**Tekniikan kandidaatintyö**

# Nikkelin selektiivinen neste-nesteuutto Li-ioniakkujen muuttuvien katodimateriaalien kierrätyksessä

Lappeenranta 2021

Joonas Lappi

LUT-yliopisto

School of Engineering Science

Kemiantekniikan koulutusohjelma

*Joonas Lappi*

# Nikkelin selektiivinen neste-nesteuutto Li-ioniakkujen muuttuvien katodimateriaalien kierrätyksessä

**Kandidaatintyö**

**2021**

Tarkastaja: Dos., TkT Sami Virolainen

Ohjaaja: Dos., TkT Sami Virolainen

Pvm. 11.4.2021

## Tiivistelmä

LUT-yliopisto
School of Engineering Science
Kemiantekniikan koulutusohjelma
Joonas Lappi

**Nikkelin selektiivinen neste-nesteuutto Li-ioniakkujen muuttuvien katodimateriaalien kierrätyksessä**

Kandidaatintyö
Kevät 2021

43 sivua, 2 taulukkoa, 20 kuvaa
Työn tarkastaja ja ohjaaja: Dos., TkT Sami Virolainen

Hakusanat: Neste-nesteuutto, NMC, Versatic 10, Litiumioniakkujen kierrätys, Pyridiinikarboksylaatti, α-hydroksioksiimi, Asetofenonioksiimi

Liikenteessä olevien sähköautojen määrä tulee moninkertaistumaan lähitulevaisuudessa. Näissä käytettyjen litiumioniakkujen katodimateriaaleissa koboltin osuutta pyritään korvaamaan enenemissä määrin nikkelillä. Tämä tulee näkymään myös tulevaisuudessa kierrätettävän litiumioniakkujätteen koostumuksessa.

Kierrätysprosessit litiumioniakkujätteelle pystytään toteuttamaan monella eri tavalla, mutta tutkimusta tullaan suuntaamaan tulevaisuudessa hydrometallurgisiin kierrätysprosesseihin muun muassa sen energiatehokkuuden ja huonolaatuiselle jätteelle soveltuvuuden ansiosta. Neste-nesteuutto on tärkeä hydrometallurgisen prosessin osa arvokkaiden NMC-katodimateriaalien eli litiumin lisäksi nikkeliä, mangaania ja kobolttia sisältävien katodimateriaalien metallien talteen ottamisessa. Tämän työn tarkoituksena oli tutkia kirjallisuuteen perustuen neste-nesteuuton toteuttamista nikkelille selektiivisesti, koska korkean nikkelipitoisuuden on todettu aiheuttavan nikkelihäviötä tavanomaisessa tavassa toteuttaa neste-nesteuutto.

Työssä tarkasteltiin erityisesti nikkelille selektiivisten uuttoreagenssien ja Versatic 10 -hapon muodostamia synergistisiä uuttosysteemejä vertaamalla toisiinsa näiden erotustehokkuutta, takaisinuuton tehokkuutta, liukenemista kaupallisiin orgaanisiin liuottimiin ja stabiiliutta. Työssä

tarkastellut pyridiinikarboksylaatteja, α-hydroksioksiimeja ja asetofenonioksiimia sisältävät uuttosysteemit soveltuisivat nikkelin selektiiviseen neste-nesteuuttoon eli uuttoon, jossa nikkeli uutetaan ensimmäisenä NMC-katodimateriaalien metalleista. Kuitenkin potentiaalisimmatkin näistä vaativat lisätutkimusta syöttöliuoksessa olevien metallien, takaisinuuton kinetiikan ja näissä uuttosysteemeissä tapahtuvien metallihäviöiden näkökulmista. Nikkelin selektiivinen neste-nesteuutto voisi olla enemmän tutkittuna mahdollinen tapa toteuttaa NMC-katodimateriaalin metallien talteen otto korkeasti nikkelipitoisesta jätemateriaalista.

## Sisällys

**Lyhenteet ..... 5**

**1 Johdanto ..... 6**

**2 Litiumioniakun rakenne ja toimintaperiaate ..... 7**

**3 Nikkeliä, mangaania, kobolttia ja litiumia sisältävät katodimateriaalit ..... 8**

**4 Li-ioniakkujen kierrätys ja jätevirrat yleisesti ..... 11**

4.1 Tavoitteet Li-ioniakkujen kierrätyksessä ..... 12

4.2 Li-ioniakkujäte tulevaisuudessa ..... 13

**5 Li-ioniakkujen katodimateriaalien hydrometallurginen kierrätys ..... 14**

**6 Neste-nesteuutto akkumetallien talteenotossa ..... 16**

**7 Nikkelin selektiiviseen neste-nesteuuttoon soveltuvat uuttoreagenssit ..... 19**

7.1 Pyridiinikarboksylaatit uuttoreagenssina ..... 22

7.2 α-hydroksioksiimit uuttoreagenssina ..... 25

7.3 Asetofenonioksiimia sisältävät uuttoreagenssit ..... 29

7.4 Uuttoreagenssien vertailu ..... 33

**8 Johtopäätökset ja yhteenveto ..... 37**

**Lähteet ..... 39**

## Lyhenteet

| | |
|---|---|
| BTMPA | bis-2,4,4-trimetyylipentyylifosfiinihappo |
| DEHDO | 5,8-dietyyli-7-hydroksi-dodekaani-6-oksiimi |
| DEHPA | di-2-etyyliheksyylifosforihappo |
| HCPKO | 1-hydroksisykloheksyyli-fenyyliketonioksiimi |
| HNAPO | 2-hydroksi-5-nonyyliasetofenonioksiimi |
| NMC | nikkeliä, mangaania, kobolttia ja litiumia sis. katodimateriaali |
| NSA | 5-nonyylisalisyylialdoksiimi |
| PCDCE | pyridiini-3,5-dikarboksyylihapon diesteri |
| TBP | tributyylifosfaatti |

# 1 Johdanto

Vuonna 2030 on ennustettu olevan 25 kertaa enemmän sähköautoja nykyhetkeen verrattuna ja litiumioniakkuja käytetään kasvavassa määrin näiden akkuina (Hawkins et al. 2013; Chitre et al. 2020). Tällöin litiumioniakkujen, joiden katodimateriaaleina käytetään NMC-katodimateriaaleja, tarve tulee kasvamaan. NMC-katodimateriaalit sisältävät litiumin lisäksi nikkeliä, mangaania ja kobolttia. (Choi et al. 2020; Fan et al. 2020.) NMC-katodimateriaaleissa nikkelin, mangaanin ja koboltin suhde vaihtelee, jolloin näitä kuvaamaan käytetään yleisesti kaavaa $LiNi_xMn_yCo_zO_2$ (Fan et al. 2020).

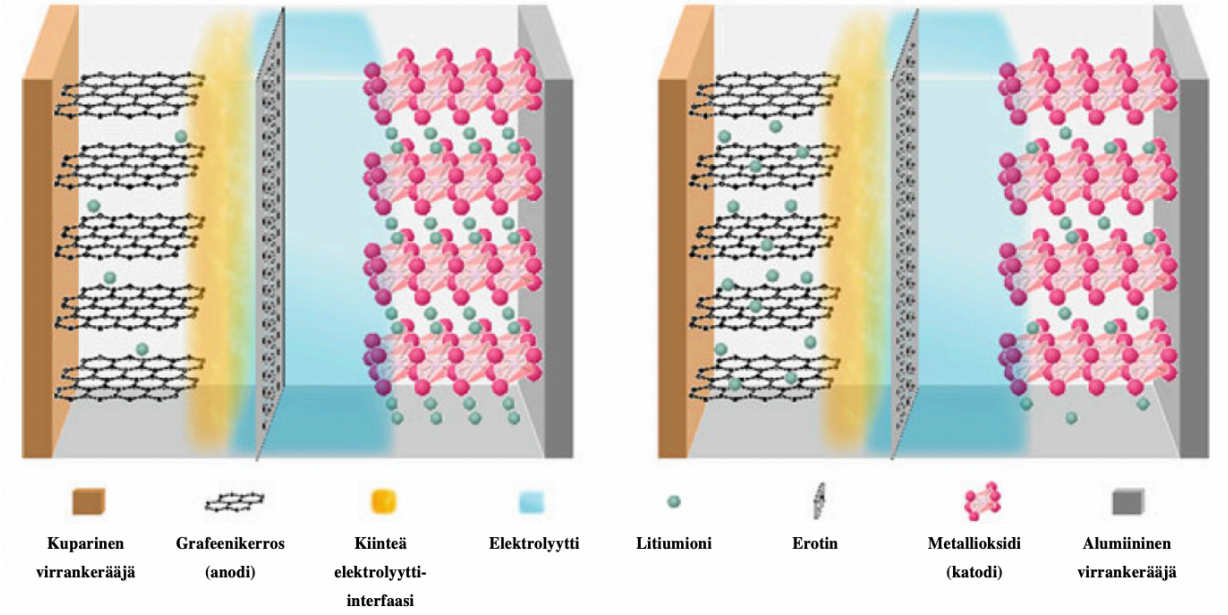
Kasvavan katodijätemäärän kierrätykselle ei ole olemassa yksiselitteistä prosessia vaan prosessiratkaisut ovat useasti hyvin monimuotoisia. Kierrätysprosessi katodien arvokkaiden metallien talteen ottamiseksi voidaan karkeasti toteuttaa pyrometallurgisesti tai hydrometallurgisesti sisältäen esikäsittelyt (Brückner et al. 2020). Hydrometallurgisen prosessin suurimpana etuna verrattuna pyrometallurgiseen prosessiin on pienempi energiankulutus ja se, että siitä aiheutuu vähemmän ilmansaasteita (Fan et al. 2020). Neste-nesteuutto metallien erotuksessa ja puhdistuksessa on yleisesti osana hydrometallurgista prosessia.

NMC-katodimateriaaleissa pyritään vähentämään koboltin ja kasvattamaan nikkelin osuutta (Fan et al. 2020; Li et al. 2020), jolloin se tullee näkymään myös tulevaisuuden akkujätteessä. Työn tarkoituksena on kartoittaa, millä uuttoreagensseilla neste-nesteuutto olisi mahdollista toteuttaa nikkelille selektiivisesti ja sopisivatko ne tulevaisuuden NMC-katodijätteelle.

Tämä kandidaatintyö toteutetaan kirjallisuustyönä, joka pohjautuu aiheeseen liittyvien tieteellisten artikkeleiden analysoimiseen ja muuhun aihepiirin kirjallisuuteen. Työn aluksi on esitelty litiumioniakun rakenne ja toimintaperiaate, jonka jälkeen on esitelty NMC-katodin rakenne ja se, kuinka näiden katodien rakenne tulee tulevaisuudessa muuttumaan. Tämän jälkeen on käsitelty litiumioniakkujen kierrätystä ja litiumioniakkujätettä yleisellä tasolla. Lopuksi työssä keskitytään hydrometallurgiseen kierrätysprosessiin ja tarkastellaan nikkelin selektiiviseen neste-nesteuuttoon soveltuvia uuttoreagensseja, jotka voisivat toimia korkeasti nikkelipitoisen NMC-katodijätteen kohdalla.

# 2 Litiumioniakun rakenne ja toimintaperiaate

Litiumioniakun rakenne on pelkistetysti kuvan 1 mukainen. Akuissa on kupariset ja alumiiniset virrankerääjät, metallioksidista muodostuva katodi ja esimerkiksi grafiitista muodostuva anodi. Lisäksi akussa on kiinteä elektrolyyttiväliaine, joka on orgaaniseen liuottimeen liuotetusta litiumsuolasta muodostuvan elektrolyytin lisäaine: sen tehtävä on esimerkiksi edistää elektrolyytin rakenteen säilymistä. (Swiatowska & Barboux 2015, s. 127-128, 150-151.) Erottimen tehtävä on estää anodia ja katodia koskettamasta toisiaan ja lisäksi suojata virrankerääjiä (Mossali et al. 2020).




Kuva 1 Litiumioniakun rakenne: vasemmalla lataamattomana ja oikealla ladattuna (mukaillen Rothermel et al. 2018, s. 5).

Litiumioniakun toiminta perustuu siihen, että litiumionit vaeltavat akun useissa kennoissa olevien anodien ja katodien, joissa tapahtuu hapetus-pelkistysreaktio, välillä. Yhtälöissä 1 ja 2

latauksessa tapahtuvissa reaktioissa katodilta siirtyy litiumioni anodille, joka sitten vastaanottaa sen katodilta. (Chagnes 2015, s. 41-42.)

$$LiMeO + 0Li \rightarrow Li_{1-x}MeO + xLi^{+} + xe^{-} \quad (1)$$

$$C_6 + xLi^{+} + xe^{-} \rightarrow Li_xC_6 + 0Li \quad (2)$$

Yhtälöissä 3 ja 4 akun purkautumisessa taas päinvastaisesti katodi vastaanottaa litiumionin anodilta (Chagnes 2015, s. 42).

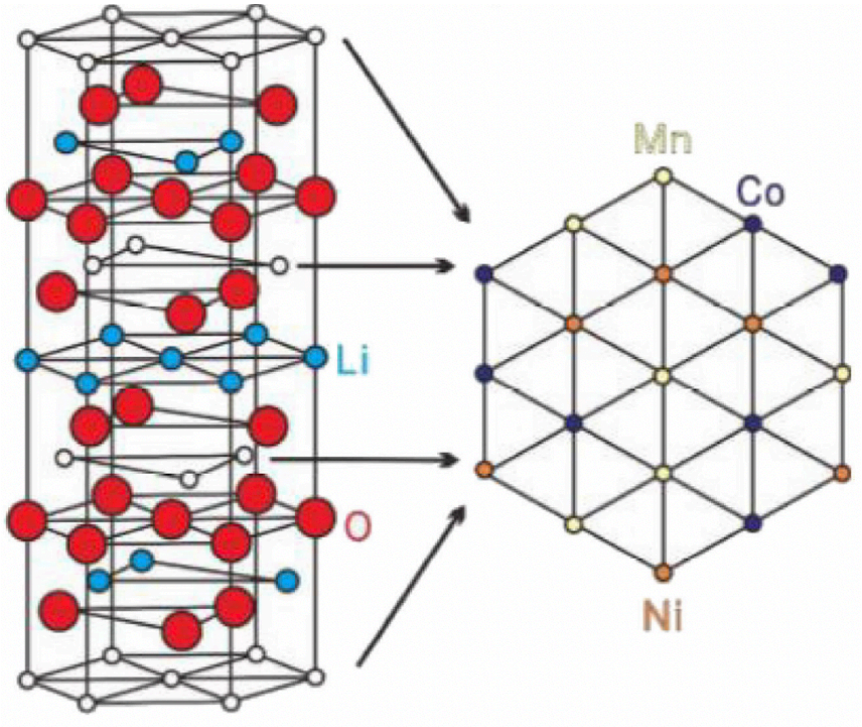
$$Li_{1-x}MeO + \ xLi^{+} + xe^{-} \rightarrow LiMeO + 0Li \quad (3)$$

$$Li_xC_6 + 0Li \rightarrow C_6 + \ xLi^{+} + xe^{-} \quad (4)$$

Yhtälöissä 1–4 Li tarkoittaa litiumia, MeO metallioksidia (sis. Ni, Mn ja Co), $C_6$ grafiittia, $e^-$ elektronia ja x on kokonaisluku.

## 3 Nikkeliä, mangaania, kobolttia ja litiumia sisältävät katodimateriaalit

NMC-katodimateriaalien eli litiumin lisäksi nikkeliä, mangaania ja kobolttia sisältävien katodimateriaalien käyttö yleistyy nopeasti litiumioniakuissa. Kuvassa 2 on esitetty yleinen NMC-katodin rakenne: punaiset ja vaaleansiniset pallot kuvaavat happea ja litiumia, kun taas keltaiset, oranssit ja tummansiniset mangaania, nikkeliä ja kobolttia.




Kuva 2 Yleinen NMC-katodin rakenne litiumioniakussa (Choi et al. 2020).

NMC-katodimateriaaleja käytetään litiumioniakuissa muuttuvin rakenteellisin koostumuksin. Tällä hetkellä yleisimmässä NMC-katodimateriaalissa: NMC 111 (tai NMC 333) on samassa suhteessa nikkeliä, kobolttia ja mangaania ($LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O_2$). Tämä yleisin materiaalikoostumus on hyvä kompromissi niin hinnan, vakauden ja akkujen suorituskyvyllisten seikkojen kannalta. (Swiatowska & Barboux 2015, s. 131.)

Choi et al. (2020) mukaan on ennustettu, että vuoteen 2025 mennessä 70 % kaikkia muita katodimateriaaleja sisältävät tuotannossa olevat litiumioniakut on korvattu NMC-katodeja sisältävillä akuilla. Eri NMC-katodimateriaaleja sisältävistä akkuteknologioista NMC 523:n ($LiNi_{1/2}Mn_{2/10}Co_{3/10}O_2$) on ennustettu markkinaosuuden kasvavan 87 % vuodessa ja NMC 622:n ($LiNi_{6/10}Mn_{2/10}Co_{2/10}O_2$) sen markkinaosuuden jopa 247 % vuodessa.

Kuitenkin trendi litiumioniakkujen valmistamisessa on se, että koboltin osuutta pyritään vähentämään ja vastaavasti nikkelin osuutta kasvattamaan: tavoitteena on, että nikkeli olisi pääkomponenttina rakenteen ytimessä ja mangaani pääkomponenttina sen ympärillä. Onkin ennustettu, että vuoteen 2030 mennessä eri akkuvalmistajat pyrkivät siirtymään tällaisiin materiaaleihin koboltin korkean hinnan vuoksi: matalan kobolttipitoisuuden skenaariossa NMC 811 -akkumateriaalit ($LiNi_{8/10}Mn_{1/10}Co_{1/10}O_2$) kattavat 90 % akkumyynnistä ja korkean kobolttipitoisuuden skenaariossa NMC 622 -akkumateriaalit kattavat akkumyynnistä saman 90 %:n osuuden. (Fan et al. 2020.) Taulukossa I on ilmoitettu NMC-katodimateriaalien komponenttien hinnat vuonna 2019 Yhdysvaltain dollaria tonnia kohden (Mossali et al. 2020).

Taulukko I NMC-katodimateriaaleissa käytettävien metallien hinnat vuonna 2019 (mukaillen Mossali et al. 2020).

| **Katodimateriaali** | **US$/tonni** |
|---|---|
| Litium | 10 000 |
| Nikkeli | 13 200 |
| Mangaani | 2000 |
| Koboltti | 35 500 |

Sen lisäksi, että koboltti on kallista, sen käyttämistä komponenttina pyritään vähentämään myös eettisistä syistä ja koska se on luonnonvarana harvinainen. On vaarana, että sen kysyntä ylittäisi tulevaisuuden tuotannossa sen saatavuuden luonnonvarana. Jopa 65 % louhitusta koboltista tulee Kongon demokraattisesta tasavallasta, jossa työskentelyolosuhteet eivät ole turvalliset. (Li et al. 2020.) Kansainvälisten yritysten tutkimuskeskuksen raportin (2016) mukaan Kongon demokraattisessa tasavallassa on teollisia ja pienimuotoisia kaivoksia, joista jälkimmäisissä

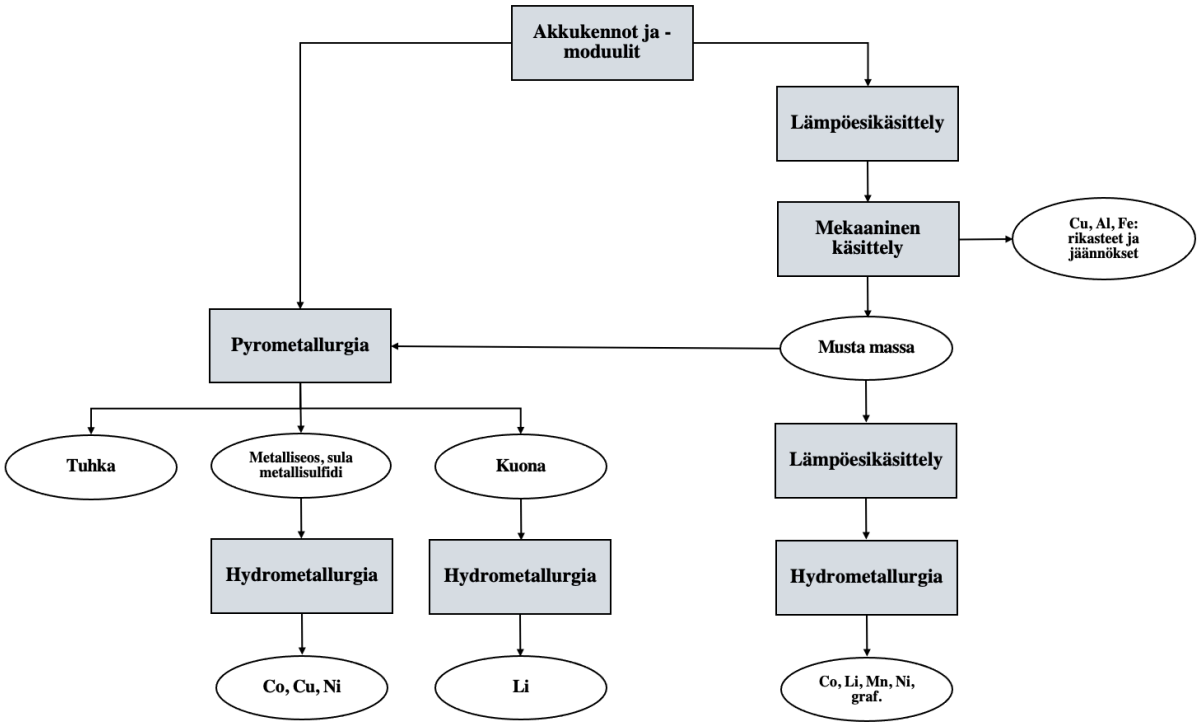
eteläisen Katangan alueella, syvällä maan alla, työskentelee 40 000 lasta käsin tai alkeellisilla työkaluilla.

Koboltin kysyntä tulee kaikesta huolimatta kasvamaan tulevaisuudessa maailmanlaajuisesti. Erään arvion mukaan koboltin kysyntä on vuonna 2030 110 kilotonnia ja vuonna 2015 jopa 190 kilotonnia. Suurin koboltin kuluttaja tulee tulevaisuudessakin olemaan Kiina ja sen osuus maailmanlaajuisesta koboltin kulutuksesta on arvioitu olevan vuonna 2060 yli 30 %. Koboltin kysyntä ja tarjonta kohtaavat ainakin vuoteen 2050 saakka, mutta jos louhinta keskeytetään Kongon demokraattisessa tasavallassa, tulisi tarjontaan lähes 20 % lovi. Koboltin tarjonta on riippuvainen nikkelin ja kuparin kysynnästä, koska kobolttia saadaan näiden sivuvirtana. (Tisserant & Pauliuk 2016.) Voidaan päätellä, että tarve koboltin osuuden vähentämiselle Li-ioniakkujen katodimateriaaleissa on kriittisen suuri.

# 4 Li-ioniakkujen kierrätys ja jätevirrat yleisesti

Litiumioniakkujen kierrätykseen ei ole yksiselitteistä prosessia vaan se voidaan yleisimmissä tapauksissa toteuttaa joko hydrometallurgisilla tai pyrometallurgisilla menetelmillä. Näistä prosesseista hydrometallurgisia prosesseja halutaan suosia, koska ne soveltuvat hyvin monimetallisen jätemateriaalin käsittelyyn, huomattavasti energiatehokkaammin kuin pyrometallurgiset prosessit. (Chagnes 2015.)

Brüncker et al. (2020) ovat esittäneet prosessin kulun lohkokaaviona kuvan 3 mukaisesti eri kierrätysmenetelmille. Kuvassa näkyy monimuotoinen eri kierrätysmenetelmien käyttö: akkukennot ja -moduulit voidaan käsitellä joko suoraan pyrometallurgialla, jolloin siitä seuraa hydrometallurgiset käsittelyvaiheet. Vastaavasti pyrometallurgiaa voidaan käyttää myös mekaanisen käsittelyn jälkeen. Lisäksi mekaanisesta käsittelystä voidaan jatkaa suoraan hydrometallurgiseen kierrätysprosessiin, joita ennen voidaan suorittaa akkujätteelle lämpökäsittelyt. (Brückner et al. 2020.)



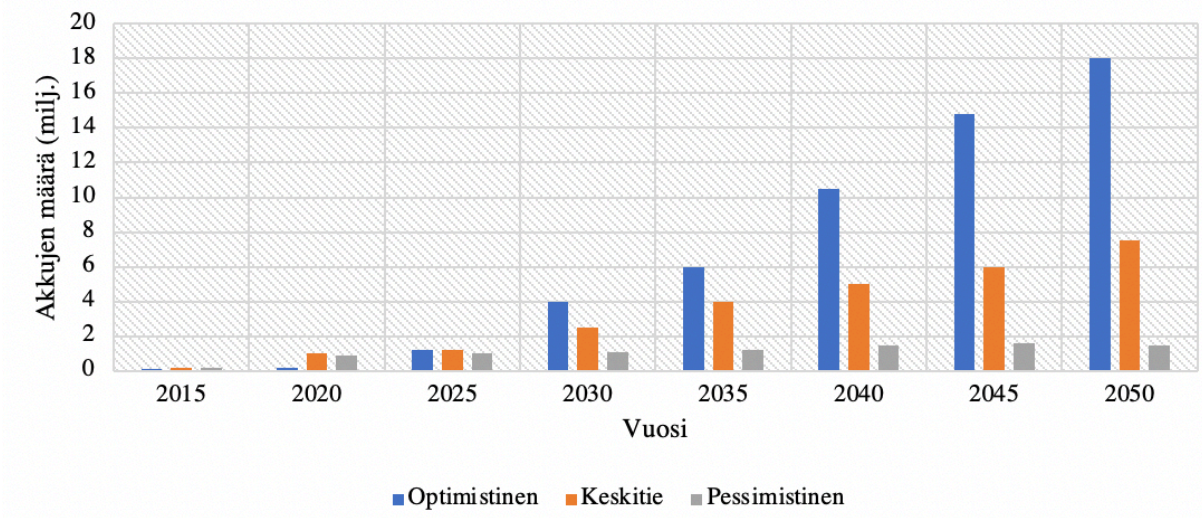

Kuva 3 Hydro- ja pyrometallurgiset kierrätysmenetelmät ja mekaaninen käsittely havainnollistettuna (mukaillen Brückner et al. 2020).

### 4.1 Tavoitteet Li-ioniakkujen kierrätyksessä

Euroopan parlamentin ja kanslian akkudirektiivi (2006) velvoitti jäsenmailleen, että akkujen keräysaste tuli vuoteen 2016 mennessä olla 45 %. Euroopan unionin tilastojen (2020) mukaan vuonna 2018 alueella myydyistä akuista lähes 48 % kerättiin kierrätystä varten. Maailmanlaajuisesti tuota keräysastetta ei ole saavutettu. Mossali et al. (2020) mainitsevat viitaten Wangiin et al. (2014), että litiumioniakkujen kohdalla lähes 60 % ihmisistä säilytti akkuja kotona ja noin 16 % ihmistä hävitti akut kaatopaikalle. Yhdysvalloilla, Kanadalla, Japanilla, Kiinalla ja Australialla ei ole määritetty tavoitetta akkujen keräysasteelle. Kierrätyksen hyötysuhteelle eli kierrätykseen tulevien akkujen massan ja hyödynnettäväksi kelpaavan kierrätysmateriaalin massan suhteelle Kanadalla on sama tavoite kuin Euroopan unionilla (50 %), kun taas Japanilla se on 30 % (Winslow et al. 2018).

### 4.2 Li-ioniakkujäte tulevaisuudessa

Litiumioniakkujen yksi suuri käyttökohde on sähköautot. Vuonna 2016 yhteensä 205 000 tonnia (kg) litiumioniakuista käytettiin plug-in-hybridiautoissa ja täyssähköautoissa, kun litiumioniakkujen kokonaismäärä oli reilut 370 000 tonnia (Winslow et al. 2018). Sähköautobuumin seurauksena tulevaisuudessa käyttöikänsä lopussa olevien plug-in-hybridiautojen ja täyssähköautojen akkujen määrän arvioidaan kasvamaan eksponentiaalisesti ainakin vuoteen 2050 saakka. Kuvassa 4 on esitetty kolme skenaariota: optimistinen ja pessimistinen skenaario, sekä keskitien skenaario – nämä esittävät mahdollisia kehityskulkuja käyttöikänsä lopussa olevien akkujen määristä. (Zhang et al. 2018.)



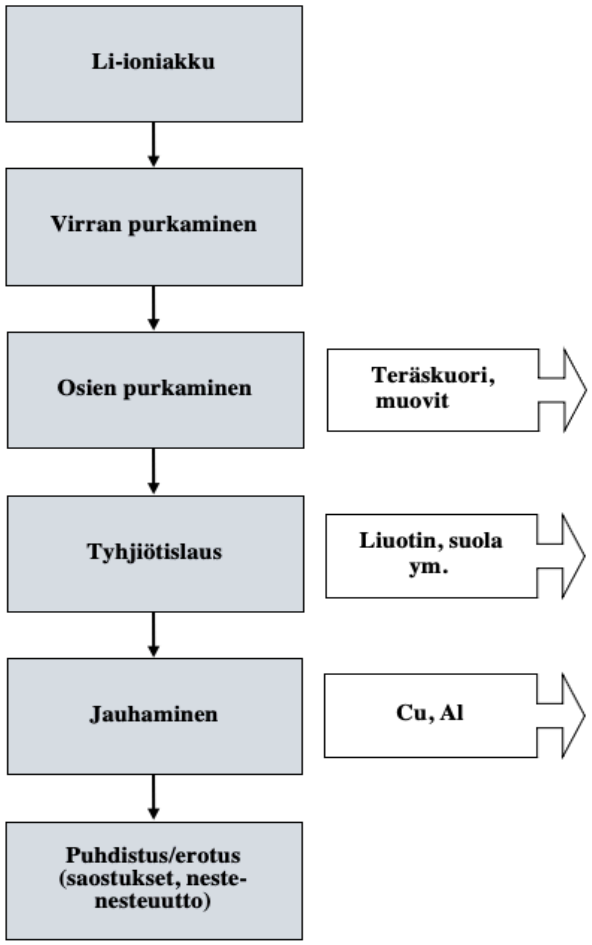

Kuva 4 Käyttöikänsä lopussa olevien akkujen määrä eri skenaarioiden mukaisesti (mukaillen Zhang et al. 2018).

Kuvasta nähdään, että optimistisen skenaarion kehityskulun mukaan vuonna 2050 käyttöiän lopussa olevien akkujen määrä on noin 18 miljoonaa kappaletta, keskitien skenaarion mukaan alle puolet siitä ja pessimistisen skenaarion mukaan alle kaksi miljoonaa kappaletta.

Garolen et al. (2020) mukaan on arvioitu, että vuoteen 2030 mennessä syntyy maailmanlaajuisesti jopa 11 miljoonaa tonnia litiumioniakkujätettä ja niistä tultaisiin kierrättämään ainoastaan muutama prosentti. Voidaan päätellä, että litiumioniakkujen kierrätyksestä tulee tulevaisuudessa yhä kriittisempää. Näiden lisäksi tulevaisuudessa on huomioitava ilmastonmuutos kierrätysprosessejakin suunnitellessa. Fan et al. (2020) mainitsee, että tulevaisuudessa pitäisikin suunnata tutkimusta matalassa lämpötiloissa tapahtuviin kierrätysprosesseihin, joihin sisältyy hydrometallurgiaa. Voidaan päätellä, että nikkelin osuuden kasvu tulevaisuuden katodimateriaaleissa tulee vaikuttamaan tulevaisuuden kierrätysraaka-aineisiin. Toisaalta, jos lajittelujärjestelmiin ei panosteta, voivat jätevirrat sisältää useampaa eri tyyppiä litiumioniakkujätettä, jolloin pyrometallurgiset prosessit olisivat sopivampia (Wang et al. 2014).

# 5 Li-ioniakkujen katodimateriaalien hydrometallurginen kierrätys

Hydrometallurginen kierrätysprosessi koostuu kuvan 5 mukaisista vaiheista (Chagnes & Pospiech 2013). Aluksi litiumioniakun virran annetaan purkautua täydellisesti, jonka jälkeen akku puretaan osiin. Tästä seuraa lisää vaiheita: tislaus tyhjiössä, jolloin elektrolyytti poistetaan, ja sidosaineen liuotus. Elektrolyytissä on korkealaatuisia litiumsuolia, kuten litiumheksafluorofosfaattia ($LiPF_6$), liuotettuna esimerkiksi alkyylikarbonaattiin (Chagnes & Pospiech 2013). Sidosaine on usein polyvinyylideenifluoridia, jonka poistaminen on tärkeää sen ollessa neste-kiinteäerotusta haittaavan häiriötekijä. Sidosaine voidaan poistaa valinnaisella lämpöesikäsittelyllä, jolloin poistetaan muutkin orgaaniset yhdisteet kuten anodimateriaalina käytetty grafiitti. (Ekberg & Petranikova 2015, s. 243.) Lopuksi jauhamisen jälkeen voidaan erottaa NMC-katodimateriaaleissa käytettävät metallit toisistaan liuottamalla, josta seuraa saostaminen, tai nesteuutto ja vasta sen jälkeen saostaminen (Chagnes & Pospiech 2013).




Kuva 5 Tavanomainen lohkokaavio hydrometallurgiselle prosessille litiumioniakkujen kierrätyksessä NMC-katodimateriaalien talteen ottamiseksi (mukaillen Chagnes & Pospiech 2013).

Liuottaminen voidaan suorittaa käyttämällä epäorgaanisia tai orgaanisia happoja, sekä bio- tai pelkistävällä liuotuksella (Ekberg & Petranikova 2015, s. 244-248). Kuitenkin yleisin liuotin on rikkihappo, jonka lisänä on vetyperoksidia. Neste-nesteuuton avulla päästään akkumetallilaatuisiin saostettuihin tuotteisiin sen sijaan, että saostaminen suoritetaan heti liuotuksen jälkeen, jolloin saostuotteet olisivat epäpuhtaampia. (Brückner et al. 2020.) Kaupallisia teollisessa mittakaavassa toimivia hydrometallurgisia kierrätysprosesseja on olemassa mm. ranskalaisen Recupylin ja kanadalaisen Retriev Technologiesin toimesta ja näiden lisäksi on olemassa pilot-mittakaavan hydrometallurgisia kierrätysprosesseja. (Ekberg & Petranikova 2015, s. 259-263.)

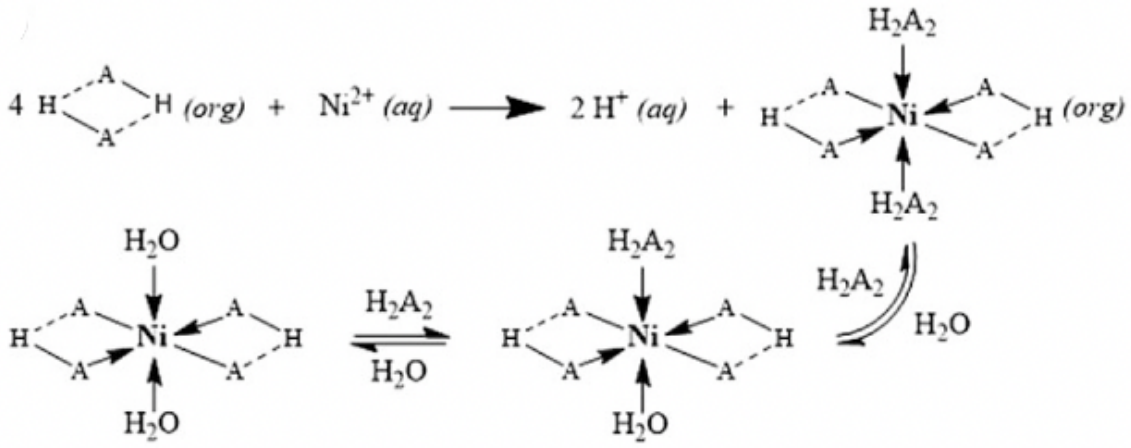
# 6 Neste-nesteuutto akkumetallien talteenotossa

Neste-nesteuuttoa käytetään litiumioniakkujen katodimateriaalien kierrätyksessä liuotuksesta tulleen liuoksen puhdistamiseen epäpuhtauksista, ja arvokkaiden metallien eli koboltin, nikkelin, mangaanin ja litiumin talteen ottamiseen. Epäpuhtauksia ovat esimerkiksi alumiini ja rauta (Yang et al. 2020). Neste-nesteuutossa kahta toisiinsa liukenematonta faasia sekoitetaan: vesifaasista saadaan siirrettyä haluttu metalli spesifisesti orgaaniseen faasiin, jolloin tämä metalli reagoi orgaanisessa liuottimessa olevan uuttoreagenssin kanssa ja muodostaa organometallisen kompleksin. (Habashi 1999, s. 438.) NMC-katodimateriaalien kohdalla kyseessä on faasien rajapinnassa tapahtuva reaktio (Shuya et al. 2020). Orgaaninen faasi sisältää uuttoreagenssia, joka on liuenneena halpaan orgaaniseen liuottimeen eli diluenttiin, esimerkiksi kerosiiniin (Habashi 1999, s. 455). Uuttoreagenssilla tarkoitetaan orgaanisessa faasissa olevaa aktiivista osaa, joka mahdollistaa liuotetun metallin siirtämisen faasista toiseen (MacNaught & Wilkinson 1997 [Rice et al. 1993]).

Metallin uuttaminen happamalla uuttoreagenssilla voidaan esittää yhtälön 5 mukaisesti, jossa haluttu metalli siirtyy vesifaasista (aq) orgaaniseen faasiin (org) (Habashi 1999, s. 496).

$$Me_{aq}^{n+} + nHA_{org} \leftrightharpoons MeA_{n\,org} + nH_{aq}^{+} \quad (5)$$

Yhtälössä 5 n on kokonaisluku ja Me tarkoittaa haluttua metallia. Reaktiota voidaan havainnollistaa kuvan 6 neste-nesteuutossa tapahtuvan nikkelin kompleksin muodostumisella.



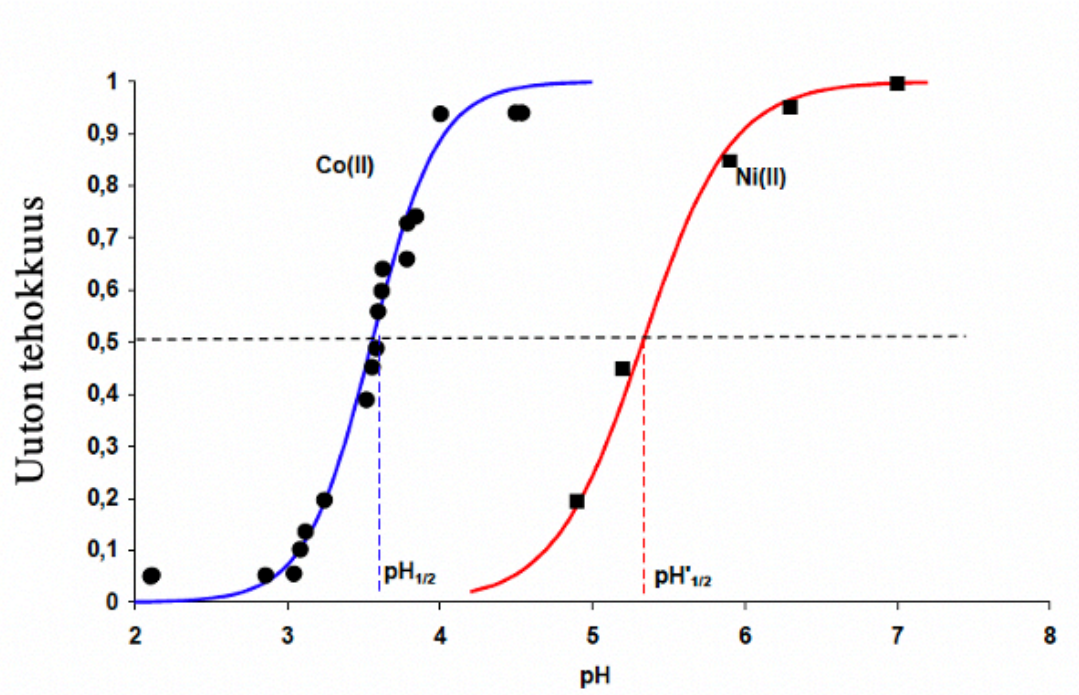

Kuva 6 Nikkelin uuttautuminen ja sen oktaedrinen koordinaatio, kun uuttoreagenssina on fosforihapoke (Rothermel et al. 2018, s. 26 [Sole 2008]).

Sole (2008, s. 157) osoittaa, että nikkelikompleksin muodostuminen ei kuitenkaan ole stabiili verrattuna kobolttikompleksin muodostumiseen johtuen nikkelikompleksin hydrofiilisesta luonteesta, kuten kuvasta 6 nähdään. Tämä lienee yksi syy, minkä takia kaupallisista kierrätysprosesseista edistyksellisimmässä prosessissa, Umicoren pyro-hydrometallurgisessa prosessissa, neste-nesteuutossa koboltti uutetaan selektiivisesti vesifaasista orgaaniseen faasiin. Neste-nesteuuttoon syötettävä vesifaasi sisältää nikkeliä ja kobolttia, jolloin raffinaatti eli köyhtynyt vesifaasi sisältää metalleista ainoastaan nikkeliä, jolloin se on voitu tämän jälkeen saostaa natriumhydroksidilla suoraan nikkelihydroksidiksi. (Rothermel et al. 2018, s. 25 & 28.)

Umicoren prosessi sisältää vielä varsinaisen pyrometallurgisen vaiheen lisäksi mm. korkeassa lämpötilassa tapahtuvan pasutuksen eli koboltti(III)oksidin valmistamisen neste-nesteuutosta tulevasta kobolttikloridiliuoksesta, jonka jälkeen muodostetaan valmis prekursori, $Li_2CoO_3$, litiumkarbonaatin kanssa (Rothermel et al. 2018, s. 25). Prosessi ei siis tässä mielessä ole kovinkaan energiatehokas, mikä toisaalta tarkoittaa, että pelkkään hydrometallurgiaan perustuvia prosesseja on järkevä kehittää edelleen.

Yleisesti neste-nesteuutto NMC-katodimateriaaleille toteutetaan siten, että ensimmäiseksi mangaani uutetaan selektiivisesti di-2-etyyliheksyylifosforihappoa (kauppanimeltään D2EHPA)

käyttäen pois, jonka jälkeen, kuten kuvan 7 pH-isotermistä nähdään, koboltti uutetaan selektiivisesti erästä fosforihapoketta, bis-2,4,4-trimetyylipentyylifosfiinihappoa (BTMPA, kauppanimeltään Cyanex 272), käyttämällä ennen nikkeliä (Ekberg & Petranikova 2015, s. 251-252; Brückner et al. 2020). Nikkeli uutetaan vasta koboltin jälkeen BTMPA:lla ja litium saostetaan suoraan raffinaatista.




Kuva 7 BTMPA:lla toteutettu koboltin ja nikkelin erottaminen kloridia sulfaattia sisältävästä liuoksesta (mukaillen Chagnes 2015, s. 66).

DEHPA ei sovellu nikkelin selektiiviseen neste-nesteuuttoon eli nikkeliä uutettamiseen ensimmäisenä, koska koboltin $pH_{50}$-arvo on pienempi kuin nikkelin ja myös mangaanin $pH_{50}$-arvo on pienempi kuin koboltilla ja nikkelillä (Sole 2008, s. 159). Lisäksi DEHPA:n ollessa vahva happo, sen käyttö yhdessä nikkelille selektiivisen α-hydroksioksiimin kanssa on aiheuttanut tälle nopeasti tapahtuvaa uuttotehon heikkenemistä johtuen kemiallisesta hajoamisesta (Barnard, K. R. & Urbani 2007).

On ajankohtaista tutkia nikkelin osuuden kasvaessa katodimateriaaleissa, voiko neste-nesteuuton toteuttaa vaihtoehtoisella tavalla nikkelille selektiivisesti. Koska BTMPA ja DEHPA eivät tämän perusteella sovellu nikkelin selektiivinen neste-nesteuuttoon, on tarkasteltava eri uuttoreagensseja.

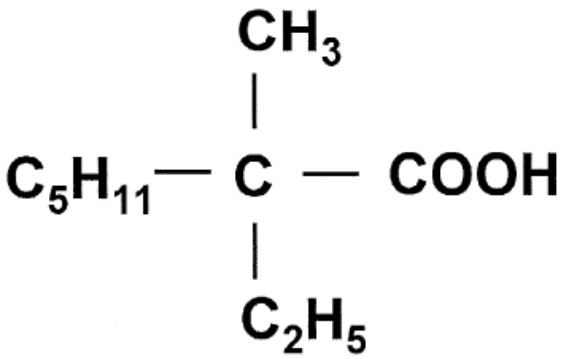
# 7 Nikkelin selektiiviseen neste-nesteuuttoon soveltuvat uuttoreagenssit

Joo et al. (2016) mainitsee, että nikkelin osuuden kasvaessa NMC-katodimateriaaleissa on tärkeää panostaa juuri nikkelin selektiiviseen neste-nesteuuttoon. Korkea nikkelipitoisuus NMC-katodimateriaaleissa aiheuttaa nikkelihäviötä perinteisessä kappaleen 6 mukaisessa koboltille selektiivisessä neste-nesteuuttoprosessissa, jossa metallit on uutettu yksitellen (Yang et al. 2020). Tämän takia on myös syytä miettiä erilaista tapaa toteuttaa neste-nesteuutto. Myös litiumia uuttautuu Yang et al. (2020) mukaan muiden metallien mukana perinteisessä uutossa, jolloin litiumia saadaan talteen vähemmän. Litiumin puhtauteen vaikuttaa myös Vasilyevin et al. (2019) vaihtelevien NMC-katodimateriaalien vaikutuksia neste-nesteuuttoon tarkastelevan tutkimuksen mukaan nikkelin korkea pitoisuus – toisaalta tutkimuksessa huomattiin nikkelin korkeamman pitoisuuden vaikuttavan kasvavasti nikkelin puhtauteen takaisinuutossa. Takaisinuutolla eli strippauksella tarkoitetaan liuotetun metallin siirtämistä orgaanisesta faasista takaisin vesifaasiin (MacNaught & Wilkinson 1997 [Rice et al. 1993]).

Nikkelin selektiivisessä neste-nesteuutossa pH-isotermissä nikkelin $pH_{50}$-arvon eli pH:n arvo, jolloin vesifaasista saadaan uutettua puolet sen sisältämästä tarkasteltavasta metallista, tulisi olla riittävästi pienempi kuin muiden metallien $pH_{50}$-arvo. On todettu, että nikkelin selektiivinen uutto onnistuu $\Delta pH_{50}$:n ($pH_{50}$-arvojen ero) ollessa nikkelin ja koboltin välillä noin 0,7 (Preston & du Preez 2000).

Nikkelin selektiivistä neste-nesteuuttoa on tutkittu vasta hieman NMC-katodimateriaalien kierrätykseen liittyen, mutta lateriittisen nikkelin selektiivistä neste-nesteuuttoa on tutkittu enemmän. Varsinkin kuvan 8 tertiääristä karboksyylihappoa, joka kaupalliselta nimeltään tunnetaan Versatic 10 -happona (myöhemmin käytetään ainoastaan vakiintunutta kauppanimeä), on

käytetty nikkelin selektiivisessä neste-nesteuutossa uuttoreagenssina synergistisesti pyridiinikarboksylaattiestereiden kanssa. Synergistillä eli tehosteaineena toimivalla uuttoreagenssilla saadaan mm. $\Delta pH_{50}$ suuremmaksi halutun uutettavan metallin ja muiden metallien välillä. (Preston & du Preez 2000.)

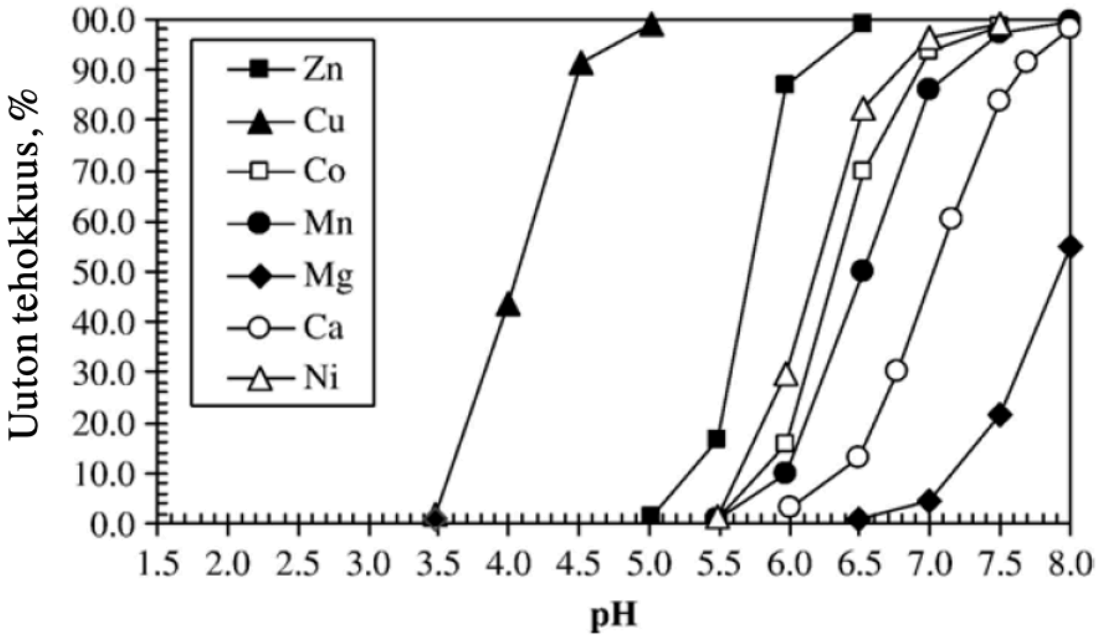



Kuva 8 Versatic 10 -hapon tiivistetty rakennekaava (Preston & du Preez 2000).

Versatic 10 -happo on yleisesti käytetty reagenssi nikkelin selektiivisessä neste-nesteuutossa, mutta sen käyttö sellaisenaan ei pysty uuttamaan selektiivisesti nikkeliä koboltin yli. Myöhemmin tässä kappaleessa tarkastellaan Versatic 10 -happoa sisältäviä uuttoreagenssiyhdistelmiä, joita on sovellettu metallien uuttamiseen syöttöliuoksista, joissa on nikkelin lisäksi ollut vähintään kobolttia ja näiden $\Delta pH_{50}$ on ollut riittävän suuri.

Myöhemmin tarkasteltuja uuttoreagenssiyhdistelmiä on verrattu pelkän Versatic 10 -hapon käyttämiseen uuttoreagenssina ja siten katsottu, miten synergistinen uutto on vaikuttanut pH-isotermeihin. Jokaisessa tutkimuksessa, jossa Versatic 10 -happoa oli käytetty ainoana uuttoreagenssina, huomattiin, että nikkelin ja koboltin pH-isotermit olivat hyvin samanlaiset ja $pH_{50}$-arvot eivät eronneet toisistaan kovinkaan paljoa (Cheng et al. 2015; Cheng 2006; Qiu et al. 2017; du Preez, A. C. & Kotze 2014). Esimerkiksi 0,5-molaarisen Versatic 10 -hapon tapauksessa

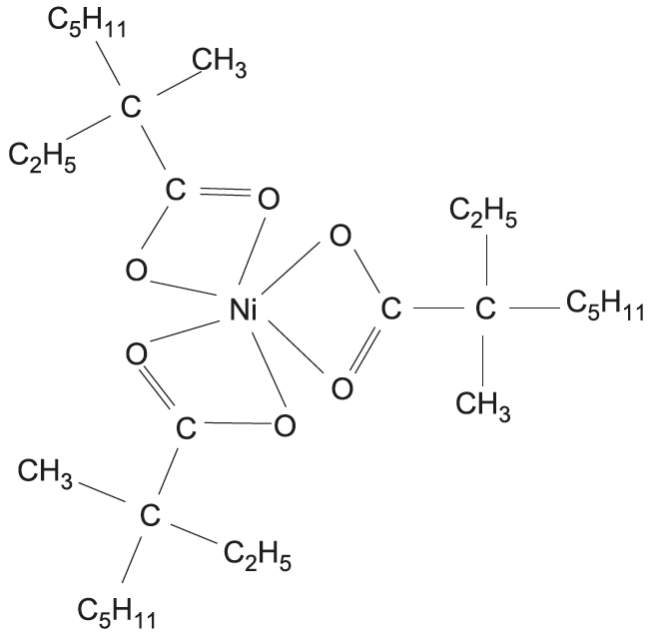
Qiun (2017) tutkimuksessa nikkelin $pH_{50}$-arvo oli 6,4 ja koboltin 6,6 – du Preezin ja Kotzen (2014) tutkimuksessa nikkelin ja koboltin välinen $\Delta pH_{50}$ oli ainoastaan 0,15. Tästä voidaan jo päätellä, että Versatic 10 -happo sopii paremmin nikkelin ja koboltin selektiiviseen yhteisuuttoon, jossa sitä on aiemmin käytettykin (Tsakiridis & Agatzini 2004). Kuvassa 9 on esimerkki pH-isotermistä, kun käytettiin uuttoreagenssina ainoastaan Versatic 10 -happoa.




Kuva 9 Esimerkki uuton tehokkuudesta 0,5-molaarisen Versatic 10 -hapon tapauksessa, jossa nikkelin ja koboltin $pH_{50}$-arvot ovat hyvin lähellä toisiaan (mukaillen Cheng 2006).

Koska on taloudellisesti haastavaa kehittää alusta asti täysin uusia uuttoreagensseja, synergistinen neste-nesteuutto on järkevä korvaava tapa toteuttaa uutto eri tavalla (Barnard & Urbani 2007). Kuvassa 10 on esitetty Versatic 10 -hapon muodostama kompleksi yhdessä nikkelin kanssa. On kuitenkin oletettavaa, että synergistisessä uutossa kompleksien rakenteeseen vaikuttaa myös toisen uuttoreagenssin kemia ja molempien uuttoreagenssien pitoisuudet suhteessa

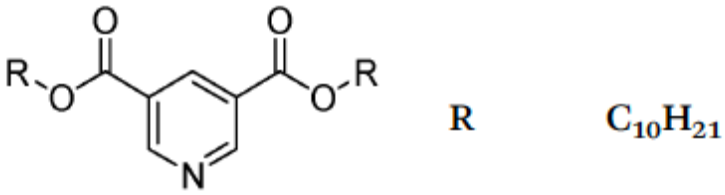
toisiinsa, kuten Santanillan et al. (2021) tutkimuksessa on huomattu Versatic 10 -hapon ja BTMPA:n välillä.




Kuva 10 Versatic 10 -hapon ja nikkelin muodostama kompleksi (Santanilla et al. 2021).

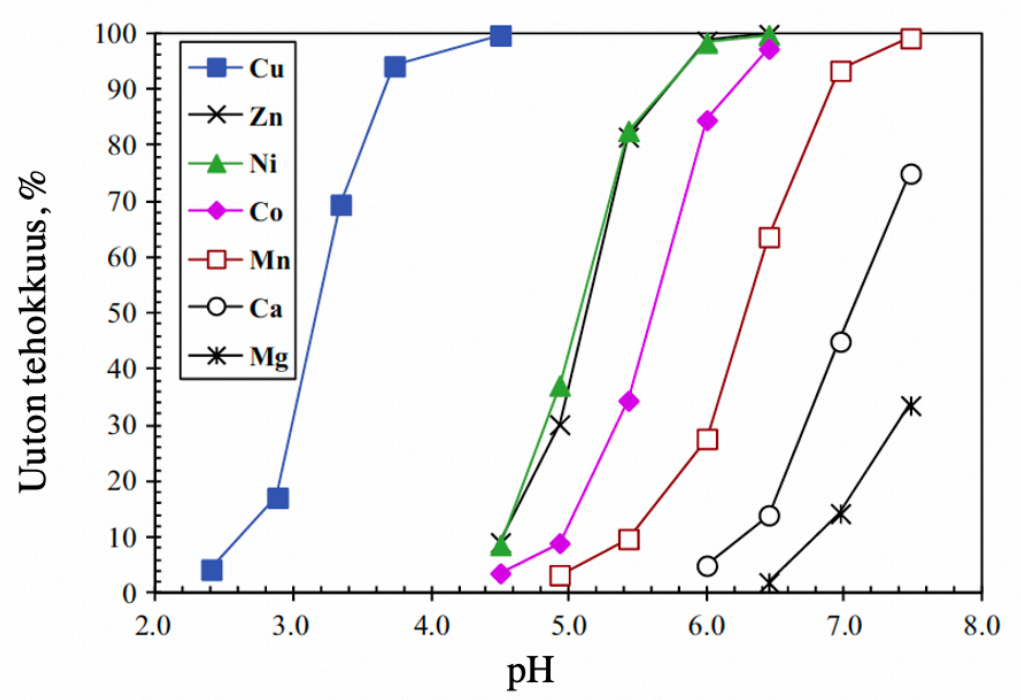
### 7.1 Pyridiinikarboksylaatit uuttoreagenssina

Pyridiini-3,5-dikarboksyylihapon diesteri (PDCDE, kauppanimeltään Acorga CLX-50) on uuttoreagenssi, jota on käytetty mm. kuparin talteen ottamiseen kloridipitoisista liuoksista (Dalton et al. 1991; Klonowska et al. 2006). PDCDE:n rakennekaava on esitetty kuvassa 11.




Kuva 11 PDCDE:n rakennekaava (Wilson et al. 2014 [Tasker et al. 2004]).

Cheng et al. (2015) ovat tutkineet nikkelin ja koboltin yhteisuuttoa ja niiden erotusta mangaanista käyttämällä Versatic 10 -happoa uuttoreagenssina ja PDCDE:tä synergistinä, kun diluenttina käytettiin kerosiinia (tässä kauppanimeltään ShellSol 2046). 10 til.-% Versatic 10 -hapon ja 20 til.-% PDCDE:n muodostaman systeemin pH-isotermit on esitetty kuvassa 12.



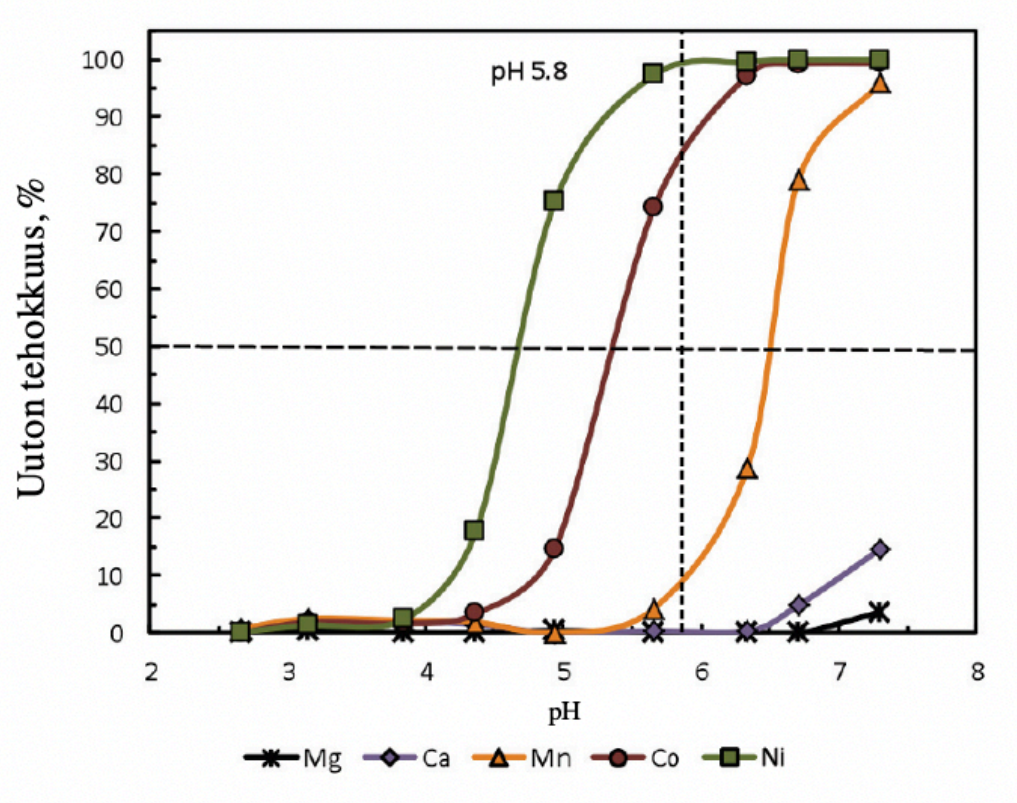

Kuva 12 Uuton tehokkuus systeemissä, joka sisälsi 10-til.% Versatic 10 -happoa uuttoreagenssia ja 20 til.-% PDCDE:tä, sekä 3,35 g/l, kobolttia 0,40 g/ ja mangaania 2,20 g/l syöttöliuoksessa (mukaillen Cheng et al. 2015).

Kuvasta 12 nähdään, että koboltin ja nikkelin välinen $\Delta pH_{50}$ on noin 0,75 ja koboltin ja mangaanin $\Delta pH_{50}$ on 1, kun orgaanisen faasin ja vesifaasin suhde oli 1:1 (Cheng et al. 2015). Sovellettuna NMC-materiaaleihin, voisi PDCDE:n lisääminen mahdollisesti kasvattaa eroa koboltin ja nikkelin välillä, jotta nikkelin selektiivinen uutto voisi onnistua. Takaisinuutto oli nikkelin osalta nopeaa sen erotustehokkuuden ollessa vajaa 96 % johtuen nikkelin korkeasta pitoisuudesta. Litium puuttui tutkitusta syöttöliuoksesta, mutta nikkeliä oli 8-kertainen pitoisuus verrattuna kobolttiin ja 1,5-kertainen verrattuna mangaaniin. (Cheng et al. 2015.) Syöttöliuosta voidaan verrata nikkelin ja koboltin osalta liuotettuun NMC 811 -katodimateriaaliin.

Toinen pyridiinikarboksylaatti, kauppanimeltään Nicksyn™, jonka kemiallinen rakenne on valmistajan salassa pitämä, on kehitetty alun perin edulliseksi vaihtoehdoksi nikkelin ja koboltin talteen ottamiseksi lateriittiliuoksista ja sitä on käytetty yhdessä Versatic 10 -hapon kanssa (Roebuck et al. 2018; du Preez & Kotze 2014). Nicksyn™:n ja Versatic 10 -hapon muodostamia systeemejä on tutkittu tavallisten lateriittiliuosten lisäksi myös nikkelin ja kalsiumin erotuksissa (du Preez, R. et al. 2007).

Nikkelin ja koboltin talteenottoa tutkittiin stabiiliksi todetulla yhdistelmänä Versatic 10 -happoa ja Nicksyn™:iä eri suhteilla, kun orgaanisen faasin diluenttina käytettiin maaöljyteollisuusbensiiniä (tässä kauppanimeltään ShellSol D70) (du Preez & Kotze 2014).

Kun Nicksyn™:iä ja Versatic 10 -happoa käytettiin 0,5-molaarisina, nikkelin ja koboltin $\Delta pH_{50}$ kasvoi, vaikka molempien $pH_{50}$-arvot siirtyivät vasemmalle. Kuvassa 13 on esitetty systeemin pH-isotermit. Myös 0,25-molaarista Nicksyn™:iä käytettäessä yhdessä 0,5-molaarisen Versatic 10 -hapon kanssa nikkelin selektiivinen neste-nesteuutto onnistuisi: nikkelistä saatiin talteen 99 % syöttöliuoksesta ensimmäisellä vastavirtauuttoaskeleella, kun kobolttia uuttautui mukana hyvin vähän. (du Preez & Kotze 2014.) Orgaanisen faasin ja vesifaasin suhde oli 0,33. 0,25-molaarisen Nicksyn™:n ja 0,5-molaarisen Versatic 10 -hapon systeemissä nikkelin takaisinuuttoa oli tutkittu orgaanisen faasin ja jo valmiiksi nikkeliä sisältävän synteettisen elektrolyyttiliuoksen välillä (du Preez & Kotze 2014.) Takaisinuuttoa Nicksyn™:n kohdalla täytyisi tutkia kinetiikan ja sen tehokkuuden näkökulmasta.



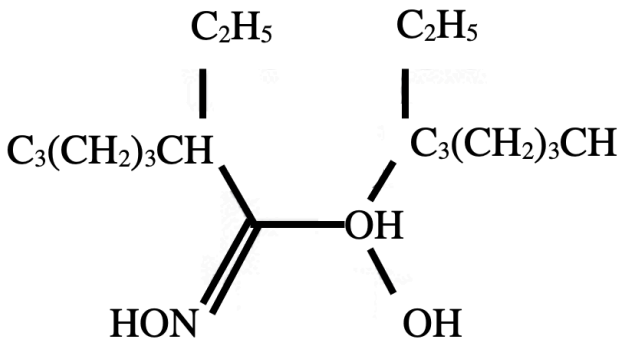

Kuva 13 Uuton tehokkuus systeemissä, joka sisälsi 0,5 M Versatic 10 -happoa ja 0,5 M Nicksyn™:iä, sekä 3 g/l nikkeliä, 0,5 g/l kobolttia ja 0,66 g/l mangaania syöttöliuoksessa (mukaillen du Preez & Kotze 2014).

Syöttöliuoksen koostumusta voitaneen jokseenkin verrata paljon nikkeliä sisältävään NMC-katodimateriaaliin nikkelin, mangaanin ja koboltin suhteita tarkastellen (vrt. NMC 811), mutta litium puuttui tutkimuksessa käytetyistä metalleista.

### 7.2 α-hydroksioksiimit uuttoreagenssina

Uuttoreagenssi, jonka aktiivinen osa on 5,8-dietyyli-7-hydroksi-dodekaani-6-oksiimi (DEHDO, kauppanimeltään LIX 63) on alifaattinen α-hydroksioksiimi, jota on käytetty pääasiassa

kuparin, nikkelin ja koboltin talteen ottamisessa (Barnard, Keith R. et al. 2015; Cheng 2006). DEHDO:n rakennekaava on esitetty kuvassa 14.

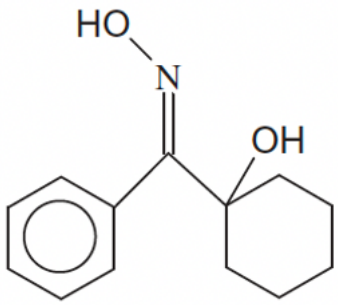



Kuva 14 DEHDO:n rakennekaava (mukaillen Joo et al. 2016).

DEHDO:ta käytetään uuttoreagenssina Versatic 10 -hapon toimiessa synergistinä nikkelin selektiivisessä neste-nesteuutossa (Cheng 2006). Se ei kuitenkaan ole paras nikkelin selektiiviseen neste-nesteuuttoon soveltuva reagenssi: uutto orgaaniseen faasiin ja takaisinuutto vesifaasiin tapahtuvat hitaasti, ja sillä on hapettumiselle altis sekundäärinen hydroksyyliryhmä (Barnard et al. 2015 [Morrison et al. 1983]; Cheng 2006).

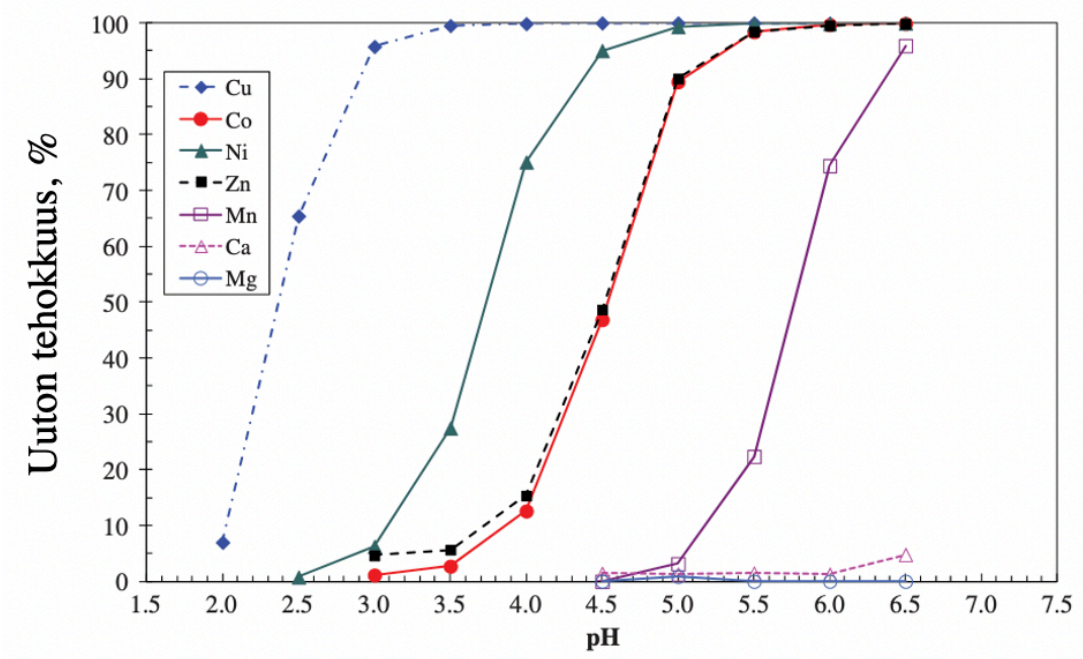
Versatic 10 -hapon ja DEHDO:n yhdistelmällä on saatu nikkelin selektiiviselle neste-nesteuutolle suotuisia tuloksia synteettisestä lateriittiliuoksesta, joka on sisältänyt myös kobolttia (Cheng 2006). Kun 0,5-molaariseen Versatic 10 -happoon lisättiin 0,2-molaarista DEHDO:a, $\Delta pH_{50}$ koboltin ja nikkelin välillä oli 1,75. 5,8-dietyyli-7-hydroksi-dodekaani-6-oksiimin ollessa väkevämpää, pieneni $\Delta pH_{50}$ koboltin ja nikkelin välillä, ja 0,35-molaarisen DEHDO:n kohdalla koboltin $pH_{50}$-arvo oli pienempi kuin nikkelillä. Koejärjestelyissä orgaanisen faasin ja vesifaasin suhde oli 1:1 ja synteettinen lateriittiliuos sisälsi NMC-katodimateriaalien metalleista 3 g/l nikkeliä, 10 g/l mangaania ja 0,3 g/l kobolttia. Diluenttina käytettiin kerosiinia (ShellSol 2046). (Cheng 2006.)

Barnard et al. (2015) ovat tutkineet α-hydroksioksiimeja, joissa sekundäärinen OH-ryhmä on korvattu tertiäärisellä OH-ryhmällä, jolloin tämä ei ole altis hapettumiselle. Kuvassa 15 on esitetty tutkimuksessa tarkastellun yhdisteen, 1-hydroksisykloheksyyli-fenyyliketonioksiimin (HCPKO), rakennekaava.




Kuva 15 HCPKO:n rakennekaava (Barnard et al. 2015).

Kun 0,10-molaarista HCPKO:ta käytettiin 0,15-molaarisen Versatic 10 -hapon kanssa diluentin ollessa tolueenia, oli $\Delta pH_{50}$ koboltin ja nikkelin välillä 0,80, kuten kuvasta 16 nähdään. Synteettistä lateriittiliuosta pystyy vertaamaan koostumukseltaan NMC 111 -katodimateriaaliin. Orgaanisen faasin ja vesifaasin suhde oli 1:1. (Barnard et al. 2015.)



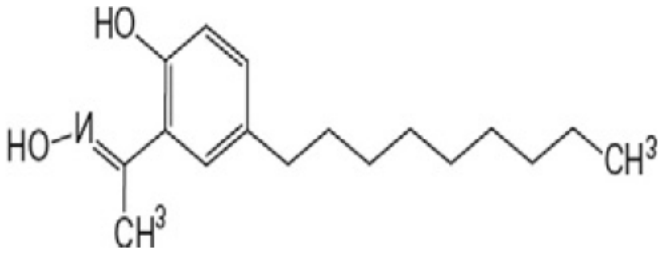

Kuva 16 Uuton tehokkuus systeemissä, joka sisälsi 0,15 M Versatic 10 -happoa ja 0,10 M HCPKO:ta, sekä 0,31 g/l nikkeliä, 0,30 g/l kobolttia ja 0,26 g/l mangaania syöttöliuoksessa (mukaillen Barnard et al. 2015).

Verrattuna DEHDO:hon, HCPKO:n etu yhdessä Versatic 10 -hapon muodostamissa systeemeissä on nopea nikkelin uutto ja takaisinuutto. Kuitenkin liukenemattomuus kaupallisiin diluentteihin ja hajoaminen takaisinuutossa haittaavat HCPKO:n soveltamista kaupallisena uuttoreagenssina. (Barnard et al. 2015.)

Molemmissa tutkimuksissa on käytetty NMC-katodimateriaaleihin kuuluvia metalleja litiumia lukuun ottamatta, jolloin soveltamista näiden kierrätykseen voisi olla järkevää tutkia. Kuitenkin HCPKO:hon olisi syntetisoitava hiilivetysivuketjuja, jotta se liukenisi kaupallisiin diluentteihin ja kehitettävä siten, että hydrolyysistä johtuvaa hajoamista takaisinuutossa saataisiin hidastettua (Barnard et al. 2015). Toisaalta, kun DEHDO:n ja Versatic 10 -hapon muodostamaan systeemiin lisättiin tributyylifosfaattia (TBP) modifiointiaineena, tehostui nikkelin erotuskyky, takaisinuutto nopeutui ja $\Delta pH_{50}$ kasvoi koboltin ja nikkelin välillä nikkelin selektiiviseen neste-nesteuuttoon edullisemmaksi.

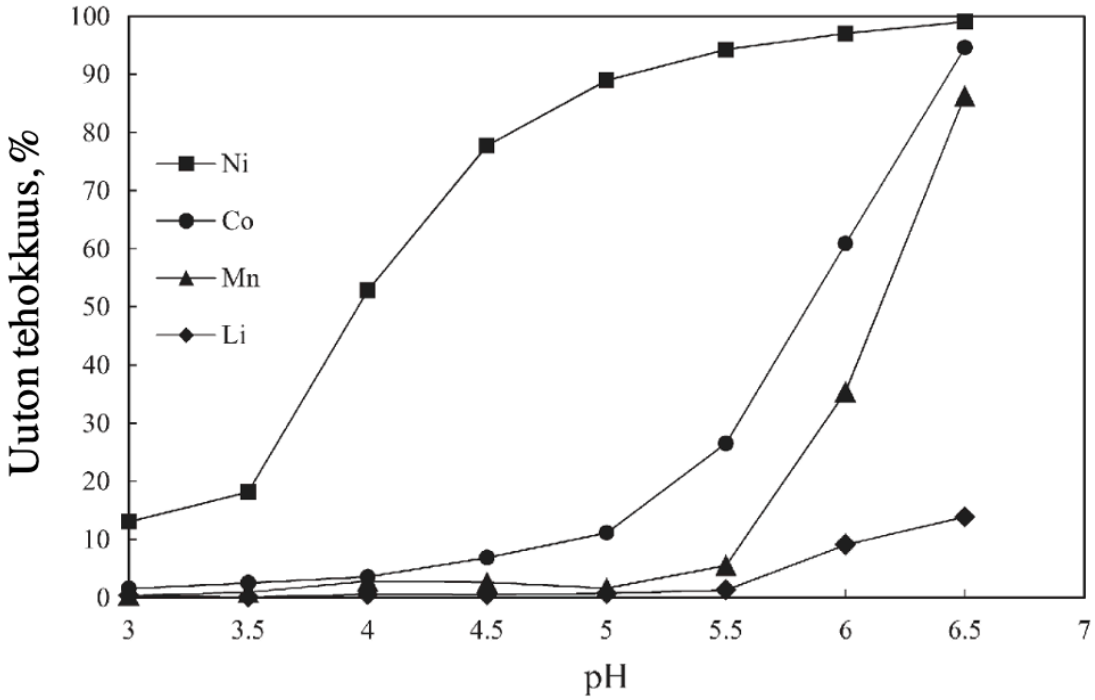
### 7.3 Asetofenonioksiimia sisältävät uuttoreagenssit

NMC-katodimateriaalien kierrätystä varten on kokeiltu nikkelin selektiivistä neste-nesteuuttoa. Joo et al. (2016) ovat onnistuneet uuttamaan nikkelin selektiivisesti käyttämällä uuttoreagenssina 2-hydroksi-5-nonyyliasetofenonioksiimia (HNAPO, kauppanimeltään LIX 84-I) ja synergistinä Versatic 10 -happoa, kun diluenttina käytettiin kerosiinia. HNAPO:a on ennen tätä käytetty mm. kuparin (Parija et al. 1998 [Kordosky et al. 1987]) ja nikkelin uuttamisessa selektiivisesti sulfaattiliuoksesta, joka sisälsi kobolttia vain 0,2 kg/m$^3$ (Parija et al. 1998). HNAPO:n rakennekaava on esitetty kuvassa 17.




Kuva 17 HNAPO:n rakennekaava (Joo et al. 2016).

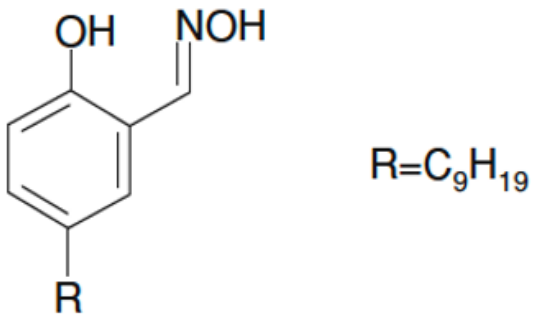
Konsentraatioltaan 0,23-molaariseen HNAPO:hon lisättiin 1,41-molaarista Versatic 10 -happoa, jolloin $\Delta pH_{50}$ koboltin ja nikkelin välillä oli 1,89. Tällöin mangaanin $pH_{50}$-arvo oli 6,14, minkä takia myös nikkelin erottaminen koboltin lisäksi mangaanista ja litiumista olisi mahdollista. Kuvassa 18 on esitetty 0,23-molaarisen HNAPO:n ja 1,41-molaarisen Versatic 10 -hapon muodostaman systeemin pH-isotermi. (Joo et al. 2016.)




Kuva 18 Uuton tehokkuus systeemissä, joka sisälsi 0,23 M HNAPO:a ja 1,41M Versatic 10 -happoa, sekä 18,7 g/l nikkeliä, 17,7 g/l kobolttia ja 16,7 g/l mangaania syöttöliuoksessa (mukaillen Joo et al. 2016).

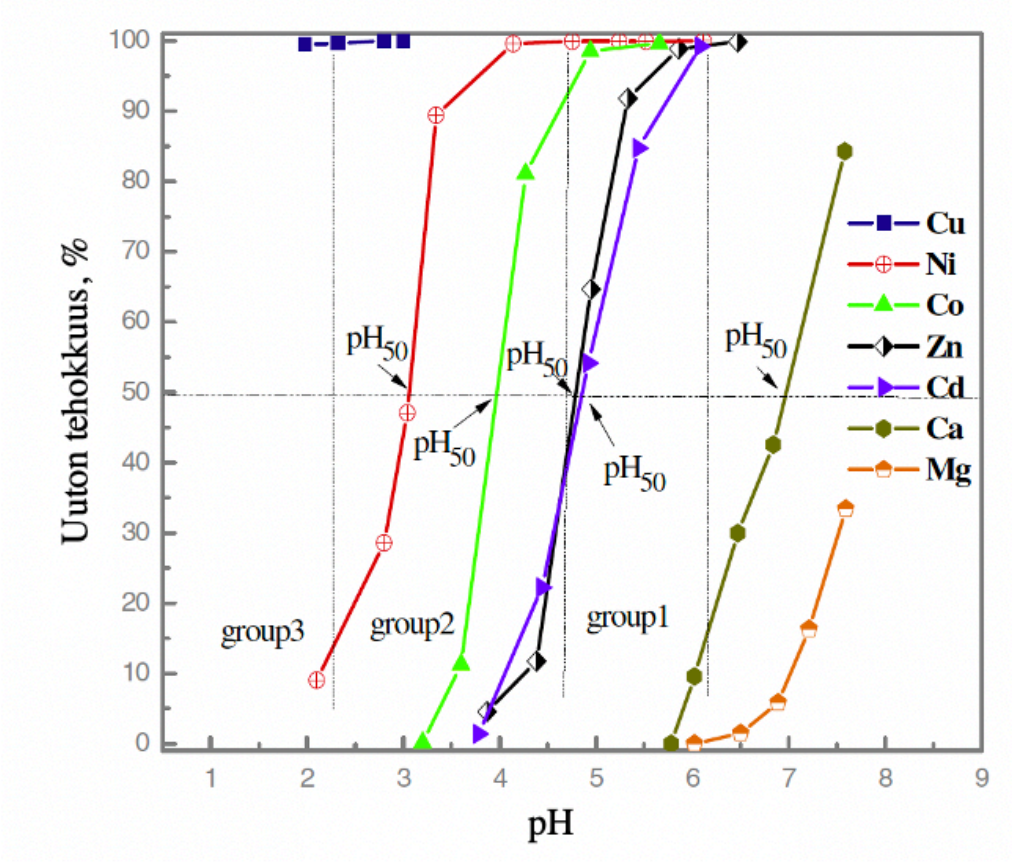
Kolmella vastavirtaerotusaskeleella nikkelin puhtaudeksi saatiin 98,3 % orgaanisen faasin ja vesifaasin suhteen ollessa 1:1. Takaisinuutto nikkelille oli suhteellisen hidasta ja sen erotustehokkuus oli 90 % (Joo et al. 2016.) HNAPO:n ja Versatic 10 -hapon yhdistelmä voisi hyvin toimia tulevaisuuden korkeasti nikkelipitoisen litiumioniakkujätteen kanssa: Joo et al. (2016) tutkimuksessa käytettiin NMC 111 -katodimateriaalia sisältäen litiumin ja epäpuhtaudet (Al, Cu, Fe) ja Ni-Me-erotus onnistui hyvin. Tätä varmentaa varhaisempi Parijan et al. (1998) tutkimustulos.

Melko uutta HNAPO:n ja 5-nonlyylisalisyylialdoksiimin (NSA) seosta sisältävää uuttoreagenssia (kauppanimeltään Mextral 984H) on tutkittu yhdessä Versatic 10 -hapon kanssa muodostetulla systeemillä. Neste-nesteuutossa HNAPO-NSA-seos toimi synergistinä (Qiu et al. 2017.) Kuvassa 19 on esitetty NSA:n rakennekaava.




Kuva 19 NSA:n rakennekaava (mukaillen Pouramini & Moradi 2012).

Tutkimuksessa käytettiin synteettistä jätevesiliuosta, joka sisälsi NMC-katodimateriaalien metalleista nikkeliä ja kobolttia. Diluenttina käytettiin Mextral DT100:aa orgaanisen faasin ja vesifaasin suhteen ollessa 1:1. Kaupallinen Mextral DT100 on lähes täysin alifaattinen orgaaninen liuotin. Kuvassa 20 on esitetty systeemin, joka sisälsi 0,5 molaarista Versatic 10 -happoa ja 0,5 molaarista HNAPO-NSA-seosta, pH-isotermit. (Qiu et al. 2017.)




Kuva 20 Uuton tehokkuus systeemissä, joka sisälsi 0,50 M Versatic 10 -happoa ja 0,5 M HNAPO-NSA-seosta, sekä nikkeliä 0,5 g/l ja kobolttia 0,5 g/l syöttöliuoksessa (mukaillen Qiu et al. 2017).

Kyseisessä systeemissä $\Delta pH_{50}$ koboltin ja nikkelin välillä oli 0,65 (Qiu et al. 2017), mutta kuvasta 20 nähdään, että nikkelin $pH_{50}$-arvon kohdalla kobolttia ei vielä uuttautunut. Qiu et al. (2017) toteaa, että synteettisestä jätevedestä metallien erottaminen toisistaan Versatic 10 -hapon ja HNAPO-NSA-seoksen yhdistelmällä on mahdollista – toisaalta nikkelin takaisinuuttaminen oli hidasta verrattuna kobolttiin sen erotustehokkuuden ollessa 98,36 % kahdella takaisinuuttoaskeleella. Kun verrataan Versatic 10 -hapon ja 2 HNAPO-NSA-seoksen yhdistelmää pelkkään HNAPO:hon, huomataan, että NSA:n läsnäolo mahdollisesti pienentäisi $\Delta pH_{50}$:a koboltin ja nikkelin välillä. NMC-katodimateriaalien kierrätys voisi olla mahdollista tarkastellulla yhdistelmällä, mutta litiumin ja mangaanin käyttäytymistä ei voida tutkimuksen perusteella arvioida.

### 7.4 Uuttoreagenssien vertailu

Habashi (1999, s. 453-455) mainitsee ideaalisella uuttoreagenssilla olevan useita ominaisuuksia, jotka sen pitäisi täyttää: tässä työssä mainittujen uuttoreagenssien kohdalla pystytään keskittymään selektiivisyyteen ($\Delta pH_{50}$), takaisinuuttokykyyn, stabiilisuuteen ja uuttoreagenssiseoksen liukoisuuteen käytettyyn diluenttiin.

Jokaista uuttoreagenssia käytettiin joko synergistinä tai varsinaisena uuttoreagenssina yhdessä Versatic 10 -hapon kanssa. Lisäksi jokaisessa tutkimuksessa parhaiten nikkelille selektiivisissä Versatic 10 -hapon kanssa muodostamissa systeemeissä orgaanisen faasin ja vesifaasin suhteet olivat 1:1, mikä auttaa vertailussa. Tutkimuksista huomataan myös, että tarkastelluilla uuttoreagensseilla saavutetaan parempi erotuskyky Versatic 10 -hapon kanssa kuin esimerkiksi käytettäessä pelkkää Versatic 10 -happoa. Suurin $\Delta pH_{50}$ koboltin ja nikkelin välillä saatiin aikaiseksi Joon et al. (2016) tutkimuksessa HNAPO:n kohdalla, kun taas pienin $\Delta pH_{50}$ koboltin ja nikkelin välillä oli Qiun et al. (2017) tutkimuksen HNAPO-NSA-seoksen kohdalla, jossa koboltti ei kuitenkaan lähtenyt merkittävästi uuttumaan nikkelin $pH_{50}$-arvon kohdalla.

Ainoa uuttoreagenssi, jonka kohdalla mainittiin hydrolyysistä johtuva hajoaminen, oli Barnardin et al. (2015) tutkimuksen HCPKO, ja se oli ainut tarkasteltavista uuttoreagensseista, joka ei ollut liukeneva kaupallisiin diluentteihin. Toinen α-hydroksioksiimeista, DEHDO, on taas altis hapettumiselle (Barnard et al. 2015).

DEHDO:n, HNAPO:n ja HNAPO-NSA-seoksen kohdalla nikkelin takaisinuutto oli hidasta, mutta DEHDO:n ja Versatic 10 -hapon systeemin sitä pystyttiin nopeuttamaan käyttämällä TBP:tä modifiointiaineena. PDCDE:n kohdalla nikkelin takaisinuutto oli nopeaa ja suhteellisen tehokasta – kuitenkin nikkelin suuren pitoisuuden vaikutus oli tehokkuuteen negatiivinen. Nicksyn™:in kohdalla olisi syytä tutkia takaisinuuton kinetiikkaa ja tehokkuutta.

Joon et al. (2016) tutkimus oli ainut, jossa tarkasteltiin nimenomaan todellista NMC 111 -katodimateriaalia ja oli myös ainut, jossa oli kaikki NMC-katodimateriaaleihin kuuluvat metallit epäpuhtauksineen. On kuitenkin minkään tutkimuksen perusteella mahdotonta sanoa, millaiselle NMC-koostumukselle kukin uuttoreagenssi sopisi parhaiten, vaikka kaikkia pystyy

jotenkin vertailemaan ainakin nikkelin ja koboltin suhteen osalta johonkin NMC-koostumukseen. Du Preezin & Kotzen (2014) ja Chengin et al. (2015) tutkimuksissa syöttöliuoksessa nikkelin osuus oli huomattavasti suurempi kuin koboltin, jolloin jälkimmäisessä tapauksessa nikkelin negatiivinen vaikutus takaisinuuttoon tuskin kasvaisi tulevaisuuden NMC-katodimateriaaleihin sovellettaessa.

Yhteenvetona taulukossa II on koottuna uuttoreagenssien vertailu nikkelin hyvän selektiivisyyden, hyvälaatuisen takaisinuuton, kaupallisiin diluentteihin liukenemisen ja stabiilisuuden näkökulmista.

Taulukko II Uuttoreagenssien vertailu, jossa rastilla on merkattu kriteerin täyttyminen.

| **Reagenssi + V10** | **$\Delta pH_{50}$ (Ni-Co)** | **Strippaus** | **Diluentti** | **Stabiilisuus** | **Lähde** |
|---|---|---|---|---|---|
| PDCDE | 0,75 | nopeaa, tehokkuus 96 %* (Ni) | kerosiini | stabiili | (Cheng et al. 2015) |
| Nicksyn™ | 0,68 | ei soveltuvaa dataa | maaöljyteollisuusbensiini | stabiili | (du Preez & Kotze 2014) |
| DEHDO | 1,75 | nopeaa** (Ni) | kerosiini | hapettuminen | (Cheng 2006) |
| HCPKO | 0,80 | nopeaa (Ni) | tolueeni | hydrolyysi | (Barnard et al. 2015) |
| HNAPO | 1,89 | hidasta, tehokkuus 90 % (Ni) | kerosiini | stabiili | (Joo et al. 2016) |
| HNAPO-NSA-seos | 0,65 | hidasta, tehokkuus 98,36 % (Ni) | Mextral DT100 | stabiili | (Qiu et al. 2017) |

*Ni-Co yhteisuutto, **TBP modifiontiaineena

Edellisen perusteella olisi syytä tutkia uuttoreagensseja laboratoriomittakaavassa ainakin tämän hetken yleisimmällä NMC 111 -katodimateriaalilla ja myös jollakin korkeasti nikkelipitoisella NMC-koostumuksella: potentiaalisin tarkastelluista uuttoreagensseista olisi PDCDE (Acorga CLX-50), vaikka Chengin et al. (2015) tutkimuksessa sen tavoitteena oli uuttaa koboltti ja nikkeli samanaikaisesti. Lisäksi Nicksyn™ voisi olla potentiaalinen, koska se on stabiili ja se liukeni kaupalliseen diluentteihin olettaen, että takaisinuutto olisi riittävän tehokasta ja nopeaa. Kuitenkin Nicksyn™:n soveltamista tieteelliseen tutkimukseen ja siten NMC-materiaalien kierrätykseen hankaloittaa valmistajan salassa pitämä kemiallinen koostumus.

Koska NMC-katodimateriaaleille perinteisellä tavalla toteutettu neste-nesteuutto aiheutti nikkelihäviötä (Yang et al. 2020), olisi tällöin myös tarkasteltujen nikkeliselektiivisten neste-nesteuuttosysteemien kohdalla järkevä tarkastella muiden NMC-katodimateriaalien metallien häviöitä. Muiden metallien kohdalla tapahtuvaa talteenottoa varten voitaisiin myös tutkia muiden uuttoreagenssien hyödyntämistä tai yhteisuuttoa, kuten Yangin et al. (2020) tutkimuksessa tehtiin koboltin ja mangaanin kohdalla ensimmäisenä vaiheena. Nikkelihäviö saatiin huomattavasti pienemmäksi kuin perinteisessä neste-nesteuutossa, kun nikkeli uutettiin viimeisenä Versatic 10 -hapolla litiumin yli. Koska kyseessä oli Versatic 10 -happo, voisi nikkelin selektiivisessä neste-nesteuutossa nikkelihäviö olla pienempi.

# 8 Johtopäätökset ja yhteenveto

Mahdollisten nikkelin selektiiviseen neste-nesteuuttoon soveltuvien uuttoreagenssien tarkastelussa on ollut tärkeää $\Delta pH_{50}$ varsinkin koboltin ja nikkelin välillä, liukeneminen kaupallisiin diluentteihin, stabiilisuus ja takaisinuuton kinetiikka. Myös uuttoreagenssien aiempi soveltaminen syöttöliuoksiinliuoksiin, jotka sisältävät mahdollisimman montaa NMC-katodimateriaaleihin kuuluvista metalleista helpottaa arviointia näiden soveltamiseksi NMC-katodijätteen kierrätykseen. On mahdollista, että akkujätevirrat saattavat tulevaisuudessa sisältää hyvin monimuotoista akkujätettä, jolloin paljon nikkeliä sisältävät NMC-katodijätteet eivät erotu jätevirrasta. Toisaalta käyttöikänsä lopussa olevien akkujen lukumäärän mahdollinen eksponentiaalinen kasvu ja NMC 622 -ja NMC 811 -katodimateriaaleja sisältävien akkujen suuret markkinaosuudet lähitulevaisuudessa viittaavat siihen, että nikkeliä tulee olemaan suurempi osuus akkujätevirrasta verrattuna mangaaniin ja kobolttiin tulevaisuuden jätevirroissa.

Muuttuvat NMC-katodimateriaalit vaativat parannuksia ja/tai muutoksia kierrätysprosessin neste-nesteuuttoon ja nikkelin selektiivinen neste-nesteuutto on siihen yksi vaihtoehto. Se voi mahdollistaa stabiilin nikkelikompleksin muodostumisen. Perinteisellä tavalla toteutettu neste-nesteuutto korkeasti nikkelipitoiselle NMC-katodijätteelle aiheuttaa mm. nikkelihäviötä (Yang et al. 2020). Nikkelin selektiiviseen neste-nesteuuttoon NMC-katodijätteen kierrätystä ajatellen löytyy jo olemassa olevia uuttoreagensseja, jotka vaativat lisätutkimusta, koska näistä suurinta osaa oli käytetty lateriittiliuoksiin tai metallien erottamiseen yleisestä hydrometallurgisen prosessin jätevedestä. Potentiaalisin nikkelille selektiivinen uuttosysteemi tutkituista uuttosysteemeistä on pyridiini-3,5-dikarboksyylihapon diesterin ja Versatic 10 -hapon muodostama synergistinen uuttosysteemi. Käytetystä lähdeaineistosta huomattiin Versatic 10 -hapon olevan tärkeä osa nikkelin selektiivistä neste-nesteuuttoa riippumatta toisesta synergistisessä neste-nesteuutossa käytetystä uuttoreagenssista.

Vaikka neste-nesteuutto on osa hydrometallurgista kierrätysprosessia, voi hydrometallurginen osaprosessi olla osa pyrometallurgista kokonaisprosessia varsinkin, jos ei panosteta kierrätysjärjestelmiin (Brückner et al. 2020; Wang et al. 2014). Myös valtioiden ja suurempien valtioliittojen tavoitteet akkujätteen keräysasteelle ovat maailmanlaajuisesti pieniä: tällä hetkellä vain

muutamalla valtiolla tai valtioliitolla edes on tällainen (Winslow et al. 2018). Lisäksi, jotta pystyttäisiin vähentämään neitseellisten raaka-aineiden käyttöä Li-ioniakuissa, tulisi kierrätysprosentin maailmanlaajuisesti olla suurempi kuin Garolen et al. (2020) toteama muutama prosentti.

Hydrometallurginen kierrätysprosessi on energiatehokas matalien lämpötilojen takia ja soveltuu huonolaatuisen jätteen kierrättämiseen paremmin verrattuna pyrometallurgiseen kierrätysprosessiin (Chagnes 2015). Neste-nesteuutolla saavutetaan todella hyvät tulokset metallien erottamisessa ja puhdistamisessa (Brückner et al. 2020). Tälloin se on tärkeä prosessin osa, johon kannattaa keskittyä tutkimuksen osalta. Sähköautojen lukumäärän kasvaminen lähitulevaisuudessa, tavoitteet Li-ioniakkujen kierrätyksessä, koboltin niukkuus luonnonvarana ja siihen liittyvät eettiset kysymykset aiheuttavat paineita hakea uusia ja monipuolisia prosessiratkaisuja Li-ioniakkujen kierrätykseen.

## Lähteet

BARNARD, K.R. and URBANI, M.D., 2007. The effect of organic acids on LIX®63 stability under harsh strip conditions and isolation of a diketone degradation product. *Hydrometallurgy*, vol. 89, no. 1, pp. 40-51 ISSN 0304-386X. DOI 10.1016/j.hydromet.2007.05.005.

BARNARD, K.R., SHIERS, D.W., KELLY, N.J. and LOMBARDO, D., 2015. Synthesis of a t-α-Hydroxy Oxime and its Synergistic Behavior with Versatic 10. *Solvent Extraction and Ion Exchange*, vol. 33, no. 2, pp. 166-182 ISSN 0736-6299. DOI 10.1080/07366299.2014.985916.

BRÜCKNER, L., FRANK, J. and ELWERT, T., 2020. Industrial Recycling of Lithium-Ion Batteries—A Critical Review of Metallurgical Process Routes. *Metals (Basel)*, vol. 10, no. 8, pp. 1107 ISSN 2075-4701. DOI 10.3390/met10081107.

CHAGNES, A., 2015. Chapter 2 - Fundamentals in Electrochemistry and Hydrometallurgy. In: A. CHAGNES ed., *Lithium Process Chemistry* San Diego, CA, USA: Elsevier Science, pp. 41-80 ISBN 0128014172.

CHAGNES, A. and POSPIECH, B., 2013. A brief review on hydrometallurgical technologies for recycling spent lithium-ion batteries. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology (1986)*, vol. 88, no. 7, pp. 1191-1199 ISSN 0268-2575. DOI 10.1002/jctb.4053.

CHENG, C.Y., 2006. Solvent extraction of nickel and cobalt with synergistic systems consisting of carboxylic acid and aliphatic hydroxyoxime. *Hydrometallurgy*, vol. 84, no. 1, pp. 109-117 ISSN 0304-386X. DOI 10.1016/j.hydromet.2006.05.002.

CHENG, C.Y., URBANI, M.D., DAVIES, M.G., PRANOLO, Y. and ZHU, Z., 2015. Recovery of nickel and cobalt from leach solutions of nickel laterites using a synergistic system consisting of Versatic 10 and Acorga CLX 50. *Minerals Engineering*, vol. 77, pp. 17-24 ISSN 0892-6875. DOI 10.1016/j.mineng.2015.01.015.

CHITRE, A., FREAKE, D., LANDER, L., EDGE, J. and TITIRICI, M., 2020. Towards a More Sustainable Lithium-Ion Battery Future: Recycling LIBs from Electric Vehicles. *Batteries & Supercaps*, vol. 3, no. 11, pp. 1126-1136 ISSN 2566-6223. DOI 10.1002/batt.202000146.

CHOI, K.H., LIU, X., DING, X. and LI, Q., 2020. Design strategies for development of nickel-rich ternary lithium-ion battery. *Ionics*, vol. 26, no. 3, pp. 1063-1080 ISSN 0947-7047. DOI 10.1007/s11581-019-03429-z.

DALTON, R.F., DIAZ, G., PRICE, R. and ZUNKEL, A.D., 1991. The Cuprex metal extraction process: recovering copper from sulfide ores. *Journal of Metals*, vol. 43, no. 8, pp. 51.

DU PREEZ, A.C. and KOTZE, M.H., 2014. Evaluation of a Versatic 10 acid/Nicksyn™ synergistic system for the recovery of nickel and cobalt from a typical lateritic leach liquor. *Journal of the Southern African Institute of Mining and Metallurgy*, vol. 114, no. 5, pp. 375-381 ISSN 2411-9717.

DU PREEZ, R., KOTZE, M., NEL, G., DONEGAN, S. and MASIIWA, H., 2007. Solvent extraction test work to evaluate a Versatic 10/Nicksyn™ synergistic system for nickel-calcium separation. *Journal of the Southern African Institute of Mining and Metallurgy*, vol. 107, no. 10, pp. 633-640 ISSN 2225-6253.

EKBERG, C. and PETRANIKOVA, M., 2015. Chapter 7 - Lithium Batteries Recycling. In: A. CHAGNES ed., *Lithium Process Chemistry* San Diego, CA, USA: Elsevier Science, pp. 233-267 ISBN 0128014172.

European Union., 2020. *Waste statistics - recycling of batteries and accumulators*. Accessed on 11th April 2021. Available from: https://ec.europa.eu/eurostat/statistics-explained/index.php/Waste_statistics_-_recycling_of_batteries_and_accumulators#Sales_and_collection_of_portable_batteries_and_accumulators.

European Union and European Council., 2006. *DIRECTIVE OF THE EUROPEAN PARLIAMENT AND OF THE COUNCIL on batteries and accumulators and waste batteries and accumulators and repealing Directive 91/157/EEC*.

FAN, E., LI, L., WANG, Z., LIN, J., HUANG, Y., YAO, Y., CHEN, R. and WU, F., 2020. Sustainable Recycling Technology for Li-Ion Batteries and Beyond: Challenges and Future Prospects. *Chemical Reviews; Chem.Rev*, vol. 120, no. 14, pp. 7020-7063 ISSN 0009-2665. DOI 10.1021/acs.chemrev.9b00535.

GAROLE, D.J., HOSSAIN, R., GAROLE, V.J., SAHAJWALLA, V., NERKAR, J. and DUBAL, D.P., 2020. Recycle, Recover and Repurpose Strategy of Spent Li-ion Batteries and Catalysts: Current Status and Future Opportunities. *ChemSusChem; ChemSusChem*, vol. 13, no. 12, pp. 3079-3100 ISSN 1864-5631. DOI 10.1002/cssc.201903213.

HABASHI, F., 1999. *Textbook of Hydrometallurgy*. 2nd ed. Québec: Métallurgie Extractive Québec ISBN 2-980-3247-7-9.

HAWKINS, T.R., SINGH, B., MAJEAU-BETTEZ, G. and STRØMMAN, A.H., 2013. Comparative Environmental Life Cycle Assessment of Conventional and Electric Vehicles. *Journal of Industrial Ecology*, vol. 17, no. 1, pp. 53-64 ISSN 1088-1980. DOI 10.1111/j.1530-9290.2012.00532.x.

JOO, S., SHIN, D.j., OH, C., WANG, J., SENANAYAKE, G. and SHIN, S.M., 2016. Selective extraction and separation of nickel from cobalt, manganese and lithium in pre-treated leach liquors of ternary cathode material of spent lithium-ion batteries using synergism caused by Versatic 10 acid and LIX 84-I. *Hydrometallurgy*, vol. 159, pp. 65-74 ISSN 0304-386X. DOI 10.1016/j.hydromet.2015.10.012.

KLONOWSKA, K., OLSZANOWSKI, A. and BOROWIAK-RESTERNA, A., 2006. Photodegradation of hydrophobic esters of pyridinecarboxylic acids as copper extractants from chloride media and their copper complexes. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology (1986)*, vol. 81, no. 3, pp. 387-393 ISSN 0268-2575. DOI 10.1002/jctb.1407.

LI, W., LEE, S. and MANTHIRAM, A., 2020. High-Nickel NMA: A Cobalt-Free Alternative to NMC and NCA Cathodes for Lithium-Ion Batteries. *Advanced Materials (Weinheim)*, vol. 32, no. 33, pp. 2002718-n/a ISSN 0935-9648. DOI 10.1002/adma.202002718.

MACNAUGHT, A.D. and WILKINSON, A., 1997. *Compendium Of Chemical Terminology (the "Gold Book")*. 2. ed. ed. Oxford: Blackwell Science ISBN 0-9678550-9-8.

MOSSALI, E., PICONE, N., GENTILINI, L., RODRÌGUEZ, O., PÉREZ, J.M. and COLLEDANI, M., 2020. Lithium-ion batteries towards circular economy: A literature review of opportunities and issues of recycling treatments. *Journal of Environmental Management; J Environ Manage*, vol. 264, pp. 110500 ISSN 0301-4797. DOI 10.1016/j.jenvman.2020.110500.

PARIJA, C., REDDY, B.R. and Bhaskara Sarma, P. V. R, 1998. Recovery of nickel from solutions containing ammonium sulphate using LIX 84-I. *Hydrometallurgy*, vol. 49, no. 3, pp. 255-261 ISSN 0304-386X. DOI 10.1016/S0304-386X(98)00027-9.

POURAMINI, Z. and MORADI, A., 2012. Characterization of 5-nonylsalicylaldoxime production and the effects of modifiers on its extracting/stripping properties. *Research on Chemical Intermediates*, vol. 38, no. 9, pp. 2401-2409 ISSN 0922-6168. DOI 10.1007/s11164-012-0556-3.

PRESTON, J.S. and DU PREEZ, A.C., 2000. Separation of nickel and calcium by solvent extraction using mixtures of carboxylic acids and alkylpyridines. *Hydrometallurgy*, vol. 58, no. 3, pp. 239-250 ISSN 0304-386X. DOI 10.1016/S0304-386X(00)00135-3.

QIU, Y., YANG, L., HUANG, S., JI, Z. and LI, Y., 2017. The separation and recovery of copper(II), nickel(II), cobalt(II), zinc(II), and cadmium(II) in a sulfate-based solution using a mixture of Versatic 10 acid and Mextral 984H. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, vol. 25, no. 6, pp. 760-767 ISSN 1004-9541. DOI 10.1016/j.cjche.2016.10.013.

ROEBUCK, J.W., BAILEY, P.J., DOIDGE, E.D., FISCHMANN, A.J., HEALY, M.R., NICHOL, G.S., O'TOOLE, N., PELSER, M., SASSI, T., SOLE, K.C. and TASKER, P.A., 2018. Strong and Selective Ni(II) Extractants Based on Synergistic Mixtures of Sulfonic Acids and Bidentate N-Heterocycles. *Solvent Extraction and Ion Exchange*, vol. 36, no. 5, pp. 437-458 ISSN 0736-6299. DOI 10.1080/07366299.2018.1506558.

ROTHERMEL, S., WINTER, M. and NOWAK, S., 2018. Background. In: A. KWADE and J. DIEKMANN eds., *Recycling of Lithium-Ion Batteries The LithoRec Way* Cham: Springer International Publishing, pp. 1-31 ISBN 9783319705729. DOI 10.1007/978-3-319-70572-9.

SANTANILLA, A.J.M., ALIPRANDINI, P., BENVENUTI, J., TENORIO, J.A.S. and ESPINOSA, D.C.R., 2021. Structure investigation for nickel and cobalt complexes formed during solvent extraction with the extractants Cyanex 272, Versatic 10 and their mixtures. *Minerals Engineering*, vol. 160 ISSN 0892-6875. DOI 10.1016/j.mineng.2020.106691.

SHUYA, L., YANG, C., XUEFENG, C., WEI, S., YAQING, W. and YUE, Y., 2020. Separation of lithium and transition metals from leachate of spent lithium-ion batteries by solvent extraction method with Versatic 10. *Separation and Purification Technology*, vol. 250, pp. 117258 ISSN 1383-5866. DOI 10.1016/j.seppur.2020.117258.

SOLE, K.C., 2008. Solvent extraction in the hydrometallurgical processing and purification of metals: process design and selected applications. In: M. AGUILAR and J.L. CORTINA eds., *Solvent Extraction and Liquid Membranes – Fundamentals and Applications in New Materials* Boca Raton, Florida: CRC Press ISBN 978-0-8247-4015-3.

SWIATOWSKA, J. and BARBOUX, P., 2015. Chapter 4 - Lithium Battery Technologies: From the Electrodes to the Batteries. In: A. CHAGNES ed., *Lithium Process Chemistry* San Diego, CA, USA: Elsevier Science, pp. 125-166 ISBN 0128014172.

The Centre for Research on Multinational Corporations., 2016. *Responsible Mining: Cobalt*. the GoodElectronics Network. ISBN 978-94-6207-098-1.

TISSERANT, A. and PAULIUK, S., 2016. Matching global cobalt demand under different scenarios for co-production and mining attractiveness. *Journal of Economic Structures*, vol. 5, no. 1, pp. 1-19 ISSN 2193-2409. DOI 10.1186/s40008-016-0035-x.

TSAKIRIDIS, P.E. and AGATZINI, S.L., 2004. Process for the recovery of cobalt and nickel in the presence of magnesium and calcium from sulphate solutions by Versatic 10 and Cyanex 272. *Minerals Engineering*, vol. 17, no. 4, pp. 535-543 ISSN 0892-6875. DOI 10.1016/j.mineng.2003.12.003.

VASILYEV, F., VIROLAINEN, S. and SAINIO, T., 2019. Numerical simulation of countercurrent liquid–liquid extraction for recovering Co, Ni and Li from lithium-ion battery leachates of varying composition. *Separation and Purification Technology*, Feb 8, vol. 210, pp. 530-540. ISSN 1383-5866. DOI 10.1016/j.seppur.2018.08.036.

WANG, X., GAUSTAD, G., BABBITT, C.W. and RICHA, K., 2014. Economies of scale for future lithium-ion battery recycling infrastructure. *Resources, Conservation and Recycling*, vol. 83, pp. 53-62 ISSN 0921-3449. DOI 10.1016/j.resconrec.2013.11.009.

WILSON, A.M., BAILEY, P.J., TASKER, P.A., TURKINGTON, J.R., GRANT, R.A. and LOVE, J.B., 2014. Solvent extraction: the coordination chemistry behind extractive metallurgy. *Chemical Society Reviews; Chem Soc Rev*, vol. 43, no. 1, pp. 123-134 ISSN 0306-0012. DOI 10.1039/C3CS60275C.

WINSLOW, K.M., LAUX, S.J. and TOWNSEND, T.G., 2018. A review on the growing concern and potential management strategies of waste lithium-ion batteries. *Resources, Conservation and Recycling*, vol. 129, pp. 263-277 ISSN 0921-3449. DOI 10.1016/j.resconrec.2017.11.001.

YANG, Y., LEI, S., SONG, S., SUN, W. and WANG, L., 2020. Stepwise recycling of valuable metals from Ni-rich cathode material of spent lithium-ion batteries. *Waste Management (Elmsford); Waste Manag*, vol. 102, pp. 131-138 ISSN 0956-053X. DOI 10.1016/j.wasman.2019.09.044.

ZHANG, X., LI, L., FAN, E., XUE, Q., BIAN, Y., WU, F. and CHEN, R., 2018. Toward sustainable and systematic recycling of spent rechargeable batteries. *Chemical Society Reviews; Chem Soc Rev*, vol. 47, no. 19, pp. 7239-7302 ISSN 1460-4744. DOI 10.1039/c8cs00297e.