PARA-SYMEENIN KÄYTTÖ HYDROMETALLURGISEN NESTE–NESTEUUTON LAIMENTIMESSA

Lappeenrannan–Lahden teknillinen yliopisto LUT

Kemiantekniikan kandidaatintyö

2024

Pinja Taipale

Tarkastaja: TkT Niklas Jantunen

TIIVISTELMÄ

Lappeenrannan–Lahden teknillinen yliopisto LUT

LUT Teknis-luonnontieteellinen

Kemiantekniikka

Pinja Taipale

Para-symeenin käyttö hydrometallurgisen neste–nesteuuton laimentimessa

Kemiantekniikan kandidaatintyö

39 sivua, 16 kuvaa ja 8 taulukkoa

Tarkastaja: TkT Niklas Jantunen

Avainsanat: neste–nesteuutto, p-symeeni, akkumetallien kierrätys, laimennin

Työn tavoitteena oli tutkia, voidaanko p-symeenillä korvata osa hydrometallurgisen neste–nesteuuton laimentimesta. Laimentimena käytetään yleensä ympäristölle haitallisia fossiilisia polttoaineita. Para-symeeni (p-symeeni) on kasvien eteerisistä öljyistä saatava aromaattinen liuotin. Para-symeeni olisi siis ympäristöystävällinen ja biopohjainen vaihtoehto öljypohjaisille liuottimille.

Työn kokeellisen osan tavoitteena oli tutkia, miten p-symeenin läsnäolo laimentimessa vaikuttaa akkumetallien neste–nesteuuton uuttoasteisiin, kinetiikkaan ja selkeytymiseen. Kokeet suoritettiin kolmella laimentimen koostumuksella, joista ensimmäisen koostumus oli 100 % Exxsol D80, toisen 70 % Exxsol D80 / 30 % p-symeeni ja kolmannen 50 % Exxsol D80 / 50 % p-symeeni. Käytetty uuttoreagenssi oli Cyanex 272, jonka konsentraatio liuoksissa oli 0,182 M. Vesifaasi sisälsi litiumia, kobolttia, mangaania, nikkeliä, kuparia, alumiinia ja rautaa liuenneena sulfaattiliuokseen.

Tulosten perusteella p-symeeni sopeutuisi korvaamaan vähintäänkin puolet hydrometallurgisen neste–nesteuuton laimentimesta. Para-symeeni ei merkittävästi vaikuttanut saavutettuihin uuttoasteisiin tai uuton kinetiikkaan. Samat uuttoasteet saavutettiin alle 0,3 pH-yksikön erolla para-symeenin tilavuusosuuden kasvaessa. Toisaalta faasit selkeytyivät hitaammin p-symeenin tilavuusosuuden kasvaessa, mikä voi hankaloittaa suuren mittakaavan prosesseja.

SYMBOLI- JA LYHENNELUETTELO

Roomalaiset

D_{M}	metallin M jakautumiskerroin	[-]
E_{M}	uuttoaste prosentteina	[%]
HA	uuttoreagenssi	[-]
K_D	jakautumisvakio	[-]
M^{n+}	metalli-ioni	[-]
MA_n	metalli-ionin ja uuttoreagenssin muodostama kompleksiyhdiste	[-]
$[\mathrm{M}]_{\mathrm{tot,org}}$	metallin M kokonaiskonsentraatio orgaanisessa faasissa	[mol/L]
$[\mathrm{M}]_{\mathrm{tot,aq}}$	metallin M kokonaiskonsentraatio vesifaasissa	[mol/L]
n	kokonaisluku	[-]
$[\bar{S}]$	osaslajin S konsentraatio orgaanisessa faasissa	[mol/L]
$[S]$	osaslajin S konsentraatio vesifaasissa	[mol/L]
T	lämpötila	[°C]
t_{eq}	tasapainotusaika	[min]
V_{org}	orgaanisen faasin tilavuus	[L]
V_{aq}	vesifaasin tilavuus	[L]

Kreikkalaiset

β	erotustekijä	[-]

Alaindeksit

aq	vesifaasi
eq	tasapaino
org	orgaaninen faasi
tot	totaalinen

Lyhenteet

Cyanex 272	bis(2,4,4-trimetyylipentyyli)fosfiinihappo
O/A	orgaanisen ja vesifaasin faasisuhde

Sisällysluettelo

Tiivistelmä

Symboli- ja lyhenneluettelo

1 Johdanto ... 6
Kirjallisuusosa ... 7
2 Hydrometallurginen neste–nesteuutto ... 7
2.1 Kelatoivat uuttoreagenssit ... 8
2.2 Neste–nesteuuton laskennallinen käsittely ... 10
2.3 Orgaanisen faasin laimennin ... 12
2.3.1 Ympäristöystävälliset vaihtoehdot laimentimille ... 13
2.3.2 Para-symeeni ... 14
Kokeellinen osa ... 16
3 Materiaalit ja menetelmät ... 16
3.1 Kemikaalit ... 16
3.2 Analytiikka ... 18
3.3 Tasapainokokeet ... 19
3.4 Märkäpoltto ... 20
3.5 Selkeytymisaikakokeet ... 21
3.6 Kinetiikkakokeet ... 22
4 Tulokset ja niiden tarkastelu ... 23
4.1 Para-symeenin vaikutus uuton kinetiikkaan ... 23
4.2 Para-symeenin ja pH:n vaikutus uuttoasteeseen ... 25
4.3 Para-symeenin vaikutus faasien selkeytymiseen ... 30
4.4 Takaisinuutto- ja märkäpolttoanalyysien vertailu ... 32
4.5 Para-symeenin ja metallilatauksen vaikutus Cyanex 272 -uuttoreagenssiliuoksen tiheyteen ... 34
5 Johtopäätökset ... 35
Lähteet ... 37

1 Johdanto

Litiumioniakkujen kysyntä on kasvanut merkittävästi 90-luvulta asti. Niitä käytetään muun muassa puhelimissa, kannettavissa tietokoneissa ja sähköautoissa. (Chagnes & Pospiech, 2013; Peeters et al., 2022.) Pelkästään tämän hetken suurimpiin sähköautonvalmistajiin kuuluva Tesla tuotti jo yli 1,8 miljoonaa sähköautoa vuonna 2023 (Tesla, 2024). Akkujen kasvanut kysyntä onkin aiheuttanut pulaa akkumetalleista. Toisaalta on arvioitu, että vuoteen 2030 mennessä pelkästään sähköautot tuottavat yli miljoona tonnia käytettyjä litiumioniakkuja, joista voidaan kierrättää materiaaleja uusiin katodeihin ja anodeihin. (Klaehn et al., 2023.)

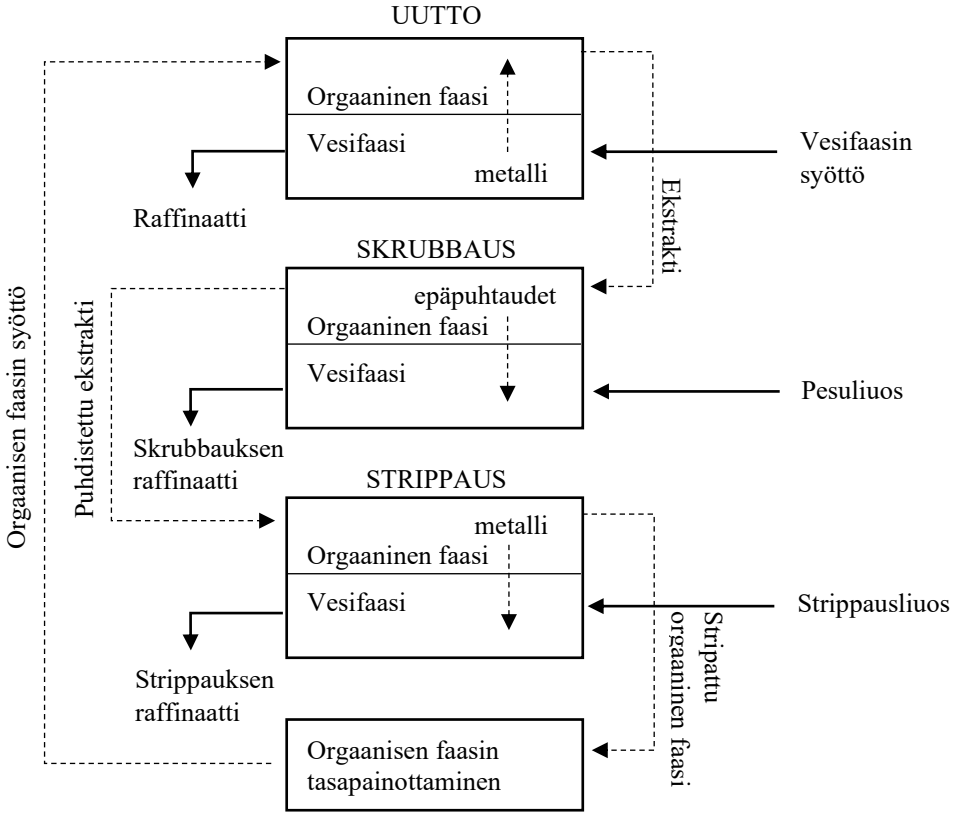
Tyypillisiä litiumioniakkumetalleja ovat koboltti, nikkeli, litium ja mangaani. Lisäksi akuissa on usein rakenneosina alumiinia, rautaa ja kuparia (Klaehn et al., 2023). Näitä metalleja voidaan kierrättää hyödyntäen hydrometallurgiaa, joka tarkoittaa metallien erottamista vesipohjaisilla menetelmillä. Yksi hydrometallurgian erotusteknologioista on neste–nesteuutto. (Habashi, 1999.) Kyseisessä menetelmässä käytetään orgaanisia laimentimia, joista lähes kaikki ovat haihtuvia, myrkyllisiä, syttyviä ja ympäristölle haitallisia. On arvioitu, että vuodessa tuotetaan noin 20 miljoonaa tonnia liuottimia, joista suurin osa on öljypohjaisia. (Zhang et al., 2019; Foreman et al., 2024; Clark et al., 2015.) Fossiilisia polttoaineita on kuitenkin pyritty korvaamaan biopohjaisilla laimentimilla. Muun muassa terpeenipohjaisia hydrofobisia liuottimia on arvioitu sopiviksi uuttamaan metalleja. (Martins et al., 2019.) Esimerkiksi useiden kasvien eteerisistä öljyistä saatava monoterpeeni p-symeeni on osoittanut lupaavia tuloksia koboltin neste–nesteuutossa (Li et al., 2019).

Tämän kandidaatintyön tarkoituksena oli tutkia, voidaanko p-symeenillä korvata osa hydrometallurgisen neste–nesteuuton laimentimesta. Työn kirjallisuusosassa tutustuttiin neste–nesteuuttoon sekä siihen, miten laimentimet vaikuttavat uuton tehokkuuteen. Kirjallisuusosassa perehdyttiin myös p-symeenin teoriaan. Työn kokeellisen osan tavoitteena oli tutkia miten p-symeenin läsnäolo laimentimessa vaikuttaa akkumetallien neste–nesteuuton uuttoasteeseen, kinetiikkaan ja selkeytymiseen. Tulosten perusteella pohdittiin, kuinka hyvin p-symeeni soveltuu hydrometallurgiseen neste–nesteuuttoon.

Kirjallisuusosa

2 Hydrometallurginen neste–nesteuutto

Neste–nesteuutto on erotusmenetelmä, jossa kemiallinen osaslaji voidaan erottaa liuoksesta toiseen erilaisten liukoisuusominaisuuksien avulla. Erotus tapahtuu, kun kaksi toisiinsa liukenematonta tai osittain liukenevaa faasia saatetaan kontaktiin. Prosessi koostuu kolmesta päävaiheesta, jotka ovat uutto, välipesu eli skrubbaus ja takaisinuutto eli strippaus. (Ritcey, 2006.) Yleinen hydrometallurgisen neste–nesteuuton prosessikaavio on esitetty Kuvassa 1.



Kuva 1. Yleinen hydrometallurgisen neste–nesteuuton prosessikaavio (Mukailtu Ritcey, 2006).

Yleensä hydrometallurgisessa uutossa on raskaampana faasina metallit sisältävä vesiliuos ja kevyempänä faasina alifaattinen orgaaninen liuos. Orgaanisen faasin uuttoreagenssi uuttaa metallit vesifaasista orgaaniseen. Lisäksi orgaaninen faasi sisältää jotakin poolitonta laimenninta. (Müller et al., 2008.) Uuton alussa metallia sisältävä vesifaasi sekä orgaaninen faasi dispergoidaan keskenään aineensiirtopinta-alan kasvattamiseksi, jolloin haluttu metalli saadaan siirtymään uuttoreagenssiin (Ritcey, 2006). Reaktorina käytetään yleensä sekoitin-selkeytin-laitetta, sekoitussäiliötä tai erotussuppiloa. Teollisuudessa käytetään jatkuvatoimisina neste–nestekontaktoreina sekoitin-selkeytin-laitteita ja uuttokolonneja. (Müller et al., 2008.) Selkeytymisen jälkeen vesifaasi eli raffinaatti ja ladattu orgaaninen faasi eli ekstrakti erotetaan toisistaan. Ekstrakti voidaan puhdistaa epäpuhtauksista, kuten ei-toivotuista metalleista, pesemällä se sopivalla vesiliuoksella. Lopuksi metallit takaisinuutetaan orgaanisesta faasista vesifaasiin käyttämällä sopivaa vesiliuosta, yleensä jotakin happoa. (Ritcey, 2006.)

Metallit esiintyvät vesiliuoksissa hydratoituneina ioneina eli vesimolekyylien ympäröiminä. Kiinnittyneen veden takia ne eivät liukene poolittomiin liuottimiin. Jotta metalli-ionit saataisiin liukenemaan orgaaniseen faasiin, niiden varaukset on neutraloitava ja kiinnittyneet vesimolekyylit on korvattava täysin tai osittain muilla ligandeilla. Tämä voidaan saavuttaa uuttoreagenssin avulla kationinvaihtoreaktiolla, anioninvaihtoreaktiolla tai solvatoinnilla. Kationinvaihtoreaktioihin kuuluvassa kelatoinnissa metalli-ioni muodostaa vastakkaisen varauksen omaavan ionin kanssa kompleksin, joka samalla korvaa osan metalliin liittyneestä vedestä. Anioninvaihtoreaktiossa metalli-ioni muodostaa ioniassosiaatiokompleksin, joka samalla mahdollistaa neutraloitumisen. Solvatoinnilla metalli-ioniin kiinnittynyt vesi voidaan korvata orgaanisen faasin molekyyleillä. (Ritcey, 2006; Müller et al., 2008.) Usein hydrometallurginen neste–nesteuuttomekanismi sisältää kemiallisen reaktion, jolloin liuennut metalli muodostaa hydrofobisen kompleksin eli kelaatin uuttoreagenssin kanssa. Kompleksinmuodostus on hidas reaktio, kun taas ilman kelaattia reaktio on nopeampi. (Müller et al., 2008.)

2.1 Kelatoivat uuttoreagenssit

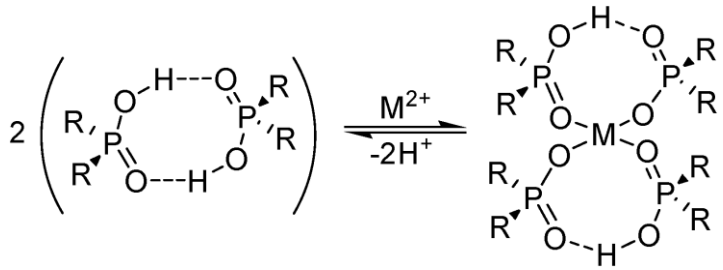
Yhtälössä 1 on esitetty reaktio, jossa metalli-ioni uutetaan kelatoivalla uuttoreagenssilla.

$$\mathrm{M}^{n+} + n\overline{\mathrm{HA}} \leftrightharpoons \overline{\mathrm{MA}}_n + n\mathrm{H}^+ \tag{1}$$

Jossa	M^{n+}	metalli-ioni
	HA	uuttoreagenssi
	MA_n	metalli-ionin ja uuttoreagenssin muodostama kompleksiyhdiste
	n	kokonaisluku

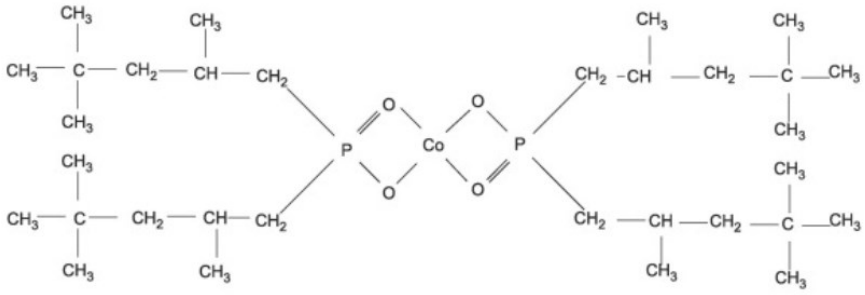
Yhtälöstä 1 nähdään, että reaktiossa uuttoreagenssi luovuttaa protonin ja korvaa sen metallikationilla. Protonin irtoaminen kasvattaa vesiliuoksen happamuutta. Yhtälön 1 mukaisesti, kun vesiliuoksen pH laskee, metallien uuttautuminen vähenee. Tämä johtuu tasapainon siirtymisestä vasemmalle vetyionikonsentraation kasvaessa. Tästä syystä vesiliuosten metallipitoisuudet ovat yleensä melko alhaisia. (Ritcey, 2006.)

Metallien uuttautumiseen vaikuttaa myös kompleksin stabiilisuus, joten kelatoivat uuttoreagenssit ovat suunniteltu kemiallisesti stabiileiksi. Uuttoreagenssilla tulisi myös ideaalisti olla korkea selektiivisyys ja erotuskapasiteetti, ja sen tulisi olla helposti takaisinuutettavissa. Lisäksi suositaan alhaista viskositeettia ja nopeaa erottumista veden kanssa. (Habashi, 1999.) Tällaisia kelatoivia uuttoreagensseja ovat tyypillisesti fosfori-, sulfoni- ja karboksyylihapot, sekä niiden orgaaniset johdannaiset. Näiden happojen metallisuolat liukenevat suurimpaan osaan poolittomia liuottimia. (Müller et al., 2008.) Yleisesti käytettyjä uuttoreagensseja ovat esimerkiksi D2EHPA eli di-(2-etyyliheksyyli)fosforihappo sekä Cyanex 272 eli bis(2,4,4-trimetyylipentyyli)fosfiinihappo (Wilson et al., 2013). Kuvassa 2 on esitetty, kuinka kompleksinmuodostus tapahtuu fosfiinihapporeagenssilla.



Kuva 2. Fosfiinihappoja sisältävän kompleksin muodostuminen (Wilson et al., 2013).

Kuvassa 2 divalentti metallikationi M^{2+} liittyy kahden fosfiinihappodimeerin kanssa rikkoen samalla molemmilta reagenssimolekyyleiltä vetysidoksen, jolloin vapautuu kaksi H^{+}-ionia (Wilson et al., 2013). Kuvassa 3 on esitetty kompleksi, joka muodostuu, kun Co^{2+}-ioni uutetaan Cyanex 272 -uuttoreagenssilla. Kuvassa 3 Cyanex 272 -reagenssin aktiivinen komponentti bis(2,4,4-trimetyylipentyyli)fosfiinihappo on esitetty monomeerisena.



Kuva 3. Bis(2,4,4-trimetyylipentyyli)fosfiinihapon eli Cyanex 272-uuttoreagenssin ja Co^{2+}-ionin muodostama kompleksi (Santanilla et al., 2021).

2.2 Neste–nesteuuton laskennallinen käsittely

Kun metalli uuttautuu orgaaniseen faasiin ilman reaktiota ja on identtisenä osaslajina molemmissa faaseissa, voidaan metallin jakautumista faasien välillä kuvata jakautumisvakiolla K_D. Nernstin jakolain mukaisesti jakautumisvakio voidaan esittää yhtälöllä 2. (Ritcey, 2006.)

$$K_D = \frac{[\bar{S}]}{[S]} \tag{2}$$

Jossa K_D jakautumisvakio

$[\bar{S}]$ osaslajin S konsentraatio orgaanisessa faasissa

$[S]$ osaslajin S konsentraatio vesifaasissa

Reaktiivisessa uutossa metallit esiintyvät kuitenkin useissa eri osaslajeissa ja yhdisteissä. Tällöin yhtälö 2 ei riitä kuvaamaan metallien jakautumista, sillä yksittäisten yhdisteiden jakautumiskerrointa ei voida määrittää. Kun verrataan metallin analyyttistä kokonaiskonsentraatiota orgaanisessa faasissa ja vesifaasissa, saadaan yhtälön 3 mukainen jakautumiskerroin D_M. (Ritcey, 2006; Habashi, 1999.)

$$D_{\mathrm{M}} = \frac{[\mathrm{M}]_{\mathrm{tot,org}}}{[\mathrm{M}]_{\mathrm{tot,aq}}} \tag{3}$$

Jossa D_{M} metallin M jakautumiskerroin

$[\mathrm{M}]_{\mathrm{tot,org}}$ metallin M kokonaiskonsentraatio orgaanisessa faasissa

$[\mathrm{M}]_{\mathrm{tot,aq}}$ metallin M kokonaiskonsentraatio vesifaasissa

Jakautumiskertoimen avulla voidaan laskea uuttoaste E, joka kertoo orgaaniseen faasiin siirtyneen metallin prosentuaalisen osuuden. Uuttoaste voidaan esittää yhtälöllä 4. (Ritcey, 2006; Habashi, 1999.)

$$E_{\mathrm{M}} = \frac{100 D_{\mathrm{M}}}{D_{\mathrm{M}} + \frac{V_{\mathrm{aq}}}{V_{\mathrm{org}}}} \tag{4}$$

Jossa	E_{M}	uuttoaste prosentteina
	V_{aq}	vesifaasin tilavuus
	V_{org}	orgaanisen faasin tilavuus

Mikäli vesifaasi sisältää kaksi eri metallia, joilla on eri jakautumiskertoimet, on tarkasteltava erotustekijää β. Erotustekijä kuvaa kuinka selektiivinen uutto on komponentille A suhteessa komponenttiin B. Jotta kaksi metallia voitaisiin erottaa toisistaan, on erotustekijän poikettava arvosta 1. Erotustekijän yhtälö on esitetty kaavassa 5.

$$\beta = \frac{D_A}{D_B} \tag{5}$$

Jossa	β	erotustekijä

2.3 Orgaanisen faasin laimennin

Uuttoreagenssit ovat usein viskooseja nesteitä, joten ne eivät sellaisenaan yleensä sovellu uuttoon. Orgaaninen faasi koostuukin yleensä pääosin laimentimesta. Laimentimen tarkoitus on pienentää liuoksen viskositeettia, parantaa faasien erottumista ja vähentää liuotinhäviötä. (Müller et al., 2008; Ritcey, 2006.) Se voi myös laskea uuttoreagenssin vesiliukoisuutta (Müller et al., 2008). Lisäksi laimentimen avulla voidaan muokata uuttoreagenssin konsentraatiota. Liiallinen uuttoreagenssin määrä voi muodostaa emulsiota, kun taas liian vähäinen määrä huonontaa metallin uuttautumista. (Ritcey, 2006.) Joskus uuton aikana muodostuu kiinteä- tai nestefaasi, joka on veteen ja orgaaniseen faasiin liukenematon. Tämä kolmas faasi voi muodostua esimerkiksi vääränlaisen laimentimen takia. Tällaisissa tapauksissa orgaaniseen faasiin tulee lisätä myös apuainetta, joka estää kolmannen faasin muodostumisen. Hydrometallurgisen neste–nesteuuton orgaanisen faasin komponentit jakautuvat siis kolmeen kategoriaan; uuttoreagenssi, laimennin ja apuaine. (Habashi, 1999.)

Laimentimen tulee olla vesifaasiin liukenematonta, mutta sillä tulee olla samanlaiset liukoisuusominaisuudet kuin uuttoreagenssilla ja apuaineella. Sillä pitää myös olla korkea liuotuskyky halutulle metallille, mikä nostaa orgaanisen faasin latauskapasiteettia. Haihtuvuuden tulisi olla mahdollisimman pientä ja leimahduspisteen korkea, jotta laimenninhäviö ja tulipaloriski olisivat vähäisiä. Lisäksi laimentimessa suositaan alhaista pintajännitystä ja halpaa hintaa. (Ritcey, 2006.) Laimentimen fysikaaliset ominaisuudet, kuten tiheys ja viskositeetti, vaikuttavat metallin uuttautumiseen. Esimerkiksi aromaattisten laimentimien tiheydet ovat korkeammat kuin alifaattisten laimentimien, mikä voi vaikeuttaa dispergoitumista ja siten heikentää uuttoastetta E_M. Laimentimen tiheys voi myös hankaloittaa faasien selkeytymistä korkeissa metallipitoisuuksissa, kun laimentimen tiheys lähestyy vesifaasin tiheyttä. Myös laimentimen poolisuus vaikuttaa uuttoasteeseen. Uuttoreagenssimolekyylit muodostavat monomeerejä poolisissa laimentimissa ja polymeerejä poolittomissa. Polymeerimuotoiset uuttoreagenssimolekyylit heikentävät uuttoreagenssin latauskapasiteettia. (Ahamed et al., 2023; Berthon et al., 2010; Ritcey, 2006.) Toisaalta laimentimen poolisuus vaikuttaa uuttoreagenssin liukoisuuteen. Poolisissa liuoksissa muodostuu myös enemmän vuorovaikutuksia laimentimen ja uuttoreagenssin välille, mikä vähentää käytettävissä olevan uuttoreagenssin pitoisuutta. Näiden tekijöiden myötä poolisuuden kasvaessa uuttoaste ja jakautumisvakio K_D pienenevät. (Ritcey, 2006.)

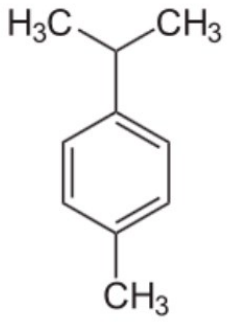
2.3.1 Ympäristöystävälliset vaihtoehdot laimentimille

Biopohjaisten laimentimien innovoiminen, kehittäminen ja testaaminen on tärkeää, jotta uuttoprosesseista saataisiin kestävän kehityksen mukaisia. Esimerkiksi Neste ja Outotec ovat kehittäneet täysin biopohjaisista jätteistä valmistetun Neste MY-liuottiminen, joka soveltuu muun muassa kuparin uuttoon (Neste Oyj, 2020).

Terpeenipohjaisia hydrofobisia liuottimia on arvioitu sopiviksi uuttamaan metalleja. Ne ovat luonnossa esiintyviä yhdisteitä, joita käytetään esimerkiksi lääketieteellisiin tarkoituksiin. Terpeeneillä on samankaltaisia fysikaalisia ja kemiallisia ominaisuuksia kuin heksaanilla, mikä tekee niistä mahdollisia vaihtoehtoja biopohjaisiksi laimentimiksi. (Martins et al., 2019.)

2.3.2 Para-symeeni

Para-symeeni (p-symeeni) eli 1-metyyli-4-isopropyylibentseeni on yli sadan kasvin eteerisistä öljyistä saatava monoterpeeni. Sitä käytetään lääke- ja elintarviketarkoituksiin antioksidanttisten ja -mikrobisten vaikutustensa takia. Para-symeeni ($C_{10}H_{14}$) on rakenteeltaan aromaattinen hiilivety, jonka bentseenirenkaassa on para-substituoidut metyyli- ja isopropyyliryhmät. Symeenillä on myös kaksi muuta geometristä isomeeriä, jotka ovat m-symeeni, jolla on meta-substituoidut alkyyliryhmät, sekä o-symeeni, jolla on orto-substituoidut alkyyliryhmät. (Balahbib et al., 2021; Marchese et al., 2017.) Kuvassa 4 on esitetty p-symeenin rakennekaava.



Kuva 4. Para-symeenin rakennekaava (Marchese et al., 2017).

Li et al. (2019) ovat tutkineet koboltin uuttoa poolisesta seoksesta orgaaniseen faasiin, joka koostuu Cyanex 923 -uuttoreagenssista ja p-symeenistä. Tulosten mukaan p-symeenillä on sopiva poolisuus kolmannen faasin välttämiseksi ja hydrofobisten uuttoreagenssien liuottamiseksi. Li et al. (2019) suorittamissa kokeissa kobolttia onnistuttiin uuttamaan Cyanex 923 -uuttoreagenssilla 86,8 %.

Aromaattisilla liuottimilla on yleensä alhaisemmat leimahduspisteet kuin alifaattisilla liuottimilla, mikä lisää tulipaloriskiä prosesseissa. Nesteet, joiden leimahduspiste on alle 55 °C, luokitellaan syttyviksi palaviksi nesteiksi. (Albahri, 2003; Tukes, 1999.) Para-symeenin leimahduspiste normaalipaineessa on 47 °C (Li et al., 2016). Se ei siis välttämättä sovi suuren mittakaavan prosesseihin puhtaana, mutta sen sekoittaminen jonkin korkeamman

leimahduspisteen omaavan liuottimen kanssa laskisi tulipaloriskiä. Para-symeenin leimahduspiste ja muita fysikaalisia ominaisuuksia on esitetty Taulukossa 1.

Taulukko 1. Para-symeenin fysikaalisia ominaisuuksia.

Ominaisuus	Para-symeeni	Lähde
Moolimassa [g/mol]	134,22	(Marchese et al., 2017)
Tiheys (25 °C) [g/ml]	0,853	(Li et al., 2016)
Kiehumispiste (1 atm) [°C]	177	(Marchese et al., 2017)
Leimahduspiste (1 atm) [°C]	47	(Li et al., 2016)
Höyrynpaine (25 °C) [Pa]	232,0	(Li et al., 2016)
Viskositeetti (25 °C) [cP]	0,82	(Li et al., 2016)
Pintajännitys (25 °C) [dyn/cm]	28,5	(Li et al., 2016)
Vesiliukoisuus (25 °C) [g/L]	0,051	(Li et al., 2016)

Kokeellinen osa

3 Materiaalit ja menetelmät

Työn kokeellisessa osassa tutkittiin miten p-symeenin läsnäolo laimentimessa vaikuttaa akkumetallien neste–nesteuuton uuttoasteeseen, kinetiikkaan ja selkeytymiseen. Kokeet suoritettiin kolmella eri orgaanisella seoksella, joissa oli eri tilavuusosuudet p-symeeniä. Työn tavoitteena oli tutkia, voidaanko p-symeenillä korvata osa yleisesti käytetystä kerosiinipohjaisesta Exxsol D80 -laimentimesta.

3.1 Kemikaalit

Kokeita varten valmistettiin kolme orgaanisen faasin liuosta. Kokeissa käytettiin Cyanex 272 -uuttoreagenssia, jonka pitoisuus liuoksissa oli 0,182 M. Uuttoreagenssi laimennettiin kolmella eri laimentimen koostumuksella, jotka on esitetty Taulukossa 2. Jatkossa liuoksella 1 tehtyihin kokeisiin viitataan nimellä Koe 1, liuoksella 2 tehtyihin nimellä Koe 2 ja liuoksella 3 tehtyihin nimellä Koe 3.

Taulukko 2. Laimentimen tilavuusosuudet kolmessa eri orgaanisen faasin liuoksessa.

	Exxsol D80	p-symeeni
Liuos 1	100 %	-
Liuos 2	70 %	30 %
Liuos 3	50 %	50 %

Vesifaasi valmistettiin liuottamalla puhtaaseen veteen Taulukossa 3 esitetyt pitoisuudet kidevedellistä litium-, koboltti(II)-, mangaani(II)-, nikkeli(II)-, kupari(II)-, alumiini(III)- ja rauta(III)sulfaattia. Taulukossa 3 on esitetty myös jokaisen metalli-ionin pitoisuus

vesifaasissa. Taulukossa 4 on esitetty kokeissa käytetyt kemikaalit sekä niiden moolimassat, puhtaudet ja toimittajat.

Taulukko 3. Uutettavien metallien ja niiden suolojen pitoisuudet vesifaasin liuoksessa.

Metallisuola	Metallisuolan pitoisuus [g/L]	Metalli-ioni	Metalli-ionin pitoisuus [g/L]
$Li_2SO_4 \cdot H_2O$	2,7724	Li^+	0,3008
$CoSO_4 \cdot 7H_2O$	10,4767	Co^{2+}	2,1963
$MnSO_4 \cdot 4H_2O$	0,5847	Mn^{2+}	0,1440
$NiSO_4 \cdot 6H_2O$	1,3209	Ni^{2+}	0,2950
$CuSO_4 \cdot 5H_2O$	0,0549	Cu^{2+}	0,0140
$Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$	0,3929	Al^{3+}	0,0318
$Fe_2(SO_4)_3 \cdot nH_2O$	0,0066	Fe^{3+}	0,0018

Taulukko 4. Kokeissa käytetyt kemikaalit sekä niiden moolimassat, puhtaudet ja toimittajat. Cyanex 272 -reagenssin vaikuttava aine on bis(2,4,4-trimetyylipentyyli)fosfiinihappo.

Kemikaali	Moolimassa [g/mol]	Puhtaus	Toimittaja
Cyanex 272	290,42	85,3 %*	Solvay
Exxsol D80	171,00**	100 %	ExxonMobil
p-symeeni	134,22	≥ 99 %	Thermo Scientific
$Li_2SO_4 \cdot H_2O$	127,95	99 %	Alfa Aesar
$CoSO_4 \cdot 7H_2O$	281,10	≥ 99 %	Sigma-Aldrich
$MnSO_4 \cdot 4H_2O$	223,08	≥ 98 %	Merck
$NiSO_4 \cdot 6H_2O$	262,85	≥ 98 %	VWR Chemicals
$CuSO_4 \cdot 5H_2O$	249,69	≥ 99 %	Sigma-Aldrich
$Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$	666,42	≥ 98 %	Baker Analyzed
$Fe_2(SO_4)_3 \cdot nH_2O$	399,88	97 %	Sigma-Aldrich
H_2SO_4	98,08	95–97 %	Supelco
NH_4OH	35,05	25 %	Supelco
NaOH	40,00	99 %	VWR Chemicals
HCl	36,46	34–37 %	Romil-SpA
HNO_3	20,01	47–51 %	Romil-SpA

* Bis(2,4,4-trimetyylipentyyli)fosfiinihapon pitoisuus.

** Exxsol D80 on hiilivetyseos, jolloin sen moolimassa on keskiarvo.

3.2 Analytiikka

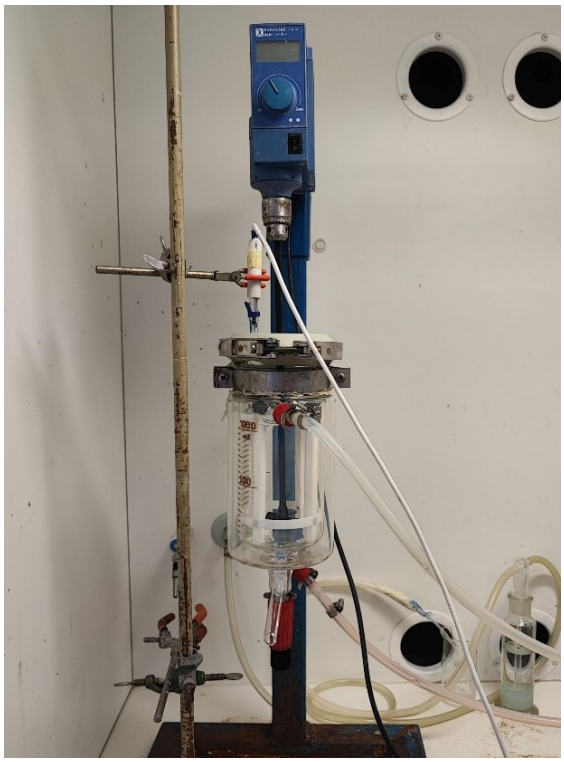
Uutettavien metallien, Li, Co, Mn, Ni, Cu, Al ja Fe, pitoisuudet analysoitiin vesifaasista sekä takaisinuutetusta orgaanisesta faasista Agilent 7900 ICP-MS-analyysilaitteistolla. Näytteet laimennettiin kahdessa vaiheessa; ensin puhtaaseen veteen, ja sitten matriisiliuokseen, jonka koostumus oli 1 % superpuhdasta suolahappoa ja 1 % superpuhdasta typpihappoa. Osa orgaanisen faasin näytteistä märkäpoltettiin Milestone UltraWAVE -laitteella ja analysoitiin ICP-MS-laitteistolla.

Valmistettujen orgaanisten liuosten sekä ladatun orgaanisen faasin liuosten tiheydet mitattiin Anton Paar DMA 4500 tiheysmittarilla 25 °C lämpötilassa. Dispersion sekä vesifaasin pH-

mittauksissa käytettiin Consort C3010 multi-parameter analyzer -mittaria, johon oli kytketty pH elektrodi Mettler Toledo InLab Semi-Micro-L. Elektrodi kalibroitiin puskuriliuoksilla, joiden pH:t olivat 4 ja 7.

3.3 Tasapainokokeet

Uuton tasapainokokeet suoritettiin yhden litran termostoidussa lasireaktorissa, jonka vaipan vesikierron lämpötila oli 25 °C. Reaktoriin asetettiin virtaushaitat estämään keskipyörteen syntyminen. Vesifaasin pH säädettiin arvoon 1,00 käyttäen 95–97 % rikkihappoa, jonka jälkeen lasireaktoriin mitattiin 500 ml molempia faaseja. Tasapainokokeet suoritettiin siis faasisuhteella O/A = 1. Reaktoriin asetettiin pH elektrodi niin, että sen pää oli faasirajan alapuolella. Sekoitinelimenä käytettiin PTFE-pinnoitettua nelilapaista turbiinisekoitinta, jonka halkaisija oli 5,3 cm ja sekoitusnopeus oli noin 835 rpm. Kokeet suoritettiin kaikille kolmelle orgaanisen faasin liuokselle erikseen. Koelaitteisto on esitetty Kuvassa 5.



Kuva 5. Tasapainokokeissa käytetty koelaitteisto

Dispersion pH:n nosto toteutettiin kuplittamalla 25 % ammoniakkiliuosta käyttäen kantokaasuna typpeä. Dispersion pH:ta nostettiin arvoon 8 asti 0,5 yksikköä kerrallaan. Alussa sekä jokaisen pH-noston jälkeen uuttotasapainon annettiin asettua sekoittamalla dispersiota 10 minuutin ajan. Tämän jälkeen sekoitetusta dispersiosta otettiin 10 ml näyte. 10 ml näytteitä sentrifugoitiin 5 minuuttia kierrosnopeudella 4000 rpm, jonka jälkeen faasit pipetoitiin erilleen pasteur-pipetillä.

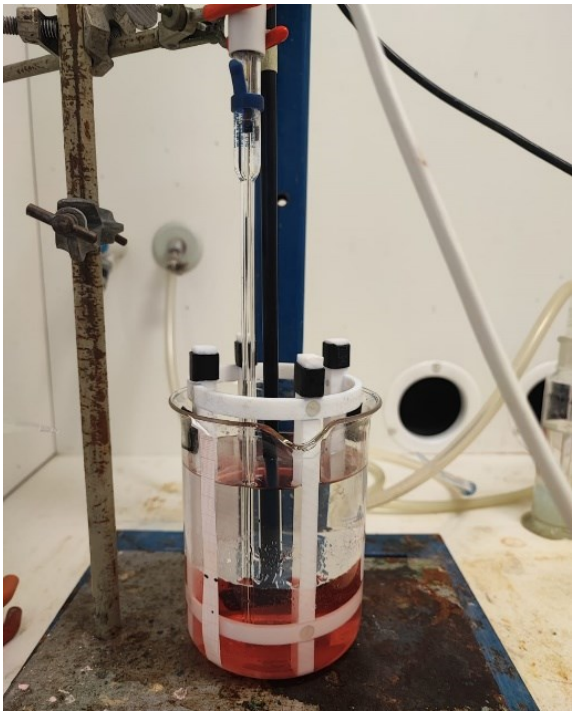
Uuton raffinaatin näytteet laimennettiin puhtaaseen veteen laimennuskertoimella 100. Orgaanisen faasin näytteet takaisinuutettiin pipetoimalla koeputkeen 0,4 ml orgaanisen faasin näytettä sekä 8 ml 3 molaarista rikkihappoa. Koeputket asetettiin ravistelijaan 10 minuutiksi. Ravistelun jälkeen koeputket asetettiin sentrifugiin 10 minuutiksi kierrosnopeudella 4000 rpm, jotta orgaaninen kerros saatiin pipetoitua pois. Tämän jälkeen takaisinuuton raffinaatti laimennettiin puhtaaseen veteen laimennuskertoimella 10. ICP-MS analyysiä varten molempien raffinaattien näytteet laimennettiin vielä matriisiliuoksella, joka sisälsi 1 % typpihappoa ja 1 % suolahappoa. Uuton raffinaatin näytteet laimennettiin laimennuskertoimella 100 ja takaisinuuton raffinaatin näytteet laimennuskertoimella 50. Laimennetut näytteet analysoitiin ICP-MS analyysilaitteistolla. Uuttoasteet laskettiin yhtälöiden 3 ja 4 avulla.

3.4 Märkäpoltto

Kaikkien kolmen tasapainokokeen viimeiset näytteet, eli pH:ssa 8 kerätyt orgaanisen faasin näytteet märkäpoltettiin, jotta voitiin tarkastella, kuinka hyvin takaisinuutto oli onnistunut rikkihapolla. Märkäpolttoa varten tunnettu massa näytettä (noin 0,05–0,1 g) punnittiin lasiseen koeputkeen, johon lisättiin 4 ml superpuhdasta 67–69 % typpihappoa. Näytteet asetettiin Milestone UltraWAVE -laitteistoon ja ne kuumennettiin huoneenlämmöstä ja 40 bar paineesta 250 °C lämpötilaan ja 130 bar paineeseen 70 minuutin aikana. Näytteitä pidettiin 250 °C lämpötilassa 130 bar paineessa 10 minuutin ajan. Jäähtymisen jälkeen näytteet laimennettiin 50 ml tilavuuteen puhtaalla vedellä. Näytteet analysoitiin ICP-MS-laitteistolla, johon ne laimennettiin vielä puhtaalla vedellä laimennuskertoimella 10. Märkäpoltossa käytetyt lasiputket sisälsivät alumiinia, mistä syystä alumiinille mitatut analyysipitoisuudet eivät ole luotettavia.

3.5 Selkeytymisaikakokeet

Selkeytymisaikakokeet suoritettiin yhden litran dekantterilasissa huoneenlämpötilassa. Dekantterilasiin asetettiin virtaushaitat. Sekoitinelimenä käytettiin PTFE-pinnoitettua nelilapaista turbiinisekoitinta, jonka halkaisija oli 5,3 cm ja sekoitusnopeus oli noin 600 1/min. Molempia faaseja mitattiin dekantterilasiin 400 ml, jonka jälkeen dispersion pH säädettiin 5:een kuplittamalla ammoniakkiliuosta. Selkeytymisaikakokeet suoritettiin faasisuhteella O/A=1 kaikille kolmelle orgaanisen faasin liuokselle. Dekantterilasin kylkeen teipattiin asteikko, jonka avulla voitiin seurata vesipatsaan korkeutta. Ajanotto aloitettiin sekoituksen pysähdyttyä. Kokeet videoitiin, jonka jälkeen videolta voitiin kirjoittaa ylös ajankohdat, jolloin vesipatsaan korkeus oli 1, 2, 3, 4, 5 ja 5,5 cm reaktorin pohjasta. Selkeytymisaikakokeiden koelaitteisto on esitetty Kuvassa 6.



Kuva 6. Selkeytymisaikakokeiden koelaitteisto.

3.6 Kinetiikkakokeet

Uuton kinetiikkakokeita varten orgaanisen faasin liuokset esineutraloitiin pipetoimalla 1,5 ml 10 molaarista natriumhydroksidia 250 ml orgaanisen faasin liuosta. Saavutettu esineutraloitumisaste oli noin 33 %. Esineutraloinnista johtuen kinetiikkakokeiden faasisuhteesta käytetään merkintää O/A*, sillä orgaaninen faasi koostui orgaanisten komponenttien lisäksi natriumhydroksidista.

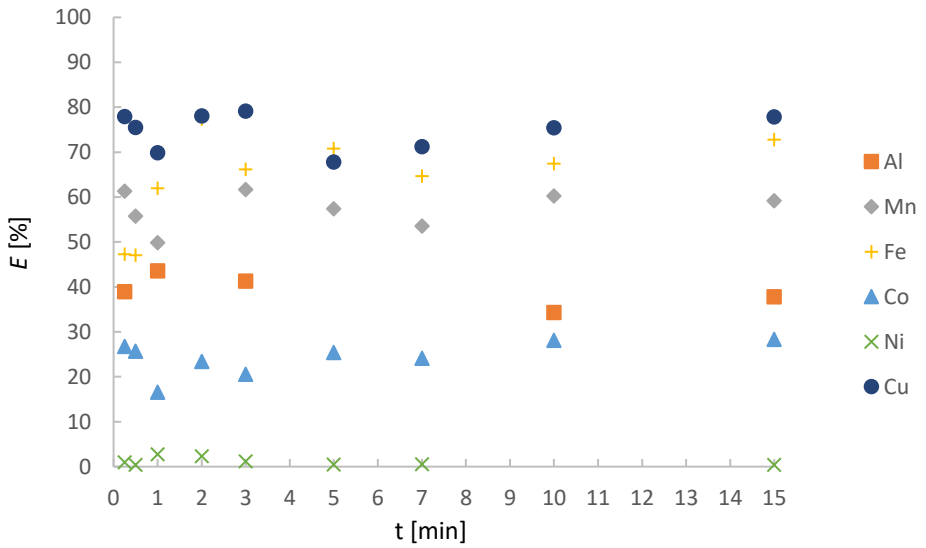
Kinetiikkakokeet suoritettiin 10 ml koeputkissa huoneenlämpötilassa kaikilla kolmella orgaanisen faasin liuoksella erikseen. Koeputkiin pipetoitiin ensin 5 ml vesifaasia ja sitten 5 ml orgaanista faasia. Tämän jälkeen koeputkia sekoitettiin 15 s, 30 s, 1, 2, 3, 5, 7, 10 ja 15 min. Ajanotto käynnistettiin, kun faasit oli saatettu kontaktiin toistensa kanssa. 15 ja 30 sekunnin näytteet sekoitettiin käsin, mutta 1 minuutista eteenpäin sekoitukseen käytettiin ravistelijaa. Heti sekoituksen jälkeen näytteet asetettiin sentrifugiin yhden minuutin ajaksi sekoitusnopeudella 4000 rpm, minkä jälkeen faasit pipetoitiin erilleen pasteur-pipetillä. Lopuksi näytteitä sentrifugoitiin vielä 15 minuuttia, jotta faasit saatiin täysin erilleen. Näytteet käsiteltiin samalla tavalla kuin luvussa 3.3, mutta ICP-MS analyysiä varten uuton raffinaatin näytteet laimennettiin laimennuskertoimella 50 ja takaisinuuton raffinaatin näytteet laimennuskertoimella 25.

4 Tulokset ja niiden tarkastelu

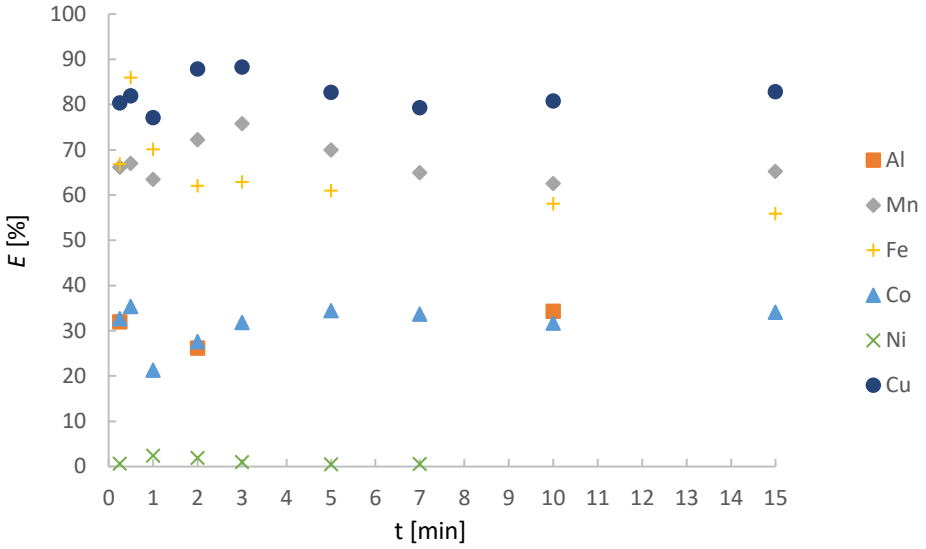
Tässä luvussa käsitellään tasapaino-, kinetiikka- ja selkeytymisaikakokeiden tuloksia ja pohditaan, kuinka p-symeenin läsnäolo laimentimessa on vaikuttanut niihin. Lisäksi käsitellään tehtyjä tiheysmittauksia sekä vertaillaan takaisinuutto- ja märkäpolttoanalyysejä.

4.1 Para-symeenin vaikutus uuton kinetiikkaan

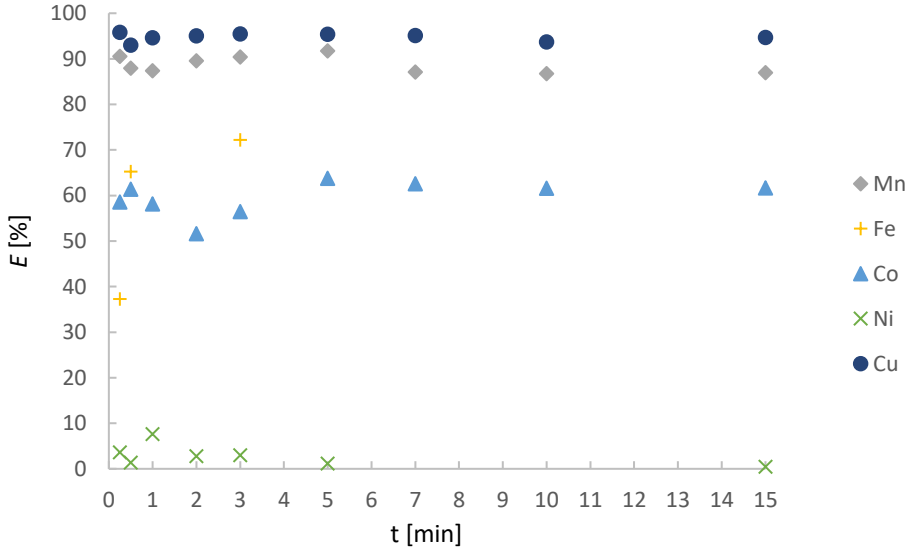
Kokeellisessa osassa tutkittiin p-symeenin vaikutusta uuton kinetiikkaan. Kuvissa 7, 8 ja 9 on esitetty kokeiden kinetiikkakuvaajat. Litium ei uuttautunut lähes ollenkaan yhdessäkään kokeessa, joten sen analyysituloksista laskettuja uuttoasteita ei ole käytetty kinetiikan tarkastelussa.



Kuva 7. Koe 1. Uuttoaste esitettynä ajan funktiona alumiinin, mangaanin, raudan, koboltin, nikkelin ja kuparin uutossa orgaaniseen faasiin, jossa oli 0,182 M Cyanex 272 -uuttoreagenssia laimennettuna Exxsol D80 -liuokseen. Faasisuhde oli O/A*=1 ja pH 4,33. T = 25 °C.



Kuva 8. Koe 2. Uuttoaste esitettynä ajan funktiona alumiinin, mangaanin, raudan, koboltin, nikkelin ja kuparin uutossa orgaaniseen faasiin, jossa oli 0,182 M Cyanex 272 -uuttoreagenssia laimennettuna 70% Exxsol D80 / 30 % p-symeeni -liuokseen. Faasisuhde oli O/A*=1 ja pH 4,40. T = 25 °C.



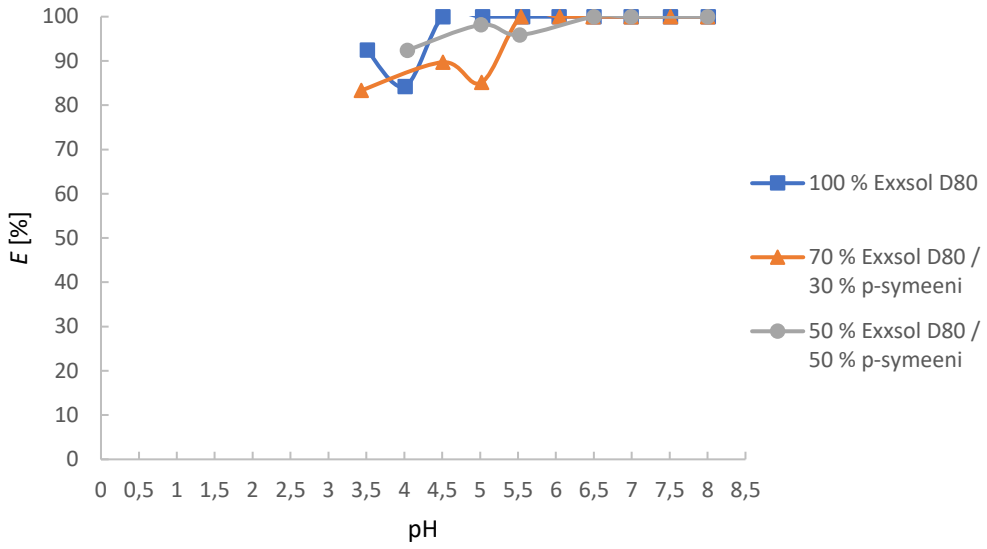
Kuva 9. Koe 3. Uuttoaste esitettynä ajan funktiona mangaanin, raudan, koboltin, nikkelin ja kuparin uutossa orgaaniseen faasiin, jossa oli 0,182 M Cyanex 272 -uuttoreagenssia laimennettuna 50 % Exxsol D80 / 50 % p-symeeni -liuokseen. Faasisuhde oli O/A*=1 ja pH 4,78. T = 25 °C.

Kuvista 7, 8 ja 9 nähdään, että lähes kaikkien metallien uuttoasteet ajanhetkillä 15 ja 30 s ovat korkeammat kuin ajanhetkellä 1 min. 1 minuutista eteenpäin uuttoasteet taas kasvavat tasaisesti. Tämä voi johtua siitä, että 15 ja 30 s näytteet ravistettiin käsin, kun taas 1 minuutista eteenpäin sekoitus toteutettiin ravistelijalla samalla nopeudella. Toisaalta uuttoasteen heikkeneminen alussa voi johtua myös siitä, että dispersion pH laskee reaktion vapauttaessa protoneja.

Kuvien 7, 8 ja 9 perusteella tutkittujen metallien uuttoasteet ovat kokeessa 2 ja 3 asettuneet 30 sekunnissa lähelle lopullista uuttoastetta, kun taas kokeessa 1 vastaava tapahtuu jo 15 sekunnin aikana. 30 sekunnin jälkeen jokaisessa kokeen datassa on jonkin verran hajontaa, jolloin uuttoasteet vaihtelevat noin 10 % marginaalilla. Noin 15 minuutin kohdalla kokeen 2 ja 3 uuttoasteet asettuvat samaan arvoon kuin 30 sekunnin kohdalla ja kokeen 1 samaan arvoon kuin 15 sekunnin kohdalla. Datasta siis nähdään, että merkittävin uuttautuminen on tapahtunut kokeessa 2 ja 3 30 sekunnin aikana ja kokeessa 1 15 sekunnin aikana.

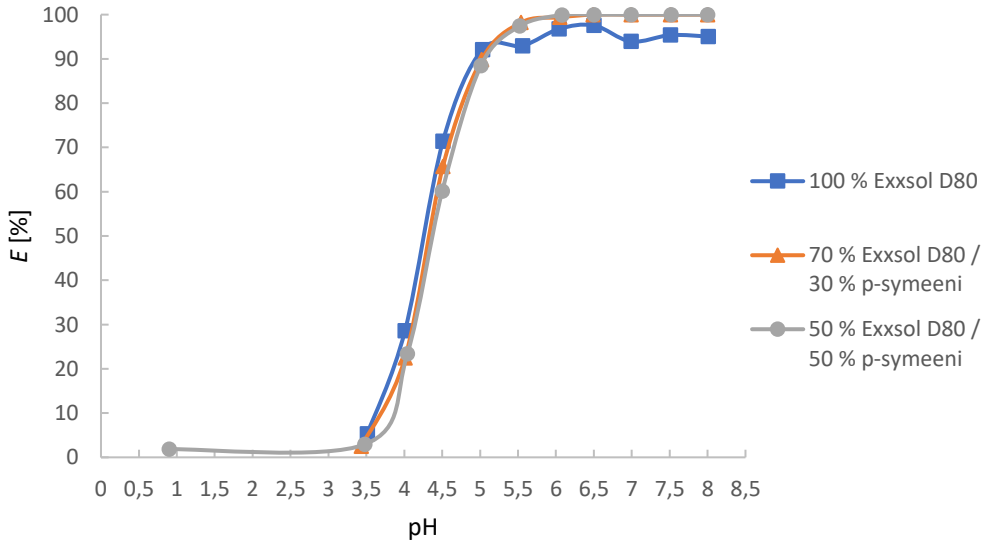
4.2 Para-symeenin ja pH:n vaikutus uuttoasteeseen

Para-symeenin vaikutusta metallien uuttoasteisiin tutkittiin tasapainokokein. Eri laimenninkoostumuksilla määritetyt pH-isotermit on esitetty alumiinille Kuvassa 10, mangaanille Kuvassa 11, koboltille Kuvassa 12, nikkelille Kuvassa 13 ja kuparille Kuvassa 14.



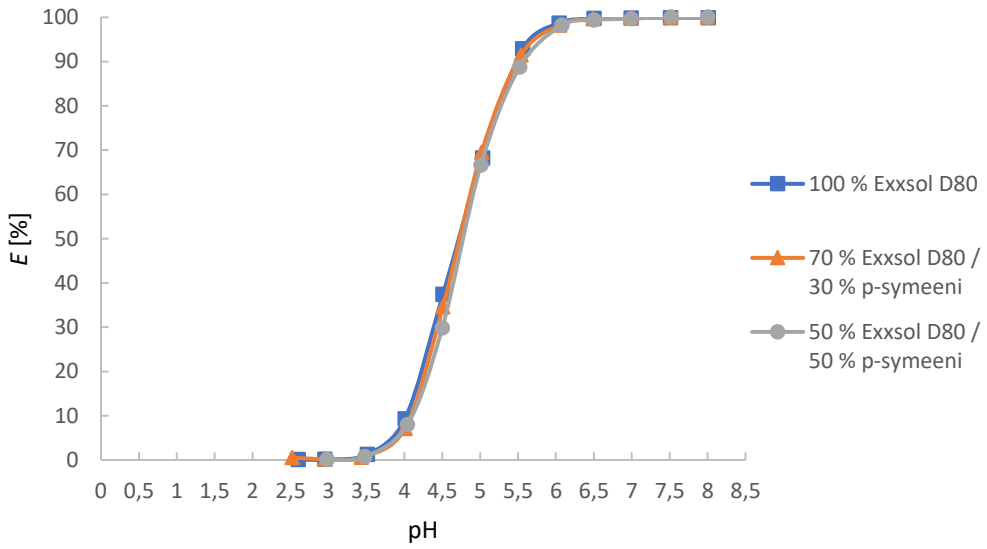
Kuva 10. Para-symeenin vaikutus alumiinin uuttoasteeseen. Uuttoreagenssina oli 0,182 M Cyanex 272. Faasisuhde oli O/A=1. T = 25 °C, t_{eq} = 10 min.

Alumiini on uuttautunut Kuvan 10 perusteella kaikissa kokeissa 100 prosenttisesti pH-arvoon 6,5 mennessä. Alumiini vaikuttaa uuttautuvan tehokkaasti kaikissa kokeissa pH-arvosta 4 ylöspäin.



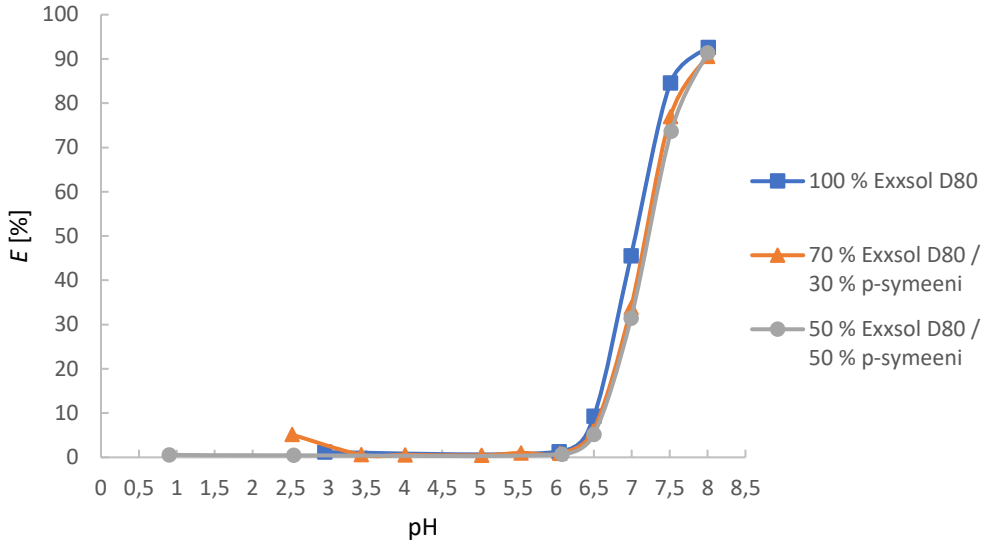
Kuva 11. Para-symeenin vaikutus mangaanin uuttoasteeseen. Uuttoreagenssina oli 0,182 M Cyanex 272. Faasisuhde oli O/A=1. T = 25 °C, t_{eq} = 10 min.

Mangaani on uuttautunut pH:ssa 5 Kuvan 11 mukaan 92,1 prosenttisesti kokeessa 1, 89,8 prosenttisesti kokeessa 2 ja 88,5 prosenttisesti kokeessa 3. Mangaanin uuttoaste pH:ssa 8 oli kokeessa 1 95,0 %, kokeessa 2 100,0 % ja kokeessa 3 100,0 %. Mangaani uuttautuu siis pH-arvosta 5 ylöspäin paremmin para-symeenin tilavuusosuuden kasvaessa. Yleisesti voidaan kuitenkin todeta, että ennen pH:ta 5 mangaanin tietyn uuttoasteen saavuttaminen vaikuttaa vaativan hieman korkeamman pH:n p-symeenin osuuden kasvaessa. Ero on kuitenkin melko merkityksetön; saman uuttoasteen saavuttaminen kokeessa 3 vaati noin 0,1 yksikköä korkeamman pH:n kuin kokeessa 1.



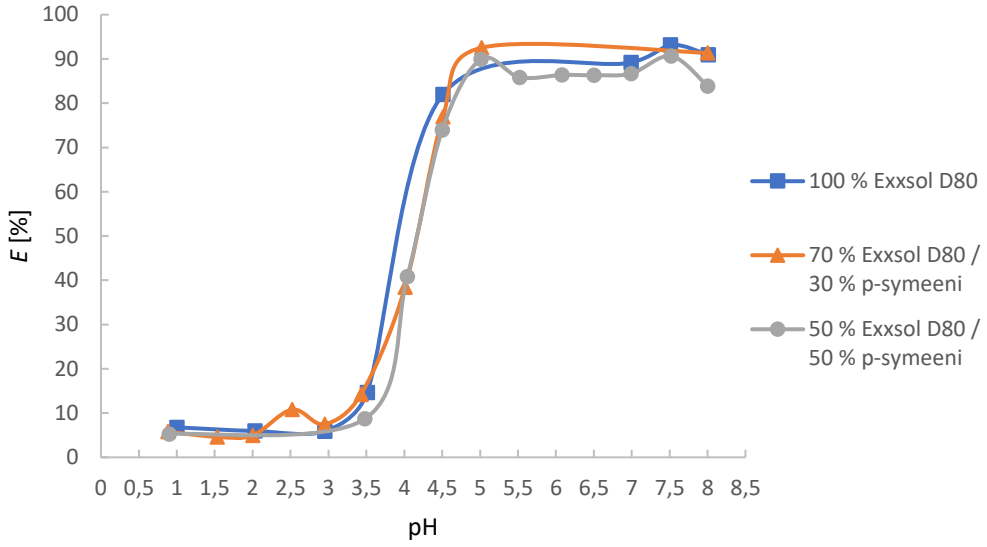
Kuva 12. Para-symeenin vaikutus koboltin uuttoasteeseen. Uuttoreagenssina oli 0,182 M Cyanex 272. Faasisuhde oli O/A=1. T = 25 °C, t_{eq} = 10 min.

Kuvasta 12 nähdään, että koboltti on uuttautunut kaikilla kolmella laimentimen koostumuksella tehokkaasti. Saavutettu koboltin uuttoaste pH:ssa 8 oli kokeessa 1 99,9 %, kokeessa 2 100,0 % ja kokeessa 3 100,0 %. Lähes sama uuttoaste on siis saavutettu p-symeenin tilavuusosuuden kasvaessa. Merkittävin ero uuttoasteiden välillä on pH:ssa 4,5, jossa koboltin uuttoaste oli kokeessa 1 37,3 %, kokeessa 2 34,6 % ja kokeessa 3 29,8 %. Muissa mittapisteissä uuttoasteiden erot olivat kuitenkin vain noin 2 % suuruisia. Kaikissa kokeissa koboltti on saavuttanut 90 % uuttoasteen noin pH:ssa 5,5.



Kuva 13. Para-symeenin vaikutus nikkelin uuttoasteeseen. Uuttoreagenssina oli 0,182 M Cyanex 272. Faasisuhde oli O/A=1. T = 25 °C, t_{eq} = 10 min.

Kuvan 13 mukaan nikkeli on uuttautunut pH:ssa 8 92,6 prosenttisesti kokeessa 1, 90,6 prosenttisesti kokeessa 2 ja 91,3 prosenttisesti kokeessa 3. Para-symeenin tilavuusosuuden kasvaessa saman nikkelin uuttoasteen saavuttaminen vaatii korkeamman pH:n. Saman uuttoasteen saavuttaminen nikkelin tapauksessa vaati kokeessa 3 noin 0,2 yksikköä korkeamman pH:n kuin kokeessa 1.



Kuva 14. Para-symeenin vaikutus kuparin uuttoasteeseen. Uuttoreagenssina oli 0,182 M Cyanex 272. Faasisuhde oli O/A=1. T = 25 °C, t_{eq} = 10 min.

Kuvasta 14 nähdään, että kupari on uuttautunut pH:ssa 4,5 82,0 prosenttisesti kokeessa 1, 76,9 prosenttisesti kokeessa 2 ja 73,9 prosenttisesti kokeessa 3. Kuparin uuttoaste pH:ssa 8 on kokeessa 1 90,9 %, kokeessa 2 91,4 % ja kokeessa 3 83,8 %. Kupari vaikuttaa saavuttavan saman uuttoasteen p-symeenin tilavuusosuuden lisääntyessä korkeammassa pH:ssa. Yleisesti kokeessa 3 kupari saavuttaa samat uuttoasteet, kuin kokeessa 1 noin 0,25 yksikköä korkeammissa pH-arvoissa. Alumiinin, koboltin, mangaanin, nikkelin ja kuparin uuttoasteet on koottu Taulukkoon 5.

Litium ei uuttautunut yhdessäkään kokeessa juuri ollenkaan. Uuttoreagenssin latausaste oli kaikissa kokeissa vain noin 47 %, joten orgaaninen faasi olisi pystynyt liuottamaan lisää metallia. Litium uuttautuu Cyanex 272 -uuttoreagenssilla noin pH:sta 7 alkaen, joten pH:ta olisi pitänyt nostaa korkeammalle, jotta litiumin uuttautumista olisi voitu tutkia (Virolainen et al., 2017).

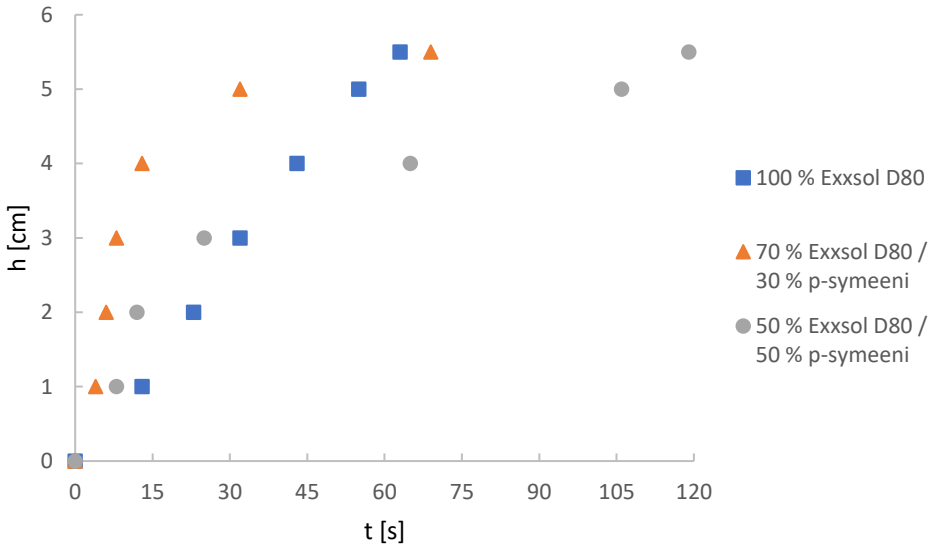
Raudan analyysitulokset jäivät pääosin havaitsemisrajan alapuolelle hyvin pienten pitoisuuksien takia. Massataseista pääteltynä raudan uuttoaste olisi kaikissa kokeissa yli 100 %. Tämä voi kuitenkin johtua siitä, että vetokaapin pöydällä, jossa näytteet laimennettiin ICP-MS-analyysiä varten, oli ruostetta. Tämän takia raudan analysoituja pitoisuuksia ei voida pitää luotettavina. Cyanex 272 -reagenssi kuitenkin kykenee uuttamaan raudan tehokkaasti jo alhaisissa pH-arvoissa (Carson et al., 2020).

Taulukko 5. Alumiinin, koboltin, mangaanin, nikkelin ja kuparin uuttoasteet eri p-symeenin laimentimen tilavuusosuuksilla pH:ssa 8.

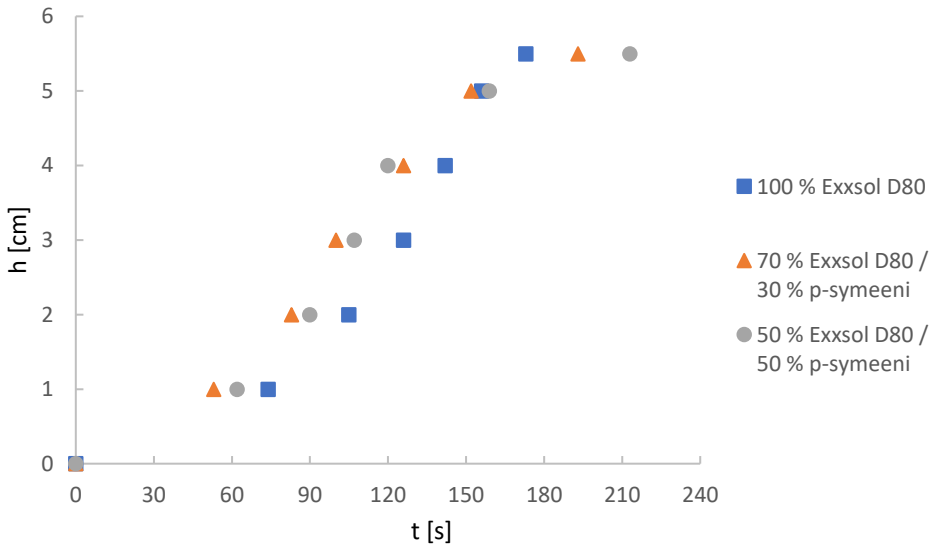
Metalli	*E* [%]		
	100 % Exxsol D80	70 % Exxsol D80 30 % p-symeeni	50 % Exxsol D80 50 % p-symeeni
Al	100,0	100,0	100,0
Co	99,9	100,0	100,0
Mn	95,0	100,0	100,0
Ni	92,6	90,6	91,3
Cu	90,9	91,4	83,8

4.3 Para-symeenin vaikutus faasien selkeytymiseen

Para-symeenin vaikutusta faasien selkeytymiseen tutkittiin selkeytymisaikakokein. Kuvassa 15 on esitetty para-symeenin vaikutus faasien selkeytymiseen vesifaasin ollessa jatkuvana ja kuvassa 16 orgaanisen faasin ollessa jatkuvana.



Kuva 15. Faasien rajapinnan korkeus reaktorin pohjasta esitettynä ajan funktiona, kun jatkuvana faasina oli vesifaasi. Kokeet suoritettu faasisuhteella O/A=1. Uuttoreagenssina oli 0,182 M Cyanex 272. T = 25 °C.



Kuva 16. Faasien rajapinnan korkeus reaktorin pohjasta esitettynä ajan funktiona, kun jatkuvana faasina oli orgaaninen. Kokeet suoritettu faasisuhteella O/A=1. Uuttoreagenssina oli 0,182 M Cyanex 272. T = 25 °C.

Kuvista 15 ja 16 nähdään, että p-symeenin tilavuusosuuden kasvaessa selkeytymisaika pitenee sekä vesifaasin että orgaanisen faasin ollessa jatkuvana. Kokeen 2 dispersio selkeytyi

kuitenkin alussa nopeimmin sekä vesifaasin että orgaanisen faasin ollessa jatkuvana. Selkeytymisajan pitenemistä p-symeenin tilavuusosuuden kasvaessa selittää orgaanisten faasien tiheydet. Tiheydet kasvoivat p-symeenin tilavuusosuuden kasvaessa. Kuten aiemmin mainittu, laimentimen tiheyden kasvaessa dispergoituminen ja selkeytyminen heikkenevät.

Kuvasta 15 nähdään, että vesifaasin ollessa jatkuvana kokeen 1 selkeytymisaika oli 63 s, kokeen 2 69 s ja kokeen 3 119 s. Kuvasta 16 nähdään, että orgaanisen faasin ollessa jatkuvana kokeen 1 selkeytymisaika oli 173 s, kokeen 2 193 s ja kokeen 3 213 s. Orgaanisen faasin ollessa jatkuvana selkeytymisajat olivat noin 2–3 kertaa suuremmat verrattuna selkeytymisaikoihin vesifaasin ollessa jatkuvana.

4.4 Takaisinuutto- ja märkäpolttoanalyysien vertailu

Jokaisen takaisinuuttokokeen viimeiset näytteet (pH 8) märkäpoltettiin ja analysoitiin ICP-MS-analyysilaitteistolla. Märkäpoltettujen sekä rikkihapolla takaisinuutettujen näytteiden litium-, mangaani-, koboltti-, nikkeli ja kuparipitoisuudet on esitetty Taulukossa 6. Alumiinin ja raudan tulokset eivät olleet luotettavia, joten ne on jätetty pois tarkastelusta. Taulukosta 6 nähdään, että rikkihapolla takaisinuutettujen näytteiden pitoisuudet ovat kaikissa näytteissä hieman pienemmät kuin märkäpoltettujen näytteiden. Etenkin koboltin pitoisuuksissa on eroa; märkäpoltettujen näytteiden pitoisuudet ovat noin 0,5–0,7 g/L suurempia kuin takaisinuutettujen. Näin pienissä pitoisuuksissa tämä aiheuttaa suhteellisesti merkittävää virhettä tuloksiin. Takaisiuutettujen näytteiden orgaanisissa faaseissa ei kuitenkaan ollut havaittavissa koboltille ominaista sinistä väriä, joten takaisinuuton voidaan olettaa onnistuneen. Märkäpolton kautta määritetyt pitoisuudet ovat ainetaseisiin nähden liian suuria ja takaisinuuton kautta määritetyt pitoisuudet vastaavat paremmin ainetaseita. Voidaan siis olettaa takaisinuutettujen näytteiden pitoisuuksien olevan luotettavampia.

Taulukko 6. Litiumin, mangaanin, koboltin, nikkelin ja kuparin pitoisuudet takaisinuutetuissa sekä märkäpoltetuissa orgaanisen faasin näytteissä pH:ssa 8. TU = rikkihapolla takaisinuutettu, MP = märkäpoltettu.

Metalli	Pitoisuus [g/L]					
	100 % Exxsol D80		70 % Exxsol D80 30 % p-symeeni		50 % Exxsol D80 50 % p-symeeni	
	TU	MP	TU	MP	TU	MP
Li	0,000	0,0269	0,029	0,056	0,010	0,037
Mn	0,137	0,171	0,138	0,180	0,138	0,175
Co	1,987	2,469	1,975	2,613	2,000	2,563
Ni	0,250	0,303	0,238	0,315	0,243	0,306
Cu	0,013	0,014	0,012	0,013	0,012	0,014

Taulukossa 7 on esitetty litiumin, mangaanin, koboltin, nikkelin ja kuparin märkäpoltettujen näytteiden perusteella lasketut uuttoasteet pH:ssa 8. Taulukosta 7 nähdään, että pH 8 mennessä mangaani ja koboltti ovat saavuttaneet 100 % uuttoasteen. Nikkeli saavuttaa noin 93 % uuttoasteen kaikissa kolmessa kokeessa. Taulukon 7 mukaan litiumin uuttoaste on suurin kokeessa 2 ja kuparin uuttoaste kasvaa p-symeenin tilavuusosuuden kasvaessa.

Taulukko 7. Litiumin, mangaanin, koboltin, nikkelin ja kuparin uuttoasteet märkäpoltettujen näytteiden perusteella pH:ssa 8.

Metalli	*E* [%]		
	100 % Exxsol D80	70 % Exxsol D80 30 % p-symeeni	50 % Exxsol D80 50 % p-symeeni
Li	10,1	22,4	13,6
Mn	100,0	100,0	100,0
Co	99,9	100,0	100,0
Ni	93,8	92,7	93,0
Cu	91,6	92,4	97,1

4.5 Para-symeenin ja metallilatauksen vaikutus Cyanex 272 -uuttoreagenssiliuoksen tiheyteen

Para-symeenin tilavuusosuuden kasvaessa myös liuoksen tiheys kasvaa (Taulukko 8). Tämä johtuu siitä, että para-symeeni on aromaattisena yhdisteenä alifaattista Exxsol D80 -liuosta raskaampaa. Tuloksista nähdään myös, että kaikkien liuosten tiheydet ovat ladattuina noin 0,0033 g/cm^3 suurempia, kuin ennen uuttoa. Tästä voidaan päätellä, että liuokset ovat mahdollisesti uuttaneet metalleja lähes yhtä tehokkaasti.

Taulukko 8. Ladattujen Cyanex 272 -uuttoreagenssiliuosten sekä kokeissa käytettyjen Cyanex 272 -uuttoreagenssiliuosten tiheydet.

Tutkittu liuos	Tiheys (25 °C) [g/cm^3]	Para-symeenin tilavuusosuus [%]	Kokonaismetallipitoisuus [g/L]
Kokeen 1 orgaaninen liuos ennen uuttoa	0,8128	0	0
Kokeen 2 orgaaninen liuos ennen uuttoa	0,8256	30	0
Kokeen 3 orgaaninen liuos ennen uuttoa	0,8344	50	0
Kokeen 1 ladattu orgaaninen faasi	0,8161	0	2,444
Kokeen 2 ladattu orgaaninen faasi	0,8290	30	2,414
Kokeen 3 ladattu orgaaninen faasi	0,8376	50	2,438

5 Johtopäätökset

Tässä kandidaatintyössä tutkittiin, voidaanko p-symeenillä korvata osa hydrometallurgisen neste–nesteuuton laimentimesta. Työn kirjallisuusosassa perehdyttiin neste–nesteuuton teoriaan. Teoriaosuudessa käytiin läpi, miten erilaiset laimentimien fysikaaliset ominaisuudet vaikuttavat uuton tehokkuuteen. Kirjallisuusosan perusteella muun muassa laimentimen tiheyden kasvu voi heikentää dispergoitumista ja selkeytymistä. Para-symeeni on aromaattinen hiilivety, joten sillä on korkeampi tiheys kuin monilla neste–nesteuutossa käytetyillä alifaattisilla hiilivedyillä. Kirjallisuuden mukaan p-symeenin leimahduspiste on vain 47 °C, eli se luokitellaan syttyväksi palavaksi nesteeksi. Para-symeeni ei siis välttämättä soveltuisi neste–nesteuuttoon sellaisenaan kohonneen tulipaloriskin vuoksi, joten se kannattaisi sekoittaa jonkin korkeamman leimahduspisteen omaavan liuottimen kanssa.

Työn kokeellisen osan tavoitteena oli tutkia, miten p-symeenin läsnäolo laimentimessa vaikuttaa akkumetallien neste–nesteuuton uuttoasteisiin, kinetiikkaan ja selkeytymiseen. Tasapainokokeiden perusteella tutkitut metallit saavuttivat samat uuttoasteet hieman korkeammassa pH:ssa, kun p-symeenin tilavuusosuutta kasvatettiin. Ero oli suurin kuparilla, joka vaati saman uuttoasteen saavuttamiseksi laimentimen koostumuksella 50 % Exxsol D80 / 50 % p-symeeni noin 0,25 yksikköä korkeamman pH:n kuin laimentimen koostumuksella 100 % Exxsol D80. Mangaani ja koboltti saavuttivat 99,9–100,0 % uuttoasteen pH 8 mennessä kaikissa kokeissa, kun taas nikkeli saavutti noin 93 % uuttoasteen. Märkäpoltettujen näytteiden perusteella litiumin uuttoaste oli suurin (22 %) laimentimen koostumuksella 70 % Exxsol D80 / 30 % p-symeeni. Kuparin uuttoaste laski hieman p-symeenin tilavuusosuuden kasvaessa. Tasapainokokeiden perusteella p-symeeni ei vaikuttanut merkittävästi tutkittujen metallien uuttoasteisiin. Para-symeeniä sisältävissä kokeissa pH:ta kannattaisi kuitenkin nostaa hieman korkeammalle, kuin pelkästä Exxsol D80-laimentimesta koostuvissa kokeissa, jotta saavutettaisiin vähintään yhtä hyvät uuttoasteet.

Orgaanisen faasin tiheys kasvoi p-symeenin tilavuusosuuden kasvaessa, mikä näkyi selkeytymisajoissa. Selkeytymisaika lähes kaksinkertaistui laimentimen koostumuksella 50 % Exsol D80 / 50 % p-symeeni (119 s) verrattuna laimentimen koostumuksella 100 % Exxsol D80 määritettyyn selkeytymisaikaan (63 s). Tämä ero voi haitata suuremman mittakaavan prosesseissa. Tuloksista myös nähtiin, että orgaanisen faasin ollessa jatkuvana

selkeytymisajat olivat 2–3 kertaisia verrattuna kokeisiin, jossa vesifaasi oli jatkuvana. Dispersion sekoitus kannattaa siis kaikilla tutkituilla laimentimien koostumuksilla toteuttaa käyttäen vesifaasia jatkuvana faasina.

Kinetiikkakokeiden perusteella kaikilla laimentimen koostumuksilla reaktiot olivat nopeita. Pelkästä Exxsol D80-liuottimesta koostuvan laimentimen sisältäneen kokeen reaktio tapahtui pääosin ensimmäisen 15 sekunnin aikana. Para-symeeniä sisältäneiden kokeiden reaktiot tapahtuivat pääosin ensimmäisen 30 sekunnin aikana. Para-symeeni ei siis vaikuttanut merkittävästi uuton kinetiikkaan, sillä lähes kaikki reaktiot tapahtuivat alle minuutissa.

Tulosten perusteella p-symeeni sopeutuisi korvaamaan vähintäänkin puolet tutkittujen akkumetallien neste–nesteuuton laimentimesta. Para-symeeni ei merkittävästi vaikuttanut saavutettuihin uuttoasteisiin tai uuton kinetiikkaan. Toisaalta faasit selkeytyivät hitaammin p-symeenin tilavuusosuuden kasvaessa. Mahdollisia lisätutkimuksia kannattaisi suorittaa tutkimalla laimentimien leimahduspisteitä eri p-symeenin tilavuusosuuksilla.

Lähteet

Ahamed, A.M., Swoboda, B., Arora, Z., Lansot, J.Y. & Chagnes, A. 2023. Low-carbon footprint diluents in solvent extraction for lithium-ion battery recycling. RSC Advances, 13, 33, s. 23334–23345.

Albahri, T.A. 2003. Flammability characteristics of pure hydrocarbons. Chemical Engineering Science, 58, 16, s. 3629–3641.

Balahbib, A., El Omari, N., Hachlafi, N.EL., Lakhdar, F., El Menyiy, N., Salhi, N., Mrabti, H.N., Bakrim, S., Zengin, G. & Bouyahya, A. 2021. Health beneficial and pharmacological properties of p-cymene. Food and Chemical Toxicology, 153, s. 112259.

Berthon, L., Testard, F., Martinet, L., Zemb, T. & Madic, C. 2010. Influence of the extracted solute on the aggregation of malonamide extractant in organic phases: Consequences for phase stability. Comptes Rendus Chimie, 13, 10, s. 1326–1334.

Carson, I., Love, J.B., Morrison, C.A., Tasker, P.A., Moser, M., Fischmann, A.J., Jakovljevic, B. & Soderstrom, M.D. 2020. Co-extraction of Iron and Sulfate by Bis(2,4,4-trimethylpentyl)phosphinic Acid, CYANEX®272. Solvent Extraction and Ion Exchange, 38, 3, s. 328–339.

Chagnes, A. & Pospiech, B. 2013. A brief review on hydrometallurgical technologies for recycling spent lithium-ion batteries. Journal of Chemical Technology & Biotechnology, 88, 7, s. 1191–1199.

Clark, J.H., Farmer, T.J., Hunt, A.J. & Sherwood, J. 2015. Opportunities for Bio-Based Solvents Created as Petrochemical and Fuel Products Transition towards Renewable Resources. International Journal of Molecular Sciences, 16, 8, s. 17101–17159.

Foreman, M.R.S., Johansson, R.K., Mariotti, G., Persson, I., Tebikachew, B.E. & Tyumentsev, M.S. 2024. Sustainable solvent extraction of gold and other metals with biomass chemicals. RSC Sustainability.

Habashi, F. 1999. Textbook of Hydrometallurgy. 2nd edition. Québec, Canada: Métallurgie Extractive Québec.

Klaehn, J.R., Shi, M., Diaz, L.A., Molina, D.E., Reich, S.M., Palasyuk, O., Repukaiti, R. & Lister, T.E. 2023. Removal of impurity Metals as Phosphates from Lithium-ion Battery leachates. Hydrometallurgy, 217, s. 106041.

Li, Z., Smith, K.H. & Stevens, G.W. 2016. The use of environmentally sustainable bio-derived solvents in solvent extraction applications—A review. Chinese Journal of Chemical Engineering, 24, 2, s. 215–220.

Li, Z., Onghena, B., Li, X., Zhang, Z. & Binnemans, K. 2019. Enhancing Metal Separations Using Hydrophilic Ionic Liquids and Analogues as Complexing Agents in the More Polar Phase of Liquid–Liquid Extraction Systems. Industrial & Engineering Chemistry Research, 58, 34, s. 15628–15636.

Marchese, A., Arciola, C.R., Barbieri, R., Silva, A.S., Nabavi, S.F., Sokeng, A.J.T., Izadi, M., Jafari, N.J., Suntar, I., Daglia, M. & Nabavi, S.M. 2017. Update on Monoterpenes as Antimicrobial Agents: A Particular Focus on p-Cymene. Materials, 10, 8, s. 947.

Martins, M.A.R., Silva, L.P., Schaeffer, N., Abranches, D.O., Maximo, G.J., Pinho, S.P. & Coutinho, J.A.P. 2019. Greener Terpene–Terpene Eutectic Mixtures as Hydrophobic Solvents. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 7, 20, s. 17414–17423.

Müller, E., Berger, R., Blass E., Sluyts D. & Pfenning, A. 2008. Liquid-Liquid Extraction. Teoksessa: ULLMANN'S Encyclopedia of Industrial Chemistry.

Neste Oyj. 2020. Neste ja Outotec tuovat markkinoille 100-prosenttisesti biopohjaisen liuottimen uudeksi ratkaisuksi metallien uuttoon [verkkoaineisto]. [viitattu 5.2.2024]. Saatavissa: https://www.neste.fi/tiedotteet-ja-uutiset/uusiutuvat-ratkaisut/neste-ja-outotec-tuovat-markkinoille-100-prosenttisesti-biopohjaisen-liuottimen-uudeksi-ratkaisuksi-metallien-uuttoon

Peeters, N., Binnemans, K. & Riaño, S. 2022. Recovery of cobalt from lithium-ion battery cathode material by combining solvoleaching and solvent extraction. Green Chemistry, 24, 7, s. 2839–2852.

Ritcey, G. M. 2006. Solvent extraction: principles and applications to process metallurgy 1. 2nd edition. Ottawa, Canada: G.M. Ritcey & Associates Incorporated.

Santanilla, A.J.M., Aliprandini, P., Benvenuti, J., Tenorio, J.A.S. & Espinosa, D.C.R. 2021. Structure investigation for nickel and cobalt complexes formed during solvent extraction with the extractants Cyanex272, Versatic 10 and their mixtures. Minerals Engineering, 160, s. 106691.

Tesla. 2024. Tesla Vehicle Production & Deliveries and Date for Financial Results & Webcast for Fourth Quarter 2023. [verkkoaineisto]. [viitattu 21.3.2024]. Saatavissa: https://ir.tesla.com/press-release/tesla-vehicle-production-deliveries-and-date-financial-results-webcast-fourth-quarter-2023.

Tukes. 1999. Luettelo yleisimmistä palavista nesteistä [verkkoaineisto]. [viitattu 23.3.2024]. Saatavissa: https://tukes.fi/documents/5470659/6410384/Luettelo+yleisimmist%C3%A4+palavista+nesteista/14929f0e-cd3d-475c-b278-98d82bb5d740?version=1.2

Virolainen, S., Fallah Fini, M., Laitinen, A. & Sainio, T. 2017. Solvent extraction fractionation of Li-ion battery leachate containing Li, Ni, and Co. Separation and Purification Technology, 179, s. 274–282.

Wilson, A.M., Bailey, P.J., Tasker, P.A., Turkington, J.R., Grant, R.A., Love, J.B. 2013. Solvent extraction: the coordination chemistry behind extractive metallurgy. Chem. Soc. Vol. 43. s. 123–134.

Zhang, Y., Chang, C., Tan, B., Xu, D., Wang, Y. & Qi, T. 2019. Application of a Sustainable Bioderived Solvent (Biodiesel) for Phenol Extraction. ACS Omega, 4, 6, s. 10431–10437.