpötila kalsiumin ja nikkelin uuttamiseen sulfaattiliuoksista on lähellä huoneenlämpötilaa, arviolta välillä 17-50 °C. Matalampia lämpötiloja ei ole tarkasteltu tässä kirjallisuustyössä käytetyissä tutkimuksissa ja korkeampien lämpötilojen ylläpito nostaa tuotantokustannuksia erilaisten lämmönsiirrinkomponenttien hankinta- ja ylläpitokustannuksien kautta.

5.3 Happamuus

Taulukko IV Optimaaliset pH:t uutettaville aineille esitellyillä uuttoliuoksilla

	Kalsium	Magnesium	Nikkeli
D2EHPA	2,2	6,3	4,5
D2EHPA+ Cyanex 272	3,7	6,0	6,0
ATPS	11,0	Ei selvää optimi-pH:ta	Ei selvää optimi-pH:ta
V10	7,9	7,9	7,0
V10 + LIX84-IC	8,0	8,0	5,0
V10-Cyanex 301	5,7	5,7	5,7

Taulukkoon IV kootut pH:t ovat pH:n arvot, joissa kaikista suurin mahdollinen määrä uutettavaa ainetta liukenee uuttoliuosfaasiin. Optimoidessa kalsiumin sekä oheisten aineiden erottamista nikkelistä on tärkeää löytää selektiivinen pH:n arvo, jossa uutautuu maksimoitu määrä joko nikkeliä tai oheisainetta. Taulukkoon V on koottu pH:n arvot, joissa kalsiumin suhde nikkelin suhtautumiseen on maksimoitu.

Taulukko V Eri uuttoaaineiden pH:t, joissa kalsiumin ja nikkelin uutuosuhteet on maksimoitu

	Selektiivisin pH kalsiumin uuttamiseen
D2EHPA	3,0
D2EHPA+ Cyanex 272	3,5
ATPS	Ei selkeää arvoa
V10	6,0
V10 + LIX84-IC	5,0
V10-Cyanex 301	3,5

Taulukkoon V pH:n arvot on koottu sen mukaan, missä sijaitsee kunkin uuttoaineen uuttokäyrien maksimoitu ero kalsiumin ja nikkelin käyrien välillä. D2EHPA:n selektiivisimmässä pH:n arvossa kalsiumin uuttautuminen on maksimoitu ja nikkelin minimoitu. D2EHPA:n ja Cyanex 272:n yhdistelmän selektiivisin pH:n arvo saadaan, kun molempien uuttoaaineiden tilavuusprosentti uuttavasta faasista on 20%. ATPS:llä selektiivisen pH:n arvon tulkitseminen on monimutkaisempaa: uuttoaineen kokonaan puuttuessa uuttavasta faasista sekä pH:n arvot 1, että 11 ovat tulkittavissa hyviksi happamuuden arvoiksi uuttaa kalsiumia ja nikkeliä erilleen. Tämä antaa viitteen siitä, että pH:n säätämällä ei ole suurta merkitystä käytettäessä ATPS:ää. Kyky uuttaa pH:sta riippumatta voi olla hyödyksi suunniteltaessa prosessia, jossa tietty pH:n arvo on priorisoitava.

V10:n ja sen sisältämien yhdistelmien uuttoteho perustuu nikkelin uuttautumisen maksimoimiseen ja kalsiumin uuttautumisen minimoimiseen. Tämä tarkoittaa sitä, että toisin kuin käytettäessä D2EHPA:a, nikkeli uuttautuu uuttavaan faasiin ja kalsium jää vesifaasiin. Lisäämällä muita uuttoaaineita kuten LIX84-IC:tä tai Cyanex 301:tä voidaan optimaalista pH:ta laskea. Tästä ominaisuudesta voi olla hyötyä, mikäli alhaisempi pH on vaatimuksena optimoitaessa tehokkaampaa uuttoprosessia.

5.4 Faasisuhde

Uutettaessa pelkällä V10-hapolla saavutetaan optimaalisin uuttosuhde kalsiumin ja nikkelin välillä faasisuhteella O:A = 1:5, tällöin kalsiumin ja magnesiumin uuttautuminen putoaa lähes nolnaan, siinä missä nikkelin uuttautuminen pysyy yli 80%:n tuntumassa. ATPS:n optimaalisin faasisuhde uuttamiseen on $w_{\text{bottom}}/w_{\text{top}} = 1:1$, jonka jälkeen erotettavan aineen sisältävän faasin koon kasvattaminen laskee lineaarisesti uuttamisosuutta. D2EHPA:lla uutettaessa paras suhde vesifaasin ja orgaanisen faasin välillä on A:O = 1:1, jolloin uuttautumissuhde kalsiumin ja nikkelin välillä on maksimoitu. Myös suhteella 1:2 saadaan lähes yhtä hyvä uuttautumissuhde, joskin prosessikulut nousevat uuttavan faasin koon kasvattamisen seurauksena.

5.5 Teho

Jokainen tässä kirjallisuustyössä esitelty uuttoliuos on optimoiduissa prosessiolosuhteissa tehokas tapa uuttaa kalsiumia ja nikkeliä erilleen. Happamuus on yksittäisenä parametrinä suurimmat erot tehossa aiheuttava säädettävä ominaisuus. Mikään liuoksista ei erikseen erottunut erityisesti tehokkaampana kuin muut verrattavat liuoksista, tehoon vaikuttaa pitkälti prosessiolosuhteet.

Esimerkiksi happamammissa olosuhteissa D2EHPA ja sen sekoitukset ovat tehokkaampia uuttoaaineita, kun taas pH:n arvon noustessa yli 5:n V10 ja sen sekoitukset toimivat tehokkaammin.

ATPS on tässä tapauksessa poikkeus, sillä sen tehokkuus ei riipu lainkaan happamuudesta. Lisäksi kuten kappaleessa 3.2 mainittiin, lämpötila ei vaikuttanut merkittävästi yhdenkään uuttoaineen tehoon. Kaikista tehokkaimmat liuokset useiden aineiden samanaikaiseen uuttamiseen olivat yhdistelmät eri uuttoliuoksia, tässä tapauksessa D2EHPA + Cyanex 272, V10-LIX84-IC ja V10 + Cyanex 301. Tämä johtuu eri uuttoliuosten selektiivisyydestä tiettyä uutettavaa partikkelia kohtaan. Esimerkiksi D2EHPA + Cyanex 272-yhdistelmässä magnesiumin uuttautumista on maksimoitu Cyanex 272:lla.

5.6 Ympäristöystävällisyys

V10-happo on laimea karboksyylihapo, joten sen vaikutukset luontoon ovat verrattain lievät. V10-hapon ja LIX84-IC:n muodostama yhdistelmä on myös tulkittavissa luontoystävälliseksi uuttoyhdisteeksi, sillä LIX84-IC on pitkä hiiliketju, jossa on aromaattinen rengas ja typpihydroksidiryhmä, eli toisin sanoen se ei sisällä aineita, jotka olisi luokiteltu luonnolle haitallisiksi.

Cyanex 301:n kanssa muodostettu yhdistelmä on tulkittavissa haitallisemmaksi, sillä Cyanex 301 sisältää rikkiä ja fosforia, jotka aiheuttavat ympäristön happamoitumista ja vesistöihin päästessään rehevöitymistä. Myös D2EHPA ja Cyanex 272 sisältävät fosforia. ATPS:ssä mahdollisesti käytettävä uuttoaaine 1N2N sisältää typpioksidia, joka luontoon päästessään aiheuttaa maan ja vesistön happamuustason laskua ja voi osaltaan kasvattaa alimpien ilmakerrosten otsonimäärää. [28]. ATPS:n faasin muodostamisessa käytetty natriumtartaatti sisältää kaliumia ja natriumia, jotka eivät ole luokiteltu luonnolle vaarallisiksi aineiksi. Lisäksi ATPS:n ominaisuus uuttaa ilman uuttoainetta on tulkittavissa ympäristöystävällisyyttä edistäväksi tekijäksi.

5.7 Strippautuvuus ja kierrätettävyys

D2EHPA:n ja Cyanex 272:n yhdistelmän strippaaminen nikkelin suhteen tapahtuu tehokkaimmin, kun strippausliuoksena toimivan rikkihapon tai suolahapon konsentraatio on välillä 0,1-0,13 mol/l, jolloin saavutetaan suhdeluvut Ni/Ca = 36-40 ja Ni/Mg = 13-20. Yli 1 mol/l vahvuisella rikkihapolla pystytään strippaamaan 99% uuttoliuoksesta. [21] Edellä kerrottujen tietojen perusteella voidaan päätellä, että D2EHPA:n ja Cyanexin yhdistelmän strippausprosessin selektiivisyyttä on helppoa mukauttaa säätämällä strippausliuoksen konsentraatiota. Ominaisuudesta on hyötyä esimerkiksi prosessissa olevien aineiden rajoittamisen, sekä prosessilaitteiston määrän optimoinnin kautta.

V10:n yhdistelmät LIX84-IC:n ja Cyanex 301:n kanssa strippaantuivat myös verrattain tehokkaasti, V10-LIX84-IC:stä saadaan stripattua 95% sen sisältämästä nikkelistä alle viiden minuutin

kontaktiajalla, siinä missä esimerkiksi V10-LIX63-yhdistelmällä striippaantumisprosentti nikkelle jää maksimissaan n. 80%:iin. V10-Cyanex 301-yhdistelmän striippaantumisprosentti nikkelin suhteen saadaan optimoitua asettamalla faasisuhteeksi V10:Cyanex 301 arvoon 7:3. Tällöin saavutetaan striippaantumisprosentin arvoksi jopa 85% stripatessa liuosta väkevällä rikkihappoliuoksella.

6 LOPPUTULOKSET JA JOHTOPÄÄTÖKSET

Tässä kirjallisuustyössä esiteltiin kuuden eri uuttoliuoksen toimintaa uutettaessa kalsiumia ja nikkeliä sulfaattipitoisista liuoksista. Työn tarkoituksena oli vertailla nikkelisulfaatin käsittelyn kalsiumuuttovaiheen uuttoliuoksen eri vaihtoehtoja sekä löytämään optimaalisin kalsiumuuttoliuos ottaen huomioon prosessiolosuhteet, sekä uutettavat aineet prosessissa.

Happamuuden vaikutuksen vertailun seurauksena voidaan todeta, että mikäli tietty pH:n arvo ei ole erikseen tärkeä säilyttää uuttoprosessissa, ATPS on paras tapa uutata kalsiumia ja nikkeliä erilleen johtuen sen happamuudesta riippumattomista korkeista uutto-osuuksista. On kuitenkin otettava huomioon, että ATPS:ää on uuttomenetelmänä tutkittu vasta laboratorio-olosuhteissa eikä sitä ole sovellettu vielä teollisessa mittakaavassa, joten lisätutkimukset ovat tarpeellisia sen toimintatehon varmistamiseksi.

Mikäli prosessiolosuhteiden on oltava happamat, D2EHPA tai D2EHPA:n ja Cyanex 272:n yhdistelmä on paras valinta uuttoliuokseksi johtuen niiden selektiivisyydestä kalsiumia kohtaan V10:ä ja sen sisältämiä yhdistelmiä happamammissa olosuhteissa. Jos pH:n arvonn on oltava yli 4, on V10 ja sen sisältämät yhdisteet parempia vaihtoehtoja uuttoliuoksiksi. Kappaleen 3.3 taulukossa V listatut pH:n arvot antavat viitettä, mikä uuttoliuos on optimaalisin tietylle pH:n arvolle.

Mikään vertailluista uuttoliuoksista ei osoittanut erityistä prosessilämpötilaan sidottua tehokkuutta muihin uuttoliuoksiin nähden. Johtopäätöksenä voidaan todeta, että optimaalisin prosessilämpötila kalsiumin ja nikkelin uuttamiseen sulfaattipitoisista liuoksista on huonelämpötilan tuntumassa.

V10-hapolla uutettaessa faasisuhde O:A = 1:5 riitti maksimoimaan nikkelin uuttautumisen ja minimoimaan kalsiumin uuttautumisen. Toisin sanoen kyseessä on vertailtavista liuoksista uuttavalta faasiltaan pienimmän tilavuuden omaava uuttoliuos. Ominaisuudesta on hyötyä sen tuomien raaka-ainekulumenojen säästöissä, sekä mitoitettaessa sopivaa prosessilaitteistoa. Muilla uuttoliuoksilla optimaalisin faasisuhde O:A oli n. 1:1.

ATPS, V10 ja V10-LIX84-IC ovat ympäristöystävällisimpiä tapoja uutata kalsiumia ja nikkeliä. V10 ja V10-LIX84-IC sen vuoksi, että ne ovat happamuudeltaan lähellä neutraalia eivätkä ne sisällä rikkiä tai fosforia jotka aiheuttavat ympäristön happamoitumista ja järvien rehevöitymistä, toisin kuin esimerkiksi D2EHPA ja Cyanex 301. ATPS on ympäristöystävällinen sen vuoksi, että se ei tarvitse uuttoainetta toimiakseen ja faasien muodostamisessa käytetyt natriumtartaatti ja polymeeri L64 eivät sisällä luonnolle vaarallisia aineita tai yhdisteitä.

Ladatun uuttoliuoksen strippausprosessin kuluystävällisyyden optimoimisen näkökulmasta D2EHPA:n ja Cyanex 272:n seos on paras valinta uuttoaineeksi johtuen pelkästään strippausliuoksen konsentraation säätelystä riippuvaisesta selektiivisyydestä. Stripattaessa ladattua liuosta laimealla rikkihapolla liuoksessa oleva nikkeli saadaan poistettua, kun taas väkevällä rikkihapolla stripattaessa liuoksen sisältämä kalsium ja magnesium saadaan poistettua.

6.1 Keskustelu ja tutkimuksen jatkaminen

Tämän kirjallisuustyön sovellusviitekehystä voidaan laajentaa esimerkiksi tutkimalla tässä työssä esiteltyjen uuttoaineiden testaamattomilla yhdistelmillä ottaen huomioon eri uuttoaineiden selektiivisyys tiettyä uutettavaa ainetta kohden, sekä niiden uuttoprosenttia optimoivien parametrien eroavaisuudet. Esimerkiksi V10:n ja Cyanex 272:n yhdistelmä voi tuottaa mielekkäitä uuttotuloksia johtuen V10:n selektiivisyydestä nikkeliä kohtaan ja Cyanex 272:n selektiivisyydestä magnesiumia kohtaan. Teoriassa kyseinen yhdistelmä ei vaatisi yhtä matalaa pH:n arvoa kuin D2EHPA + Cyanex 272, joten mikäli teoreettisessa uuttoprosessissa pyrittäisiin D2EHPA:n optimaalista pH:ta korkeampiin pH:n arvoihin erottaen kalsiumia magnesiumista ja nikkelistä, mainitulla V10 + Cyanex 272-yhdistelmällä olisi käyttöarvoa.

ATPS:n jatkotutkimus on tarpeellinen, sillä kyseessä on vielä pelkästään laboratorio-olosuhteissa testattu uuttomenetelmä, joskin tulokset ATPS:n käyttökelpoisuudesta ovat olleet hyviä. Esimerkiksi ATPS:n ladatun uuttavan faasin strippautumista ei ole vielä tutkittu tarpeeksi. Mikäli ATPS:lle löytyy tehokas strippausprosessi, on kyseessä uskottava disruptiivinen tapa uuttaa kalsiumia ja nikkeliä. Tämä johtuu siitä, että mahdollisuus uuttaa ilman uuttoainetta tarjoaa mahdollisuuden säästää prosessikuluissa sekä luoda entistä ympäristöystävällisempiä uuttosysteemejä. Lisäksi koska pH ei vaikuta ATPS:llä tehtävään uuttoon, on prosessi turvallisempi johtuen pH:seen vaikuttavien tekijöiden tarpeettomuudesta.

7 LÄHDELUETTELO

1. U.S. Geological Survey, 2017 - Mineral commodity summaries 2017: "U.S. Geological Survey", pp. 115
2. Myung, S. T.; Maglia, F.; Park, J.-K.; Yoon, S. C.; Lamp, P.; Kim, S.-J.; Sun, Y.-K.(2017);"Nickel-Rich Layered Cathode Materials for Automotive Lithium-Ion Batteries: Achievements and Perspectives". ACS Energy Lett. 2, 1, 196-223.
3. Jephcott, B. (2016):" Stainless Steel Production by Region". Golden Dragon Capital
4. Rhodes, C. (2015);" Construction industry: statistics and policy". Briefing paper, vol. 01432, pp. 6-7
5. Ndlovu, B.; Mahlangu, T. (2008); "Calcium and magnesium rejection from sulphate solutions in lateritic nickel solvent extraction using Versatic 10 acid-LIX®84-IC system". The Journal of The Southern African Institute of Mining and Metallurgy, vol 108, pp. 225-228.
6. Kelly, T.D.; Matos, G. R. (2015); "Nickel Statistics". U.S. Geological Survey.
7. Cutler, P.; Coates, G. (2017). "The Role of Nickel in Stainless Steels". Nickel Institute. Retrieved 20.1.2018
8. Donghao Stainless Steel (2007): Stainless Steel/Nickel Alloy
9. Business Wire, (2015, Sep 30): Research and markets: "Global market for nickel-based batteries - forecast, trends & opportunities 2015-2020"
10. Roskill information services (2017): "Nickel market beware: Batteries can no longer be ignored".
11. Holmes, F. (2017).; "China holds the keys to the electric car revolution". U.S. Global Investors. Retrieved 23.1.2018
12. Bluejay, M. (2016).; "Battery Guide" retrieved 23.1.2018
13. Tukes (2014) - Kuluttajille: "Nikkeli". Retrieved 10.2.2018
14. Graff, K. (2013);" Metal Impurities in Silicon-Device Fabrication". Springer Science & Business Media, pp. 158-159.
15. Buchmann, I. (2018): "Whats the Best Battery?". Battery University. Retrieved 16.2.2018
16. McCabe, W. (2004):" Unit Operations Of Chemical Engineering". McGraw-Hill Professional, vol. 7, pp. 495-809.
17. Louhi-Kultanen, M. (2016): "Yksikköoperaatioiden mitoitus", 4. luento Uutto, kalvo 26.
18. Sato, T. (1989).; "Liquid-liquid extraction of rare-earth elements from aqueous acid solutions by acid organophosphorus compounds". Hydrometallurgy, vol. 175, pp. 121-140.
19. Cheng, C.Y. (2000).; "Purification of synthetic laterite leach solution by solvent extraction using D2EHPA". Hydrometallurgy, vol. 56, pp. 369-386

20. Ren, X.; Lu, Y. W.; Wei, Q. (2012); "Ca (II) extraction by D2EHPA from Calcium Lactate Solution to Produce Lactic Acid: Process and Kinetics". 2012 AASRI Conference on Modeling, Identification and Control.
21. Guimarães, A. S. (2018). Selection of a synergistic solvent extraction system to remove calcium and magnesium from concentrated nickel sulfate solutions. *Hydrometallurgy*, vol. 175, pp. 250-256.
22. Wai, C. M.; Smart, N. G.; Phelps, C. (2001); "Method for separating metal chelates from other materials based on solubilities in supercritical fluids", patent: US 6 187 911, pp. 12-13.
23. Santos, L. H. (2015). Selective removal of calcium from sulfate solutions containing magnesium and nickel using aqueous two-phase systems (ATPS). *Hydrometallurgy*, 156, pp. 259-263. Retrieved 1.2.2018
24. Brothers, P. D.; Ford, C.; Gangal, S. V. (2011); "Aqueous polymerization of fluorinated monomers using polymerization agent comprising fluoropolyether acid or salt and hydrocarbon surfactant", patent: US 7 897 682, pp. 6-7.
25. Yin, Z.; Liu, J.; Sun, W.; Guan, Q.(2016); "Recovery of cobalt and nickel in the presence of magnesium and calcium from sulfate solutions by Versatic 10 and mixtures of Versatic 10 and Cyanex 301". *Hydrometallurgy*, vol. 26, pp. 865-873.
26. Wang, S. J.; Wai, M. C. (2008): "Metal extraction in liquid or supercritical-fluid solvents", patent: US 2008/0115627 A1, pp. 7-8.
27. Brothers, P. D.; Ford, C.; Gangal, S. V. (2011); "Aqueous polymerization of fluorinated monomers using polymerization agent comprising fluoropolyether acid or salt and hydrocarbon surfactant", patent: US 7 897 682, pp. 6-7.
28. Ympäristö.fi – Päästöjä (1996): "Typpioksidit (NO och NO₂)".